ODREĐIVANJE KRITIČNE TEMPERATURE POJAVE JAMIČASTE KOROZIJE KOD ZAVARENIH DUPLEKS-DUPLEKS ČELIKA

Jakovac, Marko

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split / Sveučilište u Splitu**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:228:366056

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of University Department of Professional Studies

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Specijalistički diplomski stručni studij Strojarstvo

MARKO JAKOVAC

Z A V R Š N I R A D

ODREĐIVANJE KRITIČNE TEMPERATURE POJAVE JAMIČASTE KOROZIJE KOD ZAVARENIH DUPLEKS-DUPLEKS ČELIKA

Split, studeni 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Specijalistički diplomski stručni studij Strojarstvo

Predmet: Korozija i površinska zaštita

Z A V R Š N I R A D

Kandidat: Marko Jakovac

Naslov rada: Određivanje kritične temperature pojave jamičaste korozije kod zavarenih dupleks-dupleks čelika

Mentor: Petar Ljumović, predavač

Split, studeni 2020.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE U SPLITU
Sveučilišni odjel za stručne studije

Studij: Strojarstvo
Predmet: Korozija i površinska zaštita
Nastavnik: Petar Ljumović, pred.

ZADATAK

Kandidat: Marko Jakovac

Zadatak: Određivanje kritične temperature pojave jamičaste korozije kod zavarenih dupleks-dupleks čelika

Tekst zadatka:

- Dati uvodne napomene i definirati pojam nehrđajućih čelika;
- Objasniti postojanost nehrđajućih čelika prema korozijskim djelovanjima;
- Opisati zavarljivost nehrđajućih čelika;
- Odrediti kritičnu temperaturu pojave jamičaste korozije u morskim uvjetima kod zavarenih dupleks-dupleks čelika kao praktičan dio završnog rada;
- Rezultate prikazati odgovarajućim slikama i dijagramima;
- Navesti zaključne napomene i odredbe.

Sažetak

Tema ovog rada je određivanje kritične temperature kod koje dolazi do pojave jamičaste korozije kod zavarenih dupleks čelika. Rad se dijeli na dva dijela. U prvom dijelu obrađen je teoretski dio, a drugi dio rada odnosi se na praktični dio.

U prvom, teoretskom dijelu rada obrađeni su nehrđajući čelici te podjela istih. Naglasak je stavljen na dupleks čelike. Opisan je njihov kemijski sastav i mehanička obrada. Dio rada posvećen je i korozijskoj postojanosti nehrđajućih, odnosno dupleks čelika. Posebno je obrađena jamičasta korozija te uvjeti njenog nastajanja kao i mjere zaštite od nastajanja iste. Opisano je i zavarivanje dupleks čelika te koji problemi mogu nastati nakon ovog postupka.

U eksperimentalnom dijelu rada opisan je proces zavarivanja uzoraka kao i mehanička obrada istih nakon zavarivanja. Analizirana je mikrostruktura uzoraka te austenitno-feritni omjeri. Provedena su i ispitivanja otpornosti na jamičastu koroziju te analiza rezultata.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, dupleks, korozija, jamičasta korozija, zavarivanje

Summary
(Determination of critical temperature for pitting corrosion occurrence at welded duplex-duplex steels)

The theme of this paper is determination of the chritical temperature at which pitting corrosion appears in welded duplex steels. The paper consists from two parts. The first part of the paper is theoretical, while the second one refers to the experimental.

The first, theoretical part, describes stainless steel sand their classification. Special emphasis is on duplex steel. Their chemical composition and their mechanical processing are described. Part of the paper is also dedicated to the corrosion resistance of duplex steels. Pitting corrosion and the conditions of its occurrence as well as measures for protection against it have been specially treated. Also, duplex steel welding and problems that may occur after this procedure are described.

The experimental part of the paper describes welding process of the samples as well as the their mechanical processing after welding. The microstructure of the samples and austenitic-ferritic ratios were analyzed. Pitting corrosion resistance tests and analysis of results were also performed.

Keywords: stainlesssteeel, duplex, corrosion, pitting corrosion,welding

SADRŽAJ

Sažetak i

Summary i

1. UVOD i

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI 2

2.1. Vrste nehrđajućih čelika 3

2.2. Feritni nehrđajući čelici 3

2.3. Austenitni nehrđajući čelici 4

2.4. Martenzitni nehrđajući čelici 6

2.5. Austenitno-feritni (dupleks) čelici 8

2.6. Kemijski sastav austenitno-feritnih (dupleks) čelika 10

2.7. Toplinska obrada dupleks čelika 14

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST DUPLEKS ČELIKA 18

3.1. Korozija u procijepu 21

3.2. Interkristalna korozija 21

3.3. Napetosna korozija 22

3.4. Rupičasta korozija 23

4. ZAVARLJIVOST DUPLEKS ČELIKA 29

5. EKSPERIMENTALNI DIO 35

5.1. Zavarivanje uzoraka 35

5.2. Priprema uzoraka 37

5.3. Određivanje delta ferita u zavarenom uzorku 38

5.4. Nagrizanje uzoraka u imitiranoj morskoj atmosferi 43

5.5. Određivanje pojave kritične temperature rupičaste korozije 45

6. ZAKLJUČAK 53

7. LITERATURA 55

Popis slika

SLIKA 1. CENTAR ZA SCENSKE UMJETNOSTI RICHARD B. FISHER NA SVEUČILIŠTU BARD, NEW YORK [3] 2
SLIKA 2. MIKROSTRUKTURA FERITNIH ČELIKA [4] 4
SLIKA 3. MIKROSTRUKTURA AUSTENITNIH ČELIKA [4] 5
SLIKA 4. MIKROSTRUKTURA MARTENZITNIH ČELIKA [4] 6
SLIKA 5. PRIKAZ PRETVORBE AUSTENITA U MARTENZIT POD UTJECAJEM UGLJIKA [6] 7
SLIKA 6. PRIKAZ MIKROSTRUKTUREAUSTENITNO-FERITNOG (DUPLEKS) ČELIKA [4] 8
SLIKA 7. SCHAEFFLEROV STRUKTURNI DIJAGRAM S NAZNAČENIM PODRUČJEM DUPLEKS ČELIKA [7] 13
SLIKA 8. PSEUDOBINARNI DIJAGRAM STANJA CR-NI-FE UZ 70 % FE [7] 15
SLIKA 9. PRIKAZ MIKROSTRUKTURE DUPLEKS ČELIKA (FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N) KOJE SE RAZLIKUJU OVISNO O SMJERU VALJANJA. MIKROSTRUKTURA JE IZAZVANA SREDSTVOM ZA NAGRIZANJE LB I (LICHTENEGGERUNDBLOECH) [7] 16
SLIKA 10. PRIKAZ NASTAJANJA NEPOŽELJNIH STRUKTURNIH FAZA [7] 17
SLIKA 11. ŠTETNI OKSIDNI FILM KOJI SE POJAVLJUJE NAKON ZAVARIVANJA [12] 18
SLIKA 12. OBNAVLJANJE SLOJA KROMOVOG OKSIDA [13] 19
SLIKA 13. PRIKAZ POSLJEDICA PRISUTNOSTI POJEDINIH KARAKTERISTIČNIH NEHOMOGENOSTI POVRŠINE [14] 20
SLIKA 14. OTPORNOST RAZLIČITIH VRSTA ČELIKA NA NAPETOSNU KOROZIJU OVISNO O PARAMETRIMA TEMPERATURE I KONCENTRACIJE IONA KLORA [7] 23
SLIKA 15. JAMIČASTA KOROZIJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA [16] 24
SLIKA 16. JAMICA SA MOGUĆIM KEMIJSKIM REAKCIJAMA [17] 25
SLIKA 17. RAZLIČITI OBLICI JAMIČASTE KOROZIJE [18] 25
SLIKA 18. FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE [19] 26
SLIKA 19. INICIJALNA RUPICA NA FAZNOJ GRANICI IZMEĐU FERITA I AUSTENITA 28
SLIKA 20. MAKROSTRUKTURA ZAVARENOG SPOJA DUPLEKS 2205 ČELIKA [23] 30
SLIKA 21. SCHAEFFLER-OV DIJAGRAM [26] 33
SLIKA 22. SKICA ZAVARA SA PRIPADAJUĆIM KOTAMA [30] 36
SLIKA 23. ZONE ZAVARENOG SPOJA [30] 36
SLIKA 24. BRUŠENJE UZORKA NA BRUSILICI S KRUŽNOM BRUSNOM PLOČOM [30] 37
SLIKA 25. IZBRUŠENI UZORAK PRIPREMLJEN ZA DALJNJA ISPITIVANJA [30] 38
SLIKA 26. FAKTOR F OVISAN O POSTOTKU ŽELJEZA U METALU ZAVARA [30] 39
SLIKA 27. MJERNA POVRŠINA SA TOČKAMA MJERENJA [30] 40
SLIKA 28. MIKROSTRUKTURA OSNOVNOG MATERIJALA [30] 41
SLIKA 29. MIKROSTRUKTURA U ZONI UTJECAJA TOPLINE [30] 42
SLIKA 30. MIKROSTRUKTURA ZAVARA DUPLEKS ČELIKA [30] 43
SLIKA 31. MAGNETSKA MIJEŠALICA S GRIJAĆOM PLOČOM 44

SLIKA 32. IZGLED UZORAKA NAKON NAGRIZANJA POVRŠINE SA ŽELJEZOVIM (III) KLORIDOM NA TEMPERATURI: A) 25 °C, B) 30 °C, C) 40 °C [30] 45
SLIKA 33. HRAPAVOST OBRAĐENE POVRŠINE SA AMPLITUDNIM PARAMETRIMA [31] 47
SLIKA 34. KARAKTERISTIČNE DULJINE 2D PROFILA HRAPAVOSTI [31] 48
SLIKA 35. HRAPAVOST POVRŠINE UZORKA TRETIRANOG U OTOPINI 49
SLIKA 36. HRAPAVOST POVRŠINE UZORKA TRETIRANOG U OTOPINI 50
SLIKA 37. HRAPAVOST POVRŠINE UZORKA TRETIRANOG U OTOPINI 51
SLIKA 38. IZGLED UZORKA NAKON ŠTO JE DRŽAN U OTOPINI ŽELJEZOVOG (III) KLORIDA 52

Popis tablica

TABLICA 1. MEHANIČKA SVOJSTVA DUPLEKS ČELIKA [7]..... 9
TABLICA 2. PRIKAZ NEHRĐAJUĆIH ČELIKA I NJIHOVIH PREN BROJEVA [10] 11
TABLICA 3. PRIMJERI PRIPREME SPOJA [8]..... 31
TABLICA 4. KEMIJSKI SASTAV DUPLEKS 2205 NEHRĐAJUĆEG ČELIKA [29]..... 35
TABLICA 5. STANDARDNE REFERENTNE DUŽINE [32]..... 47

1. UVOD

S razvojem industrije povećava se potreba za korozijski postojanim materijalima. Njihova upotreba je izuzetno široka, stoga se javlja težnja za unaprjeđenjem njihove korozijske postojanosti i mehaničkih svojstava. Primjenu nalaze u strojarstvu, brodogradnji, građevini, kemijskoj industriji, prehrambenoj industriji i drugdje.

Teži se proizvodnji čelika za točno određenu namjenu sa što većom ekonomskom isplativošću. Ovi materijali zahtijevaju stalno unaprjeđivanje njihovih svojstava. Postizanje strukturne stabilnosti, kao i poboljšanje mehaničkih svojstava su nešto čemu se teži u proizvodnji ovih materijala. Jako je važno da njihova zavarljivost bude dobra kao i da budu, u što većoj mjeri, otporni na koroziju [1]. Korozijska postojanost je sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskoj agresiji medija (okoline), većim ili manjim usporenjem njegova djelovanja [2].

Takozvani „nehrđajući čelici" spadaju u grupu materijala jako otpornih na koroziju. Iako su nazvani nehrđajući, oni podliježu procesima korozije, ali u puno manjoj mjeri od "običnih" čelika.

Do prvog nehrđajućeg čelika došao je Harry Brearley u Sheffieldu legiranjem kroma, nikla i željeza. Od njega je načinio pribor za jelo. I danas se ova vrsta čelika ubrzano razvija, a njihova primjena se sve više širi. Upotreba nehrđajućih čelika je najzastupljenija je tamo gdje su potrebni materijali s velikom korozijskom postojanošću.

Kako bi nehrđajući čelici ostali dugotrajni i zadržali svoju kvalitetu, potrebno je zadržati njihovu korozijsku postojanost. To omogućava pasivizacija njihovih površinskih slojeva, a što je veći interval pasivizacije to je čelik otporniji na koroziju. U pasivizaciji najvažniju ulogu ima krom jer je glavni element koji onemogućava djelovanje oksidirajućih elemenata.

Ovi materijali se uglavnom spajaju složenim procesom zavarivanja. Prilikom tog procesa moguće je javljanje različitih poteškoća koje mogu rezultirati zaostalim naprezanjima i slabim spajanjem što u konačnici dovodi do lošijih svojstava materijala. Zbog povećanja topline kroz proces zavarivanja javljaju se potencijalne deformacije što može dovesti do slabljenja otpornosti na koroziju. Zbog svega toga nužno je prije zavarivanja dobro proučiti svojstva zavarivanih materijala, tehnike rada te sam postupak zavarivanja.

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Nehrđajući čelici (engl. *stainless steel*) su visokolegirani čelici. Ovi čelici su najzastupljeniji u korozivnim uvjetima zbog svog svojstva korozijske postojanosti. Naziv nehrđajući čelici dobili su odmah nakon njihovog razvoja koji je započeo u prvoj polovini 20. stoljeća. Korozijsku postojanost ovim čelicima osigurava minimalan udio kroma od 12 %. Ovisno o upotrebi, ovim čelicima se dodaju i ostali legirajući elementi. Legirajućim elementima modificira se njihova struktura te se tako postiže veća korozijska postojanost, poboljšava se obradivost, čvrstoća i žilavost na sniženim temperaturama. Neki od najčešćih legirajućih elemenata su nikal, molibden, titan i mangan.

Nehrđajući čelici su u širokoj upotrebi zbog svojih raznolikih svojstava. Imaju veliku sposobnost podnošenja izrazite elastične deformacije, širok raspon čvrstoće (od 200 MPa do 2000 MPa) i raspon temperatura na kojima se mogu koristiti. Ipak, najvažnije njihovo svojstvo je izrazita korozijska otpornost. Jedan od primjera primjene nehrđajućih čelika vidljiv je na slici 1.



Slika 1. Centar za scenske umjetnosti Richard B. Fisher na sveučilištu Bard, New York [3]

2.1. Vrste nehrđajućih čelika

Podjela nehrđajućih čelika u četiri skupine je izvršena na temelju njihovih mikrostrukturnih obilježja. Tako postoje nehrđajući čelici sa feritnom, austenitnom, martenzitnom i austenitno-feritnom (dupleks) mikrostrukturom.

Sve mikrostrukture su monofazne,osim austenitno-feritne koja je bifazna. Ferit i austenit u jednakim volumnim udjelima daju čeliku mikrostrukturu koja karakterizira dupleks nehrđajuće čelike.

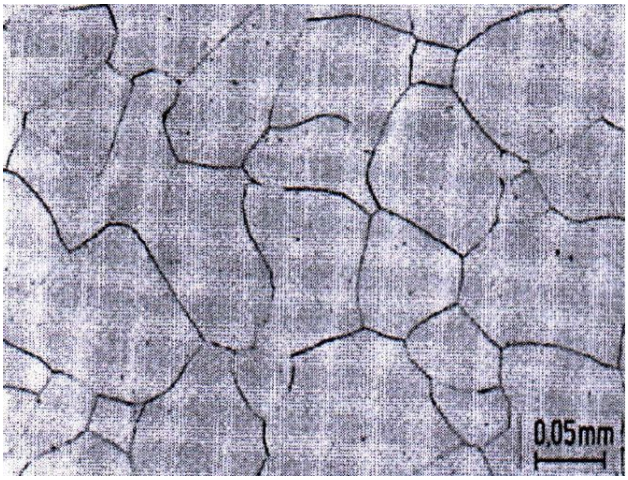
2.2. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici u svom sastavu imaju od 11 do 17 % kroma. Ostali elementi kao što su molibden, silicij, titan, sumpor i selen također utječu na poboljšanje različitih svojstava.

α-rešetka kod feritnih čelika je stabilna sve do tališta što onemogućava njihovo kaljenje. Oni sadrže mali udio ugljika (od 0,01 do 0,2 %) te veliki udio kroma (do 30 %) koji je stabilizator ferita. Djeluje tako da onemogućava da na visokim temperaturama α-rešetka pređe u γ-rešetku. Dodavanje ovog elementa ima zadatak da nadvlada djelovanje ugljika koji je stabilizator austenita. Karbidi u ovim čelicima su rezultat loše topljivosti ugljika u feritu. Sadržaj karbida je oko 6 %. Zbog njih u feritnim nehrđajućim čelicima s većim sadržajem ugljika dolazi do porasta granice pasivnosti.

Korozijska postojanost im se povećava s povišenjem udjela kroma te snižavanjem udjela ugljika. Povećanje korozijske postojanosti ostvaruje se i dodavanjem molibdena. Ukoliko se ovi čelici legiraju s molibdenom (1 do 2%) postiže se njihova otpornost na razrijeđenu sumpornu te mravlju, dušičnu i octenu kiselinu.

Zbog bolje zavarljivosti legiraju se s titanijem i niobijem. Mehanička svojstva nehrđajućih čelika mogu se znatno narušiti ukoliko se zagrijavaju na temperaturu višu od 600 ^{o}C. To se događa zbog toga što se povećava veličina zrna te se javlja opasnost da se po njegovim granicama izlučuje krom u zoni utjecaja topline (ZUT-u). Rezultat toga je moguće nastajanje interkristalne korozije.



Slika 2. Mikrostruktura feritnih čelika [4]

S obzirom na to da feritni nehrđajući čelici nemaju faznu pretvorbu, nije ih moguće očvrsnuti procesima toplinske obrade. Njihovo svojstvo je feromagnetičnost. Granica razvlačenja im je od 275 do 350 N/mm^2, duktilnost im je od 20 do 35 % , a vlačna čvrstoća od 415 do 585 N/mm^2.

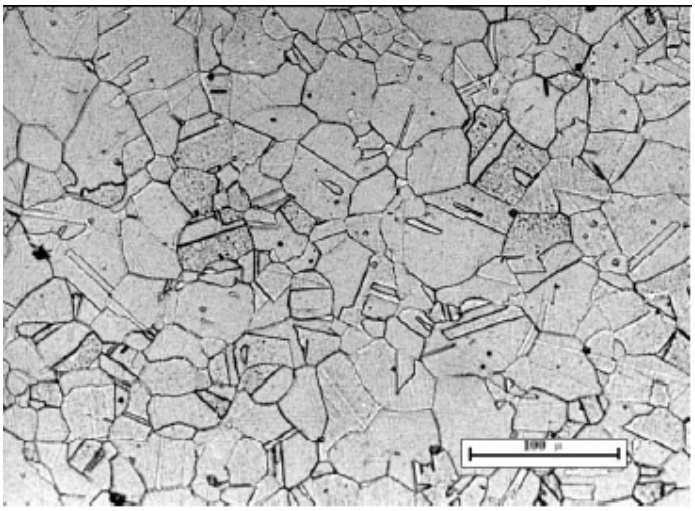
Izražena otpornost na napetosnu koroziju je velika prednost ovih čelika. Dodatna pogodnost im je i relativno povoljna cijena. Ograničena zavarljivost najveći im je nedostatak.

2.3. Austenitni nehrđajući čelici

Ova vrsta nehrđajućih čelika dobiva se legiranjem s velikim udjelom kroma i nikla. Ovi čelici su najraširenija grupa u proizvodnji i primjeni. Bitna odlika im je izražena duktilnost te niska čvrstoća. Najčešći austenitni čelik je AISI 304 ili 18-8.

Zbog postizanja bolje antikorozivnosti maseni udio kroma treba biti viši od 16 %, a da bi nastala austenitna mikrostruktura maseni udio nikla ne smije biti niži od 8 %. Teži se što nižem sadržaju ugljika (manje od 0,15 %), a ako je ispod 0,03 % C onda ne dolazi do formiranja karbida te takav čelik u potpunosti ima austenitnu strukturu na sobnoj temperaturi te kod njega ne dolazi do interkristalne korozije. Zastupljenost dušika s masenim udjelom od 0,2 do 0,4 % poboljšava otpornost na jamičastu i napetosnu koroziju te povećava čvrstoću.

Austenitni nehrđajući čelici, iako zavarljivi, podliježu koroziji u procjepu i pojavi toplih pukotina zbog unosa visoke topline. S toga je vrlo važno zavarivati ih na pravilan način. To podrazumijeva odabir ispravnih parametara zavarivanja [5].



Slika 3. Mikrostruktura austenitnih čelika [4]

Kao što i sam naziv sugerira, mikrostruktura im je austenitna. Austenit je kristal koji ima plošno centriranu kubnu rešetku s velikim brojem kliznih ravnina. Sastoji se od željeza i ugljika. Austenitni čelici uvijek zadržavaju strukturu plošno centrirane kubne rešetke, kod njih se ne pojavljuju alotropske modifikacije. Sva ta svojstva dovode do toga da kod njih nisu moguće toplinske obrade koje dovode do usitnjavanja zrna i očvršćivanja.

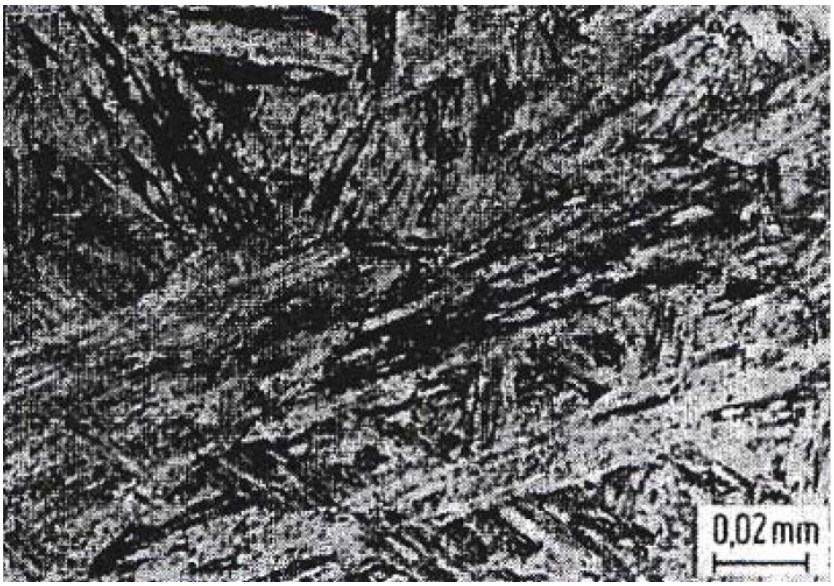
Austenitni nehrđajući čelici su postojani u korozijskim uvjetima. Karakerizira ih i dobra kovnost. Postojani su na visokim temperaturama, a čak i na niskim zadržavaju dobru žilavost. Tvrdoća im može dosezati i do 500 HB u hladno valjanom stanju pa ih je vrlo teško obrađivati odvajanjem čestica. Izuzetno su duktilni.

2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Ova jako mala skupina nehrđajućih čelika legira se s 12 % do 18 % kroma, uz eventualne dodatke 2,5 % nikla i 1,3 % molibdena.

Njihovu čvrstoću povećava povišeni sadržaj ugljika (do 1,2 %) i dušika. Ugljik se koristi i za pomicanje feritno-austenitnog područja u slučajevima kad je krom prisutan s većim udjelima. Tako se proširuje austenitno područje (slika 5). Krom održava feritnu strukturu te ograničava navedeni učinak ugljika. Iz tog razloga udio kroma i ugljika treba biti uravnotežen [9]. Dodavanjem nikla postiže se veća korozijska postojanost. Tvrda martenzitna kristalna struktura se dobiva ukoliko dođe do toplinske deformacije naglim hlađenjem austenita.

Na sljedećoj slici vidljiva je struktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.

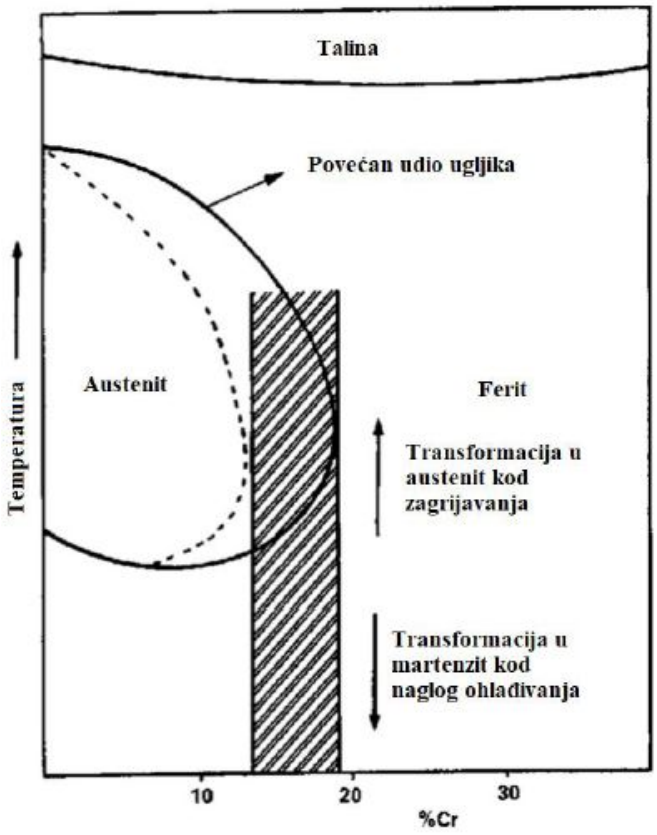


Slika 4. Mikrostruktura martenzitnih čelika [4]

Martenzitni nehrđajući čelici kale se u ulju ili na zraku čime se postižu dobra mehanička svojstva te otpornost na koroziju.

Dijele se na konstrukcijske i alatne martenzitne čelike. Popuštanje kod prve vrste vrši se na višim temperaturama. Karakterizira ih manji udio ugljika. Kod njihove proizvodnje primarni

zahtjev je korozijska postojanost. Alatni čelici u svom sastavu imaju martenzit i karbid, dakle dvofaznu mikrostrukturu što smanjuje njihovu otpornost na koroziju. Alatni čelici imaju dobru otpornost prema abrazijskom trošenju.



Slika 5. Prikaz pretvorbe austenita u martenzit pod utjecajem ugljika [6]

Zavarivanje martenzitnih nehrđajućih čelika zahtjeva određene toplinske postupke. S obzirom na to da su zakaljivi na zraku, zavarivanju prethodi predgrijavanje na 200-300 °C, a slijedi ga popuštanje na 700–750 °C.

Pozitivne strane ovih čelika su povećana tvrdoća i čvrstoća, a negativne niska žilavost, rastezljivost i velika krhkost. Njihova toplinska obrada zahtijeva izvršavanje popuštanja na temperaturi nižoj od austenitnog područja.

Svoju primjenu su pronašli u izradi alata, lopatica parnih turbina, pribora za jelo, medicinskog pribora itd.

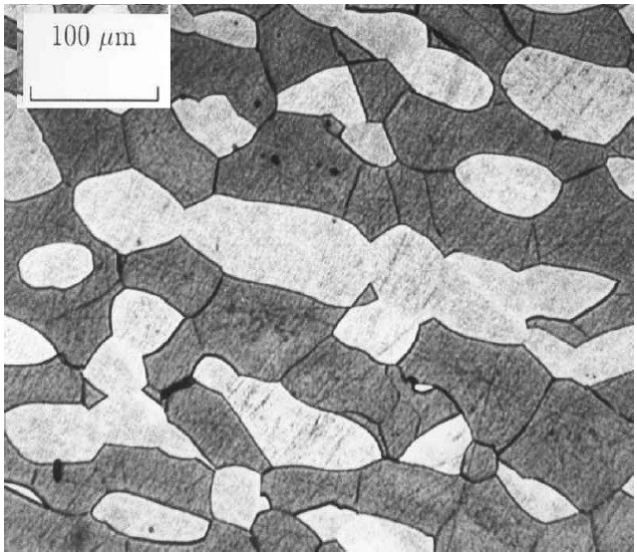
2.5. Austenitno-feritni (dupleks) čelici

Austenitno-feritne čelike karakterizira mikrostruktura s dvije faze – austenitne s plošno centriranom kubnom rešetkom i feritne s prostorno centriranom kubnom rešetkom. Dupleks čelici, za razliku od prethodnih skupina nehrđajućih čelika, imaju bifaznu mikrostrukturu po kojoj su dobili ime, te kombiniraju prednosti feritne i austenitne mikrostrukture.

Razvijeni su u Švedskoj 1930. godine što ih čini relativno novim materijalima. Početni problemi koji su se javljali prilikom njihovog razvoja su bili loša sposobnost zavarivanja, korozijska otpornost i krhkost. Dodavanje dušika je uvelike riješilo ove nedostatke.

Na mjestima gdje se traži visoka otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju, bolji su izbor od austenitnih čelika [7].

Na slici 6 vidljiv je odnos austenita i ferita u mikrostrukturi dupleks čelika. Zastupljeni su u jednakim omjerima. Tamnija zrna prikazuju ferit, a svjetlija austenit.



Slika 6. Prikaz mikrostruktureaustenitno-feritnog (dupleks) čelika [4]

Dupleks čelici su tvrđi od austenitnih, samim tim viša im je i otpornost na abrazijsko trošenje. Granica razvlačenja ovih čelika je oko 450 N/mm^2 što je dvostruko više od austenitnih. S

većim razvojem tehnologije proizvodnje dupleks čelika postiže se visoka žilavost i duktilnost. Ovi čelici nisu zakaljivi. Brzi prelazak iz žilavog u krhko područje povezan je s visokim udjelom ferita koji nastaje prilikom niskih temperatura. Prijelaz iz žilavog ka krhkom području je lagan i postupan. Minimalna temperatura na kojoj je moguća primjena dupleks čelika iznosi -40 °C. Gornja temperatura primjene dupleks čelika je oko 315 °C, zbog brojnih mikrostrukturnih precipitata koji se mogu izlučiti na relativno niskoj temperaturi, a koji loše utječu na korozijsku postojanost i mehanička svojstva [7]. U tablici 1 su prikazana mehanička svojstva dupleks čelika: Rm (minimalne vrijednosti granice čvrstoće), Re (minimalne granice razvlačenja) i A (istezljivosti).

Tablica 1. Mehanička svojstva dupleks čelika [7]

Oznake materijala		*Rm* N/mm^2	*Re* N/mm^2	*A* %
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	620	485	15,0
X2CrNiN23-4	1.4362	600	400	25,0
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	620	450	25,0
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	620	450	25,0
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	770	550	25,0
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	760	550	15,0
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	795	550	15,0
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	750	550	25,0

Dupleks čelici te ugljični i niskolegirani čelici se mogu neometano međusobno spajati jer imaju sličnu toplinsku rastezljivost.

Prilikom zavarivanja ovih čelika dodatni materijal sadrži veći postotak nikla od osnovnog materijala. Pospješivanju nastanka austenitne strukture doprinosi zaštitni plin obogaćen dušikom.

2.6. Kemijski sastav austenitno-feritnih (dupleks) čelika

Kod ovih čelika najvažnije je postići izbalansiran odnos ferita i austenita stoga je dodavanje bilo kojeg legirnog elementa komplicirano i složeno. Svaki od mogućih dodataka ima utjecaj na nastanak intermetalnih faza pri visokim temperaturama što se smatra negativnom pojavom. U najvećem postotku dodaju se krom i nikal, a prisutni su molibden, mangan, dušik, bakar, volfram i silicij.

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 [8].

Udio kroma u dupleks čelicima kreće se od 18 do 27 %, a nikla od 3 do 8 %. Osim s kromom i niklom, većina dupleks čelika legirani su s molibdenom od 1,5 do 5,5 %. Takav način legiranja daje materijalu svojstvo otpornosti na jamičastu koroziju. S obzirom na to da imaju vrlo nizak sadržaj ugljika ne podliježu interkristalnoj koroziji.

Tri su generacije dupleks čelika. Prva generacija nije sadržavala dušik, a to je dovelo do loših mehaničkih svojstava, smanjenja korozijske otpornosti i žilavosti zbog pojave prevelike količine ferita u zoni utjecaja topline.

Drugu generaciju dupleks čelika karakterizira dodavanje dušika (0,1 % i 0,35 %) kao legirnog elementa ovim čelicima čime se u zoni utjecaja topline smanjuje pojava ferita. To rezultira povećanjem otpornosti na rupičastu koroziju.

Obilježje treće generacije dupleks čelika je vrijednost djelotvorne sume- PREN (engl. *Pitting Resistance Equivalent Number*). Ovo je pokazatelj otpornosti dupleks čelika na pojavu rupičaste korozije. 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 u obzir uzeo njihov jak utjecaj na otpornost na rupičastu koroziju [9].

Najčešće korišteni izraz za računanje PREN broja glasi [9]:

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

Modificirani izraz za računanje PREN broja je:

$$PREN = Cr + 3{,}3\ (Mo + 0{,}5W) + 16\ N \quad (2)$$

On se uvodi zbog uzimanja volframa u obzir.

Materijali s vrijednošću PREN broja jednakim i višim od 40 nazivaju se "super austenit" ili "super dupleks" [9].

U tablici 2 usporedno su prikazani različiti dupleks i austenitni čelici prema PREN broju.

Tablica 2. Prikaz nehrđajućih čelika i njihovih PREN brojeva [10]

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

Svi današnji, moderni dupleks čelici, mogu se podijeliti u pet grupa [7]:

- Fe-23Cr-4Ni-0,1N ili dupleks čelici bez Mo
- Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N ili dupleks čelici s 22% Cr
- Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu ili dupleks čelici s 25% Cr (PREN < 45)
- Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu ili super dupleks čelici (PREN = 40 do 45)
- Fe-32Cr-7Ni-4Mo-0,5N-Cu ili hiper dupleks čelici (DS >45).

Super i hiper dupleks čelici sadrže više legirnih elemenata što im osigurava vrijednost djelotvorne sume višu od 40 [7].

Dupleks čelici imaju izuzetno složenu mikrostrukturu stoga je važan pravilan odabir i balans legirnih elemenata i način na koji se oni toplinski obrađuju.

Krom

Krom je osnovni i najvažniji legirni element nehrđajućih čelika. Primarni je element za stvaranje pasivnog filma te tako nehrđajućim čelicima omogućava korozijsku postojanost. Porastom udjela kroma raste i korozijska postojanost nehrđajućih čelika, a minimalni udio kroma za stvaranje stabilnog pasivnog filma iznosi 12 %. Nastanak karbida, čiji je krom tvorac, povećava otpornost na abraziju i pritisak. Sadržaj kroma u dupleks čelicima iznosi od 18 do 27 %. [2]. Dodatak kroma povećava udio ferita čime se postižu bolja antikorozijska svojstva na povišenim temperaturama. Kod dupleks nehrđajućih čelika povećan udio kroma zahtjeva povećanje udjela nikla kako bi se osigurao odgovarajući omjer austenitne i feritne faze u mikrostrukturi [11].

Nikal

Nikal kao legirni element u strukturi dupleks čelika poboljšava žilavost pri različitim rasponima temperatura. Smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost čelika [2].

Nikal se otapa u rešetci željeza što znači da ne nastaju karbidi. Austenitni čelici su obično legirani s njim jer se radi o gamagenom elementu. Dodavanje nikla nehrđajućim čelicima vrši se zbog poticanja austenitne mikrostrukture. Dupleks nehrđajući čelici sadrže od 1,5 do 7 % nikla te uz osiguranje ravnoteže mikrostrukturnih faza dupleks nehrđajućeg čelika usporava precipitaciju intermetalnih faza [11]. Uz povećanje žilavosti nikal reducira koroziju u aktivnom stanju te se stoga koristi u kiselom okruženju.

Dušik

Kao i nikal, i dušik je gamageni element i pozitivno doprinosi količini austenita u mikrostrukturi dupleks čelika. Takvom strukturom se poboljšava zavarljivost. Ukoliko se dodaje veliki sadržaj molibdena i kroma ovim čelicima, nastaje sigma faza što se onemogućava dodatkom dušika.

Dodatak dušika iznosi od 0,15 do 0,18 % što doprinosi povećanoj čvrstoći te otpornosti na koroziju. U prvom redu su to jamičasta i korozija u procijepu. Dodavanjem dušika smanjuje se formiranje intermetalnih faza na povišenim temperaturama [7].

Molibden

Za razliku od nikla i dušika, molibden je alfageni element. U dupleks čelicima zastupljen je s udjelom do 4 % te im povećava korozijsku postojanost u kloridnim medijima.

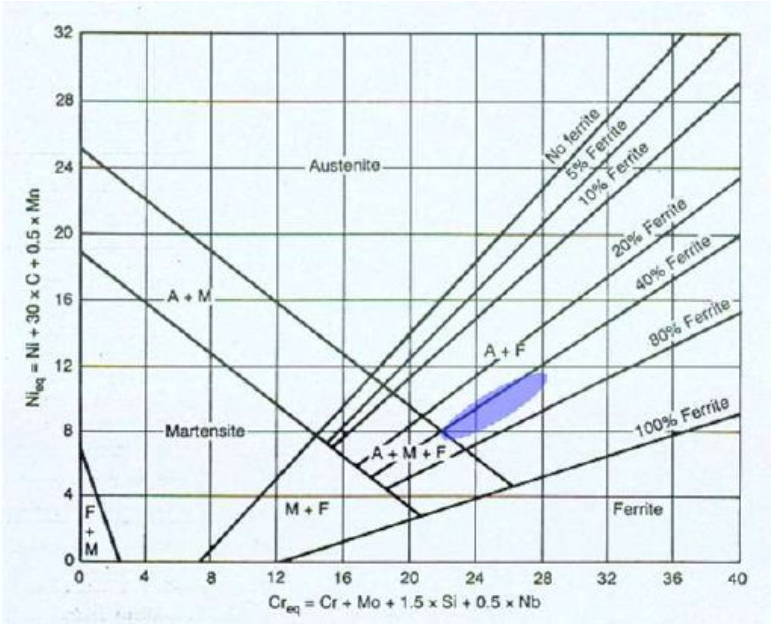
Povećanjem sadržaja molibdena raste opasnost od izlučivanja nepoželjnih intermetalnih faza [7]. Molibden u dupleks čelicima potiče feritnu mikrostrukturu, povećava prokaljivost te donekle povećava čvrstoću.

Mangan

Udjeli mangana su od 0,2 do 0,8 % u dupleks nehrđajućim čelicima. Ovaj element djeluje negativno na proces zavarivanje jer veže sumpor na sebe, a on može prouzročiti nastanak toplinskih pukotina. Gamageni je element pa proširuje austenitno područje.

Bakar, volfram i silicij dodaju se dupleks čelicima zbog poboljšanja otpornosti na rupičastu koroziju te koroziju u procijepu [7].

Na slici 7 prikazan je položaj dupleks čelika u Schaefflerovom dijagramu.



Slika 7. Schaefflerov strukturni dijagram s naznačenim područjem dupleks čelika [7]

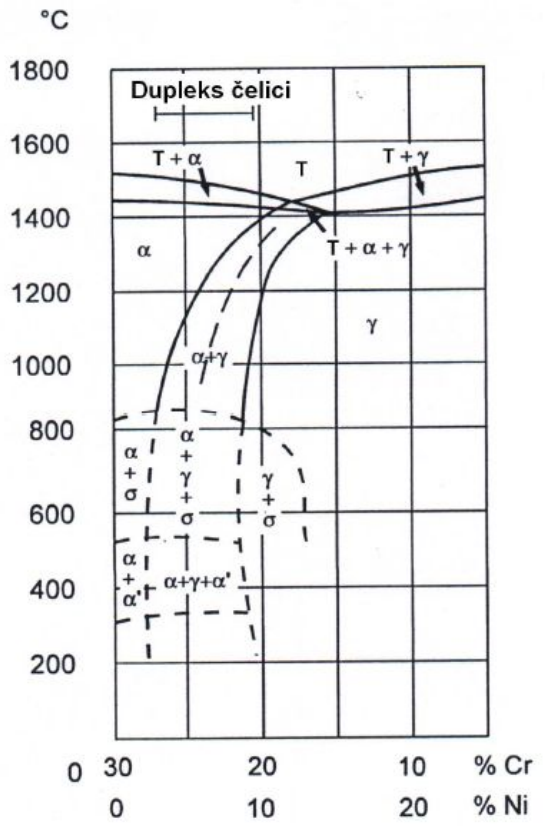
Na ovom dijagramu prikazano je kako na promjenu mikrostrukture ovih čelika znatno utječu promjene u udjelima pojedinih legirnih elemenata.

2.7. Toplinska obrada dupleks čelika

Na formiranje dupleks, izbalansirane mikrostrukture osim kemijskog sastava, jak utjecaj ima i hlađenje nakon primarne kristalizacije. Kristalizacija je prijelaz metala iz rastaljenog u kruto stanje.

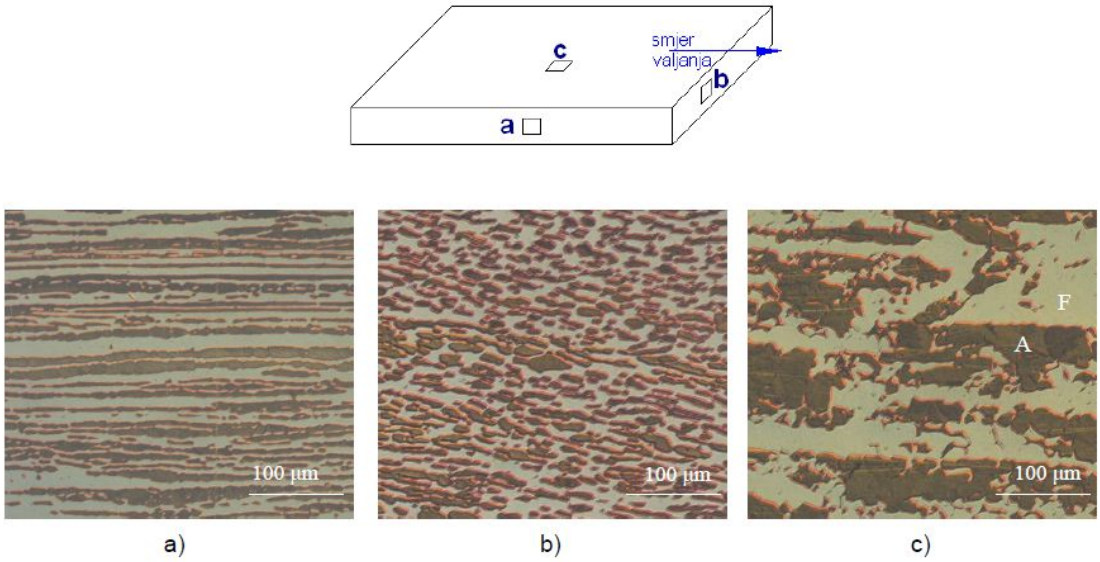
Na slici 8 vidljiva je kristalizacija čistog ferita kod dupleks čelika koja se javlja na samom početku hlađenja. Austenitna struktura nastaje postepeno kroz proces hlađenja. Prelazak ferita u austenit najprije se događa na granicama, a potom i unutar feritnog zrna na što utječe brzina hlađenja. Hlađenje je potrebno podesiti tako da se unutar raspona temperature od 1050 °C do 1150 °C mikrostruktura sastoji od jednakih udjela ferita i austenita. Dalje se hlađenje nastavlja gašenjem u vodi što osigurava zadržavanje postignutog faznog omjera i na sobnoj temperaturi [7].

Ovisno o tome da li legirni elementi stabiliziraju ferit ili austenit, oni se otapaju u njemu ili difundiraju u njega. Ugljik, dušik, nikal i bakar svojim prisustvom utječu na pojavu austenita. Elementi koji podržavaju feritnu strukturu su krom molibden i volfram. Oni, kao legirni elementi, svojim udjelom i brzinom difuzije utječu na vrstu strukture koja će nastati.



Slika 8. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe [7]

Dupleks čelici bi i sa 40 do 60 % ferita imali zadovoljavajuća svojstva, ali većina ovakvih čelika ipak ima podjednaki udio ferita i austenita. Slika 9 prikazuje kako izgleda mikrostruktura valjane trake načinjene od dupleks čelika. Prikazani su različiti presjeci ovisno o smjeru valjanja. Izgled strukture po presjecima se razlikuje, ali su volumni udjeli ferita i austenita podjednaki [7].



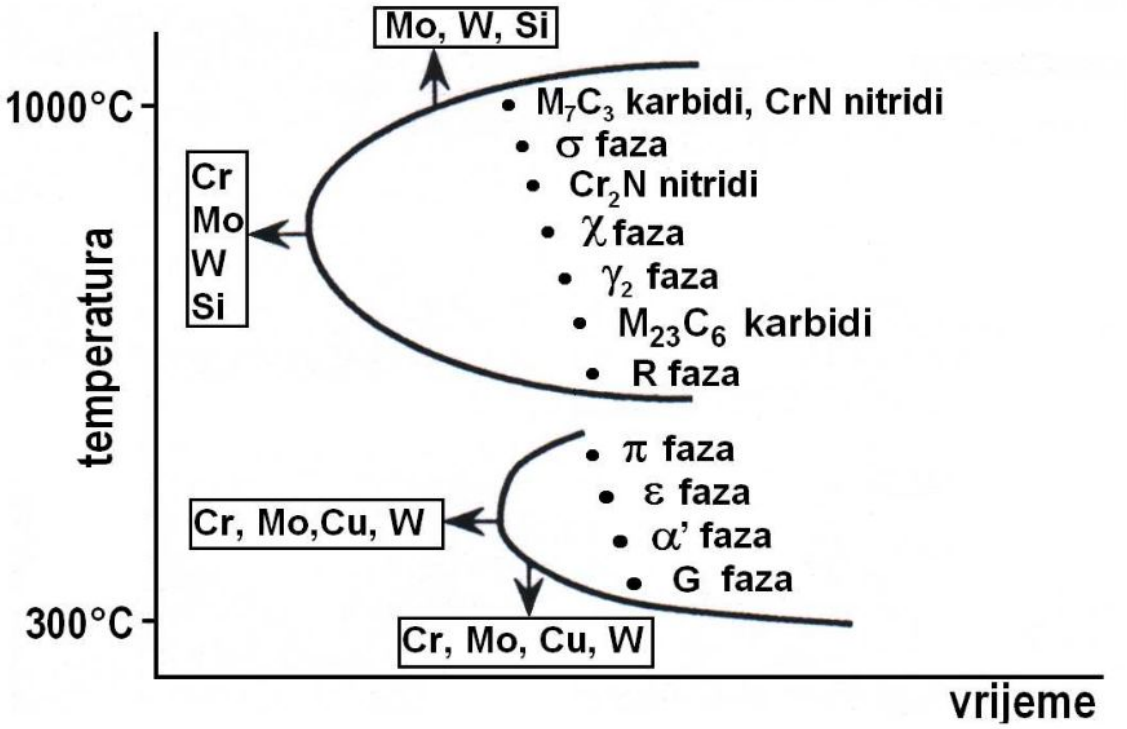
Slika 9. Prikaz mikrostrukture dupleks čelika (Fe-22Cr-5.5Ni-3Mo-0.15N) koje se razlikuju ovisno o smjeru valjanja. Mikrostruktura je izazvana sredstvom za nagrizanje LB I (LichteneggerundBloech) [7]

Na slici 9a prikazan je izgled mikrostrukture paralelan sa smjerom valjanja, a okomit na površinu. Slika 9b prikazuje mikrostrukturu poprečnu na smjer valjanja, a slika 9c mikrostrukturu u smjeru valjanja, paralelnu s površinom.

Kako bi se izbjegle štetne mikrostrukturne faze, dupleks čelici se gase s ciljem dobivanja jednakih omjera ferita i austenita.

Slika 10 prikazuje podjelu nepoželjnih strukturnih tvorevina prema temperaturi njihovog nastanka. Dva su temperaturna područja nastanka izlučevina ili precipitata. Karbidi, nitridi, sigma-faza (σ), chi-faza (χ), Lavesova faza (η), R-faza i sekundarni austenit (γ_2) nastaju na temperaturama od 600 °C do 1300 °C. U ovom području najveće opasnosti predstavljaju kromovi nitridi te sigma i chi faze. Od 300 °C do 550 °C izlučuju se π-faza, ε-faza, G-fazai α'-faze. U ovom području α'-faza ima veliki utjecaj na pojavu krhkosti pri 475 °C. Upravo zbog toga po ASME (American Society of Mechanical Engineers) normi dupleks čelici ne nalaze primjenu pri temperaturama većim od 315 °C. Njemački TÜV (Technischer Überwachungs-Verein) se drži još strožih kriterija koji su različiti za zavarene konstrukcije te one bez zavara.

Strelice na shemi pokazuju kako legirni elementi utječu na kinetiku nastanka pojedinih faza.

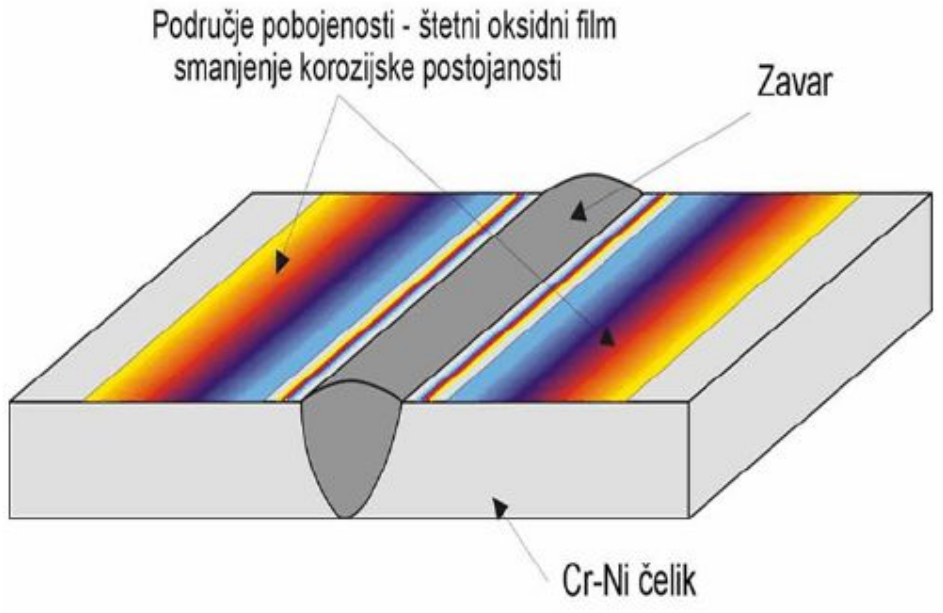


Slika 10. Prikaz nastajanja nepoželjnih strukturnih faza [7]

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST DUPLEKS ČELIKA

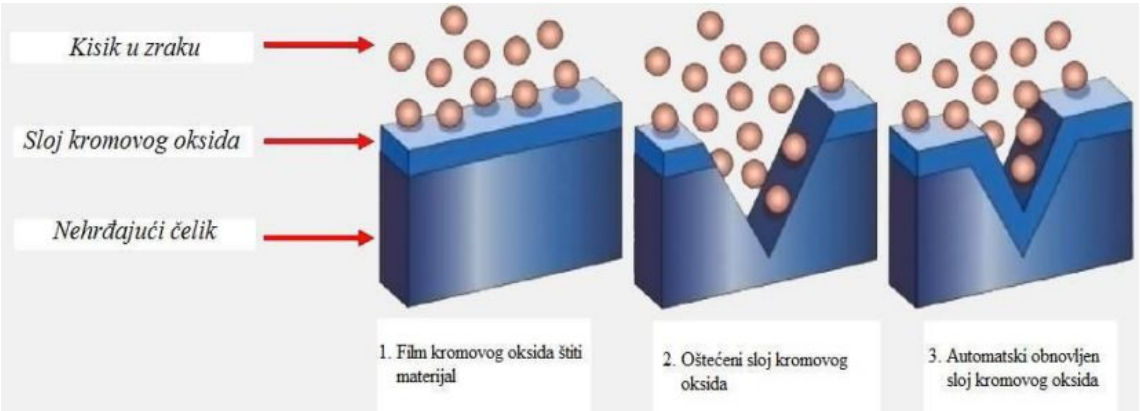
Sposobnost pojedinog materijala da odolijeva djelovanju korozivnog medija na način da usporava djelovanje istog naziva se korozijska postojanost. Korozijsku postojanost nehrđajući čelici postižu zahvaljujući svom prirodnom svojstvu pasiviranja koje im omogućuje njihov glavni legirajući element - krom. On materijalu daje pozitivni elektrokemijski potencijal pa materijal postaje „plemenitiji", a samim tim i otporniji na djelovanje elektrolita.

Legiranjem materijala kromom, u uvjetima s dovoljnom količinom kisika, površina se presvlači kemijski stabilnim slojem kromovih oksida (Cr_2O_3), koji su barijera daljnjem djelovanju korozivnog medija. Ovaj sloj je jako tanak (debljine tek 1 do 10 nm), ali ga karakterizira velika gustoća i čvrsto prianjanje. Kako se radi o vrlo tankom sloju zaštite, jasno je da se taj sloj može lako oštetiti što bi moglo imati negativno djelovanje na korozijsku postojanost materijala u cijelosti. Primarni faktor koji može izazvati oštećenja je obrada površine, ali ni utjecaj zavarivanja nije zanemariv. U slučaju da se tehnologija zavarivanja ne primjenjuje na ispravan način, dolazi do negativnog odraza na korozijsku postojanost materijala. Stoga je bitno poznavati i primijeniti ispravan postupak te parametre i dodatne materijale. Na slici 11 prikazan je štetni oksidni sloj koji se javlja kao posljedica zavarivanja.



Slika 11. Štetni oksidni film koji se pojavljuje nakon zavarivanja [12]

Zaštitni sloj ima jedno jako važno svojstvo, a to je samoobnavljanje. Ukoliko dođe do oštećenja površinskog sloja (npr. strojnom obradom), u okolini s dovoljno kisika on će se sam obnoviti gotovo trenutno. Na slici 12 je prikaz procesa samoobnavljanja.



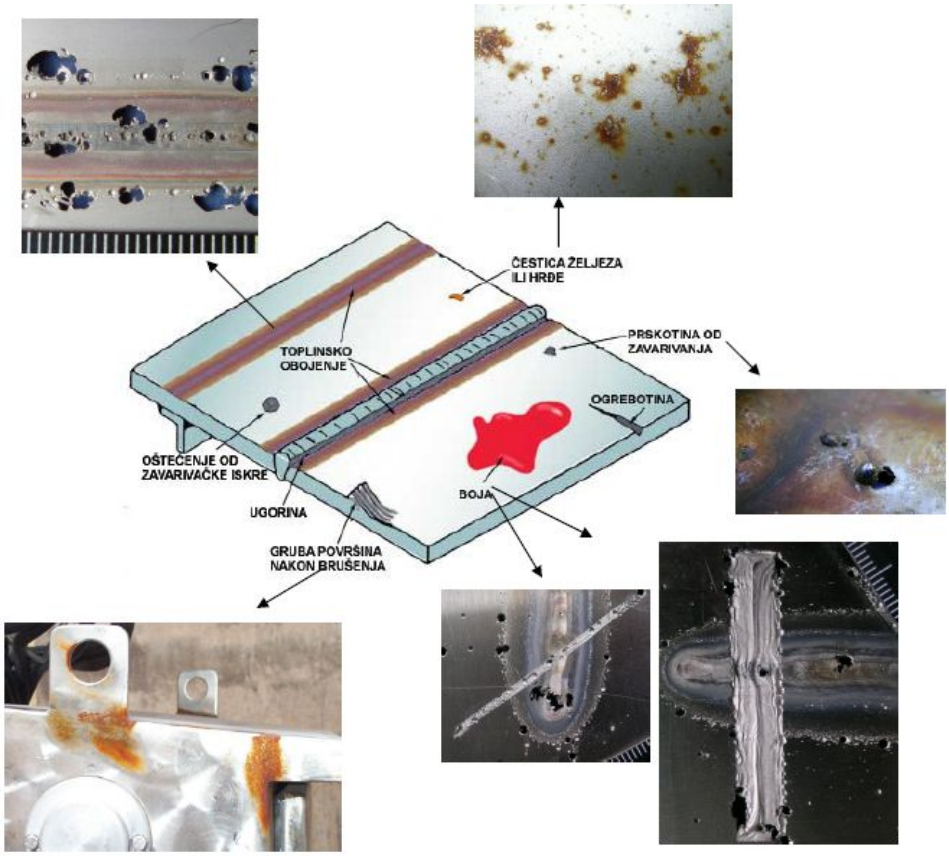
Slika 12. Obnavljanje sloja kromovog oksida [13]

Iako su izuzetno otporni, nehrđajući čelici ipak nisu neuništivi. Poznato je da su i oni, unatoč svom nazivu, ipak podložni procesu korozije. Kada se nalazi u pasivnom stanju, materijal je otporan na koroziju. Ipak postoji opasnost od narušavanja takvog stanja pod djelovanjem određenih faktora. Jedan od primjera je, već ranije spomenuto zavarivanje, a posljedica toga jest pojava korozijskih procesa. Osim zavarivanja, razni drugi površinski poremećaji, kao što su organske boje, gruba mehanička obrada, također se mogu nepovoljno odraziti na postizanje i održavanje pasivnog stanja što je prikazano na slici 13.

Takvi površinski poremećaji dovode do lokalne depasivizacije koja je najopasnija za nehrđajuće čelike. Ukoliko se nađu u kloridnoj ili sulfatnoj kiselini, pa čak i onoj srednjih koncentracija, kod nehrđajućih čelika se javlja depasivizacija kojom ulaze u aktivno-pasivno stanje. Korozija izuzetno brzo napreduje u aktivnom dijelu. Reakciju pospješuje povišena temperatura.

Pojava korozije nije poželjna ni u kojim uvjetima, ali kod lokalne korozije svakako je povoljniji slučaj mjestimičnog nastanaka korozije na površini te prodiranje u unutrašnjost presjeka nego obrnuto. Kad korozija počinje unutar presjeka to nije vidljivo, a kad postane

vidljivo u pravilu bude prekasno. Napetosna ili interkristalna korozija na taj način mogu izazvati vrlo neočekivana i iznenadna oštećenja.



Slika 13. Prikaz posljedica prisutnosti pojedinih karakterističnih nehomogenosti površine [14]

Postoji više tipova korozije na koje utječe nekoliko faktora kao što su materijal, okolina, radni uvjeti i sl. Glavne vrste korozije su opća, galvanska, korozija u procijepu, interkristalna, jamičasta (engl. *pitting*), selektivna, erozijska i napetosna korozija.

Kod nehrđajućih čelika najčešće se javljaju:

- korozija u procijepu
- interkristalna korozija
- napetosna korozija
- jamičasta korozija.

3.1. Korozija u procijepu

Ukoliko je dio površine metalnog predmeta u drugačijem okolišu u odnosu na ostatak predmeta, može doći do korozije u procjepu. Ovakav tip korozije pojavljuje se u procjepima i pukotinama, a najviše ju pospješuju kloridni mediji. Agresivni medij se dugotrajno zadržava u procjepu te tako pospješuje nastanak ovog tipa korozije.
Ako je pokrivni dio metalni (metal ili legura različit od metala konstrukcije) ili nemetalni ali vodljiv (npr. magnetit ili grafit) korozija u procjepu može biti potpomognuta galvanskim djelovanjem [15].

Korozija u procjepu je usko vezana s oblikovanjem predmeta ili konstrukcije jer se događa ispod nečistoća i na mjestima gdje se agresivni medij zadržava duže vrijeme stoga ju je moguće izbjeći dobrim i promišljenim projektiranjem.

Osim spomenutih uzroka, zavarivanje također može dovesti do nastanka korozije u procjepu. Procjepi nastali prekinutim ili neprovarenim zavarom idealni su za nastanak korozije. U područjima ispod troske i metalnih kapljica smanjuje se količina kroma što pospješuje ovu vrstu korozije. To ukazuje na važnost pravilne obrade materijala.

Dobro konstruktivno rješenje je preduvjet za smanjenje mogućnosti korozije. Ukoliko ga slijede pravilna priprema, kvalitetno izveden zavar te nakon njega pravilna površinska obrada, velike su mogućnosti za izbjegavanje korozije u procjepu.

3.2. Interkristalna korozija

Ova vrsta korozije javlja se jer se razlikuju osjetljivosti zrna i njihovih granica na medije koji su korozivni. I austenitni i feritni čelici skloni su ovom tipu korozije, a martenzitni su u potpunosti otporni na nju. Dupleks čelici otporniji su na interkristalnu koroziju od monofaznih struktura austenita i ferita.

Ugljik teži spajanju s kromom. U određenim se uvjetima spaja s njim što vodi nastanku karbida ($Cr_{23}C_6$ ili Cr_7C_3) koji se javljaju po granicama zrna. Nastanak ovih spojeva pospješuje sporije grijanje ili hlađenje.

Na temperaturama nižim od 450 °C nije moguće spajanje kroma i ugljika jer se atomi ugljika ne gibaju dovoljno da bi se mogli spojiti s atomima kroma. Na temperaturama višim od 850 °C kromovi karbidi rijetko nastaju, a ako nastanu onda se rastvaraju. Idealni uvjeti za nastanak kromovih karbida javljaju se prilikom zavarivanja nehrđajućih čelika i to u zoni oko šava. Važno je da kromov udio ne bude manji od 12 % jer tako čelici više nisu nehrđajući. Zbog velike stabilnosti kromovih karbida teško je održati udio kroma u zrnu. U koliko izgubi svojstvo nehrđajućeg čelika, čelik prelazi u senzibilirano stanje kojeg karakterizira pojava korozijskih mikročlanaka. Materijal se pretvara u galvanski mikročlanak. U tom slučaju u kontakt dolaze katoda (dijelovi pasivne jezgre zrna s udjelom kroma iznad 12 % i karbidi) i anoda (dio s manjom količinom kroma). Na ovakav način javlja se dubinska korozija koja ne ostavlja mogućnost da je se zamijeti na površini. Prisutna je u znatnom broju kiselih otopina, ali se javlja i u neutralnim otopinama s aktivatorom (morska voda). Kao i većini reakcija, procesu razaranja odgovara visoka temperatura. S obzirom na to da se proces zavarivanja izvodi pri povišenim temperaturama, postoji opasnost od pojave interkristalne korozije. Ukoliko se zavareni spoj nalazi u korozivnom elektrolitu, u zoni utjecaja topline dolazi do brzog prodora interkristalnog razaranja u dubinu. Tako da svakako treba izbjegavati preveliki unos topline tijekom zavarivanja, ali i nepotrebnu toplinsku obradu [2]. Kako bi se smanjila mogućnost za nastankom interkristalne korozije, obradu nehrđajućih čelika uvijek treba započeti u nezagrijanom stanju. Iako veliki afinitet prema ugljiku pokazuje krom, titanij i niobij pokazuju još veći. Stoga služe za legiranje nehrđajućih čelika sa svrhom privlačenja atoma ugljika čime ne ostavljaju slobodne atome za vezivanje s kromom.

3.3. Napetosna korozija

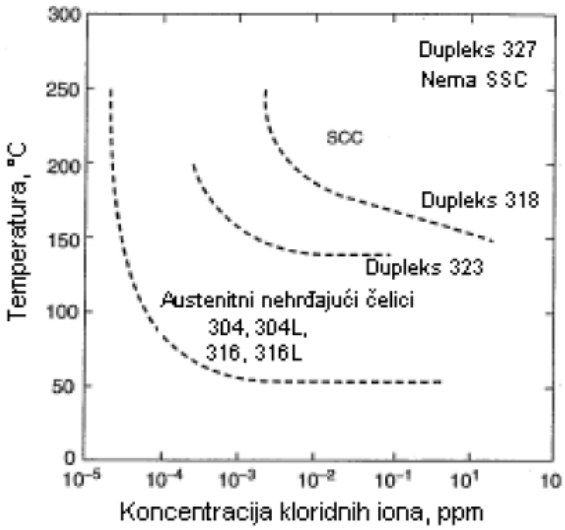
Do napetosne korozije dolazi istovremenim djelovanjem agresivnog medija i vlačnog naprezanja na materijal. Što je vlačno naprezanje veće to je i mogućnost nastanka napetosne korozije veća. Vlačna naprezanja su najčešće zaostala unutarnja naprezanja koja mogu biti posljedica plastičnih deformacija, zavarivanja, lijevanja itd. Pukotine nastale djelovanjem ove vrste korozije su transkristalne ili interkristalne i najčešće su razgranate. Napetosnoj koroziji je potrebno duže vrijeme za nastanak, međutim kad nastane jako brzo se širi.

Nepovoljni utjecaj na otpornost od napetosne korozije izaziva djelovanje sumporvodika (H_2S) i medija opasnih elektrolita koji imaju visoku pH vrijednost. Često nastaje na mjestima gdje

površine nehrđajućeg čelika dolaze u doticaj s kloridnom otopinom te se nakon toga osuše. Temperatura utječe na vrstu loma koji će nastati pri pojavi napetosne korozije. Ukoliko se ona pojavljuje na temperaturama od 55 do 80 °C, onda se javlja interkristalni lom, dok se na temperaturama iznad 80 °C javlja transkristalni lom.

Kad se radi o jamičastoj koroziji i koroziji u procjepu, austenitni čelici idu uz bok dupleks čelicima. Ipak, zbog visokog masenog udjela kroma u svom sastavu, puno veću otpornost prema napetosnoj koroziji pokazuje dupleks čelik u usporedbi s astenitnim, osobito u kloridnom okruženju.

Slika 14 prikazuje otpornost različitih vrsta čelika na napetosnu koroziju ovisno o parametrima temperature i koncentracije iona klora.



Slika 14. Otpornost različitih vrsta čelika na napetosnu koroziju ovisno o parametrima temperature i koncentracije iona klora [7]

3.4. Jamičasta korozija

Ukoliko se na mjestima osim pasivatora (npr. O_2) nalaze i aktivni anioni (npr. F^-, Br^-), javlja se lokalna depasivacija koja dovodi do nastanka jamičaste (engl. pitting) korozije. Ovu vrstu

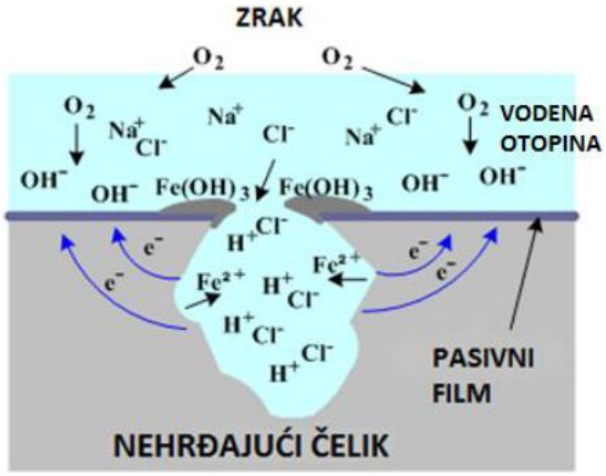
korozije često uzrokuju vodene otopine kloridnih iona. Anioni jakih kiselina dovode do lokalnih procesa razaranja, a velik broj metalnih kationa posjeduje znatnu topljivost u kloridnim otopinama. Dakle, do jamičaste korozije dolazi kada je katodna površina velika, a anoda mala, što uzrokuje jak napad na anodu. Do razlika u potencijalu može doći uslijed mehaničke korozije, tanke prevlake oksida, pukotina, kiselih džepova vode, plinova itd.

Uvjeti okoliša su bitan parametar koji utječe na nastanak jamičaste korozije. Veliku ulogu u njezinom nastanku imaju i sastav materijala, potencijal, stanje površine i temperatura. Na slici 15 prikazan je izgled jamičaste korozije kod nehrđajućeg čelika.



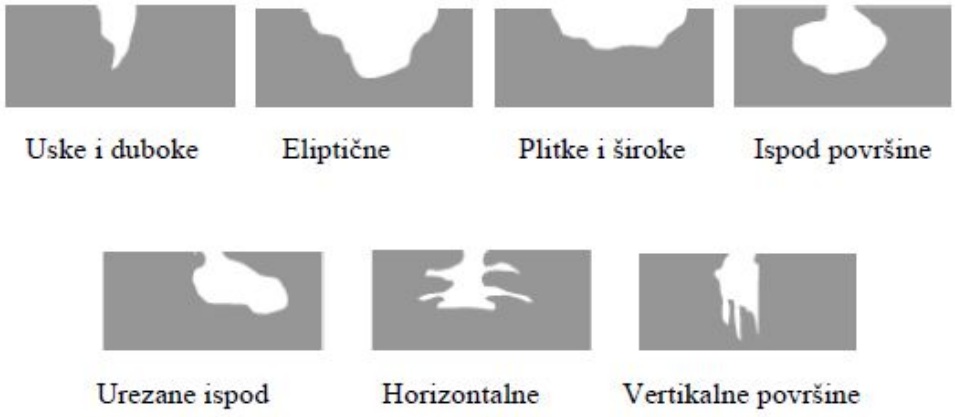
Slika 15. Jamičasta korozija nehrđajućeg čelika [16]

Specifičnost jamičaste korozije je u tome što se reakcija korodiranja ne odvija na cijeloj površini materijala, nego samo na mjestima koje je nemoguće predvidjeti. Unutar jamice se mijenja sredina, bude obogaćena metalnim kationima, a osiromašena katodnim reaktantima. Znatno se snižava pH vrijednost te je takav kloridni medij jako agresivan, ne dopušta pasivizaciju materijala, a potiče daljnju propagaciju jamice. Slika 16 prikazuje fotografiju jamice nastale korozijom.



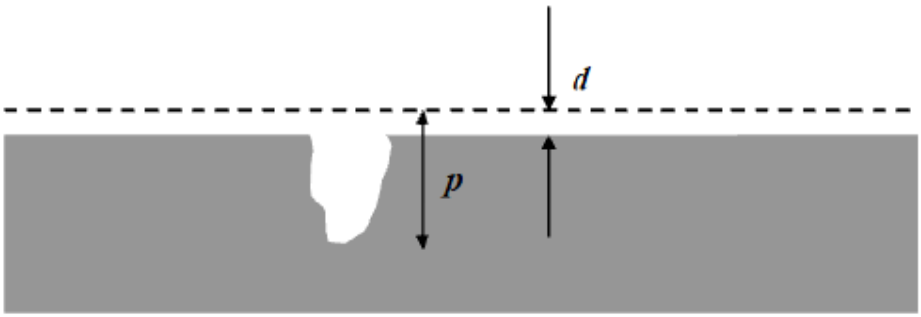
Slika 16. Jamica sa mogućim kemijskim reakcijama [17]

Slika 17 shematski prikazuje razne oblike oštećenja uzrokovanih jamičastom korozijom.



Slika 17. Različiti oblici jamičaste korozije [18]

Postoji način na koji se ocjenjuje stanje površine jamičaste korozije. Na ocjenu utječu gustoća (A1 do A5), veličina (B1-0,5 mm^2 do B5-24,5 mm^2) i dubina jamica. U određenim slučajevima mjeri se i odnos jamičaste korozije p/d. Najveća udubina nastalih jamica označena je s „p", dok je prosječna dubina označena s „d" (mjeri ju se određivanjem gubitka mase). Faktor jamičaste korozije teži ka 1 kada je korozija skoro jednolika, a u ∞ kada gotovo da i nema jednolike korozije već se odvija samo jamičasta [18].



Slika 18. Faktor jamičaste korozije [19]

Kao i kod ostalih vrsta korozije, veliku ulogu kod nastanka jamičaste korozije ima način zavarivanja. Ona nastaje nakon tog procesa zbog prevelikog unosa topline. Pojava koja se naziva pobojenost doprinosi nastanku jamičaste korozije. Javlja se vrlo često na površini materijala tik uz zavareni spoj gdje nastaju oksidi. Oni su po strukturi i sastavu znatno drugačiji od pasivnog zaštitnog filma. Tik ispod područja pobojenosti, materijal je osiromašen kromom. Osim pobojenosti površine, i ostale nehomogenosti kao što su nečistoće, masti, vlaga, nakupine mikroorganizama, hrapavost površine te soli iz atmosfere, pogoduju pokretanju rupičaste korozije [4].

Pomoću djelotvorne sume elemenata (DS) i PREN broja, procjenjuje se otpornost na jamičastu koroziju. PREN broj označava ekvivalent otpornosti na jamičastu koroziju, a računa se na sljedeći način:

$$DS = \%\,Cr + (3{,}0\ldots3{,}3) \cdot \%\,Mo + (16\ldots30) \cdot \%\,N \qquad (3)$$

Ukoliko je DS veći od 25, znači da čelik ima umjerenu otpornost na jamičastu koroziju. Otpornost raste povećanjem vrijednosti djelotvorne sume. Visoka otpornost na jamičastu koroziju pripisuje se čelicima s DS vrijednošću višom od 35.

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u tri faze [18]:

1. inkubacija (period u kojem još uvijek nastaju oštećenja),
2. inicijacija ili nukleacija (period javljanja klica na oštećenim dijelovima pasivnog filma iz kojih nastaju jamičasta oštećenja),

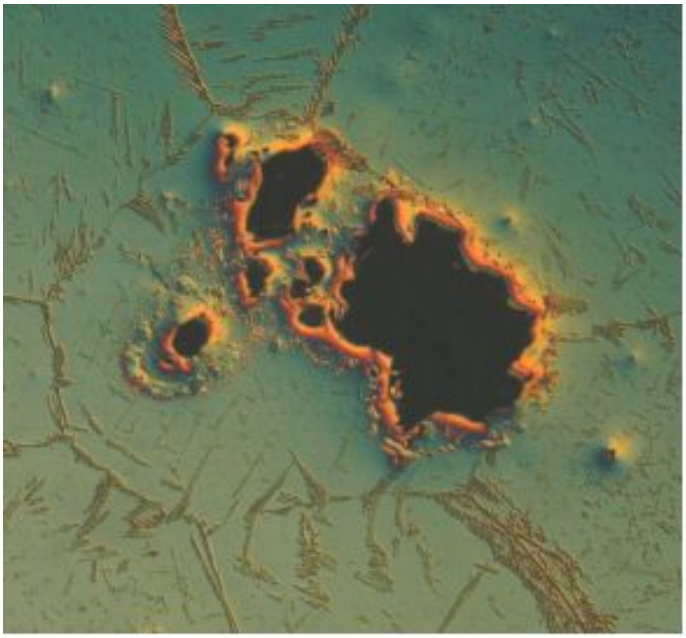
3. propagacija ili rast jamica (dijeli se na trajnu kojom nastaju stabilne jamice i privremenu kojom nastaju metastabilne jamice koje se repasiviraju te se kasnije mogu reaktivirati).

Zaštita materijala prema jamičastoj koroziji može se provoditi povećanjem otpornosti materijala ili smanjenjem agresivnosti korozivnog okoliša. Smanjenje agresivnosti korozivnog okoliša podrazumijeva smanjenje koncentracije klora i temperature, a povećanje pH vrijednosti. Povećanje otpornosti materijala postiže se legiranjem s kromom, dušikom, niklom i molibdenom te smanjenim udjelom ugljika i sumpora.

Dupleks čelici imaju jako dobru postojanost prema jamičastoj koroziji zbog niskog udjela ugljika, a visokog udjela kroma, molibdena, volframa i dušika. Upravo dušik ima najveći utjecaj na vrijednost djelotvorne sume.

Ukoliko se u mikrostrukturi nehrđajućeg dupleks čelika nalazi povećani udio feritne faze ili se u krupnim zrnima ferita pojave precipitati nitrida, oni će negativno utjecati na otpornost materijala na jamičastu koroziju. Takvi negativni utjecaji najčešće nastaju prilikom zavarivanja ovih čelika.

Na slici 19 prikazana je inicijalna rupica nastala na faznoj granici između ferita i austenita u ZUT-u dupleks čelika 1.4462 [7].



Slika 19. Inicijalna rupica na faznoj granici između ferita i austenita u ZUT-u dupleks čelika 1.4462 [7]

Zavarivanje ima veliki utjecaj na to kakvu će otpornost na rupičastu koroziju pokazati materijal. Negativan utjecaj na materijal ima neuravnoteženi odnos austenita i ferita, stvaranje lokaliteta u mikrostrukturi, formiranje intermetalnih spojeva, formiranje nitrida, manjak dušika u područjima korijenskog prolaza i pojava oksidirane površine na korijenu zavara.

4. ZAVARLJIVOST DUPLEKS ČELIKA

Dupleks čelici imaju dobru sposobnost zavarivanja ukoliko su legirani odgovarajućim kemijskim elementima. Zbog njihove dvofazne mikrostrukture jako je bitan pravilan odabir postupka zavarivanja. S obzirom na to da i austenitna i feritna faza utječu na krajnja svojstva dupleks čelika, jako je bitno postizanje balansa između njih. Toplina koja se unese prilikom zavarivanja može narušiti strukturu ovih čelika, stoga je jako važno kontrolirati temperaturu prilikom tog procesa. Feritni nehrđajući čelici imaju dvostruko veću toplinsku vodljivost od austenitnih nehrđajućih čelika. Zbog toga je unos topline kod zavarivanja dupleks čelika znatno reduciran da bi unos topline bio podjednak u obje faze ovih čelika.

Dupleks čelici imaju veliku otpornost na hladne pukotine uslijed visoke topljivosti vodika u austenitu. Opasnost od toplih pukotina može se umanjiti niskim udjelom fosfora skupa s feritnom fazom. Zbog niskog udjela ugljika eliminirana je opasnost od interkristalne korozije.

Najveći problem kod zavarivanja dupleks nehrđajućeg čelika nije materijal zavara već zona utjecaja topline u kojoj može doći do smanjenja korozijske otpornosti, smanjenja žilavosti ili pojave pukotina nakon zavarivanja. Kako bi se izbjegli ti problemi potrebno je definirati tehnologiju zavarivanja tako da se smanji vrijeme zadržavanja u kritičnom temperaturnom rasponu te je potrebno kontrolirati unos topline za svaki prolaz [20].

Prilikom procesa zavarivanja pri povišenoj temperaturi cijela mikrostruktura u zoni utjecaja topline postaje feritna. Takva mikrostruktura ima gruba zrna. Smanjenjem temperature u mikrostrukturi se pojavljuje austenitna faza o kojoj ovise svojstva u zoni utjecaja topline. Ukoliko ne dođe do zadovoljavajuće pretvorbe feritne faze u austenitnu, dolazi do negativnog utjecaja na svojstva materijala jer mu se smanjuje žilavost i otpornost na koroziju.

U tom smislu koriste se dodatni materijal na bazi nikla (3-4 % Ni) koji pomaže nastajanju austenita u zavaru i očuvanju ravnotežnog odnosa austenit/ferit. U ZUT-u takvu kontrolu nije moguće postići, a postizanje odgovarajuće faze ravnoteže ovisi o primijenjenoj vještini, te uvjetima zavarivanja [21] [22].

S povećanjem temperature prilikom zavarivanja, širi se i feritno područje. U njemu, tik uz granicu taljenja u ZUT-u, nastaju gruba zrna ferita okružena austenitnom mrežicom. Prilikom

malog unosa topline u procesu zavarivanja, dolazi do naglog hlađenja što rezultira stvaranjem većinskih feritnih faza u ZUT-u.

Usporeno hlađenje može dovesti do izlučivanja karbida, nitrida, σ-faze, krhkosti kod 475°C, što negativno utječe na žilavost [22]. Povećanjem topline kod zavarivanja nastaje austenitna faza te je potrebno odabrati optimalnu temperaturu kod koje će ove dvije faze biti uravnotežene. Treba naglasiti da se feritizirano područje može ponovo sekundarno uravnotežiti reguliranim usporenim hlađenjem [22].

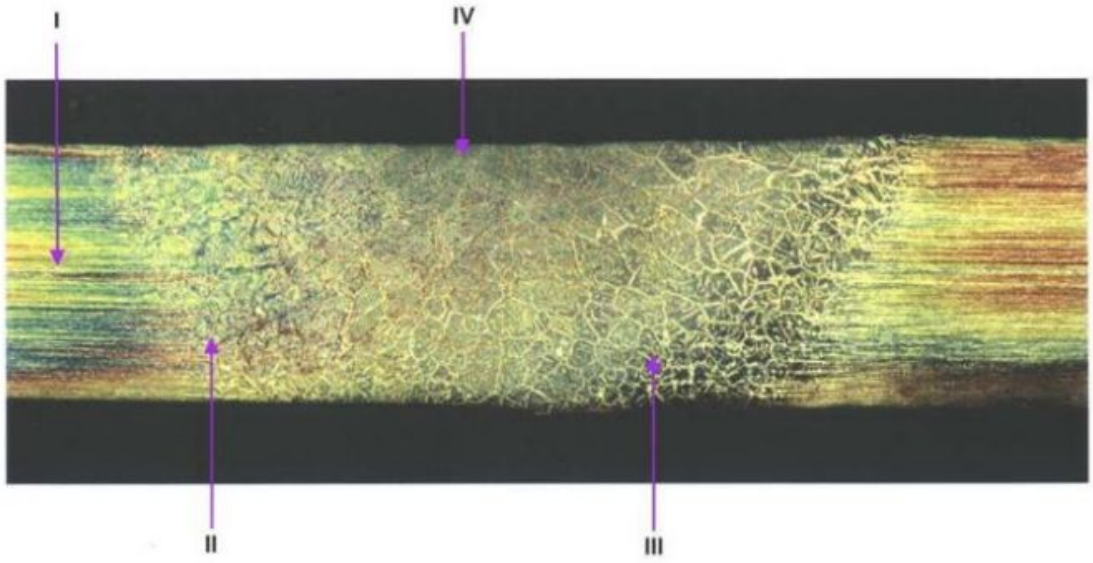
Na slici 20 prikazana je makrostruktura zavarenog spoja dupleks čelika na kojoj se mogu primijetiti četiri različita područja:

I. – makrostruktura osnovnog materijala,

II. – makrostruktura niskotemperaturnog područja ZUT-a,

III. – makrostruktura visokotemperaturnog područja ZUT-a,

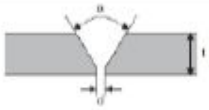
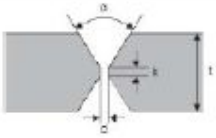
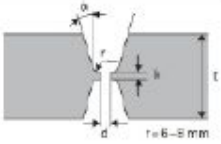
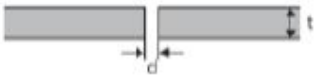
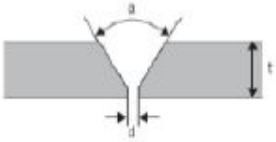
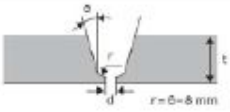
IV. – makrostruktura lica zavara.



Slika 20. Makrostruktura zavarenog spoja dupleks 2205 čelika [23]

Prilikom zavarivanja dolazi do taljenja osnovnog materijala. Pravilnim odabirom načina spajanja materijala, izbjegava se njegovo skrutnjavanje u zavaru. Primjeri pripreme spojnih mjesta prikazani su u tablici 3 [8].

Tablica 3. Primjeri pripreme spoja [8].

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	

Kod dupleks čelika primjenjuju se sljedeći postupci zavarivanja:

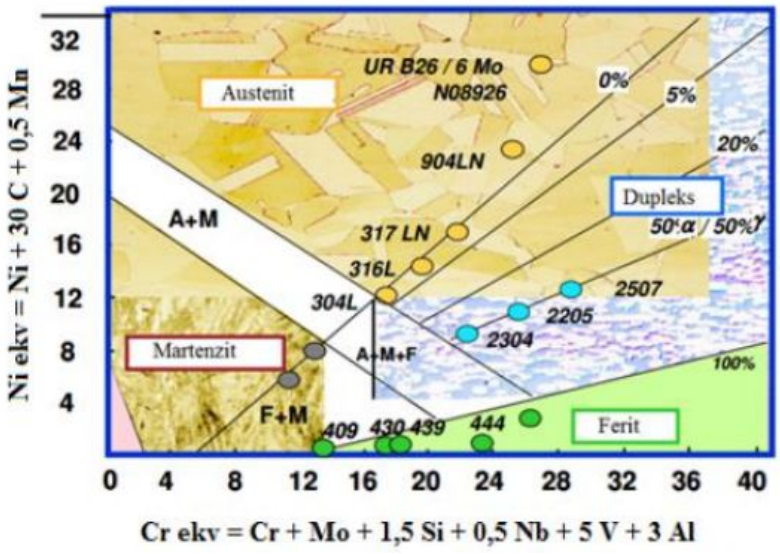
- GTAW ili TIG (eng. *TungstenInert Gas*) – elektrolučno zavarivanje netaljivom žicom u zaštiti inertnog plina,
- GMAW ili MAG (eng. *Metal Active Gas*) - elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti neutralnog plina,
- SMAW ili MMA (eng. *Manual Metal Arc Welding*) – elektrolučno zavarivanje s obloženom elektrodom,
- SAW ili EPP – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška.

Osim temperature, na balans između austenitne i feritne faze utječe i dodatni materijali koji se koristi u procesu zavarivanja. Ti materijali mogu poboljšati mehanička svojstva i korozijsku postojanost dupleks čelika ukoliko imaju poželjan kemijski sastav stoga je potreban pravilan odabir parametara zavarivanja kao i kasnija toplinska obrada.

U slučaju da se toplinska obrada ne provede, postoji mogućnost da udio ferita bude prevelik, a time se korozijska postojanost i udarni rad loma smanjuju. Tražena svojstva metala zavara, pozicija zavarivanja i produktivnost određuju koja će metoda zavarivanja biti odabrana [24].

Schaeffler DeLong dijagram je prikazan na slici 21. Na njemu je vidljivo kako pojedini dodatni materijal utječe na količinu austenitne i feritne faze te kemijski sastavu metala u zavaru. Krom, silicij, aluminij, molibden, niobij, titanij i vanadij su alfageni elementi koji podržavaju stvaranje ferita. Kao gamageni elementi poznati su nikal, mangan, kobalt, bakar i dušik te oni podržavaju nastanak austenitne faze.

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 [25]. Na taj način moguće je okvirno predvidjeti djelovanje pojedinog dodatnog materijala na ponašanje mikrostrukture zavara.



Slika 21. Schaeffler-ov dijagram [26]

Na površini ili ispod površine zavarenog spoja pred kraj hlađenja mogu se pojaviti tople pukotine. Pothlađivanje taline, stezanje kristala dendrita te popunjavanje šupljina nisko viskoznom talinom uzrokuje stvaranje toplih pukotina. U eutekticima (nisko taljive faze) prilikom tog procesa dolazi do odvajanja, to jest stvaraju se pukotine, u zadnjoj fazi kristalizacije [27]. U suštini svi dupleks čelici solidificiraju kao ferit i samim time su osjetljiviji na tople pukotine nego austenitne legure koje solidificiraju kao mješavina austenita i ferita [27]. Sve u svemu dupleks nehrđajući čelici pokazuju zadovoljavajuću otpornost na tople i hladne pukotine.

Ipak, hladne pukotine se mogu pojaviti ukoliko se jave znatne količine vodika te ukoliko dolazi do povećanog naprezanja. Ove pukotine je najsigurnije izbjegavati kontrolom udjela feritne faze u mikrostrukturi jer povećana količina austenita onemogućava difundiranje vodika unutar mikrostrukture. Krom i molibden pri odgovarajućoj temperaturi precipitiraju u strukturi. Temperatura koja im pogoduje, viša je od 280 °C stoga je upotreba dupleks čelika ograničena na tu temperaturu.

Postupci zavarivanja ne bi smjeli imati utjecaja na očvrsnuće osnovnog metala, ali su metal zavara i zona utjecaja topline izloženi stvaranju intermetalnih spojeva [27].

Sljedeće prikazana tehnologija zavarivanja uspješno je primijenjena za zavarivanje dupleks nehrđajućih čelika legiranih dušikom [28]. Za dodatni materijal prilikom zavarivanja potrebno je odabrati metal koji je legiran s dušikom i ima veći sadržaj nikla. Vrijeme hlađenja prilagođava se debljini materijala, što je on deblji, potreban je veći udio topline. Prelazak s temperature od 1200°C na 800 °C mora biti postepen. Ukoliko se zavaruje bez dodatnog materijala, nastaje većinski feritna struktura, stoga je potrebno izbjegavati takav način zavarivanja. U zoni utjecaja topline poželjna je zrnata mikrostruktura i izbalansiran omjer austenita i ferita za postizanje visoke žilavosti i korozijske postojanosti. S obzirom na to da vodik uzrokuje hladne pukotine, ne smije se dodavati zaštitnom plinu, a obložene elektrode se predgrijavaju u svrhu smanjenja njegovog utjecaja.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada proveden je u kemijskom laboratoriju Brodosplit d.d. u Splitu. U eksperimentalnom dijelu bilo je potrebno odrediti pojavu jamičaste korozije na zavarenom dupleks nehrđajućem čeliku. Uzorci su zavareni u proizvodnom procesu Brodosplit d.d. te im je određen sadržaj delta ferita. Nakon togu su pripremljeni i uronjeni u kiselinu koja imitira morsku atmosferu. Određeno vrijeme držani su u kiselini te je na kraju izvršeno mjerenje i utvrđivanje postojanja jamičaste korozije.

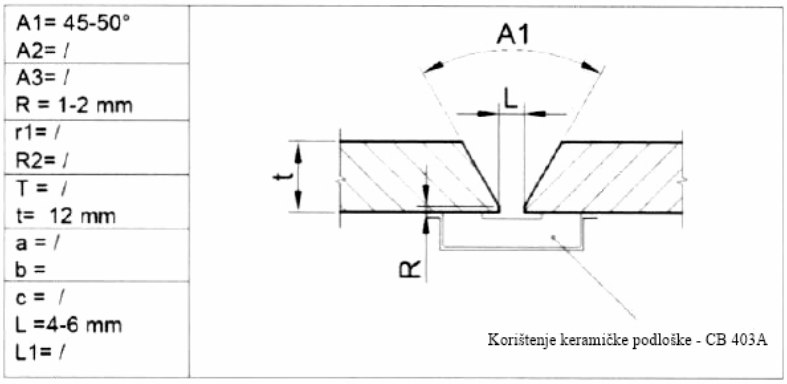
5.1. Zavarivanje uzoraka

Kao osnovni materijal za izradu uzoraka odabran je dupleks nehrđajući čelik 2205 (S31803). Njegov kemijski sastav prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Kemijski sastav dupleks 2205 nehrđajućeg čelika [29]

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
2205 (S31803)	0.03 max	2.0 max	1.0 max	0.03 max	0.02 max	min: 21.0 max: 23.0	min: 2.5 max: 3.5	min: 4.5 max: 6.5	min: 0.08 max: 0.20

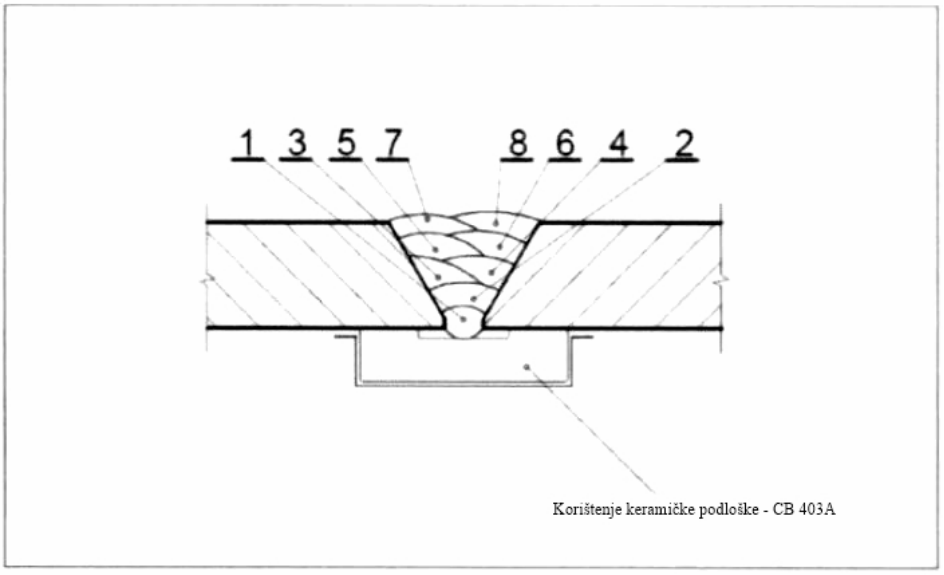
Debljina lima iz kojeg su izrađeni uzorci iznosi 12 mm. Zavarivanje je izvedeno MAG postupkom sa praškom punjenom žicom prema normi EN ISO 4063 proces 136. Promjer žice je 1,2 mm, a protok plina 18 l/min. Oblik zavara je sučeoni „V“, a položaj položeni. Kao zaštitni plin korišten je argon + 18 % CO_2.



Slika 22. Skica zavara sa pripadajućim kotama [30]

Zbog kvalitetnijeg zavarivanja korijena korištena je keramička podloška. Njenom upotrebom korijen se može zavariti jačom strujom zavarivanja što osigurava veću kvalitetu zavara. Radni komad nije potrebno okretati kako bi se korijen zavario s druge strane. Također, zazor između limova može biti veći od propisanog.

Uzorci su zavareni iz osam prolaza što je i prikazano na slici 23.



Slika 23. Zone zavarenog spoja [30]

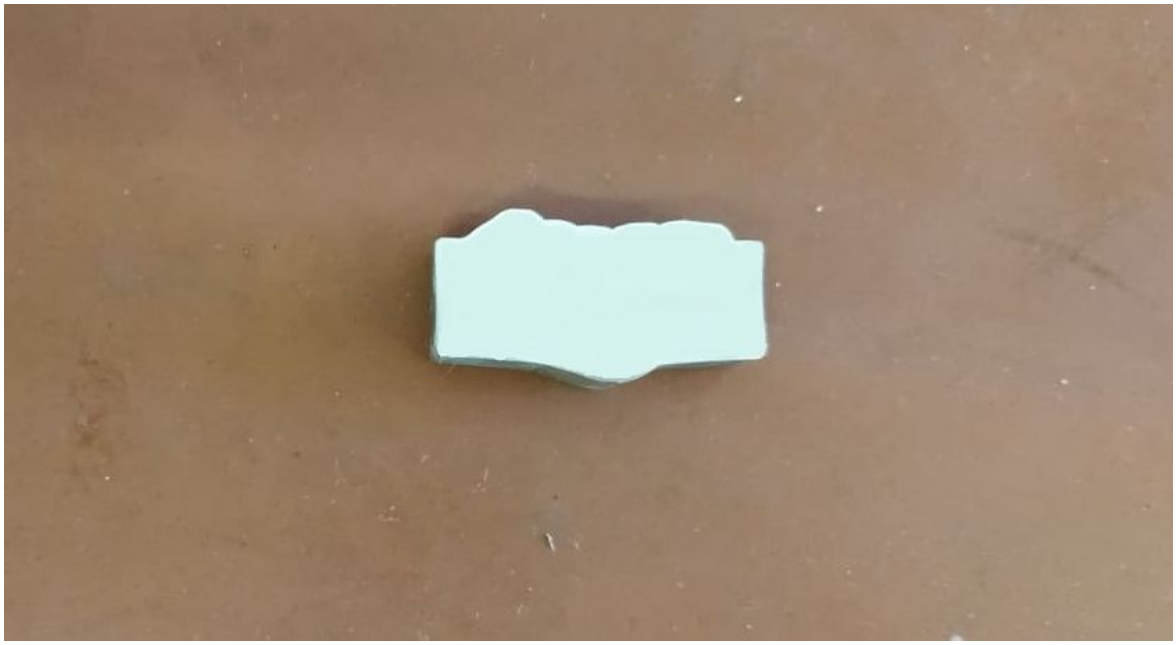
5.2. Priprema uzoraka

Nakon zavarivanja, a prije daljnjih ispitivanja, površinu uzoraka je potrebno očistiti od srhova te eventualne masnoće, prašine ili ostalih nečistoća. Čišćenje se vrši običnom pamučnom tkaninom, a nakon toga se pristupa mehaničkoj obradi kako bi se dobila ravna glatka ploha na kojoj će biti moguće očitati sve eventualne jamice nastale jamičastom korozijom. Osim nadvišenja zavara, mehaničkom obradom se uklanjaju i obojenosti zavara i zavarenog područja. Za mehaničku obradu korištena je brusilica s kružnom brusnom pločom kako je prikazano na slici 24.



Slika 24. Brušenje uzorka na brusilici s kružnom brusnom pločom [30]

Uzorci se ne smiju pregrijati pa se za hlađenje upotrijebila voda. Brušenje uzoraka u početnoj fazi vršeno je s grubim brusnim papirom granulacije P60. Nakon toga korišten je sve finiji brusni papir da bi u završnoj fazi bio korišten fini brusni papir granulacije P1500. Nakon što su otklonjene sve neravnine na uzorcima, može se pristupiti daljnjem ispitivanju.

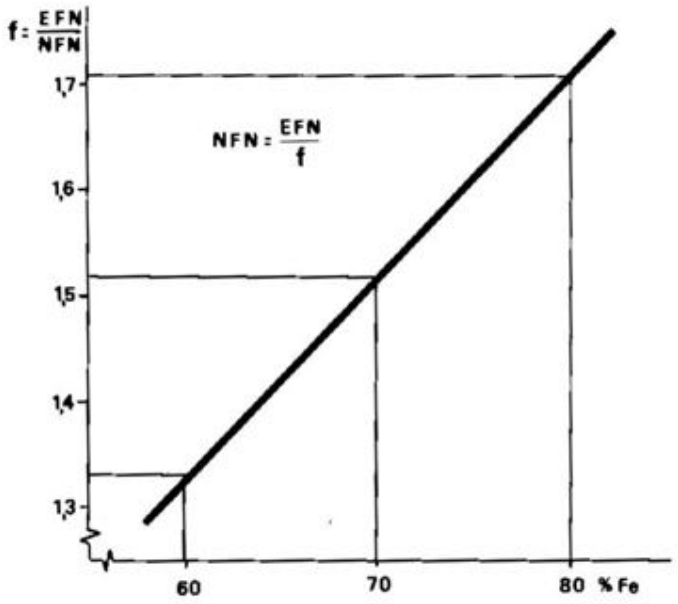


Slika 25. Izbrušeni uzorak pripremljen za daljnja ispitivanja [30]

5.3. Određivanje delta ferita u zavarenom uzorku

Kako je i ranije u radu opisano, kod zavarivanja dupleks čelika treba paziti da se ne naruši dvofazna mikrostruktura. Kako dupleks čelik ima dvofaznu mikrostrukturu, treba održati ravnotežu feritne i austenitne faze. Prilikom unosa velike topline pri zavarivanju, u zoni utjecaja topline se mikrostruktura potpuno pretvara u feritnu, a pri hlađenju dolazi do fazne promjene te nastaje austenitna faza. Ukoliko se zavarivanje loše izvrši te u materijalu ostane veliki udio ferita, dolazi do narušavanja žilavosti i korozijske postojanosti čime dupleks nehrđajući čelik gubi svoja primarna svojstva. Zbog svega toga nužno je, nakon zavarivanja, odrediti sadržaj ferita u materijalu. Feritni sadržaj u materijalu zavarenih spojeva izrađenih od dupleks čelika, treba biti od 30-35 % do 60-65%. Raspon može biti malo širi ili uži, ali nikad izvan granice raspona od 20 do 70% (feritni broj od FN 30 do FN 100).

Feritni broj (FN) je međunarodno prihvaćena oznaka sadržaja delta-ferita u metalu zavara kod nehrđajućeg čelika. Ukoliko se feritni broj podijeli s f-faktorom dobije se procijenjeni sadržaj ferita (% ferita = FN / f). Ovaj broj pokazuje koliko je metal zavara otporan na djelovanje vrućih pukotina. Na faktor f utječe količina željeza u metalu zavara što se vidi na slici 26.



Slika 26. Faktor *f* ovisan o postotku željeza u metalu zavara [30]

Mjerna površina mora biti svijetla, glatka i dovoljno ravna da osigura adekvatno spajanje testne sonde. U tom smislu, površina zavara treba biti glatka, a to se postiglo četkanjem. Tijekom četkanja ne smije doći do nikakvih nepredviđenih mikrostrukturnih promjena (npr. stvaranje ili deformacija martenzita) ili stvaranja pobojanosti. Duljina mjerne površine treba biti 40 mm s minimalnom širinom 5 mm. Na mjernoj površini ne smije biti početaka ni krajeva zavarivačkog luka (zavarivačke gusjenice) i mora biti bez stranih uključaka, kao što su magnetne čestice, nečistoće ili lubrikanti.

Određivanje sadržaja delta ferita vršilo se s instrumentom FERITSCOPE FMP30.

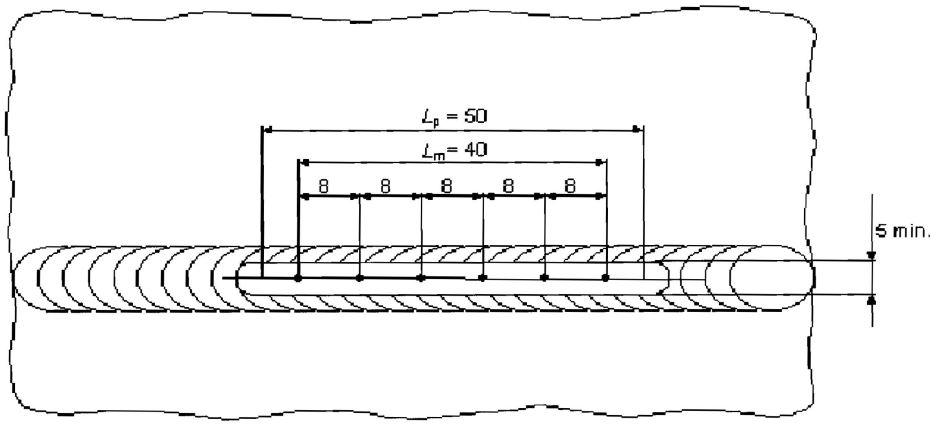
Tehnički podaci:

Model instrumenta	FERITSCOPE® FMP30
Zaslon	Grafički prikaz s pozadinskim osvjetljenjem
Mjerni premazi	Mjerenje sadržaja ferita u varovima i oblogama koje su napravljene od neoksidabilnog ili dupleks čelika
Načini mjerenja	Metoda mjerenja magnetske indukcije
Dopuštena temperatura	+10 °C ... +40 °C

okruženja tijekom rada	
Dopuštena temperatura skladištenja	+ 5 C°... + 60 °C
Dopuštena relativna vlažnost zraka	30 ... 90% (bez kondenziranja)
Napajanje	4 x 1.5 V baterija s oko 50 h života,
Potrošnja struje	0.3 W do 0.5 W s osvjetljenim zaslonom
Konektori	sonda:10-pin round plug; AC adapter:2-pin barrel konektor; Mini USB za povezivanje pisača i PC
Minimalno vrijeme između dva mjerenja	Oko 0.2 sekunde u načinu rada „slobodni hod2
Minimalna udaljenost podizanja između dva mjerenja	min. 25 mm

Prije upotrebe, instrument je kalibriran pomoću sekundarnog standarda u skladu s EN ISO 8249.

Kako ferit nije ravnomjerno raspoređen u materijalu, rezultat dobiven s jednog te istog zavarenog spoja može varirati od jedne do druge mjerne točke. Stoga je mjerenje izvršeno na 6 jednako udaljenih točki raspoređenih po središnjoj crti mjerne površine kako je i prikazano na slici 27.



Slika 27. Mjerna površina sa točkama mjerenja [30]

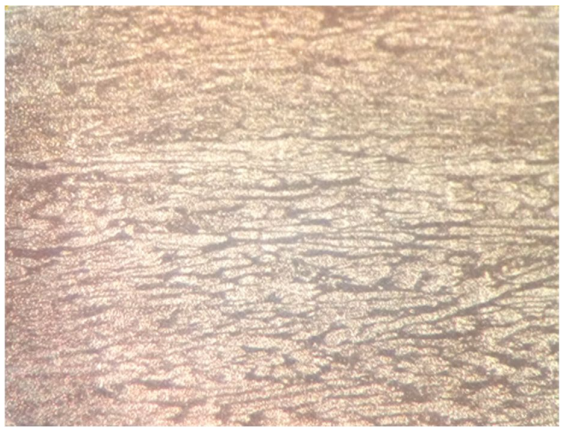
Lp = Ukupna duljina testne površine

Lm = Duljina mjerne površine

Feritni broj je aritmetička sredina 6 pojedinačnih mjerenja, zaokružena na slijedeći veći cijeli broj. Testiranje je vršeno sobnoj temperaturi. Mjerna površina ne smije se izložiti udarcima ni vibracijama tijekom mjerenja.

Sva tri zavarena uzoraka su podvrgnuta određivanju sadržaja ferita te su svi zadovoljili uvjet o minimalnom, odnosno maksimalnom sadržaju. Svim uzorcima je sadržaj ferita bio približno jednak pa su prikazani rezultati za osnovni materijal, zonu utjecaja topline i zavar. Nagrizanje površine izvršeno je otopinom koja je pripravljena otapanjem 5 grama $FeCl_3$ u mješavini 10 ml HCl i 100 ml vode.

Na slici 28. prikazana je mikrostruktura osnovnog materijala uvećanog 200 puta.

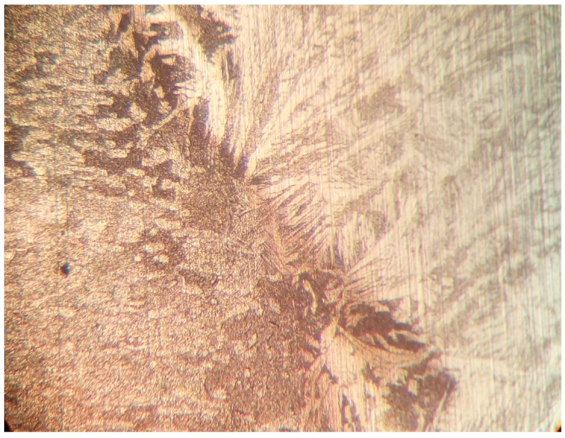


Slika 28. Mikrostruktura osnovnog materijala [30]

Na slici je jasno vidljiva dvofazna mikrostruktura nehrđajućeg dupleks čelika i to u podjednakim fazama. Mjerenjem je ustanovljena srednja vrijednost ferita na lijevoj strani zavara od 53,8 %, a na desnoj strani zavara od 53,1 %. Vrijednosti su svakako zadovoljavajuće s obzirom na to da je optimalni traženi raspon feritne faze od 35 % do 60 %.

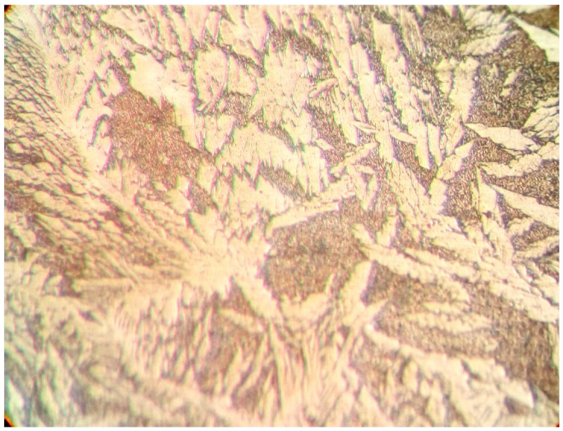
Na slici 29 prikazana je mikrostruktura materijala u zoni utjecaja topline uz povećanje od 200 puta. Za razliku od mikrostrukture u osnovnom materijalu, ovdje faze nisu jasno i

ravnomjerno raspoređene. Vidljiv je utjecaj topline na strukturu materijala nakon koje je došlo do većih grupiranja faza, a samim tim i porasta veličine zrna. Mikrostruktura nije homogena kao kod osnovnog materijala pa je jasno da su u ovoj zoni smanjena mehanička svojstva materijala kao i korozijska postojanost. Vidljiva je linija koja razgraničava zonu utjecaja topline od osnovnog materijala. S obzirom na to da dupleks čelici, a posebno austenitna faza, slabo provode toplinu ta linija je jako izražena. Izmjerene vrijednosti ferita u zoni utjecaja topline iznose 46,7 % sa lijeve te 45,8 % sa desne strane zavara. Vrijednosti su, kao i kod osnovnog materijala, u optimalnom rasponu.



Slika 29. Mikrostruktura u zoni utjecaja topline [30]

Slika 30 prikazuje mikrostrukturu zavara materijala uvećanu 200 puta na kojoj je jasna razlika u odnosu na osnovni materijal. Vidljiv je porast zrna te malo manji udio feritne faze što je i mjerenje pokazalo. Srednja vrijednost ferita iznosi 40,9 % što je i dalje jako zadovoljavajuće te se izmjerena vrijednost ferita u zavarenom području također nalazi u optimalnom rasponu. I u zavarenom području, kao i u zoni utjecaja topline, uz porast zrna vežu se lošija mehanička svojstva kao i slabija korozijska postojanost.



Slika 30. Mikrostruktura zavara dupleks čelika [30]

Na sva tri područja u materijalu svih uzoraka su provedena mjerenja feritne faze te je ustanovljena optimalna vrijednost ferita u svakom području. Mjerenje je vršeno šest puta u svakoj zoni te je uzeta srednja vrijednost kako bi se dobili što relevantniji podaci. U osnovnom materijalu te u zoni utjecaja topline mjerenje se vršilo sa obje strane zavara kako bi bili sigurni da je sadržaj ferita zadovoljavajući po cijeloj površini uzorka. U obje zone je sadržaj ferita bio podjednak na svakoj strani iako je u prikazanom primjeru na lijevoj strani u oba slučaja zabilježen nešto veći sadržaj ferita. To bi značilo da je na lijevoj strani zavara bilo nešto više zagrijavanja pa se feritna faza većim dijelom pretvorila u austenitnu fazu. Kako povećani sadržaj ferita rezultira smanjenom korozijskom postojanošću i smanjenom žilavošću, bolje je da u zoni utjecaja topline te u zavarenom području sadržaj ferita bude nešto niži.

5.4. Nagrizanje uzoraka u imitiranoj morskoj atmosferi

Nakon zavarivanja uzoraka, mehaničke obrade te mjerenja feritne faze, uzorci su podvrgnuti nagrizanju površine otopinom koja imitira morsku atmosferu. Korištena je otopina željezovog (III) klorida.

Pripravljena je otopina 5 g $FeCl_3$ u 10 ml HCl i 100 ml H_2O. Uzorak je stavljen u kemijsku čašu s navedenom otopinom.

Cilj je bio podvrgnuti uzorak djelovanju imitirane morske atmosfere na tri različite temperature. Ispitivanje je provedeno na temperaturi od 25 °C, 30 °C i 40 °C u vremenu od 72 sata. Vrijeme držanja uzoraka od 72 sata u otopini željezovog (III) klorida određeno je prema normi ASTM G 48.

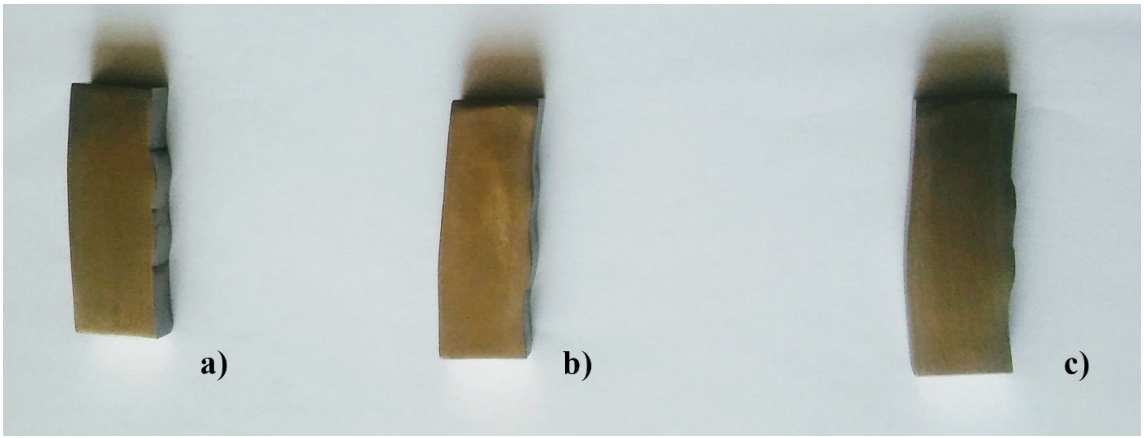
Za postizanje i održavanje željene temperature korištena je magnetska miješalica s keramičkom pločom s grijanjem na kojoj je držana posuda s uzorkom i otopinom što je vidljivo na slici 31. Radi se o magnetskoj miješalici IKA C-MAG HS 7.



Slika 31. Magnetska miješalica s grijaćom pločom te posuda s otopinom i uzorkom u njoj [30]

Svaki od uzoraka zasebno je izložen nagrizanju na određenoj temperaturi u navedenoj otopini. Prvi uzorak je držan 72 sata na temperaturi od 25 °C, nakon toga je drugi uzorak u jednakoj

otopini jednako vrijeme podvrgnut nagrizanju na temperaturi od 30 °C. Treći uzorak je, također, u jednakim uvjetima držan na temperaturi od 40 °C.



Slika 32. Izgled uzoraka nakon nagrizanja površine sa željezovim (III) kloridom na temperaturi: a) 25 °C, b) 30 °C, c) 40 °C [30]

5.5. Određivanje pojave kritične temperature rupičaste korozije

Dupleks nehrđajući čelici imaju dobru postojanost prema rupičastoj (jamičastoj) koroziji zbog niskog sadržaja ugljika, a visokog sadržaja kroma, molibdena, volframa i dušika. Mikrostruktura također utječe na korozijsku postojanost, a dvofazna sitnozrnata austenitno feritna struktura ima dobru postojanost prema jamičastoj koroziji. Problem, međutim, nastaje prilikom zavarivanja dupleks čelika, a zavarivanje je jedan od najčešćih načina spajanja čelika općenito. U ranijem dijelu rada vidljive su mikrostrukture dupleks čelika nakon zavarivanja uvećane 200 puta. Jasno se vidjela razlika između osnovnog materijala koji nije bio pod utjecajem povišene temperature i zone utjecaja topline. U zoni utjecaja topline i zavaru jasno se vidi negativan utjecaj temperature koji za posljedicu ima grubozrnatu strukturu. Takva struktura znatno narušava korozijsku postojanost dupleks čelika na jamičastu koroziju. Uz sve navedeno, očekivano je da se jamičasta korozija prvo pojavi na mjestima u zoni utjecaja topline, odnosno u grubozrnatoj mikrostrukturi. Određivanje pojave kritične temperature na jamičastu koroziju započeto je s uzorkom koji je tretiran na temperaturi od 25 °C. Ispitivanje pojave jamičaste korozije provedeno je pomoću uređaja MarSurf PS1 njemačke tvrtke Mahr.

Ovaj uređaj osigurava jednostavno mjerenje površinske hrapavosti. Njegova izuzetna fleksibilnost omogućava provođenje mjerenja u svim mogućim položajima. MarSurf PS1 ima mjernu konzolu koja je njegova standardna oprema kao i integrirani kalibracijski etalon. Mjerna igla promjera 2 μm izrađena je od dijamanta i mjernu površinu pritišće silom od 0,7 mN. Mjerenje hrapavosti površine izražava se parametrima Ra, Rz ili Tp. Oni se dobivaju mjerenjem profila od udoline do njegovog vrha uz kombinaciju s ocjenom učestalosti vrhova u određenom području. Ra je parametar hrapavosti. Dobiva se izračunavanjem aritmetičke sredine visina profila neravnina (njihovih apsolutnih vrijednosti) na mjerenoj udaljenosti.

$$Ra = \frac{1}{l}\int_0^l |y(x)| \qquad (4)$$

Gdje je: R_a [μm] – srednje aritmetičko odstupanje profila

l[μm] – referentna duljina

y(x) – visina profila hrapavosti s obzirom na referentnu crtu

Rz se izračunava zbrajanjem aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti visina najviših vrhova i aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti najvećih dubina u mjerenom području.

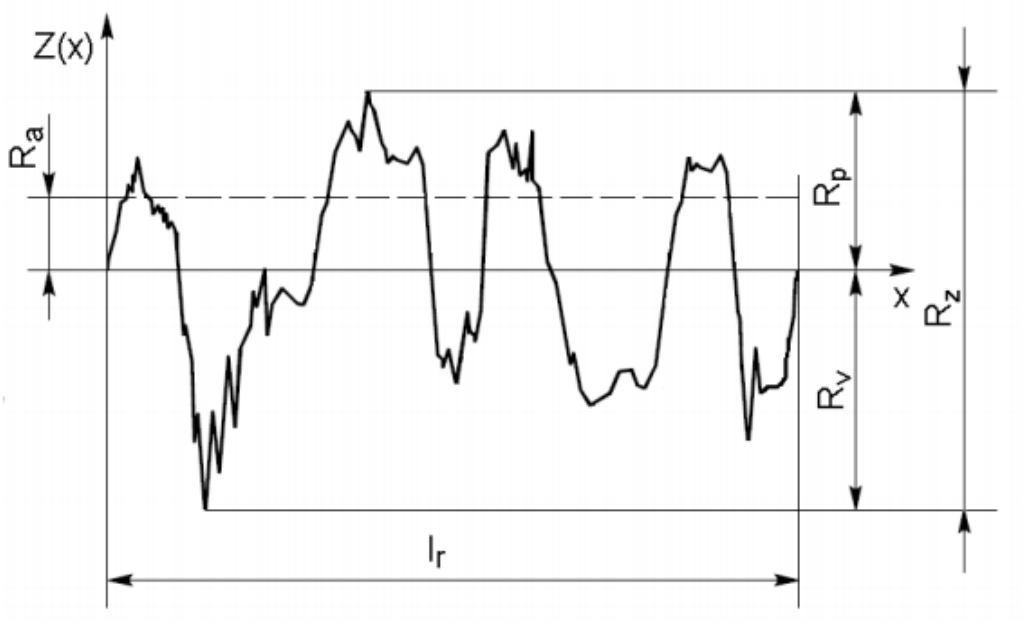
$$Rz = \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}|Rpi| + \sum_{i=1}^{n}|Rvi|\right) \qquad (5)$$

Gdje je: R_z [μm] – prosječna mjerena visina

R_{pi}i [μm] – visina najvišeg vrha

R_{vi} [μm] – najniža udubina

Osnovni parametri hrapavosti površine propisani su normom ISO 4287. Postoji više amplitudnih parametara profila hrapavosti kao što su maksimalna visina profila R_z, srednje aritmetičko odstupanje profila R_a, maksimalna visina profila R_p, maksimalna dubina profila R_v kako je prikazano na slici 33.



Slika 33. Hrapavost obrađene površine sa amplitudnim parametrima [31]

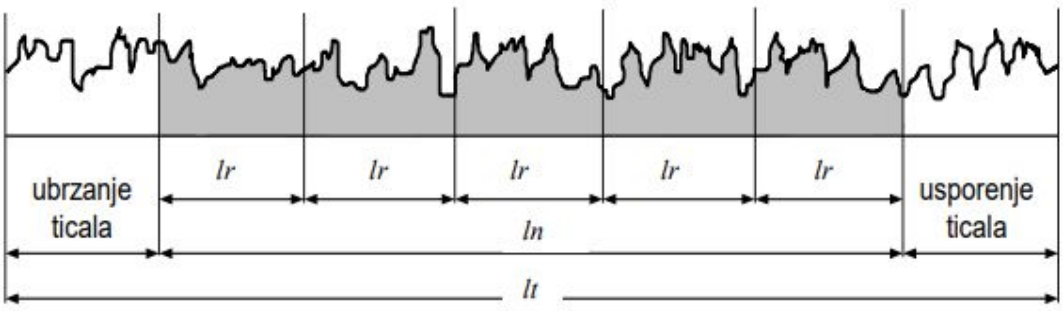
Referentna dužina ili ravnina je odabrana veličina na kojoj se utvrđuje hrapavost površine, pri čemu se ne uzimaju u obzir druge vrste nepravilnosti, kao što su skošenja, udubljenja, odstupanja oblika i druge. Standardom su opisane referentne duljine [32]:

Tablica 5. Standardne referentne dužine [32]

Vrijednost referentnih dužina (mm)					
0.08	0.25	0.80	2.5	8.00	25.00

Referentna duljina korištena u ovom radu iznosi 0,8 mm.

Duljina putanje uključuje početnu duljinu "run up" koja omogućuje nosaču ticala na mjernom uređaju da ubrza do određene konstantne brzine i krajnju duljinu "run out" pri kojoj se ticalo uređaja zaustavlja. Samo dio duljine Lt se mjeri, odnosno koristi za ocjenu i određivanje hrapavosti. Ln se po pravilu uvijek sastoji od više referentnih duljina Lr. [32].

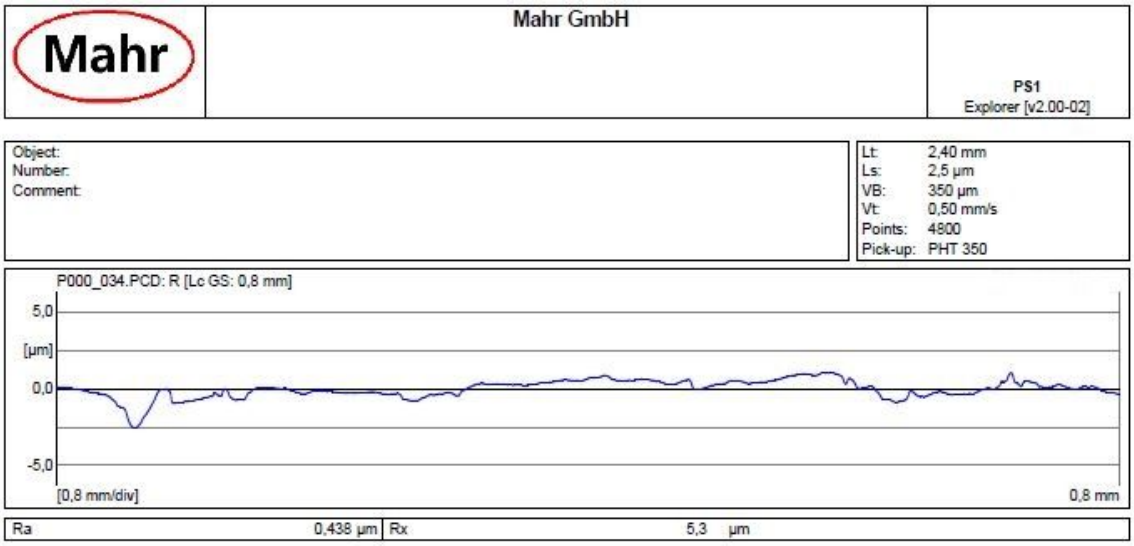


Slika 34. Karakteristične duljine 2D profila hrapavosti [31]

Odabir parametara uređaja vrši se u odnosu na ispitivani uzorak. Što je finija obrada površine to se uzimaju manje granične vrijednosti uređaja. Također, mjerne duljine ovise o samoj duljini ispitivanog uzorka. Za ovo ispitivanje odabrane su granične vrijednosti od 0,8 mm, a duljina mjerenja iznosila je 2,4 mm.

Uređaj postavimo na uzorak te on mjeri hrapavost gibanjem ticala po zadanoj duljini Lt koja u našem slučaju iznosi 2,4 mm. Nakon što uređaj ticalom prođe zadanu duljinu rezultati hrapavosti spremni su za analizu.

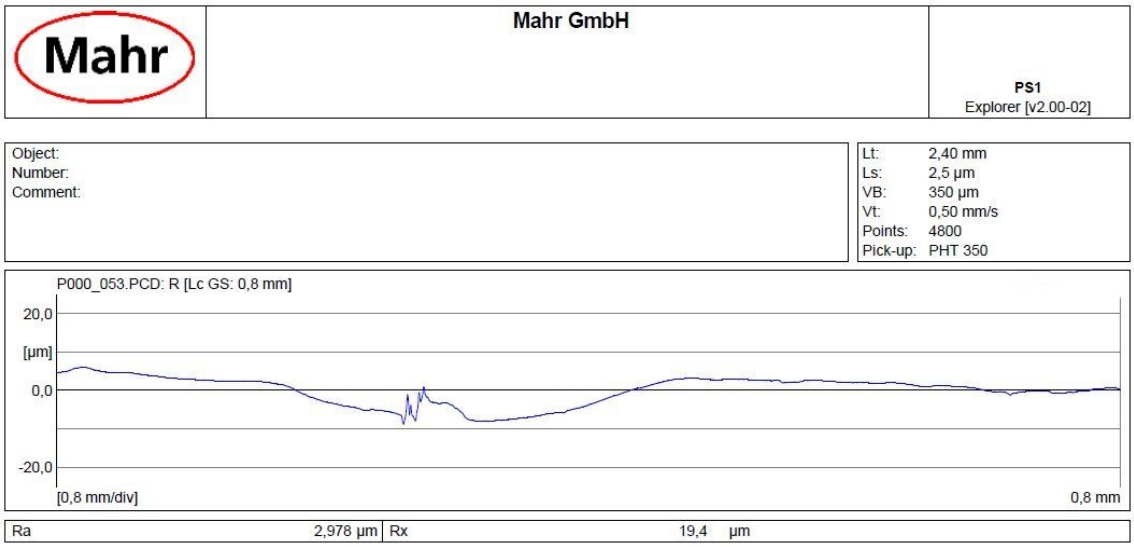
Kako je i ranije u radu navedeno, pojava jamičaste korozije očekuje se u zoni utjecaja topline pa je to područje u posebnoj prismotri. Uzorak prvo pregledamo vizualno, a nakon toga radimo više testiranja u s naglaskom na zonu utjecaja topline. Kako vizualnim pregledom nisu uočene površinske anomalije tako se u rezultatima mjerenja ne očekuje znatan utjecaj jamičaste korozije. Na slici 35. prikazan je graf koji je uređaj očitao nakon mjerenja hrapavosti površine prvog uzorka koji je nagrizan u otopini željezovog (III) klorida kroz vrijeme od 72 sata.



Slika 35. Hrapavost površine uzorka tretiranog u otopini željezovog (III) klorida 72 sata na temperaturi od 25 °C [30]

Uređaj automatski očita aritmetičku sredinu odstupanja profila od srednje linije profila Ra te najveću visinu neravnina unutar referentne duljine Rx. Vrijednost Ra iznosi 0,438 µm, a Rx iznosi 5,3 µm. Ovi rezultati ne predstavljaju opasnost za ispitivane uzorke od jamičaste korozije. Može se reći da je zavareni dupleks nehrđajući čelik 2205 koji je nagrizan u otopini željezovog (III) klorida u trajanju od 72 sata na temperaturi od 25 °C otporan na jamičastu koroziju. Rezultati dobiveni mjerenjem su zadovoljavajući te se slažu sa predviđanjem nakon vizualne kontrole. Temperatura od 25 °C i vrijeme držanja od 72 sata ipak nisu dovoljni za znatnije razvijanje jamičaste korozije

Ispitivanje je nastavljeno na drugom uzorku sa istim parametrima, jedino je temperatura otopine promijenjena. Drugi uzorak je bio u otopini željezovog (III) klorida na 30 °C. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 36.



Slika 36. Hrapavost površine uzorka tretiranog u otopini željezovog (III) klorida 72 sata na temperaturi od 30 °C [30]

Rezultati hrapavosti površine drugog uzorka, držanog u otopini željezovog (III) klorida u trajanju od 72 sata na temperaturi od 30 °C, pokazuju da i dalje nema značajnijeg utjecaja jamičaste korozije. Međutim, vidljiv je veliki skok vrijednosti Rx koja sada iznosi 19,4 µm što je povećanje od preko 3,5 puta. Kako je i bilo očekivano, najveće vrijednosti neravnina pojavile su se u ZUT-u u kojoj je došlo do pogrubljenja zrna nakon unosa topline kao posljedice zavarivanja. Vrijednosti nisu kritične i još uvijek su tolerantne ali kazuju nam da temperatura ima veliki utjecaj na nastajanje jamičaste korozije.

Temperatura trećeg uzorka podignuta je na 40 °C, dok su ostali parametri ostali nepromijenjeni. S obzirom na to da je povećanje od samo 5 °C rezultiralo značajnim skokom vrijednosti najvećih visina neravnina unutar referentne duljine, ovakvim povećanjem temperature očekuje se značajan skok u hrapavosti površine, odnosno značajnije nastajanje jamičaste korozije. Na slici 37 prikazan je graf trećeg uzorka.



Slika 37. Hrapavost površine uzorka tretiranog u otopini željezovog (III) klorida 72 sata na temperaturi od 40 °C [30]

Izmjerene vrijednosti trećeg uzorka nagrizanog željezovim (III) kloridom u trajanju 72 sata na temperaturi od 40 °C kazuju nam da se jamičasta korozija značajnije razvila. Naime, Rx iznosi 28,6 µm što se prema normi ASME G 48 smatra kao pojava jamičaste korozije. Navedena norma je kao graničnu vrijednost postavila 25 µm. Sve ispod te vrijednosti se ne smatra kao nastanak jamičaste korozije, tj. zanemarivo je. Sve iznad vrijednosti od 25 µm zahtjeva povećanu pažnju jer je riječ o nastanku jamičaste korozije. Iz grafa se daju jasno očitati anomalije na površini koja je prije očitavanja bila jako fino mehanički obrađena te neravnina gotovo nije ni bilo. Već prilikom vizualnog pregleda ovog uzorka, nakon što je izvađen iz otopine, bilo je jasno da površina nije ostala glatka te se vidio utjecaj otopine na povišenoj temperaturi što je vidljivo i na slici 38.



Slika 38. Izgled uzorka nakon što je držan u otopini željezovog (III) klorida u trajanju od 72 sata na temperaturi od 40 ºC [30]

Vidljiv je nastanak jamičaste korozije i to točno po rubovima zavara, odnosno u zoni utjecaja topline kako je i bilo predviđeno.

Iz svega navedenoga moguće je izvući zaključak da su dupleks čelici vrlo otporni na pojavu jamičaste korozije čak i nakon zavarivanja. S obzirom na to da je ispitivanje izvršeno u morskim uvjetima, a jamičasta korozija se pojavila tek pri temperaturi od 40 ºC jasno je da postojanost dupleks čelika prema toj koroziji jako zadovoljavajuća. Osobito kad je jasno da je srednja vrijednost temperature mora daleko ispod te razine.

6. ZAKLJUČAK

Ovaj rad se bavi određivanjem kritične temperature na kojoj nastaje jamičasta korozija kod zavarenih dupleks čelika u morskim uvjetima. Cilj rada bio je odrediti temperaturu na kojoj je vidljiv nastanak jamičaste korozije. Prema normi ASME G48 granična vrijednost nastanka ove vrste korozije je 25 μm. Sve ispod navedene vrijednosti ne smatra se jamičastom korozijom što nikako ne znači da se sve niže vrijednosti zanemaruju.

Ova vrsta korozije je vrlo opasna jer se vizualno teško primjećuje, a kad se jako razvije tad većinom bude prekasno za eventualne reparacije. Zato je potrebno pratiti sve promjene u hrapavosti jer su to sve potencijalna mjesta za nastanak jamičaste korozije kojoj treba ozbiljno pristupiti.

Istraživanja su provedena u morskim uvjetima, a s obzirom na to da su prosječne temperature mora ipak daleko ispod 40 °C, može se zaključiti da su zavareni dupleks čelici jako otporni na jamičastu koroziju u takvim uvjetima.

Iz grafova koji su dobiveni pomoću uređaja Marsurf PS1 vidljivo je kako temperatura ima značajan utjecaj na nastanak jamičaste korozije. Kod prvog uzorka, koji je nagrizan otopinom željezovog (III) klorida, na 25 °C hrapavost površine je bila gotovo zanemariva. Povećanjem temperature za samo 5 °C vidljiv je značajan skok u hrapavosti površine, odnosno vidljiva su potencijalna mjesta nastanka jamičaste korozije. Podizanjem temperature na 40 °C vidljiv je nastanak jamičaste korozije, ali su vrijednosti očitanja između 30 °C i 40 °C puno blaže nego vrijednosti između 25 °C i 30 °C.

Prema tome, zanimljivo bi bilo vidjeti rezultate na uzorku nagrizanom na 30 °C u željezovom (III) kloridu, ali puno duže od normom ASME G48, predviđenih 72 sata. Mogla bi se razviti zanimljiva analiza o ovisnosti nastanka jamičaste korozije o vremenu držanja u navedenoj otopini.

Možemo zaključiti da temperatura ima jak utjecaj na nastanak jamičaste korozije u dupleks čelicima te da kritična temperatura pojave jamičaste korozije kod zavarenih dupleks čelika iznosi 40 °C.

7. LITERATURA

[1] . Juraga i V. Šimunović, Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika - primjeri iz prakse, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, 2006.

[2] Filetin, T., Kovačiček F., Indof J., Svojstva i primjena materijala, Zagreb: FSB, 2001.

[3] »https://www.reliance-foundry.com/blog/does-stainless-steel-rust#gref,« [Mrežno].

[4] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I., Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Zagreb: FSB, 2007.

[5] I. Juraga, Zavarivanje visokolegiranih čelika - zbornik radova, Zagreb, 1993.

[6] »https://www.scribd.com/document/372705781/Steel-Metallurgy,« [Mrežno].

[7] »https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf,« [Mrežno].

[8] I. M. Association, Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, 2001.

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

[10] Rede V., Žmak I.:, Analiza osnovne mikrostrukture i mikrostrukturnih promjena u dupleks čeliku, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.

[11] I. M. Association, Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, London, 2014..

[12] »http://www.fsb.hr/korozija/index.php?p=corrosions&zap=na&ID=2,« [Mrežno].

[13] »http://www.j4stainless.com/info.html,« [Mrežno].

[14] Juraga, I., Šimunović, V., Španiček, Đ., Contribution to the study of effects of surface state

of welded joints in stainless steels upon resistance towards pitting corrosion, Metalurgija, vol 46, br. 3, Zagreb: Hrvatsko metalurško društvo, 2007.

[15] https://www.hilti.pt/medias/sys_master/h34/h30/9157274632222/Hilti_Corrosion-, »https://www.hilti.pt/medias/sys_master/h34/h30/9157274632222/Hilti_Corrosion-,« [Mrežno].

[16] »https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf,« [Mrežno].

[17] »http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=pitting_corrosion&cache=cache&media=pitting_corrosion.png,« [Mrežno].

[18] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja, Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, 2006.

[19] »http://www.corrosion-project.info/predavanja/EKM/Predavanje072006.pdf,« [Mrežno].

[20] Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, London: International Molybdenum Association (IMOA), 2014.

[21] D. Seferijan, Metalurgija zavarivanja, Beograd, 1969.

[22] D. Kudumović, Zavarivanje i termička obrada, Tuzla: Fakultet elektrotehnike i mašinstva, 1997.

[23] V. Rede, Utjecaj mikrostrukture zavaradupleks čelika na otpornost prema trošenju, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2004.

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

[25] O. S. AB:, Handbook of Stainless Steel,, Avesta, Sweden: Avesta Research Centre,, 2013.

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

[27] Lipplod, J., C., Kotecki, D., J.:, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, New Jersey, USA, 2005.

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

[29] »https://www.pennstainless.com/resources/product-information/stainless-grades/duplex-grades/duplex-2205-stainless-steel/,« [Mrežno].

[30] Osobni izvor.

[31] »http://quality.unze.ba/zbornici/QUALITY%202019/020-Q19-016.pdf,« [Mrežno].

[32] »http://www.quality.unze.ba/zbornici/QUALITY%202005/053-Q05-047.pdf,« [Mrežno].