

Utjecaj sadržaja vodika na zavarljivost čelika API 5L X80

Tomić, Tanja

Doctoral thesis / Disertacija

2012

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:235:759053>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**

Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Tanja Tomić Kovačević

UTJECAJ SADRŽAJA VODIKA NA ZAVARLJIVOST ČELIKA API 5L X80

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
AND NAVAL ARCHITECTURE

Tanja Tomić Kovačević

INFLUENCE OF HYDROGEN CONTENT ON WELDABILITY OF API 5L X80 STEEL

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2012.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Tanja Tomić Kovačević

UTJECAJ SADRŽAJA VODIKA NA ZAVARLJIVOST ČELIKA API 5L X80

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Slobodan Kralj

Zagreb, 2012.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
AND NAVAL ARCHITECTURE

Tanja Tomić Kovačević

INFLUENCE OF HYDROGEN CONTENT ON WELDABILITY OF API 5L X80 STEEL

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. dr. sc. Slobodan Kralj

Zagreb, 2012.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	621.791:669.14:621.64
Ključne riječi:	Zavarljivost, vodik, visokočvrsti čelik, hladne pukotine
Znanstveno područje:	TEHNIČKE ZNANOSTI
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof.dr.sc. Slobodan Kralj
Broj stranica:	217
Broj slika:	112
Broj tablica:	28
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	105
Datum obrane	2012
Povjerenstvo:	Prof.dr.sc. Zoran Kožuh, predsjednik Prof.dr.sc. Slobodan Kralj, mentor Prof.dr.sc. Tomislav Filetin Prof.dr.sc. Nikola Šakić Prof.dr.sc. Jadranka Malina
Institucija na kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje

*Ferdinandu i
roditeljima*

ZAHVALA

Posebno se zahvaljujem mentoru prof. dr.sc. Slobodanu Kralju na korisnim savjetima, pruženoj podršci i primjedbama tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se članovima Povjerenstva na velikom strpljenju pri čitanju i recenziji rada, te vrlo korisnim primjedbama koji su ovaj rad učinili boljim.

Zahvaljujem se prof.dr.sc. Zoranu Kožuhu na svima savjetima, kritikama i primjedbama koje su oblikovale ovaj rad.

Kolegi doc.dr.sc. Ivici Garašiću zahvaljujem na svim stručnim savjetima, dobrim smjernicama i na nesebičnom znanju i velikoj pomoći tijekom cijele izrade ovog rada.

Veliko hvala kolegama Zdenku Batiniću, Krešimiru Sukobljeviću i Mati Šokičiću na pomoći oko izrade kompletnog eksperimentalnog dijela rada, na svim savjetima, razgovorima i podršci.

Hvala mr.sc. Šimunu Andriću na pomoći oko uređivanja teksta i svim savjetima.

Prof.dr.sc. Ivanu Juragi zahvaljujem na svakoj podršci i savjetima koji su mi bili od velike pomoći.

Zahvaljujem i prof.dr.sc. Nikoli Šakiću i dr.sc. Hrvoju Cajneru na velikoj pomoći prilikom planiranja pokusa i obrade rezultata.

Također bi se htjela zahvaliti g. Goranu Vručiniću na stručnim i korisnim savjetima.

Prof. dr.sc. Zdravku Schaperlu i doc.dr.sc. Suzani Jakovljević zahvaljujem se na pomoći oko analize materijala na SEM mikroskopu i na svim savjetima.

Prof.dr.sc. Lidiji Ćurković i gospođi Ani Belizmanović zahvaljujem se na mjerenju kemijskog sastava uzoraka i na svim korisnim savjetima i pomoći.

Hvala kolegi dr.sc. Zlatko Glogoviću koji mi je pomogao svojim savjetima i detaljnim recenzijama prilikom pisanja prijave i konačne obrane teme, te na svakoj daljnjoj pomoći sve do završnog dijela rada.

Hvala g. Davoru Kolednjaku koji mi je ustupio dio ploča osnovnog materijala API 5L X80.

Kolegi g. Ivanu Vovku zahvaljujem se na velikoj pomoći kod pripreme uzoraka za mikroskopsku analizu.

Hvala gđi. Miri Škugor na svakoj podršci i svim savjetima, te razgovorima koji su mi olakšali put pri izradi rada.

Zahvaljujem se svim kolegicama i kolegama s Katedre za zavarene konstrukcije koji su pomogli i olakšali izradu rada nesebičnim preuzimanjem dijela mojih svakodnevnih radnih obaveza na sebe.

Zahvaljujem se kolegama i kolegicama sa sljedećih katedri na svakoj pomoći koju su mi pružili: Katedra za alatne strojeve, Katedra za materijale i tribologiju, Katedra za zaštitu materijala.

Također se zahvaljujem Hrvatskom društvu za tehniku zavarivanja na svim materijalima i pomoći.

Htjela bi se zahvaliti i gosp. Andreasu Erlachu na kontaktima potrebnim za nabavku dodatnog materijala.

Veliko hvala sljedećim tvrtkama na financijskoj i logističkoj podršci: Böhler Schweisstechnik Austria GmbH, Drahtzug Stein wire & welding GmbH & Co., Montmontaža N.E.P. d.o.o., Transporti Tomislav Sajko d.o.o..

Hvala svim mojim dragim prijateljicama i prijateljima koji su me podržavali i oprostili mi izostanke sa svih druženja.

Od srca se zahvaljujem mami i tati koji su mi uvijek bili najveća podrška, koji su imali ogromno razumijevanje i strpljenje, koji su mi najviše pomogli da sve izbalansiram i bez kojih ovo sve ne bi bilo moguće. I još jedno posebno i ogromno hvala mojoj mami koja mi je omogućila bezbrižan rad preuzimanjem, ne tako lakih, obaveza čuvanja Ferdinanda.

Hvala Daliboru za podršku, strpljenje i razumijevanje.

A najveće hvala mojem sinu Ferdinandu na snazi i motivaciji.

SADRŽAJ

PREDGOVOR	I
SAŽETAK	III
SUMMARY	IV
KLJUČNE RIJEČI	V
KEY WORDS	V
POPIS OZNAKA	VI
POPIS SLIKA	XII
POPIS TABLICA	XVII

1. UVOD	1
1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja	1
1.2. Hipoteza rada	4
1.3. Sustav i organizacija istraživanja	4
2. PREGLED I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	7
2.1. Terminologija i mehanizmi djelovanja vodika	7
2.2. Rastvorljivost vodika	11
2.3. Kratak osvrt na teorije vezana uz mehanizme vodika	12
2.3.1. Teorija porasta tlaka	13
2.3.2. Teorija dekohezije (HEDE model)	14
2.3.3. Adsorpcijska teorija	16
2.3.4. Teorija interakcija dislokacija	17
2.3.5. Teorija stvaranja hidrida	19
2.3.6. Teorija zamki	21
2.4. Izvori vodika	26
2.5. Ulazak vodika u metal	30
2.5.1. Ulazak vodika iz plinske faze	30
2.5.2. Ulazak vodika iz tekuće faze	31
2.5.3. Lokalitet vodika u čelicima	32
2.5.4. Raspodjela vodika u zavarenim spojevima	33

2.6. Vodikova krhkost i utjecaj vodika na mehanička svojstva materijala	33
2.7. Hladne pukotine	36
2.8. Ostali mehanizmi degradacije čelika uslijed vodika	40
2.9. Metode mjerenja difundiranog vodika	43
2.10. Proizvodnja TMCP čelika i primjena	47
2.11. Utjecaj vodika na svojstva visokočvrstih čelika API 5L X80	50
2.12. Utjecaj mikrostrukture na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama	54
2.13. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva visokočvrstih čelika	57
2.14. Utjecaj naprezanja na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama	58
2.15. Utjecaj sadržaja vodika na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama	60
2.16. Utjecaja parametara i temperature predgrijavanja na sadržaj difundiranog vodika	61
2.17. Ispitivanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama	66
2.17.1. Zavarljivost materijala i hladne pukotine	66
2.17.2. Pregled metoda ispitivanja sklonosti visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama	69
2.18. Analiza dosadašnjih istraživanja	74
3. EKSPERIMENTALNI RAD	77
3.1. Opis eksperimenta	77
3.2. Oprema za zavarivanje	79
3.3. Dodatni materijal za zavarivanje	80
3.4. Zaštitni plin	82
3.5. Predgrijavanje uzoraka	83
3.6. Utvrđivanje količine difundiranog vodika Glicerinskom metodom	84
3.7. Ispitivanje zavarljivosti Implant testom	89
3.8. Oblikovanje eksperimenta i plan pokusa	93
3.9. Parametri zavarivanja	97
3.10. Osnovni materijal	98
3.11. Obrada i analiza podataka	100

4. REZULTATI, ANALIZA I RASPRAVA	102
4.1. Rezultati određivanja količine difundiranog vodika H_D	102
4.2. Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za rutilnu žicu RP	104
4.3. Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za bazičnu žicu BP	111
4.4. Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za rutilnu žicu MP	117
4.5. Određivanje kritičnog Implant naprezanja R_{IK}	123
4.6. Karakterizacija materijala	132
4.6.1. Priprema uzoraka za makroanalizu	132
4.6.2. Mjerenje tvrdoće prema HV10	146
4.7. Statistička analiza i izrada matematičkog modela	151
4.7.1. Matematički model za zavarivanje praškom punjenom žicom – rutilna A	151
4.7.2. Matematički model za zavarivanje praškom punjenom žicom – bazična A	159
4.7.3. Matematički model za zavarivanje praškom punjenom žicom – rutilna B	163
4.8. Metalografska analiza	170
4.8.1. Analiza uzoraka na SEM uređaju	170
4.8.2. Analiza uzoraka na optičkom mikroskopu	190
4.8.3. Analiza površine loma	196
5. ZAKLJUČAK	201
6. LITERATURA	207
KRATKI ŽIVOTOPIS	216
SHORT BIOGRAPHY	217

PREDGOVOR

Vodik i mehanizmi degradacije uzrokovani vodikom predmet su mnogih istraživanja danas. S obzirom da do danas nije ustanovljen unificirani model difuzije vodika, razvoj novih materijala i tehnologija proizvodnje materijala zahtjeva istraživanja vezana za štetno djelovanje vodika na degradaciju materijala.

S aspekta zavarivanja takav je pristup vrlo bitan zbog utjecaja dodatnog materijala. Ostvareni zavareni spoj mora zadovoljiti određene kriterije važne za integritet konstrukcije u cijelom eksploatacijskom vijeku. Greške zavarenog spoja u obliku pukotina, kao posljedica zavarivanja, u materijalu nisu dozvoljene. Pukotine raščlanjene na tople i hladne pukotine predstavljaju vrlo velike probleme u izgradnji čeličnih konstrukcija. Od velike je važnosti poznavanje uvjeta rada i okoline, te odabir osnovnog i dodatnog materijala, postupka i tehnologije zavarivanja za trajnost i funkcionalnost konstrukcije.

Hladne pukotine posljedica su djelovanja određene koncentracije difundiranog vodika, mikrostrukture, naprezanja, temperature i vremena. Od spomenutih utjecajnih faktora, najopasnije je vrijeme zbog toga što se hladne pukotine mogu pojaviti nekoliko sati, dana, a u nekim slučajevima i tjedana nakon zavarivanja. Hladne pukotine pojavljuju se pri nižim temperaturama, u literaturi se navodi ispod 300 °C, i s obzirom na moguću brzu propagaciju, nepoželjne su greške.

Razvoj modernih materijala uslijed poboljšavanja tehnologija proizvodnje, poput kontroliranih termo mehaničkih procesa valjanja, sa smanjenim udjelom ugljika i legirnih elemenata, omogućuje implementaciju zavarenih čeličnih konstrukcija koje su manje osjetljive na pojavu hladnih pukotina u zoni utjecaja topline. Međutim, s obzirom da u konvencionalnim postupcima zavarivanja u ostvarivanju zavarenog spoja sudjeluje i dodatni materijal u obliku elektrode ili žice, te žica punjenih praškom, osjetljivost čelika prema hladnim pukotinama pomaknula se u područje metala zavora. Mikrostrukturu područja metala zavora vrlo je teško kontrolirati, zbog čega je vrlo teško kontrolirati i pojavu hladnih pukotina. Veliku ulogu u smanjenju osjetljivosti čelika prema hladnim pukotinama u metalu zavora ima razvoj dodatnih materijala.

Svrha ovog istraživanja je određivanje uvjeta nastanka hladnih pukotina utvrđivanjem kritične koncentracije difundiranog vodika i kritičnog Implant naprezanja kod zavarivanja praškom punjenim žicama, te definiranje optimalnih uvjeta rada kod kojih neće doći do pojave hladnih pukotina.

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je zavarljivost čelika gradacije API 5L X80. Čelik je bio isporučen u obliku ploče, proizveden je kontroliranim termo-mehaničkim postupkom valjanja (TMCP Thermo Mechanical Controlled Process). Za tehnologiju zavarivanja odabrano je zavarivanje praškom punjenom žicom (FCAW – Flux Cored Arc Welding) s tri različite praškom punjene žice. Prašak u žicama bio je rutilnog i bazičnog karaktera i žice su dobavljene od 2 različita proizvođača (A i B).

Prema odabranom planu pokusa utvrđeno je 14 stanja pokusa, od čega je 6 ponavljanja u centru. Kao utjecajne nezavisne varijable odabrani su: unos topline (E , kJ/cm) i temperatura predgrijavanja (T_p , °C). Cilj je bio utvrditi njihovo djelovanje na količinu difundiranog vodika u materijalu odabranim postupkom zavarivanja i kritično Implant naprezanje u jednakim uvjetima zavarivanja.

Eksperimentalni dio proveden je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, u Laboratoriju za zavarivanje. Za potrebe istraživanja izrađene su epruvete za mjerenje količine difundiranog vodika i za Implant ispitivanje. Epruvete za Implant ispitivanje korištene su nakon utvrđivanja kritičnog Implant naprezanja (R_{IK}) za makro i mikroanalizu, za mjerenje tvrdoće HV10, za analizu na SEM uređaju i za EDS analizu.

Dobiveni rezultati podvrgnuti su detaljnoj analizi i statističkoj obradi koja je utvrdila predviđanje djelovanja pojedinih nezavisnih varijabli te je izrađen matematički model za predviđanje količine difundiranog vodika i kritičnog Implant naprezanja.

Na osnovi svih eksperimentalnih podataka utvrđena je kritična količina difundiranog vodika u ml H_2 / 100 g zavara, te optimalni parametri zavarivanja kod kojih je manja vjerojatnost nastanka hladnih pukotina kao posljedica djelovanja vodika.

SUMMARY

This paper reflects on the weldability of steel API 5L X80. The steel was delivered in a plate form, and was produced by the TMCP (Thermo Mechanical Controlled Process). FCAW (Flux Cored Arc Welding) was applied as a welding technology using three different filled wires. The flux in the wires was of rutile and basic character and the wires were delivered by two different manufacturers (A and B).

According to the DOE (Design of Experiments) there were 14 different experimental states, by which 6 of them were in the center. Heat input (E , kJ/cm) and preheat temperature (T_p , °C) were chosen as independent variables. The goal was to determine how each of the chosen variables affects the content of the diffusible hydrogen in the material after welding and the critical Implant stress through all experimental states.

The experimental work was carried out at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb, in the Laboratory of Welded Structures. Test pieces were made for experimental purposes to investigate the content of diffusible hydrogen and Implant test. Of all test pieces used for Implant tests, the ones that were declared as critical Implant stresses were used for macro and microanalysis, for hardness measurements (HV 10), and for SEM (Scanning Electron Microscope) and EDS (Energy Dispersive Spectrometer) analysis.

Results were analyzed and statistically processed. According to the results and the design of experiment model it was possible to determine a mathematical model for prediction of the diffusible hydrogen content and critical Implant stress.

Based on all collected results it was possible to determine the critical hydrogen concentration in ml H₂/100g weld metal, and the optimal welding parameters for which the risk of HIC (Hydrogen Induced cracking) is minimized.

KLJUČNE RIJEČI: Zavarljivost, vodik, visokočvrsti čelik, hladne pukotine

KEY WORDS: Weldability, high strength steel, HIC

POPIS OZNAKA

Latinske oznake

Oznaka	Opis	Jedinica
H	Koncentracija vodika u metalu	% mase
S_H	Rastvorljivost vodika pri 1 bar ukupnog tlaka	ppm
p_{H_2}	Parcijalni tlak vodika u plinskoj fazi	bar
n	Broj atoma metala po jedinici površine ravnine pukotine	mol
F_m	Maksimalna kohezivna sila željeznih atoma	N
H_D	Sadržaj difundiranog vodika	ml H_2 /100g
$(H_D)_{dis}$	Sadržaj difundiranog vodika u dislokacijama	ml H_2 /100g
$(H_D)_\infty$	Sadržaj difundiranog vodika u stanju ravnoteže na mjestu adsorpcije	ml H_2 /100g
E_B	Energija vezivanja vodika na dislokacije	kJ/mol
k	Boltzmanova konstanta	$m^2 kg/sK$
T	Apsolutna temperatura	K
$(H_D)_{prs}$	Lokalna koncentracija vodika ispred vrha pukotine	ppm
$(H_D)_{abs}$	Apsorbirana količina vodika	ppm
R	Opća plinska konstanta	Jmol ⁻¹ /K
$\bar{V}_H$	Parcijalni molarni volumen vodika u otopini	m^3/mol
D_{app}^α	Prividni koeficijent difuzije vodika u feritnim čelicima	m^2/s
D_L^α	Koeficijent difuzije vodika u BCC rešetci	m^2/s
K	Gustoća zamki	-
E_B	Energija vezivanja između vodika i zamke	J/mol
D_L^γ	Koeficijent difuzije vodika u austenitu	m^2/s
H_2	Molekula vodika	-
H_{ads}	Adsorbirani vodik u atomarnom stanju	-
H_{metal}	Vodik u metalu	-
M_s	Temperatura početka stvaranja martenzita	°C
M_{MZ}	Temperatura početka stvaranja martenzita u metalu zavara	°C
M_{ZUT}	Temperatura stvaranja martenzita u zoni utjecaja topline	°C
H_{IIW}	Količina mjerenja difundiranog vodika prema IIW metodi	ppm

H_{JIS}	Količina mjerenja difundiranog vodika prema JIS metodi	ppm
H_{cr}	Kritična količina vodika u materijalu	ml H_2 /100g
A, B	Konstante	-
P_{cm}	Ekvivalent ugljika prema Itto-Bessyou	%
P_w	Parametar sklonosti pukotinama	%
H	Sadržaj difundiranog vodika u dodatnom materijalu	ml H_2 /100g zavara
d	Debljina osnovnog materijala	mm
R_{IK}	Kritično Implant naprezanje	N/mm ²
$t_{8/5}$	Vrijeme hlađenja od 800 do 500 °C	s
t_{100}	Vrijeme hlađenja od maksimalne temperature zavarivanja do 100 °C	s
R_e	Granica razvlačenja materijala	N/mm ²
E	Unos topline	kJ/cm
T_p	Temperatura predgrijavanja	°C
v_z	Brzina zavarivanja	cm/min
V_{ntp}	Volumen vodika preračunat na 0 °C i tlak 1,013 bar	ml
V	Volumen vodika očitani na mjernoj bireti	ml
p	Tlak okoline	bar
T_{OK}	Temperatura okoline	K
T_0	Temperatura u K za 0 °C	K
T_p	Temperatura predgrijavanja	°C
U	Napon zavarivanja	V
z	Dubina zareza na uzorku kod Implant testa	mm
Y	Odzivna funkcija	-
Q	Protok zaštitnog plina	l/min
I	Struja zavarivanja	A
m_{pz}	Masa uzorka prije zavarivanja	g
m_{nz}	Masa uzorka nakon zavarivanja	g
$R_{p0,2}$	Konvencionalna granica razvlačenja	N/mm ²
A	Istezljivost	%

b	Širina zavora	mm
h	Nadvišenje zavora	mm
s	Širina ZUTa Implant uzorka	mm
p	Penetracija zavora	mm
A_D	Površina metala zavora iznad razine osnovnog materijala	mm ²
A_F	Površina metala zavora ispod razine osnovnog materijala	mm ²
HV10	Mjerenje tvrdoće materijala prema Vickersovoj metodi	-
R_m	Vlačna čvrstoća	N/mm ²
H	Oznaka za kemijski element vodik	-
H _{ads}	Oznaka za adsorbirani vodik	-
H _{metal}	Oznaka za vodik u metalu	-

Grčke oznake

Oznaka	Opis	Jedinica
$\sigma_{\max}$	Maksimalno vlačno naprezanje	N/mm ²
σ_{ii}	Naprezanje	N/mm ²
σ_{resL}	Longitudinalno zaostalo naprezanje	N/mm ²
π	Ludolfov broj	-
η	Stupanj iskoristivosti postupka zavarivanja	-
$\gamma\text{-Fe}$	Austenitna struktura	-
$\alpha\text{-Fe}$	Feritna struktura	-
ε	Greška ili šum u odzivu	-
μ_{μ}^e	Vodikov kemijski potencijal	eV

Popis kratica

TMCP	Thermo-mechanical Controlled Process
FCAW	Flux Cored Arc Welding

SCC	Stress Corrosion Cracking
API	American Petroleum Institute
L	Linepipe
MZ	Metal zavara
ZUT	Zona utjecaja topline
OM	Osnovni materijal
JIS	Japanese Industrial Standard
ISO	International Organization for Standardization
EN	Europska Norma
IIW	International Institute of Welding
HE	Hydrogen Embrittlement
HIC	Hydrogen Induced Cracking
HACC	Hydrogen Assisted Cracking
HPIC	Hydrogen Pressure Induced Cracking
SOHIC	Stress Orienten Hydrogen Induced Cracking
SWC	Stepwise Cracking
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion
HELP	Hydrogen Enhanced Localised Plasticity
REL	Ručno elektrolučno zavarivanje obloženim elektrodama
HER	Hydrogen Evolution Reaction
RRV	Reakcija razvijanja vodika

SEM	Scanning Electron Microscope
EDS	Energy Dispersive Spectrometar
SSRT	Slow Strain Rate Test
BCC	Body Centered Cubic Crystal
FCC	Face Centered Cubic Crystal
NACE	National Association of Corrosion Engineers
ANSI	American National Standard Institute
AWS	American Welding Society
ERD	Elastic Recoil Detection
NRA	Nuclear Reaction Analysis
MAG	Elektrolučni postupak zavarivanja s taljivom elektrodom u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina
IACS	International Association of Classification Societies
TMR	Thermo-mechanical Rolling
AcC	Acclerated Cooling
TRC	Tensile Restraint Cracking
RRC	Ridgide Restraint Cracking
CTS	Controlled Thermal Severity
WIC	Welding Institute of Canada
IRC	Instrumented Restraint Cracking
TÜV	Technisches Überwachungsverein
RP	Rutilni prašak proizvođača A

BP	Bazični prašak proizvođača A
MP	Rutilni prašak proizvođača B
DP	Degenerated Perlit
AF	Acicular Ferit
BF	Bainit Ferit
M/A	Martenzit/Austenit
PPŽ	Zavarivanje praškom punjenom žicom
NORSOK	Norsk Sokkels Konkuranseposisjon
ppm	Parts per milion
TTT	Time Temperature Transformation

POPIS SLIKA

Broj slike	Opis slike	Strana
Slika 2.1	Preduvjeti za nastanak oštećenja uzrokovanih djelovanjem mehanizma vodika na zavarenim spojevima	8
Slika 2.2	Difuzija vodika iz područja metala zavora u područje zone utjecaja topline za vrijeme zavarivanja [8]	9
Slika 2.3	Idealiziran model reakcija apsorpcije vodika pri elektrolučnom zavarivanju [12]	10
Slika 2.4	Koeficijent difuzije vodika u feritnim i austenitnim čelicima kao funkcija temperature izražene u K [4, 8]	12
Slika 2.5	Shematski prikaz teorije tlaka kod pojave hladnih pukotina [14]	13
Slika 2.6	Prikaz dekohezijske (HEDE – Hydrogen enhanced decohesion) teorije pri djelovanju nastanka vodikom induciranih pukotina [14]	14
Slika 2.7	Shematski prikaz propagacije pukotine pod djelovanjem vodika prema teoriji adsorpcije [14]	16
Slika 2.8	Shematski prikaz propagacije pukotine u visokočvrstim čelicima prema Beachem-ovom modelu [14]	17
Slika 2.9	Shematski prikaz hidrida koji prikazuje propagaciju pukotina u području metalnog hidrida ispred vrha pukotine uslijed pojave naprezanja uzrokovanog hidridima [14]	20
Slika 2.10	Primjer vodikovih zamki u metalnoj strukturi [15]	22
Slika 2.11	Longitudinalna i poprečna razdioba vodika po metalu zavora pri jednoprolaznom REL zavarivanju [12]	22
Slika 2.12	Difuzijski koeficijenti vodika u Fe i čeliku. Podaci prikupljeni od strane Coe, Yurioka i Suzuki [12]	23
Slika 2.13	Izvori vodika prilikom zavarivanja [4]	27
Slika 2.14	Proces razvoja vodika i adsorpcije prema McCright-ovu modelu [9]	32
Slika 2.15	Utjecaj temperature na rastvorljivost vodika u željezu [7]	34
Slika 2.16	Prikaz stacioniranja molekularnog vodika u mikroporama [17]	35
Slika 2.17	Shematski prikaz oktaedarske i tetraedarske kristalne rešetke u različitim kristalnim strukturama: FCC i BCC strukturama [12]	37

Slika 2.18	Prikaz međusobnog djelovanja čimbenika na pojavu hladnih pukotina	38
Slika 2.19	Karakteristične hladne pukotine u području zavarenih spojeva [19]	39
Slika 2.20	Ulazak vodika u materijal uslijed korozije [20]	41
Slika 2.21	Primjer mehanizma HPIC u čeličnoj ploči [20]	41
Slika 2.22	Izgled pukotina nastalih uslijed djelovanja mehanizma SOHIC [20]	42
Slika 2.23	Pucanje spiralno zavarene cijevi uslijed djelovanja SOHICa (Shell Canada) [20]	43
Slika 2.24	Prikaz razine unosa vodika kod određenih postupaka zavarivanja [12]	46
Slika 2.25	Osjetljivost visokočvrstih čelika u ovisnosti o primijenjenom postupku zavarivanja prema pukotinama uzrokovanih vodikom [16]	46
Slika 2.26	Shematski prikaz definicije TMCP postupka proizvodnje [23]	48
Slika 2.27	Odnos vlačne čvrstoće i ekvivalenta ugljika C_{eq} [23]	48
Slika 2.28	Koncept mikrostrukturnih promjena pri TMCP načinu proizvodnje materijala [23]	49
Slika 2.29	Glavni mehanizam unaprijeđivanja čelika za cijevi [13]	49
Slika 2.30	Prikaz mikrostrukture čelika API 5 L X80 s karakterističnim uključcima [27]	55
Slika 2.31	SEM slike mikrostrukture čelika oznake API 5L X80 nagrizan s nitalom [27]	56
Slika 2.32	Struktura čelika X80 nagrižena Ale-ovom tehnikom, C: karbid; B: Bainit; MA: Martenzit-Austenit, [27]	57
Slika 2.33	Pravci skupljanja materijala kod zavarivanja [29]	59
Slika 2.34	Shematski prikaz prosjeka temperatura kroz faze odvajanja kapljica kod elektrolučnog postupka zavarivanja u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina s taljivom kontinuiranom elektrodom [12]	62
Slika 2.35	Prikaz čimbenika koji utječu na odabir odgovarajuće temperature predgrijavanja [4]	64
Slika 2.36	Shematski prikaz toplinskog ciklusa pri zavarivanju [29]	68
Slika 2.37	Shematski prikaz Implant uzorka u zavaru [12]	72
Slika 3.1	Oprema za zavarivanje	79
Slika 3.2	Sustav za automatsko zavarivanje BUGO Systems pripremljen na radnom mjestu za ispitivanje Implant testom	80
Slika 3.3	Oprema za predgrijavanje uz pomoć plina	84

Slika 3.4	Stezna naprava od bakra koja služi za pozicioniranje ispitnih epruveta za Glicerinsku metodu	85
Slika 3.5	Pozicioniranje pištolja za zavarivanje prema etalonu	86
Slika 3.6	Prikaz opreme za ispitivanje prema Glicerinskoj metodi	87
Slika 3.7	Prikaz osnovne ploče s uzorcima provrta za ispitne epruvete	89
Slika 3.8	Prikaz navara na Implant pločama kod rutilne žice, te bazične žice	90
Slika 3.9	Implant uzorak s obostranim navojem	91
Slika 3.10	Prikaz opterećenja na Implant uzorak	92
Slika 3.11	Prikaz parametara zavarivanja prema stanjima pokusa i CCD plan pokusa za 2 faktora	95
Slika 4.1	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu RP pri $T_p = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	105
Slika 4.2	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu RP pri $T_p = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	105
Slika 4.3	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika pri za žicu RP pri $T_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	106
Slika 4.4	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika pri za žicu RP pri $E = 12\text{ kJ/cm}$	106
Slika 4.5	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri $T_p = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	111
Slika 4.6	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri $T_p = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	111
Slika 4.7	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri $T_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	112
Slika 4.8	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri $E = 12\text{ kJ/cm}$	112
Slika 4.9	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri $T_p = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	117
Slika 4.10	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri $T_p = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	118
Slika 4.11	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri $T_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	118
Slika 4.12	Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri $E = 12\text{ kJ/cm}$	119
Slika 4.13	Shematski prikaz izgleda makroizbruska na Implant uzorcima [13]	132
Slika 4.14	Usporedba širine zavora b za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	142
Slika 4.15	Usporedba nadvišenja zavora h za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	142
Slika 4.16	Usporedba penetracije zavora p za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	143
Slika 4.17	Usporedba širine ZUTa za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	144

Slika 4.18	Usporedba površine nataljenog materijala A_D za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	144
Slika 4.19	Usporedba površine protaljenog materijala A_F za rutilnu A, bazičnu A i rutilnu B žicu	145
Slika 4.20	Izgled makroizbruska i raspored mjerenja	146
Slika 4.21	Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za rutilnu žicu proizvođača A	149
Slika 4.22	Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za bazičnu žicu proizvođača A	150
Slika 4.23	Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za rutilnu žicu proizvođača B	150
Slika 4.24	Prikaz odzivne površine H_D za rutilnu žicu A	153
Slika 4.25	Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za rutilnu žicu A	154
Slika 4.26	Prikaz područja optimizacije za vrijednosti kada je $H_D=0,9$ ml $H_2/100$ g	155
Slika 4.27	Odzivna površina R_{IK} za rutilnu žicu A	156
Slika 4.28	Izokvante za R_{IK} za rutilnu žicu A	157
Slika 4.29	Prikaz područja optimizacije za vrijednosti kada je $R_{IK} = 557$ N/mm ²	158
Slika 4.30	Prikaz odzivne površine za H_D za bazičnu žicu A kod zavarivanja praškom punjenom žicom	160
Slika 4.31	Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za bazičnu žicu A	161
Slika 4.32	Prikaz odzivne površine H_D za rutilnu žicu B	164
Slika 4.33	Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za rutilnu žicu B	165
Slika 4.34	Prikaz odzivne površina R_{IK} za rutilnu žicu B	166
Slika 4.35	Prikaz izokvanti R_{IK} za rutilnu žicu B	167
Slika 4.36	Optimizacija H_D za $H_D = 2,3-2,9$ ml $H_2/100$ g zavara i $R_{IK} = 557$ N/mm ²	168
Slika 4.37	Optimizacija prema kriteriju minimalne količine H_D	169
Slika 4.38	SEM uređaj na Zavodu za materijale, Fakultet strojarstva i brodogradnje [75]	170
Slika 4.39	Prikaz zone metala zavara na uzorku R1 (rutilna žica A)	172
Slika 4.40	Slika zone utjecaja topline na uzorku R1	173
Slika 4.41	Slika metala zavara uzorka R4	174
Slika 4.42	Slika metala zavara uzorka R10	176
Slika 4.43	Slika zone utjecaja topline uzorka R10	177
Slika 4.44	Slika uključaka u metalu zavara uzorka B1	179
Slika 4.45	Praznine u zoni utjecaja topline uzorka B1	181
Slika 4.46	Uključak u metalu zavara na uzorku B6	182

Slika 4.47	Analiza uključaka iz zone utjecaja topline na uzorku B6	183
Slika 4.48	Analiza uključaka u metalu zavara na uzorku M1	185
Slika 4.49	Prikaz pukotine koja se nalazi u području metala zavara i grubozrnatog ZUTa na uzorku M1	186
Slika 4.50	Prikaz pukotine koja se proteže kroz područje metala zavara na uzorku M1	186
Slika 4.51	Prikaz pojave pukotina u zoni utjecaja topline koje se po duljini protežu do metala zavara	187
Slika 4.52	Prikaz pukotine u ZUTu i metalu zavara uzorka M10	188
Slika 4.53	Uključak na bazi Ca-Si-O	188
Slika 4.54	Analiza uključka u uzorku M4	189
Slika 4.55	Mikrostruktura osnovnog materijala X80	190
Slika 4.56	Površina loma na uzorku RP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)	196
Slika 4.57	Površina loma na uzorku RP3 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	197
Slika 4.58	Površina loma na uzorku RP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	197
Slika 4.59	Površina loma na uzorku BP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)	198
Slika 4.60	Površina loma na uzorku BP6 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	198
Slika 4.61	Površina loma na uzorku BP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	199
Slika 4.62	Površina loma na uzorku MP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)	199
Slika 4.63	Površina loma na uzorku MP5 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	200
Slika 4.64	Površina loma na uzorku MP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)	200

POPIS TABLICA

Tablica	Opis	Strana
Tablica 2.1	Klasifikacija zamki u materijalu [3]	24
Tablica 2.2	Energija vezivanja vodika uz zamke u materijalu i temperatura oslobađanja vodika [4]	25
Tablica 2.3	Prikaz izvora vodika uz primjere [17]	29
Tablica 2.4	Uobičajeni kemijski sastav čelika API 5L X80 [26]	52
Tablica 2.5	Uobičajena mehanička svojstva čelika API 5L X80 [26]	52
Tablica 2.6	Prikaz kemijskog sastava i mehaničkih svojstava čelika X70 i X80 prema standardima EN 10 208-2 i API u usporedbi s podacima do sada ostvarenih projekata [16]	52
Tablica 2.7	Prikaz legirnih elemenata koji se mogu pojaviti u feritno-perlitnim čelicima [16]	57
Tablica 2.8	Temperature disocijacije pojedinih plinova u električnom luku, prema Lancasteru [12]	62
Tablica 2.9	Popis različitih metoda ispitivanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama [4, 7]	71
Tablica 3.1	Prikaz klasifikacije dodatnog materijala	81
Tablica 3.2	Izvadak iz norme JIS Z 3118-1992, dimenzije epruvete	85
Tablica 3.3	Stanja pokusa i odgovarajući parametri zavarivanja	96
Tablica 3.4	Parametri zavarivanja za postupak praškom punjenim žicama	97
Tablica 3.5 a	Kemijski sastav čelika API 5L X80 prema atestu i prema laboratorijskom ispitivanju [46]	98
Tablica 3.5 b	Mehanička svojstva materijala API 5L X80 [38, 39]	99
Tablica 4.1	Pregled količine sadržaja vodika prema stanjima pokusa za sve tri praškom punjene žice	104
Tablica 4.2	Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za rutilnu žicu oznake RP	108

Tablica 4.3	Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za bazičnu žicu oznake BP	114
Tablica 4.4	Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za rutilnu žicu oznake MP	120
Tablica 4.5	Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za rutilnu žicu proizvođača A	124
Tablica 4.6	Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za bazičnu žicu proizvođača A	127
Tablica 4.7	Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za rutilnu žicu proizvođača B	129
Tablica 4.8	Geometrijska analiza Implant makroizbrusaka	133
Tablica 4.9	Vrijednosti mjerenja HV10	147
Tablica 4.10	Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za rutilnu žicu A, povećanje 200x	189
Tablica 4.11	Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za bazičnu žicu A, povećanje 200x	191
Tablica 4.12	Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za rutilnu žicu B, povećanje 200 x	192
Tablica 4.13	Prikaz grube Widmanstättenove strukture za unos topline 12 kJ/cm i temperaturu predgrijavanja 180 °C.	195

1. UVOD

1.1. **Obrazloženje i motivacija istraživanja**

Vodik i difuzija vodika u zavarenim spojevima predmet su mnogih aktualnih istraživanja. Načini difuzije vodika i objašnjavanje njegovog djelovanja na mehanička svojstva materijala problemi su koji mnogi znanstvenici pokušavaju riješiti. Znanstvenici prikazuju razne matematičke modele, te uzročno posljedične veze za određene vrste materijala, te radne medije u kojima se konstrukcija nalazi, ali za sada nije poznat univerzalni model predviđanja nastanka vodikom induciranih pukotina. Poznati su izvori vodika, mehanizmi djelovanja, teorije nastanka krhkosti inducirane vodikom, i još mnogo toga, međutim još uvijek nije sve razjašnjeno i s obzirom na uvođenje novih materijala i neistraženog djelovanja vodika na njihova svojstva, znanstvenicima se otvaraju mnoga područja u kojima mogu djelovati na temelju dosadašnjih saznanja. Dosadašnja saznanja dovela su do zaključka da je ponašanje i prisutnost vodika u materijalu, u obliku mobilnog ili postojećeg elementa, povezano s temperaturom, mikrostrukturom i naprezanjima u materijalu.

Odabir materijala za određenu konstrukciju i njezinu namjenu složen je i kompliciran proces. Obzirom na nedostatak saznanja u proteklih dvadesetak godina, dogodile su se mnoge havarije upravo zbog pogrešnog odabira materijala, koji je možda zadovoljio kriterije funkcionalnosti i eksploatabilnosti, tehnoložnosti, raspoloživosti, nabavljivosti, standardiziranosti, recikličnosti i uništivosti, te estetičnosti [1]; ali zbog nedovoljnih saznanja o utjecaju dodatnog materijala pri zavarivanju, došlo je do neočekivanih degradacija materijala u zoni zavora, u pogledu smanjenja deformabilnosti i pojave pukotina. Difuziji vodika mogu biti izloženi toplinski netretirani i toplinski tretirani materijali. Veliki interes za istraživanje difuzije vodika javlja se kod promatranja utjecaja vodika na mehanička svojstva i ponašanje materijala pri zavarivanju. Iako su na temelju rezultata istraživanja danas poznati načini na koji se mogu izbjeći pukotine inducirane vodikom u području zone utjecaja topline, novi materijali, pogotovo visokočvrsti čelici, otvaraju nova područja istraživanja, a loša ekonomska situacija u svijetu i industriji potiče na uštedu troškova kako bi se zadržala konkurentnost na tržištu [2].

1.Uvod

Naime, moderni, visokočvrsti čelici, proizvedeni su tehnologijama koja jamče dobra mehanička svojstva, ujednačenu mikrostrukturu i ujednačen kemijski sastav. Spomenuto traži ispunjenje opsežnijih zahtjeva na razvoj dodatnih materijala za zavarivanje. Kao primjer se može navesti off-shore platforma čija konstrukcija mora biti izvedena na način da bude postojana na udare valova i jakih sila koje se javljaju i prenose na kompletnu konstrukciju. Materijali koji imaju veliki omjer čvrstoće prema težini ili čvrstoće prema volumenu, vrlo su traženi i na ostalim područjima industrije. Moguće je proizvesti čelike s granicama razvlačenja do 2000 N/mm^2 , međutim, ne bez negativnih posljedica na materijal. Naime, kako se povećava granica razvlačenja, ostala se mehanička svojstva degradiraju. Materijali postaju osjetljiviji na krhki lom, pogotovo uz određene okolišne uvjete, poput mehanizma vodikove krhkosti, napetosne korozije, umora materijala, itd.

Vrlo je dobro poznato kako su visokočvrsti čelici osjetljivi na krhkost uslijed topivosti vodika, a većina uzroka napetosne korozije (SCC - Stres Corrosion Cracking) je posljedica vodikove krhkosti [3].

Čelici proizvedeni TMCP postupkom proizvodnje imaju dobru žilavost i visoku čvrstoću. Zavarljivost ovih čelika je dobra s obzirom na nizak sadržaj ugljika ($C < 0,12\%$) i nizak sadržaj popratnih legirnih elemenata. Dobra zavarljivost TMCP čelika znači niže temperature predgrijavanja ili potpuno izbjegavanje predgrijavanja, što je značilo veliki napredak u proizvodnji metalnih konstrukcija i osiguralo veliko smanjenje troškova. S obzirom na nizak sadržaj ugljika ($<0,12\%C$), te popratni nizak sadržaj legirnih elemenata, čelici su ocijenjeni kao dobro zavarljivi. Međutim, problematika nastaje zbog dodatnog materijala koji, ukoliko nema zadovoljavajuća svojstva ili kemijski sastav, može utjecati na povećan unos vodika u materijal, te uzrokovati sklonost materijala ka hladnim pukotinama u zoni zavora. Istraživanja su pokazala kako se hladne pukotine sve češće javljaju u metalu zavora [4]. Za sada nisu razvijene detaljne smjernice za izbjegavanje pojave hladnih pukotina u metalu zavora što predstavlja dodatnu problematiku [4]. Naglasak mnogih istraživanja danas ide prema razvoju dodatnih materijala i uvjeta zavarivanja koji bi smanjili nepovoljno djelovanje vodika.

Izvor vodika je mnogo, od samog radnog medija u kojem se konstrukcija može nalaziti do unosa vodika postupkom zavarivanja. Nadalje, postoji određena količina vodika koja potječe iz proizvodnog procesa čelika. Kada je riječ o tehnologijama zavarivanja, vodik je u većini

1.Uvod

slučajeva neizbježan, osim ukoliko se radi o specijalnim postupcima zavarivanja, poput zavarivanja u vakuumu. Kada bi difuzija vodika bila kontroliran proces kod kojeg je točno utvrđena „kritična koncentracija vodika“ i kod kojeg se točno zna količina vodika na ulazu i izlazu iz materijala, onda integritet konstrukcije ne bi bio ugrožen pojavama degradacije materijala uslijed djelovanja vodika. Iz tog razloga će se u okviru ovog doktorskog rada provesti opsežna istraživanja visokočvrstog čelika, gradacije API 5L X80, kako bi se eksperimentalnim načinom u kontroliranim laboratorijskim uvjetima utvrdilo ponašanje materijala u pogledu unosa vodika postupkom zavarivanja, te sklonosti materijala hladnim pukotinama u zonama zavarenih spojeva. Cilj doktorskog rada je ocijeniti zavarljivost čelika API 5L X80 pri zavarivanju elektrolučnim postupkom zavarivanja s praškom punjenom žicom.

Naime, u ovom radu odredit će se utjecaj difundiranog vodika koji se unosi u materijal prilikom zavarivanja, djelovanje istog na pojavu hladnih pukotina u zoni zavora, koju čine zona utjecaja topline i metal zavora, te će se odrediti iznos kritičnog Implant naprezanja. Osnovni ispitni materijal je čelik oznake API 5L X80 proizveden termomehanički kontroliranim procesom valjanja (TMCP – *Thermo-Mechanical Controlled Process*). Za dodatni materijal odabrane su praškom punjene žice rutilnog i bazičnog karaktera. Suvremenim postupcima karakterizacije materijala utvrdit će se nastale mikrostrukture, a sofisticiranom metodom analize kemijskog sastava utvrdit će se promjena sastava ovisno o vrsti dodatnog materijala i parametrima zavarivanja.

1.Uvod

1.2. Hipoteza rada

Hipoteza rada temelji se na pretpostavci da sadržaj vodika utječe na zavarljivost visokočvrstog čelika, API 5L X80 i da se iznos sadržaja vodika razlikuje pri različitim uvjetima zavarivanja i pri korištenju različitih dodatnih materijala u obliku praškom punjenih žica sa rutilnim i bazičnim praškom. Cilj istraživanja je doprinijeti razumijevanju i djelovanju utjecajnih čimbenika pri elektrolučnom zavarivanju na sadržaj unesenog vodika, te utvrđivanje modela predviđanja nastanka hladnih pukotina uz variranje ulaznih parametara.

Shodno tome, postavljene su sljedeće hipoteze:

1. Moguće je odrediti količinu unesenog vodika koja ovisi o unosima topline pri zavarivanju i temperaturama predgrijavanja prema zakonitostima modela difuzije vodika utvrđenim eksperimentalnim istraživanjem u okviru ovog rada.
2. Moguće je odrediti uvjete za nastanak hladnih pukotina, te povezati nastanak hladnih pukotina prema sadržaju unesenog vodika pri zavarivanju.
3. Analizom rezultata provedenih istraživanja moguće je utvrditi uvjete zavarivanja s najmanjim unosom vodika i najmanje opasnosti od pojave hladnih pukotina.
4. Suvremenim metodama karakterizacije materijala moguće je utvrditi linijsku promjenu koncentracije kemijskih elemenata u području metala zavara (MZ), zoni utjecaja topline (ZUT) i osnovnom materijalu (OM), te točkastom EDS analizom utvrditi sastav uključaka i heterogenosti materijala nastalih kao posljedica zavarivanja.

1.3. Sustav i organizacija istraživanja

S ciljem dokazivanja postavljenih hipoteza, potrebno je provesti opširno istraživanje u laboratorijskim uvjetima koja bi trebala rezultirati podacima o unosu najmanje količine vodika i time, uz naprezanje i mikrostrukturu, pokazati optimalne uvjete za izbjegavanje nastanka hladnih pukotina kod visokočvrstih čelika gradacije API 5L X80 u području OM, ZUT i MZ. Opsežnost eksperimenta proizlazi iz još nedovoljnih saznanja o unificiranom

1.Uvod

modelu ponašanja difuzije vodika i pojave hladnih pukotina, te vodikove krhkosti materijala, stoga je od velikog značaja provođenje ispitivanja s velikim brojem varirajućih parametara kako bi se empirijskim putem došlo do saznanja koja bi mogla upućivati na zakonitosti. S obzirom da na unos vodika djeluje velik broj čimbenika, potrebno je utvrditi njihovo djelovanje na mehanička svojstva materijala i sklonost ka hladnim pukotinama. U ovom radu su kao izolirani parametri određeni: unos topline, temperatura predgrijavanja i dodatni materijal. Učinkovitost eksperimenta ovisi o točnosti i potpunosti informacija o sustavu podvrgnutom ispitivanju. Istraživanje je koncipirano na način da su svi okolišni uvjeti koji bi mogli utjecati na dodatni unos vodika kontrolirani i kao takvi uzeti u obzir.

Pregledni plan istraživanja eksperimentalnog dijela rada:

- S obzirom da se provodi istraživanje na visokočvrstom čeliku, API 5L X80, koji je u Laboratorij za zavarivanje Fakulteta strojarstva i brodogradnje dostavljen u obliku ploče s odgovarajućim atestom, potrebno je provesti dodatnu analizu kemijskog sastava i mehaničkih svojstava, te utvrditi odgovarajući ekvivalent ugljika, kako bi se utvrdila točnost podataka atesta materijala.
- Prema planu istraživanja, provodit će se ispitivanje unosa difundiranog vodika glicerinskom metodom prema normi JIS Z3118-1992 i shodno tome ispitivanje za utvrđivanje sklonosti materijala prema hladnim pukotinama prema normi ISO17642-3.
- Prema normama, JIS Z 3118:1992 i ISO 17642-3, potrebno je izraditi sve uzorke koji će se koristiti u istraživanju. Rezultati mjerenja koristit će se za statističku obradu. Uzorci obuhvaćaju izradu epruveta za navarivanje u svrhu ispitivanja sadržaja difundiranog vodika i izradu Implant epruveta iz čelika API 5L X80 za podvrgavanje ispitivanju sklonosti materijala prema hladnim pukotinama.
- Kao dodatni materijal odabrane su dvije rutilne žice (proizvođač A i proizvođač B) označenih prema normi i bazična žica (proizvođač A). Označene prema normama EN ISO 18276-A:2006: T 55 4 Mn1Ni P M 1 H5; EN ISO 18276-A T 55 6 Mn1Ni P M 1 H5; EN ISO 18276-A T 55 6 Mn1Ni Mo B M 3 H5.

1.Uvod

- Utvrđivanje izoliranih parametara: unos topline i temperatura predgrijavanja, te određivanje razina stanja pokusa. Centralno kompozitnim planom pokusa utvrdit će se pet razina unosa topline i pet različitih temperatura predgrijavanja.
- Mjerenje količine difundiranog vodika glicerinskom metodom mjerenja, prema JIS Z3118:1992, za određeno stanje pokusa generirano unosom topline i temperaturom predgrijavanja prema utvrđenom planu pokusa.
- Ispitivanje sklonosti materijala API 5L X80 prema hladnim pukotinama uz metodu ispitivanja Implant, prema normi ISO 17642-3, za stanja pokusa utvrđenim planom pokusa. Utvrđivanje iznosa kritičnog Implant naprezanja.
- Izrada makro i mikro izbrusaka za podvrgavanje analizi mikrostrukture i kemijskog sastava, te mjerenje tvrdoće HV10.
- Analiza kemijskog sastava i karakterizacija količine kemijskih elemenata s obzirom na uvjete zavarivanja EDS analizom na SEM uređaju.

Istraživanje završava analizom rezultata i izradom matematičkog modela, te zaključkom.

2. PREGLED I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Terminologija i mehanizmi djelovanja vodika

Istraživanje mehanizma djelovanja vodika i njegovih posljedica na materijal vrlo je opširno područje u kojem je u proteklih 30 godina objavljeno preko 9000 radova [3].

Najčešći terminološki pojmovi koji se javljaju u području istraživanja vezanom uz oštećenja koja može prouzročiti vodik su: vodikova krhkost (HE – Hydrogen Embrittlement), vodikom inducirane pukotine (HIC - Hydrogen Induced Cracking, HACC – Hydrogen Assisted Cold Cracking), pukotine izazvane povećanjem tlaka uslijed prisutnosti vodika (HPIC – Hydrogen Pressure Induced Cracking), lom materijala izazvanog vodikom uz naprezanje (SOHIC – Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking), stepeničasto raspucavanje (SWC – Stepwise Cracking), napetosna korozija (SCC – Stress Corrosion Cracking), hladne pukotine (Cold cracking), zakašnjele pukotine (Delayed cracking).

Vodik se u materijalu može nalaziti u dva stanja [5]:

- U molekularnom H_2 stanju, kao međukristalni plinski uključci pod vrlo visokim tlakom,
- U atomarnom stanju H ili ioniziranom stanju H^+ (ili u obliku protona) u međuprostorima kristalne rešetke.

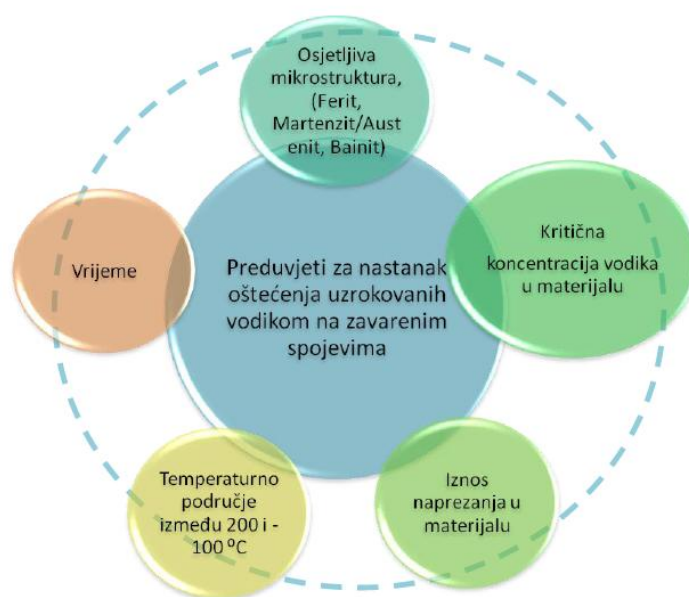
Utjecaj vodika se može klasificirati u dvije glavne grupe, [3]:

1. Kvazi-krhki lom visokočvrstih materijala koji se može pojaviti kod relativno niskih koncentracija vodika; ova se pojava naziva vodikovom krhkosti.
2. Pojava mjehurića (engl. *blister*) na površini i unutrašnje pucanje na mjestima uz sulfidne ili ostale uključke.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Preduvjeti za nastanak oštećenja uzrokovanih vodikom kod zavarenih spojeva jesu, slika 2.1 [4, 6, 7, 8, 9, 10, 11]:

1. Dovoljna koncentracija vodika u materijalu, općenito izražena u pojmu inicijalog difundiranog vodika H_D ili H_0 ;
2. Osjetljiva mikrostruktura, opisana kao u pojmovima mikrostrukturnih faza (ferit, martenzit/austenit, bainit);
3. Razina naprezanja u materijalu u obliku zaostalih naprezanja, često jednaka stvarnoj veličini naprezanja;
4. Temperaturno područje između 200 i -100 °C;
5. Vrijeme.

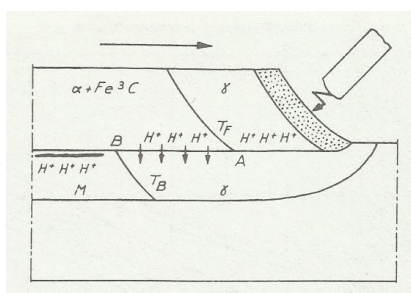


Slika 2.1 Preduvjeti za nastanak oštećenja uzrokovanih djelovanjem mehanizma vodika na zavarenim spojevima.

Za vrijeme zavarivanja u materijal se mogu unijeti velika naprezanja. Zaostala naprezanja su ona koja ostaju u materijalu nakon što se uklone sva vanjska opterećenja. Zaostala naprezanja koja postoje u materijalu, koji je prethodno podvrgnut nestacionarnim temperaturnim promjenama, poput zavarivanja, nazivaju se i toplinska naprezanja. Primjer mikrostrukture koja je vrlo osjetljiva na vodikom inducirane pukotine može se navesti tvrda i krhka martenzitna struktura s vrlo visokim sadržajem C. Budući da je temperatura početka stvaranja

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

martenzita (Ms) relativno niska, vodikove pukotine često se pojavljuju pri relativno niskim temperaturama, ispod 300 °C i zato nose naziv i hladne pukotine (*Cold Cracking*). U literaturi se susreće izraz „zakašnjele pukotine“ (*Delayed Cracking*), a izraz je nastao zbog potrebnog vremena inkubacije da pukotina nastane, često se to događa nekoliko sati ili dana nakon zavarivanja. Jedan način sprječavanja pojave hladnih pukotina kod visokočvstih čelika je prethodna ili naknadna toplinska obrada materijala s ciljem snižavanja tvrdoće i osiguravanja dovoljno vremena vodik da izađe iz materijala [11]. Prema pojednostavljenom modelu, slika 2.2, vodik za vrijeme zavarivanja kroz strukture materijala difundira iz područja metala zavora u područje zone utjecaja topline.

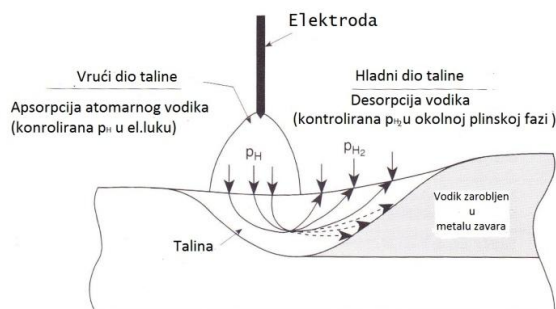


Slika 2.2 Difuzija vodika iz područja metala zavora u područje zone utjecaja topline za vrijeme zavarivanja [8].

Oznake T_F i T_B označavaju temperature austenit/(ferit+perlit) i austenit/martenzit transformacije [8]. Kao što je na slici prikazano, metal zavora obično ima manji udio ugljika od osnovnog materijala, pretvara se iz austenita (γ) u ferit i perlit ($\alpha + Fe_3C$), prije nego što se struktura zone utjecaja topline pretvori iz austenita u martenzit (M). Zbog manje topivosti vodika u feritu (α) nego u austenitu (γ), vodik je usmjeren prema feritu (α) blizu γ - α + Fe_3C granice. Uslijed nagomilavanja vodika u α -feritu, vodik difundira u zonu utjecaja topline blizu granice staljivanja. Ovaj smjer difuzije je potpomognut velikim difuzijskim koeficijentom vodika u feritu (α). Zbog puno manjeg difuzijskog koeficijenta vodika u austenitu, vodik u tom području nema mogućnosti difundiranja (prema osnovnom materijalu) prije nego što se odvije daljnja pretvorba austenit/martenzit.

Difuzija vodika u zavarenim spojevima odvija se kroz mikrostrukturno heterogeno područje. Na slici 2.3. prikazan je shematski idealizirani model apsorpcije vodika pri elektro-lučnom zavarivanju.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.3 Idealiziran model reakcija apsorpcije vodika pri elektrolučnom zavarivanju, [12].

Mjerenje difundiranog vodika u metalu zavora izvodi se na uzorcima koji su u krutom stanju. Uslijed brze migracije vodika pri povećanim temperaturama, ovakav način mjerenja ne mjeri količinsko stanje vodika u talini metala zavora. Komplikaciju također predstavlja i vodik koji se nalazi u različitim stanjima (molekularnom ili atomarnom obliku).

Prema slici 2.3 razmatraju se dvije zone:

- Unutarnja zona – zona vrlo visokih temperatura koju karakterizira apsorpcija atomarnog vodika iz okolne atmosfere.
- Vanjska zona – zona nižih temperatura pri kojim je otpornost desorpcije vodika dovoljno mala za održavanje potpune kemijske ravnoteže između taline i okolne plinske atmosfere.

Pod takvim uvjetima, konačni sadržaj vodika u metalu zavora trebao bi biti proporcionalan korijenu inicijalnog parcijalnog tlaka atomarnog vodika u zaštitnom plinu, prema Sievertovom zakonu.

$$[\%H] = S_H \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.1)$$

Gdje je:

$[\%H]$ – koncentracija vodika,

S_H – topljivost vodika pri 1 bar ukupnog tlaka, ml po 100 g ili ppm

p_{H_2} – parcijalni tlak vodika u plinskoj fazi, bar

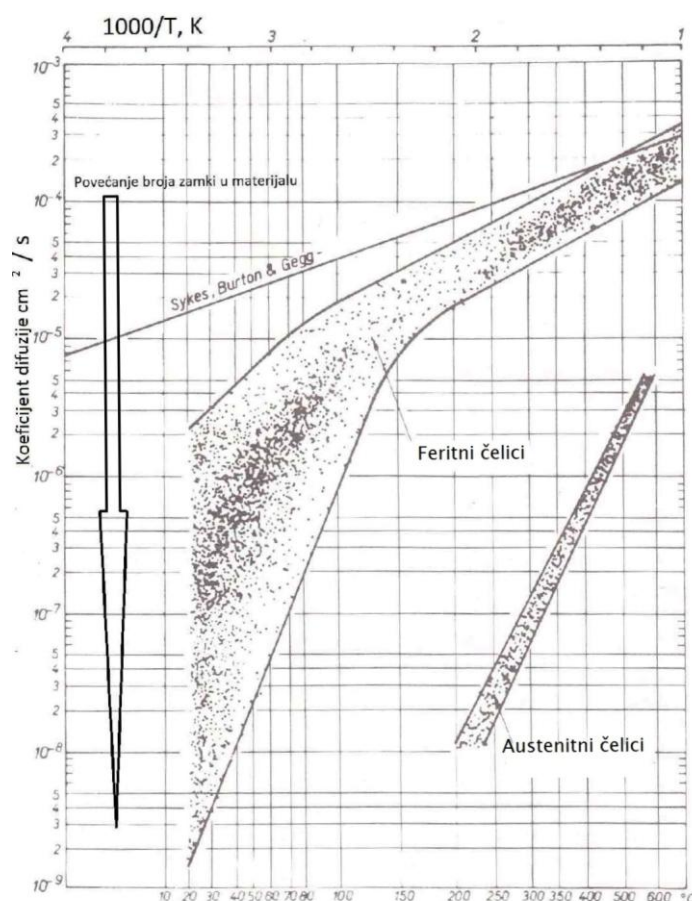
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.2. Rastvorljivost vodika

Dosadašnja istraživanja upućivala su na martenzit kao najosjetljiviju strukturu za pojavu hladnih pukotina u zoni metala zavora. Međutim, visokočvrsti čelici, zbog manjeg udjela ugljika neće stvoriti veliku količinu martenzita, a i dalje su osjetljivi na pojavu hladnih pukotina. Stoga se postavlja pitanje djelovanja ostalih mikrostrukturnih konstituenata na zarobljavanje vodika i povećavanja sklonosti hladnim pukotinama. U literaturi se navodi i zaostali austenit (ili M/A konstituent) kao zamka za vodik. Naime, pri ciklusu hlađenja visokočvrstih čelika, dio zaostalog austenita je neizbježna pojava. A vodik u austenitu ima vrlo nisku difuznost, a vrlo visoku topivost. Također, mikrostruktura visokočvrstih čelika je mješavina ferita, martenzita, bainita i ima vrlo veliku difuznost i malu topivost vodika. Upravo te razlike u transportu vodika kroz različite mikrostrukturne konstituente stvaraju uvjete za zarobljavanje vodika u zaostalom austenitu, čime isti može djelovati kao reverzibilna (privremena) ili ireverzibilna (trajna) zamka. Nelson, [40], navodi kako zaostali austenit može predstavljati kontinuirani izvor vodika prema martenzitnoj matrici u cijelom životnom vijeku. Naime, zaostali austenit je vrlo nestabilna mikrostruktura koja se pri najmanjim promjenama radnih temperatura ili plastičnog naprezanja može promijeniti u martenzit. Takva pojava rezultira zatim vrlo velikim oslobađanjem difundiranog vodika u martenzitnu mikrostrukturu što zatim povećava sklonost pojavi hladnih pukotina. Nakon provedenih istraživanja, [11], zaključeno je kako postojanje zaostalog austenita može uzrokovati pogrešnu procjenu difundiranog vodika standardnim metodama mjerenja količine difundiranog vodika i da time uobičajene preporuke za zavarivanje s ciljem izbjegavanja pojave HICa postaju preoptimistične. Stoga je zaključeno kako se zaostali austenit mora uzeti u obzir kao vrlo važna zamka u određivanju sklonosti materijala prema hladnim pukotinama.

Koeficijent difuzije vodika razlikuje se od strukture do strukture pa su tako utvrđena područja iznosa koeficijenta vodika u feritnim i austenitnim čelicima, slika 2.4.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.4 Koeficijent difuzije vodika u feritnim i austenitnim čelicima kao funkcija temperature izražene u K, [4, 8].

Vodik može ostati zarobljen u zamkama materijala. Koeficijent difuzije određuje broj zamki. Ukoliko je koeficijent difuzije manji, broj zamki je veći. Iz slike 2.4 je vidljivo kako je difuzija vodika linearna sa smanjenjem temperature kod austenitnih čelika, međutim, kod feritnih čelika uočen je nagli pad koeficijenta difuzije ispod temperatura 100 do 150 °C, što je posljedica zamki koje zadržavaju vodik.

2.3. Kratak osvrt na teorije vezane uz mehanizme djelovanja vodika

Na kraju bi trebalo spomenuti teorije vezane uz mehanizme djelovanja vodika koje objašnjavaju određene pojave u materijalu i degradaciju uslijed djelovanja vodika. Kao već ranije spomenuto, najčešći mehanizam djelovanja vodika je pojava vodikom induciranih

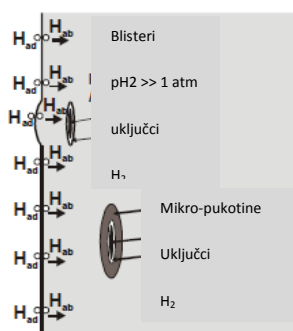
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

pukotina, koja se mikroskopski gledano odnosi na lokalnu interakciju mikrostrukture i naprezanja u materijalu te sadržaj vodika.

Iako se istraživanja na temu vodika i mehanizama njegovog djelovanja provode više od 50 godina, do sada su postavljena oprečna mišljenja koja objašnjavaju djelovanje vodika. U literaturi se navodi opće prihvaćeno mišljenje kako se fenomen vodika ne može objasniti jednim mehanizmom djelovanja. Objašnjenje fenomena djelovanja vodika može se osigurati osnovnim razumijevanjem općeg mehanizma djelovanja vodika na induciranje pukotina, adsorpcije i difuzije vodika, te utvrđivanjem unutarnjih i vanjskih naprezanja.

2.3.1. Teorija porasta tlaka

Teorija porasta tlaka bazira se na najstarijoj predloženoj teoriji mehanizma za pojavu vodikom induciranih pukotina. Prema ovoj teoriji, mjehurići i unutarnje pukotine nastaju uslijed ulaska atomarnog vodika u mikrošupljine, praznina i nepravilnosti u kojem atomarni vodik ima dovoljno „prostora“ za pretvorbu u molekulu čime dolazi do naglog porasta tlaka, što dovodi do pojave lokalnih pukotina i širenja postojećih nehomogenosti [6, 13, 14]. Ovaj model je predložen od strane Zapfee i Sims. Mikropukotine se mogu pojaviti u uvjetima odsutnosti vanjskog narinutog naprezanja. Slika 2.5 shematski prikazuje uvjete u kojima dolazi do stvaranja mikropukotina i blistera.



Slika 2.5 Shematski prikaz teorije tlaka kod pojave hladnih pukotina [14].

U čeličnim konstrukcijama, zbog troosnog stanja naprezanja može doći do loma uslijed kombinacije lokalnih naprezanja s vanjskim narinutim naprežanjem [14]. Atomarni vodik se iz materijala može ukloniti zagrijavanjem u određenom trajanju. Mikro-praznine koje su na

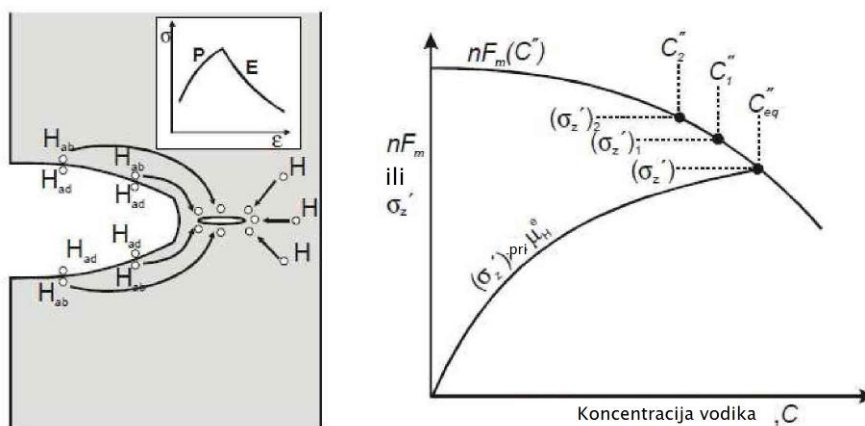
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

sebe vezale molekularni vodik stvaraju podstrukture materijala s troosnim stanjem naprezanja. U modelu predloženom od strane Zapffe stoji kako nagrizanje i katodna elektroliza mogu uzrokovati zasićenje vodikom jer se radi o procesima koji proizvode velike količine vodika na površini. Spomenute količine nadmašuju količine vodika koje nastaju pri povišenim temperaturama kao posljedica disocijacije vodikom zasićenih spojeva.

Kod teorije porasta tlaka, a gledano s aspekta zavarivanja, vrijede pretpostavke da se vodik kombinira u molekule pri visokim temperaturama i prilikom hlađenja dolazi do povećanja tlaka, te postoji mogućnost pojave hladnih pukotina.

2.3.2. Teorija dekohezije (HEDE model)

Učinak vodika na jačinu veza između atoma u željeznoj rešetci prvi je predložio Troiano [6, 12, 13, 14, 15]. Zatim je Oriani proširio ovu teoriju [12, 14] i predložio model djelovanja rastvorenog vodika na prosječnu kohezijsku silu između atoma, slika 2.6. Naime, vodik se nagomilava na vrhu pukotine i utječe na smanjenje kohezivnih sila privlačenja između metalnih atoma.



a) Reprezentacijski model

b) Shematski prikaz

Slika 2.6 Prikaz dekohezijske (HEDE – Hydrogen enhanced decohesion) teorije pri djelovanju nastanka vodikom induciranih pukotina [14]

Slika 2.6. prikazuje: a) Reprezentacijski model dekohezije veze Fe-Fe uzrokovane djelovanjem rastvorenog vodika, b) shematski prikaz jednadžbe ravnoteže koncentracije

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

vodika pri maksimalnom vlačnom naprezanju kod specifične vrijednosti vodikovog kemijskog potencijala, μ_{μ}^e .

Ova je pretpostavka argumentirana činjenicom kako čelik u okolini zasićenoj vodikom pokazuje sklonost pojavi krhkosti, i metal lakše reagira na narinuto naprezanje razdvajanjem željeznih atomskih veza nego plastičnom deformacijom.

Nadalje, lokalna koncentracija vodika povećana je pozitivnom komponentom elastičnog naprezanja, budući da vodik mora prvo difundirati u područje većih naprezanja, te se akumulirati u područjima s posebnim hidrostatskim vlačnim naprezanjem do stanja ravnoteže u vrlo kratkom atomskom razmaku od vrha pukotine. Pod tim pretpostavkama glavni cilj mehanizma je opisivanje na koji način vodik djeluje na propagaciju pukotine.

Na temelju iznesenih pretpostavki, može se zaključiti kako je propagacija pukotine posljedica maksimalnog vlačnog naprezanja $\sigma'_{\max}$ koje je jednako maksimalnoj kohezivnoj sili $n \cdot F_m$ po jedinici površine ravnine u kojoj se nalazi pukotina [14]. Prema tome slijedi:

$$\sigma'_{\max} (N / mm^2) = n * F_m * [H_D] \quad (2.2)$$

gdje su:

n – broj atoma metala po jedinici površine ravnine pukotine, mol

F_m – maksimalna kohezivna sila željeznih atoma, N

$[H_D]$ – sadržaj vodika, ppm.

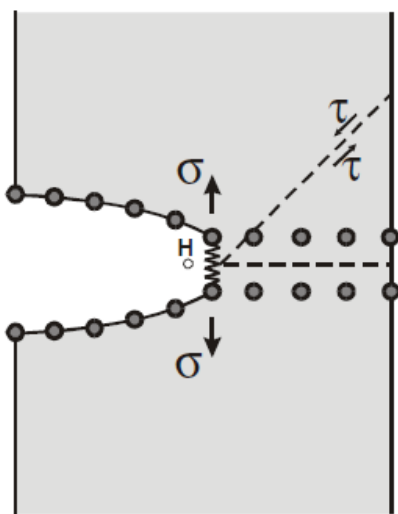
Djelovanje sadržaja vodika na propagaciju pukotine objašnjava fenomen redukcije sile kohezije između atoma metala, povećanje hidrostatskog i/ili posmičnog naprezanja koje će dovesti do povećane akumulacije vodikovih atoma na vršku pukotine.

Ukratko, dekohezijska teorija osniva se na pretpostavci da je za transport vodika u kritično područje naprezanja u vršku pukotine potrebna difuzija vodika, što objašnjava pojam zakašnjelih pukotina [14].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.3.3. Adsorpcijska teorija

Adsorpcijska teorija predložena je od strane Uligha i osniva se na Griffith-ovom kriteriju za pojavu loma u idealno krhkim strukturama. Pretpostavlja se kako vodik djeluje na smanjenje energije vezivanja metalnih atoma, posebno na mjestima ekstremnih naprezanja (npr. zarezno djelovanje), ispod kritične razine posmičnog naprezanja koje je potrebno za stvaranje prijelomnih površina. To znači da se inicijacija pukotine i njena propagacija odvijaju bez rastvaranja metala, slika 2.7.



Slika 2.7 Shematski prikaz propagacije pukotine pod djelovanjem vodika prema teoriji adsorpcije [14]

Primjenjivost teorije adsorpcije je upitna zbog toga što se prema njoj inicijacija i propagacije pukotine odvijaju isključivo zbog pucanja materijala u ograničenoj udaljenosti ispred vrška pukotine u području najviših naprezanja. Štoviše, energija koja je potrebna za pucanje materijala povezana je u potpunosti s plastičnom deformacijom, obzirom da promjene u površinskoj energiji ne bi trebale biti značajne [14].

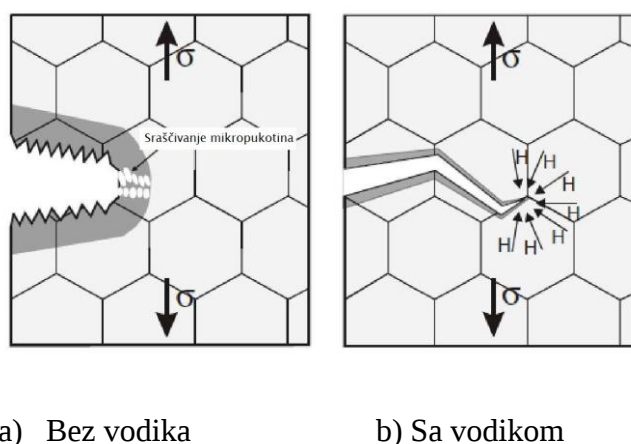
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.3.4. Teorija interakcija dislokacija

Osnovna pretpostavka teorije interakcija dislokacija osniva se na tome da prisutnost vodika oko dislokacija može djelovati na promjenu njezine mobilnosti. Ta mobilnost može utjecati na mehaniku loma materijala mijenjanjem količine i vrste plastičnosti [14]. Nelson je primijetio da utjecaj vodika na mobilnost dislokacija ima otvrdnjavajući ili omekšavajući učinak, ovisno o materijalu i kemijskom sastavu legure.

Ukoliko dođe do pojave otvrdnjavanja, pretpostavlja se kako vodik djeluje u polju velikog vlačnog naprezanja koje se nalazi u blizini dislokacije i tvori Cottrell-ovu atmosferu [14], npr. oblak vodika, koji može uvelike onemogućiti pomake dislokacija tako da daljnja mobilnost dislokacija zahtijeva vrlo velike sile. Redukcija mobilnosti dislokacija i promjene u karakteru klizanja otežavaju deformaciju pri vrhu pukotine, budući da se propagacija pukotine odvija pri nižim iznosima vanjskog narinutog naprezanja.

Vezano na iznesene pretpostavke fenomena pucanja materijala, Louthan i suradnici [14], primijetili su kako povezivanje i mobilnost vodika kroz dislokacije može uzrokovati degradaciju svojstava metala zbog toga što dislokacije oblikuju proces plastične deformacije stabilizirajući mikropukotine. Međutim, takav mehanizam krhkosti materijala više je primjenjiv na duktilne materijale, nego na krhke, budući da je deformacije krhkih materijala već ograničena.



Slika 2.8 Shematski prikaz propagacije pukotine u visokočvrstim čelicima prema Beachem-ovom modelu: a) za slučaj kada nema vodika, pukotina propagira uslijed sraščivanja mikropraznina pri velikim plastičnim deformacijama koje se odvijaju ispred vrška pukotine, b) u prisutnosti vodika deformacija postaje lakša i pukotina raste kao rezultat snažne lokalizirane deformacije u vršku pukotine [14].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Pretpostavka o omekšavanju materijala uslijed vodika osniva se na smanjenju vlačne čvrstoće materijala (R_m). Prema Beachemu [12, 13, 14] i na temelju eksperimentalnih saznanja, uzorci koji imaju određenu količinu vodika, imaju i niže naprezanje tečenja od uzoraka u kojima nema vodika, čime nastaje krhka struktura. Lomne površine na uzorcima od visokočvrstog čelika potvrđuju ovu teoriju. Lynch [39] je dao opširniji izraz potvrđivanja Beachemovih razmatranja kako rastvoreni vodik na vršku pukotine olakšava mobilnost dislokacija, a ne da ih ograničava.

Najopsežnije istraživanje na tu temu proveli su Sofronis i Birnbaum [14] koji su razvili teoriju mehanizma naprednog plastičnog tečenja uslijed vodika (HELP – Hydrogen Enhanced Localised Plasticity Mechanism) [12, 13, 14, 15]. Osnovna pretpostavka temelji se na prisutnosti vodika u čvrstim otopinama koji smanjuje granice mobilnosti dislokacija na način da povećava mobilnost, pri čemu se stvaraju velike lokalne deformacije. Mehanika loma osniva se na lokalnom plastičnom smanjenju čvrstoće materijala, a ne na pojavi krhkosti, jer je lokalizirana zona materijala omekšana zbog prisutnosti vodika. Na temelju ovog mehanizma, propagacija pukotine za čisti metal i leguru može biti sasvim različita. Kod čistih metala, lom često bude prisutan u kliznim ravninama, dok se kod legura lom može pojaviti u ravnini maksimalnog normalnog naprezanja uslijed djelovanja višestrukog sistema klizanja [14].

Na temelju doprinosa Tiena i suradnika [14], koji su predložili model određivanja transporta vodika dislokacijama, kao i pretpostavke da vodik povećava mobilnost dislokacija prema modelu Cottrell-ove atmosfere, učinak koncentracije vodika na dislokacije može biti opisan Boltzmanovom jednačinom:

$$[H_D]_{dis} = [H_D]_{\infty} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Gdje je:

E_B – energija vezivanja vodika na dislokacije (0,1 – 0,5 eV), kJ/mol

k – Boltzmanova konstanta, m^2kg/s^2K

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

T – apsolutna temperatura, K

$[H_D]_{dis}$ – sadržaj vodika u dislokacijama, ppm

$[H_D]_{\infty}$ – sadržaj vodika u stanju ravnoteže na mjestu adsorpcije, ppm.

2.3.5. Teorija stvaranja hidrida

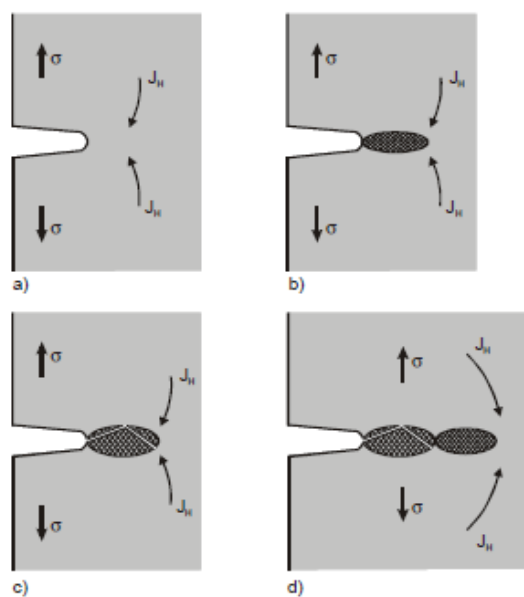
Krhkost materijala uslijed stvaranja sekundarne faze poznate pod nazivom metalni hidrid također je kategorizirana kao pojava kod vodikom induciranih pukotina [14]. Stvaranje hidrida u materijalu može biti klasificirano u 4 grupe, ovisno o potencijalu hidrida koji uzrokuje različite oblike veza metal-vodik, [39]:

- 1) ionski hidridi,
- 2) tranzicijski hidridi,
- 3) međufazni hidridi i
- 4) kovalentni hidridi.

Stvaranje tranzicijskih hidrida je relativno važno, prvenstveno zbog strukturnih legura, ali ne mogu svi metali u tranzicijskom području, npr. Fe, Ni, Cu, Cr i Mo, reagirati s vodikom i tvoriti vezu metal-vodik. Međutim, tranzicijski metali u grupama IV i V: Nb, V, Ta, Zr i Ti mogu djelovati s vodikom i stvoriti metalni hidrid uz djelovanje ostalih mehanizama.

Birnbaum, [14], je iznio rezultate opsežnog istraživanja vezanog uz pojavu hidrida za grupu V u periodnom sustavu elemenata. Metalni hidridi smanjuju čvrstoću materijala i žilavost, zbog toga je moguće promatrati prijelomnu površinu krhkog loma koja je nastala pri vrlo malim naprezanjima i pri niskim temperaturama, ali u uvjetima u kojima je mobilnost vodika još uvijek bila moguća. Slika 2.9 shematski prikazuje pojavu pukotina u području metalnog hidrida koji se nalazi ispred vrha pukotine uslijed naprezanja uzrokovanog stvaranjem hidrida.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.9 Shematski prikaz teorije hidrida koji prikazuje propagaciju pukotine u području metalnog hidrida ispred vrha pukotine uslijed pojave naprezanja uzrokovnog hidridima

a) Prolazak vodika prema vršku pukotine uslijed redukcije kemijskog potencijala vodika u polju vlačnog naprezanja; b) Stvaranje hidrida uslijed redukcije kemijskog potencijala hidrida narinutim naprezanjem; c) Cijepanje hidrida duž ravnine; d) Ponovljeni proces propagacije pukotine

gdje je: σ - naprezanje; J_H – protok vodika kroz tanku membranu čelika [14]

Birnbaum [14] je utvrdio da hidridi uzrokuju mehanizme krhkosti, slika 2.9. Kemijski potencijal lokalno stacioniranog vodika na vrhu pukotine sa snažnom distribucijom naprezanja, može se smanjiti ukoliko se narine vlačno naprezanje koje rezultira transportom vodika u vrh pukotine. Lokalna koncentracija vodika ispred vrha pukotine se povećava sve dok ne postigne vrijednost iz jednadžbe 2.4, [14].

$$[H_D]_{prs} = [H_D]_{abs} \exp \frac{\sigma_{ii} \bar{V}_H}{R * T} \quad (2.4)$$

gdje je:

$[H_D]_{abs}$ – koncentracija vodika bez naprezanja, ppm

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

R – plinska konstanta, $\text{kJKmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

σ_{ii} – naprezanje, Nmm^{-2}

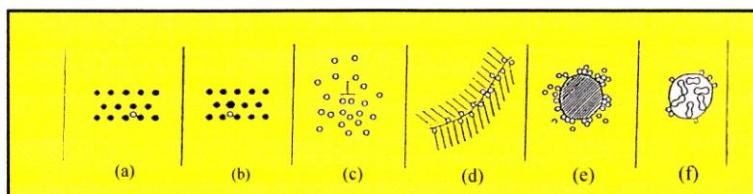
$\bar{V}_H$ - parcijalni molarni volumen vodika u otopini, mol.

Općenito vrijedi kako se krhkost legura može pojaviti uslijed pojave metalnih hidrida. Kinetika ovog procesa kontrolirana je transportom vodika u područje hidrostatskog vlačnog naprezanja. Krhkost materijala koju potiče prisutnost metalnih hidrida u kristalnoj rešetci može se pojaviti zbog povećanja lokalnog volumena u rešetci matrice stvaranjem hidrida ili zbog smanjenja duktilnosti materijala uslijed metalnih hidrida, ili zbog djelovanja obje pojave istovremeno [14].

2.3.6. Teorija zamki

Difuzija vodika kroz materijal generirana je raznim nepravilnostima u materijalu. Vodik ima mogućnost vezivanja uz određene nepravilnosti u materijalu, te ovisno o energiji vezivanja vodik može na tim mjestima ostati privremeno ili „trajno“ zarobljen. Nepravilnosti materijala, ili tzv. zamke, su: dislokacije, područja granica zrna, praznine, nemetalni uključci, supstitucijski otopljeni strani atomi i praznine s rekombinirajućim vodikom [4, 6, 9, 13, 14, 15, 16]. Zamke mogu biti različitog geometrijskog oblika i kemijskog sastava. Praznine, kao diskontinuitet u materijalu, pri sobnim temperaturama ne predstavljaju veliki problem, zbog njihove niske koncentracije. Zanimljivo je i to da granice zrna u čistom željezu također zadržavaju vrlo malo vodika, iako segregacijom ugljika i ostalih nečistoća, atomi na granicama zrna mogu povećati sklonost zarobljavanja vodika [9]. Opasnije zamke u Fe i čelicima su fazne granice, dislokacije i uključci. Na slici 2.10 shematski su prikazane vrste zamki koje se mogu nalaziti u materijalu.

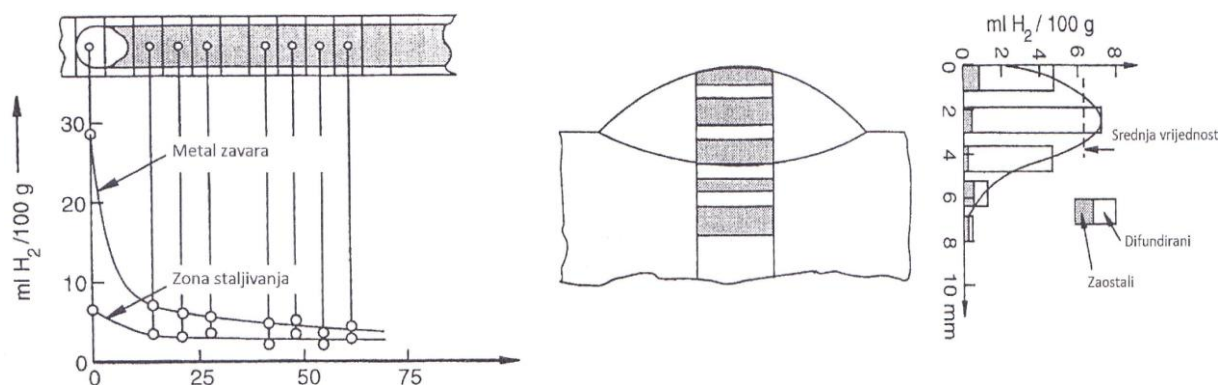
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.10 Primjer vodikovih zamki u metalnoj strukturi: a) čvrsta otopina, b) supstitucijski otopljen strani atom, c) dislokacija, d) nagomilavanje na granici zrna, e) nagomilavanje na graničnoj površini čestica-osnova, f) praznina koja sadrži rekombinirani vodik [15].

Posljedica zarobljavanja vodika u zamke je smanjenje brzine transporta vodika kroz materijal. Rezultati mjerenja difuznosti vodika kroz materijal koji daju nizak koeficijent difuznosti vodika objašnjavaju se povećanim brojem zamki u materijalu. Zamke u materijalu dijele se u ovisnosti o energiji vezivanja vodika na: reverzibilne i ireverzibilne zamke. Reverzibilne zamke imaju karakterističnu slabiju energiju vezivanja vodika i vodik može uz njih biti privremeno vezan. Zbog slabe energije vezivanja, postoji mogućnost otpuštanja vodika pri znatno nižim energijama, što ima za posljedicu ponovne pokretljivosti vodika unutar materijala. Ireverzibilne zamke čvršće vežu vodik na sebe i za njihovo odvajanje potrebno je puno više energije. Zbog toga na mehanička svojstva materijala veći utjecaj ima reverzibilno vezan vodik jer će isti ubrzati lom ako se materijal podvrgne nekom opterećenju.

Vodik je vrlo mobilan atom, koncentracija vodika mijenja se u svim smjerovima zone zavora, slika 2.11.



Slika 2.11 Uzdužna i poprečna razdioba vodika po metalu zavora pri jednoprolaznom REL zavarivanju, [12].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Ovaj proces razdiobe vodika po metalu zavara nastaviti će se i nakon ohlađivanja zavara na sobnu temperaturu zbog karakteristike velike difuznosti atomarnog vodika u feritu.

Koeficijent difuzije vodika u čeliku pregledno je dana slikom 2.12. Pri visokim temperaturama, difuznost vodika u feritnim čelicima odvija se u skladu s utvrđenim vrijednostima za difuziju vodika u BCC rešetkama. Međutim, ukoliko temperatura padne ispod 200 °C, dolazi do izražaja rasipanje i nepodudaranje zbog fenomena teorije zamki. Uključci zbog teorije zamki doveli su do uvođenja prividnog koeficijenta difuzije vodika u feritnim čelicima, D_{app}^{α} , koji je prema Orianiu dan jednačom [12]:

$$D_{app}^{\alpha} (m^2 s^{-1}) = \frac{D_L^{\alpha}}{1 + K \exp(E_B / RT)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-7} \exp(-\frac{6950}{RT})}{1 + 4.4 \times 10^{-3} \exp(\frac{26000}{RT})} \quad (2.5)$$

Gdje je:

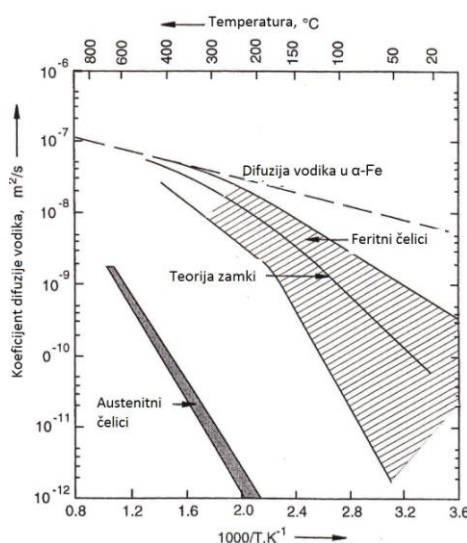
D_L^{α} - koeficijent difuzije vodika u BCC rešetci, m^2/s

K – gustoća zamki, -

E_B – energija vezivanja između vodika i zamke, J/mol

T – apsolutna temperatura, K

R – opća plinska konstanta, J/mol K



Slika 2.12 Koeficijent difuzije vodika u Fe i čeliku [12].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Difuzija vodika u austenitu, D_L' , prikazana je jednačinom, [12]:

$$D_L'(m^2s^{-1}) \approx 2.5 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{59300}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Gdje je:

T – apsolutna temperatura, K

R – opća plinska konstanta, $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Zamke se mogu klasificirati prema broju atoma vodika koje mogu primiti u zamku i prema energiji vezivanja zamke [9]. Tablica 2.1 prikazuje klasifikaciju zamki u materijalu.

Tablica 2.1 Klasifikacija zamki u materijalu [3]

Klasifikacija	Opis
Zasićene	Broj lokaliteta za vodikove atome je ograničen (npr. granice zrna, dislokacije)
Nezasićene	Broj lokaliteta za vodikove atome u zamkama varira ovisno o propusnosti (npr. praznine)
Reverzibilne (Povratne)	Energija vezivanja u zamci je relativno mala, vodik može izaći iz zamke jednostavno i lako kao što je i ušao u zamku
Ireverzibilne (Nepovratne)	Energija vezivanja u zamke je vrlo visoka, vodik ne može napustiti zamku pri sobnim temperaturama

Zamke unutar materijala, u jednoj mjeri, za sebe vežu vodik, ti su lokaliteti vrlo opasni za čelik jer mogu stvoriti potencijalna mjesta izvora krhkosti, inicijacije pukotine, diskontinuitete u materijalu. Međutim postoji način na koji se može utvrditi količina zamki i stupanj njihovog djelovanja po pitanju vezivanja vodika. Proučavanje difuzije vodika kroz čelik provodi se metodama mjerenja permeacije (lat. *permeatio* = prodiranje dva tijela jedno u drugo, miješanje) vodika.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Danas su poznate energije vezivanja vodika uz određenu vrstu zamki, tablica 2.2.

Tablica 2.2, [4]. Energija vezivanja vodika uz zamke u materijalu i temperatura oslobađanja vodika

ZAMKE ZA VODIK	Energija vezivanja [kJmol ⁻¹]	Temperatura oslobađanja [°C]
Vrlo reverzibilne: (Intersticijska mjesta rešetke, elastična polja naprezanja, dislokacije)	7.7	-
Reverzibilne: (Ti supstitucijski atomi, granice zrna, dislokacije ferit/karbid i ferit/cementit, popušteni martenzit)	17-36	112-270
Ireverzibilne: (mikropraznine, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , MnS, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiC, Ce ₂ O ₃)	35-112	305-750

Povećanje ili smanjenje otpornosti čelika prema vodikom induciranim pukotinama ovisi o energiji vezivanja vodika uz zamke i o njihovoj distribuciji u materijalu. Olson, 1996. godine predlaže model jednolike distribucije vodika po materijalu uz pomoć jednolike raspodjele zamki odgovarajuće morfologije i odgovarajućeg broja [4]. Vezivanjem vodika na zamke, spriječila bi se njegova nekontrolirana putanja po materijalu i akumulacija na kritičnim mjestima. Na taj način bi se izbjeglo kritično mjesto nastanka pukotine. Naime, prema literaturnim izvorima [4], čelici s povećanim udjelom zaostalog austenita pokazuju bolju otpornost prema vodikom induciranim pukotinama zbog slabije difuzije vodika kroz γ (austenit). Iako je zaostali austenit zamka i ima mogućnost zadržavanja vodika, u slučaju promjene strukture dolazi do otpuštanja veće količine vodika iz zamke što može negativno djelovati na materijal i stvoriti uvjete za nastanak pukotine [11].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

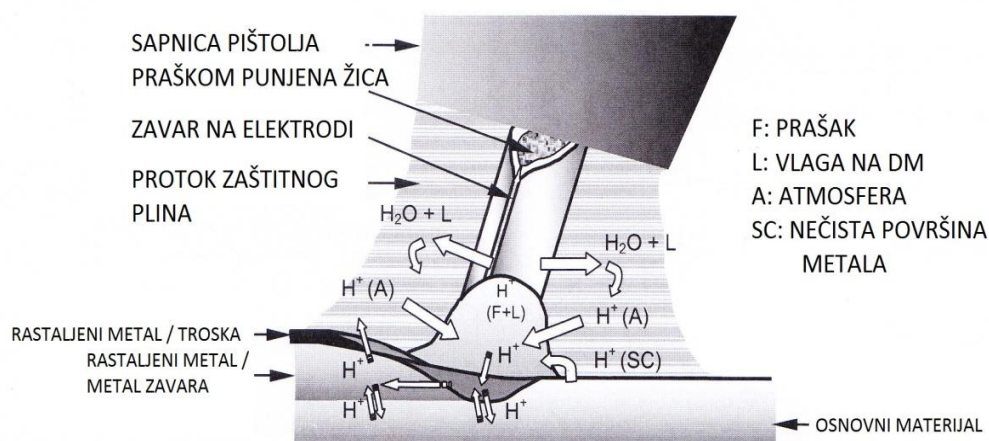
2.4. Izvori vodika

Termodinamičke reakcije željeza s vodom rezultiraju u izdvajanju vodika iz vode. Kod sobnih temperatura, za takvu reakciju su aktivacijske sile relativno male, osim ako je riječ o jakim kiselinama bogatim vodikovim ionima kao medijem kontakta u kojem se nalazi čelik. Međutim, čelik nije pogođen korozijskim procesima u neutralnim i alkalnim otopinama. Ali, količine proizvedenog vodika, nedovoljne da učine značajna korozijska oštećenja ipak mogu prouzročiti dovoljno vodika za pojavu krhkosti čelika, pogotovo ako je riječ o visokočvrstim čelicima. Proizvedene koncentracije vodika (manje od 1 ppm) mogu kod visokočvrstih materijala prouzročiti krhkost. Potrebno je naglasiti, da osim radnog ili okolišnog medija u kojem se čelik može nalaziti u svom eksploatacijskom vijeku, kao lokalni izvori razvoja vodika mogu se navesti kemijski ili elektrokemijski procesi koji se koriste kod antikorozivnih sistema (npr. katodna zaštita).

Neki od glavnih izvora vodika jesu [3, 10]:

Zavarivanje – vodik unesen zavarivanjem predstavlja značajan problem, budući da su zona utjecaja topline i metal zavara područja velikih naprezanja i strukturnih nepravilnosti, čija svojstva ovise o dodatnom materijalu i primijenjenom postupku zavarivanja. Npr. plinsko zavarivanje će, obzirom na svojstva gorivog plina, neosporno u zavar unijeti vodik kao rezultat disocijacije plina pri vrlo visokim temperaturama na vodikove ione (od tzv ugljikovodika: acetilen C_2H_2 ; propan C_3H_8 , butan C_4H_{10} , vodik H_2 , zemni (prirodni) plin (metan) CH_4). U teoriji se za ostale postupke zavarivanja tvrdi kako zbog prisutnosti zaštitne atmosfere vodik neće ući u materijal. Međutim, ručnim elektrolučnim zavarivanjem obloženim, se vodik u zavar može unijeti preko vlage iz atmosfere koja će reagirati s rastaljenim materijalom i na taj način, disocijacijom vlage (H_2O), proizvesti vodik u atomarnom stanju koji će se adsorbirati, apsorbirati, te difundirati kroz materijal. Također, veliku opasnost od ulaska vodika u zonu utjecaja topline i metal zavara predstavlja dodatni materijal. Moderne tehnologije proizvodnje čelika garantiraju materijale s dobrom otpornosti prema HIC-u, ali invazivnim promjenama mikrostrukture i kemijskog sastava uslijed zavarivanja, ta se svojstva narušavaju pri čijem očuvanju veliku ulogu igraju dodatni materijali. Vrlo važno je kontrolirati sadržaj vlage u dodatnom materijalu i potrebno je prije provođenja postupka zavarivanja provoditi sušenja, te osigurati radne uvjete koji će proizvesti najmanji unos vodika u materijal pri zavarivanju. Slika 2.13 prikazuje potencijalne izvore vodika prilikom zavarivanja.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.13 Izvori vodika prilikom zavarivanja [4].

Kiselinsko nagrizanje – je proces koji se koristi kod uklanjanja hrđe ili oksidnih slojeva s površine čelika. Kemijske reakcije djeluju tako da otapaju željezne okside ili hidrokside (ionske spojeve koji sadržavaju jednu hidroksidnu skupinu (OH) ili više njih). Međutim, istovremeno čelik može korodirati u kiselini, zbog razvoja vodika kao produkta katodne reakcije. Atomarni vodik može ući u kristalnu rešetku čelika i na taj način dovesti do krhkosti čelika ili stvaranja blistera, točnije može utjecati na degradaciju mehaničkih svojstava čelika (prvenstveno žilavosti materijala).

Odmašćivanje i čišćenje – za uklanjanje nečistoća ili masti s površine radnih komada, kao predradnje bojanja, elektro-prevlačenja, ili ostalih postupaka prevlačenja, mogu se koristiti razna kemijska sredstva i razni postupci poput katodnog čišćenja. Glavni nedostatak katodnog čišćenja je lokalni unos vodika u materijal.

Elektro prevlačenje površine – slojevi prevučeni postupcima elektro prevlačenja vrlo su učinkoviti u zaštiti od korozijskih procesa uzrokovanih djelovanjem okolne atmosfere. Međutim, svi postupci elektro prevlačenja i deponiranja metala zahtijevaju elektro-potencijal, pri čemu može doći do proizvodnje vodika. Stoga je često potrebno, pogotovo za visokočvrste čelike, nakon provedbe elektro prevlačenja, provesti dogrijavanje pri otprilike 200 °C u trajanju od 2 do 3 sata. Odabrane temperature su dovoljne da bi uneseni energijski slabo vezani vodik izašao difuzijom iz materijala u atmosferu, te kako bi se na taj način smanjila krhkost materijala.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Fosfatiranje – je široko primjenjivan postupak pripreme čelika prije bojanja, uključuje kontroliranu koroziju čelika u kiselim otopinama uz kemijske reakcije koje proizvode vodikove ione. Ograničavanjem slobodnih kiselina u fosfatnoj kupci, i dodavanjem oksidirajućih agenata s ciljem povećanja radnog potencijala, unos vodika može biti ograničen [3].

Bojanje – Iako su boje uglavnom neškodljive za materijal na koji se nanose, moguće je da vodene boje, u blizini katodne zaštite, unesu dio vodika u materijal [3]. Međutim, s obzirom da se većina ovih boja nakon aplikacije suši pri povišenim temperaturama, vodik vrlo lako izađe iz materijala. Literatura ukazuje na podatke da su se ove vrste boja koristile kod primjene na čelicima niže čvrstoće u automobilske industriji, za blokove motora i slične primjene, te nisu zabilježeni problemi u eksploatacijskom vijeku povezani s vodikom.

Korozija u eksploataciji – vrlo je opasna korozija u eksploatacijskom vijeku konstrukcije, u kojem se kroz duži tijek vremena vodik može unositi u materijal. Općenito vodik ulazi u materijal za vrijeme bilo kakvog korozijskog procesa koji uključuje nastanak vodikovih iona ili redukciju vode kao jedne od katodnih reakcija. Često se implicira na to da potencijal mora biti ispod potencijala ravnotežnog stanja za razvoj vodika kako bi se onemogućio ulazak vodikovih iona u materijal. Međutim, postoje dva razloga zbog čega ovo nije ostvarivo. Prvo, potencijal ravnotežnog stanja za razvoj vodika, pri određenom pH, je onaj potencijal pri kojem su protoni ili molekule vode na prijelazu metal-otopina u ravnoteži s molekularnim vodikom pri parcijalnom tlaku od 1 bar [3]. Kako se parcijalni tlak vodika smanjuje, povećava se potencijal ravnotežnog stanja, što će rezultirati većom koncentracijom vodika na metalnoj površini. Drugo, za visokočvrste čelike, koncentracija vodika u matrici koja rezultira pojavom krhkosti je vrlo mala, jer se vodik koncentrira na faznim granicama i ostalim nepravilnostima u strukturi materijala [3]. Razne studije ukazale su na pojavu vodikove krhkosti kod visokočvrstih čelika koji su u kontaktu s vodikom u plinovitom stanju pri tlakovima nižim od 1 bar.

Izvori vodika, zaključno tablica 2.3, uključuju: termodinamičko razlaganje vode u metalurškom procesu (lijevanje, zavarivanje), rastvaranje plinova, kemijsko čišćenje površina, koroziju, galvanske procese i ionizaciju.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Tablica 2.3 Prikaz izvora vodika uz primjere [17].

Izvor vodika	Primjeri
Lijevanje, zavarivanje	Toplinsko razdvajanje i ionizacija vode uz topivost vodika u Fe: Sobna temperatura: cca. 0,1 mg/kg, odgovara 0,1 ppm Talina: cca. 30 mg/kg, odgovara 30 ppm Uslijed brzog hlađenja taline, vodik ostaje zarobljen u kristalnoj rešetci željeza
Rastvaranje plinova – Pougljičavanje	$3\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H}$
Toplinsko razlaganje plinova	$\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}$, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^{3-} + 3\text{H}^+$
Kemijsko čišćenje površine	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{H}^+$
Korozija (Lokalni element)	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$ (anodna oksidacija) $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ (katodna redukcija)
Galvanizacija	Galvanska Ni kupka stvara ovisno o gustoći struje Ni, H ili kombinaciju spomenutih elemenata: $\text{Ni}^{++} + 2\text{e} + \underline{2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$ Voda $\simeq \text{Ni}^{++} + 2\text{H} + 2\text{OH}^-$
Ionizacija	H^+ , dobiven u plazmi

Predviđanje utjecaja određenih čimbenika na koroziju otežano je zbog postojanja snažnih lokalnih uvjeta koji djeluju na ulazak vodika u materijal. Za pasivne čelike, kod kojih je korozijski potencijal nekoliko stotina mV iznad 1 bar ravnotežnog potencijala vodika, moglo bi se pretpostaviti kako neće nastupiti problemi vezani uz vodikovu krhkost, što se često i koristi kao argument protiv mehanizma vodikove krhkosti kod napetostne korozije u okolišnim uvjetima poput fosfata i karbonata/bikarbonata. Međutim, s obzirom na neravnost površine na kojoj se mogu nalaziti razna oštećenja u obliku rupica, šupljina ili praznina, stvaraju se lokalno drugačiji uvjeti nego na ostatku slobodne površine. Točnije, na tim lokalitetima mogu se pojaviti stanja kiselosti uslijed mehanizma metal-ion hidrolize (pogotovo za čelike koji u

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

sebi sadrže Cr), i potencijal u tom lokalitetu praznine može biti negativan u odnosu na ostatak slobodne površine. Rezultat tog stanja su podobni uvjeti za ulazak vodikovih iona u materijal preko lokaliteta praznina, iako ostatak slobodne površine implicira na to da do vodikove krhkosti nije moglo doći [13]. Vrlo je teško specificirati okolinu u kojoj će vodik u toliko maloj mjeri ući u materijal bez da uzrokuje pojavu vodikove krhkosti i ostalih oštećenja. Uglavnom bi takvi mediji bili vrlo snažne alkalne otopine i vrlo oksidizirane okoline, poput dušične kiseline ili nitrata, koji u sebi ne sadrže kloride ili uzročnike korozijskih procesa [3].

2.5. Ulazak vodika u metal

Vodik u metal može ući na dva načina: ulaskom iz plinske faze i ulaskom iz tekuće faze [3]. Ulazak iz plinske faze opisan je pomoću više modela, ali pojedini detalji još uvijek ostaju vrlo neodređeni. Općenito se govori o reakcijama koje uključuju adsorpciju molekularnog vodika, razlaganje molekula vodika kako bi se proizveo vodikov atom koji se adsorbira na površinu, te difuzija vodikovog atoma kroz kristalnu rešetku metala, i na kraju desorpciji vodikovih atoma u molekule.

2.5.1. Ulazak vodika iz plinske faze

Od strane mnogih znanstvenika predloženi su modeli ulaska vodika u metal iz plinske faze, međutim, pojedinosti ulaska još uvijek ostaju predmet mnogih rasprava. Općenito je prihvaćeno da se odvija sljedeće: adsorpcija vodikovih molekula na površini metala, disocijacija vodikovih molekula na atome, koji se apsorbiraju na površinu i transportiraju kroz kristalnu rešetku metala mehanizmom difuzije.



U slučaju potpuno čiste površine koja ne sadrži slojeve oksida ili nečistoća, način kontrole ulaska vodika odvija se preko praćenja disocijacije. To bi bilo proporcionalno parcijalnom tlaku vodika, a posljedično tome je količina ulaska vodika u metal. U realnim slučajevima mora se voditi računa o površini materijala, kemijskom sastavu filmova koji se nalaze na

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

površini i prisutnosti zaštitne atmosfere, svi ti faktori utječu na disocijaciju vodika i time na količinu ulaska vodika u kristalnu rešetku materijala.

2.5.2. Ulazak vodika iz tekuće faze

Kao što je ranije spomenuto, vodik u kristalnu rešetku može ući iz tekuće faze uz elektrokemijske reakcije razvijanja vodika na površini metala. Elektrokemijske reakcije odvijaju se u dva stupnja: prvi je inicijalni korak napajanja koji djeluje na proizvodnju adsorbiranih vodikovih atoma, ova reakcija poznata je pod nazivom Volmerova reakcija [3]. U kiselim otopinama, odvija se redukcija vodikovih iona.



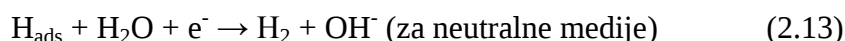
U neutralnim ili alkalnim otopinama, koncentracija vodikovih iona je vrlo niska, reakcije se odvijaju kroz redukciju molekula vode:



U drugoj fazi nastajanja molekularnog vodika mogu se pojaviti dva mehanizma. Prvi je kemijska desorpcija materijala, kemijska rekombinacija, ili Tafel reakcija [3], kod koje se dva atoma vodika rekombiniraju i stvaraju jednu molekulu vodika:



Usporedno, adsorbirani vodikov atom može sudjelovati u drugoj elektrokemijskoj reakciji, pod nazivom elektrokemijska desorpcija ili Heyrovsky reakcija:



Treća reakcija, koja se odvija paralelno s reakcijama desorpcije, je ulazak atomarnog vodika u čelik sa vodikom adsorbirane površine metala:

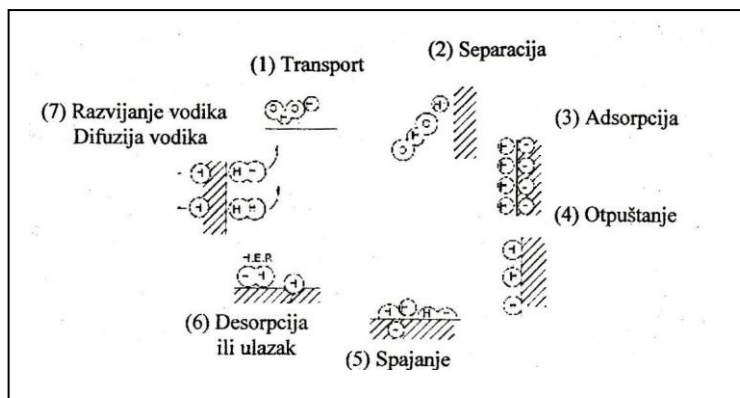


Kinetika ovih reakcija kontrolirana je brzinom difuzije vodika kroz metal, a ta se reakcija odvija u ravnotežnom stanju. Kako je reakcija ulaska vodika u metal ravnotežna reakcija, koncentracije vodika odmah ispod površine metala, direktno su povezane s koncentracijom vodika na površini materijala. Brzina ulaska vodika u čelik, je kontrolirana prvim i drugim

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

stadijem reakcija razvoja vodika, budući da iste kontroliraju količinu adsorbiranog vodika na površini metala.

Za potpuno razumijevanje ulaska vodika u metal, potrebno je poznavati karakteristike reakcija razvijanja vodika (HER – Hydrogen evolution reaction). Slika 2.14 prikazuje HER proces prema McCright-ovom modelu [9] za slučaj kada je metal uronjen u kiselinu. Proces se odvija u 7 glavnih koraka. Prvi korak obilježava dolazak hidratiziranih atoma prema dvostrukom sloju (površini metala), drugi korak označava separaciju vodikovog protona i slijedi treći korak adsorpcije molekule vode o površinu metala, četvrti korak uključuje doniranje elektrona materijalu i otpuštanje elektrona. Peti korak ili tzv. proces kombinacije vodika može se odvijati na dva načina, atom-atom ili atom-ion ili oba istovremeno. Šesti korak označuje reakcije razvijanja vodika (r.r.v.) ili HER (Hydrogen Evolution Reaction) i naposljetku, sedmi korak koji obilježava ulazak vodikovih atoma u kristalnu rešetku materijala čime započinje proces difuzije vodika kroz materijal [9].



Slika 2.14 Proces razvoja vodika i adsorpcije prema McCright-ovu modelu [9]

2.5.3. Lokalitet vodika u čelicima

Naboj vodikovog atoma nije utvrđen sa sigurnošću, pretpostavlja se da privlači elektrone iz valentne orbitale metalne rešetke. Vodik se u materijalu nalazi u atomarnom obliku. Pretpostavljeni negativni naboj vodikovog atoma utječe na slabljenje veza metal-metal, što je u pravilu osnova vodikove krhkosti. S obzirom na slabu rastvorljivost vodika u Fe rešetci, vrlo je teško utvrditi lokalitet vodikovog atoma. Vodik svakako zauzima intersticijsko mjesto u BCC rešetci.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.5.4. Raspodjela vodika u zavarenim spojevima

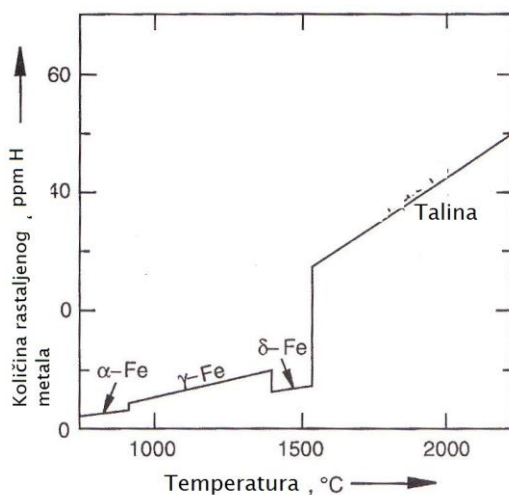
Put difuzije u zoni zavara je znatno kompleksnija pojava nego što je to slučaj za osnovni materijal. Zavarivačka struktura je heterogena po izgledu i kemijskom sastavu, te se mogu pojaviti zaostala naprezanja, a obje pojave djeluju na put difuzije vodika. Proces difuzije vodika kroz metalurški nehomogen metal zavara može biti lokaliziran na temelju nepravilnosti poput praznina, čestica sekundarnih faza, uključaka, pora, nepravilnosti rešetke i ostalih mikrostrukturnih obilježja, [4]. Difuznost vodika se smanjuje proporcionalno s temperaturom i brojem zamki.

Za vrijeme hlađenja taline i skrućivanja, vodik je mobilan i putuje po zoni zavara uslijed različitih gradijenata koncentracije vodika, ukoliko se pri tome ne veže uz zamku.

2.6. Vodikova krhkost i utjecaj vodika na mehanička svojstva materijala

Jedan od najvažnijih učinaka otopljenog vodika u kristalnoj rešetci visokočvrstog čelika je nastanak krhke strukture u uvjetima u kojima bi inače taj čelik bio duktilan. Ukoliko čelik sadrži otopljeni vodik, pri određenim koncentracijama vodika, može nastupiti trenutni lom ukoliko naprezanja rastu do naprezanja loma u odsutnosti vodika, ili može nastupiti zakašnjeni lom pri znatno nižim naprezanjima [3]. Potrebno je naglasiti da toplinska obrada i metalurški postupak proizvodnje materijala, ili postupci proizvodnje koji uključuju postupke zavarivanja, kao i uvjeti izlaganja vodikom, mogu značajno utjecati na otpornost čelika prema pojavi vodikove krhkosti.

Vodik je neizbježan element koji se pojavljuje kod svih postupaka zavarivanja. On se može nalaziti u dodatnom materijalu u obliku praška, u vlazi na površinama dodatnog materijala elektroda, u trosici, u vlazi koja se nalazi u okolnoj atmosferi u kojoj se izvodi postupak zavarivanja, a koja može dospjeti u električni luk [7]. Potrebno je naglasiti da je vodikova krhkost rezultat mehanizma djelovanja atomarnog vodika, a ne molekularnog vodika. Ulaskom vodika u materijal (kod željeza u iznosu od 0,1 ppm pri 20 °C) može doći do pojave krhkosti, gdje uz najmanje vlačno naprezanje može doći do nastanka pukotina [17]. Vodikova krhkost predstavlja veliki problem pri zavarivanju, jer se u zavarenim spojevima ostvaruju veće tvrdoće od osnovnog materijala, te se pojavljuju zaostala naprezanja.



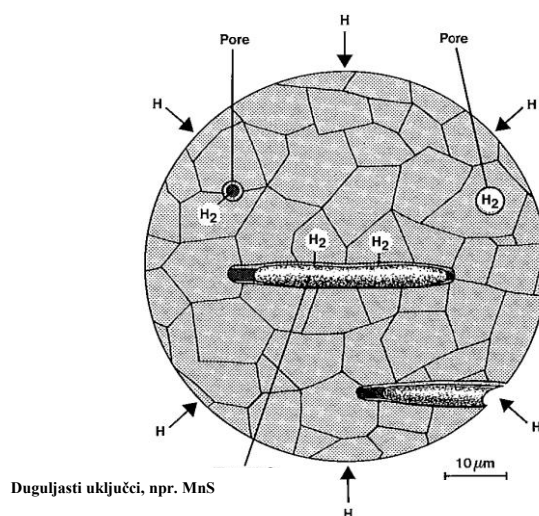
9 9 1 9 9 1 9

9 9 9 9 , 9 1

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

elektrokemijskom metodom, metodom pod-površinskog profiliranja mikro tvrdoće, analizom nuklearnih reakcija, nano indentacijom (povećanjem), SSRT (Slow Strain Rate Test), glicerinskom metodom mjerenja, itd. [9]. Tehnika mjerenja permeacije vodika je zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti unošenja velikih koncentracija vodika u materijal jedna od najprihvaćenijih metoda za određivanje difuzijskog koeficijenta u čeliku. Ovom metodom moguće je pratiti način utjecaja legirnih elemenata, diskontinuiteta u kristalnoj rešetci i grešaka na difuzijski proces. Proces korozije bazira se na postojanju anodnog i katodnog područja koje određuje tijek struje, pa tako i tijek prolaska vodikovih atoma nakon disocijacije vodikovih molekula.

Kod sadržaja vodika u materijalu iznad 10 ppm, može se i bez prisutnosti vanjskog vlačnog naprezanja računati s nastankom pukotina. Kod čelika s granicama razvlačenja višim od 1000 N/mm², za stvaranje pukotina dovoljne su količine od 1 ppm vodika u materijalu [17]. Slika 2.16 prikazuje ulazak atomarnog vodika u mikropore materijala u kojima dolazi do kemijske reakcije spajanja atomarnog vodika u molekulu vodika.



Slika 2.16 Prikaz stacioniranja molekularnog vodika u mikroporama [17].

U kristalnim metalnim rešetkama prevladavaju dva modela za difuziju atoma: mehanizam supstitucijske difuzije (pomoću praznina) i intersticijski mehanizam [15]. Kod mehanizma supstitucijske difuzije, skok s jednog atomskeg mjesta na drugo, moguće je uz dovoljno veliku energiju aktivacije. Intersticijski mehanizam objašnjava pojavu kretanja atoma s jednog intersticijskog mjesta do drugog.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

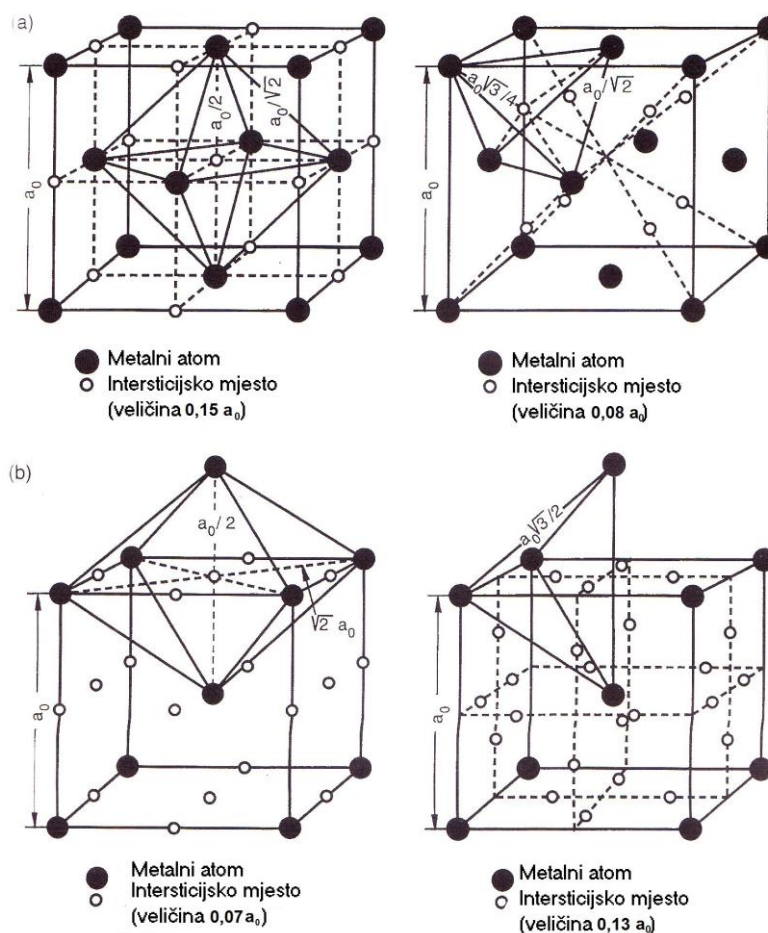
Analize dosadašnjih havarija pokazale su kako je veliki broj, često tragičnih, zakazivanja posljedica postojanja pukotina u zoni utjecaja topline (ZUT) u blizini metala zavora. Međutim, novi materijali koji se razvijaju s ciljem postizanja optimalnog omjera čvrstoće i žilavosti u strogo kontroliranim termomehaničkim procesima valjanja, pokazuju bolju otpornost na pojavu pukotina u ZUTu, ali zato nepovoljniju otpornost na pukotine nastale u metalu zavora. Pretpostavlja se da je razlog toga dodatni materijal. Opasnost od nastanka vodikom induciranih pukotina u zoni metala zavora je veći zbog heterogene strukture materijala koja nastaje kao posljedica naglog taljenja i hlađenja čelika [4]. Geometrija pukotina je takva da su dvije dimenzije izrazito velike u odnosu na treću, da imaju oštre rubove i nepovoljni položaj, te da zbog toga nosivi presjek zavarenog spoja, osobito ako su položene poprečno na smjer naprezanja, smanjuje, čime se narušava čvrstoća spoja [18]. Pukotine su vrlo problematične jer se one mogu pojaviti i nakon izvjesnog vremena u konstrukciji: nekoliko sati ili čak dana nakon zavarivanja. Glavna podjela pukotina svodi se na tople i hladne pukotine. Tople pukotine nastaju na visokim temperaturama tijekom hlađenja taline do krutog stanja, i u ovom radu nisu predmet razmatranja. Hladne pukotine (*Cold Cracking*), one koje nastaju na temperaturama nižim od 300 °C i vrlo su opasne jer se mogu pojaviti i nekoliko sati, ili dana nakon zavarivanja, te uzrokovati zakašnjeli lom (*Delayed fracture*) [4, 6, 10]. Ove vrste pogrešaka mogu ostati neprimijećene pri ispitivanju kvalitete zavarenog spoja ukoliko se ona provode neposredno nakon zavarivanja. Hladne pukotine su gotovo nepredvidljive i mnogo opasnije, a povezuju se s količinom apsorbiranog vodika u toku procesa zavarivanja. Hladne pukotine se u materijalu mogu nalaziti u ZUT-u, ali i u metalu zavora, kao posljedica difuzije vodika. One mogu nastati ukoliko se pojavi jedan od ili više sljedećih preduvjeta: kritična koncentracija vodika, kritično naprezanje, osjetljiva mikrostruktura te ukoliko je temperatura materijala niža od 300 °C.

2.7. Hladne pukotine

Zbog pukotina induciranih vodikom dolazi do krhkog loma inače duktilnih materijala pri kontinuiranom opterećenju i pri naprezanju nižem od granice tečenja [13]. Ovisnost mehanizma nastanka hladnih pukotina o kristalnoj strukturi govori o različitoj rastvorljivosti vodika u različitim kristalnim strukturama (ferit, austenit). Naime, austenitna struktura (γ) ima FCC rešetku, dok feritna struktura (α) ima BCC rešetku. Zbog većeg razmaka između atoma BCC kristalne rešetke, vodik se omogućava veća mobilnost. Atomarni vodik ima manju

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

difuznost kroz FCC rešetku, nego kroz BCC rešetku. Stoga je veća rastvorljivost vodika u FCC rešetci, nego u BCC rešetci. Vodik je najmanji atom, pa je sam po sebi već rastvorljiv u željezu. Općenito vrijedi da oktaedarska i tetraedarska kristalna rešetka predstavljaju potencijalne zamke za intersticije. Zbog razlike u veličini FCC i BCC intersticijskih mjesta, slika 2.17, rastvorljivost vodika u željezu mijenja se s temperaturom, slika 2.15.



Slika 2.17 Shematski prikaz oktaedarske i tetraedarske kristalne rešetke u različitim kristalnim strukturama: a) FCC struktura i b) BCC struktura

[12]

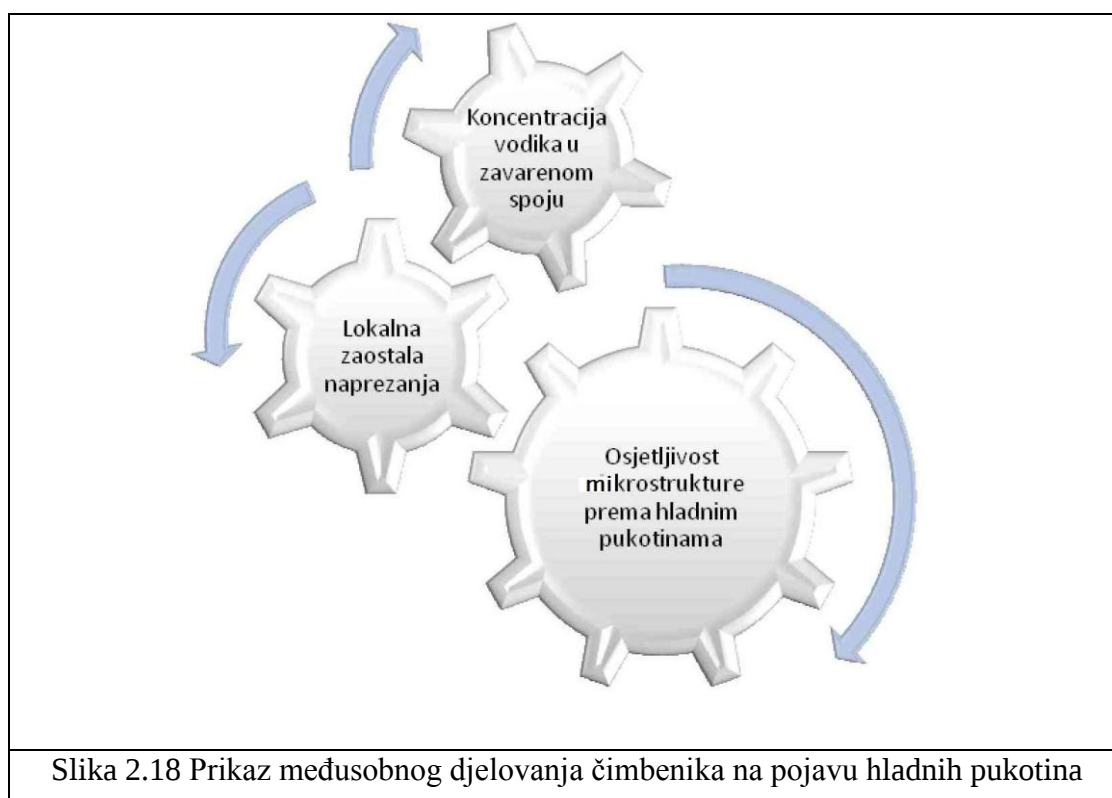
Ovisnost mehanizma nastajanja hladnih pukotina o mikrostrukturi ukazuje na to da su martenzitni čelici osjetljiviji na pojavu hladnih pukotina od feritnih čelika, ali martenzitna mikrostruktura nije nužan preduvjet za nastanak pukotina. Literatura navodi kako feritni čelici pokazuju veću sklonost prema hladnim pukotinama od austenitnih čelika, pogotovo u grubozrnatoj strukturi zone utjecaja topline.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Na mehanizam nastanka vodikom induciranih pukotina djeluje i intenzitet naprezanja. Naime, vodikova krhkost nastupa pri vlačnim naprezanjima sporog intenziteta promjene. Ukoliko dođe do naglog porasta naprezanja, difuzija vodika se neće ubrzati kako bi pratila propagaciju pukotine.

Vremenska ovisnost ulaska i difuzije vodika u materijalu ukazuje na to da je proces pojave pukotine inducirane vodikom kontroliran difuzijom vodika.

Tri faktora međusobno djeluju i utječu na pojavu vodikovih pukotina, slika 2.18.

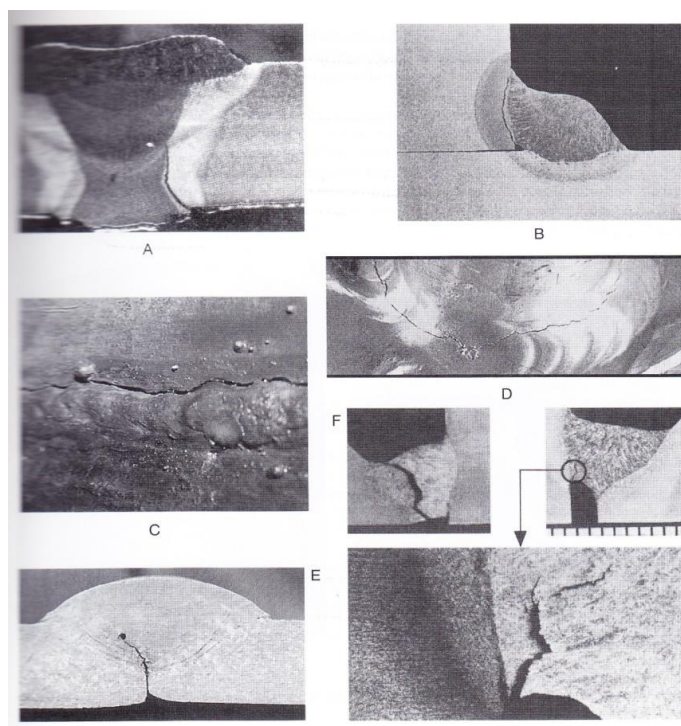


Vodikove se pukotine mogu pojaviti u metalu zavara ili u ZUT-u. Pukotine koje se pojavljuju u ZUT-u posljedica su pojave martenzitne transformacije u metalu zavara pri većim temperaturama nego u osnovnom materijalu. Pukotine u metalu zavara nastaju u slučaju da je temperatura transformacije osnovnog materijala u ZUTu veća od temperature transformacije metala zavara, čime dolazi do zarobljavanja vodika u metalu zavara, što ima za posljedicu veću sklonost prema pojavi hladnih pukotina. Međutim, potrebno je naglasiti kako će lokacija pukotine ovisiti i o tvrdoći ZUTa i MZ, te o udjelima ugljika i ostalih legirnih elemenata metala zavara i osnovnog materijala, te stanju naprezanja [4].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Novu generaciju TMCP čelika karakterizira manja osjetljivost na pojavu hladnih pukotina u ZUTu zbog načina proizvodnje pri kojem je kontroliran udio karbida, smanjenjem udjela ugljika i ekvivalenta ugljika.

Kod visokočvrstih čelika ZUT je otporniji na pojavu hladnih pukotina od područja metala zavara. Naime, metal zavara je više legiran i karakterizira ga heterogena mikrostruktura, stoga se ne mogu primijeniti smjernice za izbjegavanje hladnih pukotina za ZUT i na područje metala zavara. Sklonost metala zavara prema hladnim pukotinama raste s povećanjem čvrstoće čelika, udjela vodika i debljini radnog komada [4]. Slika 2.19 prikazuje izgled hladnih pukotina na zavarenim spojevima.



Slika 2.19 Karakteristične hladne pukotine u području zavarenih spojeva [19]:

- A – sučeljeni spoj, pukotina u ZUTu, B – kutni spoj, pukotina u ZUTu,
C – sučeljeni spoj, pukotina u ZUTu, D – kutni spoj, pukotina u zavaru, polazi iz kratera
E – sučeljeni spoj, pukotina iz neprovarenog korijena zavara, F – kutni spoj, pukotina u
korijenu zavara

Iako su u proteklih 50-tak godina znanstvenici napravili veliki korak u razumijevanju utjecaja parametara postupka na osjetljivost zavarene konstrukcije prema prodoru vodika, razumijevanje mehanizma nastanka vodikom induciranih hladnih pukotina (HACC, hladne

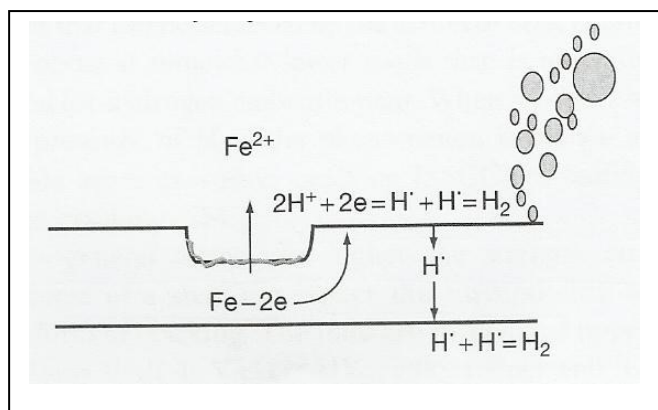
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

pukotine, zakašnjele pukotine) i dalje ostaje dobrim djelom nerazjašnjeno. Utvrđeno je da vodik može biti apsorbiran u materijal, u ZUT i metal zavara za vrijeme procesa zavarivanja. Apsorbirani vodik tada može u kombinaciji sa zaostalim naprezanjima inicirati nastanak hladne pukotine u ZUT-u i u metalu zavara, jer se u tom području uslijed toplinskog djelovanja razvijaju strukture osjetljive na vodikovu krhkost, budući da su one rezultat velikih brzina hlađenja.

2.8. Ostali mehanizmi degradacije čelika uslijed djelovanja vodika

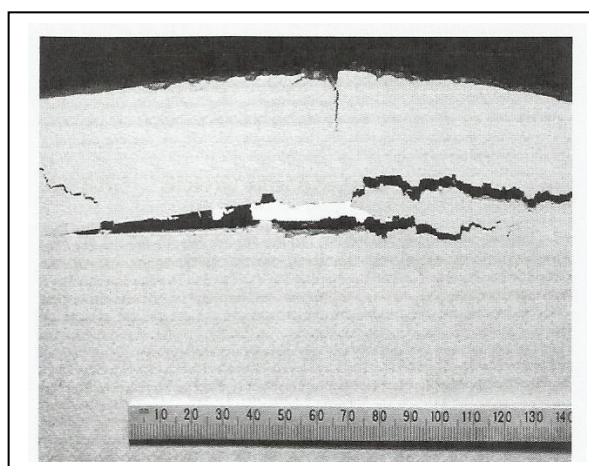
Vodikom uzrokovane pukotine uz povećanje tlaka (HPIC) nazivaju se i stepeničaste pukotine (SWC), HIC ili blisteri [2]. Naime vodikova krhkost je funkcija rastvorenog atomarnog vodika, dok je HPIC mehanizam ovisan o stvaranju molekularnog vodika unutar kristalne rešetke metala, a koji ovisi o prisutnosti velike prolaznosti vodika. Novija razmišljanja bave se teorijom da mehanizam loma materijala ovisi o kombinaciji atomarnog i molekularnog vodika, što je trenutno predmet istraživanja [20]. Da bi nastao mehanizam HPIC ili SOHIC potrebno je osigurati veliku prolaznost vodika kroz materijal. Kako bi se mogla postići spomenuta prolaznost, potrebno je generirati vodik na metalnoj površini u ravnotežnoj kemijskoj reakciji s vrlo visokim parcijalnim tlakom vodika (znatno iznad iznosa atmosferskog tlaka). Slika 2.20 ilustrira proces korozije, koji se odvija kod stvaranja vodikovog plina na površini čelika. U većini medija, veliki dio vodika se oslobađa u obliku plina, a količina vodika koja ulazi u materijal je vrlo malena (manja od 1 %). Najpoznatiji izvor problema, vodikom zasićenog medija, je H_2S koji je prisutan u proizvodnji ulja i nafte. Oblik disociranog vodikovog sulfida H_2S , HS^- , je primarni „otrov“ za metal. U prisutnosti vodikovog sulfida, procijenjeno je da je više od 90 % atomarnog vodika koji ulazi u materijal proizvedeno razlaganjem spoja H_2S . Također novija istraživanja upućuju na to da HS^- djeluje kao katalizator za ulazak vodikovih atoma u substrat čelika, ali još se moraju razjasniti detalji oko ove teorije.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.20 Ulazak vodika u materijal uslijed korozije [20]

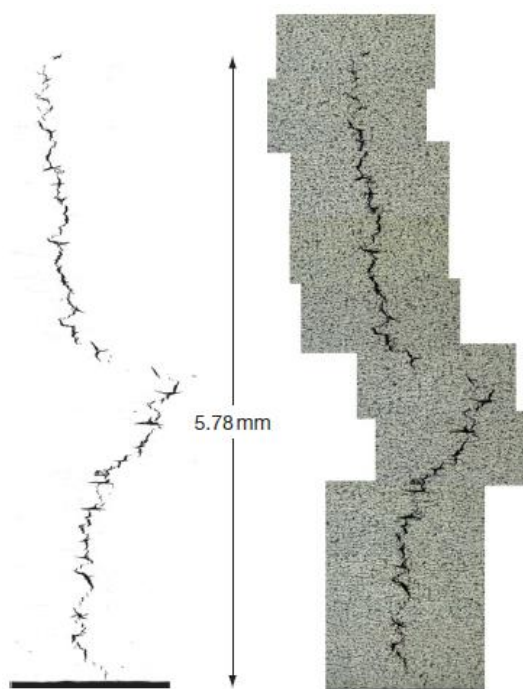
Kod mehanizma HPIC atomarni vodik ulazi u čelični substrat i prolazi kroz materijal te izlazi na drugu stranu, međutim, zbog strukture kristalne rešetke, raznih uključaka, praznina, i ostalih defekata, vodik se zadržava na tim mjestima i njegovo gibanje kroz materijal je ograničeno. Vodik je u pravilu netopiv u metalima u molekularnom obliku, ali se na mjestima defekata i diskontinuiteta u obliku zamki mogu stvoriti molekule vodika i unutar materijala se mogu nagomilati „džepovi s vodikom“. Nadalje, na istom mjestu dolazi do privlačenja slobodnih vodikovih atoma te dolazi do spajanja u molekule što naposljetku rezultira povećanjem tlaka u kristalnoj rešetci, koji može prekoračiti granicu razvlačenja materijala i mogu nastati pukotine. Kako u metal dopijeva sve više vodika, lokalna mjesta pukotina mogu se spojiti i nastaju stepeničaste pukotine, u literaturi poznate pod nazivom SWC (Stepwise Cracking), slika 2.21.



Slika 2.21 Primjer mehanizma HPIC u čeličnoj ploči [20].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Današnji čelici proizvedeni su u strogo kontroliranim metalurškim procesima s ciljano razvijenim svojstvima smanjenja uključaka i stvaranja manje osjetljive mikrostrukture. Takvi čelici i jesu u pravilu otporniji na HIC ukoliko njihova mikrostruktura zadržava obilježja dobivena proizvodnjom. Svaka toplinska promjena u materijalu, bilježi promjenu strukture materijala, pa tako i promjenu svojstava. Zavarivanjem se ostvaruje heterogenost i nepredvidivost ponašanja u usporedbi s osnovnim materijalom. Zbog toga je odabir dodatnog materijala i odgovarajućih parametara od velike važnosti za kompletan integritet zavarene konstrukcije. Na slici 2.22 prikazana je morfologija pukotine nastale SOHIC mehanizmom.



Slika 2.22 Izgled pukotina nastalih uslijed djelovanja mehanizma SOHIC [20]

Prve pukotine nastale uslijed mehanizma djelovanja SOHIC zabilježene su u spiralno zavarenim cijevima, slika 2.23. Brojne havarije nastale su zbog djelovanja ove pojave.

Trenutno ne postoje univerzalno prihvaćene metode ispitivanja materijala na pojavu SOHIC. Objavljene su dvije metode NACE TM0103 (National Association of Corrosion Engineers) i HSE Publikacije OTI 95 635 (Healty and Safety Execute Publications Offshore Tecnology Infromation) [20].



Slika 2.23 Pucanje spiralno zavarene cijevi uslijed djelovanja SOHICa (Shell Canada) [20]

Spiralno zavarena cijev ima veći iznos zaostalih naprezanja prema zavaru, i pukotine izazvane mehanizmom SOHIC uobičajeno su pozicionirane u zoni utjecaja topline uz metal zavara.

Ulazak vodika u materijal i korozijske pojave kompleksni su mehanizmi koji svojim djelovanjem u konačnici rezultiraju degradacijom materijala te na taj način ugrožavaju integritet konstrukcije.

2.9. Metode mjerenja difundiranog vodika

Vodik kroz zavareni spoj difundira vrlo brzo, stoga je potrebno naglasiti kako će se i prije početka mjerenja količine unesenog vodika, jedan dio vodika izgubiti u okolinu. Iznosi količine vodika izražavaju se u ppm (*parts per milion*) ili u ml H_2 /100 g zavara. Vrlo je bitna standardizacija uzoraka koja će unificirati metode mjerenja kako bi rezultati bili, između različitih istraživača i laboratorija, usporedivi.

Postoje tri metode koje su definirane sljedećim standardima [12]:

- a) Japanska metoda (JIS Z313-1975, JIS Z 3118-1992, JIS Z 3118-2007): Ova metoda uključuje mjerenje količine vodika na uzorku koji se sastoji od osnovnog materijala i navara metodom otplinjavanja u glicerinu u trajanju od 48h pri 45°C. Zatim se iz očitane vrijednosti preračunava udio vodika u ml po 100g zavara. Ova metoda se u literaturi nalazi i pod oznakom H_{JIS} .

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

- b) Francuska metoda (N.F.A. 81-305-1975): nanose se dva sloja zavara na uzorak koji je pozicioniran u napravi izrađenoj od bakra. Vodik oslobođen iz navara se sakuplja živinom metodom jer se vodik ne otapa u živi pri čemu se volumen vodika prikazuje u ml po 100g zavara.
- c) IIW metoda (International Institute of Welding) (ISO 3690-1977): na radni komad se nanosi jedan navar. Radni komad je prethodno podvrgnut otplinjavanju i vaganju, te je pozicioniran u bakrenu napravu. Zavar se prema strogo propisanoj proceduri hladi i priprema za mjerenje metodom žive u trajanju od 72h pri temperaturi od 25°C, i rezultati se prikazuju u ml po 100g zavara. U literaturi se ova metoda može označavati s oznakom H_{IIW} .

Ove metode ne daju iste rezultate ukoliko se primjenjuju na istu elektrodu i postupak zavarivanja, pa su utvrđeni odnosi po kojima se mogu preračunati izmjerene vrijednosti i prilagoditi određenoj metodi.

Sljedeći izraz povezuje rezultate dobivene japanskom metodom i IIW metodom mjerenja difundiranog vodika, [21]:

$$H_{IIW} = 1,27 H_{JIS} + 2,19 \quad (2.15)$$

U ovom radu će se koristiti glicerinska metoda mjerenja difundiranog vodika, prema normi JIS Z3118-1992.

Dimenzije uzorka za glicerinsku metodu ispitivanja su 12x25x100 mm za ispitivanje unosa sadržaja vodika elektrolučnim postupkom zavarivanja s taljivom kontinuiranom elektrodom u obliku žice u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina. Zavarivanje se provodi pri sobnoj temperaturi ili na uzorku na kojem je provedeno predgrijavanje. Zavareni uzorci se moraju nakon zavarivanja naglo pothladiti kako bi se spriječio izlazak vodika, jer je cilj očitati unos difundiranog vodika u plinskoj bireti u vremenskom periodu od 48 sati nakon uranjanja. Hlađenje se provodi 5 sekundi nakon završetka zavarivanja. Točna procedura mjerenja difundiranog vodika objašnjena je u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

Osim spomenute metode mjerenja glicerinom, postoje i sljedeće metode mjerenja količine difundiranog vodika: metoda mjerenja živom, metoda mjerenja plinskom kromatografijom, metoda vruće ekstrakcije kod koje se u vakuumu zagrijavanjem uzorka iznad 400 °C vrši otplinjavanje. Posljednja metoda uklanja i difundirani vodik i vodik koji je u materijalu

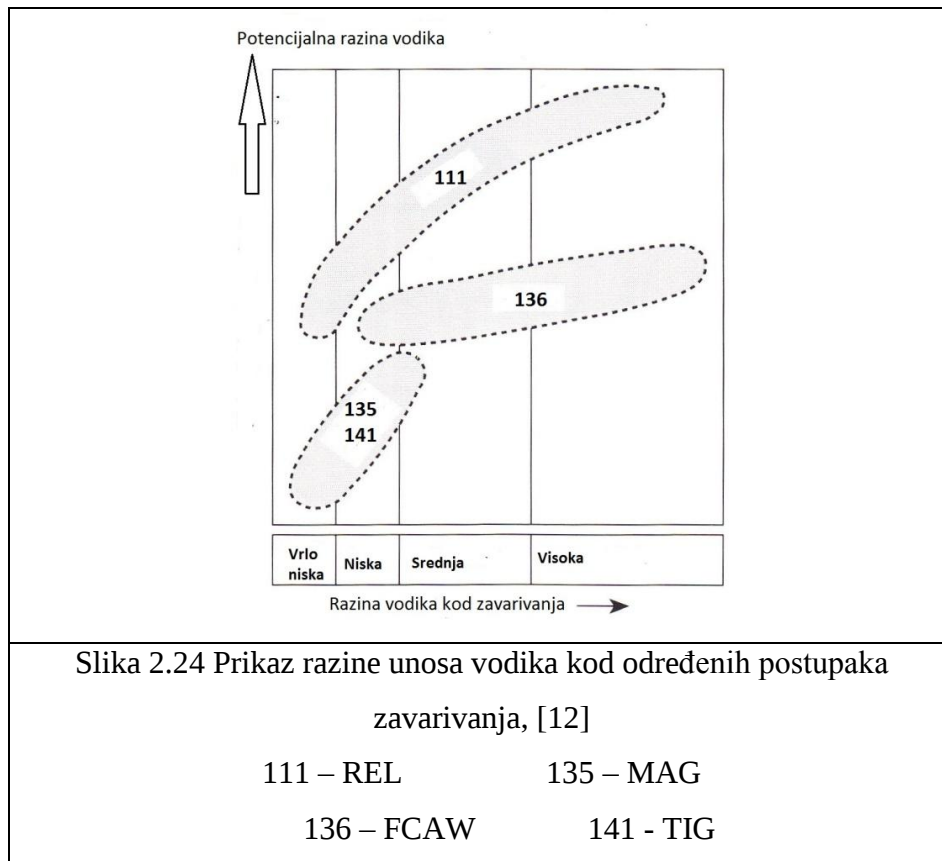
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

zaostao uslijed metalurškog procesa. Uz to se rezultati dobiju puno brže, u roku od 30 minuta. Ostale metode su vremenski zahtjevnije i odvijaju se preko 24h za jedno stanje pokusa.

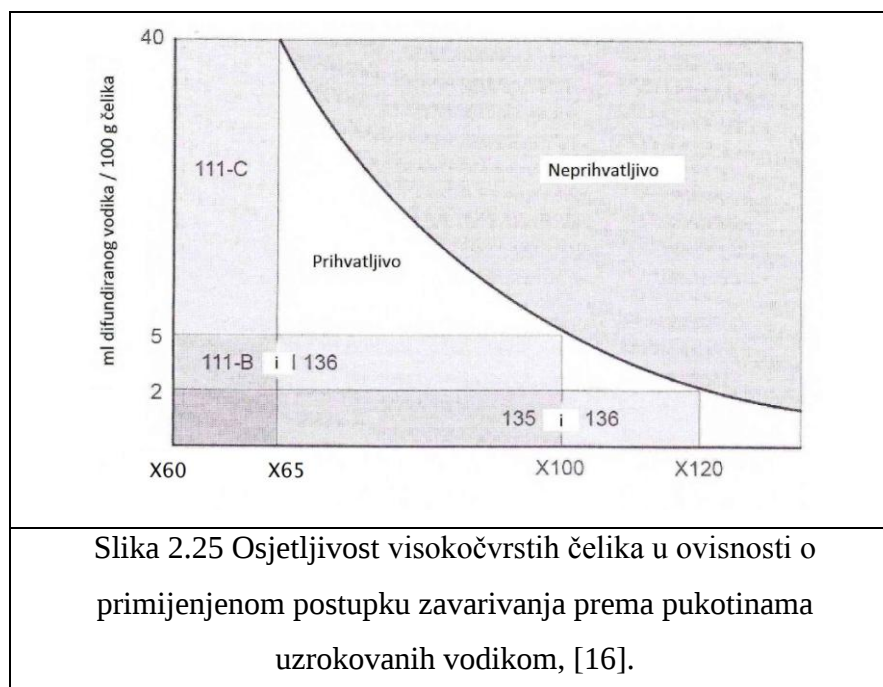
Novije metode mjerenja vodika još su u razvojnoj fazi. Npr. Lanford je, 1996, predstavio mjerenje koncentracije vodika u uzorcima čvrstog stanja korištenjem tehnika MeV ionskih zraka [4]. Ova se metoda bazira na analizi nuklearnih reakcija (NRA – Nuclear Reaction Analysis) i na detekciji elastičnog odbijanja (ERD – Elastic Recoil Detection). Wong je 1996. godine predstavio vrlo dobre rezultate dobivene razvojem spektrografskog senzora koji nadzire i predviđa razinu difundiranog vodika u metalu zavara. Albert i ostali su, 1997. godine, razvili senzor za vodik uz pomoć vodljivih polimernih elektroda. Weber je 1996. godine ukazao na mogućnost mjerenja apsolutne koncentracije vodika u plazmi električnog luka uz pomoć spektrografa visoke rezolucije. Ova metoda koristi optičku leću direktno u električnom luku putem optičkih vlakana otpornih na vrlo visoke temperature i prenosi svjetlost u monokromator gdje se odvija slamanje valnih duljina. Podaci se prikazuju preko diode u obliku valne duljine iz kojih se preračunava količina vodika [4]. U 2001. godini razvijen je i senzor za vodik koji ima mogućnost generiranja rezultata vodika u manje od 60 minuta omogućavajući in-situ analizu na zavarenoj konstrukciji pomoću opto-elektronskog senzora za difundirani vodik [4]. S ciljem utvrđivanja količine vodika u različitim poljima zavarenog spoja, razvijene su dvije metode koje se baziraju na laserskoj ablaciji/spektrometriji mase [LA/MS] i laserskoj ablaciji/plinskoj kromatografiji [LA/GC], Smith, 2001/2 [4].

Dosadašnja saznanja upućuju na to da različiti postupci zavarivanja unose različite količine vodika. Slika 2.24 prikazuje kvantitativne količine vodika koje se unose različitim postupcima zavarivanja. Međutim, potrebno je naglasiti kako su ovi podaci obuhvatili jedan široki spektar unosa vodika kroz različite postavke parametara zavarivanja. Naime, osim što je unos vodika temperaturno ovisan, ovisan je i o ostalim tehnološkim parametrima poput udaljenosti sapnice od radnog komada, nagibu pištolja, vrsti zaštitnog plina, itd.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Također je utvrđeno područje osjetljivosti visokočvrstih čelika u ovisnosti o primijenjenom postupku zavarivanja prema vodikom induciranim pukotinama, te je prikazano grafički prema kriterijima prihvatljivosti i neprihvatljivosti, slika 2.25.



2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

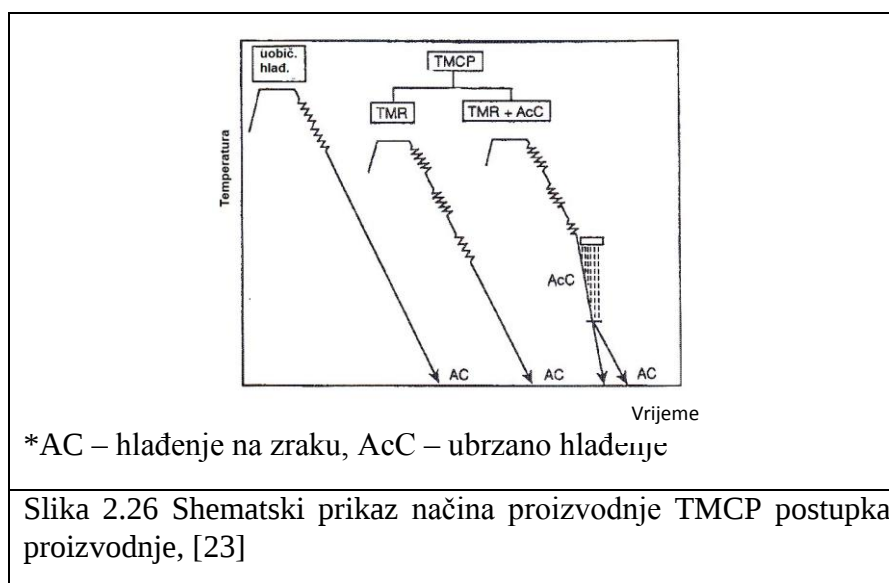
Slika 2.25 Prikazuje osjetljivost postupaka zavarivanja prema hladnim pukotinama ili vodikom induciranim pukotinama kod visokočvrstih čelika, za: REL (111) postupak zavarivanja s celuloznim elektrodama (111-C) i s bazičnim elektrodama (111-B), MAG (135) postupak zavarivanja, FCAW (136) elektrolučni postupak zavarivanja praškom punjenom žicom. Na slici 2.25 dan je prikaz dopuštenih i nedopuštenih količina vodika po 100 g čelika koje bi mogle uzrokovati pojavu hladnih pukotina.

2.10. Proizvodnja i primjena TMCP čelika i primjena

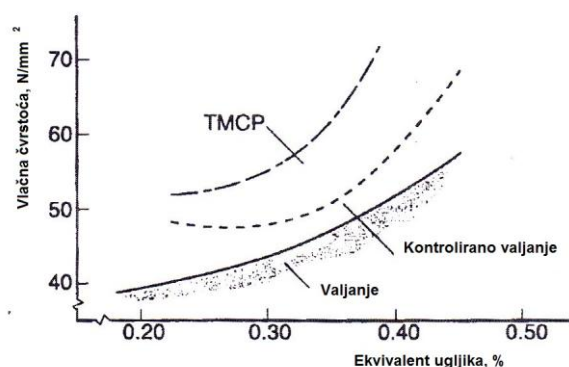
TMCP tehnologija razvijena je u Japanu 1970/80tih godina [22, 23]. Naime, do 1970tih godina proizvodili su se konstrukcijski čelici za cjevovode s vrlo niskom vlačnom čvrstoćom. Godina 1957. i 1958. proizvodili su se čelici koji su bili normalizirani C-Mn, gradacije X52. Čelici su imali vlačnu čvrstoću oko 360 N/mm^2 . Količina ovog materijala smanjila se kasnije zbog normaliziranih mikrolegiranih C-Mn čelika gradacija X52 i X56 koji su od 1960-tih godina u većoj primjeni. Zatim je 1960-tih godina uveden mikrolegirani C-Mn čelik gradacije X60 koji je imao oko 0,20% C [22]. Prema literaturi [22] do kraja 1969. godine koristili su se prema API standardu gradacije X65 i X70. Međutim, daljnje povećanje čvrstoće C-Mn čelika bez smanjenja žilavosti nije bilo moguće. Za svrhu postizanja istog dodavanje veće količine legiranih elemenata nije bilo moguće zbog problematike tehnologije zavarivanja [22]. Zbog toga je rasla potreba za novijim tehnologijama proizvodnje materijala koje će rezultirati proizvodom traženih svojstava dobrog omjera čvrstoće i žilavosti. 1970-tih je predstavljena razvijena TMCP tehnologija. Kemijski sastav čelika dobivenih TMCP postupkom proizvodnje karakterizira nizak sadržaj ugljika, magnezija, veći sadržaj silicija i dodatak legiranih elemenata poput Nb i V. Najvažnije kod ove tehnologije je kontrola temperature za vrijeme zagrijavanja ploče, valjanja i hlađenja nakon valjanja. Prema točnoj definiciji u skladu s IACS (*International Association of Classification Societies*) TMCP postupak uključuje: TMR (*Thermo Mechanical Rolling* – toplinsko mehaničko valjanje) i AcC (*Accelerated Cooling* – ubrzano hlađenje). Čelik gradacije X60 je ovim načinom proizveden 1973. godine, dok je čelik X70 proizveden 1977. godine. Čelik gradacije X80 prvi put je proizveden u Japanu 1991. godine i isporučen je u Kanadu [22].

Slika 2.26 shematski prikazuje način proizvodnje TMCP postupka (prema IACS).

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



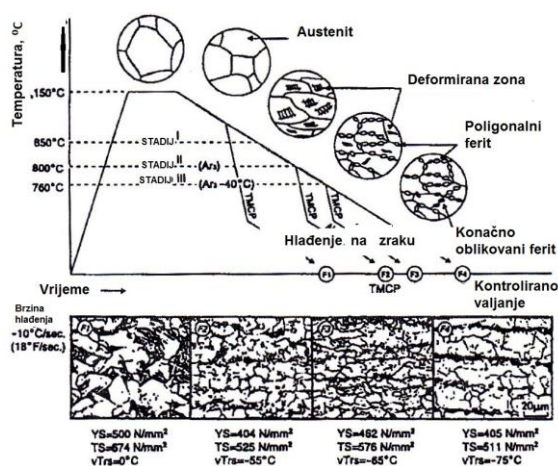
Svrha TMCP načina proizvodnje je postizanje mikrostrukture igličastog ferita umjesto feritno perlitne strukture karakteristične za konvencionalne čelike [23]. Čelici s mikrostrukturom igličastog ferita imaju veću čvrstoću uz dobru žilavost. Slika 2.27 prikazuje odnos između čvrstoće i ekvivalenta ugljika ovisno o načinu proizvodnje materijala. Pri istom ekvivalentu ugljika vlačna čvrstoća je kod TMCP čelika veća nego kod konvencionalnih čelika.



Slika 2.27 Odnos vlačne čvrstoće i ekvivalenta ugljika C_{eq} , [23]

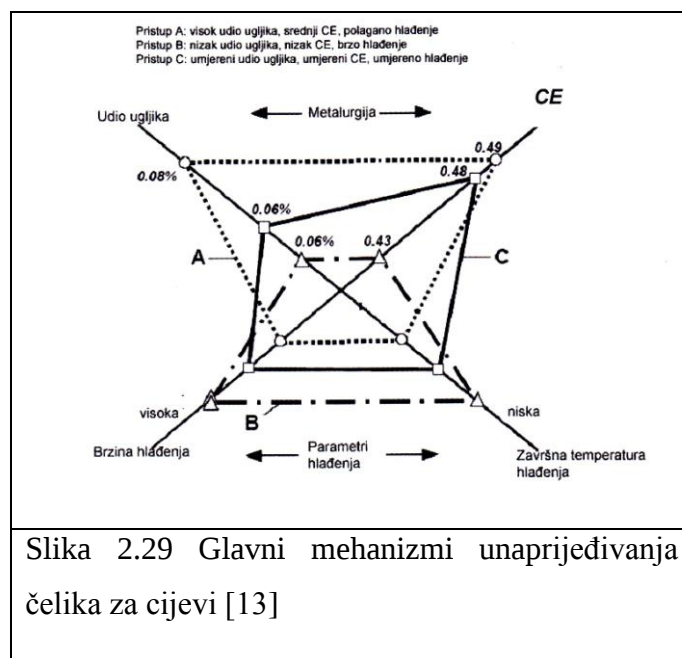
Metalurška svojstva TMCP čelika prikazana su na slici 2.28. Kontrola mikrostrukture započinje zagrijavanjem ploče. U ovom stadiju kontrolira se veličina austenitnog zrna. Sljedeći stadij je vruće valjanje. Kontroliranim valjanjem u ne-rekristalizacijskom stadiju, oblikuje se fini austenit. Slijedi transformacija u igličasti ferit ili gornji bainit u stadiju ubrzanog hlađenja nakon završetka vrućeg valjanja. Prema slici 2.28 moguće je uočiti da je struktura TMCP čelika ujednačena i fino-zrnata.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.28 Koncept mikrostrukturnih promjena pri TMCP načinu proizvodnje materijala, [23].

Zavarljivost čelika dobivenih TMCP postupcima proizvodnje je uslijed niskog sadržaja ugljika i mikrolegiranih elemenata dobra. Mikrostruktura je sitnozrnata odličnih mehaničkih svojstava. Za većinu današnjih zahtjeva za transport nafte i plina najčešće se koriste čelici gradacije X70 i X80, prema API 5L standardu, dok se X90 i X100 tek uvode u primjenu [13]. Slika 2.29 prikazuje glavne mehanizme unaprijeđivanja čelika za cijevi.



Slika 2.29 Glavni mehanizmi unaprijeđivanja čelika za cijevi [13]

Godišnja proizvodnja cijevi iznosi 8 milijuna tona, pri čemu su čelici gradacije X70 i X80 najviše zastupljeni, čime je opravdan daljnji razvoj tehnologija zavarivanja i održavanja u eksploataciji [13].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.11. Utjecaj vodika na svojstva visokočvrstih čelika API 5L X80

Čelik API 5L X80 se uglavnom primjenjuje za cjevovode, a cjevovodi namijenjeni za transport prirodnog plina su zakopani pod zemljom i apsorbiraju vodik iz lokaliziranih mehanizama korozije i katodne zaštite. Ukoliko čelik nakupi određenu količinu vodika, on gubi na žilavosti, a moguća je pojava otvrdnjavanja čelika. Efekt gubitka žilavosti posljedica je pojave pod nazivom vodikova krhkost. Studije navode kako je za vrijeme eksploatacijskog vijeka cjevovoda uočeno šesterostruko povećanje udjela vodika na vanjskim stjenkama cjevovoda u prve dvije godine rada, dok su se za rad od 15 godina procijenile deseterostruko veće količine vodika [25]. Upravo iz tog razloga je bitno zadržati vodik u kontroliranim količinama za vrijeme eksploatacije. Međutim, potrebno je voditi računa i o vodik koji se unosi u materijal postupcima zavarivanja. Kod Mn čelika, te mikrolegiranih visokočvrstih čelike, pukotine nastale u ZUT-u i metalu zavara uglavnom su posljedica difundiranog vodika. Obuhvaćeni su čelici s granicom razvlačenja od 350 do 600 N/mm². Utvrđeno je da se uglavnom i kod jednoprolaznog i kod višeprolaznog zavarivanja pojavljuju pukotine u korijenu i u nerastaljenom materijalu ZUTa [6]. Nastanak takvih pukotina uvjetovan je i određenim stanjem poprečnog naprezanja u materijalu nastalog kao posljedica skupljanja materijala prilikom hlađenja. Kod tanjih limova u ZUT-u nisu u velikoj mjeri prisutne pukotine zbog manje krutosti konstrukcije i manjih zaostalih naprezanja. Veću opasnost predstavljaju pukotine u korijenu i neprotaljenom OM u neposrednoj blizini ZUT-a, pogotovo kod debljih materijala iznad 30 mm [6]. To se okvirno odnosi na čelike koji postižu granicu razvlačenja od 355 do 460 N/mm². Za čelike koji postižu granicu razvlačenja od 600 MPa i više, kritična debljina za pojavu spomenutih pukotina se smanjuje na 20 do 25 mm [6]. Veliko područje istraživanja je pojava ovih pukotina na zavarenim spojevima cjevovoda. Naime, moderne tehnologije proizvodnje čelika, poput TMCP proizvodnje, razvijene su s ciljem proizvodnje visokočvrstih čelika koji imaju dobar omjer čvrstoće i žilavosti materijala (*High Tensile Strength Steel*) radi postizanja što tanje stjenke cjevovoda koji bi operativno podnio veće radne tlakove uz što veću uštedu materijala. Za visokočvrste čelike, mikropukotine dimenzija od nekoliko desetinki milimetara do nekoliko milimetara mogu u pitanje dovesti integritet konstrukcije. Postoji opasnost od pojave lamelarnih pukotina, krhke strukture, umora materijala, itd [6].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Za čelike s vrlo visokom čvrstoćom i granicom razvlačenja višom od 600 MPa, pukotine uzrokovane vodikom u metalu zavara (MZ) postaju dominirajući oblik grešaka [6]. Pukotine u MZ nastaju poprečno ili uzdužno na smjer zavarivanja, a orijentacija pukotina ovisi o prisutnosti praznina, zareza i o smjeru naprezanja [6]. Općenito vrijedi da se osjetljivost mikrostrukture metala zavara povećava s gradacijom čvrstoće i difuzijskog vodika metala zavara. Potrebno je razlikovati pojavu pukotina kod jednoslojnog i kod višeslojnog zavarivanja. Kod jednoslojnog zavarivanja, priprema korijena daje koncentraciju naprezanja poprečno na zavar. To dovodi do uzdužnih pukotina uzrokovanih vodikom, a one su češći uzrok pucanja u viskočvrstim čelicima, namijenjenih za cjevovode, gdje se pukotine mogu pojaviti, ne samo kod jednoslojnog zavarivanja, već i u slučaju višeslojnog zavarivanja u korijenu zavara [6]. Mnoga ispitivanja materijala na hladne pukotine, poput Tekken i Implant testa, osmišljena su za ispitivanje materijala na pojavu hladnih pukotina u zoni zavara.

Čelik API 5L X80, koji će se ispitivati u ovom radu, nalazi se na tržištu, u različitim kemijskim sastavima i strukturama, ali u uvijek istom području iznosa mehaničkih svojstava. Prvi put je proizveden 1980-tih godina u Japanu. Od tada je napravljeno niz studija i istraživanja. Utvrđeno je kako se nije u potpunosti izbjegla pojava hladnih pukotina, ali da se sklonost pojavi hladnih pukotina pomaknula u područje metala zavara (MZ) [4, 19]. Metal zavara je postao osjetljiviji na pucanje. Takve pukotine, nastale u metalu zavara, zahtijevaju drugačiji pristup analizi njihovog nastajanja. Općenito vrijedi pravilo da se osjetljivost na pojavu pukotina povećava s povećanjem čvrstoće materijala, te iako ne postoji za metal zavara „kritična vrijednost tvrdoće“ koja bi implicirala na pojavu pukotina, neki radovi u literaturi upućuju na to da je MZ osjetljiviji ako njegova tvrdoća premaši vrijednost mjerene tvrdoće u području ZUTa [6]. Svrha pravilnog odabira dodatnog materijala leži u tome da je rezultat zavarivanja mikrostruktura s mehaničkim svojstvima koja odgovaraju svojstvima modernih TMCP čelika. Izbjegavanje vodikom induciranih pukotina moguće je ukoliko se minimiziraju izvori vodika, pravilnim odabirom zaštite radnog komada, parametara zavarivanja i temperature pregrijavanja te pravilnim odabirom dodatnog materijala. Cilj ovog rada je i utvrditi pravilne iznose unosa topline, temperature predgrijavanja i kemijskog sastava dodatnog materijala, koji bi osigurali zavareni spoj bez opasnosti na pojavu hladnih pukotina u uvjetima zavarivanja praškom punjenim žicama.

Uobičajeni prikaz kemijskog sastava i mehanička svojstva za čelik gradacije API 5L X80 prikazani su u tablicama 2.4 i 2.5.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Tablica 2.4 Uobičajeni kemijski sastav čelika API 5L X80, [26]

Oznaka prema API 5L	%									
X80	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
	0,07	0,35	1,94	0,015	0,00	0,15	0,01	0,001	0,01	0,027
Pcm	0,18									

Tablica 2.5 Uobičajena mehanička svojstva čelika API 5L X80 [26]

Mehanička svojstva	$R_{p0,2}$, [N/mm ²]	R_m , [N/mm ²]	A5, [%]
API 5L X80	557	670	20

Kemijski sastav čelika X80, može se usporediti s kemijskim sastavom čelika X70 prema klasifikacijama iz normi EN 10 208-2 i API standarda i prema zabilježenim podacima iz do sada ostvarenih projekata, sumirano prikazanih u tablici 2.6.

Tablica 2.6 Prikaz kemijskog sastava i mehaničkih svojstava čelika X70 i X80 prema standardima EN 10 208-2 i API u usporedbi s podacima do sada ostvarenih projekata [16].

X70				X80			
Prema standardu				Prema standardu			
C	0,160	Si	0,450	C	0,160	Si	0,450
Mn	1,650	P	0,025	Mn	1,800	P	0,025
S	0,015	V	0,100	S	0,015	V	0,100
Nb	0,060	Ti	0,060	Nb	0,060	Ti	0,060
Cr	0,300	Al	0,060	Cr	0,300	Al	0,060
B	-	Ni	0,300	B	-	Ni	0,300
Mo	0,350	Cu	0,250	Mo	0,350	Cu	0,250
N	0,012			N	0,012		
Projekti				Projekti			
C	0,090-0,100	Si	0,320-0,330	C	0,067-0,100	Si	0,320-0,430
Mn	1,600-1,630	P	0,014-0,020	Mn	1,540-2,000	P	0,011-0,020
S	0,000-0,005	V	0,050-0,079	S	0,002-0,003	V	0,010
Nb	0,010-0,037	Ti	0,010-0,012	Nb	0,041-0,069	Ti	0,017-0,030
Cr	0,030-0,070	Al	0,035-0,043	Cr	0,014-0,100	Al	0,032-0,050
B	-	Ni	0,037-0,050	B	0,0003	Ni	0,030-0,180
Mo	0,013-0,020	Cu	0,017-0,040	Mo	0,010-0,280	Cu	0,030-0,220
N	0,009			N	0,003-0,005		
Standard				Standard			
R _{p0,2} [N/mm ²]	485-605			R _{p0,2} [N/mm ²]	555-675		
R _m [N/mm ²]	575-785			R _m [N/mm ²]	625-827		
A, %	>18			A, %	>18		
URL [J]	>40-77			URL [J]	>68-120		
(0 °C)				(0 °C)			
Projekti				Projekti			
R _{p0,2} [N/mm ²]	522-544			R _{p0,2} [N/mm ²]	570-665		
R _m [N/mm ²]	644-653			R _m [N/mm ²]	675-805		
A, %	26-28			A, %	19,3-34,7		
URL [J]	180-192/176-242/-			URL [J]	~105-225/116-252		
(-40/-20/0 °C)				(-40/-20/0 °C)			
.....detalji nisu poznati							

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

I danas vrijedi općenita pretpostavka da što je čelik više čvrstoće, veća mu je sklonost pojavi vodikom uzrokovanih pukotina (HIC). Međutim, većina provedenih studija upućuje na to kako na pojavu HIC-a više djeluje mikrostruktura nego čvrstoća čelika. Ali, nekoliko studija su dale oprečna mišljenja po pitanju načina na koji mikrostruktura djeluje na difuziju vodika i pojavu vodikom induciranih pukotina. Na primjer, Chang i ostali [27] su objavili kako je mikrostruktura koja ima veći broj zamki za vodik učinkovitija u smanjenju osjetljivosti čelika prema vodikom induciranim pukotinama zbog toga što je manje vodika uključeno u mehanizam nastanka HIC-a. Hardie i ostali su objavili kako je glavni uzrok nastanka HIC-a vodik koji se nalazi u mobilnom stanju.

Kontrolom početne temperature ohlađivanja i završne temperature ohlađivanja, u TMCP postupku proizvodnje moguće je dobiti tri različite vrste mikrostrukture poput feritne/degenerirane (raspadnute) perlitne (F/DP), feritno/igličasto feritne (F/AF) i feritno/bainitne (F/B) strukture [28]. Mikrostrukture koje utječu na zarobljavanje vodika i na difuznost vodika su DP, AF, BF i M/A konstituenti [28]. Difundirani vodikovi atomi mogu biti zarobljeni na sučeljima nemetalnih uključaka i kristalne rešetke čelika. Pukotina se može pojaviti ukoliko se dostigne kritična količina vodikovih atoma u kristalnoj rešetci. Iako se mnogo istraživanja baziralo na utvrđivanju utjecaja metalurških parametara, poput mikrostrukture, na ponašanje modela difuzije vodika i nastanka vodikom induciranih pukotina, mnogi istraživači nisu uspješno mogli povezati kombinirani utjecaj mikrostrukture i vodika na prirodu nastanka pukotina [28]. Pojedini znanstvenici tvrde kako je igličasti ferit najpoželjnija mikrostruktura kod visokočvrstih čelika za cjevovode zbog osiguravanja dobre otpornosti prema SCC, međutim difuzija vodika kroz takvu mikrostrukturu nije u potpunosti razjašnjena [28]. Također je objavljeno kako bainit može osigurati veću čvrstoću materijala od igličastog ferita ali i pokazati veću sklonost ka pojavi vodikove krhkosti (HE). Također nije objašnjena usporedba između igličastog ferita i bainita s aspekta difuzije vodika. Park i ostali [27] su objavili kako se zaostali austenit, koji je djelotvorna zamka za vodik, može transformirati u martenzit i zatim osloboditi vodik i time učiniti čelik osjetljivijim u eksploatacijskom vijeku. Još uvijek nije sa sigurnošću utvrđeno označava li količina zamki za vodik veću ili manju sklonost osjetljivosti prema vodikom induciranim pukotinama. Bainitna mikrostruktura također predstavlja veliku zagonetku s obzirom na postojeća oprečna mišljenja znanstvenika o tome na koji način djeluje na sklonost čelika prema hladnim pukotinama. Tako na primjer, Mori i ostali objavljuju kako je bainitna (donji bainit) mikrostruktura manje osjetljiva na pojavu vodikom induciranih pukotina u usporedbi s feritno/perlitnom strukturom

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

zbog uvjeta bez naprezanja i homogenije prirode strukture. Međutim, Park i ostali objavljuju kako bainit može djelovati kao zamka za vodik, te zarobiti veću količinu vodika i na taj način mikrostrukturu učiniti krhkom [27]. Chang i ostali objavljuju kako bainitno/martenzitne granice zrna čelika mogu zarobiti vodik i kada on prijeđe kritičnu koncentraciju vodika, tada mogu nastati pukotine. Nadalje, iako je poznato da bainitne granice zrna mogu zarobiti vodik, nije u potpunosti razjašnjeno jesu li te granice zrna jedine odgovorne za nastanak pukotina.

2.12. Utjecaj mikrostrukture na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama

Čimbenici koji utječu na nastanak određene mikrostrukture su kemijski sastav materijala, unos topline (koji utječe na režim hlađenja za vrijeme $\gamma \rightarrow \alpha$ transformacije), udio oksidnih uključaka i priroda segregacije metala zavara [4].

Hladne pukotine, prema [4], propagiraju duž austenitnih granica zrna, iako je prikazano kako mogu propagirati i kroz igličasti ferit. Općenito vrijedi kako velika zrna s manjim kutovima granica zrna daju najmanju otpornost prema propagaciji pukotine. S druge strane, sitna zrna s velikim kutovima granica zrna zahtijevaju veliku energiju cijepanja zbog toga što pukotine stalno moraju mijenjati svoju putanju kroz strukturu.

Hlađenjem taline pojavljuje se ferit po granicama zrna s austenitom. Budući da se nalazi po granicama zrna, on potencijalno predstavlja veliku opasnost od pojave pukotine. Literatura [4] daje uvid u istraživanja pri kojima je zaključeno kako je granični ferit čimbenik koji djeluje u korist pojavi hladnih pukotina, te da je čak osjetljiviji na pojavu istih od igličastog ferita.

Igličasti ferit koji se javlja s austenitnim zrnima, i koji ima vrlo velike kutove između granica zrna, smatra se da ima veću žilavost. Igličasti ferit se stvara na intergranularnim uključcima, poput titan oksida (TiO_2) ili galaksita ($\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$). Igličasti ferit pokazuje bolju otpornost prema pojavi hladnih pukotina od ferita po granicama zrna. Iako je igličasti ferit poželjna mikrostruktura koja je „otporna“ na pojavu hladnih pukotina, nemetalni uključci zbog kojih ova struktura nastaje mogu djelovati kao zamke za vodik, pri čemu kod viših koncentracija vodika može doći do povećanja naprezanja i pojave pukotine [4].

Veliki broj studija posvećen je istraživanju utjecaja pukotina, uključaka i ostalih nepravilnosti na pojavu vodikom induciranih pukotina. Objavljeno je kako martenzitno/austenitni otoci

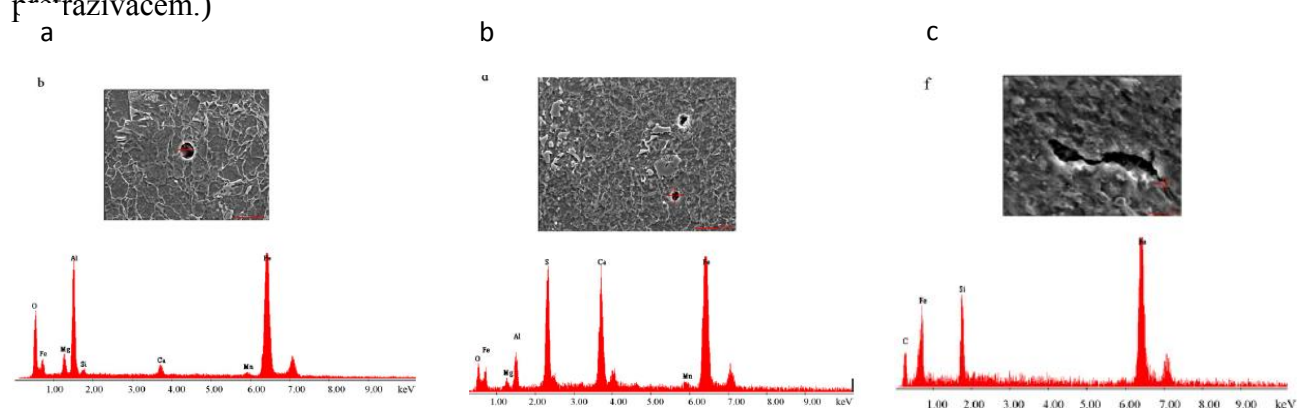
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

mogu biti uzrok pojave vodikom induciranih pukotina jer mogu djelovati kao zamke za vodik. Nedavno su Dong i ostali objavili kako prisutnost uključaka u čeliku X100 može uzrokovati nagomilavanje vodika i ukoliko dosegne kritičnu količinu, mogu se i bez vanjskih naprezanja pojaviti pukotine.

Uključci se, kod visokočvrstih čelika, mogu klasificirati u tri osnovne skupine prema kemijskom sastavu:

- (1) Al-Mg-O,
- (2) Al-Mg-S-Ca-O i
- (3) Si.

Na slici 2.30 (a, b i c) prikazan je izgled navedenih uključaka u materijalu gradacije API 5L X80 [27]. (Snimljeno elektronskim mikroskopom i EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*)



Slika 2.30 Prikaz mikrostrukture čelika API 5L X80 s karakterističnim uključcima

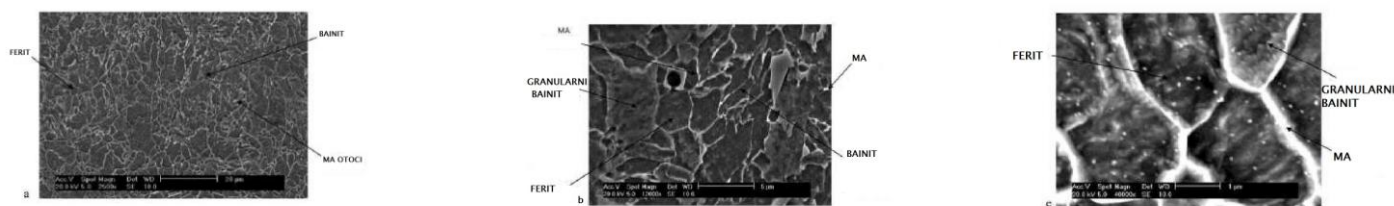
(a) Al-Mg-O uključak

(b) Al-Mg-S-Ca-O uključak

(c) Si uključak

Na slici 2.31 prikazana je mikrostruktura čelika gradacije API 5L X80 koju čini feritno/bainitna struktura s martenzitno/austenitnim otocima.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

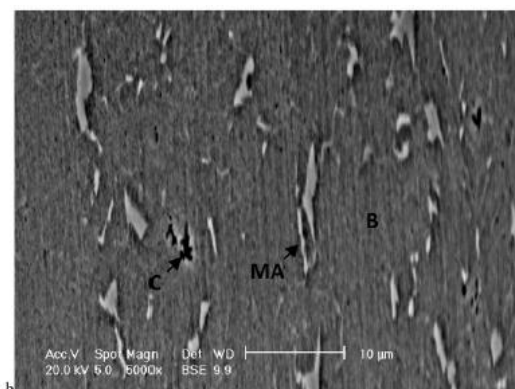


Slika 2.31 SEM slike mikrostrukture čelika oznake API 5L X80 nagrizen s nitalom

- | | | |
|--|---|--|
| (a) Feritno bainitna
mikrostruktura s martenzito
austenitnim otocima | (b) Vidljivi M/A otoci, te
granularni bainit | (c) Morfologija
granularnog bainita,
M/A otoka te ferita |
|--|---|--|

Mikrostruktura visokočvrstih čelika je vrlo kompleksna i kada se istražuje osjetljivost čelika prema vodikom induciranim pukotinama, od velike važnosti je prikaz i analiza mikrostrukture i kemijskog sastava materijala. Na slici 2.31 je vrlo jasno vidljiva M/A morfologija (bijeli sjajni izgled, otoci te kontinuirana/diskontinuirana zrna). Vidljive su M/A faze uzduž ferita i po granicama zrna austenita, te unutar bainita, slika 2.31 b i c. Na istim slikama vidljiv je granularni bainit. Izgled namreškane morfologije vidljiv je kod feritnih zrna čelika X80 koji ukazuju na to da se naizgled feritna zrna mogu okarakterizirati kao granularni bainit, slika 2.31 c. Kako bi se mogle utvrditi sve navedene razlike, potrebno je uzorke podvrgnuti kvalitetnom nagrivanju. Vrlo je bitno utvrditi volumni udio MA faza. Međutim, potrebno je naglasiti kako se kao dodatak transformaciji austenita i martenzita i nastanka MA faza, dio ugljikom obogaćene austenitne faze raspada, za vrijeme hlađenja, na ferit i Fe karbide. Međutim, kod uzoraka koji se nagrizzaju nitalom, MA faze i karbidi reflektiraju vrlo sličan kontrast, pa može nastupiti pogreška u detektiranju faza [27]. To je vrlo bitno kod analize mikrostrukture visokočvrstih čelika, poput X80 ili čak X100. Pogrešci analize mogu pridonijeti i čestice cementita, koje se nalaze u sklopu bainitne matrice. Pravilnom tehnikom nagrivanja moguće je izbjeći ovakve probleme u interpretaciji mikrostrukture. Jedna od ispitanih tehnika nagrivanja je Ale-ova tehnika, koja se provodi u dvije faze nagrivanja (prvo se nagriza LePera-inim reagensom, nakon čega slijedi elektropoliranje u otopini koja se sastoji od 100 ml destilirane vode, 25 g NaOH i 5 g pikrinske kiseline). Prednosti ove tehnike nagrivanja je postizanje različitih kontrasta boje pojedinih faza i time olakšana karakterizacija strukture materijala, 2.32.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.32 Struktura čelika X80 nagrižena Ale-ovom tehnikom, C: karbid; B: Bainit; MA: Martenzit-Austenit, [27]

Rezultat Aleove tehnike nagrizanja vidljiv je na slici 2.32 preuzetoj s elektronskog mikroskopa (BSE – Backscatter Electron Image); svjetliji kontrast nepravilnosti upućuje na martenzitno/austenitnu (MA) fazu, crna boja upućuje na karbide, dok feritno/bainitna matrica izgleda svjetlije od karbida, ali tamnije od MA konstituenata.

2.13. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva visokočvrstih čelika

Legirni elementi koji se mogu pojaviti u feritno-perlitnim čelicima prikazani su pregledno u tablici 2.7.

Tablica 2.7 Prikaz elemenata za legiranje i mikrolegiranje koji se mogu pojaviti u feritno-perlitnim čelicima, [16].

Supstitucijski elementi	Mikro-legirni elementi	Karbidotvorci	Nečistoće	Plinovi	Nemetalni uključci
Magnezij (Mg) Silicij (Si) Nikal (Ni) Bakar (Cu) Molidben (Mo) Krom (Cr)	Aluminij (Al) Vanadij (V) Niobij (Nb) Titan (Ti) Bor (B)	Molidben (Mo) Krom (Cr) Vanadij (V) Niobij (Nb) Titan (Ti) Volfram (W) Mangan (Mn)	Sumpor (S) Fosfor (P) Kositar (Sn) Arsen (As) Antimon (Sb) Kalcij (Ca) Cirkonij (Zr)	Dušik (N) Kisik (O) Vodik (H)	Oksidi Sulfidi Silikati

Svaki legirni element ima svoje djelovanje na materijal. Osim vodika koji se u većoj ili manjoj mjeri može nalaziti u materijalu skupini nepoželjnih elemenata u materijalu pripadaju

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

sumpor i fosfor. Fosfor se otapa u dislokacijama kristalne rešetke i blokira ih, što uzrokuje krhkost materijala. Sumpor generira niži eutektikum s niklom, kobaltom, molidbenom i ostalim elementima, što uzrokuje tople pukotine. Ostali elementi također mogu utjecati na zavarljivost, poput kisika i dušika. Kisik može stvoriti ugljični monoksid, što uzrokuje pore. A ukoliko se dušik rastvori, može doći do pojave pukotina. Zavarljivi čelici se tretiraju aluminijem kako bi se smanjio učinak dušika.

2.14. Utjecaj naprezanja na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama

Naprezanja koja se javljaju kod zavarivanja mogu biti zaostala naprezanja, izazvana promjenama toplinskih ciklusa i transformacija u materijalu te vanjska naprezanja. Zaostala, toplinska naprezanja posljedica su nejednolike temperaturne raspodjele u materijalu koja se odnosi na zonu zavara. Naime, pri zavarivanju raspodjela toplinskih polja nije raspodijeljena jednoliko po radnom komadu.

Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na pojavu zaostalih naprezanja [4]:

- 1) Nejednoliko zagrijavanje ili hlađenje kroz zone zavara;
- 2) Zaostala naprezanja ili krutost spoja uslijed konstrukcijske izvedbe;
- 3) Popravak na zavarenim spojevima;
- 4) Vanjska naprezanja;
- 5) Toplinska ekspanzija; i
- 6) Transformacija iz austenita (γ) u ferit (α).

Naprezanja značajna za pojavu hladnih pukotina dijele se u tri skupine, ovisno o uzroku njihova nastanka, [29]:

- Izravna naprezanja – djeluju neposredno u blizini zavarenog spoja a rezultat su neravnomjerne raspodjele temperatura i prisutnih strukturnih promjena;
- Neizravna naprezanja – nastaju radi vanjskih ukrućenja i na njih se može utjecati u fazi konstruiranja;

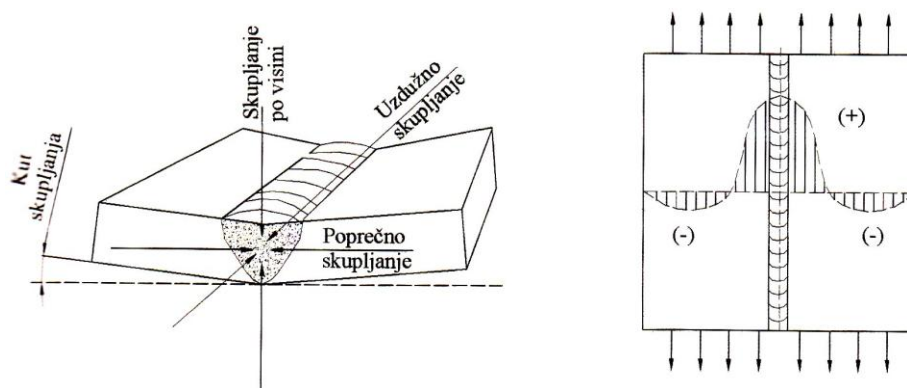
2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

- Vanjska naprezanja – se javljaju u tijeku izrade i mogu djelovati na zavareni spoj tijekom zavarivanja, a uvjetovana su: težinom dijelova koji se spajaju, elastičnim vezama među dijelovima, deformacijama u materijalu izazvanim slojevima zavarivanja, itd.

Kod elektrolučnih postupaka zavarivanja pojavljuju se sljedeća skupljanja zavarenog spoja, slika 2.33 [29]:

- Uzdužno skupljanje zavara,
- Poprečno skupljanje zavara,
- Skupljanje zavara po visini,
- Kutno skupljanje.

Spomenuta skupljanja u materijalu izazivaju naprezanja koja dovode do deformacije spoja. Naprezanja koja se javljaju posljedica su nejednolike raspodjele temperaturnih polja kroz materijal i ovise o debljini materijala.



Slika 2.33 Pravci skupljanja materijala kod zavarivanja [29]

Vodikom inducirane pukotine ili hladne pukotine povezuju se uglavnom sa zaostalim naprezanjima u materijalu [6]. Fazne transformacije sprječavaju zaostala i/ili vanjska naprezanja zbog velike volumne promjene γ i α koja se odvija pri nižim temperaturama [6]. Ovakav način smanjenja naprezanja istaknut je kod jednoprolaznog zavarivanja, dok se kod višeprolaznog zavarivanja smanjuje uslijed višekratnih toplinskih ciklusa. Krutost konstrukcije može utjecati na lokaciju pukotine. Literatura [6] navodi kako kritična količina

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

vodika H_{cr} zaslužna za pojavu hladnih pukotina raste eksponencijalno s porastom uzdužnog zaostalog naprezanja σ_{resL} .

$$H_{cr} = A * 10^{(-B * \sigma_{resL})} \quad (2.16)$$

Gdje su A i B konstante.

Jednadžba 2.16 implicira na to da se pri korištenju visokočvrstih čelika javlja naglo smanjenje kritične količine vodika koja bi mogla uzrokovati pojavu pukotina. Rezultat povećanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama u metalu zavara kod visokočvrstih čelika posljedica je osjetljive mikrostrukture u kombinaciji sa stanjem naprezanja. Takve postavke dokazuju istraživanja [6] koja ukazuju na pojavu poprečnih hladnih pukotina u metalu zavara s ne više od 4ml/100 g zavara vodika (prema IIW metodi mjerenja) kod čelika s granicom razvlačenja oko 700 N/mm². Postoje načini na koji bi se mogla reducirati povećana sklonost prema hladnim pukotinama kod visokočvrstih čelika, pravilnim odabirom dodatnog materijala kod prolaza u korijenu i popuni. Naime, kod zavarivanja korijena, poželjno je uzeti dodatni materijal slabijih mehaničkih svojstava (engl. Undermatching), što rezultira željenim smanjenjem naprezanja u području korijena koje trpi izuzetno velika naprezanja. Ali kod popune zavara nije poželjno uzimati dodatni materijal sa slabijim mehaničkim svojstvima. Stoga je odabir dodatnog materijala s odgovarajućim mehaničkim svojstvima od vrlo velike važnosti.

2.15. Utjecaj sadržaja vodika na sklonost visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama

Kako je fizikalno-kemijski proces djelovanja vodika i pojave pukotina još uvijek predmet rasprave, općenito vrijede preduvjeti prikazani na slici 2.1.

Osjetljivost visokočvrstih čelika na vodik može biti prepreka u njihovoj primjeni, a degradacija materijala uslijed vodika može se dogoditi na dva načina [30]:

- Kao posljedica proizvodnje konstrukcija zavarivanjem, ili
- Djelovanjem korozijskih mehanizama u agresivnom mediju.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Većina hladnih pukotina inicirana je od uključaka Mn, Al, Ca i Ti, te mogu propagirati transgranularno ili intergranularno, ovisno o režimu hlađenja materijala. U čeliku X80 najčešće se javljaju tri vrste uključaka: na bazi Mn, Al i Si. Dokazano je kako su uključci na bazi Mn i Al bili mjesta inicijacije pukotina, dok isto nije bilo uočeno kod čelika s uključcima na bazi Si. Veliki uključci poput izduženih mangan sulfida ili oksida povećavaju osjetljivost prema hladnim pukotinama. Osjetljivost prema vodikom induciranim pukotinama povezana je s udjelom sumpora, prosječnoj i ukupnoj duljini po jedinici površine sulfidnih uključaka. Mikrolegirni elementi utječu na pojavu hladnih pukotina djelovanjem na čvrstoću, mikrostrukturu i segregaciju. Literatura [31] pokazuje kako na vodikovu krhkost u ZUTu utječu mikrostruktura i tvrdoća.

2.16. Utjecaj parametara zavarivanja i temperature predgrijavanja na sadržaj difundiranog vodika

Predmet ovog doktorskog rada je istraživanje djelovanja difundiranog vodika na sklonost materijala ka pojavi hladnih pukotina uslijed promjene parametara zavarivanja i temperature predgrijavanja. Od velike je važnosti utvrđivanje količine difundiranog vodika, prema normi ISO DIN 3690, u ovisnosti o parametrima zavarivanja i hlađenja.

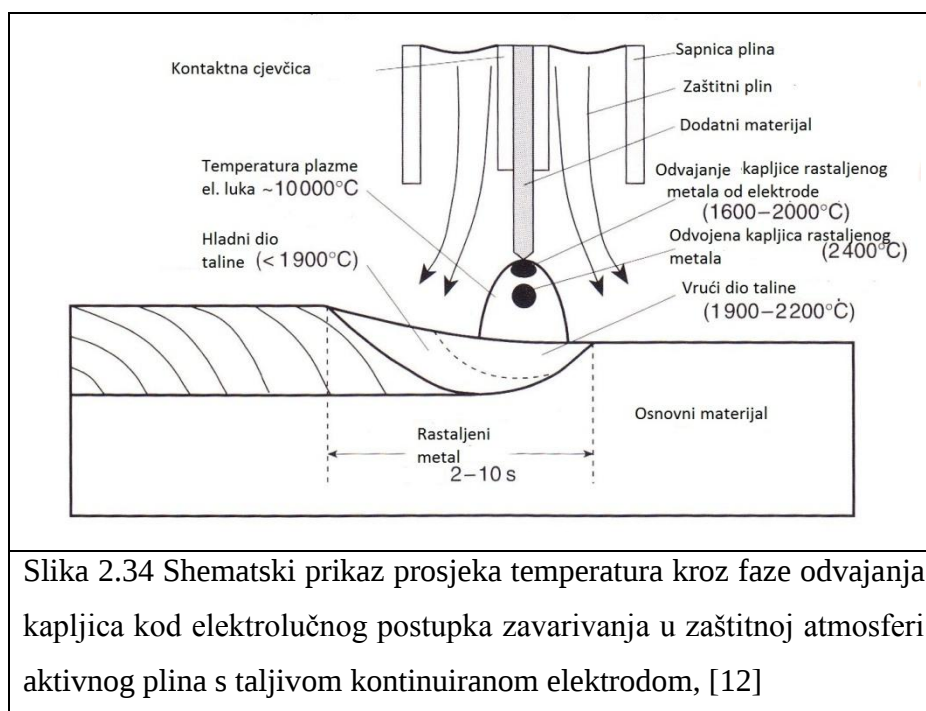
Karakteristično obilježje elektrolučnog zavarivanja su kemijske interakcije između rastaljenog metala i okolne atmosfere (atmosfera električnog luka, troske) koje se odvijaju u sekundama na vrlo malom volumenu. Zbog ovog snažnog ne-izoternog ponašanja vrlo je teško razjasniti sve reakcije kroz sva stanja procesa. Također nedostaju adekvatni termodinamički podaci za kompleksan sistem interakcija troska – metal.

Radi pojednostavnjenja modela, transfer mase se objašnjava jednostavnim modelom na dvije razine, koji pretpostavlja [12]:

- a) Stadij vrlo visoke temperature – reakcije su približne stanju lokalne pseudo-ravnoteže;
- b) Stadij hlađenja – koncentracija uspostavljena za vrijeme inicijalnog stadija nastoji se prilagoditi odbacivanjem otopljenih elemenata iz taline.

Slika 2.34 prikazuje shematski prikaz prosjeka temperatura kroz faze odvajanja kapljica kod elektrolučnog postupka zavarivanja u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja



Slika 2.34 Shematski prikaz prosjeka temperatura kroz faze odvajanja kapljica kod elektrolučnog postupka zavarivanja u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina s taljivom kontinuiranom elektrodom, [12]

Segment zavarivanja prikazan shematski na slici 2.34 ukazuje na kompleksnost postupka i međusobnu povezanost interakcija medija u različitim stanjima, plin/rastaljeni metal te troska/rastaljeni metal. Unutar kompleksnosti sustava odvija se apsorpcija disociranih elemenata u talinu u vrlo kratkom roku pri vrlo velikoj brzini. Za vrijeme hlađenja taline, nakon prolaska električnog luka, dolazi do povećanja zasićenja elemenata zbog smanjenja mobilnosti elemenata kroz materijal uslijed hlađenja. Sistem će reagirati na zasićenje otpuštanjem otopljenih elemenata iz tekuće faze, preko desorpcije elemenata ili stvaranjem precipitacija novih faza. Obje reakcije se mogu odvijati istovremeno.

Plinovi koji se nalaze u atmosferi disociraju pri određenim temperaturama, tablica 2.8.

Tablica 2.8 Temperature disocijacije pojedinih plinova u električnom luku, prema Lancasteru [12].

Plin	Temperatura disocijacije, K
CO ₂	3800
H ₂	4575
O ₂	5100
N ₂	8300

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Od interesa je utjecaj unosa topline i temperature predgrijavanja na sadržaj difundiranog vodika kod čelika iz skupine API 5L X80. Izračun unosa topline prilikom zavarivanja obuhvaća dio parametara zavarivanja: struja, napon i brzina zavarivanja. Međutim, na sadržaj vodika djeluju i udaljenost sapnice od radnog komada, nagib pištolja, vrsta zaštitnog plina, itd.

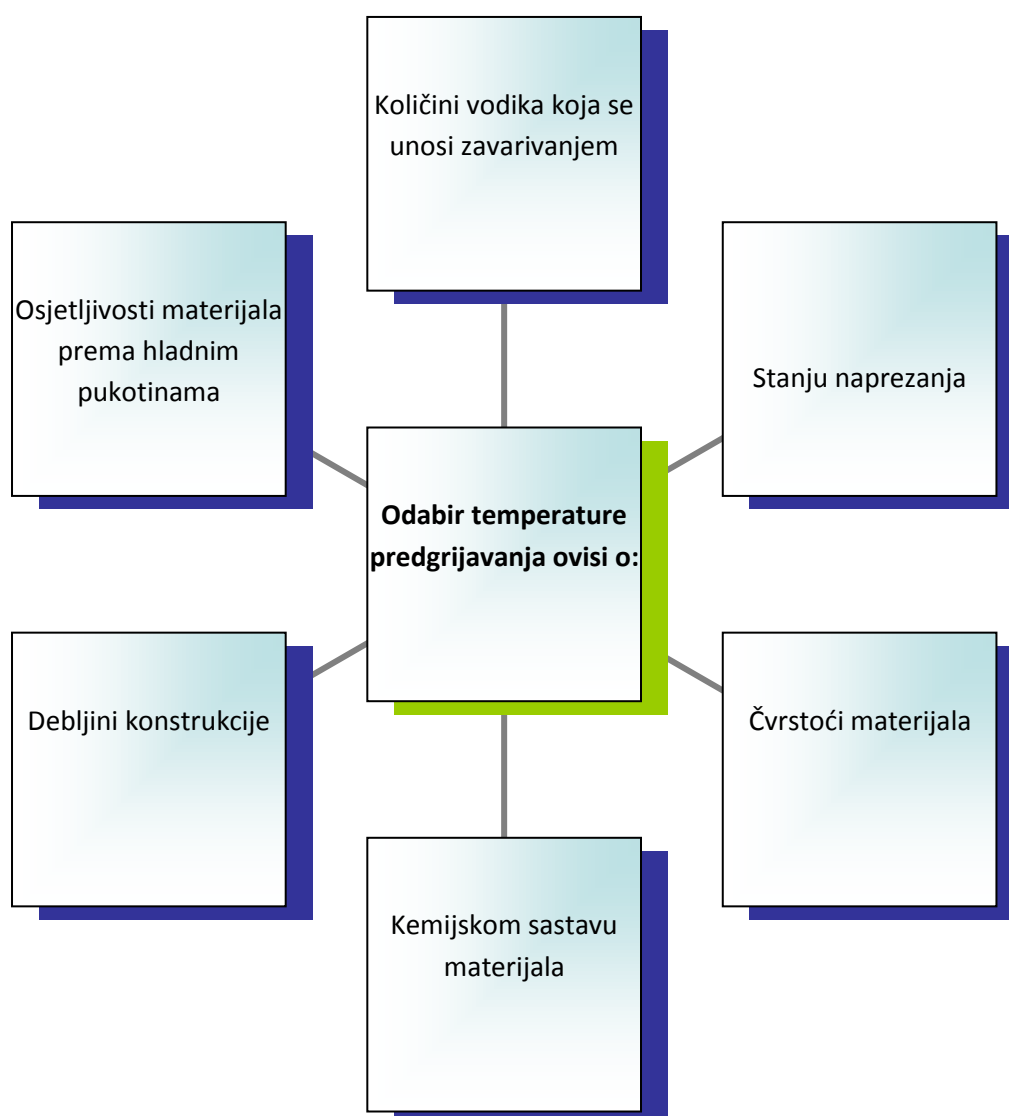
Međutim, čak i kod korištenja istih elektroda, pojava pukotine može varirati, zbog toga što parametri zavarivanja i okolna atmosfera značajno utječu na količinu vodika koja se unosi u materijal. Naime, poznato je da vodik difundira iz materijala i pri sobnoj temperaturi kroz određeno vrijeme. To može trajati nekoliko dana ili nekoliko tjedana, čime se smanjuje rizik od pojave pukotine. Ali, period nakon kojeg više neće doći do pojave pukotina, tek se mora utvrditi i to je vrlo značajan dio istraživanja sklonosti materijala prema pojavi hladnih (zakašnjelih, vodikom induciranih) pukotina [4]. Vrijeme do pojave loma i način loma ovisni su o količini vodika [4]. Naime, ukoliko se radi o zoni zavara s vrlo malo vodika, onda će vrijeme inkubacije biti duže (od nekoliko sati) i lom će biti intergranularni krhki lom i/ili će se pojaviti mehanizam cijepanja materijala. Kod zone zavara s većim sadržajem vodika, mehanizam loma koji bi mogao nastupiti u vrlo kratkom vremenu je spajanje mikropukotina u jednu pukotinu [4]. Uz količinu vodika, na način mehanizma nastanka pukotine utječe i stanje naprezanja. Pri nižim naprezanjima, nastupit će intergranularni krhki lom, dok će pri višim naprezanjima istog zamijeniti mehanizam cijepanja ili spajanja mikropukotina.

Parametrima zavarivanja i režimima hlađenja može se uvelike utjecati na strukturu materijala; pravilnim odabirom parametara i oblikom konstrukcije te uvjetima rada, moguće je regulirati pojavu naprezanja, ali najvećeg čimbenika, vodik, je vrlo teško kontrolirati uz zadržavanje minimalnih troškova proizvodnje. Naime, kompletna toplinska obrada zone zavara mogla bi ukloniti vodik u potpunosti, ali uslijed toga dolazi do povećanja troškova proizvodnje i konačnog nekonkurentnog proizvoda. Osim financija, problem predstavlja i izvedba konstrukcije.

Predgrijavanje je proces koji se provodi u svrhu usporavanja procesa hlađenja materijala nakon zavarivanja. Na taj način vodik ima dovoljno vremena za izlazak iz materijala. U protivnom, naglim hlađenjem, vodik ostaje zarobljen u metalu i može uzrokovati pojavu hladnih pukotina. Odabir odgovarajuće temperature predgrijavanja bazira se na količini vodika koji bi se kroz proces zavarivanja mogao unijeti u materijal, na naprezanju unutar materijala uslijed konfiguracije zavarenog spoja, na čvrstoći materijala, kemijskom sastavu i

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

debljini te osjetljivosti materijala prema vodikom induciranim pukotinama uz nagle režime hlađenja, slika 2.35.



Slika 2.35 Prikaz čimbenika koji utječu na odabir odgovarajuće temperature predgrijavanja

Najutjecajniji faktori koji utječu na sklonost materijala prema vodikom induciranim pukotinama su kemijski sastav osnovnog materijala (često izražen preko ekvivalenta ugljika), kemijski sastav dodatnog materijala, unos topline i parametri zavarivanja. Ovisno o tome koju temperaturu predgrijavanja odabrati i da li je uopće potrebno predgrijavati ovisi o ekvivalentu ugljika koji se može izračunati preko nekoliko formula. Za visokočvrste čelike, u čiju skupinu pripada i čelika X80, koristi se Ito-Bessyo formula:

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

$$P_{cm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{(Mn + Cu + Cr)}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5 * B \quad (2.17)$$

$$p_w = p_{cm} + \frac{H}{60} + \frac{d}{600} \quad (2.18)$$

$$T_p = 1440 * p_w - 392 \quad (2.19)$$

Gdje su:

P_w [%] – parametar sklonosti pukotinama,

H [ml H_2 / 100g zavara] – sadržaj difuzijskog vodika u dodatnom materijalu,

d [mm] – debljina osnovnog materijala,

p_{cm} [%] – ekvivalent ugljika prema Ito i Bessyo,

T_p – temperatura predgrijavanja, °C.

Na temelju ovih podataka je moguće izračunati potrebnu temperaturu predgrijavanja za visokočvrste čelike.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.17. Ispitivanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama

2.17.1. Zavarljivost materijala i hladne pukotine

Zavarljivost se u literaturi raščlanjuje na mnoge definicije, ali najpotpunija definicija dana je u ISO TR 581:2005 (E) standardu [29, 32, 33, 34]:

- Metalni materijal smatra se zavarljivim ako se može postići homogenost zavarenog spoja primjenom pogodnog postupka zavarivanja, tako da spojevi odgovaraju zahtjevima njihovih lokalnih svojstava i utjecaja na konstrukciju, čiji su oni sastavni dio, te ako je konstrukcija nakon zavarivanja dovoljno pouzdana.

Čimbenici koji utječu na metaluršku zavarljivost čelika su [32, 34]:

- nastajanje hladnih pukotina,
- nastajanje toplih pukotina,
- lamelarno trganje,
- krhki lom,
- povišenje tvrdoće materijala,
- starenje materijala i
- nastajanje pukotina u visokočvrstim materijalima.

Metalurška svojstva uvjetovana načinom proizvodnje čelika, npr. dezoksidacija materijala, toplo i hladno oblikovanje, toplinska obrada, kritične su zbog nastanka:

- segregacija,
- uključaka,
- anizotropnosti materijala i

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

- velikog zrna.

Fizikalna svojstva koja utječu na zavarljivost materijala su na primjer:

- toplinsko rastezanje materijala,
- toplinska vodljivost,
- točka taljenja i
- mehanička čvrstoća i žilavost.

Čimbenici koji utječu na konstrukcijsku zavarljivost uključuju sljedeće:

- pravilnu distribuciju sila kroz dijelove konstrukcije,
- debljina radnih komada,
- efekt zareza i
- razlike u krutosti.

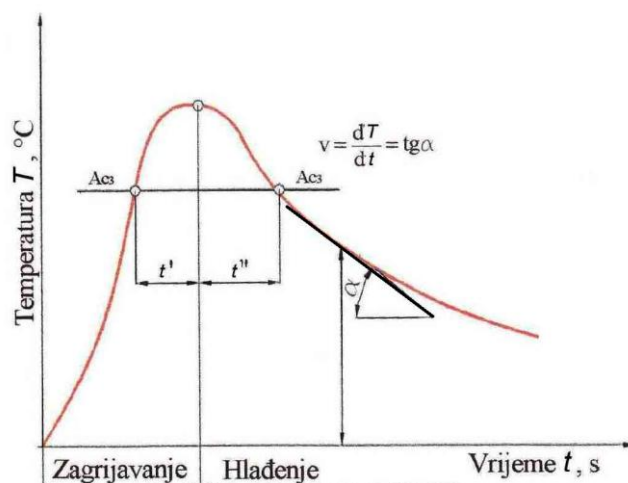
Uvjeti koji se odnose na opterećenje obuhvaćaju:

- vrstu i iznos naprezanja,
- dimenzijski iznos naprezanja,
- temperaturu i
- medij.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Za visokočvrste čelike problemi koji se javljaju vezani su uz osjetljivost materijala prema unosu vodika, jer vrlo male količine vodika u materijalu mogu prouzročiti uvjete za nastanak i propagaciju pukotine u metalu zavara i osnovnom materijalu u zoni utjecaja topline.

Toplinski ciklusi kod zavarivanja karakteriziraju se brzinom zagrijavanja, maksimalnom temperaturom, načinom i brzinom hlađenja [29]. Slika 2.36 prikazuje shemu toplinskog ciklusa pri zavarivanju.



Slika 2.36 Shematski prikaz toplinskog ciklusa pri zavarivanju [29].

Iz slike 2.36 vidljivo je da za vrijeme zavarivačkog ciklusa brzina zagrijavanja čelika vrlo velika i da eksponencijalno raste, dok je kod hlađenja oblik krivulje blažeg eksponencijalnog oblika. S obzirom da nije riječ o kontroliranom procesu jer brzine hlađenja u područjima temperatura preobrazbe nisu konstantne, kao što je slučaj kod transformacijskih dijagrama u uvjetima toplinske obrade, TTT dijagrami mogu se pri zavarivanju samo uvjetno primjenjivati.

Literatura navodi kako sklonost prema pojavi hladnih pukotina određuje i tvrdoća u zoni utjecaja topline koja ne bi smjela premašiti 20% tvrdoće osnovnog materijala, da bi kvaliteta spoja bila na zadovoljavajućoj razini. Naime, tvrde faze mikrostrukture sklone su stvaranju uvjeta za pojavu pukotina. Najveća vrijednost tvrdoća zone utjecaja topline pri zavarivanju određena je i ekvivalentom ugljika. Iznos tvrdoće nije jedini pokazatelj sklonosti materijala prema hladnim pukotinama, to je samo orijentacijska vrijednost. Ostali čimbenici koji utječu na pojavu hladnih pukotina su: veličina austenitnog zrna, stupanj homogenosti prokaljene

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

strukture, segregacija na granicama zrna, količina i vrsta nemetalnih uključaka, naprezanje, sadržaj vodika, itd.

2.17.2. Pregled metoda za ispitivanje sklonosti visokočvrstog čelika prema hladnim pukotinama

Prve metode ispitivanja sklonosti čelika prema hladnim pukotinama razvijene su 1940tih godina, kada je glavni uzrok pucanja bio martenzit u zoni utjecaja topline. S drugim svjetskim ratom došlo je do porasta metoda ispitivanja materijala koje su postale sofisticiranije i preciznije. Glavni cilj metoda ocjenjivanja zavarljivosti je utvrđivanje djelovanja različitih čimbenika na povećanje osjetljivosti prema hladnim pukotinama, uključujući kemijski sastav osnovnog materijala, vrstu dodatnog materijala, postupka zavarivanja, temperature predgrijavanja, unosa topline i ostalih uvjeta rada.

Metode ispitivanja osjetljivosti materijala prema hladnim pukotinama koriste se za [4]:

- a) Ispitivanje osjetljivosti materijala na varijable zavarivanja i medij koji okružuje sam proces zavarivanja (atmosfera, voda);
- b) Ispitivanje odnosa između dodatnog i osnovnog materijala za zavarivanje;
- c) Osiguravanje preliminarnih ispitivanja mehanizma pojave pukotina i
- d) Utvrđivanje uvjeta zavarivanja koji su sigurni za izbjegavanje pojave hladnih pukotina za neku kombinaciju parametara i uvjeta zavarivanja, dodatnog i osnovnog materijala.

Budući da ne postoji dovoljno podataka o izbjegavanju hladnih pukotina u metalu zavora kod visokočvrstih čelika, primjenjuju se kvantitativne metode određivanja otpornosti materijala prema vodikom induciranim pukotinama [19]. Kvantitativne metode ispitivanja otpornosti materijala prema hladnim pukotinama moraju obuhvatiti varijable poput vrste i koncentracije naprezanja, mikrostrukture i vremenske inkubacije. Osiguravanje realnih radnih i rubnih uvjeta od velike je važnosti za postizanje preciznih rezultata ispitivanja. Većina ovakvih ispitivanja uključuje vrijeme pojave loma ili pukotina kao indikator osjetljivosti.

Glavna podjela metoda ispitivanja sklonosti prema hladnim pukotinama je na izravne i neizravne metode.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Izravne metode se provode eksperimentalnim istraživanjima i uključuju veliki broj uzoraka. Neizravne metode temelje se na eksperimentalno dobivenim formulama za procjenu utjecaja raznih čimbenika [29].

Neke poznate empirijske metode ispitivanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama, mogu se podijeliti u dvije skupine [13]:

- Ispitivanja s vanjskim narinutim opterećenjem: Implant, TRC-Tensile Restraint Cracking, RRC – Ridgide Restraint Cracking)
- Ispitivanja sa zaostalim naprezanjima – Tekken, CTS – Controlled thermal Severity, WIC – Welding Insitute of Canada, IRC – Instrumented Restraint Cracking, Lehigh Restraint Test, itd)

Tablica 2.9 prikazuje pregled metoda za ispitivanje materijala prema hladnim pukotinama.

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Tablica 2.9 Popis različitih metoda ispitivanja sklonosti materijala prema hladnim pukotinama [4, 7]

Metoda ispitivanja	Prevladajuće mjesto pukotine		Prolaz	Područje primjene	Vrsta podataka	Kontrolne varijable	Referenca
	ZUT	MZ					
RRC Reeve Restraint Cracking	X		S				Reeve (1940)
Non-restraint fillet	X		S				Tanaka (1972)
Tekken (V groove)	X		S	Hladne pukotine	Kritično predgrijavanje	Geometrija spoja, postupak, dodatni materijal, unos topline i predgrijavanje	Kihara (1962)
CTS controlled thermal severity	X		S	Lamelarne pukotine	Da ili Ne (pri 2 brzine hlađenja)	Struja, režim hlađenja, predgrijavanje	Cottrell (1953)
Implant	X		S	Hladne pukotine	Kritično implant naprezanje, kritična temperatura predgrijavanja	Postupak, dodatni materijal, unos topline, predgrijavanje	Granjon (1969)
TRC Tensile Restraint Test	X		S	Hladne pukotine	Kritični naprezanje, kritična temperatura predgrijavanja	Postupak, dodatni materijal, unos topline, predgrijavanje	Suzuki (1964)
LB-TRC Longitudinal bead – tensile restraint		X	S	Hladne pukotine	% pucanja	Struja, unos topline	Matsuda (1979)
LRC Longitudinal restraint cracking		X	S				Wang (1991)
Lehigh (U groove) restraint cracking	X	X	S	Tople i hladne pukotine	Kritično naprezanje, ili % kontrakcije	Geometrija spoja, postupak, dodatni materijal, unos topline, razina naprezanja, predgrijavanje	Stout (1946)
Lehigh (slot groove) restraint cracking	X	X	S	Hladne pukotine	Vrijeme do loma, kritična temperatura predgrijavanja	Dodatni materijal, predgrijavanje	Vasudevan (1981)
WIC Welding Institute of Canada	X	X	S				Pick (1982)
RRC Rigid restraint cracking	X		S/M	Tople i hladne pukotine	Kritično naprezanje	Geometrija spoja, razina opterećenja, dodatni materijal, unos topline i predgrijavanje	Satoh (1968)
H slit restraint cracking	X		S/M				Watanabe (1962)
GBOP Gapped Bead on Plate		X	S/M				McParlan (1976)
Cruciform	X		M	Hladne pukotine	Da ili Ne	Postupak, unos topline, dodatni materijal, predgrijavanje	Horikawa (1976)
Cranfield		X	M	Lamelarne pukotine	Broj prolaza do pojave pukotine	Dodatni materijal	Okuda (1987)
Circular patch (BWRA)	X	X	M	Tople i hladne pukotine	Da ili Ne	Postupak, dodatni materijal, predgrijavanje	Caplan (1976)

S – jedan prolaz (single); M – više prolaza (multiple)

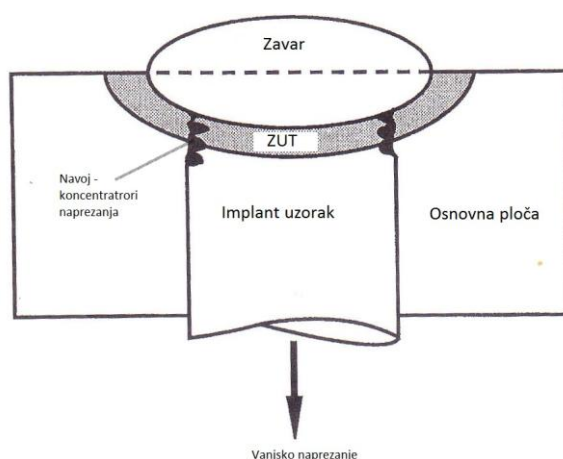
Ispitivanje materijala prema sklonosti pojavi hladnih pukotina provelo se, u okviru ovog rada, Implant metodom koja daje odvojene procjene različitih metalurških i operativnih uvjeta koji uzrokuju pojavu hladnih pukotina. Naime, moguće je postići različite razine opterećenja za ista stanja pokusa, različite brzine hlađenja, s posebnim osvrtom na vrijeme $t_{8/5}$ koje označava vrijeme najvećih strukturnih promjena, i količine vodika. Kvantitativni rezultati mogu se koristiti za izradu matematičkog modela.

Implant metoda ispitivanja je najprikladnija metoda ispitivanja zbog, [34]:

- Jednostavnosti izvođenja eksperimenta;
- Implant uzorak prolazi kroz sve toplinske cikluse kao i osnovni materijal;
- Postupak predgrijavanja i naknadne toplinske obrade isti je kao i kod zavarivanja u realnim uvjetima;
- Iz malog uzorka moguće je sakupiti veliku količinu podataka (kritično implant naprezanja, izgled zone zavara sa zonom utjecaja topline i metalom zavara, makroizbruske, mikroanalizu uzoraka, kemijsku analizu uzorka, itd).

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Slika 2.37 prikazuje jedan segment implant ispitivanja, točnije pozicioniran uzorak u osnovnu ploču s položenim jednim slojem zavara. Implant uzorak se nakon zavarivanja opterećuje narinutim vanjskim opterećenjem. Ukoliko uzorak izdrži narinuto statično opterećenje u trajanju od 24 sata u uvjetima sobne temperature, tada se to isto naprezanje označava kao kritično implant naprezanje i smatra se da u tim uvjetima neće doći do pojave hladnih pukotina. Zatim se na istom uzorku mogu provesti daljnja ispitivanja koja uključuju karakterizaciju materijala i mikrostrukturne analize s ciljem utvrđivanja mikropukotina u zoni utjecaja topline i metalu zavara.



Slika 2.37 Shematski prikaz implant uzorka u zavaru [12]

Kriteriji implant ispitivanja su:

1. Pojava loma na uzorku;
2. Pojava mikropukotina na uzorku koji je izdržao kritično implant naprezanje.

Implant ispitivanja mogu biti bazirana na dva koncepta [35]:

- a) Utvrđivanje naprezanja kod kojeg ne dolazi do loma epruvete ili pojave pukotina u epruveti.

Takvo naprezanje naziva se kritičnim implant naprezanjem, R_{ik} .

Za R_{IK} kod kojeg ne dolazi do loma epruvete vrijedi sljedeći izraz [35]:

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

$$R_{IK} = 512 - 1360 * p_{cm} + 15,5 * t_{8/5} + 0,135 * t_{100} - 7,5 * H + 0,24 * R_e$$

(2.20)

pri čemu je:

$t_{8/5}$ – vrijeme hlađenja od 800 do 500°C, s

t_{100} – vrijeme hlađenja od maksimalne temperature zavarivanja do 100°C, s

H – sadržaj vodika u zavaru izmjeren prema DIN 8572, ml/100g zavara

R_e – granica razvlačenja ispitivanog čelika, N/mm².

- b) Utvrđivanje temperature pregrijavanja kod koje ne dolazi do loma epruveta ili do pojave pukotina u epruveti. Ovaj koncept se naziva Dürenov koncept [35].

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

2.18 Analiza dosadašnjih istraživanja

U prethodnim poglavljima prikazana je širina područja istraživanja koje se bave pojavama vezanim uz mehanizme djelovanja vodika. Količina terminoloških pojmova (poglavlje 2.1.) vezanih uz degradacijske mehanizme uzrokovane vodikom ukazuje da se navedeni mehanizmi interdisciplinarno istražuju u područjima metalurgije, materijala, korozije i zavarivanja. Obzirom da mehanička svojstva materijala, na temelju kojih se vrši odabir materijala pri konstruiranju, proizlaze iz mikrostrukture, kemijskog sastava i načina proizvodnje od velike važnosti je utvrđivanje optimalnog i sigurnog područja primjene materijala.

Kroz uvodni dio ovog poglavlja, prikazani su preduvjeti za nastanak oštećenja uzrokovanih vodikom koje je u pravilu moguće kontrolirati određivanjem optimalnim parametrima zavarivanja, pravilnim skladištenjem dodatnog materijala i kontrolom okolne atmosfere u kojoj se zavarivanje izvodi. Obzirom da ne postoji univerzalan model koji bi objasnio model djelovanja vodika na degradaciju materijala primjenjivog za sve čelike, fenomeni koji nastaju uslijed djelovanja vodika potvrđuju se ili se ne potvrđuju do sada predloženim „Teorijama o mehanizmima djelovanja vodika“, poglavlje 2.3. Iako postoji zakonitost ulaska vodika u materijal, utvrđena na temelju rezultata mjerene količine vodika koja u materijal uđe pri određenim parametrima zavarivanja, difuziju vodika determiniraju mikrostrukturni konstituenti i nepravilnosti u materijalu. Tako na primjer hladne pukotine u materijalu mogu biti objašnjene jednom ili kombinacijom više predloženih teorija. Teorija porasta tlaka objašnjava kako pukotine mogu nastati i bez prisutnosti vanjskog opterećenja ukoliko u materijalu postoje mikrošupljine, praznine i nepravilnosti u kojima atomarni vodik (jedino stanje u kojem vodik može prolaziti kroz materijal) ima dovoljno „prostora“ za stvaranje molekule pri čijoj reakciji spajanja dolazi do oslobađanja energije i naglog porasta tlaka čime se stvaraju uvjeti za inicijaciju i propagaciju pukotine. Međutim, spomenuta teorija mogla bi se povezati s teorijom o zamkama, s obzirom da su nepravilnosti i mikrošupljine opisane kao zamke za vodik, tako da ovdje dolazi do preklapanja. Obje teorije predlažu i načine uklanjanja vodika iz materijala, a to je zagrijavanjem. Teorija dekohezije bavi se mišlju kako vodik u otopljenom stanju djeluje na jačinu kohezijskih sila između atoma željezne rešetke, ali u tom slučaju promatraju se uzorci koji su izloženi mediju zasićenom vodikom i u kojem su stvoreni uvjeti za disocijaciju vodika kako bi atomarni vodik mogao prodrijeti u materijal. Komponenta koja djeluje na propagaciju pukotine je maksimalno vlačno naprezanje koje je jednako maksimalnoj kohezivnoj sili u ravnini u kojoj se nalazi pukotina. Slična HEDE –ovoj

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

teoriji je adsorpcijska teorija koja govori o pojavi krhkosti struktura uslijed smanjenja energije vezivanja metalnih atoma u uvjetima velikih naprezanja koja su manja od kritične razine posmičnog naprezanja dovoljnog za nastanak prijelomnih površina. Dislokacije u materijalu uzete su u obzir kod dvije teorije: kod teorije interakcija dislokacija i teorije zamki. Teorija interakcija dislokacija zasniva se na tome da vodik koji se zadržava na dislokacijama kao posljedica različite topivosti i difuznosti može djelovati na promjenu mobilnosti dislokacije. Promjena mobilnosti dislokacije može rezultirati tvrdom ili mekšom strukturom ovisno o kemijskom sastavu promatrane legure. Postoji razvijenija i naprednija teorija mehanizma naprednog plastičnog tečenja (HELP) čija je osnovna pretpostavka zasnovana na prisutnosti vodika u čvrstim otopinama koji djeluje na smanjenje granice mobilnosti dislokacija na način da povećava svoju mobilnost i time stvara velika lokalna naprezanja. Lom nastaje uslijed lokalnog zakazivanja materijala na mjestu na kojem je došlo do omekšavanja. Teorija o stvaranju hidrida objašnjava pojavu krhkosti legura i pukotina uslijed stvaranja metalnih hidrida. Svi metali u tranzicijskom području (poput na primjer: Fe, Ni, Cu, Cr i Mo) ne mogu tvoriti vezu metal-vodik. Metali grupe IV i V periodnog sustava elemenata (Ti, V, Zr, Ta i Nb) mogu djelovati s vodikom i stvoriti metalni hidrid. Teorija je oblikovana prema rezultatima istraživanja i analiziranoj vrsti loma. Lom je nastupio bez obzira na iznose količine difundiranog vodika i naprezanja jer metalni hidridi smanjuju čvrstoću materijala i žilavost. Teorija o zamkama često se primjenjuje kod objašnjavanja fenomena nastanka loma. Često se preklapa s drugim teorijama zbog toga što se bazira na činjenici da vodik ima različiti koeficijent difuzije kroz različite strukture materijala. Analizirajući strukture materijala i iznose koeficijenata difuzije zaključilo se da su pri proizvodni materijala i kod zavarivačkih struktura nepravilnosti u materijalu neizbježne te kako se na tim mjestima vodik „veže“ slabijom ili jačom energijskom vezom, te se prema tome veza vodika klasificira kao slabija (povratna ili reverzibilna) ili jača (nepovratna ili ireverzibilna) zamka. Oslobađanje vodika iz zamki u materijalu moguće je postići zagrijavanjem od 100 do 750 °C ovisno o jačini energijske veze između vodika i vrste zamke.

Vrlo je važno pri implementaciji materijala na konstrukcijama, koje bi eventualno bile izložene vodikom zasićenom mediju, znati izgled strukture zone zavara jer će taj materijal biti u eksploataciji „membrana“ kroz koju može prolaziti vodik ukoliko se stvore uvjeti za to. Naime, pukotine i degradacija materijala uslijed vodika mogu se javiti i u eksploataciji, a integritet konstrukcije ne smije biti ugrožen,

2. Pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Na temelju dosadašnjih istraživanja uočeni su nedostaci podataka o zavarljivosti visokočvrstog čelika u pogledu unosa vodika zavarivanjem uspoređujući različite praškom punjene žice. Činjenica da su hladne pukotine, koje su se prije češće pojavljivale u ZUTu sada više zastupljene u metalu zavora upućuje na to da pojava hladnih pukotina, između ostalog, ovisi o vrsti dodatnog materijala. Načini ulaska vodika u materijal i put difuzije obuhvaćeni su u ovom poglavlju pregledom literature. Nepoznanice o mehanizmima djelovanja vodika, zakonitosti ulaska vodika u materijal i kritičnoj koncentraciji vodika koja može uzrokovati pukotine, dovele su do zaključka da se provede detaljno istraživanje i mjerenje količine vodika te analiza zavora u postavljenom području parametara. Tako je u okviru eksperimentalnog dijela ovog rada kao cilj postavljeno utvrđivanje djelovanja unosa topline i temperatura predgrijavanja uz primjenu različitih praškom punjenih žica na količinu difundiranog vodika, na iznos kritičnog implant naprežanja, na izgled mikrostrukture zavarenih spojeva i na ocjenu zavarljivosti prema kriteriju pojave hladnih pukotina. Kao podloga u analizi rezultata polazi se od opće prihvaćenih fizikalno-kemijskih pretpostavki o adsorpciji i apsorpciji, te difuziji vodika. Literaturni podaci navode kako je za pojavu hladnih pukotina u visokočvrstom čeliku dovoljna količina vodika 1 ppm, u okviru ovog rada cilj je utvrditi kritičnu količinu vodika za pojavu pukotina u visokočvrstom čeliku API 5L X80. U poglavlju 2.17.2. prikazane su metode za ispitivanje sklonosti materijala prema hladnim pukotinama, zbog zadovoljavanja uvjeta ispitivanja i dostupnosti opreme, u ovom radu provodit će se ispitivanje implant metodom. Implant uzorci mogu se iskoristiti u svrhu makro i mikroanalize te za analizu prijelomnih površina s ciljem utvrđivanja vrste loma. Određivanje kritične koncentracije vodika pri kojoj neće ili može doći do pojave hladnih pukotina na čeliku API 5L X80 pri implant ispitivanju omogućit će rezultati mjerenja količine vodika koja se u materijal unosi za vrijeme zavarivanja glicerinskom metodom. Povezivanje rezultata dobivenih implant mjerenjem i glicerinskom metodom je moguće zbog koncepta centralnog plana pokusa koji se primijenio na oba eksperimenta. Također je moguće utvrditi zakonitost ulaska vodika u materijal zbog oblikovanja plana pokusa s ponavljanjem u centru.

3. Eksperimentalni rad

3. EKSPERIMENTALNI RAD

3.1. Opis eksperimenta

Eksperimentalni rad proveden je u Laboratoriju za zavarivanje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Prema osmišljenom konceptu istraživanja za izradu doktorskog rada, planirano je provođenje eksperimenta u 4 glavne etape.

Predmet istraživanja je utjecaj sadržaja vodika na zavarljivost čelika API 5L X80 zbog osjetljivosti čelika prema hladnim pukotinama u metalu zavara i u svrhu utvrđivanja optimalnih uvjeta zavarivanja pri kojima neće doći do pojave hladnih pukotina. Cilj je utvrditi količinu sadržaja vodika koja se postupkom zavarivanja i odabranim dodatnim materijalom unosi u osnovni materijal te što unesena količina vodika može prouzrokovati u materijalu.

Za postupak zavarivanja odabran je elektrolučni postupak s praškom punjenom žicom u zaštitnoj atmosferi aktivnog plina, FCAW (136, PPŽ). Za dodatni materijal (kontinuiranu elektrodu) odabrane su tri vrste žice: rutilna žica proizvođača A, rutilna žica proizvođača B i bazična žica proizvođača A. Žice se međusobno razlikuju po kemijskom sastavu, izvedbi i načinu proizvodnje. Odabrani dodatni materijal u svojoj specifikaciji, od strane proizvođača, sadrži područje namjene i parametre za zavarivanje visokočvrstih čelika, kao što će biti prikazano u specifikaciji.

Iako je prema polaznoj ideji kao jedna skupina dodatnog materijala odabrana puna žica i MAG (Metal Active Gas, 135) postupak zavarivanja, preliminarna ispitivanja pokazala su kako odabrana metodologija rada, koja uključuje ispitivanje količine difundiranog vodika glicerinskom metodom prema JIS Z3118-1992 normi, nije dovoljno osjetljiva za detektiranje sadržaja difundiranog vodika u laboratorijskim uvjetima ispitivanja, stoga je kao supstitucijska žica odabrana rutilna žica koja je stavljena na raspolaganje od proizvođača B i postupak zavarivanja praškom punjenom žicom.

Varijable koje se mijenjaju kroz eksperiment su unos topline i temperatura predgrijavanja.

Istraživanja će se provoditi u strogo kontroliranim uvjetima, prema predviđenom slijedu eksperimenta u 4 glavne etape:

3. Eksperimentalni rad

1. Ispitivanje količine difundiranog vodika Glicerinskom metodom u skladu s normom JIS Z3118-1992.
2. Ispitivanje Implant testom prema normi ISO 17642-3.
3. Mikro i makro analiza uzoraka, te mjerenje tvrdoće uzoraka.
4. Karakterizacija materijala, pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, te spektrometra EDS.

Za unose topline odabrani su parametri koji osiguravaju kvalitetan zavar i dovoljnu količinu nataljenog materijala potrebnog za provedbu ispitivanja. Parametri su se utvrdili prethodnim pokusima i u skladu su s područjima primjene ispitivanih materijala. Tako su odabrana tri različita unosa topline s 8, 12 i 16 kJ/cm. Međutim, zbog potrebe oblikovanja eksperimenta i planiranja pokusa, uz glavne razine unosa toplinske energije izračunata su dodatna dva unosa koji karakteriziraju rubne uvjete. Kao model plana pokusa izabran je centralno kompozitni plan pokusa koji ima 5 razina pokusa na obje nezavisne varijable. Dodatne varijable unosa toplinske energije iznose 6,63 (ca. 6kJ/cm) i 17,64 kJ/cm (ca. 18 kJ/cm).

Druga utjecajna, ali nezavisna, varijabla je temperatura predgrijavanja. Za polazne temperature predgrijavanja, odabrano je zavarivanje pri sobnoj temperaturi na 20 °C, te temperature T_p u iznosu od 100 i 180 °C. Međutim za centralno kompozitni plan pokusa, raspon temperatura svodi se na pet (5) razina, 20, 45, 100, 160, 180°C.

Uzorci za određivanje Implant naprezanja izrađeni su od visokočvrstog čelika, API 5L X80, u skladu s preporukama iz norme ISO 17642-3. Uzorci za određivanje količine difundiranog vodika izrađeni su od običnog konstrukcijskog čelika oznake S 235 JR, prema preporukama norme JIS Z3118-1992. Svi uzorci su izrađeni od materijala proizvedenog u obliku ploče. Debljina ploče visokočvrstog čelika iznosila je 10 mm, a debljina ploče za uzorke podvrgnute ispitivanju količine difundiranog vodika iznosila je 12 mm. Uzorci za Implant ispitivanje su izrađeni tokarenjem. Strojnom zareznicom je narezan navoj M8 koji služi kao koncentrator naprezanja. Uzorci za ispitivanje količine difundiranog vodika izrezani su na potrebne dimenzije te brušeni do postizanja metalnog sjaja površine.

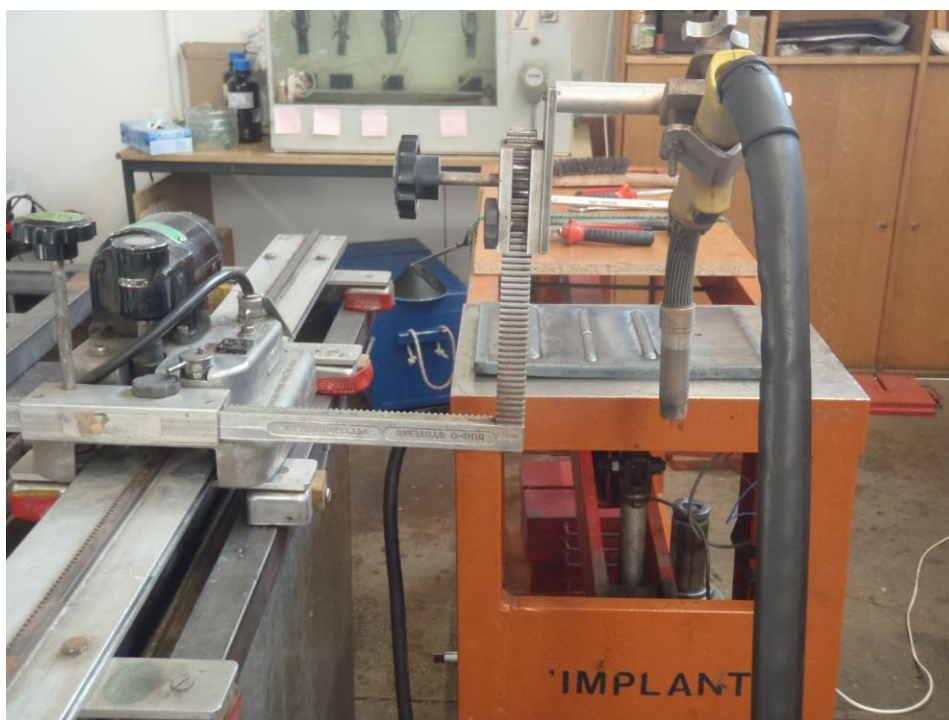
3. Eksperimentalni rad

3.2. Oprema za zavarivanje

Kao izvor struje za zavarivanje korišten je uređaj marke ESAB, prikazan na slici 3.1. Uređaj ima mogućnosti rada s punom i praškom punjenom žicom. Pištolj za zavarivanje se postavlja na sustav za automatsko zavarivanje. Pištolj pričvršćen na automat ima mogućnosti gibanja preko nosača paralelno uz radno mjesto, te mogućnost namještanja željene udaljenosti pištolja od radnog komada i upravljanje brzinama zavarivanja, slika 3.2. Uređaj za zavarivanje ima ugrađeno vodeno hlađenje. Esab A10-MED44 ima pogon žice preko 4 kotača i dva motora. Upravljanje parametrima provodi se preko komandne ploče s mogućnosti pohranjivanja do 100 parametara. Izlazna struja iznosi do 500 A.

		
a)	b)	c)
	Slika 3.1 Oprema za zavarivanje a) Uređaj za zavarivanje marke ESAB b) Izvor struje c) Pozicioniran pištolj za zavarivanje d) Identifikacijska pločica uređaja	
d)		

3. Eksperimentalni rad



Slika 3.2 Sustav za automatsko zavarivanje BUGO Systems pripremljen na radnom mjestu za ispitivanje Implant testom

Razlog automatizacije postupka je preciznost i ponovljivost kod izvođenja svih stanja pokusa. Na taj način eliminiraju se pogreške i ostali utjecajni čimbenici (npr. nagib pištolja, udaljenost sapnice od radnog komada, slobodni kraj žice te ljudski faktor), koji bi mogli utjecati na rezultat ispitivanja.

3.3. Dodatni materijal za zavarivanje

Kao dodatni materijal odabrane su tri praškom punjene žice. Tablica 3.1 prikazuje klasifikaciju dodatnog materijala prema proizvođačima, kemijskom sastavu i mehaničkim svojstvima.

3. Eksperimentalni rad

Tablica 3.1 Prikaz klasifikacije dodatnog materijala

	Rutilna žica B	Rutilna žica A	Bazična žica A
Kemijski sastav, %			
C	0,07	0,08	0,055
Mn	1,5	1,5	1,4
Si	0,4	0,5	0,4
Mo	-	-	0,3
P	-	<0,015	<0,015
S	-	<0,015	<0,015
Ni	1,0	1,0	1,0
Mehanička svojstva			
$R_{p0,2}$, N/mm ²	≥550	550	>550
R_m , N/mm ²	640-820	640-760	640-720
A, %	≥18	>18	>18
Udarni rad loma, J			
+20 °C	-	-	-
-40 °C	≥47	>60	>60
-60 °C	-	>55	<47

Dodatni materijal u obliku žice, rutilna žica B, koristi se za visokočvrste čelike, te niskolegirane čelike. Žica je punjena rutilnim praškom i namijenjena je za posebnu namjenu, zavarivanje posuda pod tlakom cjevovoda i nosivih konstrukcijskih dijelova, te za zavarivanje u off-shore industriji. Standardi sastav žice ispunjava zahtjeve prema NORSOK-ovim

3. Eksperimentalni rad

regulacijama za „podvodne sisteme“. Proizvođač garantira za ovu žicu izvrsnu žilavost i otpornost na nastanak pukotina u metalu zavora unatoč visokoj čvrstoći osnovnog materijala, visoki udarni rad loma i na -40 °C te nizak sadržaj vodika. Žica je za rad u aktivnoj zaštitnoj atmosferi. Prema preporukama proizvođača, predgrijavanje i međuprolazna temperatura su ovisne o osnovnom materijalu. Odobrenja i certifikati TÜV-D (11109), CE. Ova žica u provedenoj analizi rezultata nosi oznaku RP i R.

Žica naziva, rutilna žica A, je mikrolegirana žica punjena rutilnim praškom koja osigurava lagano uklanjanje troske. Kao zaštitnim plin upotrebljava se mješavina M21 shodno normi HRN EN 439. Primjenjuje se za metalne konstrukcije u brodogradnji, na posudama pod tlakom, cjevovodima, te materijalima s granicom razvlačenja do 550MPa. Moguće je zavarivati u svim smjerovima, iako je u okviru ovog eksperimentalnog rada primjenjivan isključivo položeni položaj zavarivanja zbog izvedbe automatskog sustava za zavarivanje i implant ispitivanja. Primjena ove žice moguća je do temperatura – 60 °C. Oznake navedene žice shodno normama su: EN ISO 18276-A T55 6 Mn1Ni P M 1 H5, EN ISO 18276-B T766T1 1MA N2M1 H5, AWS ASME 5.29 E91T1-K2M-J H4, AWS ASME 5.29M E621T1-K2M-J H4. Ova žica u provedenoj analizi rezultata nosi oznaku BP i B.

Žica pod nazivom bazična žica A je praškom punjena žica koja u sebi sadrži bazični prašak. Primjenjuje se u području nosivih konstrukcija (npr. dizalica), postrojenja, posuda pod tlakom i ljevaonicama. Proizvođač za metal zavora garantira veliku otpornost na pojavu pukotina zbog vrlo visoko bazične troske u kombinaciji s vrlo niskim sadržajem vodika. Ova vrsta dodatnog materijala primjenjiva je za zavarivanje visokočvrstih čelika i sitnozrnatih konstrukcijskih čelika. Prema proizvođaču ne dolazi do velike pojave štrcanja, međutim ispitivanja su pokazala veće količine naštrcanih kapljica od ostale dvije uporabljene žice. Troska se vrlo lako uklanja s metala zavora, prema navodima proizvođača, međutim u eksperimentu se pokazalo teže odvajanje troske od metala zavora, izraženije kod stanja pokusa koja su zahtijevala veće temperature predgrijavanja i veće unose topline. Oznake prema normama EN ISO 18276-A T55 6 Mn1NiMo B M 3 H5, EN ISO 18276-B T626T5 0MA N2M2 H5, AWS ASME 5.29 E9075-K2M H4, AWS ASME 5.29M E620T5-K2M H4. Ova žica u provedenoj analizi rezultata nosi oznaku MP i M.

3. Eksperimentalni rad

Ove praškom punjene žice su bešavne i s vrlo niskim sadržajem vodika. Pobakrene su zbog sprječavanja oksidacije površine. Proizvođač bešavnih praškom punjenih žica garantira, prema klasifikacijskim normama označenim na proizvodu, sadržaj vodika manjim od 4 i 5 ml H₂/100g metala zavara.

Žice su za vrijeme ispitivanja bile držane u originalnoj ambalaži, te pohranjene u suhoj prostoriji. Na taj način se smanjio utjecaj okolne atmosfere na kvalitetu zavara uslijed kontaminacije dodatnog materijala nepoželjnim čimbenicima poput vlage.

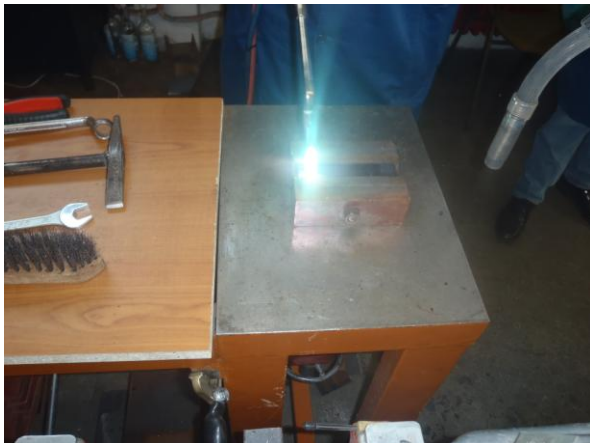
3.4. Zaštitni plin

Iako različite mješavine zaštitnog plina utječu na fiziku električnog luka te prijenos metala, oblik zavara, penetraciju i mehanička svojstva, u okviru ovog eksperimentalnog rada koristio se aktivni zaštitni plin u obliku mješavine argona i CO₂ u omjeru 18 % CO₂ u Ar. Riječ je o stlačenom plinu oznake M21 prema normi HRN EN 439. Sadržaj vlage u zaštitnom plinu je komercijalno prihvatljive prirode s obzirom na dozvoljen sadržaj vlage u iznosu od 40 do 200 ppm za mješavine Ar i CO₂, prema normi EN 439-1994.

3.5. Predgrijavanje uzoraka

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je predgrijavati uzorke s obzirom da je temperatura predgrijavanja jedna od utjecajnih varijabli. Predgrijavanje se izvodilo plinskim postupkom. Svrha predgrijavanja je postizanje što homogenije strukture materijala kroz zone metala zavara (MZ), zone utjecaja topline (ZUT) i osnovnog materijala (OM). U okviru eksperimentalnog rada odabrao se širi raspon temperatura (20, 45, 100, 160 i 180 °C) s ciljem utvrđivanja djelovanja temperature predgrijavanja na količinu difundiranog vodika. Slika 3.3 prikazuje opremu za plinsko predgrijavanje.

3. Eksperimentalni rad



a)



b)



c)

Slika 3.3 Oprema za plinsko predgrijavanje

- a) Predgrijavanje
- b) Garnitura za plinsko zavarivanje, rezanje i predgrijavanje, plinovi acetilen i kisik
- c) Mjerenje temperature predgrijavanja preciznim laserskim digitalnim termometrom

3.6. Utvrđivanje količine difundiranog vodika glicerinskom metodom

Uzorci za određivanje količine difundiranog vodika izrađeni su od konstrukcijskog čelika S 235 JR. Dimenzije uzorka preuzete su iz norme JIS Z3118-1992, tablica 3.2. Svrha ovog ispitivanja je utvrđivanje utjecaja radnih uvjeta pojedinog postupka zavarivanja i dodatnog materijala, te promjenjivih varijabli na unos vodika u metal zavara.

Tablica 3.2 prikazuje izvadak iz norme JIS Z3118-1992 s dimenzijama ispitne epruvete.

3. Eksperimentalni rad

Tablica 3.2 Izvadak iz norme JIS Z3118-1992, dimenzije ispitne epruvete.

Klasifikacija ispitne epruvete	Postupak zavarivanja	Dimenzija ispitne epruvete, mm			Metoda mjerenja vodika
		Debljina	Širina	Duljina	
Br.4	MAG	12	25	125	Mjerenje glicerinom

Glicerina, $C_3H_8O_3$, sadržaja 86 – 88 %, koristio se kao medij u koji su se uranjale epruvete i mjerio sadržaj difundiranog vodika.

Ispitne epruvete, izrezane na potrebne dimenzije, brušene, označene, odmašćene i prethodno vagane, pozicioniraju se u bakrenu steznu napravu, nakon čega se izvodi zavareni spoj duljine oko 100 mm. Bakrena naprava odvodi toplinu, stoga je vrlo važno mjernim uređajima kontrolirati toplinski proces, pogotovo kod stanja pokusa koji zahtijevaju prethodni unos topline predgrijavanjem. Slika 3.4 prikazuje izgled stezne naprave.



a)



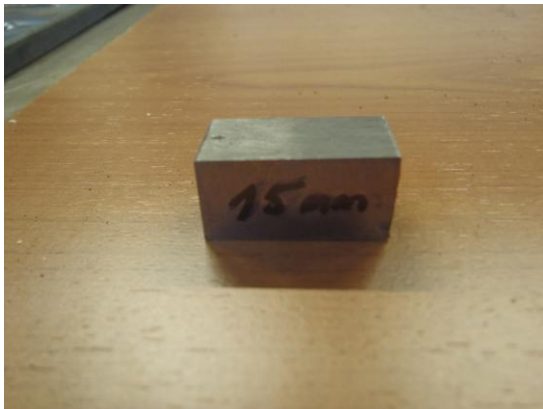
b)

Slika 3.4 Stezna naprava od bakra koja služi za pozicioniranje epruveta za Glicerinsku metodu

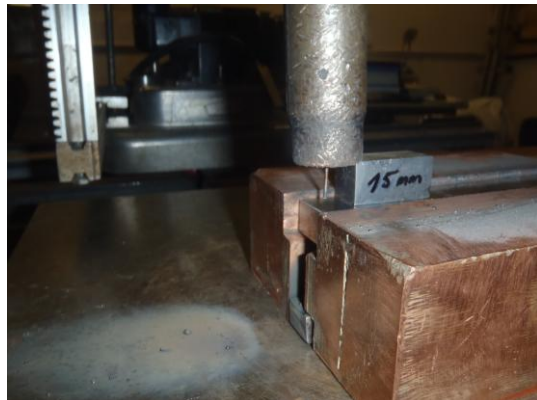
U bakrenu steznu napravu se pozicionirala epruveta, laserskim mjernim termometrom kontrolirala se temperatura ispitne epruvete. U slučaju provođenja predgrijavanja, bilo je

3. Eksperimentalni rad

potrebno predgrijati epruvetu na višu temperaturu i pričekati odvođenje temperature preko bakrene naprave, tj. izjednačavanje temperatura uzroka i bakrene naprave s ciljem zadržavanja jednolike raspodjele temperature po ispitnom uzorku. Kod uzoraka koji nisu zahtijevali dodatni unos topline koji je prethodio zavarivanju, bilo je potrebno u međukoracima ohladiti napravu do sobne temperature. Pozicioniranje pištolja, udaljenosti pištolja od radnog komada vršilo se preko etalona u visini od 15 mm. S obzirom da u ovom radu nije razmatran utjecaj promjene udaljenosti pištolja od radnog komada na količinu difundiranog vodika, vrlo je važno bilo kontroliranje udaljenosti u iznosu od 15 mm kroz sva stanja pokusa. Također je vrlo važno zadržati uvijek istu tehniku rada, uspravan nagib pištolja jer svi spomenuti pomaci, što je navedeno u literaturi [4, 36], djeluju kao utjecajni čimbenici za rezultat. Navari načinjeni na ispitnim epruvetama moraju biti jednaki, po duljini, po širini i nadvišenju za svako ispitno stanje. Rezultat jednog ispitnog stanja, za mjerenje glicerinskom metodom, je prosječna vrijednost količine vodika sakupljene na 4 epruvete koje se istovremeno uranjaju u glicerol.



a)



b)

Slika 3.5 Pozicioniranje pištolja za zavarivanje prema etalonu

a) Etalon u visini od 15mm

b) Pozicioniran pištolj za zavarivanje ispitnih epruveta smještenih u bakrenoj napravi

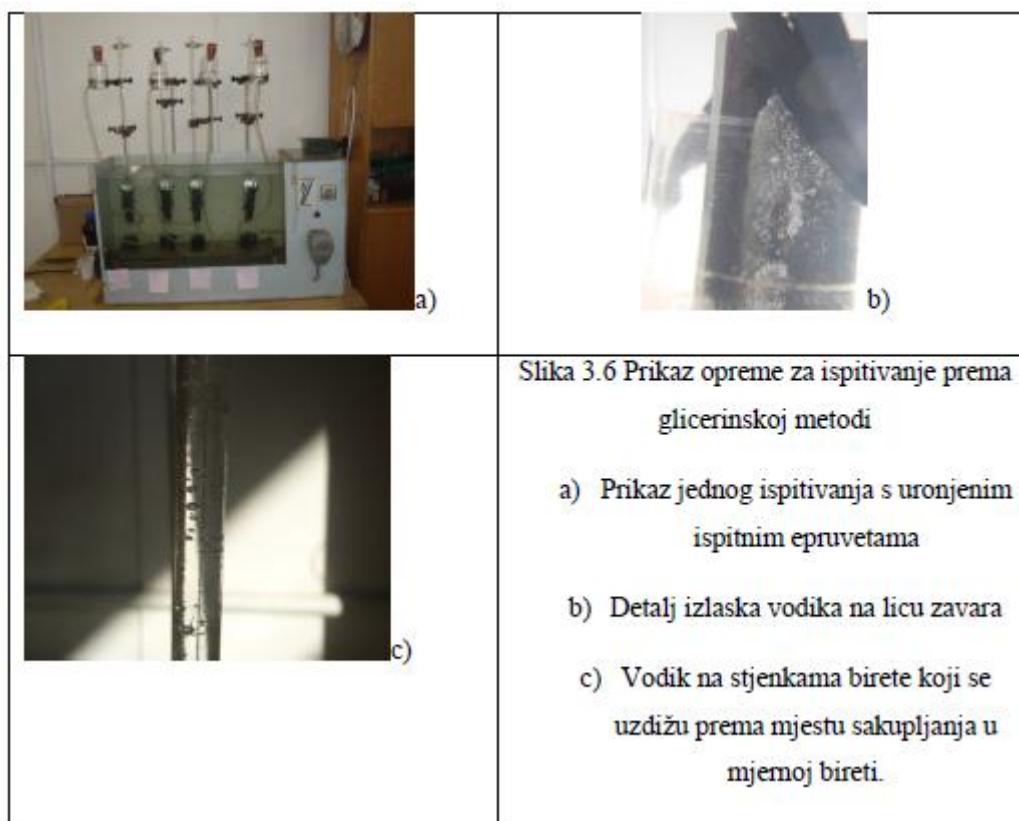
3. Eksperimentalni rad

Količina difundiranog vodika određuje se prema postupcima koji su propisani normom JIS Z 3118-1992. Oprema za ispitivanje količine difundiranog vodika glicerinskom metodom sastoji se od, slika 3.6:

1. Spremnika za vodu koji može pohraniti otprilike 50 l vode.
2. Grijača ili termostata koji sadržaj spremnika zagrijava na temperaturu od približno 45°C.
3. Spojenih staklenih posuda i staklenih plinskih bireta s mjernom skalom na kojoj se očitavaju iznosi količine difundiranog vodika koji se u sakuplja u trajanju od 24 sata.
4. Gumica koje održavaju plinske birete zatvorenim.
5. Podmetači za plinske birete koji su uronjeni u bazen.
6. Stalaka na kojima su pričvršćene mjerne posude.

Slika 3.6 prikazuje izgled mjerne opreme za glicerinsku metodu mjerenja količine vodika.

3. Eksperimentalni rad



Količina difundiranog vodika očitava se na mjernoj bireti nakon 48 sati. Očitane vrijednosti preračunavaju se na temperaturu 0°C i tlak od 1,013 bara prema sljedećem izrazu:

$$V_{\text{ntp}} = \frac{V_{\text{oč}} \cdot P \cdot T_0}{1.013 \cdot T_k} \quad (3.1)$$

gdje su:

V_{ntp} – volumen vodika preračunat na 0 °C i tlak 1,013 bar, ml

V – očitani volumen vodika na mjernoj bireti, ml

P – tlak okoline, bar

T_k – temperatura okoline, K

T_0 – temperatura 0 °C, K.

3. Eksperimentalni rad

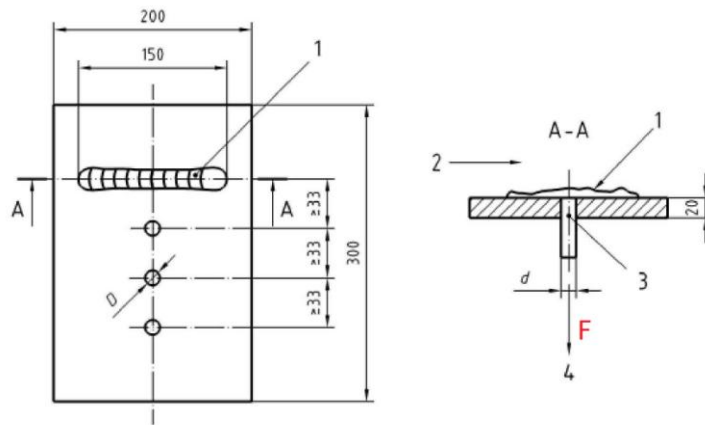
Za ovu vrstu ispitivanja od velike je važnosti brzina pohranjivanja ispitne zavarene epruvete u plinsku biretu. Uz dobru organizaciju radnog prostora, potrebno je u vremenskom trajanju od najviše 1 minute i 45 sekundi od završetka zavarivanja izvršiti sljedeće: u potpunosti ukloniti trosku, ohladiti uzorak u alkoholu temperature ispod 0°C s ciljem sprječavanja izlaska vodika uslijed sporog hlađenja uzorka, te položiti isti u plinsku biretu. Brzina, spretnost i organizacija, te mjerenje vremena utječu na jednolikost rezultata. Svaki uzorak popraćen je vremenskim mjerenjem radnih koraka kako bi se zadržali isti uvjeti. Najviše vodika izlučuje se unutar prvih nekoliko minuta po završetku zavarivanja, stoga je potrebno usporiti taj izlazak pothlađivanjem uzorka. U plinskoj bireti ispunjenoj glicerinom i uronjenom u vodu temperature 45 °C počinje intenzivnije izlučivanje vodika jer se uzorak ponovno zagrijava na temperaturu mobilnosti vodika. Uočeno je izlučivanje vodika na svim stranama epruvete s najvećim intenzitetom na licu zavara. Vodik koji se izlučuje iz uzorka putuje prema gore po plinskoj bireti i nagomilava se u plinskoj bireti u obliku plinskog mjehura. Troska se u većini slučajeva dobro očistila. Problemi su se javljali kod uzoraka koji su bili predgrijavani na temperaturu od 100 °C i na više, tada je čišćenje troske bilo otežano. Posljedica je to sporijeg hlađenja zavara i troske odmah nakon zavarivanja.

Kod svakog plana pokusa promijenjen je glicerin kako bi se spriječilo odstupanje mjerenja uslijed nagomilavanja vodika od prethodnog ispitivanja. Vodik nije topiv u glicerinu i sav izlazi van ukoliko je otvoren prema okolini.

3.7. Ispitivanje zavarljivosti Implant testom

Ispitivanje zavarljivosti uzoraka Implant testom provodilo se na epruvetama koje su bile izrađene od materijala gradacije API 5L X80. Epruvete su izrađene i ispitivanje je provedeno prema normi ISO 17642-3:2005 (E). Ispitivanje se provodi s ciljem utvrđivanja sklonosti materijala ka hladnim pukotinama u ispitnim radnim uvjetima. Implant istpitivanje daje kvantitativan rezultata (postoje li pukotine ili ne). Na slici 3.7 prikazan je detalj iz gore navedene norme. Detalj prikazuje pripremu potporne ploče s provrtima te prikaz pozicionirane ispitne epruvete. Na ploči su izvedena 4 provrta.

3. Eksperimentalni rad



Slika 3.7 Prikaz osnovne ploče s uzorcima provrta za ispitne epruvete.

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| 1. Mjerenje temperature | 3. Uzorak implanta |
| 2. Smjer zavarivanja | 4. Opterećenje, sila F |

*Dimenzije su izražene u mm.

Prema preporukama norme duljina navara trebala bi biti oko 150 mm. Na slici 3.8 prikazan je stvarni uzorak napravljen s praškom punjenom žicom rutilnog i praškom punjenom žicom bazičnog karaktera.



a)



b)

3. Eksperimentalni rad



c)



d)

Slika 3.8 Prikaz navara na Implant pločama kod rutilne žice (a i b), te bazične žice (c,d).

Na slici 3.8 vidi se prikaz navara na Implant pločama ispitivanim s rutilnom (a, b), te bazičnom (c,d) žicom. Vizualnom metodom uočene su razlike zavara učinjenih rutilnom i bazičnom žicom. Kod praškom punjene žice bazičnog karaktera došlo je do pravilnog oblikovanja lica navara s vrlo lakim uklanjanjem troske. Kod lica navara učinjenog korištenjem praškom punjene žice bazičnog karaktera vidljive su: nečistoće koje su isplivale na površinu lica zavara, kapljice metala naliježljene po radnom komadu uslijed štrcanja i drugačija boja, te tekstura površine metala zavara. Na slici 3.8 d, prikazana je Implant ploča s jednim navarom i još 3 slobodna provrta, ploča je izrađena prema skici iz norme ISO 17642-3:2005 (E).

Na slici 3.9 prikazani su Implant ispitni uzorci koji su izrađeni, prema normi ISO 17642-3:2005, od čelika API 5L X80. Implant uzorak je strojno obrađen cilindrični umetak točno definiranog promjera (oznake metričkog normalnog navoja M8). S jedne strane se uzorak pričvršćuje u Implant uređaj, a s druge strane se narezuje navoj koji služi kao koncentrator naprezanja za iniciranje pukotina uslijed vodika. Dimenzije potporne ploče odgovaraju toplinskom unosu do 20 kJ/cm.

3. Eksperimentalni rad



Slika 3.9 Implant uzorak s obostranim navojem

Implant uređaj za ispitivanje u Laboratoriju za zavarivanje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje može istovremeno ispitivati samo jedan uzorak. Zavarivanje se izvodilo na automatiziranoj liniji jer je kod ovog ispitivanja vrlo važno držati parametre zavarivanja konstantnim (I , U , v_{zav} , udaljenost sapnice od radnog komada, nagib pištolja). Parametre je u toku procesa potrebno kontrolirati kako ne bi došlo do odstupanja koja bi mogla imati utjecaj na rezultat.

Implant uzorak, kao što je prikazan na slici 3.9, ima narezan navoj s obje strane, kao takav se polaže u provrt na položenoj osnovnoj ploči, gdje navoj ima funkciju mnogostrukih zarezaja koji djeluju kao koncentratori naprezanja. Navoj na drugom kraju implant uzorka koristi se za pričvršćivanje u implant uređaj za ispitivanje. Nakon pozicioniranja radnog komada i pištolja za zavarivanje s kontroliranom udaljenosti sapnice od radnog komada u iznosu od 15 mm, polaže se jedan zavar. Zavar ide preko Implant ploče i prelazi preko Implant uzorka zavarujući ga tako za položenu ploču, slika 3.8 b i d. Vrlo je bitno da je os zavara okomita na uzdužnu os potporne ploče. Kompletni proces je strogo kontroliran jer se ispituje utjecaj

3. Eksperimentalni rad

postavljenih radnih uvjeta na sadržaj vodika i time shodno sklonost materijala ka pojavi hladnih pukotina.

Nakon pozicioniranja Implant uzorka u uređaj i implant položenu ploču, te polaganja zavora, potrebno je opteretiti uzorak s određenom silom, slika 3.10 koja se određuje prema granici razvlačenja i vlačnoj čvrstoći osnovnog materijala.



Slika 3.10. Prikaz opterećenja implant uzorka.

Opterećenje, tj. narinuta sila preko utega na Implant uređaju, opterećuje Implant uzorak koji će u sljedeća 24 sata biti pod nadzorom za eventualnu pojavu puknuća. Praćenje eksperimenta odvija se uz pomoć satnog mehanizma i video nadzora s realnom slikom praćenja. Ukoliko uzorak pri određenoj narinutoj sili ne pukne u trajanju od 24 sata, onda se to naprezanje smatra kritičnim Implant naprezanjem. Uzorak se zatim ručno uklanja iz stroja. Vrh epruvete se reže i ostatak uzorka se podvrgava obradi mikrostrukture i mjerenju tvrdoće. Ukoliko je zadovoljen uvjet da je $R_{ik} > R_{p0,2}$ [29, 13], onda neće doći do pojave hladnih pukotina.

Implant kritično naprezanje može se izračunati preko učinkovitog presjeka, oslabljenog navojem prema sljedećem izrazu:

3. Eksperimentalni rad

$$R_{IK} = \frac{4 * F}{\pi * (d - 2z)^2}, N / mm^2 \quad (3.2)$$

Gdje je:

F – opterećenje, N

d – promjer uzorka, mm

z – dubina zarez na uzorku, mm.

3.8. Oblikovanje eksperimenta i plan pokusa

Kako bi optimizacija procesa bila uspješna, potrebno je definirati vezu između promatrane pojave i utjecajnih faktora. U ovom radu je kao polazna točka eksperimenta odabran pristup definiranju plana pokusa, zbog mogućnosti kontrole utjecajnih faktora u istraživanom procesu. Metodologija odzivne površine (RSM – Responce Surface Methodology) je skup matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora, u ovom slučaju unosa topline i temperature predgrijavanja na sadržaj vodika i maksimalno kritično Implant naprezanje, na promatrane odzive. Osnovna ideja metodologije odzivne površine jest dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na ovisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju. I u ovom slučaju zadovoljen je preduvjet RSM-a jer postoje dvije neovisne varijable (x_1 i x_2) i odziv (Y). U ovom radu analizirana su dva odziva na temelju dvije neovisne varijable (Y_1 ; Y_2) Rezultat procesa formulira se prema sljedećem izrazu:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (3.3)$$

gdje je ε pogreška ili šum koji se javlja u odzivu y .

3. Eksperimentalni rad

Za ovaj slučaj postavljena jednačba glasi:

$$H_D, R_{ik} = f(E, T_p) + \varepsilon \quad (3.4)$$

Gdje su:

H_D – količina difundiranog vodika, ppm

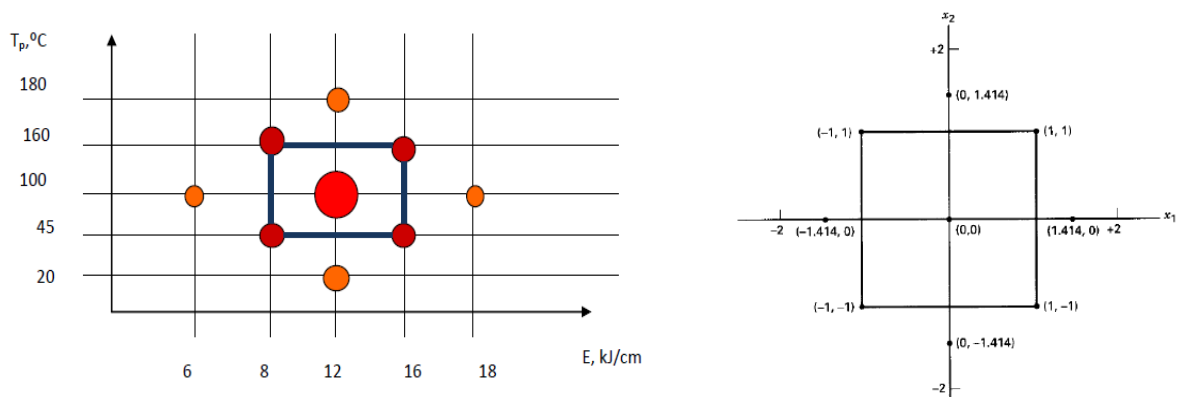
R_{ik} – kritično implant naprezanje, N/mm^2 ,

E – unos topline, kJ/cm

T_p – temperatura predgrijavanja.

S obzirom na polazne postavke, odabran je centralno kompozitni plan pokusa koji ujedno pripada klasi planova pokusa koji se najčešće pojavljuju u metodologiji odzivne površine.

S obzirom da su promatrane veličine utvrđene na tri razine, pri tri različita unosa topline i pri tri različite temperature predgrijavanja, koncept centralno kompozitnog plana pokusa postavlja ukupno pet razina temperatura predgrijavanja i pet razina unosa topline, prikazano na slici 3.11.



Slika 3.11 Prikaz parametara zavarivanja prema stanjima pokusa i CCD plan pokusa za 2 faktora

3. Eksperimentalni rad

Slika 3.11 prikazuje stanja pokusa centralno kompozitnog plana pokusa, s najvećim brojem ponavljanja u centru. U centru je izvedeno ukupno 6 ponavljanja. Ovaj plan pokusa koristio se kod svih primijenjenih žica za zavarivanje, te za ispitivanje unosa vodikom glicerinskom metodom i za ispitivanje sklonosti čelika X80 prema pojavi hladnih pukotina Implant testom. Sve točke, izuzev centra, bile su izvedene samo s jednim mjerenjem.

Centralna točka daje informaciju o nelinearnosti u odzivu, dok aksijalne točke daju mogućnost efikasne procjene parametara drugog reda.

Na slici 3.11 označene su nezavisne varijable, E i T_p , unos topline i temperatura predgrijavanja. Ukupno je izvedeno 14 stanja pokusa za sve tri korištene žice, te za metodu mjerenja glicerinom i za Implant test ispitivanje.

3. Eksperimentalni rad

Tablica 3.3 Stanja pokusa i odgovarajući parametri zavarivanja

Stanje pokusa			Unos topline, kJ/cm	Temperatura predgrijavanja, °C	Slobodni kraj žice, mm	Nagib elektrode, °
Rutilna žica 1	Rutilna žica 2	Bazična žica				
RP1	MP1	BP1	12	20	15	90
RP2	MP2	BP2	8	45		
RP3	MP3	BP3	12	100		
RP4	MP4	BP4	12	100		
RP5	MP5	BP5	12	100		
RP6	MP6	BP6	12	100		
RP7	MP7	BP7	12	100		
RP8	MP8	BP8	12	100		
RP9	MP9	BP9	16	45		
RP10	MP10	BP10	6	100		
RP11	MP11	BP11	18	100		
RP12	MP12	BP12	8	160		
RP13	MP13	BP13	16	160		
RP14	MP14	BP14	12	180		

3. Eksperimentalni rad

3.9. Parametri zavarivanja

Tablica 3.4 prikazuje parametre zavarivanja korištenih u eksperimentalnom radu.

Tablica 3.4. Parametri zavarivanja za postupak praškom punjenim žicama

	Vrsta struje i polaritet	Struja, A	Brzina žice, m/min	Napon, V	Promjer žice	Protok zaštitnog plina, l/min	Brzina zavarivanja, cm/min	Nagib elektrode, o	Unos topline, kJ/cm
RUTILNA ŽICA A									
1	DC, +	180	7,2	23	1,2	18	30	90	6,62
2		180	7,2	23,5			25		8,12
3		220	9	24			20		12,67
4		250	11,1	25,5			19		16,11
5		270	13	27			20		17,50
BAZIČNA ŽICA A									
1	DC, +	162	7,2	24	1,2	18	30	90	6,22
2		164	7,2	24			25		7,56
3		200	9	26			20		12,48
4		240	11,1	27,5			19		16,67
5		268	13	28,5			20		18,33
RUTILNA ŽICA B									
1	DC, +	180	7,2	23,5	1,2	18	27	90	6,68
2		180	7,2	23,5			23		8,83
3		220	9	24			20		12,67
4		250	11,1	25,5			19		16,11
5		270	13	27			20		17,50

3. Eksperimentalni rad

Unos topline računa se prema izrazu [37]:

$$E = \frac{U * I}{v_z} * \eta \quad (3.3)$$

Gdje je:

U – napon zavarivanja, V

I – Jakost struje zavarivanja, A

v_z – brzina zavarivanja, mm/s

η -stupanj iskorištenja postupka zavarivanja.

3.10. Osnovni materijal

U eksperimentalnom dijelu korišten je osnovni materijal oznake API 5L X80 za izradu epruveta za Implant ispitivanje sklonosti materijala prema pojavi hladnih pukotina. I korišten je obični konstrukcijski čelik S235JR za izradu epruveta za ispitivanje unosa difundiranog vodika i mjerenje istog glicerinskom metodom ispitivanja.

Kemijski sastav čelika API 5L X80 određen je atestom i potvrđen kemijskom analizom u Laboratoriju za analizi metala FSB i prikazan je u tablici 3.5 a. Tablica 3.5b prikazuje mehanička svojstva materijala API 5L X80 prema atestu materijala u usporedbi s API normom [38].

Tablica 3.5 a) Kemijski sastav čelika API 5L X80 prema atestu i prema laboratorijskom ispitivanju [39]

API 5L X80	Kemijski sastav, %										P _{cm}
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	
Ispitivanje	0,07	0,35	1,94	0,015	0,00	0,15	0,01	0,001	0,01	0,027	0,1869
Atest	0,065	0,330	1,97	0,015	0,0004	0,170	0,018	0,002	0,009	-	0,19
API 5L	0,24	-	1,4	0,025	0,015	-	-	-	-	-	<0,25

3. Eksperimentalni rad

Tablica 3.5 b) Mehanička svojstva materijala API 5L X80 [38, 39]

	Granica razvlačenja, N/mm ²		Vlačna čvrstoća, N/mm ²	
	Minimalna	Maksimalna	Minimalna	Maksimalna
X80	552	690	621	827
X80 prema atestu	557		650	

Za svako smanjenje udjela ugljika od 0,01%, od normom API 5L specificiranog maksimalnog udjela, moguće je povećati udio mangana za 0,05% iznad maksimalno specificiranog udjela do najviše 2% za čelike gradacije X80 i više.

Popratni elementi poput Ti, Nb i V mogu se koristiti ovisno o potrebama proizvodnje, ali njihov zbroj ne smije premašiti vrijednost 0,15. Za slučaj ispitivanog čelika API 5L X80 atestom je navedena prisutnost spomenutih vrijednosti za Ti (0,014), Nb (0,062) i V (0,001) i njihov zbroj ne premašuje normom API 5L propisanu maksimalnu vrijednost.

S obzirom da je udio ugljika manji od 0,12% ekvivalent ugljika računa se prema Itto-Bessyo formuli, prema normi API 5L [13], izraz 2.17.

Maksimalni ekvivalent ugljika, za čelik X80, ne smije biti veći od 0,25%.

Za istraživani čelik, P_{cm} iznosi 0,19 čime se ocjenjuje dobra zavarljivost. Literatura [69] upućuje na provođenje predgrijavanja na temperaturu iznad 50 °C jer se onda smanjuje opasnost od pojave hladnih pukotina. S obzirom da su na dva uzorka M1 ($E = 12$ kJ/cm, $T_p = 20$ °C) i M9 ($E = 16$ kJ/cm i $T_p = 45$ °C) pronađene pukotine, tvrdnja iz [58] time je potvrđena jer su oba uzorka bila zavarivana pri temperaturi predgrijavanja manjoj od 50 °C.

3. Eksperimentalni rad

3.11. Obrada i analiza podataka

Nakon provedenog eksperimentalnog dijela istraživanja dobivene podatke potrebno je podvrgnuti statističkoj obradi i analizi. U tu svrhu koristio se program pod nazivom Design Expert, verzija 7.1.4. kojim se potvrdilo da odabrani plan pokusa zadovoljava. Kao što je već ranije napomenuto, eksperiment je razvijen u 14 stanja pokusa, od čega je 6 ponavljanja u centru. Opsežnost eksperimenta je velika jer se za mjerenje količine difundiranog vodika koristilo četiri epruvete za jedno stanje pokusa, a za određivanje kritičnog Implant naprezanja po minimalno pet epruveta. Takav pristup osigurava smanjenje mogućnosti pogreške koja bi se mogla javiti uslijed ljudskog faktora ili nekih drugih nepravilnosti uvjetovanih od okoline. Svako ispitivanje provedeno je u kontroliranim uvjetima laboratorija s praćenjem stanja temperature i vlage u okolini kako prevelika odstupanja ne bi utjecala na rezultate.

Nakon unesenih izmjerenih vrijednosti prema odabranom konceptu plana pokusa, analiza rezultata u programu Design Expert 7.1.4. odvija se u nekoliko koraka za svaku odzivnu površinu. Slijedi analiza varijance (ANOVA), post-ANOVA analiza individualnih koeficijenata i statistička obrada podataka ostataka i točaka koje nisu u okvirnim granicama. Pomoću različitih dijagnostičkih alata potrebno je validizirati model. Ukoliko je model odgovarajući provodi se grafička analiza.

Transformacije su se u ovom konkretnom slučaju eksperimentalnih podataka provodile s ciljem dobivanja preglednosti djelovanja modela, međutim iste se nisu primijenile jer se inverznim promatranjem podataka može dobiti iskrivljena slika.

4. REZULTATI, ANALIZA I RASPRAVA

4.1 Rezultati određivanja količine difundiranog vodika H_D

Količina difundiranog vodika određena je mjernom metodom prema normi JIS Z3118-1992 koja uključuje otplinjavanje uzoraka u plinskim biletama ispunjenim glicerinom. Osjetljivost metode je dobra i s njom je moguće utvrditi realnu količinu vodika unešenu u materijal tijekom zavarivanja. Od velike važnosti je dobra organizacija radnog mjesta i uvježbana procedura koja će osigurati da vrijeme od završetka zavarivanja do postavljanja uzorka u plinsku biletu bude jednako za sva stanja ispitivanja. Važnost je u tome što najveća količina vodika izlazi iz materijala neposredno nakon zavarivanja, stoga je proceduralno određeno hlađenje na temperaturu ispod 5° jer se na taj način ograničava mobilnost vodika. Vrijeme do hlađenja i vrijeme od završetka hlađenja do uranjanja u glicerinom ispunjenu biletu mora biti isto za sva stanja pokusa i iznositi manje od 60 s. Takav pristup omogućuje dobru osjetljivost i pouzdanost mjerne metode.

Mjerenje je provedeno s tri različita dodatna materijala u obliku praškom punjenih žica. Sve tri praškom punjene žice razlikuju se po kemijskom sastavu i mehaničkim svojstvima. Svaki postupak zavarivanja, ovisno o dodatnom materijalu, unosi različitu količinu difundiranog vodika u materijal. Ovaj eksperimentalni rad prikazuje rezultate različitih iznosa količine difundiranog vodika ovisno o dodatnom materijalu i stanju pokusa određenim unosom topline i temperaturom predgrijavanja.

Rezultati pokazuju kako je difuzija vodika povezana s promjenama neovisnih varijabli ovog plana pokusa. Okolišni uvjeti bili su kontrolirani kako ne bi imali utjecaj na rezultate. Eksperimentom je utvrđeno je kako žica oznake RP daje najmanju količinu vodika po 100g metala zavora kod $T_p = 20^{\circ}\text{C}$ i $E = 12\text{ kJ/cm}$, u iznosu od $0,693\text{ ml H}_2/100\text{ g zavora}$. Također je kod uvjeta zavarivanja, kod iste RP žice, pri $T_p = 100^{\circ}\text{C}$ i $E = 6\text{ kJ/cm}$ utvrđena najveća količina difundiranog vodika po 100g zavora, u iznosu od $1,140\text{ ml H}_2/100\text{ g zavora}$. Povećanje sadržaja difundiranog vodika iznosi oko 64%. Posljedica je to lakše difuzije vodika u većem temperaturnom području zahvaćenom predgrijavanjem.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Bazična žica, oznake BP, ima najmanju utvrđenu količinu vodika pri $T_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $E = 8\text{ kJ/cm}$, u iznosu od $0,166\text{ ml H}_2/100\text{ g}$ zavora, dok najveću izmjerenu količinu vodika ima pri $T_p = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $E = 12\text{ kJ/cm}$, u iznosu od $0,558\text{ ml H}_2/100\text{ g}$ zavora. Povećanje sadržaja difundiranog vodika je 3,3 puta veće od najmanje vrijednosti.

Rutilna žica oznake MP, ima najmanju utvrđenu količinu vodika pri $T_p = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $E = 12\text{ kJ/cm}$, u iznosu od $2,199\text{ ml H}_2/100\text{ g}$ zavora. Također, najveću količinu difundiranog vodika ima pri $T_p = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $E = 6\text{ kJ/cm}$, u iznosu od $3,112\text{ ml H}_2/100\text{ g}$ zavora. Povećanje je 40 % veće od najmanje izmjerene vrijednosti.

Kod žice RP uočene su vrlo male razlike u iznosu difundiranog vodika, npr. za unos topline od 6 kJ/cm količina difundiranog vodika iznosi 1,140; dok za unos topline od 18 kJ/cm iznosi 1,041. S obzirom na vrlo male razlike, teško je ocijeniti najmanje i najveće vrijednosti, ali u usporedbi s druge dvije primijenjene žice moguće je zaključiti kako unos topline najviše djeluje na količinu difundiranog vodika. S porastom unosa topline, raste i unos vodika. S obzirom na razlike u iznosima količina difundiranog vodika prema ispitanim žicama, može se zaključiti kako kemijski sastav žice ima veliki utjecaj na iznos difundiranog vodika.

Tablica 4.1 prikazuje rezultate sadržaja vodika po svim stanjima pokusa za sve tri praškom punjene žice.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.1 Pregled količine sadržaja vodika prema stanjima pokusa za sve tri praškom punjene žice

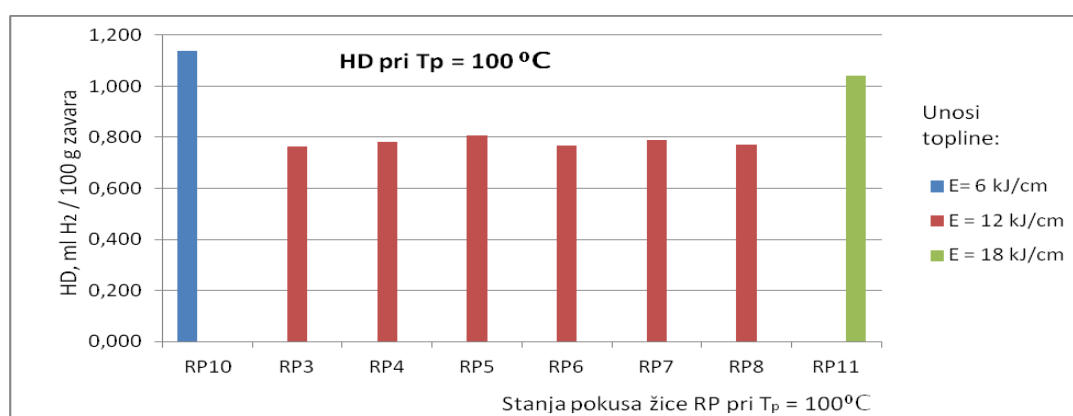
Redni broj	VARIABLE		H _D , ml H ₂ /100g		
	°C	kJ/cm	RP	BP	MP
1	45	8	0,796	0,516	2,746
2	160	8	0,942	0,166	2,923
3	45	16	0,715	0,305	2,505
4	160	16	0,769	0,376	2,531
5	20	12	0,693	0,302	2,283
6	180	12	0,731	0,558	2,789
7	100	6	1,140	0,285	3,112
8	100	18	1,041	0,308	3,090
9	100	12	0,764	0,171	2,254
10			0,781	0,196	2,201
11			0,806	0,192	2,257
12			0,766	0,171	2,199
13			0,790	0,170	2,245
14			0,770	0,187	2,269
Najmanje izmjerena vrijednost Najveća izmjerena vrijednost					

Kako bi se analizirao utjecaj unosa topline na količinu difundiranog vodika H_D potrebno je napraviti pregled rezultata mjerenja prema konstantnoj temperaturi i prema konstantnom unosu topline po svim žicama.

4.2 Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za rutilnu žicu RP

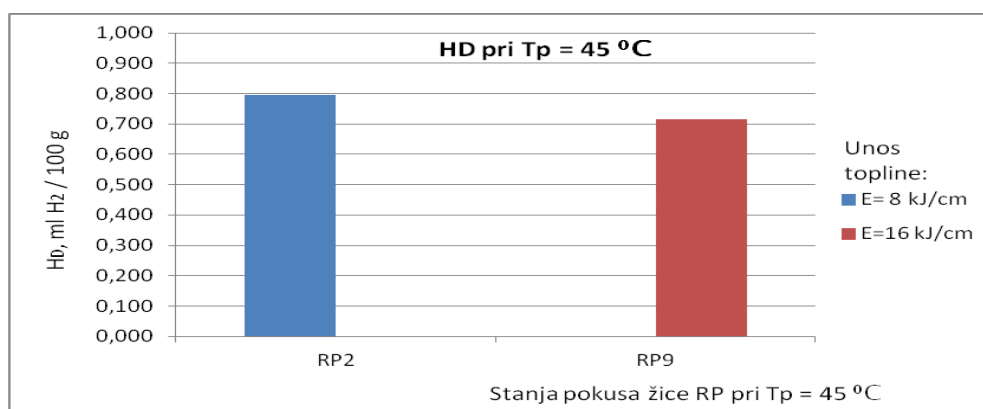
Zbog preglednosti napravljena je podjela rezultata prema korištenim žicama. Tako slika 4.1 prikazuje iznose količine difundiranog vodika pri konstantnoj temperaturi predgrijavanja od 100 °C. Usporedba rezultata prikazuje se za konstantnu temperaturu predgrijavanja kao bi se ukazalo na djelovanje unosa topline na količinu difundiranog vodika. Plan pokusa je u spomenutoj točki temperature predgrijavanja od 100 °C generirao ukupno 8 točaka.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.1 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu RP pri $T_p = 100^\circ\text{C}$

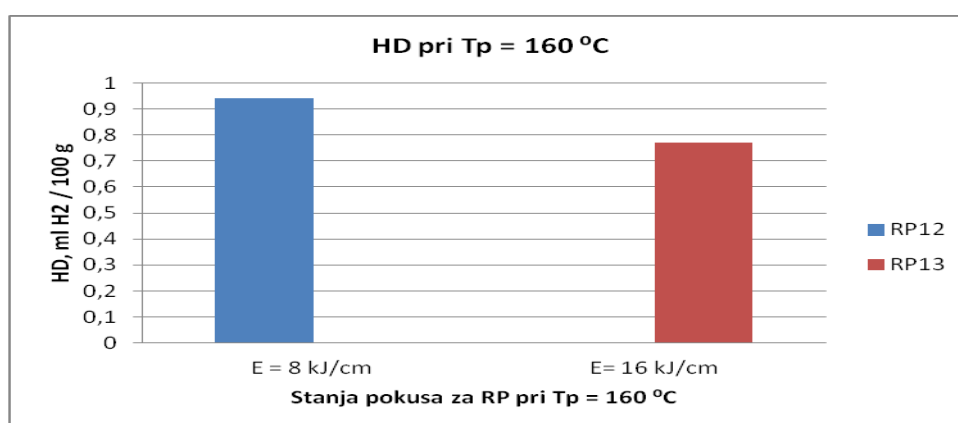
Slika 4.1 prikazuje kako prema provedenim pokusima optimalni unos topline, kod koje je zabilježena najmanja količina vodika, iznosi 12 kJ/cm. Na stabilnost eksperimenta ukazuju približno isti rezultati u ponavljanju u centru. Slika 4.2 prikazuje količinu difundiranog vodika, prema provedenim stanjima pokusa za temperaturu predgrijavanja od 45°C .



Slika 4.2 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu RP pri $T_p = 45^\circ\text{C}$

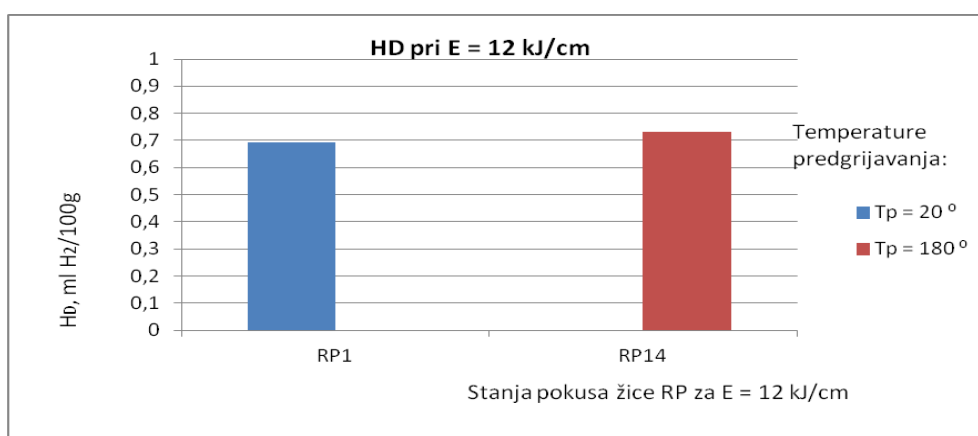
Slika 4.3 prikazuje iznose količine difundiranog vodika za temperaturu predgrijavanja $T = 160^\circ\text{C}$ koja pokazuje kako se pri manjem unosu topline s većom temperaturom predgrijavanja unosi više difundiranog vodika, ali s obzirom da su rezultati po vrijednostima vrlo slične, i da su unutar dozvoljenih granica vodika u materijalu koji neće načiniti štete, teško je odrediti utjecaj unosa topline kao determinirajuće varijable, za ovu vrstu žice.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.3 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu RP pri $T_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

S obzirom na to da je planom pokusa izvedena po jedna točka RP1 za stanje s unosom topline od 12 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jedno stanje RP14 s unosom topline od 12 kJ/cm i temperaturom pregrijavanja od $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, rezultati količine difundiranog vodika prikazani su na jednoj slici, slika 4.4. Uočava se neznatno povećanje količine difundiranog vodika pri većoj temperaturi predgrijavanja, vrijednosti H_D su približno iste, oko $0,7\text{ ml H}_2/100\text{g}$ što ukazuje na to da temperatura predgrijavanja u ovim uvjetima nema utjecaj na količinu difundiranog vodika.



Slika 4.4 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu pri $E = 12\text{ kJ/cm}$

4. Rezultati, analiza i rasprava

Slika 4.4 ukazuje i na neznatno povećanje količine vodika pri povećanju temperature predgrijavanja ali s obzirom da su te vrijednosti u kontroliranim granicama, onda se mogu parametri zavarivanja smatrati odgovarajućim i u njima neće nastupiti pojava hladnih pukotina, što je i dokazano time da na uzorcima nisu pronađene pukotine.

Tablica 4.2 prikazuje rezultate mjerenja količine difundiranog voidka za rutilnu žicu oznake RP.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.2 Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za rutilnu žicu oznake RP

Redni broj	Stanje pokusa	m_{p2} g	m_{n2} g	Δm , g	T_{ok} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml $H_2/100g$	V_{ntp} , prerač.V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml $H_2/100g$	Srednja vrijednost H_D , ml $H_2/100g$
RP1	1	289,7	312,6	22,9	25	1,0276	20	12	0,19	0,176	0,771	0,693
RP1	2	289,4	312,1	22,7					0,17	0,158	0,696	
RP1	3	289,1	311,8	22,7					0,15	0,139	0,614	
RP1	4	289,4	312,9	23,5					0,00	0,000	0,000	
RP2	5	289,9	304,4	14,5	25	1,0238	45	8	0,13	0,120	0,830	0,796
RP2	6	289,6	304,1	14,5					0,12	0,111	0,766	
RP2	7	289,4	304,2	14,8					0,13	0,120	0,813	
RP2	8	289,4	303,7	14,3					0,12	0,111	0,777	
RP3	9	289,4	311,6	22,2	19	1,0234	100	12	0,18	0,170	0,765	0,764
RP3	10	289,8	311,0	21,2					0,16	0,151	0,713	
RP3	11	289,7	310,9	21,2					0,15	0,142	0,668	
RP3	12	289,5	309,2	19,7					0,19	0,179	0,911	
RP4	13	290,0	311,8	21,8	20	1,0233	100	12	0,18	0,169	0,777	0,781
RP4	14	288,7	309,2	20,5					0,18	0,169	0,826	
RP4	15	289,6	310,7	21,1					0,19	0,179	0,847	
RP4	16	289,2	310,9	21,7					0,16	0,151	0,694	
RP5	17	289,8	313,1	23,3	20	1,0202	100	12	0,18	0,169	0,725	0,806
RP5	18	289,1	310,8	21,7					0,21	0,197	0,908	
RP5	19	289,5	310,6	21,1					0,16	0,150	0,711	
RP5	20	289,6	310,9	21,3					0,20	0,188	0,881	

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.2

Redni broj	Stanje pokusa	m_{p2} g	m_{n2} g	Δm , g	T_{ok} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml H ₂ /100g	V_{ntp} , prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml H ₂ /100g	Srednja vrijednost H_D , ml H ₂ /100g
RP6	21	290,0	312,2	22,2	20	1,0082	100	12	0,20	0,185	0,835	0,766
RP6	22	289,6	311,9	22,3					0,19	0,176	0,790	
RP6	23	289,6	310,6	21,0					0,16	0,148	0,706	
RP6	24	289,6	311,1	21,5					0,17	0,158	0,733	
RP7	25	289,3	310,6	21,3	20	1,0023	100	12	0,19	0,175	0,822	0,790
RP7	26	289,6	311,6	22,0					0,17	0,157	0,712	
RP7	27	289,0	310,6	21,6					0,18	0,166	0,768	
RP7	28	289,5	311,0	21,5					0,20	0,184	0,857	
RP8	29	289,8	312,9	23,1	21	1,0033	100	12	0,19	0,175	0,756	0,770
RP8	30	289,0	311,6	22,6					0,20	0,184	0,814	
RP8	31	289,7	312,8	23,1					0,19	0,175	0,756	
RP8	32	289,5	313,9	24,4					0,20	0,184	0,754	
RP9	33	289,6	319,4	29,8	18	1,0171	45	16	0,23	0,217	0,727	0,715
RP9	34	289,4	317,0	27,6					0,23	0,217	0,785	
RP9	35	289,3	318,4	29,1					0,22	0,207	0,712	
RP9	36	289,6	319,2	29,60					0,20	0,188	0,636	
RP10	37	289,7	301,9	12,2	19	1,0238	100	6	0,16	0,151	1,239	1,140
RP10	38	289,4	300,6	11,2					0,16	0,151	1,349	
RP10	39	289,4	302,1	12,7					0,13	0,123	0,967	
RP10	40	290,1	302,3	12,2					0,13	0,123	1,006	

4. Rezultati, analiza i rasprava

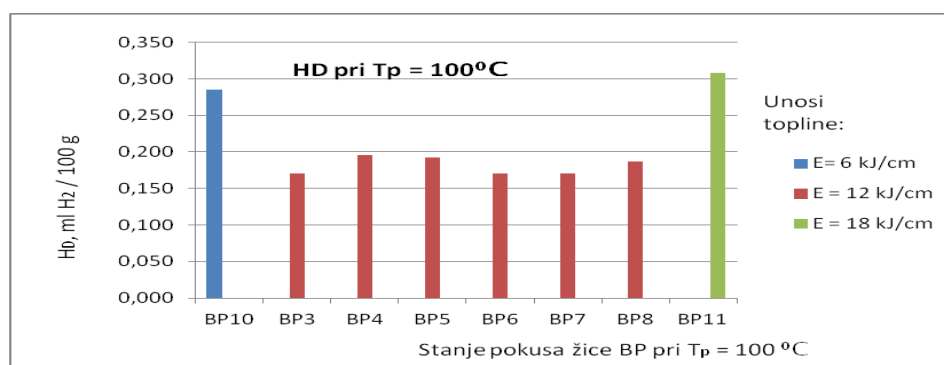
Nastavak tablice 4.2

Redni broj	Stanje pokusa	m_{pz} g	m_{nz} g	Δm , g	T_{oko} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml $H_2/100g$	V_{ntp} , prerač.V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml $H_2/100g$	Srednja vrijednost H_D , ml $H_2/100g$
RP11	41	290,0	322,1	32,1	25	1,0293	100	18	0,59	0,549	1,710	1,041
RP11	42	289,6	322,0	32,4					0,3	0,279	0,862	
RP11	43	289,5	321,4	31,9					0,32	0,298	0,933	
RP11	44	289,3	320,4	31,1					0,22	0,205	0,658	
RP12	45	289,6	304,8	15,2	22	1,0335	160	8	0,18	0,170	1,118	0,942
RP12	46	289,8	305,2	15,4					0,16	0,151	0,981	
RP12	47	289,5	304,6	15,1					0,13	0,123	0,812	
RP12	48	289,8	304,1	14,3					0,13	0,123	0,858	
RP13	49	289,8	318,9	29,1	23	1,0333	160	16	0,32	0,301	1,034	0,769
RP13	50	289,9	321,8	31,9					0,22	0,207	0,649	
RP13	51	289,6	319,6	30					0,2	0,188	0,627	
RP13	52	289,7	320,4	30,7					0,25	0,235	0,766	
RP14	53	289,5	310,7	21,2	23	1,0191	182	12	0,18	0,167	0,787	0,731
RP14	54	288,9	312,5	23,6					0,17	0,158	0,668	
RP14	55	290,0	312,2	22,2					0,17	0,158	0,710	
RP14	56	289,3	311,3	22					0,18	0,167	0,759	
Gdje je:												
m_{pz} – masa uzorka prije zavarivanja, g								E – unos topline, kJ/cm;				
m_{nz} – masa uzorka nakon zavarivanja, g								T_p – temperatura predgrijavanja, °C				
$\Delta m = m_{nz} - m_{pz}$ – masa navarenog metala, g								H_D – količina difundiranog vodika, ml $H_2/100$ g				
T_{ok} – temperatura okoline, °C								V_{ntp} – Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar				
p – tlak okoline, bar												

4. Rezultati, analiza i rasprava

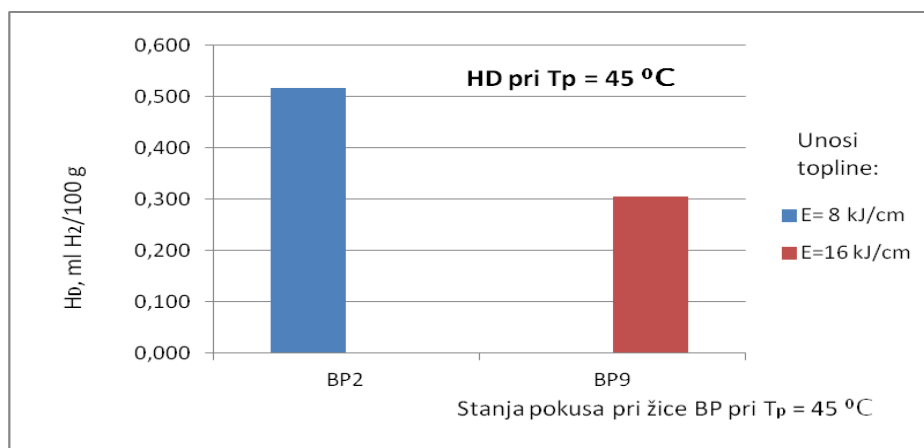
4.3 Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za bazičnu žicu BP

Na slici 4.5 prikazana je ovisnost količine difundiranog vodika za različita stanja pokusa pri konstantnoj temperaturi predgrijavanja od 100 °C kod unosa topline od 6, 12 i 18 kJ/cm za bazičnu žicu.



Slika 4.5 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri temperaturi od 100°C

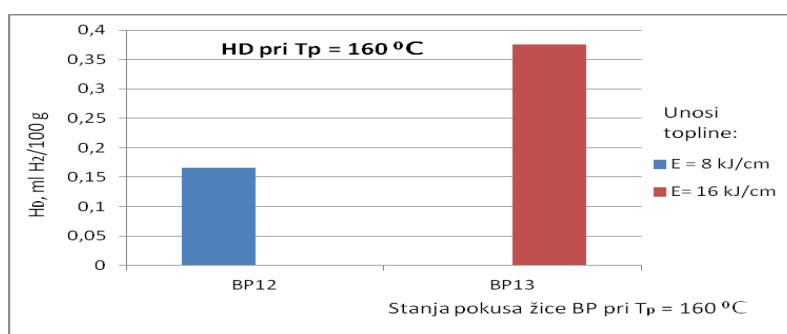
Naime, prema prikazu rezultata, slika 4.5, vidljivo je kako je u centru zabilježena vrlo mala količina vodika, ispod 0,2 ml H₂ / 100 g zavora i kako takve količine vodika, prema literaturi, i prema ovom istraživanju nisu opasne za pojavu hladnih pukotina. Slika 4.6 prikazuje iznose količine vodika za žicu BP pri temperaturi predgrijavanja od 45 °C.



Slika 4.6 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri T_p = 45°C

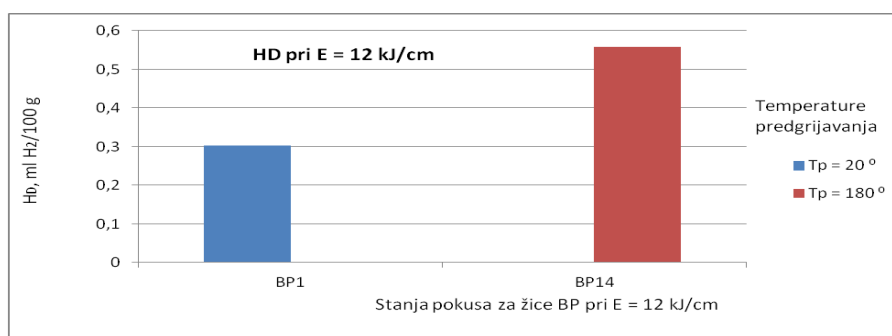
4. Rezultati, analiza i rasprava

Na slici 4.6 vidi se kako je za isti iznos temperature predgrijavanja, a za različite unose topline zabilježeno više difundiranog vodika pri manjem unosu topline od 8 kJ/cm. Skok u iznosu rezultata može se objasniti pojavom kako je pri većem unosu topline i shodno time većim temperaturama vodik više difundirao u materijal i nakon pothlađivanja veća je količina ostala u materijalu koja se ponovnim zagrijavanjem na 45 °C oslobodila na površinu uzorka. Slika 4.7 prikazuje iznose količine difundiranog vodika za žicu BP pri temperaturi predgrijavanja u iznosu od 160 °C.



Slika 4.7 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu BP pri T_p = 160°C

Planom pokusa izvedeno je po jedno stanje s unosom topline od 12 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja od 20 °C i jedno stanje s unosom topline od 12 kJ/cm i temperaturom pregrijavanja od 180 °C, a rezultati količine difundiranog vodika prikazani su na slici 4.8. Uočava se povećanje količine difundiranog vodika pri većoj temperaturi predgrijavanja.



Slika 4.8 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za BP žicu pri E = 12kJ/cm

4. Rezultati, analiza i rasprava

Povećanje količine difundiranog vodika pri većoj temperaturi predgrijavanja, a istim unosom topline može biti posljedica lakšeg ulaska vodika u pregrijani materijal, nakon čega se uzorak pothladio i otplinjavao u plinskoj bireti na temperaturi od 45 °C prikazujući tako više vodika, slika 4.8. Naime, mobilnost vodika temperaturno je ovisna [6], i povećanje temperature omogućuje lakšu difuziju vodika kroz materijal.

Tablica 4.3 prikazuje rezultate mjerenja količine difundiranog vodika za bazičnu žicu BP.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.3 Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za bazičnu žicu oznake BP.

Redni broj	Stanje pokusa	m_{p2} g	m_{n2} g	Δm , g	T_{ok} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml H ₂ /100g	V_{ntp} , prerač.V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml H ₂ /100g	Srednja vrijednost H_D , ml H ₂ /100g
BP1	61	290,0	312,7	22,7	25	1,0214	20	12	0,08	0,074	0,325	0,302
BP1	62	289,8	312,9	23,1					0,07	0,065	0,280	
BP1	63	289,2	312,9	23,7					0,07	0,065	0,273	
BP1	64	289,3	311,8	22,5					0,08	0,074	0,328	
BP2	65	289,5	305,4	15,9	22	1,0272	45	8	0,09	0,084	0,531	0,516
BP2	66	290,3	306,8	16,5					0,09	0,084	0,512	
BP2	67	288,6	304,6	16					0,08	0,075	0,469	
BP2	68	289,3	304,6	15,3					0,09	0,084	0,552	
BP3	69	289,3	313,4	24,1	23	1,0301	100	12	0,04	0,037	0,156	0,171
BP3	70	289,5	314,0	24,5					0,05	0,047	0,191	
BP3	71	289,2	314,3	25,1					0,05	0,047	0,187	
BP3	72	289,5	314,3	24,8					0,04	0,037	0,151	
BP4	73	289,5	314,2	24,7	20	1,0299	100	12	0,05	0,047	0,192	0,196
BP4	74	288,8	314,2	25,4					0,05	0,047	0,186	
BP4	75	287,9	312,7	24,8					0,06	0,057	0,229	
BP4	76	289,7	316,6	26,9					0,05	0,047	0,176	
BP5	77	289,7	316,1	26,4	22	1,0314	100	12	0,05	0,047	0,178	0,192
BP5	78	288,7	313,8	25,1					0,04	0,038	0,150	
BP5	79	289,3	312,4	23,1					0,05	0,047	0,204	
BP5	80	289,4	313,3	23,9					0,06	0,057	0,236	

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.3

Redni broj	Stanje pokusa	m_{pz} g	m_{nz} g	Δm , g	T_{ok} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml H ₂ /100g	V_{ntp} , prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml H ₂ /100g	Srednja vrijednost H_D , ml H ₂ /100g
BP6	81	289,0	313,9	24,9	20	1,0231	100	12	0,05	0,047	0,189	0,171
BP6	82	289,6	314,0	24,4					0,04	0,038	0,154	
BP6	83	289,6	314,3	24,7					0,04	0,038	0,152	
BP6	84	289,6	314,6	25					0,05	0,047	0,188	
BP7	85	289,6	313,0	23,4	24	1,0191	100	12	0,04	0,037	0,158	0,170
BP7	86	288,8	313,8	25					0,05	0,046	0,185	
BP7	87	289,0	314,3	25,3					0,05	0,046	0,183	
BP7	88	288,1	312,2	24,1					0,04	0,037	0,153	
BP8	89	289,4	314,1	24,7	23	1,0153	100	12	0,05	0,046	0,187	0,187
BP8	90	289,4	315,8	26,4					0,05	0,046	0,175	
BP8	91	289,0	313,1	24,1					0,06	0,055	0,230	
BP8	92	289,1	313,1	24					0,04	0,037	0,154	
BP9	93	289,3	321,5	32,2	22	1,0167	45	16	0,1	0,093	0,288	0,305
BP9	94	289,8	323,2	33,4					0,11	0,102	0,306	
BP9	95	289,4	323,6	34,2					0,11	0,102	0,299	
BP9	96	289,2	323,3	34,1					0,12	0,111	0,327	
BP10	97	289,5	303,9	14,4	21	1,0194	100	6	0,04	0,037	0,259	0,285
BP10	98	290,0	303,6	13,6					0,05	0,047	0,343	
BP10	99	289,7	303,9	14,2					0,04	0,037	0,263	
BP10	100	290,2	303,9	13,7					0,04	0,037	0,273	

4. Rezultati, analiza i rasprava

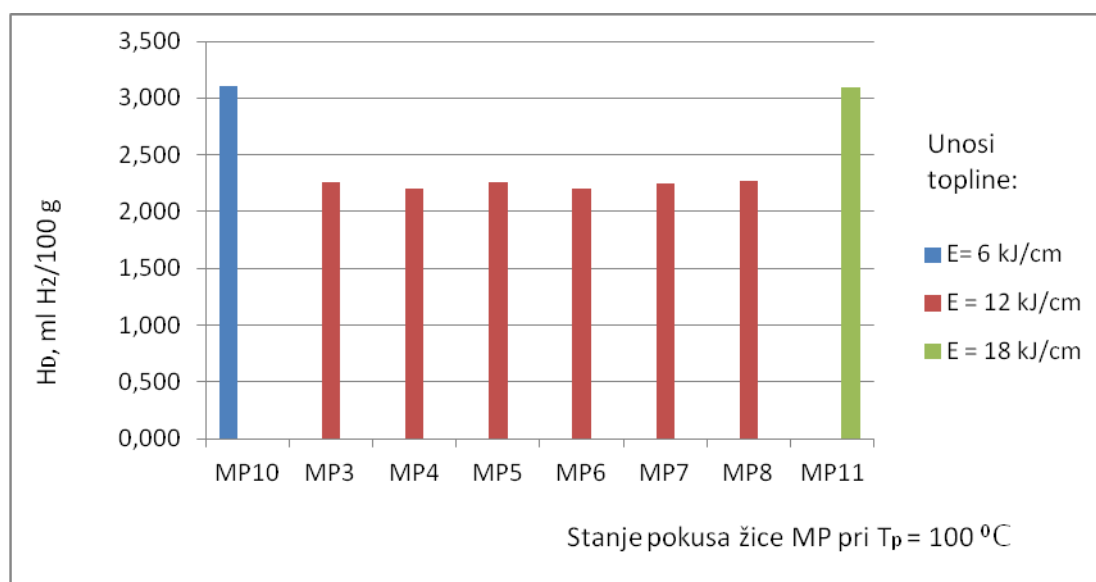
Nastavak tablice 4.3

Redni broj	Stanje pokusa	m_{pz} , g	m_{nz} , g	Δm , g	T_{ok} , °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml $H_2/100g$	$Vntp$, prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml $H_2/100g$	Srednja vrijednost H_D , ml $H_2/100g$
BP11	102	289,3	323,8	34,5	20	1,0275	100	18	0,12	0,113	0,329	0,308
BP11	103	289,5	324,8	35,3					0,11	0,104	0,294	
BP11	104	289,8	322,8	33					0,1	0,094	0,286	
BP11	105	290,0	325,0	35					0,12	0,113	0,324	
BP12	101	290,1	308,0	17,9	20	1,0122	160	8	0,04	0,037	0,208	0,166
BP12	106	289,8	305,9	16,1					0,03	0,028	0,173	
BP12	107	289,4	306,1	16,7					0,03	0,028	0,167	
BP12	108	289,7	306,1	16,4					0,02	0,019	0,113	
BP13	109	289,8	323,4	33,6	20	1,0158	160	16	0,13	0,121	0,361	0,376
BP13	110	289,8	324,4	34,6					0,14	0,131	0,378	
BP13	111	290,2	322,3	32,1					0,13	0,121	0,378	
BP13	112	290,1	324,0	33,9					0,14	0,131	0,386	
BP14	114	290,1	314,7	24,6	21	1,0245	180	12	0,15	0,141	0,572	0,558
BP14	115	289,7	312,8	23,1					0,14	0,131	0,569	
BP14	116	290,0	315,6	25,6					0,14	0,131	0,513	
BP14	117	290,1	314,5	24,4					0,15	0,141	0,577	
Gdje je:												
m_{pz} – masa uzorka prije zavarivanja, g								E – unos topline, kJ/cm;				
m_{nz} – masa uzorka nakon zavarivanja, g								T_p – temperatura predgrijavanja, °C				
$\Delta m = m_{nz} - m_{pz}$ – masa navarenog metala, g								H_D – količina difundiranog vodika, ml $H_2/100$ g				
T_{ok} – temperatura okoline, °C								$Vntp$ – Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar				
p – tlak okoline, bar												

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.4 Prikaz rezultata količine difundiranog vodika za rutilnu žicu MP

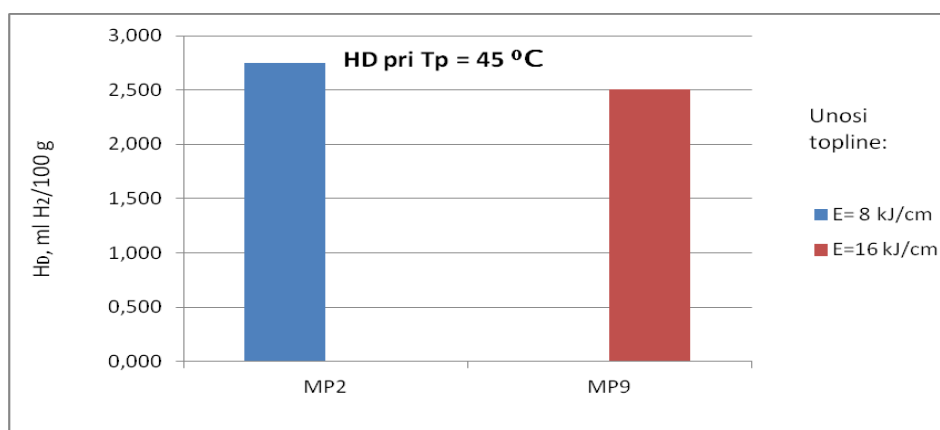
Na slici 4.9 prikazana je ovisnost količine difundiranog vodika pri konstantnoj temperaturi predgrijavanja od 100 °C. Na slikama 4.10 i 4.11 prikazana je količina difundiranog vodika pri konstantnim temperaturama predgrijavanja od 45 °C i 160 °C. Naposljetku, na slici 4.12 prikazan je iznos količine difundiranog vodika za isti unos topline od 12 kJ/cm na različitim temperaturama predgrijavanja, pri sobnoj temperaturi i na planom pokusa najvišoj određenoj temperaturi predgrijavanja od 180 °C. Zaključno su tablično prikazani rezultati mjerenja količine difundiranog vodika prema svim planovima pokusa i za sve epruvete.



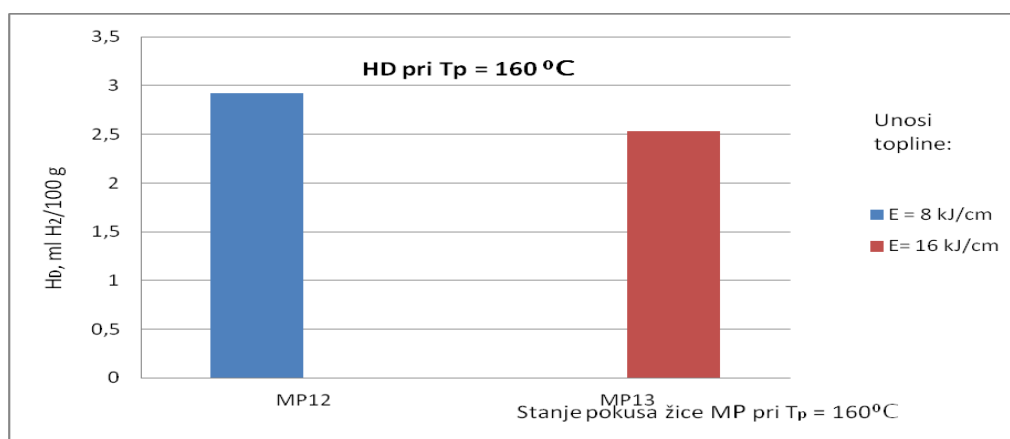
Slika 4.9 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri temperaturi od 100°C

Na slici 4.9 vidljivo je kako je unos vodika najmanji pri optimalnim uvjetima unosa topline od 12kJ/cm i temperaturi predgrijavanja od 100 °C. Da vodik difundira prema zakonitosti i da je moguće napraviti matematički model i model za predviđanje količine difundiranog vodika u ovisnosti o parametrima zavarivanja ukazuju rezultati sadržaja vodika iz centra. Naime, da ne prevladava zakonitost difuzije, rezultati bi svaki put bili različiti s velikim rasipanjem, što ovdje nije slučaj.

4. Rezultati, analiza i rasprava



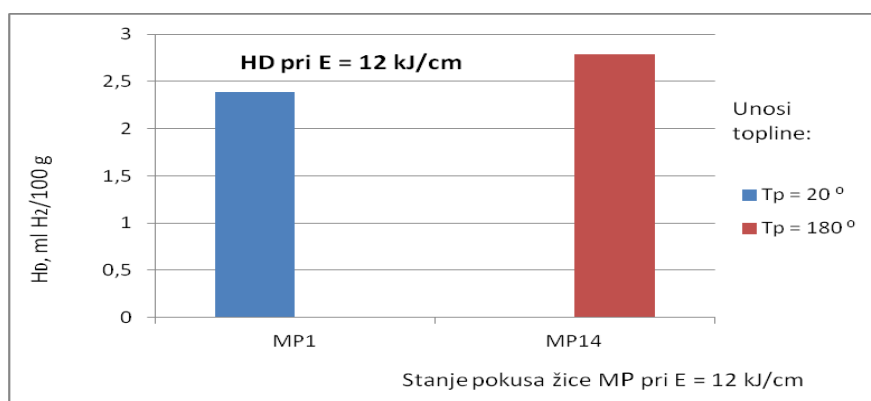
Slika 4.10 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri temperaturi od 45°C



Slika 4.11 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri temperaturi od 160°C

Slike 4.10 i 4.11 prikazuju usporedbu količine difundiranog vodika pri istim temperaturama predgrijavanja, i shodno tome iz rezultata je vidljivo kako su te vrijednosti približno iste što ukazuje to da pri visokoj temperaturi predgrijavanja, unos topline u ovom slučaju ne igra značajnu ulogu za iznos sadržaja difundiranog vodika. Opet se isto može objasniti činjenicom da je vodik više difundirao u materijal kod viših temperatura jer se iznad 150 °C njegova mobilnost značajno povećava [6].

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.12 Prikaz iznosa količine difundiranog vodika za žicu MP pri E = 12kJ/cm

S obzirom na sve prikazane rezultate, vidljivo je kako na difuziju vodika djeluje unos topline u većoj mjeri od temperature predgrijavanja. Na slici 4.12 se jasno vidi kako temperatura predgrijavanja nema veliki utjecaj na rezultat količine difundiranog vodika budući da su na 20 °C i na 180 °C izmjereni rezultati slični po iznosima što je posljedica naglog hlađenja u alkoholu prije uranjanja u plinsku biretu.

U tablici 4.4 prikazani su rezultati mjerenja količine difundiranog vodika za sva provedena stanja pokusa.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.4 Prikaz mjerenja količine difundiranog vodika za rutilnu žicu oznake MP.

Redni broj	Stanje pokusa	m_{p2} g	m_{n2} g	Δm , g	T_{ok} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml $H_2/100g$	V_{ntp} , prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml $H_2/100g$	Srednja vrijednost H_D , ml $H_2/100g$
MP1	118	289,9	310,7	20,8	20	1,0185	20	12	0,48	0,449	2,161	2,283
MP1	119	289,7	309,9	20,2	20	1,0185	20	12	0,56	0,524	2,596	
MP1	120	290,0	311,9	21,9	20	1,0185	20	12	0,6	0,562	2,565	
MP1	121	290,0	311,2	21,2	20	1,0185	20	12	0,41	0,468	1,808	
MP2	122	290,1	304,3	14,2	18	1,021	45	8	0,47	0,444	3,128	2,746
MP2	123	287,9	301,4	13,5	18	1,021	45	8	0,37	0,351	2,6	
MP2	124	289,8	304,0	14,2	18	1,021	45	8	0,47	0,444	3,128	
MP2	125	290,0	304,2	14,2	18	1,021	45	8	0,32	0,302	2,13	
MP3	126	290,1	311,3	21,2	23	1,028	100	12	0,56	0,524	2,471	2,254
MP3	127	289,9	311,3	21,4	23	1,028	100	12	0,44	0,412	1,924	
MP3	128	289,2	310,5	21,3	23	1,028	100	12	0,62	0,580	2,723	
MP3	129	289,9	310,6	20,7	23	1,028	100	12	0,42	0,393	1,898	
MP4	131	290,0	310,8	20,8	19	1,0204	100	12	0,48	0,452	2,172	2,201
MP4	132	289,7	311,3	21,6	19	1,0204	100	12	0,60	0,565	2,615	
MP4	133	289,3	312,4	23,1	19	1,0204	100	12	0,40	0,377	1,630	
MP4	134	289,9	311,2	21,3	19	1,0204	100	12	0,54	0,508	2,387	
MP5	130	289,9	311,9	22	30	1,0165	100	12	0,5	0,452	2,054	2,257
MP5	135	289,4	311,9	22,5	20	1,0165	100	12	0,56	0,523	2,326	
MP5	136	289,3	310,3	21	20	1,0165	100	12	0,48	0,449	2,136	
MP5	137	289,2	309,3	20,1	20	1,0165	100	12	0,54	0,505	2,511	

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.4

Redni broj	Stanje pokusa	m_{pz} g	m_{nz} g	Δm , g	T_{oko} °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml H ₂ /100g	V_{ntp} , prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml H ₂ /100g	Srednja vrijednost H_D , ml H ₂ /100g
MP6	138	289,2	310,1	20,9	21	1,0166	100	12	0,5	0,466	2,228	2,199
MP6	139	289,9	311,0	21,1	21	1,0166	100	12	0,52	0,484	2,296	
MP6	140	289,3	310,6	21,3	21	1,0166	100	12	0,46	0,428	2,012	
MP6	141	289,6	310,2	20,6	21	1,0166	100	12	0,5	0,466	2,261	
MP7	142	289,6	312,2	22,6	17	1,0268	100	12	0,4	0,382	1,688	2,245
MP7	143	289,3	310,3	21	17	1,0268	100	12	0,6	0,572	2,725	
MP7	144	289,1	311,6	22,5	17	1,0268	100	12	0,6	0,572	2,543	
MP7	145	290,0	314,5	24,5	17	1,0268	100	12	0,52	0,496	2,024	
MP8	146	289,4	311,8	22,4	18	1,0246	100	12	0,56	0,531	2,371	2,269
MP8	147	289,5	310,8	21,3	18	1,0246	100	12	0,4	0,379	1,781	
MP8	148	289,5	310,7	21,2	18	1,0246	100	12	0,58	0,550	2,595	
MP8	149	289,5	312,3	22,8	18	1,0246	100	12	0,56	0,531	2,330	
MP9	150	289,5	316,1	26,6	20	1,0227	45	16	0,76	0,715	2,686	2,505
MP9	151	289,8	318,8	29	20	1,0227	45	16	0,78	0,733	2,529	
MP9	152	289,9	316,8	26,9	20	1,0227	45	16	0,7	0,658	2,447	
MP9	153	289,9	317,8	27,9	20	1,0227	45	16	0,7	0,658	2,359	
MP10	154	289,7	303,8	14,1	20	1,0286	100	6	0,39	0,369	2,616	3,100
MP10	155	289,4	302,3	12,9	20	1,0286	100	6	0,36	0,340	2,639	
MP10	156	289,3	302,2	12,9	20	1,0286	100	6	0,58	0,548	4,252	
MP10	157	290,0	303,5	13,5	20	1,0286	100	6	0,41	0,388	2,894	

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.4

Redni broj	Stanje pokusa	m_{pz} g	m_{nz} g	Δm , g	T_{ok} , °C	p , bar	T_p , °C	E , kJ/cm	H_D očitani, ml $H_2/100g$	V_{ntp} , prerač. V od H na 0°C i 1,013bar	Količina H_D , ml $H_2/100g$	Srednja vrijednost H_D , ml $H_2/100g$
MP11	158	289,4	321,1	31,7	17	1,0174	100	17,64	0,9	0,851	2,683	3,090
MP11	159	289,5	320,8	31,3	17	1,0174	100	17,64	1,15	1,087	3,472	
MP11	160	290,3	321,9	31,6	17	1,0174	100	17,64	1,05	0,992	3,140	
MP11	161	289,9	320,8	30,9	17	1,0174	100	17,64	1,003	0,948	3,058	
MP12	162	290,1	305,1	15	16	1,0369	160	8	0,36	0,350	1,933	2,923
MP12	163	289,6	303,6	14	16	1,0369	160	8	0,48	0,461	2,899	
MP12	164	289,4	304,8	15,4	16	1,0369	160	8	0,48	0,462	2,385	
MP12	165	289,9	304,7	14,8	16	1,0369	160	8	0,52	0,5	2,873	
MP13	166	290,2	317,6	27,4	20	1,0255	160	16	0,7	0,660	2,409	2,531
MP13	167	289,8	318,3	28,5	20	1,0255	160	16	0,7	0,660	2,316	
MP13	168	289,8	318,5	28,7	20	1,0255	160	16	0,9	0,849	2,957	
MP13	169	289,9	316,9	27	20	1,0255	160	16	0,7	0,660	2,444	
MP14	170	288,9	307,8	18,9	23	1,0261	160	12	0,6	0,560	2,964	2,789
MP14	171	288,8	309,0	20,2	23	1,0261	160	12	0,66	0,616	3,051	
MP14	172	288,8	309,6	20,8	23	1,0261	160	12	0,65	0,607	2,918	
MP14	173	289,6	310,6	21	23	1,0261	160	12	0,5	0,467	2,223	

Gdje je:

m_{pz} – masa uzorka prije zavarivanja, g

E – unos topline, kJ/cm;

m_{nz} – masa uzorka nakon zavarivanja, g

T_p – temperatura predgrijavanja, °C

$\Delta m = m_{nz} - m_{pz}$ – masa navarenog metala, g

H_D – količina difundiranog vodika, ml $H_2/100$ g

T_{ok} – temperatura okoline, °C

V_{ntp} – Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar

p – tlak okoline, bar

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.5 Određivanje kritičnog Implant naprezanja R_{IK}

Rezultati mjerenja i određivanja kritičnog Implant naprezanja nisu pokazala velika odstupanja s obzirom na neovisne varijable – unos topline i temperaturu predgrijavanja.

Iz tablice 3.5.b, u kojoj su prikazana mehanička svojstva čelika API 5L X80, vidljiva je vrijednost granice razvlačenja od 557 N/mm^2 , i vlačne čvrstoće u iznosu od 650 N/mm^2 .

S obzirom na provedena stanja pokusa za rutilnu žicu proizvođača A, utvrđeno je kako najmanje kritično Implant naprezanje iznosi 511 N/mm^2 , pri unosu topline 12 kJ/cm i bez predgrijavanja, dok najveće kritično Implant naprezanje iznosi 582 N/mm^2 pri unosu topline 8 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja 160°C i pri unosu topline 12 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja 180°C . Vidljivo je kako na iznos kritičnog Implant naprezanja djeluje temperatura predgrijavanja koja uvjetuje proces stvaranja mikrostrukture prilikom hlađenja materijala. Naime, veće brzine hlađenja osigurat će nastanak tvrde, ali krhkije strukture s povećanom opasnosti prema pojavi hladnih pukotina [40]. Centralno stanje pokusa koje je određeno unosom topline 12 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja 100°C prikazuje isti iznos kritičnog Implant naprezanja u iznosu 550 N/mm^2 što je manje, ali vrlo blizu iznosa granice razvlačenja za ispitivani čelik. Literatura navodi kako je za slučaj da je $R_{IK} < R_{p0.2}$ materijal skloniji nastanku hladnih pukotina [29].

Rezultati iznosa kritičnog Implant naprezanja za ispitanu bazičnu žicu, proizvođača A, prikazuju kako najmanje kritično Implant naprezanje iznosi 550 N/mm^2 , za unos topline 12 kJ/cm i temperaturu predgrijavanja 20°C . Najveće kritično implant naprezanje u iznosu 610 N/mm^2 izmjereno je za stanja pokusa sa sljedećim unosima topline i temperatura pregrijavanja : 45°C i 16 kJ/cm , 100°C i 18 kJ/cm i 160°C i 8 kJ/cm . Bazična žica, zbog kemijskog sastava ima bolja mehanička svojstva, stoga su veći iznosi kritičnih Implant naprezanja bili za očekivati.

Rutilna žica proizvođača B prikazuje različite rezultate, ukazuje se i na manju stabilnost u samom centru pokusa, što se može objasniti nestabilnosti dodatnog materijala u ispitivanim

4. Rezultati, analiza i rasprava

parametrima. Kod ove žice je najmanji iznos kritičnog Implant naprezanja izmjeren u iznosu 438 N/mm^2 pri unosu topline 6 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja 100°C . Razlog tome je manja količina nataljenog materijala, i rubni uvjeti rada, koji su uvjetovali spoj lošije kvalitete i snižene vrijednosti kritičnog Implant naprezanja. Ovakav rezultat bi prema [34] ukazivao na veliku sklonost materijala nastanku hladnih pukotina jer je iznos kritičnog Implant naprezanja značajno manji od granice razvlačenja ispitivanog materijala. Uzorak koji je imao prihvatljivu geometriju navara i koji istovremeno bilježi najmanji iznos kritičnog implant naprezanja zavaren je u uvjetima s unosom topline od 12 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja od 100°C . Najveći iznos kritičnog Implant naprezanja iznosi 610 N/mm^2 pri unosu topline od 16 kJ/cm i temperaturi pregrijavanja od 160°C . Pri tim uvjetima i naprezanju od 610 N/mm^2 nije došlo do loma Implant epruvete. Kroz provođenje Implant ispitivanja na visokočvrstom čeliku API 5L X80 uočene su dvije karakteristične pojave. S obzirom na mjernu skalu Implant utega, na većini uzoraka je lom nastupio odmah ili je materijal izdržao opterećenje u trajanju 24h. Ovakvi rezultati upućuju na stabilnost materijala u području kritičnog Implant naprezanja. Tablice 4.5, 4.6 i 4.7 prikazuju iznose R_{IK} za rutilnu žicu A, bazičnu žicu A i rutilnu žicu B.

Tablica 4.5 Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za rutilnu žicu proizvođača A

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm^2	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
RP1	1.	19940	574,97	36	DA
	2.	18240	525,95	119	DA
	3.	17740	511,53	1440	NE
RP2	1.	20870	601,79	1	DA
	2.	20180	581,89	1	DA
	3.	19810	571,22	1	DA
	4.	19070	549,88	1	DA
	5.	18700	539,22	1	DA
	6.	18110	522,20	1440	NE
RP3	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	19070	549,88	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.5

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
RP4	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE
RP5	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1	DA
	6.	19810	571,22	1	DA
	7.	19070	549,88	1	NE
RP6	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE
RP7	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE
RP8	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.5

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
RP9	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE
RP10	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1440	NE
RP11	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19070	549,88	1440	NE
RP12	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1440	NE
RP13	1.	20870	601,79	1	DA
	2.	20180	581,89	1	DA
	3.	19810	571,22	1	DA
	4.	19070	549,88	1	DA
	5.	18700	539,22	1	DA
	6.	18110	522,20	1440	NE
RP14	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.6 Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za bazičnu žicu proizvođača A

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
BP1	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1	DA
	6.	19810	571,22	1	DA
	7.	19440	560,55	1	DA
	8.	19070	549,88	1440	NE
BP2	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1440	NE
BP3	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE
BP4	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE
BP5	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE
BP6	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.6

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
BP7	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE
BP8	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1440	NE
BP9	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1440	NE
BP10	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1	DA
	4.	20550	592,56	1	DA
	5.	20180	581,89	1440	NE
BP11	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1440	NE
BP12	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.6

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
BP13	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1440	NE
BP14	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20770	598,90	1440	NE

Tablica 4.7 Prikaz rezultata kritičnog Implant naprezanja za rutilnu žicu proizvođača B

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
MP1	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	20180	581,89	1	DA
	5.	19810	571,22	1	DA
	6.	19440	560,55	1440	NE
MP2	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20550	592,56	1	DA
	3.	19440	560,55	1440	NE
MP3	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1440	NE
MP4	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	19070	549,88	1	DA
	6.	18110	522,20	1440	NE

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.7

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
MP5	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1440	NE
MP6	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	19070	549,88	60	DA
	6.	18110	522,20	1440	NE
MP7	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	19070	549,88	1	DA
	6.	17370	500,87	1440	NE
MP8	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	19070	549,88	1	DA
	6.	17370	500,87	1440	NE
MP9	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20550	592,56	1	DA
	3.	19810	571,22	1	DA
	4.	19070	549,88	1	DA
	5.	18110	522,20	1	DA
	6.	17740	511,53	1440	NE
MP10	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	19810	571,22	1	DA
	5.	18700	539,22	1	DA

4. Rezultati, analiza i rasprava

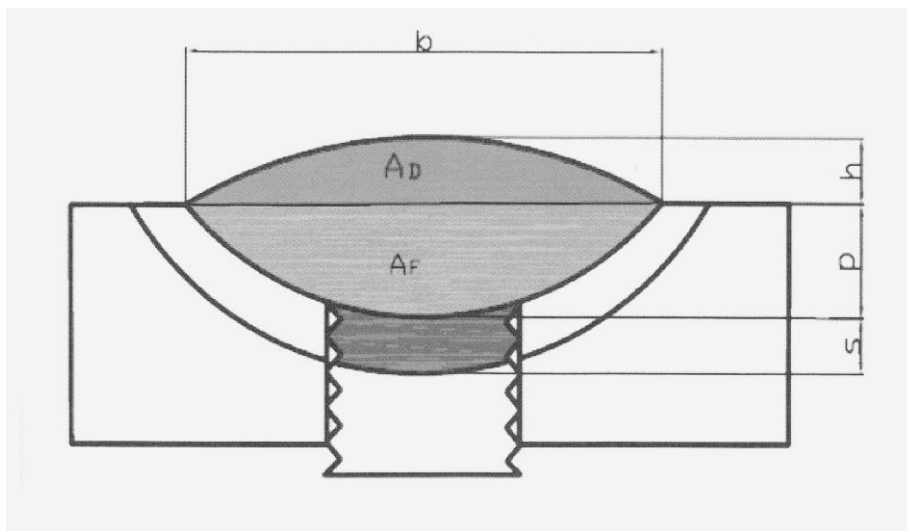
Nastavak tablice 4.7

Stanje pokusa	Redoslijed ispitivanja	Sila ispitivanja, N	Implant naprezanje, N/mm ²	Vrijeme do loma, min	Lom, DA/NE
MP10	6.	15200	438,29	1440	NE
MP11	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20770	598,90	1	DA
	3.	20550	592,56	1	DA
	4.	20180	581,89	1440	NE
MP12	1.	20550	592,56	1	DA
	2.	19810	571,22	1	DA
	3.	18700	539,22	1	DA
	4.	18110	522,20	1	DA
	5.	17370	500,87	1440	NE
MP13	1.	22250	641,58	1	DA
	2.	21140	609,57	1440	NE
MP14	1.	21140	609,57	1	DA
	2.	20550	592,56	1	DA
	3.	19810	571,22	1	DA
	4.	18110	522,20	1440	NE

4.6 Karakterizacija materijala

4.6.1 Priprema uzoraka za makro analizu

Nakon utvrđivanja kritičnog Implant naprezanja iz ploča na kojima se provodilo Implant ispitivanje izrezali su se uzorci za podvrgavanje makroanalizi. Nakon izrezivanja uzoraka na potrebnu dimenziju, provelo se brušenje i poliranje uzoraka. Poliralo se je brusnim papirom do finoće P800. Tako pripremljeni uzorci uronjeni su u 10%-tni Nital ($10\% \text{ HNO}_3$ i metanol), zatim su isprani pod mlazom vode i oprani s vodom te su osušeni sa sušilom kako bi se uklonili svi tragovi vlage. Nagrizanjem u reagensu 10% nitala dobio se izgled mikrostrukture metala zavara, zone utjecaja topline i osnovnog metala materijala, te linija staljivanja. Pripremljeni uzorci snimljeni su na stereo mikroskopu tipa LEICA MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala i podvrgnuti su analizi geometrije zavara i količine nataljenog materijala. Za geometrijsku analizu metala zavara koristio se program ImageJ s kojim je provedeno mjerenje vrijednosti širine, nadvišenja, dubine zavara i površine poprečnog presjeka zavara. Potrebno je prema slici 4.13 razlikovati dvije površine metala zavara. Površina koja je iznad razine osnovnog materijala A_D i površina do linije staljivanja, A_F . Oznake su navedene u tablici 4.8.



Slika 4.13 Shematski prikaz izgleda makroizbruska na Implant uzorcima [13]

4. Rezultati, analiza i rasprava

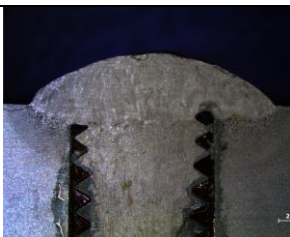
Tablica 4.8 prikazuje geometrijsku analizu Implant makroizbrusaka.

Tablica 4.8 Geometrijska analiza Implant makroizbrusaka

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
R1		19,97	3,30	1,62	1,42	41,37	38,12
R2		12,97	2,88	1,42	1,76	26,49	18,90
R3		17,01	3,42	2,15	2,523	41,58	25,61
R4		18,09	3,48	2,09	2,18	33,68	26,45
R5		16,87	3,59	1,75	2,67	43,21	20,52

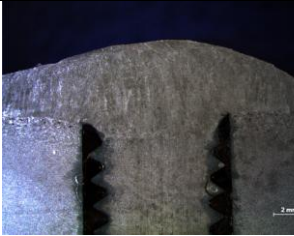
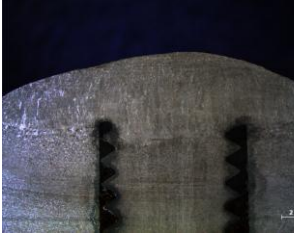
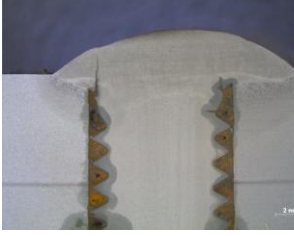
4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavara b, mm	Nadvišenje zavara h, mm	Penetracija zavara p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
R6		17,76	3,58	2,09	2,61	41,69	21,31
R7		16,94	3,46	1,70	3,64	39,95	21,17
R8		16,36	3,30	1,49	2,64	40,04	18,86
R9		20,74	4,03	2,43	3,35	54,95	32,43
R10		11,94	2,33	1,61	2,55	17,87	23,36

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
R11		20,45	3,70	2,61	3,54	54,58	32,82
R12		13,88	2,58	1,88	2,31	25,14	21,9
R13		20,62	3,76	1,94	3,12	58,46	28,96
R14		17,85	3,54	2,00	3,14	41,43	25,37
M1		16,69	2,89	1,52	3,28	31,74	15,64

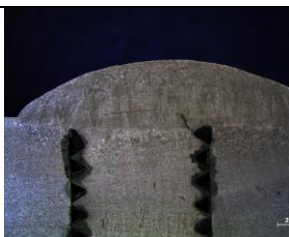
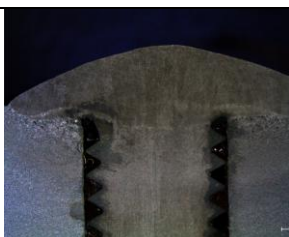
4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
M2		13,64	2,91	1,0	1,97	26,96	12,34
M3		17,23	3,47	1,69	2,83	39,67	21,47
M4		15,66	3,53	0,77	2,95	37,42	17,35
M5		16,27	3,24	1,21	2,42	36,34	12,88
M6		15,08	3,13	0,84	2,78	34,20	11,36

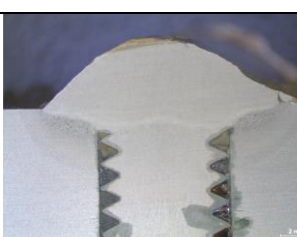
4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
M7		15,61	3,64	0,91	2,18	36,23	13,87
M8		16,22	3,49	1,36	1,85	36,81	20,17
M9		20,09	3,78	1,02	3,32	56,71	17,51
M10		11,74	1,2	1,48	2,92	12,74	23,48
M11		20,99	4,0	1,69	3,0	54,92	17,07

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
M12		14,03	2,95	0,77	3,78	28,00	11,21
M13		21,34	4,91	1,85	3,41	73,49	33,52
M14		16,34	3,02	1,78	2,54	34,46	24,83
B1		16,97	4,43	1,32	3,23	40,03	19,81
B2		11,39	4,03	0,4	2,45	31,73	9,07

4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
B3		16,79	4,303	0,97	2,515	44,91	35,38
B4		17,30	4,18	2,06	2,24	46,65	21,77
B5		16,95	4,09	2,4	2,58	43,65	30,39
B6		17,06	3,88	2,21	2,79	41,85	29,81
B7		16,83	4,4	1,91	2,43	45,98	29,29

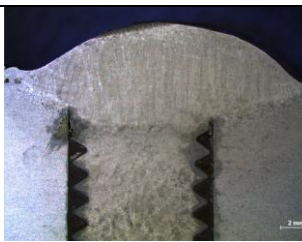
4. Rezultati, analiza i rasprava

Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
B8		17,06	4,19	2,56	1,91	47,41	32,32
B9		19,05	4,09	1,88	3,23	56,35	44,95
B10		11,91	3,91	1,51	2,28	30,42	17,42
B11		20,14	4,62	2,34	4,83	76,28	35,59
B12		13,97	3,35	0,82	2,92	34,25	10,23

4. Rezultati, analiza i rasprava

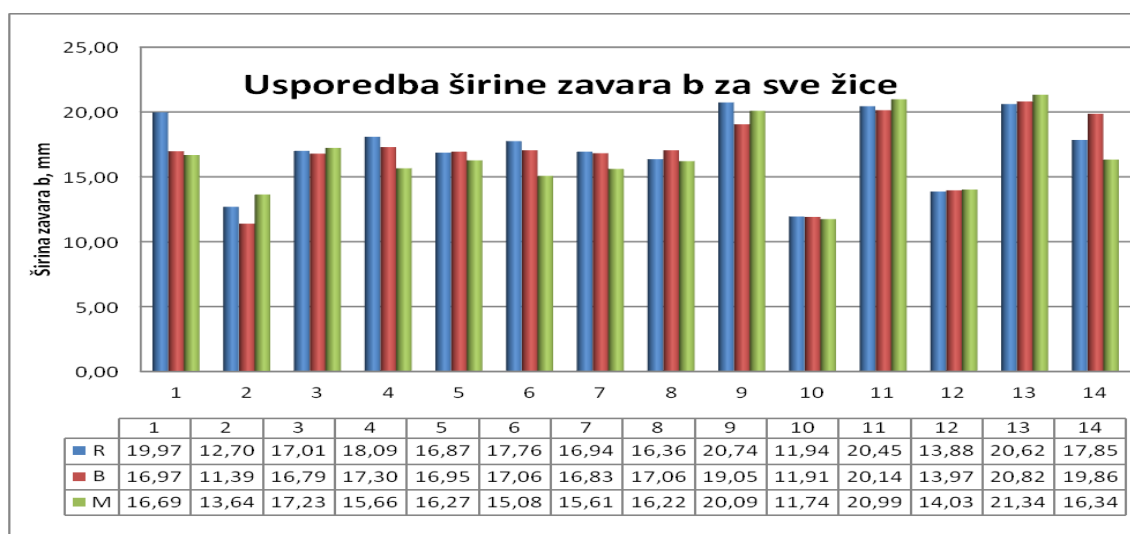
Nastavak tablice 4.8

Oznaka uzorka	Implant makroizbrusak	Širina zavora b, mm	Nadvišenje zavora h, mm	Penetracija zavora p, mm	Širina ZUTa Implant uzorka s, mm	Površina, mm ²	
						A _D	A _F
B13		20,82	4,68	2,19	4,12	67,75	35,09
B14		19,86	3,91	2,82	4,24	48,35	38,74
R – rutilna žica proizvođača A B – bazična žica proizvođača A M – rutilna žica proizvođača B							

Rezultate geometrijske analize zavora, moguće je prikazati i grafički uspoređujući sve tri žice prema svim stanjima pokusa. U okviru ovog ispitivanja na izgled geometrije i oblika zavora utječu struja i brzina zavarivanja kao glavni parametri, s obzirom na to da su udaljenost radnog komada od sapnice, protok zaštitnog plina, kao i napon držani konstatnim. Manja brzina zavarivanja, veća struja zavarivanja uz konstantnu udaljenost sapnice od radnog komada daju veću širinu zavora, veću penetraciju, veću širinu ZUTa, slike 4.14 - 4.16.

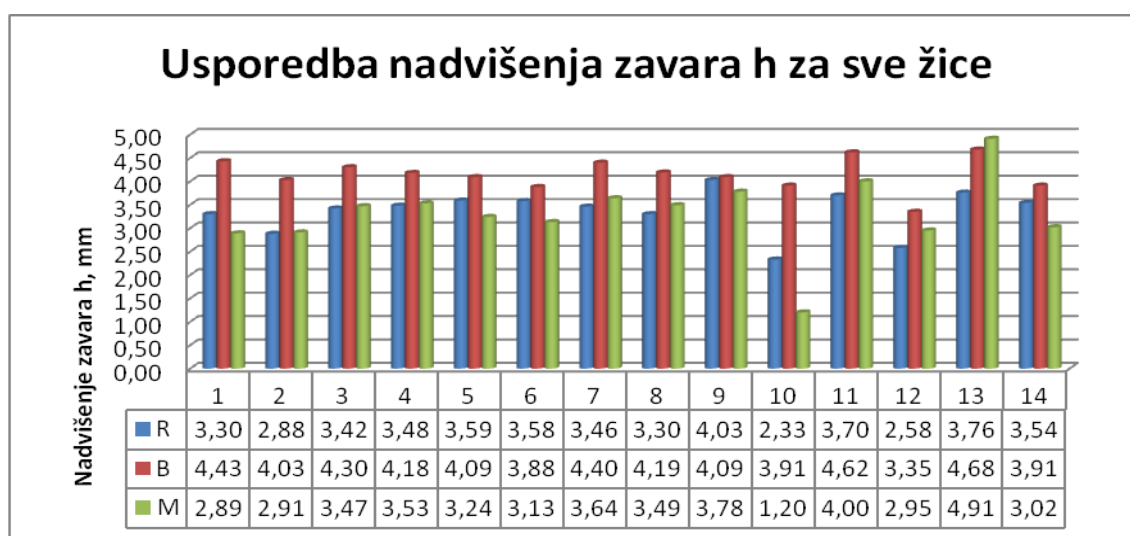
Slike iz tablice 4.8 ukazuju na nedovoljno dobru geometriju zavora na uzorcima R10, B10 i M10, ali to su rubni uvjeti i prihvaćeni su kao takvi.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.14 Usporedba širine zavora b za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

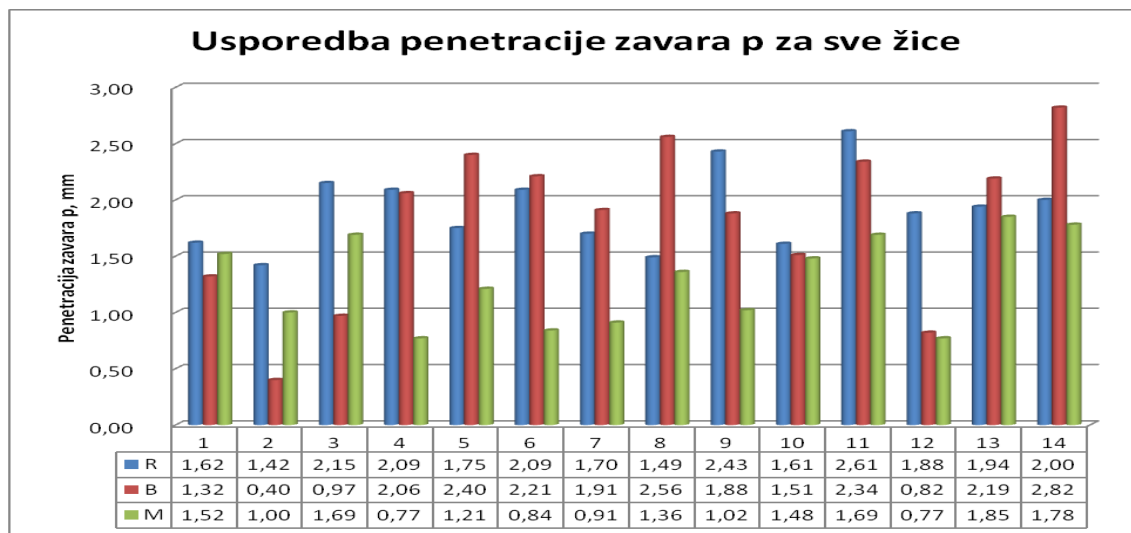
Stanja 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 i 11 odnose se na jednaku temperaturu predgrijavanja, a različite parametre zavarivanja i iz slike 4.14 je vidljivo kako se s povećanjem parametra struje zavarivanja povećava širina zavora. Međutim, jasno se vidi i kako temperatura predgrijavanja nema značajan utjecaj na širinu metala zavora ukoliko se promatraju stanja 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 14 u kojima iznos unosa topline isti, zato što je za širinu zavora bitan parametar unosa topline koji obuhvaća struju, napon i brzinu zavarivanja.



Slika 4.15 Usporedba nadvišenja zavora h za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

4. Rezultati, analiza i rasprava

Slika 4.15 prikazuje kako je kod praškom punjenih žica, nadvišenje h , usporedbeno s drugim žicama, najveće zbog slabijeg razlijevanja metala zavara. Usporedbeno s tim je širina zavara manja, promatrano na slici 4.14, prema rutilnim žicama.

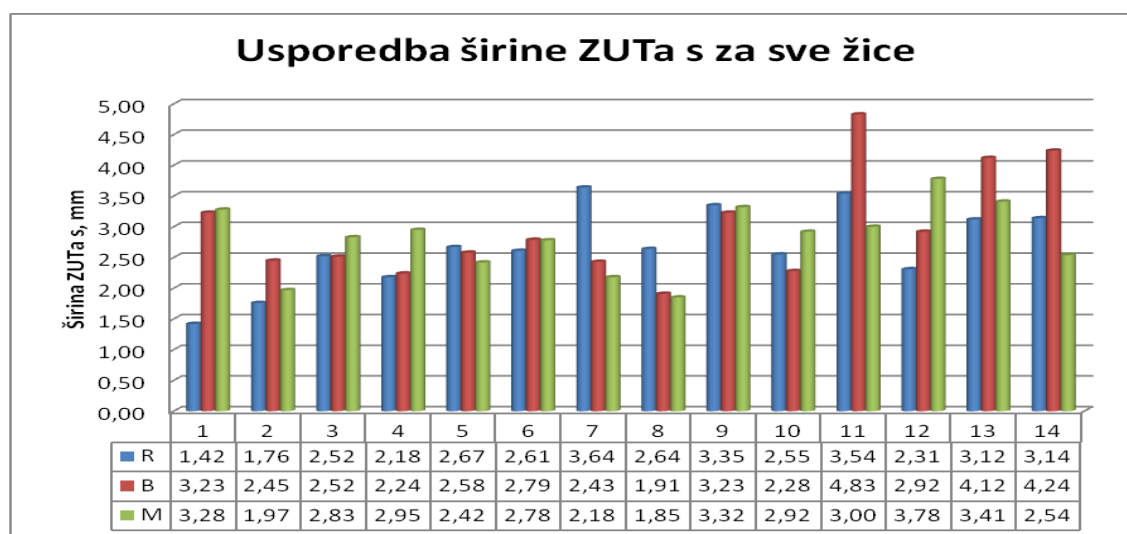


Slika 4.16 Usporedba penetracije zavara p za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

Penetracija ovisi o struji zavarivanja i o brzini zavarivanja, te o vrsti dodatnog materijala. Veća struja zavarivanja, znači veća penetracija. Također se može uočiti kako bazična žica bilježi veću penetraciju u većini slučajeva. Naime da bi se ostvarile iste razine unosa topline kod svih žica, potrebno je uskladiti parametre. Prilikom utvrđivanja stanja pokusa i određivanja parametara, brzina zavarivanja i napon su se za svaku razinu i kod svake žice nastojali zadržati istim. Ciljani unos topline ostvario se regulacijom struje zavarivanja. Parametar struje bazičnih žica iznosi u prosjeku 10% manje od iznosa struje za rutilne žice.

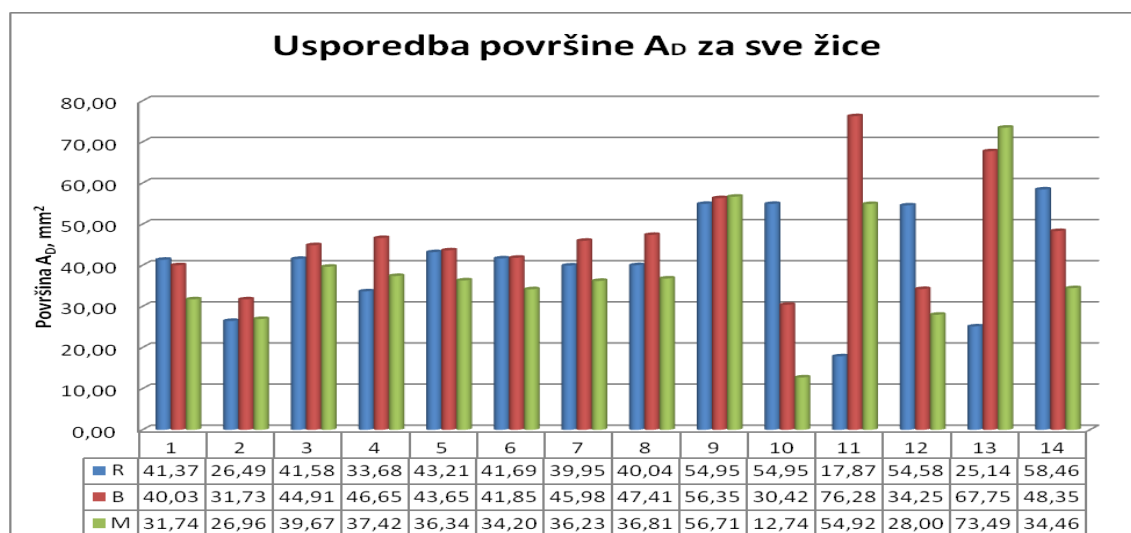
Slika 4.17 prikazuje širinu ZUTa za sve tri žice.

4. Rezultati, analiza i rasprava



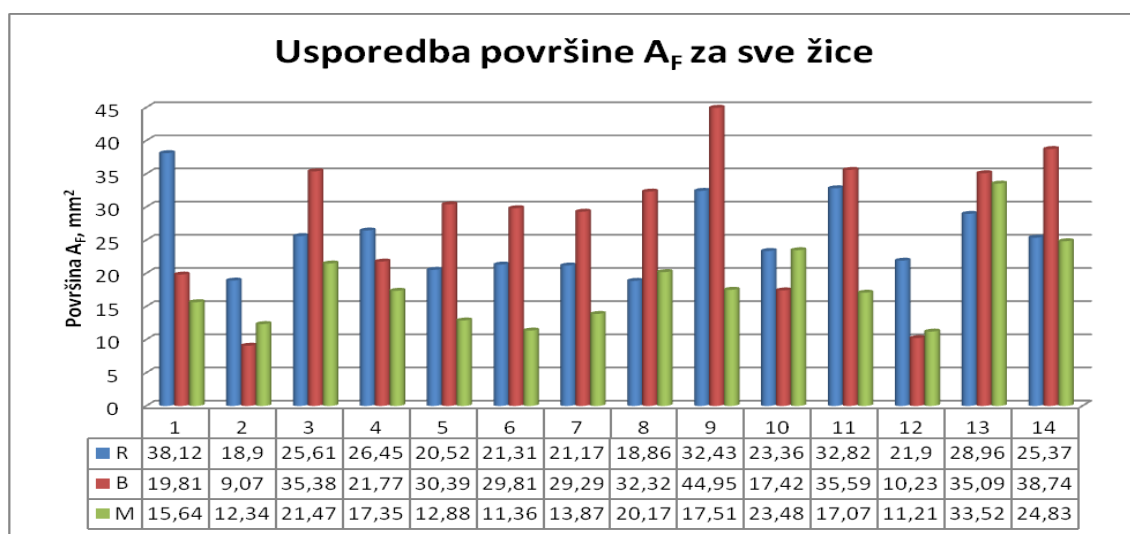
Slika 4.17 Usporedba širine ZUTa za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

Slika 4.18 i 4.19 prikazuju odnos površine nataljenog materijala A_D (*Deposited surface*) i protaljenog materijala A_F (*Fused surface*).



Slika 4.18 Usporedba površine nataljenog materijala A_D za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

4. Rezultati, analiza i rasprava



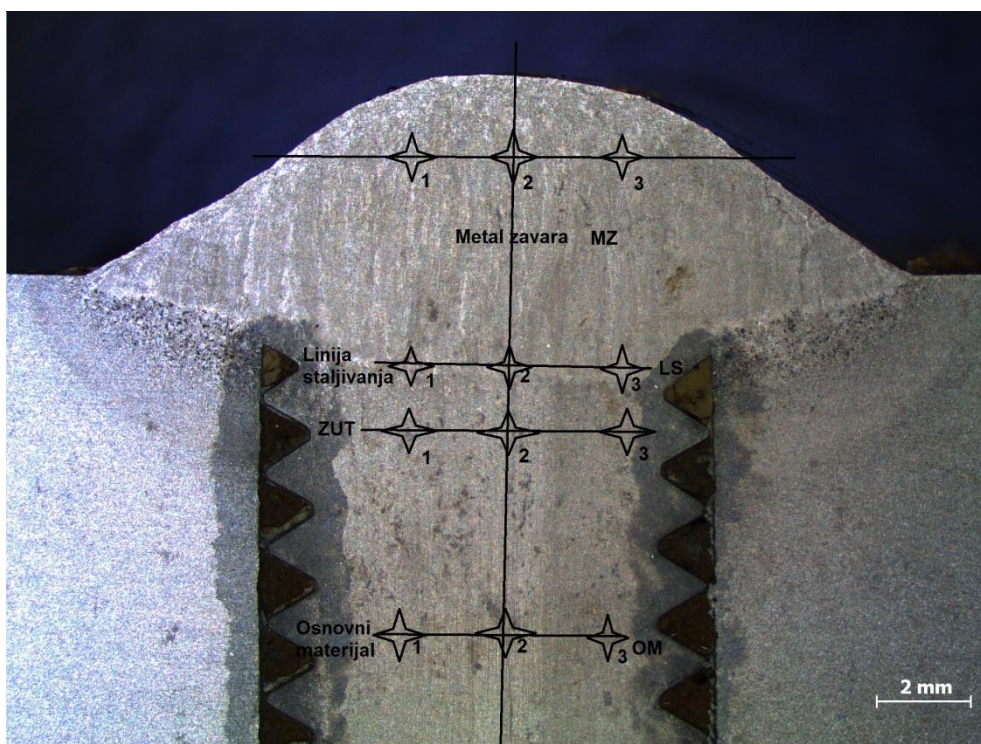
Slika 4.19 Usporedba površine protaljenog materijala A_F za rutilnu A (R), bazičnu A (B) i rutilnu B (M) žicu

Slika 4.18 ukazuje kako je najveća površina nataljenog materijala iznad površine osnovnog materijala u stanju koje je određeno unosom topline od 18 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja od 100 °C. Pogotovo je vrlo veliki skok u iznosu površine za bazičnu žicu što je posljedica slabijeg razlijevanja rastaljenog dodatnog materijala uslijed različitog kemijskog sastava. Pri većim unosima topline doći će do veće količine nataljenog materijala iznad i ispod površine osnovnog materijala. Bazična žica ukazuje na teško razlijevanje u uvjetima većeg unosa topline.

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.6.2 Mjerenje tvrdoće prema HV10

Mjerenje tvrdoće izvedeno je metodom Vickers HV10 na makroizbruscima napravljenih od Implant uzoraka. Slika 4.20 prikazuje izgled makroizbruska i raspored mjerenja. Mjerenje tvrdoće provodi se zbog utvrđivanja maksimalne vrijednosti tvrdoće zone zavora. API standard navodi kako izmjerena vrijednost tvrdoće, za ovu vrstu materijala, ne bi smjela biti viša ili jednaka 345 HV10 [42]. Također, prema normi HRN EN 10208-2:1996 utvrđena je oznaka čelika, prema stanju isporuke materijala, koja glasi L555MB. Prema normi CEN ISO/TR 20179-2009 koja služi za razvrstavanje čelika, spomenuti čelik pripada skupini 2.2. I normom HRN EN ISO 15614-1 utvrđeno je kako maksimalna vrijednost tvrdoće zavarenog spoja ne bi smjela iznositi više od 380 HV10 [43]. Zbog toga je vrlo važno provođenje mjerenja tvrdoće kako bi se osigurala sigurnost i strukturni integritet konstrukcije. U okviru ovog provedenog mjerenja iznosi tvrdoće su bili manji od spomenute vrijednosti.



Slika 4.20 Izgled makroizbruska i raspored mjerenja

Mjerenje se provodilo u svim zonama zavarenog spoja i u osnovnom materijalu. S ciljem ostvarivanja preciznijeg rezultata linijski su se u svakoj zoni provela po minimalno tri mjerenja, kao što je prikazano na slici 4.20. Kod prikazivanja rezultata određenja je najveća

4. Rezultati, analiza i rasprava

izmjerena vrijednost od prikazana tri mjerenja. S obzirom na broj makroizbrusaka, provedeno je prema mjernim točkama 324 mjerenja. Kod mjerenja vrlo je bitno bilo zadržati određeni linijski razmak između otisaka u vrijednosti od minimalno 4 dijagonale mjerne točke kako bi se spriječio utjecaj lokalnog otvrdnjivanja na rezultat mjerenja.

Prije početka mjerenja uzorci su bili podvrgnuti brušenju na brusnom papiru do P800. Nakon čega je slijedilo nagrizanje u 10% nitalu radi određivanja makrostrukture zona zavarenog spoja. Optičkim mikroskopom utvrđena su zone metala zavara, linija staljivanja, zona utjecaja topline i osnovni materijal i prema tome je provedeno mjerenje. Mjerenje se, kao ranije napomenuto, izvodilo metodom HV10.

Tablica 4.9 prikazuje vrijednosti mjerenja tvrdoće na svim makroizbruscima po svim zonama zavarenog spoja i osnovnog materijala.

Tablica 4.9 Vrijednosti mjerenja HV10

Stanje pokusa	Metal zavara	Linija staljivanja	Zona utjecaja topline	Osnovni materijal	API norma, do maks. vrijed.
RP1	202	242	216	245	380
RP2	205	260	216	235	
RP3	196	245	228	249	
RP4	199	222	216	225	
RP5	201	268	233	245	
RP6	192	206	198	212	
RP7	194	249	233	264	
RP8	203	245	178	251	
RP9	202	238	203	264	
RP10	218	319	287	292	
RP11	206	266	253	281	
RP12	210	283	230	254	
RP13	197	228	216	256	
RP14	197	240	213	279	

4. Rezultati, analiza i rasprava

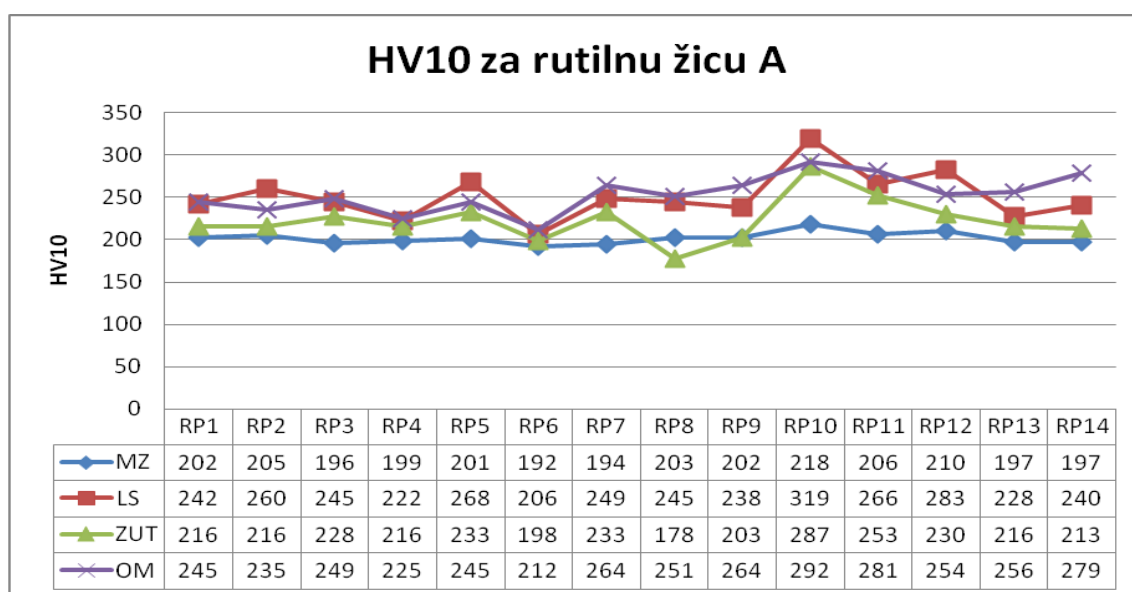
Nastavak tablice 4.9

Stanje pokusa	Metal zavara	Linija staljivanja	Zona utjecaja topline	Osnovni materijal	API norma, do maks. vrijedn.
BP1	230	272	266	247	380
BP2	253	309	283	266	
BP3	202	256	236	238	
BP4	203	242	212	270	
BP5	206	243	224	260	
BP6	216	287	236	283	
BP7	210	222	213	247	
BP8	203	221	199	227	
BP9	203	236	219	228	
BP10	238	264	238	260	
BP11	206	243	230	236	
BP12	206	240	219	242	
BP13	199	252	212	244	
BP14	206	254	238	253	
MP1	283	270	262	287	
MP2	228	281	264	256	
MP3	215	228	210	266	
MP4	235	309	289	258	
MP5	218	270	266	243	
MP6	207	233	225	221	
MP7	209	283	224	243	
MP8	222	254	219	264	
MP9	238	272	230	242	
MP10	243	297	264	264	
MP11	222	242	215	254	
MP12	219	270	245	236	
MP13	228	243	219	272	
MP14	218	260	228	258	

4. Rezultati, analiza i rasprava

Uspoređujući sve rezultate mjerenja moguće je zaključiti kako nema prevelikih odstupanja u rezultatima mjerenja između mjerenih zona. Kao što je i bilo za očekivati, povećana vrijednost zabilježena je u području linije staljivanja kao posljedica pogrubljenja zrna. S većim unosom topline nije došlo do povećanja iznosa tvrdoće jer je hlađenje bilo sporo.

Slika 4.21 prikazuje iznose tvrdoća prema svim stanjima pokusa u svim zonama zavarenog spoja za rutilnu žicu proizvođača A.

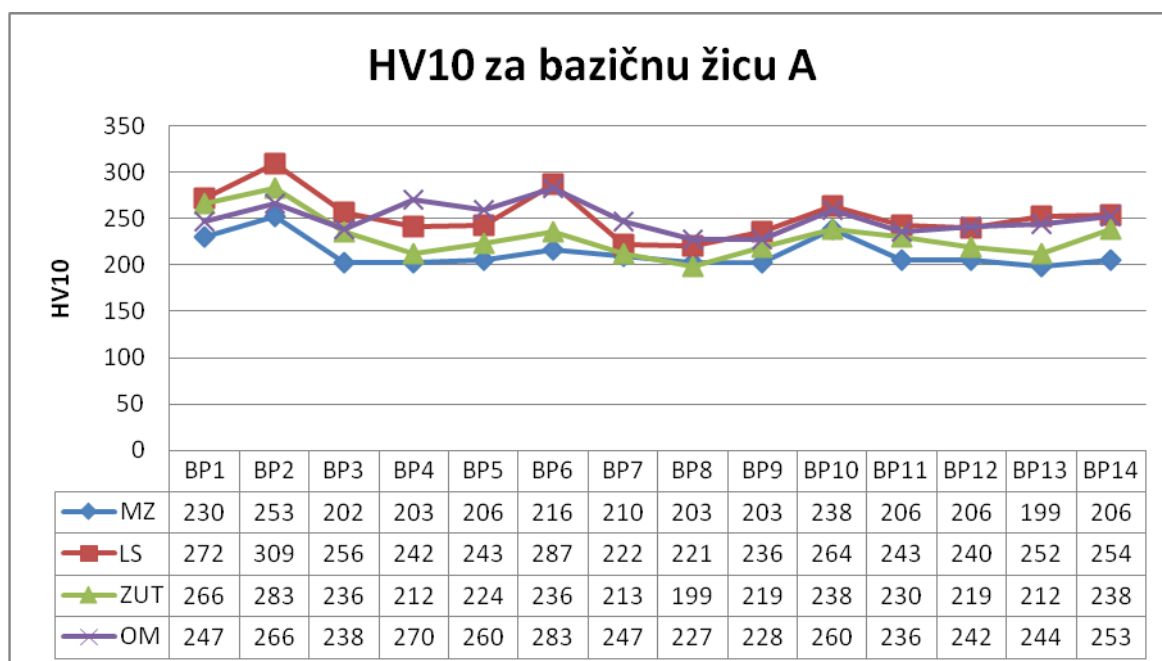


Slika 4.21 Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za rutilnu žicu proizvođača A

Pri mjerenju tvrdoće zona zavara prema svim stanjima pokusa uočeno je kako je najveća tvrdoća izmjerena u liniji staljivanja za RP10 stanje koje označava najmanji unos topline od 6 kJ/cm uz temperaturu predgrijavanja od 100°C

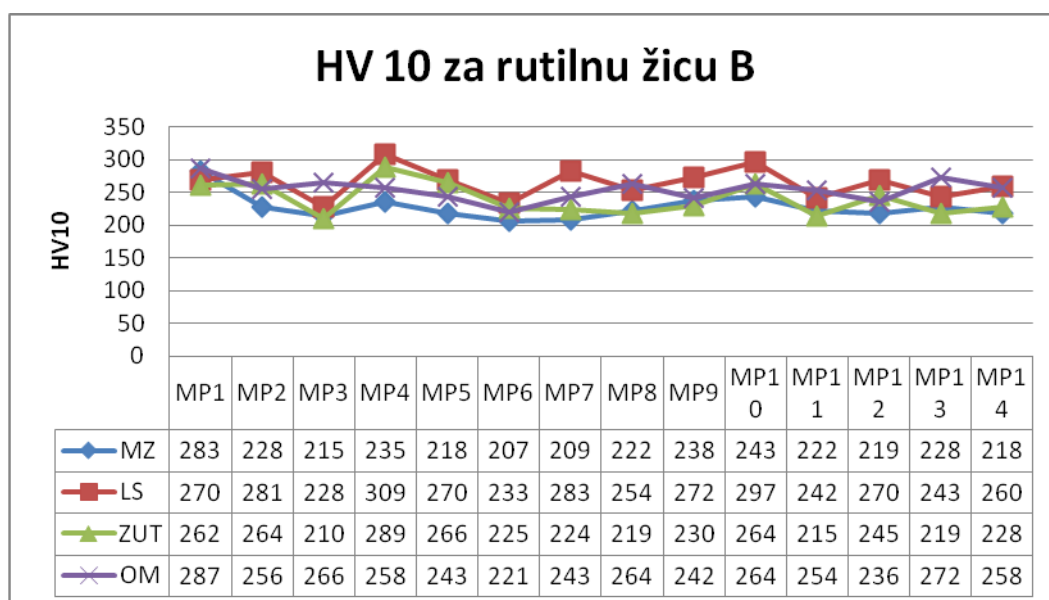
Slika 4.22 prikazuje iznose tvrdoća prema svim stanjima pokusa u svim zonama zavarenog spoja za bazičnu žicu proizvođača A.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.22 Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za bazičnu žicu proizvođača A

Slika 4.23 prikazuje iznose tvrdoća prema svim stanjima pokusa u svim zonama zavarenog spoja za rutilnu žicu proizvođača B.



Slika 4.23 Iznosi tvrdoće po svim stanjima pokusa za rutilnu žicu proizvođača B

Prema provedenim mjerenjima moguće je zaključiti kako unos topline i temperatura predgrijavanja nemaju značajan utjecaj na vrijednosti tvrdoće u zonama zavora. Obrazloženje

4. Rezultati, analiza i rasprava

leži u tome da ovaj čelik prema načinu proizvodnje, stanju isporuke, količini legirnih elemenata i manjem udjelu ugljika pripada skupini čelika koji imaju dobru zavarljivost i kod kojeg nisu za očekivati velike heterogenosti u materijalu kroz zone zavarenog spoja.

4.7 Statistička analiza i izrada matematičkog modela

Utvrđivanjem centralno kompozitnog plana pokusa s ukupno 14 stanja, od kojih su 6 ponavljanja u centru, zabilježeni su rezultati koji su se koristili u izradi matematičkog modela prema odzivnim veličinama količini difundiranog vodika, H_D , i kritičnom implant naprezanju, R_{IK} .

4.7.1 Matematički modeli za rutilnu žicu A

Sadržaj difundiranog vodika H_D

Uz pomoć programske aplikacije Design Expert 7.0.0 i na temelju rezultata dobivenih provedbom plana pokusa, utvrđen je model koji bi objasnio snimane pojave sadržaja difundiranog vodika H_D i kritičnog Implant naprezanja R_{IK} .

Da bi se ustanovila pojava, potrebno je provesti redukciju modela. Uobičajeno je da se redukcija modela provodi „od kraja“. Naime, izgradnja modela bazira se i na utvrđivanju ostataka i dijagnostici koeficijenata.

Analiza varijance (ANOVA) je za spomenuti reducirani kvadratni model dala vrijednost F u iznosu od 12.91 što bi značilo da je model značajan i da postoji 0,12% mogućnosti kako je „Model F vrijednosti“ veliki uslijed šuma ili greške.

Vrijednosti „Prob > F“ je manja od 0,0500 čime se implicira kako je model značajan. Dobiveni kvadratni model sačinjavaju članovi B, A^2 , B^2 .

4. Rezultati, analiza i rasprava

Vrijednosti „Adeq precision“ koja služi za definiranje odnosa šum-signal iznosi 14,158 što je veća vrijednost od 4 i ukazuje na to da postoji odgovarajući signal. Tako da se ovaj model može koristiti za određivanje prostora dizajna.

Vrijednost R^2 iznosi 0,8416. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 koja iznosi 0,7941 i predviđene R^2 vrijednosti 0,5678 nije toliko mala, što ukazuje na mogući utjecaj blokova ili mogući problemi s modelom i/ili podacima. Ovdje bi se to moglo pridodati osjetljivosti metode mjerenja s obzirom na relativno male razlike između rezultata stanja pokusa. Glicerinska metoda mjerenja sadržaja difundiranog vodika je relativno grublje utvrđivanje, ali utjecaj atmosferskih vrijednosti vlage, tlaka i temperature mogu djelovati na rezultat.

Vrijednost LOF (Lack of Fit) je veća čime se ukazuje na značajnost ove veličine. Objašnjenje bi se moglo dati osvrtnom na sami model koji je prema predviđenoj odzivnoj površini u odnosu na točke modela zadovoljavajući, ali razlika između točaka stvarnih podataka i odzivne ravnine su veće od razlika između centralnih točaka. Upravo to implicira na veliki LOF. Naime, centralne točke odgovaraju bolje od točaka modela. LOF može biti posljedica odvijanja prolaza eksperimenta [73].

Konačni izraz za H_D za rutilnu žicu A glasi:

$$H_D = 1,64414 + 5,96399 * T_p - 0,18403 * E - 1,00000^{-4} * T_p * E - 2,05482 * 10^{-5} T_p^2 + 7,58203 * 10^{-3} * E^2 \quad (4.1)$$

Gdje su:

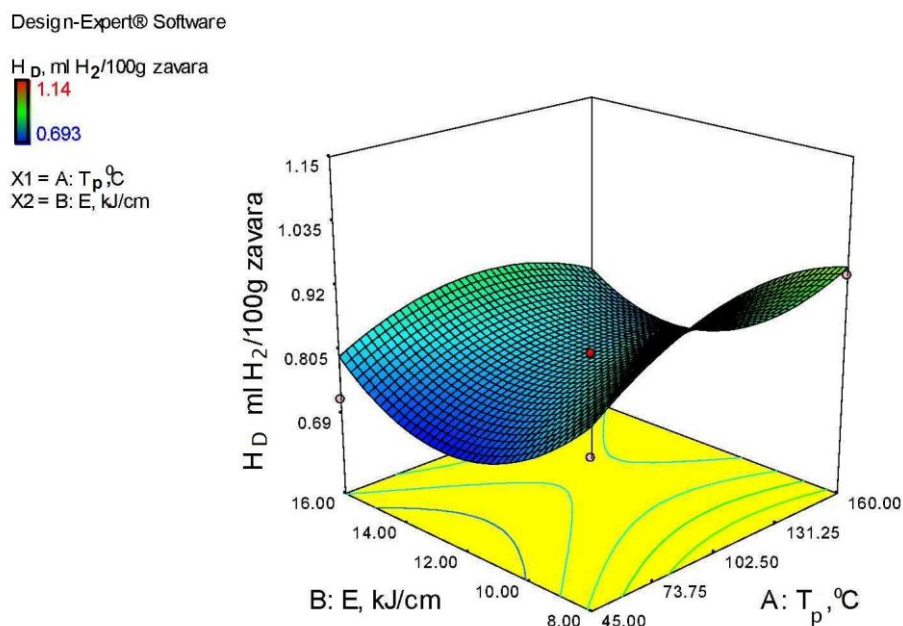
H_D – količina difundiranog vodika, ml H_2 / 100 g zavara

T_p – temperatura predgrijavanja, °C

E – unos topline, kJ/cm

Slika 4.24 prikazuje grafički prikaz odzivne površine za sadržaj difundiranog vodika prema izvedenim stanjima pokusa.

4. Rezultati, analiza i rasprava

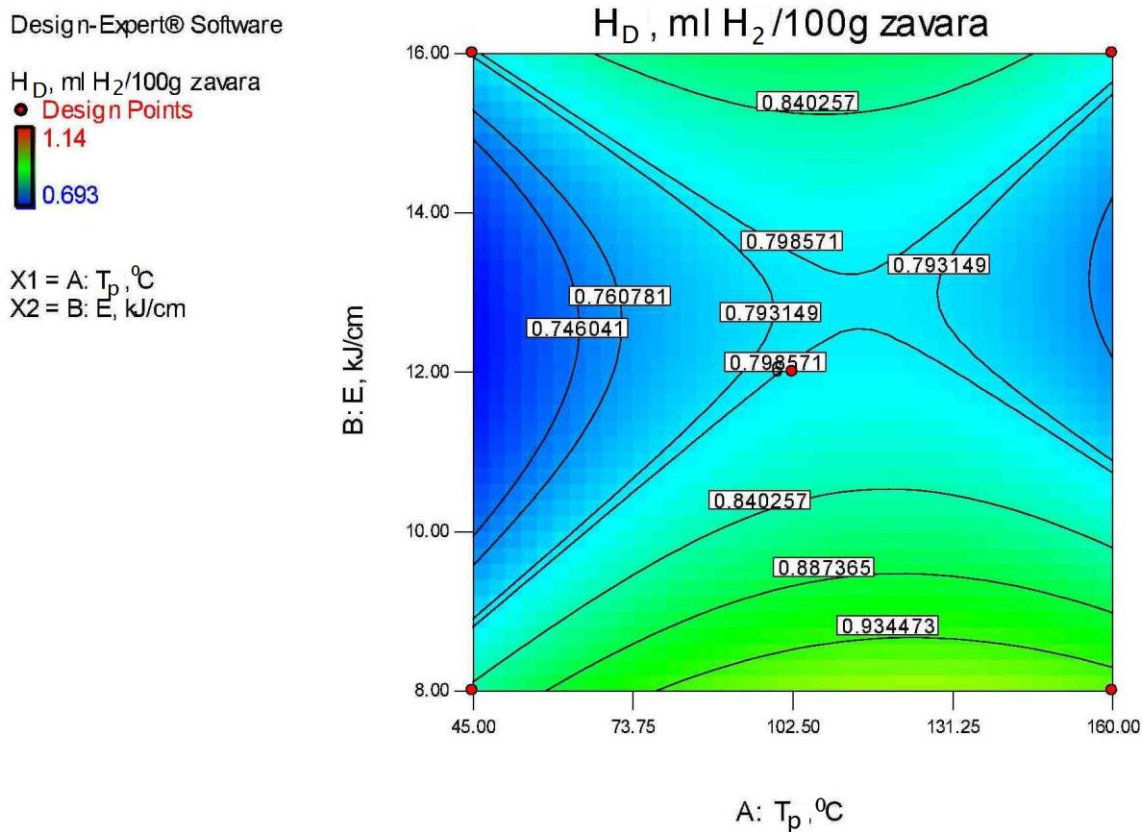


Slika 4.24 Prikaz odzivne površine H_D za rutilnu žicu A

Kao što je i predočeno jednadžbom 4.1 najveći utjecaj na sadržaj difundiranog vodika ima unos topline. Temperatura predgrijavanja je značajan faktor ali u manjoj mjeri utječe na količinu difundiranog vodika. Što znači kako ova vrsta čelika ne zahtijeva dodatno predgrijavanje kako bi se smanjila osjetljivost prema pojavi vodikom induciranih pukotina. Naime, literatura [37] navodi kako temperatura predgrijavanja kod čelika gradacije X80 nema značajnog utjecaja na mehanička svojstva čime se implicira na nepotrebnost provođenja ove radnje, istovremeno rezultati provedenog mjerenja ukazuju da temperatura predgrijavanja ne djeluje značajno na količinu difundiranog vodika unesenog FCAW postupkom s rutilnom žicom A.

Slika 4.25 prikazuje izokvante sadržaja difundiranog vodika za rutilnu žicu A.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.25 Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za rutilnu žicu A

Zaključak donesen na temelju izmjerenih vrijednosti implicira na to da su eksperimentalni uvjeti zadovoljavajući i da u njima neće doći do prekomjernog unosa difundiranog vodika, tj. da je količina unesenog vodika zanemariva u odnosu na količinu potrebnu za pojavu hladnih pukotina za visokočvrste čelike, što prema literaturi iznosi oko 1 ml H_2 /100 g zavara [4].

4. Rezultati, analiza i rasprava

Slika 4.26 prikazuje područje poklapanja u kojem žuta boja označava područje parametara u kojima je H_D veći od 0,9 ml H_2 /100 g zavara.

Design-Expert® Software

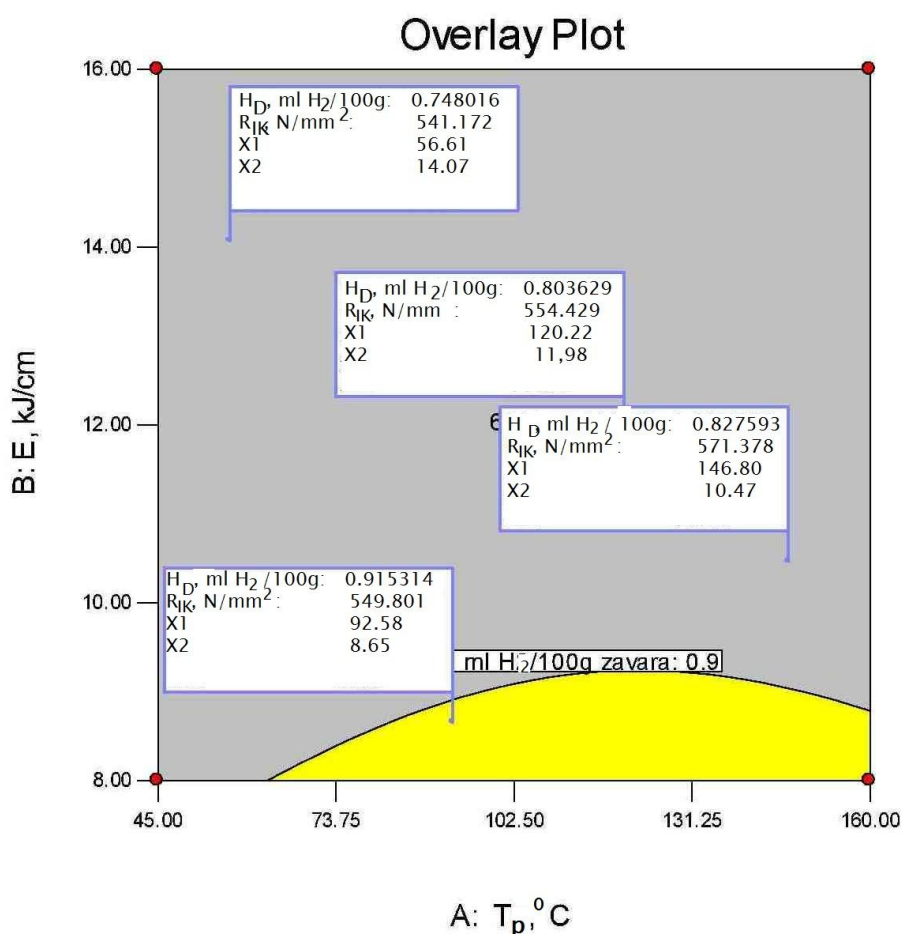
Overlay Plot

H_D , ml H_2 /100g zavara

● Design Points

X1 = A: T_p , °C

X2 = B: E , kJ/cm



Slika 4.26 Prikaz područja optimizacije za vrijednosti kada je $H_D = 0,9$ ml H_2 /100g

Kritično Implant naprezanje za rutilnu žicu A

Redukcijom modela unazad dobiveni su reducirani linerani članovi (A, B, AB).

ANOVA vrijednost u iznosu od 16.00 implicira na to da je model značajan i da postoji samo 0,04% mogućnosti kako je „Model F vrijednosti“ veliki uslijed šuma ili greške.

Vrijednost „Prob > F“ je manja od 0,0500 čime se implicira na to da su A – unos topline (0,0008), B – temperatura predgrijavanja (0,0476) i AB (0,0012) značajni.

4. Rezultati, analiza i rasprava

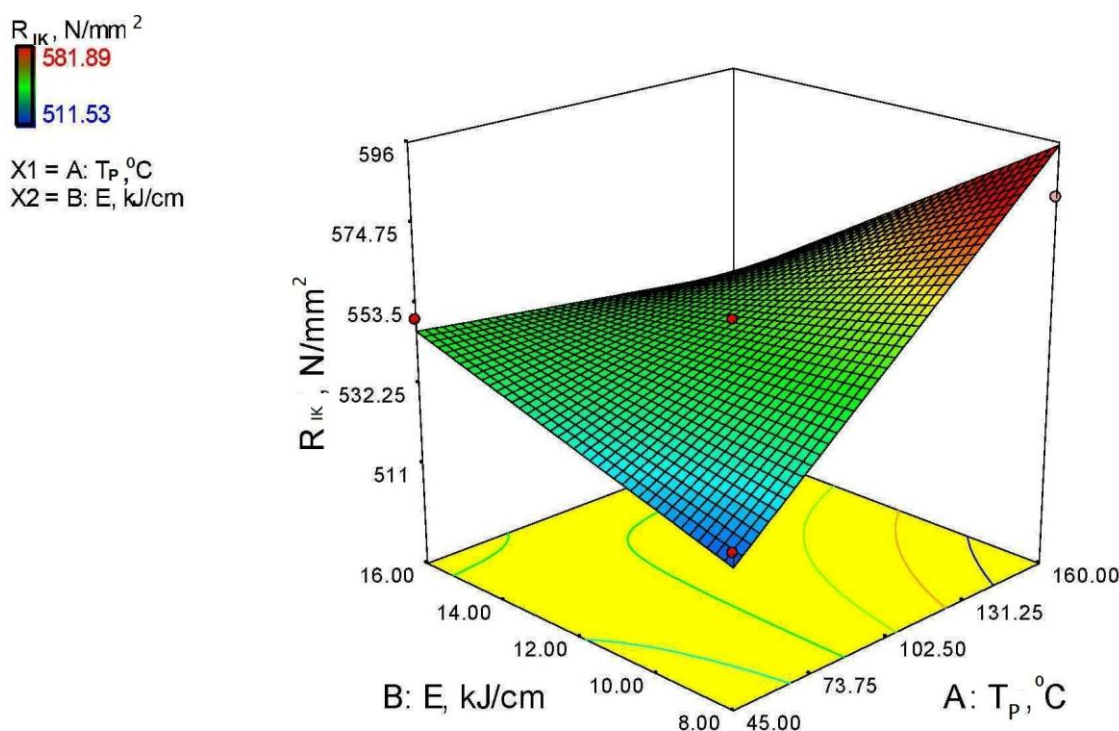
Vrijednost „Adeq Precision“ mjeri omjer signala prema šumu i ukoliko je isti veći od 4, to znači da postoji odgovarajući signal. U ovom slučaju vrijednost iznosi 14,704.

Konačni izraz za R_{IK} za rutilnu žicu A glasi:

$$R_{IK} = 426,48991 + 1,42551 * T_p + 7,79074 * E - 0,094967 * T_p * E \quad (4.2)$$

Slika 4.27 prikazuje grafički prikaz odzivne površine za kritično Implant naprezanje, dok slika 3.39 prikazuje izokvante.

Design-Expert® Software

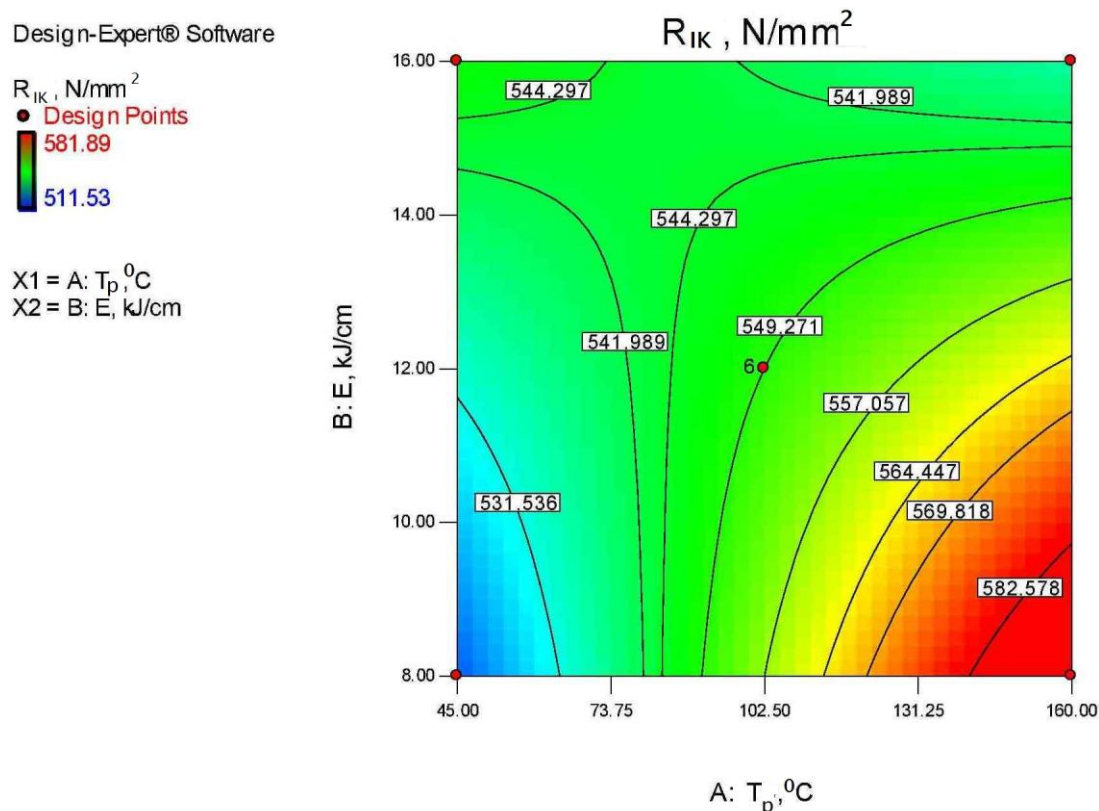


Slika 4.27 Odzivna površina R_{IK} za rutilnu žicu A

Slika 4.27 implicira na to da je najmanja vrijednost kritičnog Implant naprezanja u uvjetima najmanjeg unos topline i najmanje temperature predgrijavanja. Takav iznos kritičnog Implant naprezanja od $511,53 N/mm^2$ mogao bi ukazivati na osjetljivost materijala prema hladnim pukotinama jer ispitivani materijal ima granicu razvlačenja $557 N/mm^2$. Literatura navodi ukoliko je $R_{IK} < R_{p0,2}$ onda će materijal biti skloniji hladnim pukotinama. Međutim, u cijeloj seriji uzoraka nije uočena pojava pukotina.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Slika 4.28 prikazuje izokvante za R_{IK} za rutilnu žicu A.



Slika 4.28 Izokvante za R_{IK} za rutilnu žicu A

Izokvante pokazuju kako je pri niskom unosu topline i pri visokim temperaturama predgrijavanja iznos kritičnog Implant naprezanja najveći. Porastom unosa topline pri visokim temperaturama predgrijavanja iznos kritičnog Implant naprezanja ostaje visok. Granični iznos kritičnog Implant naprezanja iznosio bi 557,057 N/mm² u uvjetima $T_p = 102,50^{\circ}\text{C}$ i $E=11,50$ kJ/cm.

Slika 4.29 prikazuje područja optimizacije za vrijednosti kada je $R_{IK} = 557$ N/mm².

4. Rezultati, analiza i rasprava

Design-Expert® Software

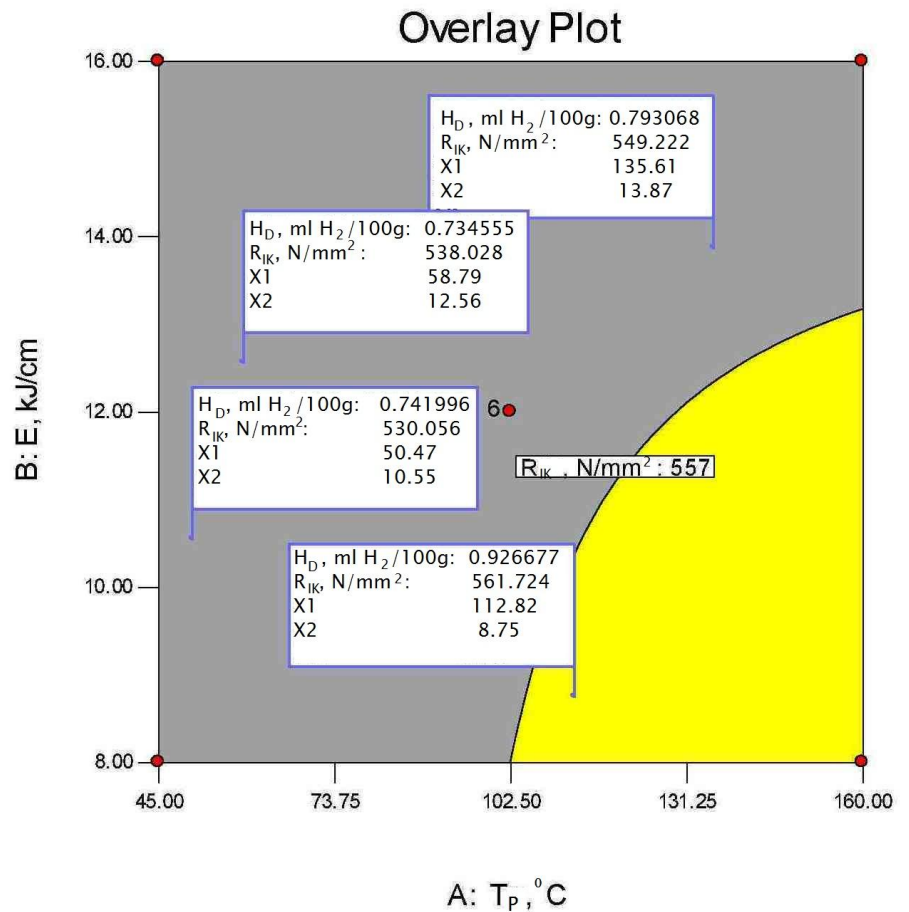
Overlay Plot

R_{IK} , N/mm²

● Design Points

X1 = A: T_p , °C

X2 = B: E, kJ/cm



Slika 4.29 Prikaz područja optimizacije za vrijednosti kada je $R_{IK} = 557$ N/mm²

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.7.2 Matematički modeli za bazičnu žicu A

Sadržaj difundiranog vodika H_D

Analizom varijance dobiven je model s djelujućim članovima A, AB, A^2 , B^2 , AB^2 . Ovakav model prihvaćen je zbog smanjenja vrijednosti R^2 .

ANOVA za predloženi kvadratni model daje F vrijednost u iznosu od 134,87 čime se implicira na to da je model značajan i da postoji samo 0,01% mogućnosti da je isti nastao kao posljedica greške ili šuma.

Vrijednost „Prob > F“ koja je manja od 0,0500 upućuje na to da je značajni član A – temperatura predgrijavanja (<0,0001), dok je B – unos topline manje značajan i da se njegovo djelovanje vidi u kombinaciji s članom A (temperaturom predgrijavanja). Međutim, zbog zadržavanja hijerarhije oblika jednadžbe prihvaćeno je i djelovanje člana B (unos topline) čija je „Prob > F“ vrijednost 0,5156, s obzirom da se na temelju literature taj član i ne može u potpunosti isključiti.

Vrijednost „Adeq Precision“ definira odnos između šuma i signala i ukoliko je spomenuta vrijednost veća od 4 onda se takvo stanje smatra poželjnim. U ovom slučaju je vrijednost „Adeq Precision“ 32,457 čime se ukazuje na odgovarajući signal. Ovaj se model može koristiti za određivanje prostornog dizajna.

Vrijednost predviđenog R^2 koji iznosi 0,8672 je u skladu s prilagođenom vrijednosti R^2 koja iznosi 0,9841. S obzirom da je ta vrijednost u iznosu od 0,1169 manja od 0,2, na ovaj način se ukazuje na dobro poklapanje modela i podataka.

Konačni model za H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom kada je elektroda žica s bazičnim praškom glasi:

$$H_D = 3,98784 - 0,036367 * T_p - 0,55250 * E + 4,6383 * 10^{-3} * T_p * E + 3,59294 * 10^{-5} T_p^2 + 0,021108 * E^2 - 1,74195 * 10^{-4} * T_p * E^2 \quad (4.3)$$

Slike 4.29 i 4.30 prikazuju za utvrđeni model H_D odzivnu površinu i izokvante za zavarivanje praškom punjenom žicom bazičnog karaktera.

4. Rezultati, analiza i rasprava

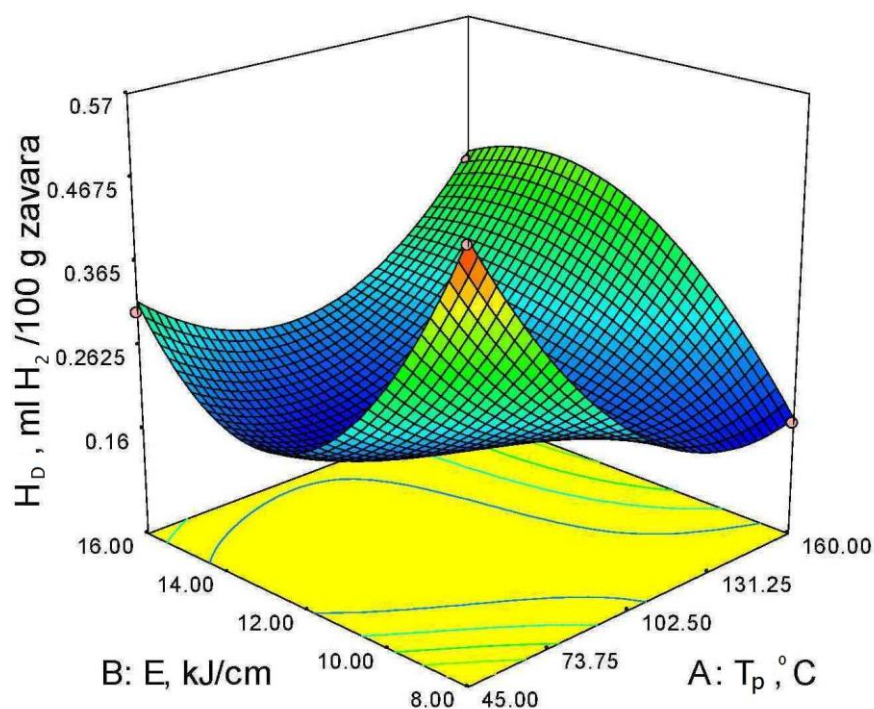
Design-Expert® Software

H_D , ml H_2 /100 g zavara



X1 = A: T_p , °C

X2 = B: E, kJ/cm

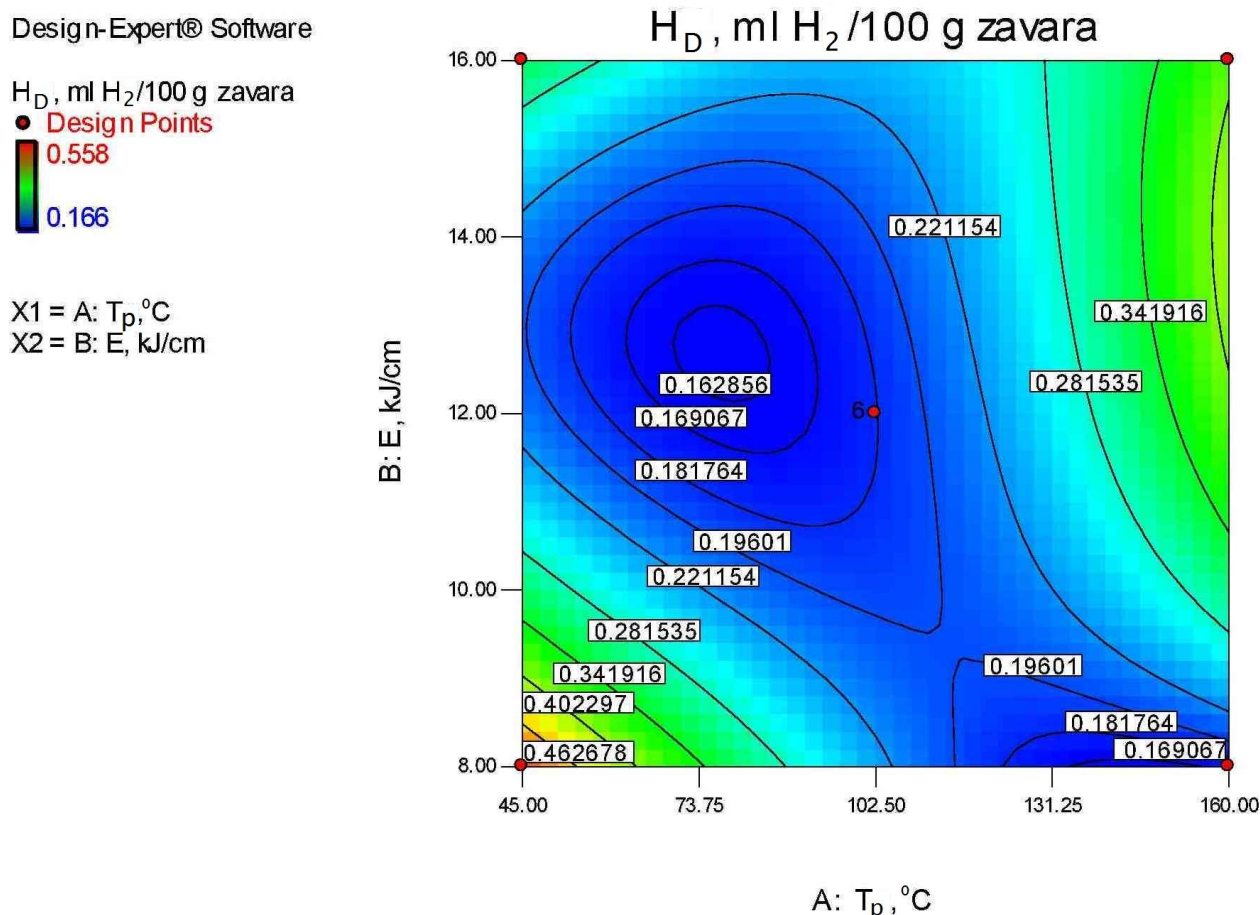


Slika 4.30 Prikaz odzivne površine za H_D za bazičnu žicu A kod zavarivanja praškom punjenom žicom

Prema odzivnoj površini na slici 4.30 najveće se koncentracije difundiranog vodika očekuju kod najnižeg unosa topline i najniže temperature predgrijavanja. Ali s obzirom da se ovdje radi o rubnim uvjetima koji su ionako nestabilni, pravilnije bi se bilo orijentirati prema centru plana pokusa koji ukazuje na prilično smireno stanje i vrlo nizak sadržaj vodika.

Slika 4.31 prikazuje izokvante za sadržaj difundiranog vodika za bazičnu žicu A.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.31 Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za bazičnu žicu A

Prema prikazanom modelu za ispitana stanja pokusa, nakon provođenja optimizacije uz uvjet smanjenja količine difundiranog vodika preporuka bi bila provođenje predgrijavanja oko 100°C i unosi topline od 8 do 16 kJ/cm. Također je potrebno naglasiti da su skoro sve izmjerene vrijednosti vodika u dopuštenom području, ali ispitivanje je provedeno s velikom težnjom prema maksimalnom smanjenju količine vodika jer za visokočvrsti čelik i najmanje količine mogu biti pogubne, pogotovo zbog nepoznavanja šarže čelika koja također može u sebi sadržavati neravnomjerno raspoređen vodik, što su ukazala neka istraživanja [54].

4. Rezultati, analiza i rasprava

Kritično Implant naprezanje R_{IK}

Rezultati provedenog ispitivanja za iznos kritičnog Implant naprezanja upućuju na to da se radilo sa žicom koja po definiciji i u stvarnosti sadrži vrlo malu količinu vodika, te da kemijski sastav žice ukazuje na dobro odvodičavanje materijala.

Prema brojnim literaturnim izvorima bazična žica garantira bolja mehanička svojstva i uglavnom se primjenjuje za izradu zahtjevnijih konstrukcija, tako da su rezultati kritičnog Implant naprezanja u ispitivanim uvjetima ujednačeni, eventualne razlike bi se dobile s većim opsegom ispitivanja i s većom mjernom skalom, ali rezultati dobiveni ovim istraživanjem s bazičnom žicom zadovoljavaju uvjet da je iznos $R_{IK} > R_{p0,2}$ što ukazuje na otpornost zavarenog spoja na pojavu hladnih pukotina, tablica 4.6. R_{IK} je iznos maksimalnog opterećenja pri kojem u danim uvjetima ispitivanja na Implant testu nije došlo do loma Implant epruvete.

Matematički model za ovo stanje nije utvrđen iz razloga što su odstupanja između ispitanih stanja vrlo mala. Zaključak je da bi se eventualno sofisticiranijom metodologijom i konceptom mogla utvrditi zakonitost koja na ovaj način nije utvrđena. Ovako predloženi rezultati mogu upućivati na dobru otpornost materijala prema pojavi hladnih pukotina i na činjenicu da se osnovni materijal i dodatni materijal mogu primjenjivati u „oštrijim“ uvjetima rada poput rada na niskim temperaturama ili u slučaju višeslojnog zavarivanja debljih konstrukcijskih segmenata.

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.7.3 Matematički modeli za rutilnu žicu B

Sadržaj difundiranog vodika H_D

Analizom ANOVA dana je jednačica sa sljedećim signifikantnim članovima: A, A^2 i B^2 .

Vrijednost F iznosi 23,53 čime se implicira na to da je model značajan i da je samo 0,01% mogućnosti za nesignifikantnost modela uslijed greške ili šuma.

Vrijednost „Prob > F“ koja je manja od 0,05 implicira na to da su značajni faktori A (0,0242), A^2 (0,0292) i B^2 (< 0,0001).

Vrijednost „Adeq precision“ definira odnos između šuma i signala i ona je zadovoljavajuća ukoliko iznosi više od 4. U ovom slučaju iznosi 12.576 čime upućuje na to da je signal odgovarajući.

Vrijednost predviđenog R^2 iznosi 0,5970, dok prilagođenog R^2 iznosi 0,8739. Razlika je 0,27. Referentan iznos koji bi upućivao na dobro podudaranje podataka i modela je 0,2, a vrijednost od 0,27 je u ovom slučaju zanemariva, stoga se može ocijeniti kako je podudaranje podataka i modela dobro.

Dijagnostikom modela je utvrđeno kako se svi podaci nalaze unutar kritičnih vrijednosti ispitivanja.

Konačni izraz za H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom rutilnog tipa proizvođača B:

$$H_D = 6,18458 - 5,09862 \cdot 10^{-3} \cdot T_p - 0,61113 \cdot E + 3,46125 \cdot 10^{-5} \cdot T_p^2 + 0,024621 \cdot E^2 \quad (4.4)$$

Grafički prikaz odzivne površine H_D dan je na slici 4.31, dok slika 4.32 prikazuje konturni prikaz izokvanti za sadržaj difundiranog vodika.

4. Rezultati, analiza i rasprava

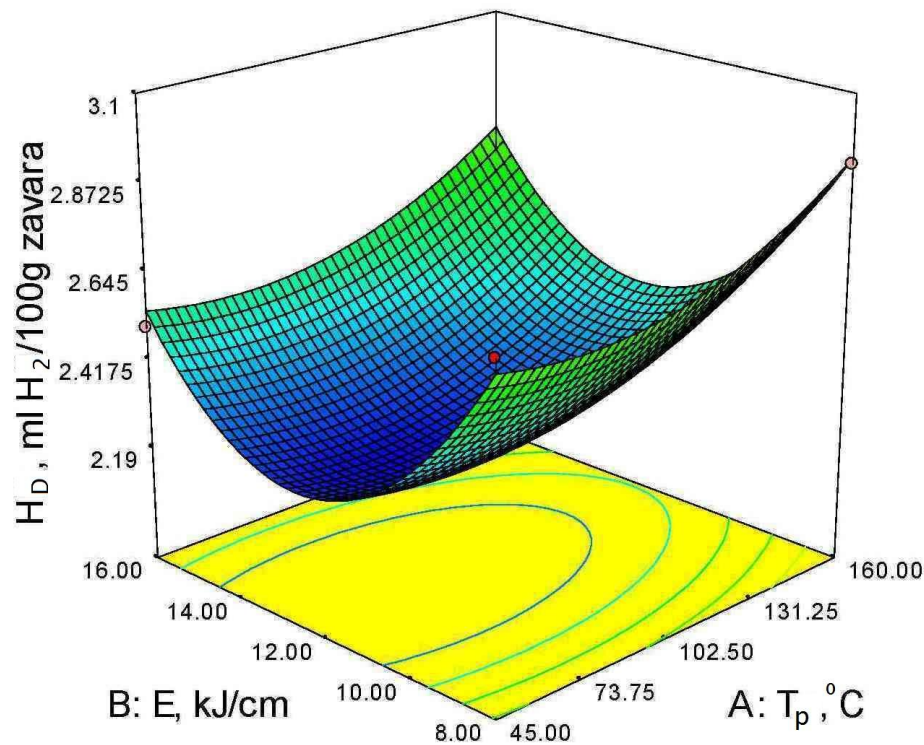
Design-Expert® Software

H_D , ml H_2 /100g zavora



X1 = A: T_p , °C

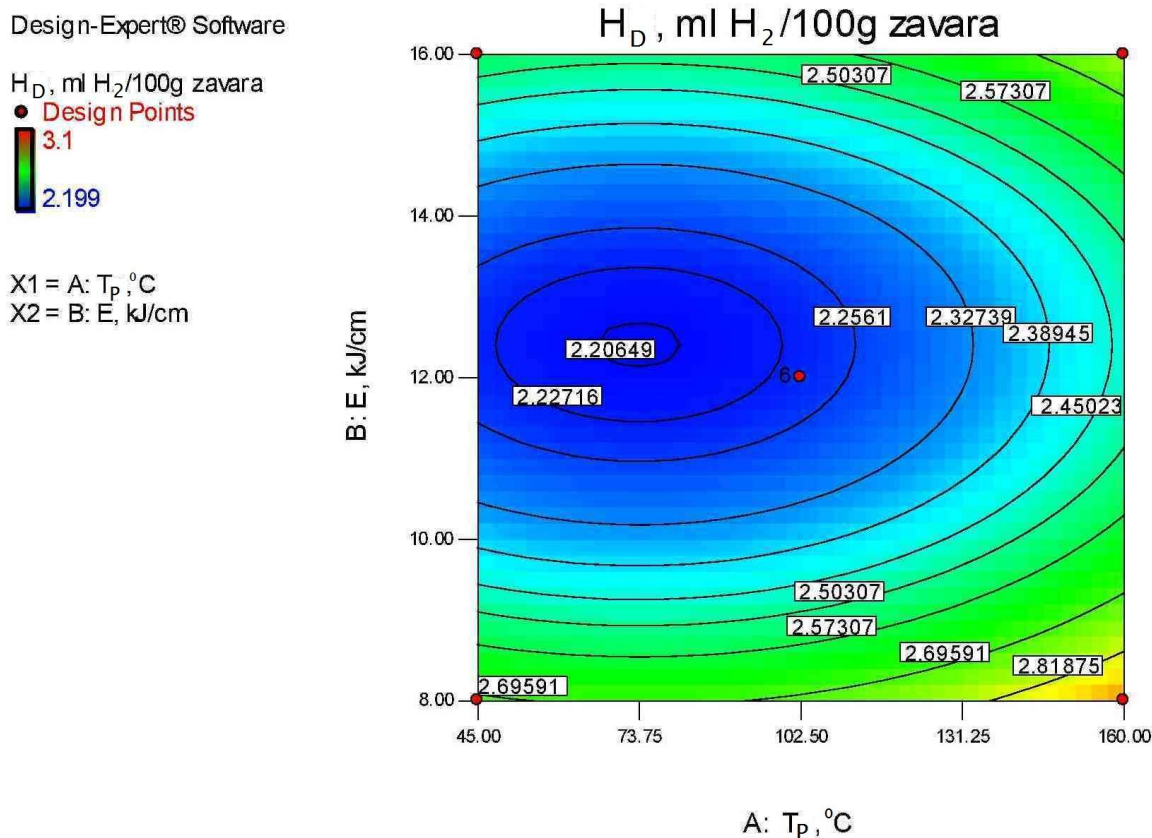
X2 = B: E, kJ/cm



Slika 4.32 Odzivna površina H_D za rutilnu žicu B

Prema slici 4.32 uočljivo je kako se najveća količina difundiranog vodika utvrđuje na rubnim uvjetima, tj. kako je stabilnost procesa vrlo značajna u samom centru i kako su na tom području utvrđene najmanje količine difundiranog vodika. Tako je kod uzorka koji su ispitani na kritično implant naprezanje pri uvjetima $T_p = 45$ °C i $E = 16$ kJ/cm (M9) uočena hladna pukotina, kao i kod uzorka koji je zavarivan na $T_p = 20$ °C i $E = 12$ kJ/cm (M1). Hladna pukotina proteže se kroz zonu utjecaja topline do metala zavora. Ovi rezultati potvrđuju izgled odzivne površine prikazane na slici 4.32 na kojoj je i zabilježena najveća količina difundiranog vodika pri najmanjim temperaturama predgrijavanja. Literatura [69] potvrđuje mogućnost pojave pukotina ukoliko se ne provodi predgrijavanje na temperaturama iznad 50 °C.

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.33 Prikaz izokvanti sadržaja difundiranog vodika za rutilnu žicu B

Kritično Implant naprezanje R_{IK}

Kod provedene redukcije modela utvrđeno je kako je signifikantan član B (0,0239), međutim kao signifikantnim bi se ocijenilo i međudjelovanje AB (0,0530).

ANOVA za reducirani kvadratni model pokazuje vrijednost od 4,11 što upućuje na to kako je model signifikantan uz 3,85% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

Vrijednost „Prob > F“ manja je od 0,0500 čime se upućuje na signifikantne članove modela.

Vrijednost „Adeq precision“ definira odnos signala i šuma i iznosi 7,622 što je više od 4 i upućuje na to da postoji odgovarajući signal.

Dijagnostika modela ne ukazuje na preveliko odstupanje rezultata izvan kritičnih vrijednosti.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Konačni izraz za R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom rutilnog karaktera glasi:

$$R_{IK} = 630,93664 - 1,77887 * T_p - 8,50624 * E + 0,15985 * T_p * E \quad (4.5)$$

Na slikama 4.34 i 4.35 dan je grafički prikaz odzivne površine i prikaz izokvanti za kritično Implant naprezanje.

Design-Expert® Software

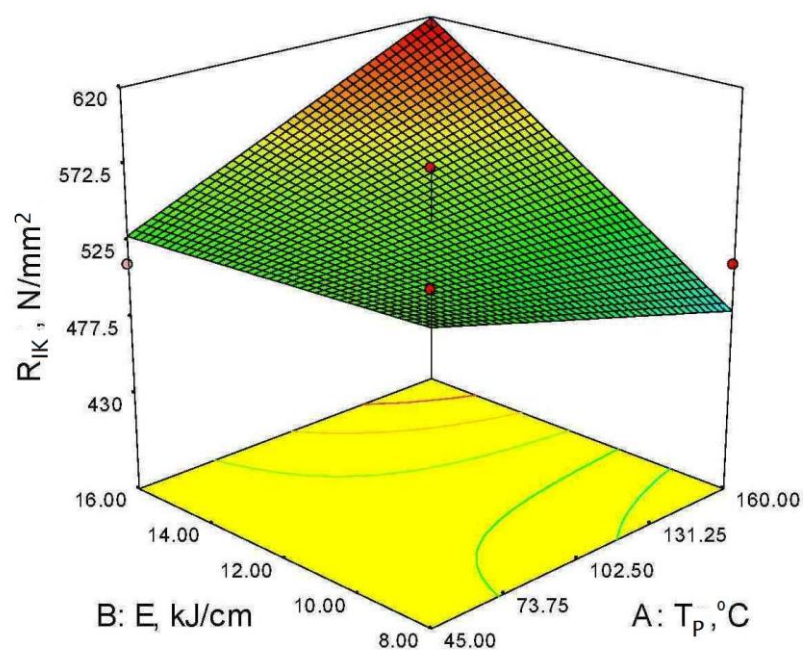
R_{IK} , N/mm²

609.57

438.29

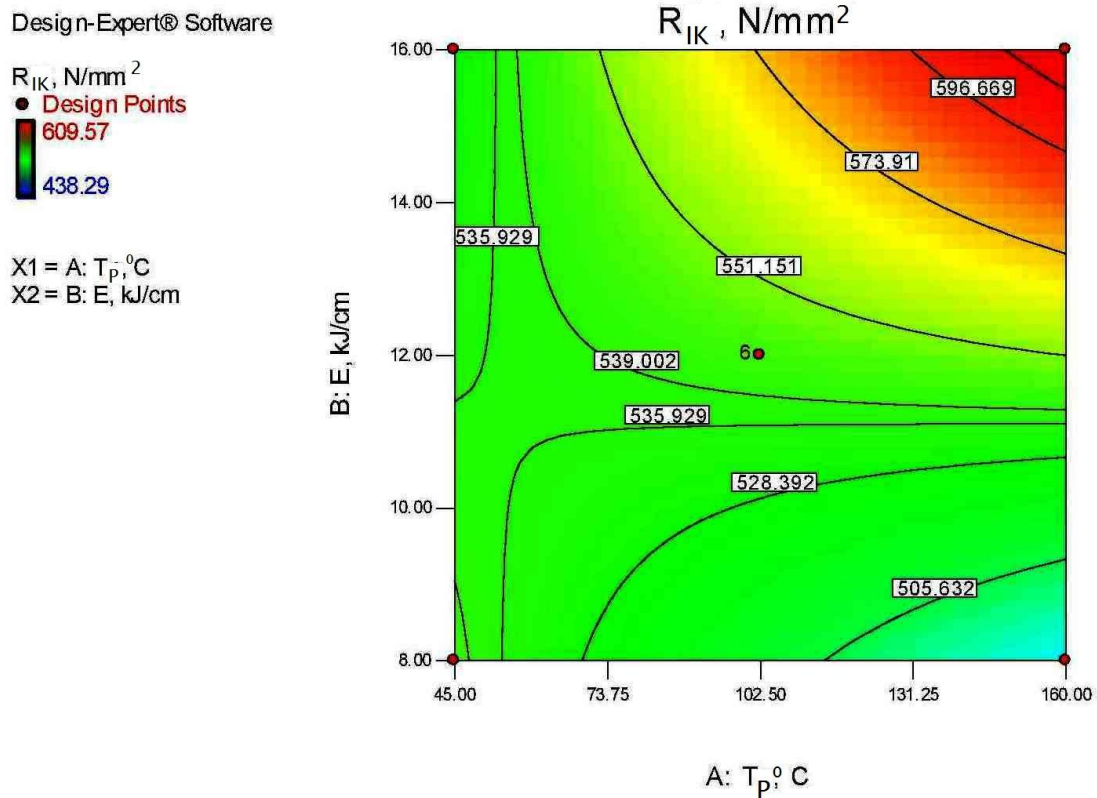
X1 = A: T_p , °C

X2 = B: E, kJ/cm



Slika 4.34 Prikaz odzivne površine za R_{IK} za rutilnu žicu B

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.35 Prikaz izokvanti za R_{IK} za rutilnu žicu B

Slike 4.36 i 4.37 prikazuju kako je maksimalno kritično implant naprezanje najveće kod najvećeg unosa topline i kod najveće temperature predgrijavanja. Slijedi provedba jedne optimizacije prema sljedećim kriterijima:

Optimizacija H_D i R_{IK} prema kriterijima minimalnog H_D i maksimalnog R_{IK}

4. Rezultati, analiza i rasprava

Design-Expert® Software

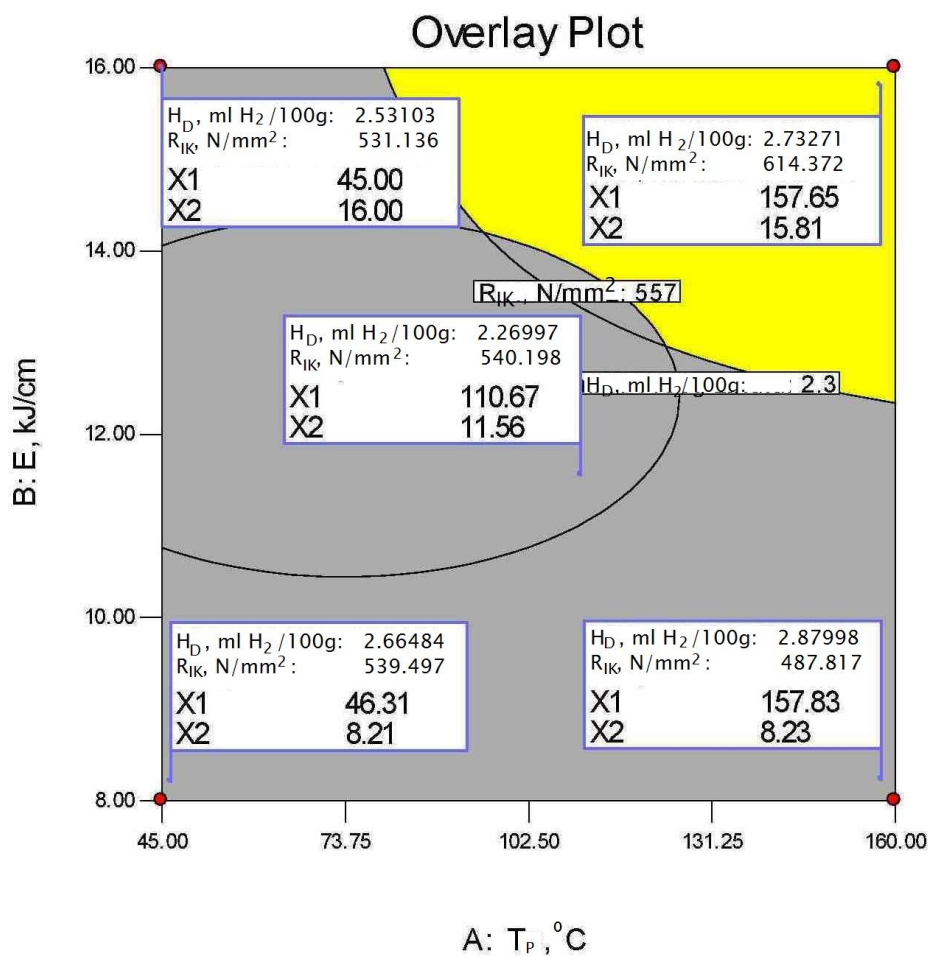
Overlay Plot

H_D , ml H_2 /100g zavara
 R_{IK} , N/mm²

● Design Points

X1 = A: T_p , °C

X2 = B: E, kJ/cm



Slika 4.36 Optimizacija H_D za $H_D = 2,3 - 2,9$ ml H_2 /100g zavara i $R_{IK} = 557$ N/mm²

Prema kriteriju optimizacije s ciljem utvrđivanja najmanje količine H_D u ovisnosti o provedenim stanjima pokusa predočeno je na slici 4.34 kako je više vodika izmjereno pri manjim unosima topline i pri manjim temperaturama predgrijavanja. Pojava hladnih pukotina na uzorcima upućuje na interakciju količine vodika i stanja Implant naprezanja.

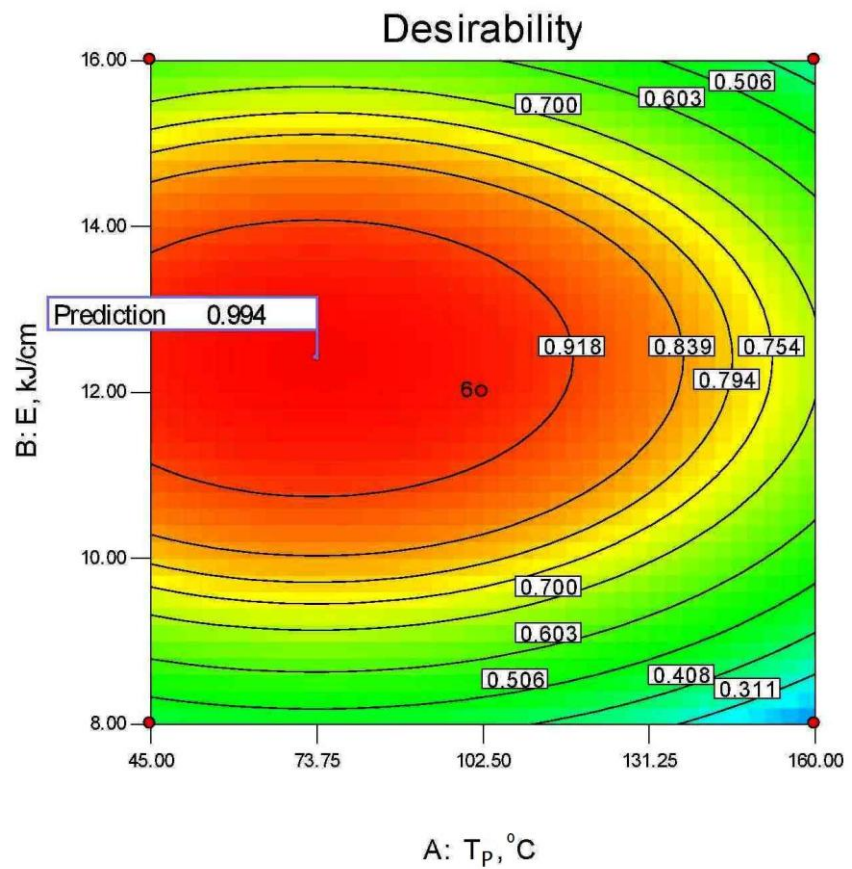
4. Rezultati, analiza i rasprava

Na slici 4.37 prikazuje se optimizacija prema maksimalnom kritičnom Implant naprezanju R_{IK} .

Design-Expert® Software

Desirability
● Design Points
1
0

X1 = A: $T_p, ^\circ\text{C}$
X2 = B: E, kJ/cm



Slika 4.37 Optimizacija prema kriteriju minimalne količine H_D

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.8 Metalografska analiza

4.8.1 Analiza uzoraka na SEM uređaju

Metalografsko ispitivanje uključivalo je analizu uzoraka na skenirajućem elektronskom mikroskopu i na svjetlosnom mikroskopu s ciljem utvrđivanja mikrostrukture i određivanja uključaka, nepravilnosti i utvrđivanja točkastog kemijskog sastava uključaka.

Analiza mikrostrukture provodila se na Implant uzorcima kod kojih je bilo zabilježeno najveće kritično Implant naprezanje.

Uzorci su izrezani iz ploča mehaničkom obradom odvajanja čestica kako se dodatnim unosom topline ne bi narušila struktura materijala. Nakon izrezanih uzoraka na dimenzije 40x20x10 mm provedeno je brušenje brusnim papirom oznake P800. Zatim je slijedilo poliranje dijamantnim pastama MetaDi II u dvije faze:

1. 3 μm i
2. 1 μm .

Poliranje se izvodilo na podlogama za poliranje OP-CHEM $\varnothing$ 200 mm. Na SEM (Scanning Electron Microscope) uređaju, slika 4.36, u Laboratoriju za materijalografiju, na Katedri za materijale i tribologiju, analizirana je struktura pripremljenih uzoraka u nenagriženom stanju.



Slika 4.38 SEM uređaj u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje [75]

4. Rezultati, analiza i rasprava

Pretražni elektronski mikroskop služio je za provođenje metalografske analize uzoraka u tri faze [15]:

1. Pronalaženje uključaka, te EDS analiza (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) u svrhu utvrđivanja kemijskog sastava uključaka,
2. Snimanje mikrostrukture uzoraka u nagriženom stanju,
3. Utvrđivanje postojanja pukotina i mikropukotina uzrokovanih mehanizmima djelovanja vodika.

Faze ispitivanja provedene su na različitim povećanjima s ciljem detaljnije analize nepravilnosti materijala u zonama zavarenog spoja.

Navedena ispitivanja provedena su na skenirajućem mikroskopu TESCAN VEGA 5136 MM koji je opremljen s Oxford EDS detektorom.

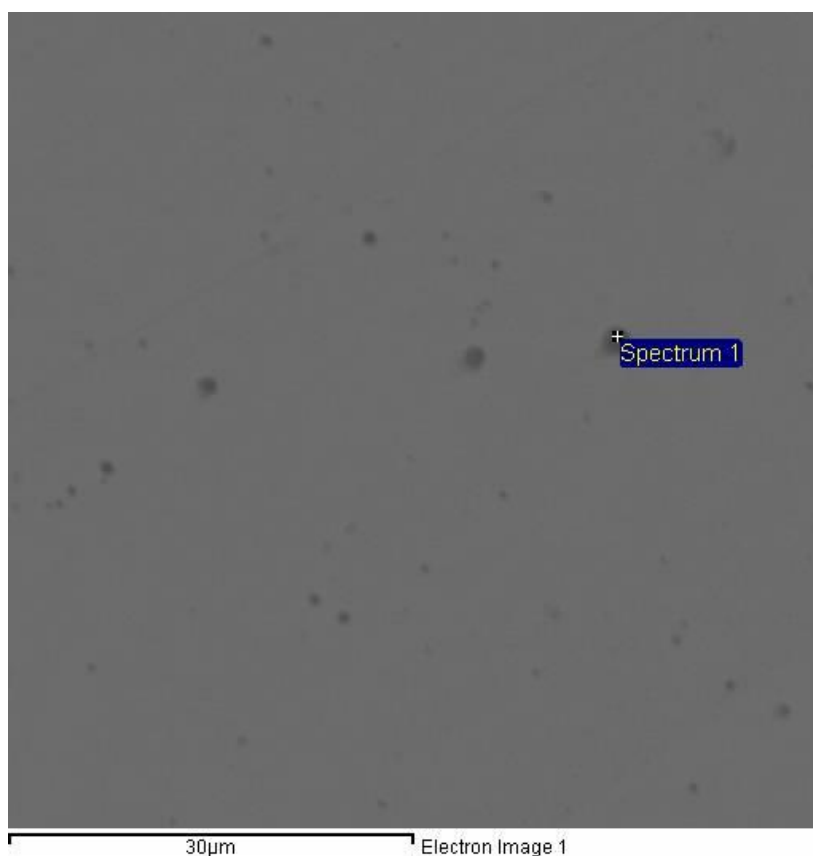
Korištena tehnika za dobivanje slika mikrostrukture ispitanih uzoraka bila je pomoću raspršenih elektrona (BSE – Back Scatter Electron).

Uz pomoć EDS detektora utvrđeno je postojanje globularnih i izduženih uključaka. Pri mikroanalizi kemijskog sastava uključaka koristila se točkasta analiza.

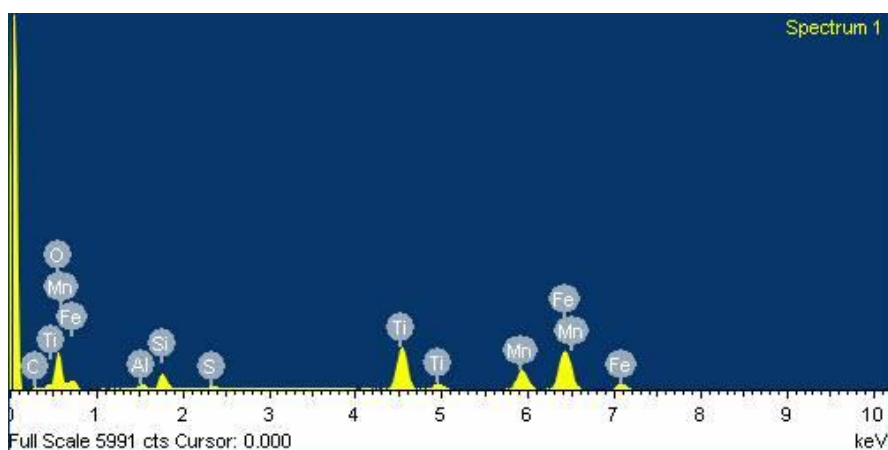
Slijede karakteristične slike kao rezultat analize površine uzoraka na SEM-u složene prema grupaciji materijala. Detaljnom analizom metala zavora, zone utjecaja topline, područja linije staljivanja i dijela osnovnog materijala nisu uočene prevelike razlike među uzorcima analiziranih prema stanjima pokusa.

Slike 4.37 – 4.51 prikazuju karakterističan izgled uzoraka u poliranom stanju, analizirane na SEM uređaju, s ciljem utvrđivanja postojanja uključaka. Utvrđivanje broja i količine uključaka u zonama zavarenog spoja može biti dobar indikator na postojanje zamki za vodik. Naime, literatura [15, 31, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52] nalaže kako zamke za vodik mogu djelovati na način da „zarobe“ vodik i da mogu biti mjesta nagomilavanja atomarnog vodika koji se veže u molekulu vodika i koji može zbog povećanja tlaka razorno djelovati na materijal.

4. Rezultati, analiza i rasprava



a) Pozicija Spectrum1 na uzoru R1



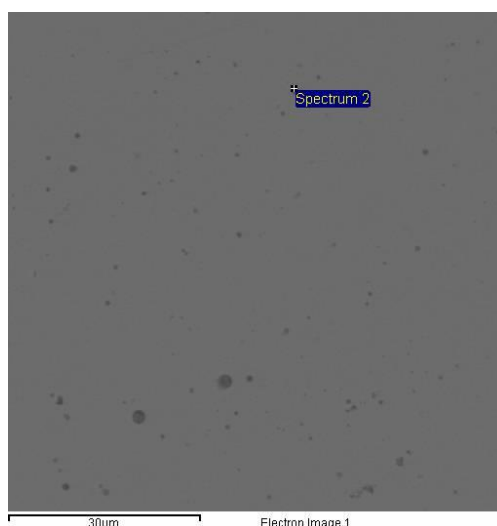
b) Dobiveni spektar elemenata pozicije Spectrum1 na uzorku R1

Slika 4.39 Rezultati EDS analize u zoni metala zavara na uzorku R1 (Rutilna A žica)

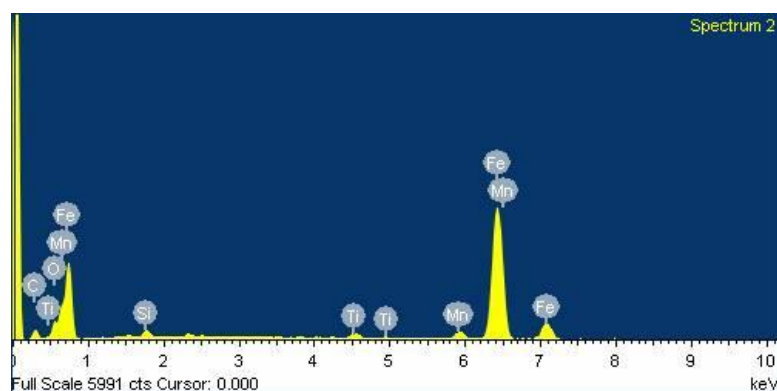
Slika 4.39 pokazuje brojne uključke koji se zbog svojih dimenzija (promjera od 0,8 – 1,3 μm) ne moraju smatrati greškama kao posljedica zavarivanja, to su nepravilnosti i nehomogenosti mikrostrukture koja vodiku određuju put difuzije. Kao što je vidljivo iz spektra kemijskih

4. Rezultati, analiza i rasprava

elemenata, ovaj bi se uključak mogao okarakterizirati kao aluminijev silikat jer ima više silicija i aluminijskog od sumpora. Vrlo izraženi kemijski elementi Mn, Fe, Ti i C dio su osnovnog materijala, na što upućuje provedena kemijska analiza osnovnog materijala, tablica 3.5a. S obzirom da EDS detektor ima mogućnost mjerenja kemijskog sastava po dubini uzorka, tako je moguće da je s obzirom na dimenziju uzorka EDS detektor „probio“ uzorak i izmjerio u većem omjeru kemijske elemente koji su sastavni dio osnovnog materijala. U tom slučaju nizak udio Si, kao na slici 4.40b ne isključuje mogućnost da je na slici prikazan uključak na bazi Si. Taj se podatak o tehnici rada EDS detektora pri svakoj točki mjerenja točkastom analizom mora uzeti u obzir, jer se uslijed osjetljivosti mjernog uređaja, a manje veličine analiziranog uključka može zahvatiti i osnovni materijal. Slika 4.40 prikazuje rezultate EDS analize zone utjecaja topline na uzorku R1.



a) Pozicija Spectrum2 u zoni utjecaja topline na uzorku R1



b) Dobiveni spektar elemenata pozicije Spectrum2 na uzorku R1 (rutilna A žica)

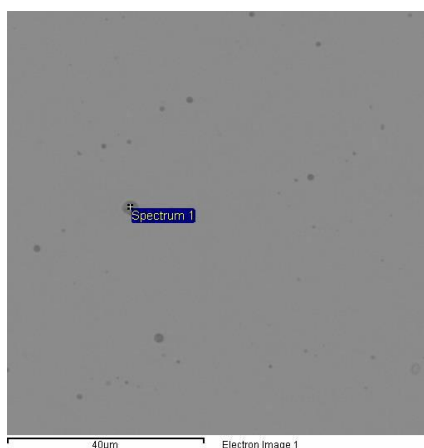
Slika 4.40 Rezultati EDS analize zone utjecaja topline na uzorku R1

4. Rezultati, analiza i rasprava

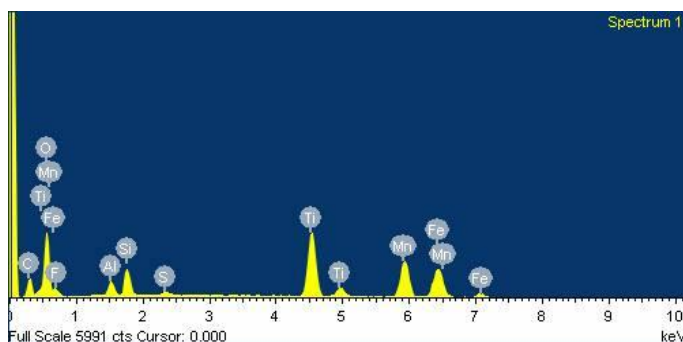
Slika 4.40 prikazuje zonu utjecaja topline u kojoj je evidentiran globularni uključak na bazi Si. Prema literaturi [31] u X80 čeliku pojavljuju se uobičajeno tri vrste uključaka na bazi :

1. Mn,
2. Al i
3. Si

Prema [31] uzorci koji su pokazali više uključaka na bazi Mn i Al pokazuju veću sklonost nastanku hladnih pukotina. Uzorci s uključcima na bazi Si su otporniji na pojavu pukotina. Pri analizi uključaka u zonama zavara na materijalu API 5L X80, kemijskog sastava prema tablici 3.5a, uočeni su MnS uključci globularnog oblika. MnS uključci, prema [33], imaju oko sebe mikropraznine, to su mjesta koja mogu biti potencijalni „džepovi“ vodika. Slika 4.41 prikazuje rezultat EDS analize metala zavara uzorka R4.



a) Pozicija Spectrum1 u metalu zavara uzorka R4



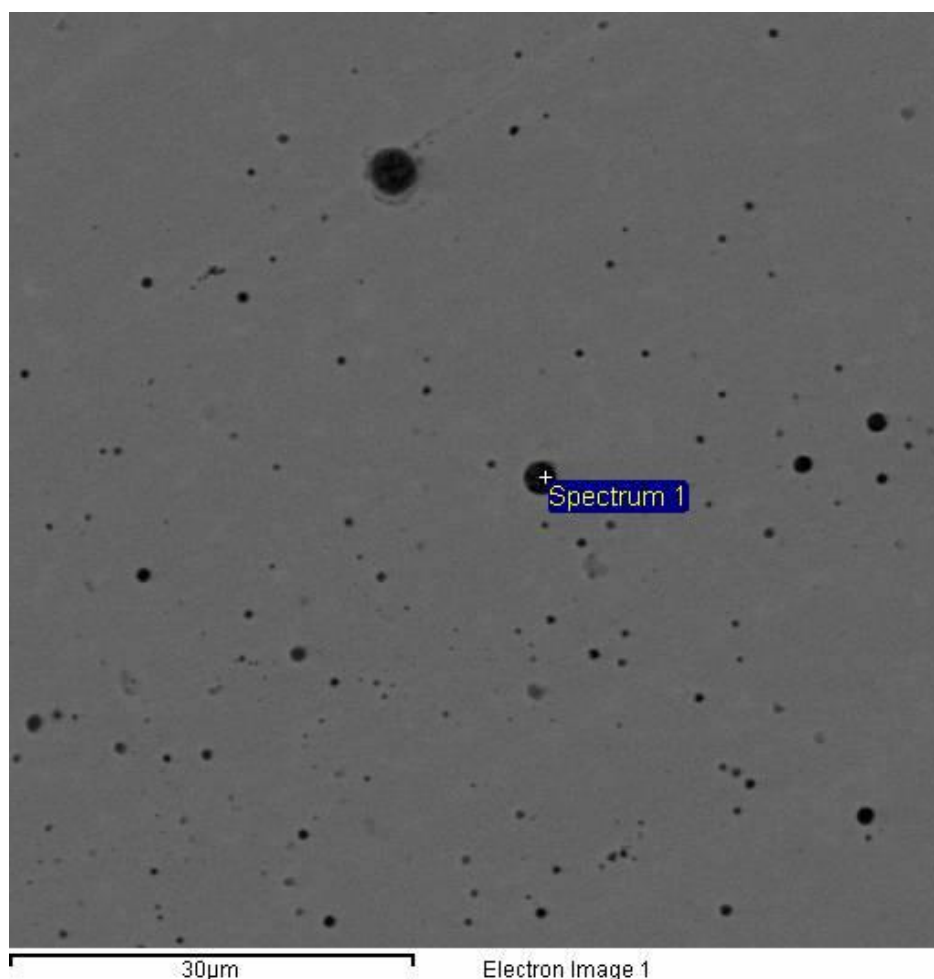
b) Dobiveni spektar elemenata pozicije S1 u metalu zavara na uzorku R4

Slika 4.41 Rezultat EDS analize metala zavara uzorka R4

4. Rezultati, analiza i rasprava

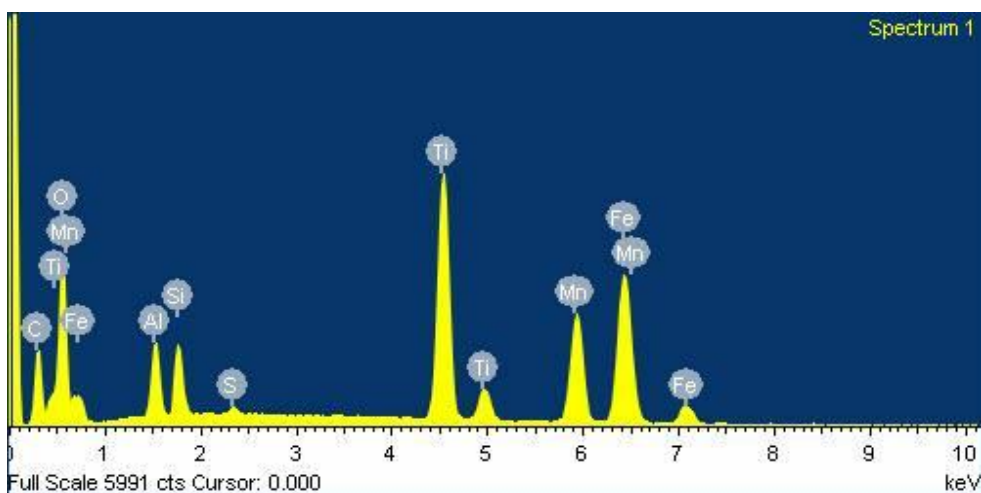
I u metalu zavara na uzorku R4 uočeni su kemijski elementi Mn i S koji bi mogli tvoriti tvoriti MnS uključak. Iako je MnS uključak, prema energiji vezanja vodika za zamku, karakteristična reverzibilna zamka. Za uključke je u njihovoj blizini karakteristična velika deformacija rešetke. Na taj se način mogu pojaviti intersticijska mjesta između metala i uključka, i ukoliko dođe do ulaska vodika u materijal, na tim mjestima postoji opasnost od nagomilavanja vodika i stvaranja uvjeta za propagaciju pukotine. Ali uočen je i visoki sadžaj Ti, koji može tvoriti precipitat. Obično nastaju kod hlađenja na zraku [31] kao što je bio slučaj s ovim uzorkom. Kod većih udjela precipitata u materijalu, ne bi se trebale očekivati pukotine.

Prema provedenim mjerenjima, slika 4.42 prikazuje uzorak kod kojeg je glicerinskom metodom mjerenja, pri parametrima od 100 °C predgrijavanja i unosom topline od 6,63 kJ/cm izmjereno najviše vodika (1,140 ml H₂ / 100 g zavara).



a) Pozicija Spectrum1 u metalu zavara uzorka R10

4. Rezultati, analiza i rasprava



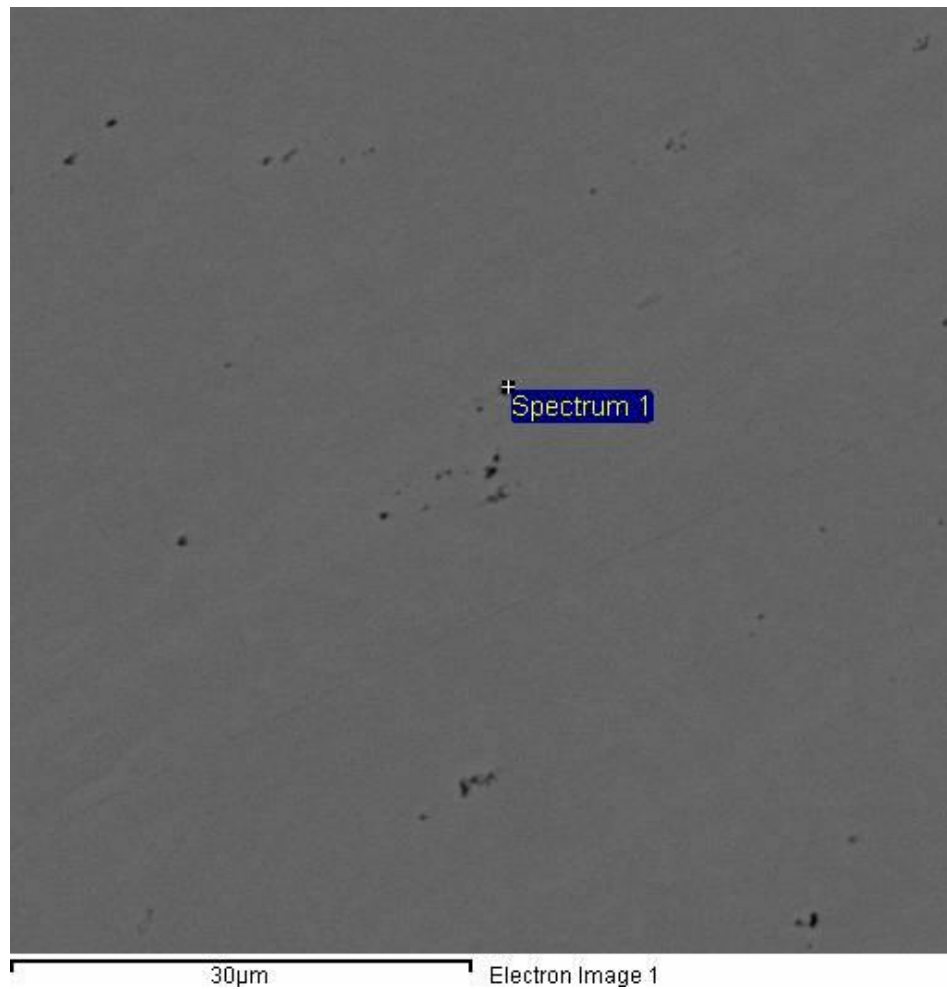
b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u metalu zavara na uzorku R10

Slika 4.42 Rezultat EDS analize metala zavara uzorka R10

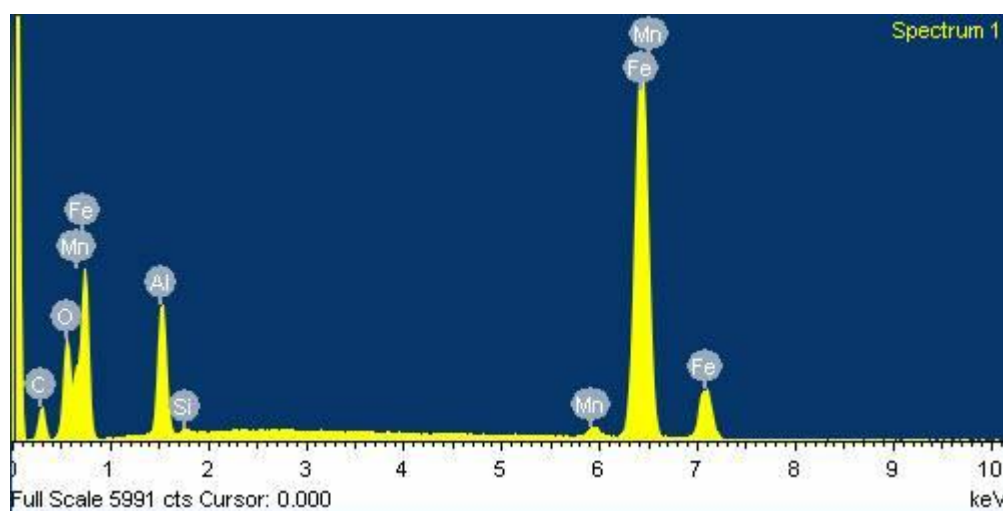
Slika 4.42 prikazuje strukturu koja ima mnogo više nepravilnosti od prikazanih struktura na uzorcima R1 i R4. Time se opravdava i veća količina vodika izmjerena pri spomenutim uvjetima zavarivanja. Naime, s obzirom na mnogobrojne nehomogenosti, put difuzije vodika iz materijala bio je duži i nije došlo do značajnijeg odvođivanja uzorka u onom vrlo kratkom vremenskom periodu nakon zavarivanja i prije uranjanja u pothlađeni alkohol, jer je vodik preprekama ostao zadržan u materijalu. Prema izmjerenim vrijednostima takvi bi se uvjeti rada trebali izbjegavati zato jer više vodika može dovesti do raznih nepovoljnih vodikom izazvanih oštećenja. Kao što literatura navodi, za visokočvrste čelike dovoljne su vrlo male količine vodika, od svega 1 ml H₂ / 100 g zavara. Ovime se potvrđuje pretpostavka kako količina vodika u materijalu uvelike ovisi o uvjetima zavarivanja.

Slika 4.43 prikazuje također uzorak pod oznakom R10, ali u ovom slučaju područje prikaza je zona utjecaja topline.

4. Rezultati, analiza i rasprava



a) Pozicija Spectrum1 u zoni utjecaja topline uzorka R10



b) Dobiveni spektar analize pozicije S1 u zoni utjecaja topline na uzorku R10

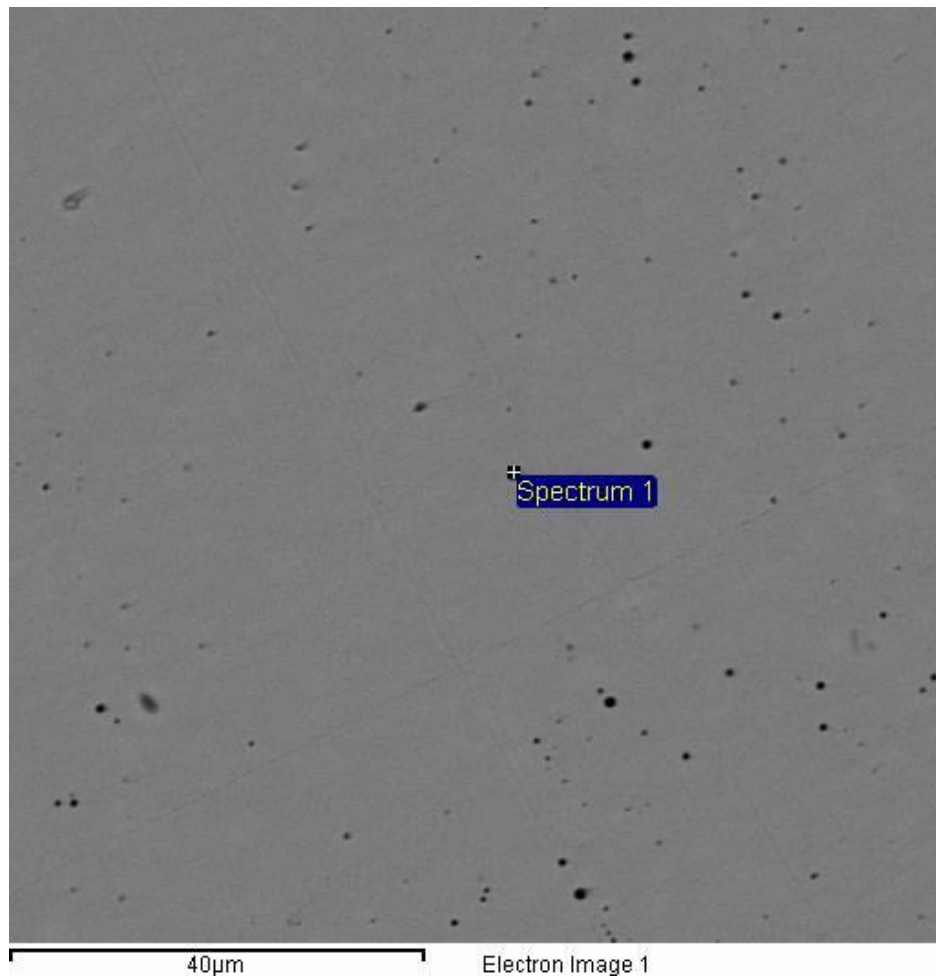
Slika 4.43 Rezultati EDS analize zone utjecaja topline uzorka R10

4. Rezultati, analiza i rasprava

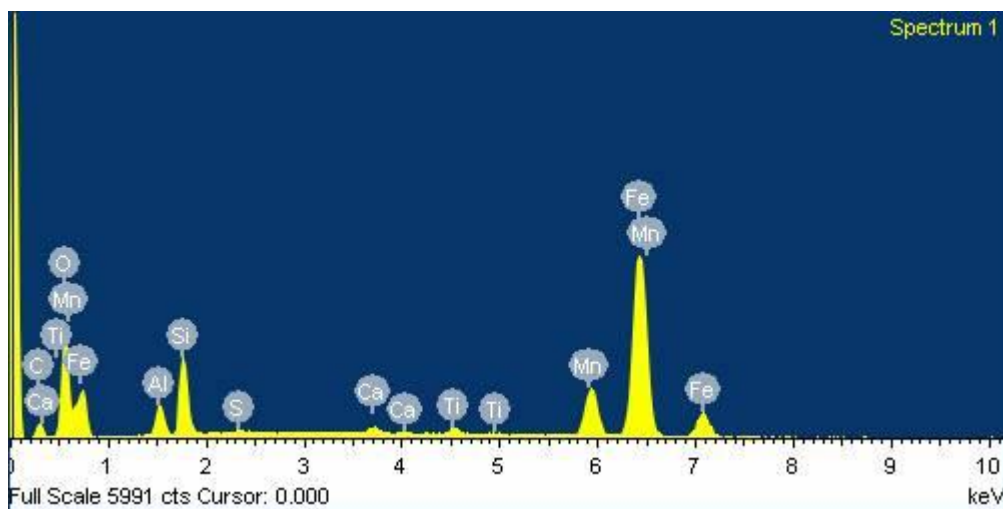
Prvo što je uočljivo na slici 4.43 je da zona utjecaja topline nije zasićena globularnim uključcima i kako su vidljive nepravilnosti znatno manje. To potvrđuje činjenicu kako su visokočvrsti čelici u pravilu otporni na oštećenja izazvana vodikom, i kako je s niskim ekvivalentom ugljika osigurana dobra zavarljivost, ali i kako se sve više pojave hladnih pukotina bilježe u području metala zavara [4]. Metal zavara predstavlja kritično područje budući da do danas još nisu razvijene smjernice točne za izbjegavanje pojave hladnih pukotina u području metala zavara [4, 53].

Slika 4.44 prikazuje uzorak B1 u zoni metala zavara s odgovarajućom kemijskom analizom. Uzorci koji nose oznaku B pripadaju uzorcima iz serije zavarenih spojeva uz korištenje žice punjene bazičnim praškom. Bazična žica ima bolja mehanička svojstva od žica punjenih rutilnim praškom, a smanjena je i sklonost pojave hladnih pukotina u zonama zavarenog spoja. Tako je potrebno napomenuti kako na uzorcima s oznakom B nisu zabilježene pukotine, niti značajne mikrostrukturne promjene. Nepravilnosti koje su uočene imaju promjer reda veličine su do 1 μ m. Mjerenja dimenzija uočenih uključaka su provedena s programskom aplikacijom ImageJ na temelju slike preuzete sa SEM uređaja.

4. Rezultati, analiza i rasprava



a) Pozicija Spectrum1 u metalu zavara uzorka B1



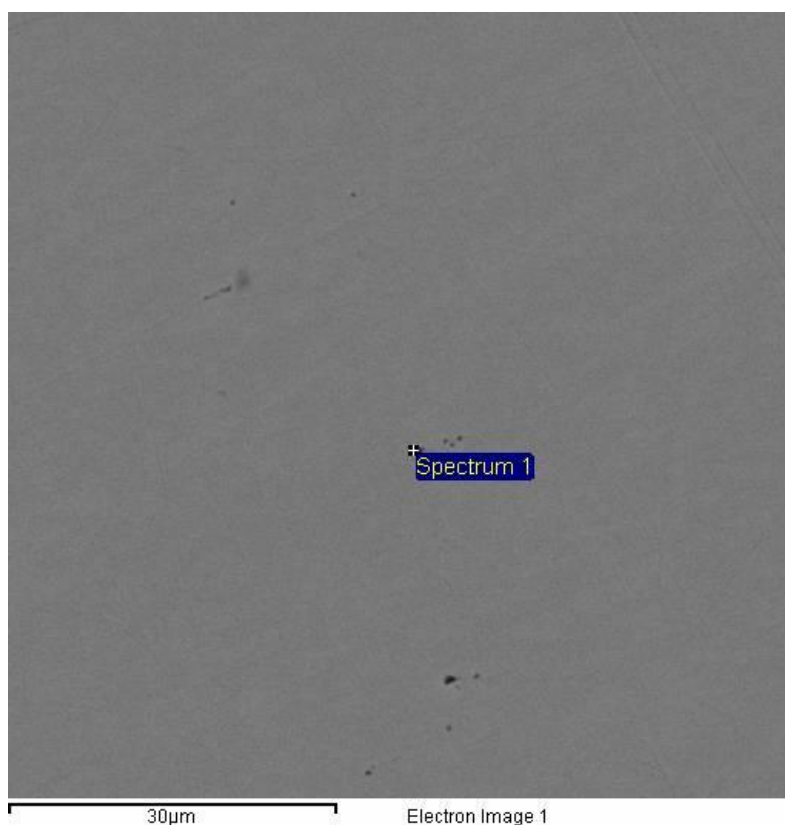
b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u metalu zavara na uzorku B1

Slika 4.44 Rezultati EDS analize u metalu zavara uzorka B1

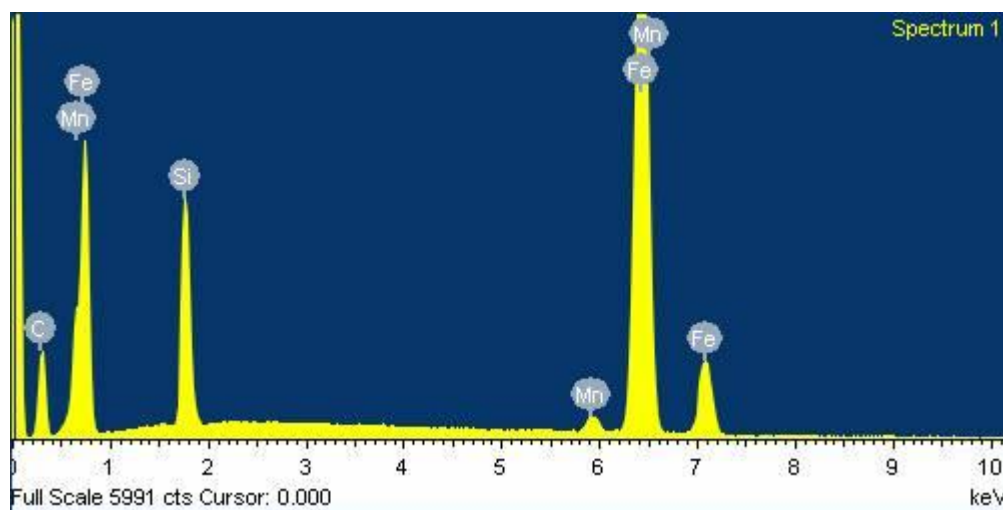
4. Rezultati, analiza i rasprava

Slika 4.44 prikazuje pojavu uključaka u zoni metala zavora, i svi elementi koji su se pojavili kao rezultat točkaste kemijske analize dio su osnovnog i dodatnog materijala. Kako se žice međusobno razlikuju prema kemijskom sastavu, tako je i za očekivati da se pojavljuju uključci koji u sebi sadrže elemente koji nisu dio osnovnog materijala. Kao primjer se može navesti kalcij (Ca), iako je ovdje prisutan u vrlo maloj relativnoj količini, porijeklo mu je poznato iz dodatnog materijala. Na slici 4.44 tipičan je primjer jednog uključka na bazi Ca-Al-O-S koji može predstavljati opasnost za stvaranje lokaliteta u kojem bi se uslijed mehanizama djelovanja vodika moglo pojaviti oštećenje u obliku pukotina. Literatura [54] navodi kako se više pukotina javlja oko globularnih uključaka nego u slučaju izduženih uključaka na bazi MnS. Međutim, u ovim uvjetima ispitivanja nisu uočene pukotine na Implant uzorcima. Ali, prema literaturnim podacima [54], u uvjetima navodičavanja nije isključena situacija pojavljivanja pukotina bez vanjskog naprezanja. Stoga je potrebno voditi računa o mediju izlaganja cijevi u eksploatacijskom vijeku i o provođenju katodne zaštite. Uvjeti u kojima bi moglo doći do pojavljivanja izvora vodika za materijal bi morali biti kontrolirani. Jer je primjerice za visokočvrsti čelik na kojem su EDS analizom uzorka uočene 4 različite vrste uključaka: MnS, Al-O, Si-O i Ca-Al-O-S utvrđena kritična količina vodika od 3,24 ppm vodika [54]. Osim uključaka, na uzorku B1 uočene su i mikropraznine u području zone utjecaja topline, što čini dodatnu opasnost od nagomilavanja vodika i stvaranja uvjeta za nastanak pukotine, slika 4.45.

4. Rezultati, analiza i rasprava



a) Pozicija Spectrum1 u zoni utjecaja topline uzorka B1



b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u zoni utjecaja topline na uzorku B1

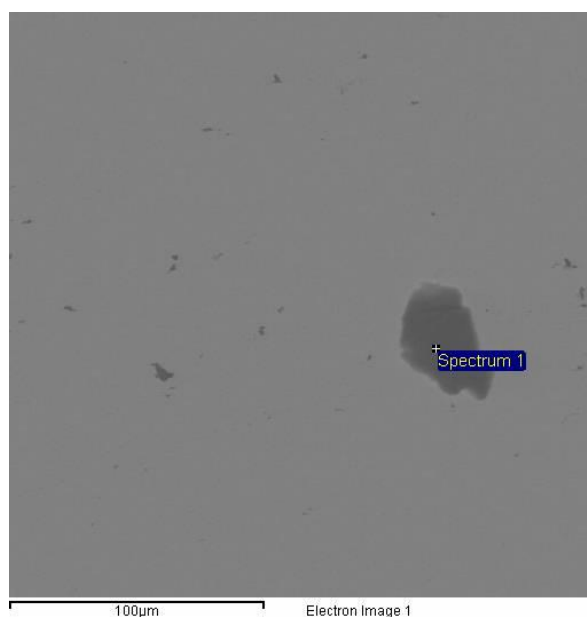
Slika 4.45 Rezultat EDS analize u zoni utjecaja topline uzorka B1

Iz slike 4.45 jasno je vidljivo kako je mikroanalizom kemijskog sastava uočeno postojanje samo elemenata koji čine osnovni materijal. Literatura [55] dokazuje kako mikropraznine

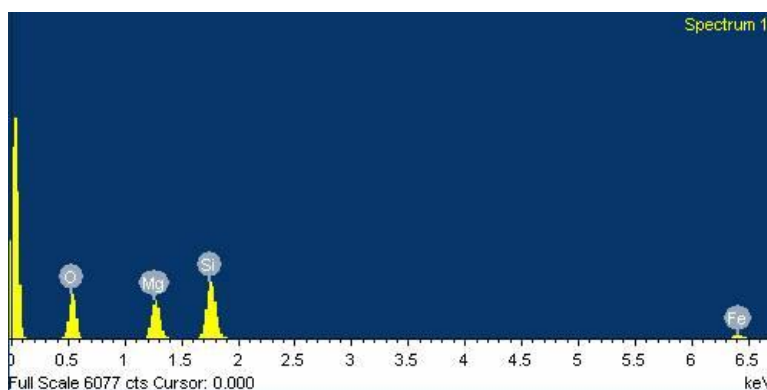
4. Rezultati, analiza i rasprava

igraju veliku ulogu u inicijaciji pukotine, pogotovo u slučaju mehanizma SCC. Dimenzije izmjerenih mikropraznina prikazanih na slici 4.45 promjera su manjih od 1 μm (utvrđeni promjer, od 0,4 do 0,9 μm izmjeren je analizom slike uz pomoć programske aplikacije *ImageJ*).

Na slici 4.46 prikazan je izgled implant uzorka u metalu zavara na uzorku B6 koji je reprezentativni uzorak ponavljanja iz centra. Na uzorku je uočen uključak izmjerene površine (1120 μm^2) čiji je kemijski sastav definiran s O, Mg i Si. Takav uključak, nepravilnog oblika može predstavljati zamku za vodik i veliku opasnost za pojavu pukotina uslijed nagomilavanja vodika i porasta tlaka u materijalu.



a) Pozicija Spectrum1 u metalu zavara uzorka B6



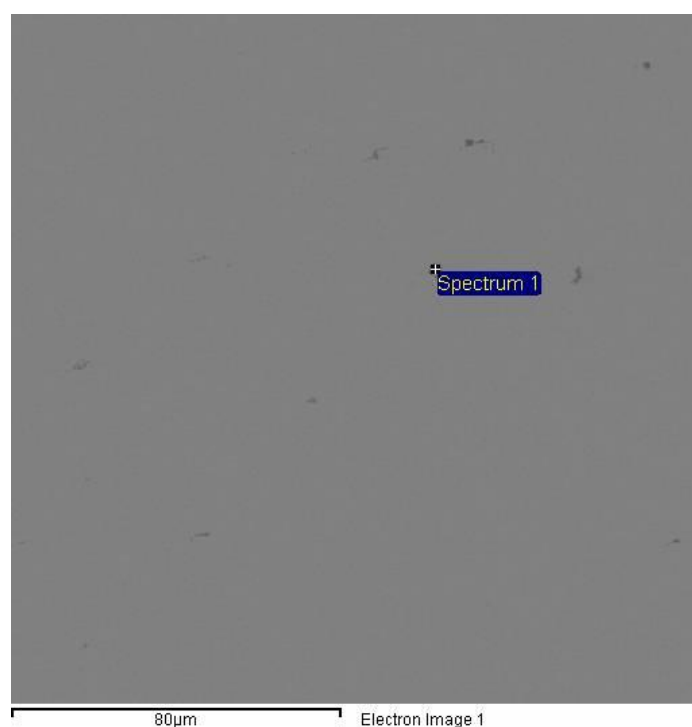
b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u metalu zavara na uzorku B6

Slika 4.46 Rezultati EDS analize u metalu zavara na uzorku B6

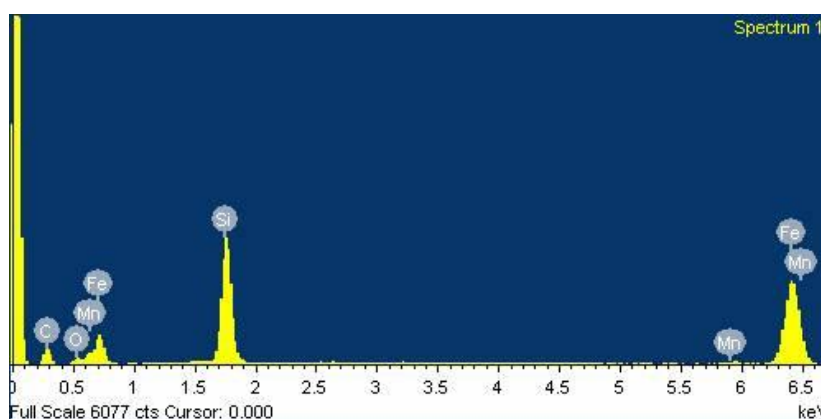
4. Rezultati, analiza i rasprava

Postojanje ovakvih uključaka na bazi Mg-Si-O omogućava stvaranje uvjeta za nagomilavanje vodika nakon čega može doći do pojave pukotina [57].

U ZUT-u uzorka B6 nađeni su uključci promjera manjih od 3 μm stoga se ti uključci ne smatraju greškama uslijed zavarivanja. Prema [57] osjetljivost čelika na oštećenja uzrokovana kao posljedica vodika ili pojava vodikove krhkosti rezultat su postojanja uključaka koji su dobra podloga za početak degradacije u kritičnim uvjetima postojanja dovoljne koncentracije vodika i naprezanja u materijalu.



a) Pozicija Spectrum1 u zoni utjecaja topline uzorka B6



b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u zoni utjecaja topline na uzorku B6

Slika 4.47 Rezultati EDS analize iz zone utjecaja topline na uzorku B6

4. Rezultati, analiza i rasprava

Na slici 4.47 provedene su analize i ostalih uključaka koji pokazuju gotovo identičan sastav kao reprezentativni uzorak. Si-O uključki obično su globularni i također opasni jer je na takvim ukljućima zabilježeno više pukotina. Pri ispitivanju materijala na Implant testu u okviru ovog rada nije zabilježen utjecaj uključaka na pojavu pukotina jer nisu uočene pukotine na seriji uzoraka zavarenih sa žicom punjenom bazičnim praškom.

Trećoj skupini uzoraka pripadaju uzorci s oznakom M. To su uzorci koji su zavareni praškom punjenom žicom rutilnog karaktera proizvođača B. Kod analize uzoraka, od koji su ovdje izabrani reprezentativni primjeri, uočeni su kemijski elementi kojih nema u osnovnom materijalu, pa se njihovo postojanje može objasniti jedino kao rezultat razlaganja kemijskih spojeva iz dodatnog materijala. A s obzirom na detektirane kemijske elemente moguće je naglasiti kako rutilni prašak proizvođača B ima viši stupanj bazičnosti. Stupanj bazičnost računa se prema sljedećem izrazu poznatom kao Tulianova jednadžba, 1978 [36,58]:

$$BI = \frac{CaO + MgO + BaO + CaF_2 + Na_2O + K_2O + 0,5 * (MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5 * (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (4.6)$$

Ako je:

$BI < 1$ – kiselo

$1 < BI < 1,2$ – neutralno

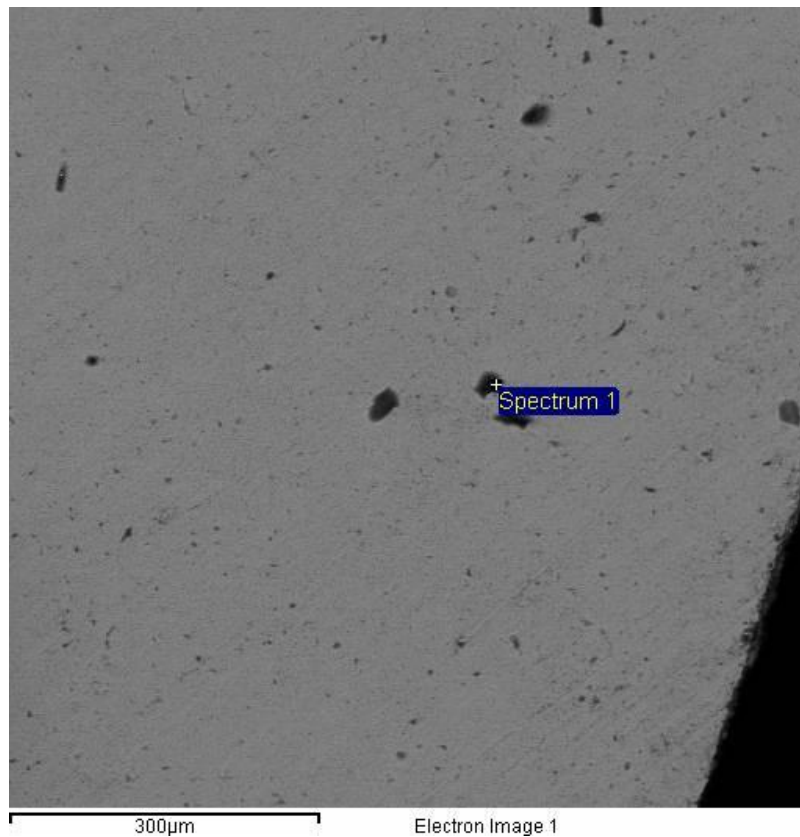
$BI > 1,2$ – bazično.

Međutim zbog raznolikosti postupaka zavarivanja i dodatnog materijala, prema [36, 60], formula za izračunavanje bazičnosti koja se primjenjuje kod izračunavanja indeksa bazičnosti praškom punjenih žica glasi:

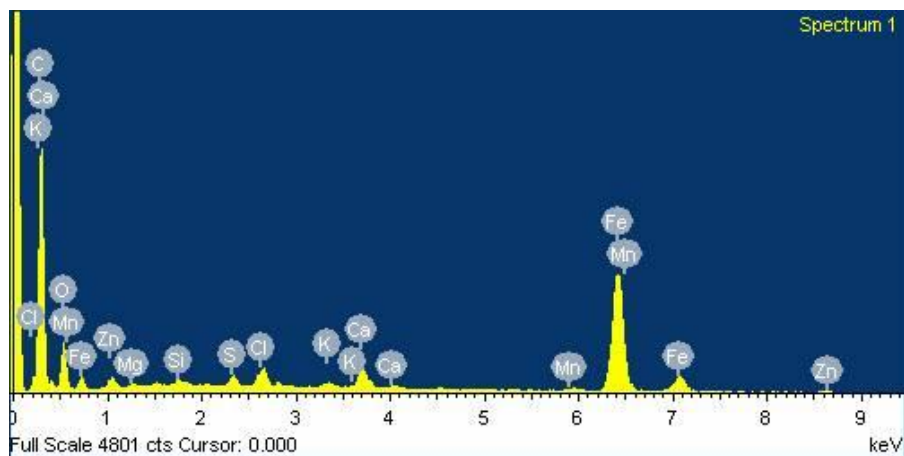
$$BI = \frac{CaF_2 + CaO + MgO + BaO + Na_2O + SrO + Na_2O + K_2O + Li_2O + 0,5 * (MnO + Fe_2O_3)}{SiO_2 + 0,5 * (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (4.7)$$

Naime, ova jednadžba za bazičnost dobivena je na temelju provedbe analize kemijskog sastava troske nakon zavarivanja. Također je kod provedbe analize korišten molarni udio umjesto masenog udjela, pa je FeO zamijenjen sa Fe₂O₃. Stupanj bazičnosti određuje se isto kao i kod podjele jednadžbe 4.7.

Na uzorcima iz skupine M uočene su pukotine na uzorcima M1, M9 i M10, te na uzorku M4 na kojem su uočeni uključki iz kojih propagiraju pukotine.



a) Pozicija Spectrum1 u metalu zavora uzorka M1

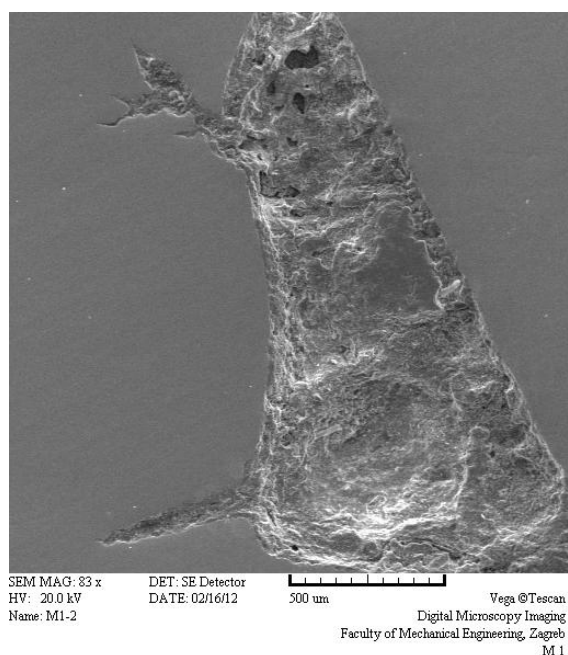


b) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 u metalu zavora na uzorku M1

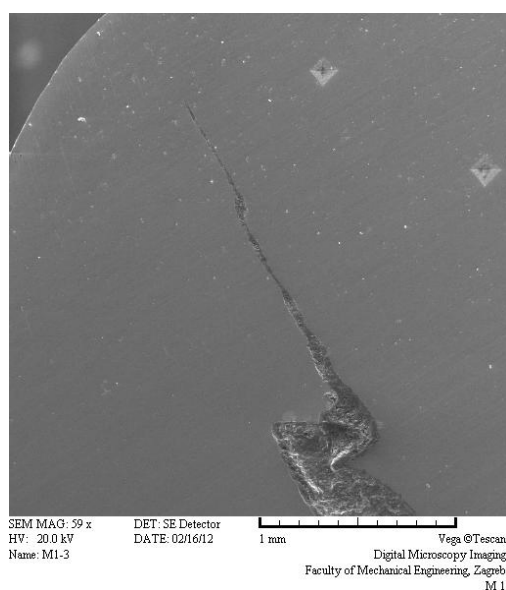
Slika 4.48 Rezultati EDS analize uključka u metalu zavora na uzorku M1

4. Rezultati, analiza i rasprava

Uključci su izmjerenog promjera oko 30 μm . Sastav uključaka prikazan je na slici 4.48 b. i uočljivi su kemijski elementi koji su proizašli iz obloge i koji su uočeni u metalu zavora. Metal zavora kao takav postaje osjetljiv na pojavu hladnih pukotina što potvrđuje pojava istih na promatranom uzorku M1. Slika 4.49 prikazuje izgled pukotine koja se nalazi u području metala zavora i grubozrnatog ZUTa na uzorku M1. Slika 4.50 prikazuje pukotinu u metalu zavora na uzorku M1.



Slika 4.49 Prikaz pukotine koja se nalazi u području metala zavora i grubozrnatog ZUT-a na uzorku M1

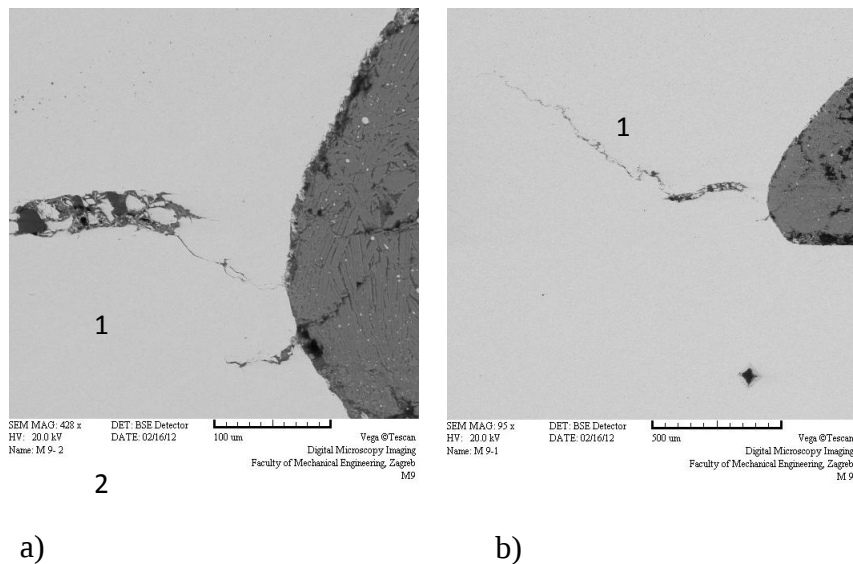


Slika 4.50 Prikaz pukotine koja se proteže kroz područje metala zavora na uzorku M1

4. Rezultati, analiza i rasprava

Dimenzije pukotina na slici 4.49 iznose oko 540 μm (donja pukotina) i 450 μm (gornja pukotina). Na slici 4.50 izmjerena je duljina pukotine od 1,77 mm. Obje slike pokazuju nedozvoljene greške u zavarenim spojevima. Ove pukotine su okarakterizirane kao hladne pukotine, a rezultat mjerenja ukazuje kako je unos difundiranog vodika bio 2,283 ml H_2 /100 g zavara za promatrano stanje pokusa i da su nastale hladne pukotine. Isti je bio slučaj i za uzorak M9 i M10 kod kojih su također uočene pojave pukotina, slike 4.51 i 4.52, gdje je izmjerena količina difundiranog vodika iznosila 2.505ml H_2 / 100 g zavara kod uzorka M9 i 3,112 ml H_2 /100 g zavara kod uzorka M10. Ovi rezultati ukazuju na osjetljivost čelika X80 prema pojavi hladnih pukotina, pri uvjetima zavarivanja s rutilnom žicom proizvođača B, u iznosu količine difundiranog vodika od 2,3 ml H_2 / 100 g zavara. U literaturi je moguće pronaći vrijednosti kritičnih koncentracija vodika kod kojih postoji mogućnost pojave pukotina na visokočvrstim TMCP čelicima u iznosu od 2,54 ppm [54], za čelik API 5L X80 proizveden TMCP postupkom i koji je korišten u okviru ovog istraživanja utvrđena je kritična koncentracija vodika od 2,3 ml H_2 /100g zavara.

Slika 4.51 prikazuje pukotine u uzorcima M9, dok slika 4.52 prikazuje pukotine u uzorku M10.

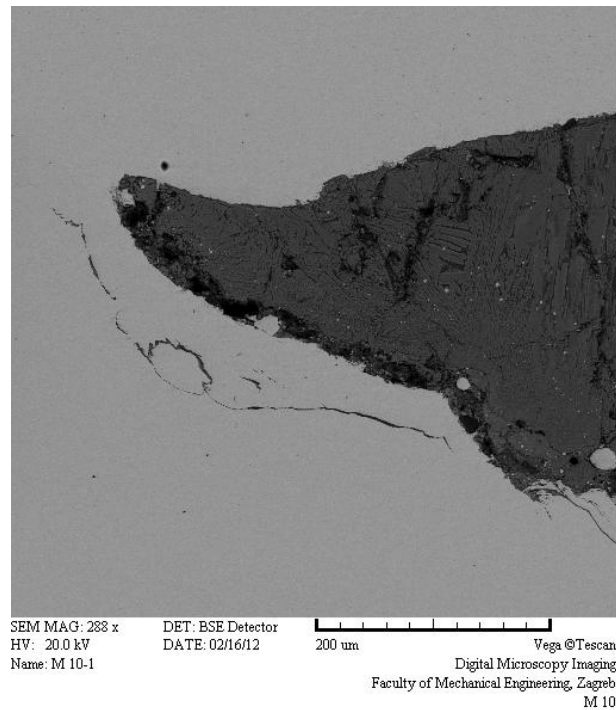


Slika 4.51 Prikaz pojave pukotina u zoni utjecaja topline koje se po duljini protežu do metala zavara

a) 1 – 99 μm ; 2 – 66 μm

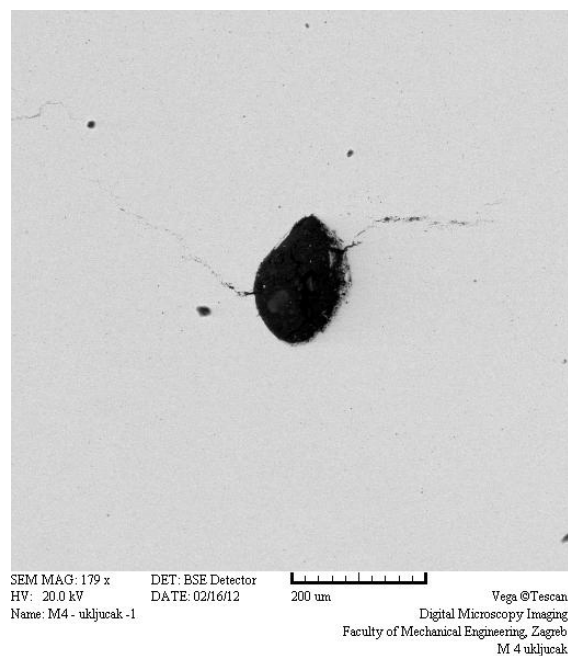
b) 1 – 1229 μm

4. Rezultati, analiza i rasprava



4.52 Prikaz pukotine u ZUTu i metalu zavara uzorka M10

U seriji uzoraka M, na uzorku M4 pronađen je ukljućak sa pukotinama, slika 4.53.

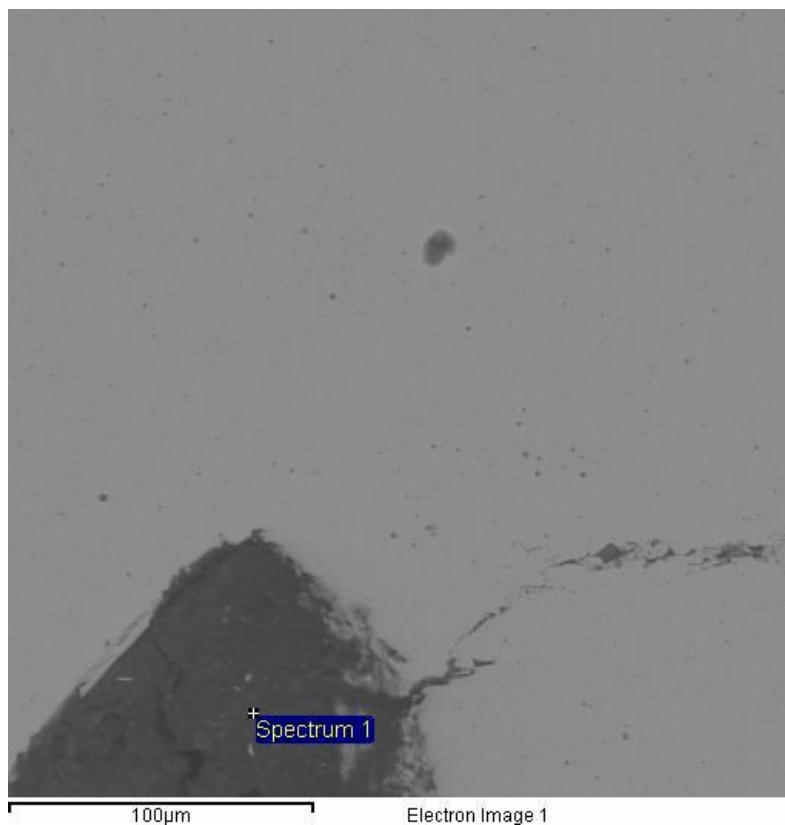


Slika 4.53 Ukljućak na bazi Ca-Si-O

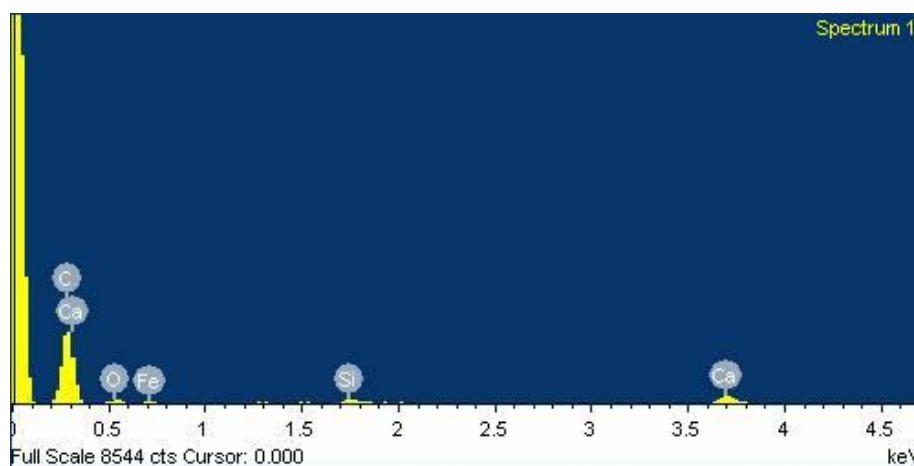
4. Rezultati, analiza i rasprava

Uključak na bazi Ca-Si-O globularnog oblika uočen je u metalu zavara, u području blizu linije staljivanja. Ovakva vrsta uključaka je sklona propagaciji pukotina [54].

Na slici 4.54 prikazan je kemijski sastav uključka u uzorku M4.



a) Pozicija Spectrum1 na uzorku M4



a) Dobiveni spektar analize pozicije Spectrum1 uključka u uzorku M4

Slika 4.54 Rezultati EDS analiza uključka u uzorku M4

4. Rezultati, analiza i rasprava

Površina uključka, slika 4.53, iznosi $19400 \mu\text{m}^2$. Pukotine oko uključka ukazuju na opasnost njihove daljnje propagacije.

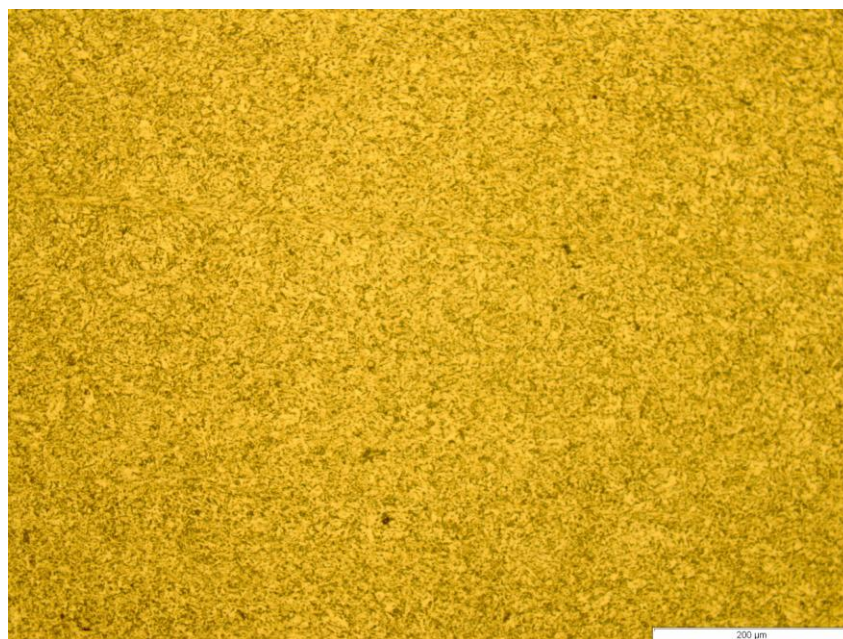
Iz svega priloženog, uzorci iz skupine M pokazali su najveću sklonost prema pojavi hladnih pukotina čak i pri vrlo niskim sadržajima difundiranog vodika. Naime korištena žica nosi oznaku H5 koja ukazuje na manje od $5 \text{ ml H}_2 / 100 \text{ g}$ zavara, ali i te su količine bile dovoljne da se pukotine pojave.

4.8.2 Analiza uzoraka na svjetlosnim mikroskopu

Analiza mikrostrukture provela se u Laboratoriju za materijalografiju, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uzroci su promatrani na povećanjima od 200x i 500x Olympusovim GX51 mikroskopom.

Uzorke koji su bili pripremljeni prema proceduri opisanoj u poglavlju 4.8 podvrgnulo se nagrizanju u 3% nitalu (3% HNO_3 u etilnom alkoholu) kako bi se mogla proučiti mikrostruktura.

Mikrostrukturu osnovnog materijala API 5L X80 sačinjava sitnozrnata feritno perlitna struktura, slika 4.55, karakteristična za taj čelik, što potvrđuje i literatura [60].

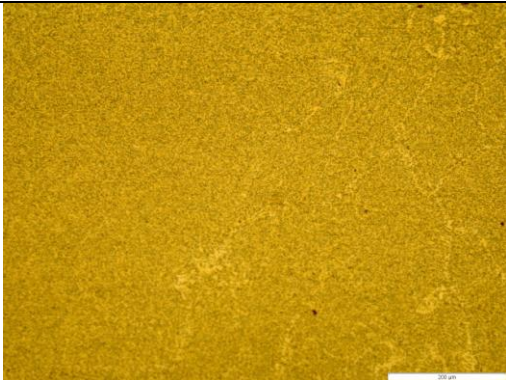
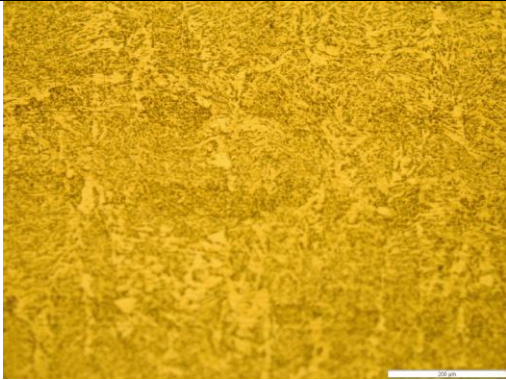
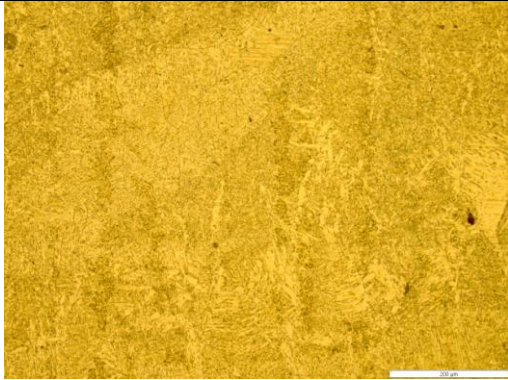
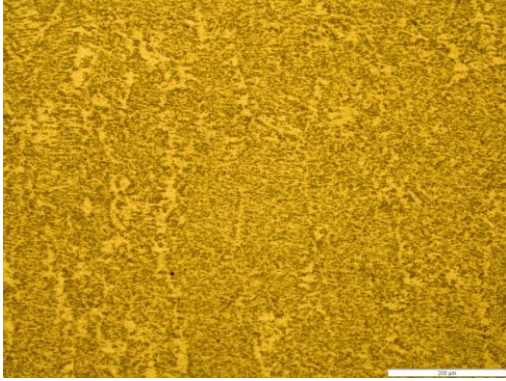
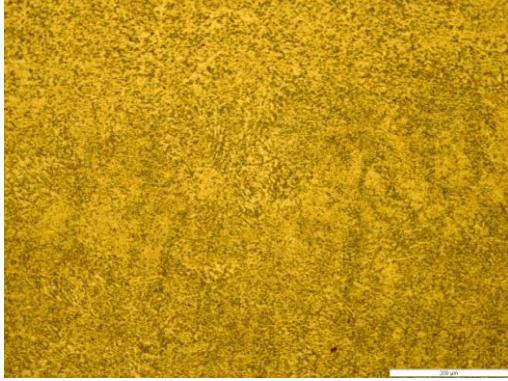


4. Rezultati, analiza i rasprava

4.55 Mikrostruktura osnovnog materijala X80

Analizom mikrostrukture utvrđeno je kako su se ovisno o unosu topline mijenjale strukture, ovisno o tijeku hlađenja. Tablica 4.10 prikazuje izgled mikrostrukture zone zavara za rutilnu žicu A na povećanju od 200x.

Tablica 4.10 Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za rutilnu žicu A, povećanje 200x

Unos topline, kJ/cm	Metal zavara	Linija staljivanja i ZUT
6 (R410)		
12 (R14)		
16 (R9)		

4. Rezultati, analiza i rasprava

Povećani unos topline, kako je vidljivo prema slikama u tablici 4.10 koji se odnosi na zavarivanje čelika X80 praškom punjenom žicom rutilnog karaktera pogrubljuje zрно zbog sporijeg hlađenja. Sva tri uzorka s navedenim unosima topline bili su podvrgnuti istoj temperaturi predgrijavanja od 100 °C. Analiza i poznavanje mikrostrukture je važno zbog procjene djelovanja iste na put difuzije vodika. Taljenje i ponovno skrućivanje materijala mijenja mikrostrukturu metala zavara. Na izgled, veličinu zrna i udio faza utječe brzina hlađenja koja ovisi o unosu topline pri zavarivanju. Da mikrostruktura utječe na put difuzije vodika dokazuje literatura [104]. Zona zavarenog spoja je vrlo heterogena. Permeacijskim testovima moguće je utvrditi brzinu difuzije vodika kroz materijal [15, 104]. Čelik X80 proizveden TMCP postupkom proizvodnje s ubrzanim hlađenjem ima u osnovnom materijalu ferit / degenerirani (raspadnuti) perlit / bainit. U metalu zavara je uobičajena struktura grubozrnatog ferita i perlita. Grublje feritno zрно je prema slikama u tablici 4.10 izraženije ukoliko je unos topline bio veći.

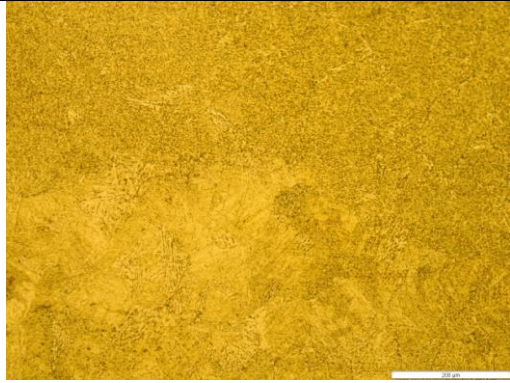
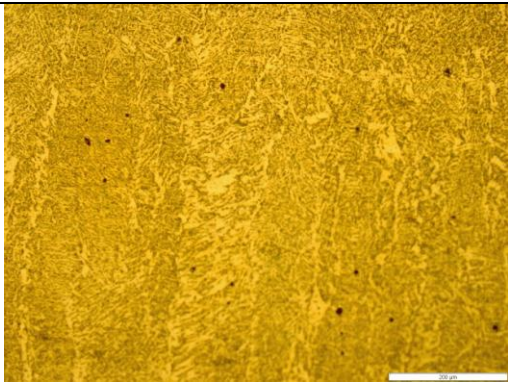
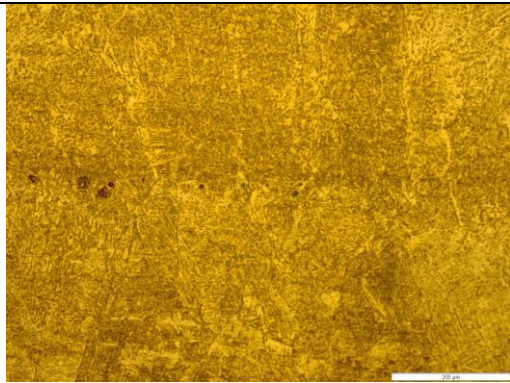
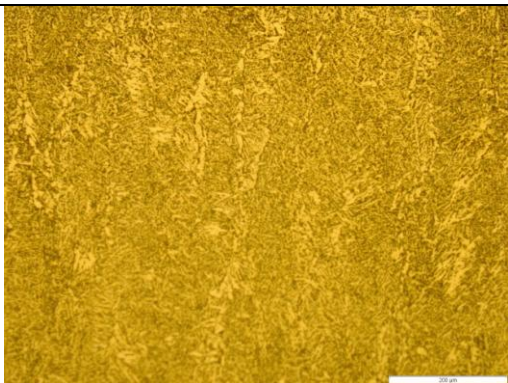
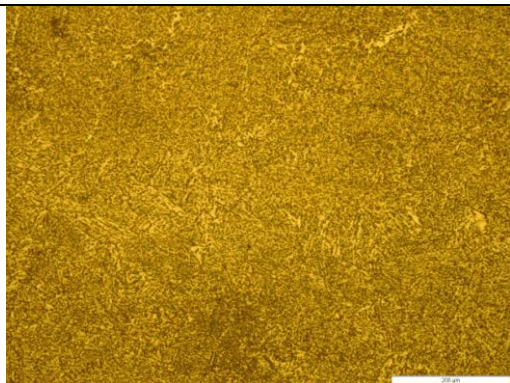
Na slikama, iz tablice 4.10, je između svih uzoraka i u svim zonama zavarenog spoja uočena slična struktura, jedino je različita veličina zrna i širina zone zavara koji su veći kod većih unosa topline.

Kod linije staljivanja koja naliježe na metal zavara vidljiva je grubozrnata struktura koju sačinjavaju grubo feritno zрно i bainit. Osim grubozrnate strukture, u zoni utjecaja topline vidljiva je i sitnozrnata feritno bainitna struktura koju sačinjava sitno feritno zрно i bainit.

Heterogenost ovih zona utjecat će na difuziju vodika. Sitnozrnata zona utjecaja topline može se poistovjetiti s osnovnim materijalom, dok grubozrnata zona utjecaja topline može predstavljati problem, te se uglavnom kao i metal zavara smatra kritičnom zonom zavara i lokalitetu podložnom nastanku i propagaciji pukotina. Tablica 4.11 prikazuje izgled mikrostrukture zone zavara za bazičnu žicu A na povećanju 200x.

4. Rezultati, analiza i rasprava

Tablica 4.11 Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za bazičnu žicu A, povećanje 200x

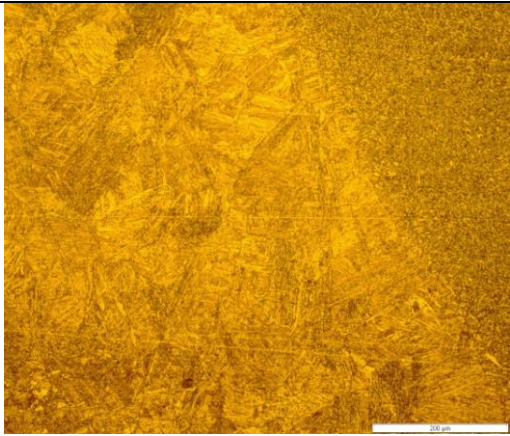
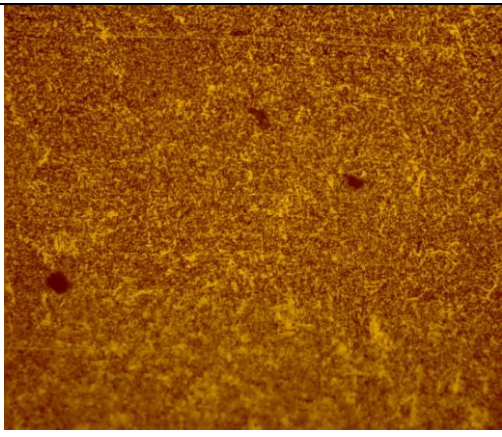
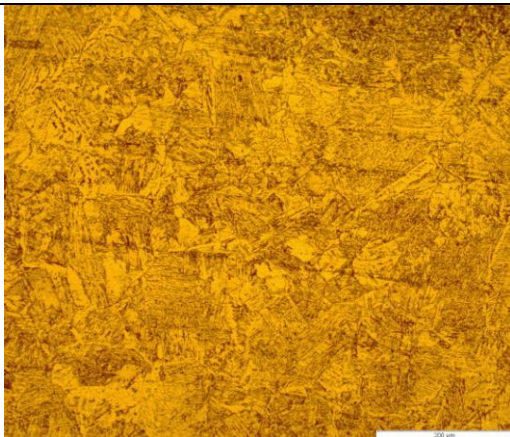
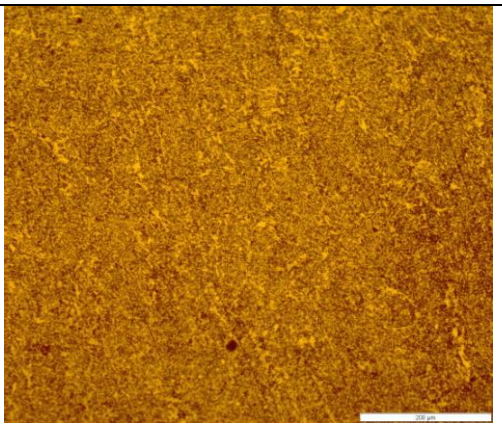
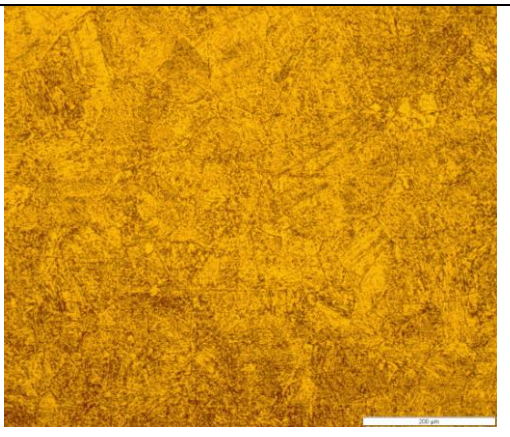
Unos topline, kJ/cm	Metal zavara	Linija staljivanja i ZUT
6 (B10)		
12 (B14)		
16 (B9)		

Iako je riječ o drugoj vrsti dodatnog materijala koji se razlikuje po mehaničkim svojstvima i kemijskom sastavu, toplinski ciklus je taj koji je oblikovao mikrostrukturu. Uočena je i sličnost s prethodnim slikama u tablici 4.10, jer je vidljivo kako se s povećanim unosom topline pogrubljuje zrno. Metal zavara upućuje na postojanje igličastog ferita i blokova ferita. Igličasti ferit može djelovati kao zamka za vodik, i literatura [104] nalaže kako zamke ferita

4. Rezultati, analiza i rasprava

imaju veću energiju vezivanja od bainita. Tablica 4.12 prikazuje mikrostrukturu zone zavara za rutilnu žicu B na povećanju od 200x.

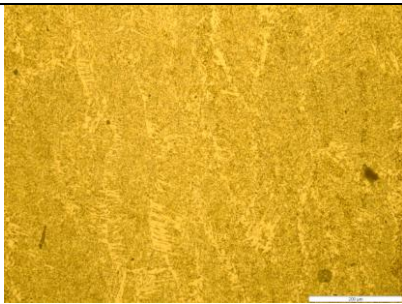
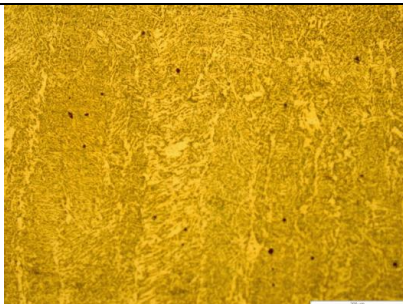
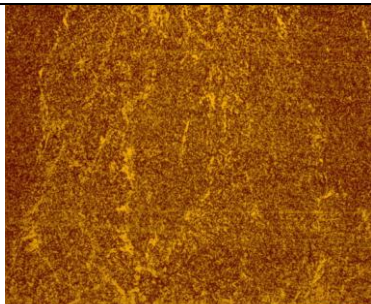
Tablica 4.12 Prikaz izgleda mikrostrukture zone zavara za rutilnu žicu B, povećanje 200x

Unos topline, kJ/cm	Metal zavara	Linija staljivanja i ZUT
6 (M10)		
12 (M14)		
16 (M9)		

4. Rezultati, analiza i rasprava

Moguće je uočiti sličnosti u izgledu mikrostrukture čelika u zonama zavarenog spoja, pogotovo u zoni utjecaja topline, što se poklapa s literaturom [104]. U ovom području su profil tvrdoće i mikrostruktura bili poprilično ujednačeni po svim stanjima pokusa. Mikrostruktura u ZUT-u uglavnom se sastoji od ferita i bainita u grubozrnatoj zoni uz liniju staljivanja i izduženog ferita, perlita u finoizrnatostoj zoni ZUT-a. Navedeno se poklapa s literaturom [61]. Pri većim unosima topline zabilježena je i Widmanstättenova struktura (R14, B14 i M14), uz igličasti ferit i ferit po granicama zrna te ferit s M/A mikrokonstituentima. Uzorci na kojima je zabilježena veća tvrdoća u metalu zavara imaju povećan sadržaj bainita i ferita s M/A konstituentima. Djelovanje M/A konstituenata je takvo da može zarobiti vodik i otežati njegovu difuznost. Tablica 4.13 prikazuje izgled zabilježene Widmanstättenove strukture za unos topline 12 kJ/cm i temperaturu predgrijavanja 180 °C na povećanju 200x.

Tablica 4.13 Prikaz grube Widmanstättenove strukture za unos topline 12 kJ/cm i temperaturu predgrijavanja 180 °C.

R14	B14	M14
		

Karakterističan izgled Widmanstättenove strukture su feritne iglice koje nastaju od austenitnih granica zrna i rastu u zrno [62]. Literatura [63] navodi kako se zbog povećanja udjela Mn, iznad 1,2%, povećava količina igličastog ferita na granicama zrna i mogućnost pojave Widmanstättenove strukture. Povećanje Mn djeluje i na povećanje tvrdoće, što je prikazano u zonama s povećanim iznosima tvrdoće u poglavlju 4.6.2. Linija staljivanja u pravilu bilježi najveće iznose tvrdoća, naime u tom području je toplinski gradijent najveći i brzina hlađenja je najveća što može rezultirati i pojavom martenzitne strukture sa zaostalim austenitom što je jedna od velikih opasnosti za pojavu hladnih pukotina [40].

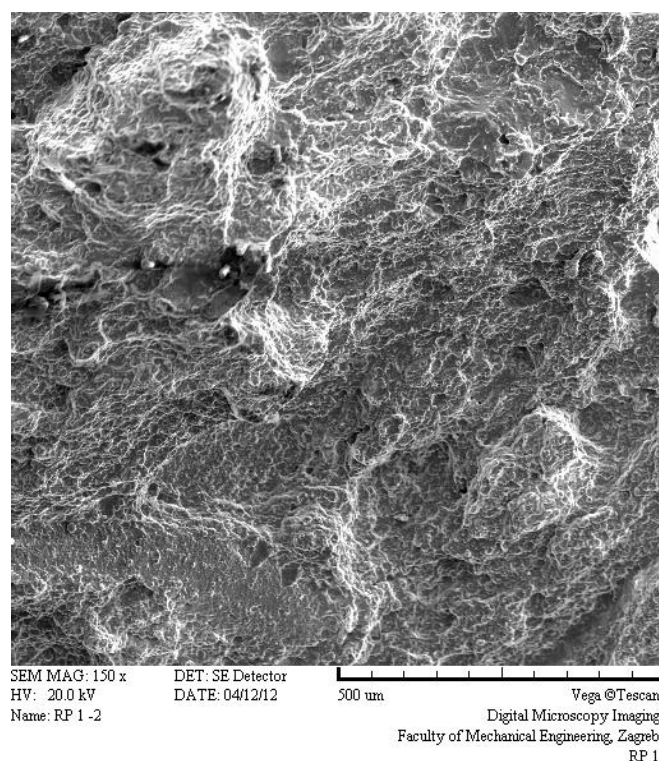
Također je poznato kako su vodikom inducirane pukotine kompleksna pojava koja ovisi o količini vodika, naprezanju, temperaturi i mikrostrukтури [56].

4. Rezultati, analiza i rasprava

4.8.3 Analiza površine loma

Na SEM uređaju analizirane su prijelomne površine na Implant uzorcima, od čelika API 5L X80, koji su uslijed opterećenja puknuli. S obzirom da je lom nastupio u zoni utjecaja topline, cilj je bio analizirati oblik i vrstu loma. Uočeno nepravilno pucanje materijala posljedica je navoja koji djeluje kao koncentrador naprezanja u materijalu. Vrsta loma je žilavi lom koji je uočen na svim epruvetama. Takva vrsta loma je karakteristična za čelik API 5L X80 koji po mehaničkim svojstvima ima visoku čvrstoću uz dovoljno dobru žilavost. Slike 4.56 – 4.64 prikazuju površinu loma na kojoj se jasno uočava žilavi karakter pucanja.

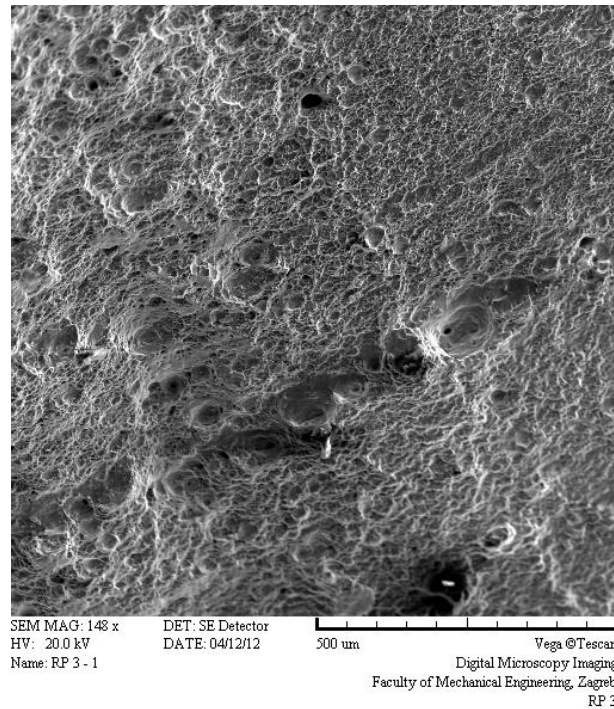
Za gubitak žilavosti materijala prilikom opterećenja odgovoran je mobilni vodik, dok je vodik koji je zarobljen u ireverzibilnim zamkama odgovoran za pojavu vodikom induciranih pukotina [30]. S obzirom da se u okviru ovog istraživanja nisu provela ispitivanja degradacije žilavosti uslijed izlaganja uzoraka vodikom zasićenoj atmosferi, u trenutku loma mobilnog vodika više nije bilo u materijalu čime se implicira na to da lom može biti jedino žilavi istovjetno svojstvu materijala u osnovnom stanju.



Slika 4.56 Površina loma na uzorku RP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)

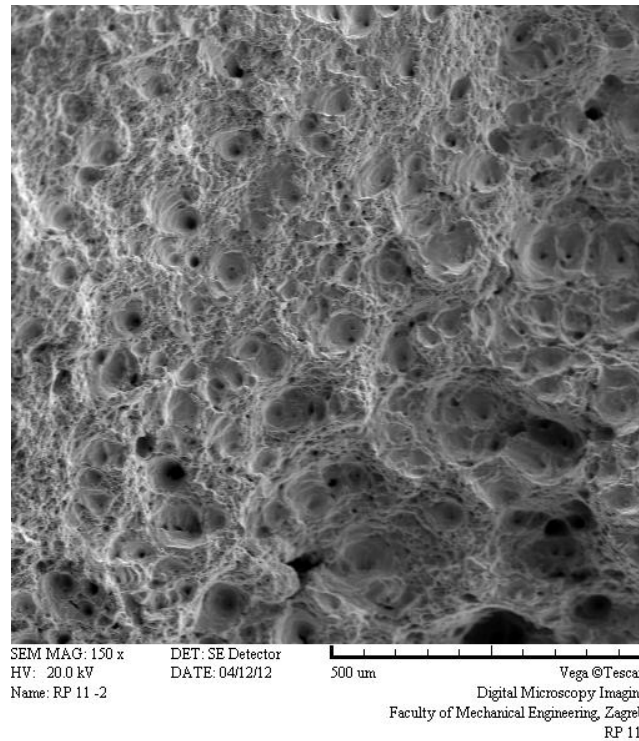
Slika 4.56 prikazuje žilavi lom koji se uočava nepravilnim izgledom površine loma, kao da je došlo do čupanja materijala.

4. Rezultati, analiza i rasprava



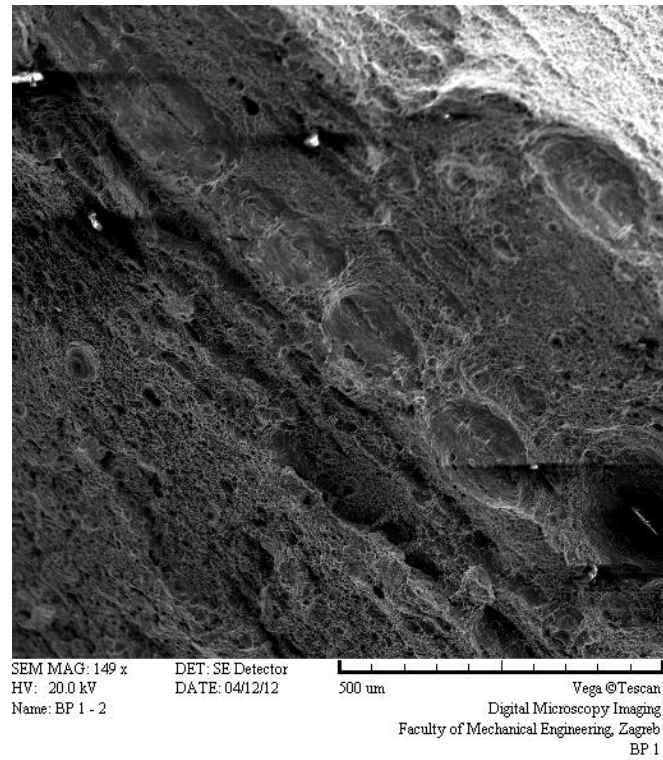
Slika 4.57 Površina loma na uzorku RP3 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)

Također je na uzorku RP3, na slici 4.57, vidljiv žilavi lom.

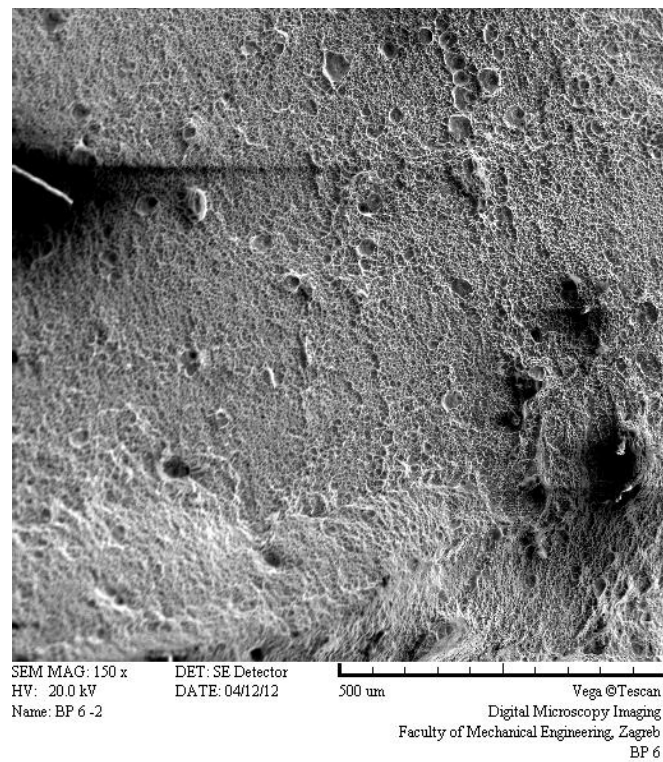


Slika 4.58 Površina loma na uzorku RP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)

4. Rezultati, analiza i rasprava

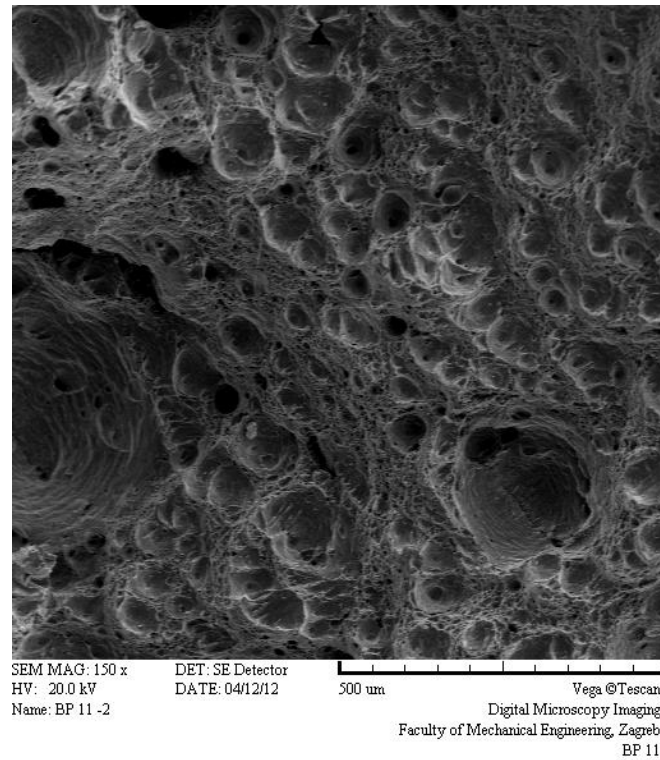


Slika 4.59 Površina loma na uzorku BP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)

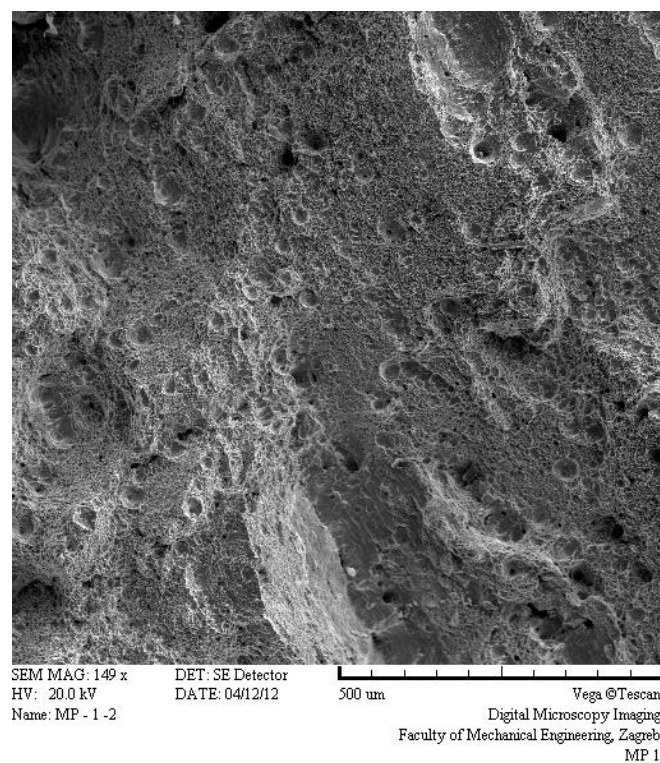


Slika 4.60 Površina loma na uzorku BP6 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)

4. Rezultati, analiza i rasprava

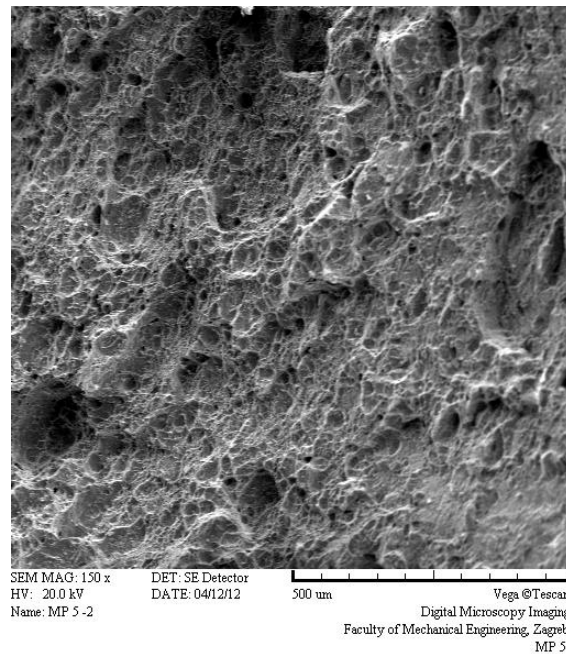


Slika 4.61 Površina loma na uzorku BP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)

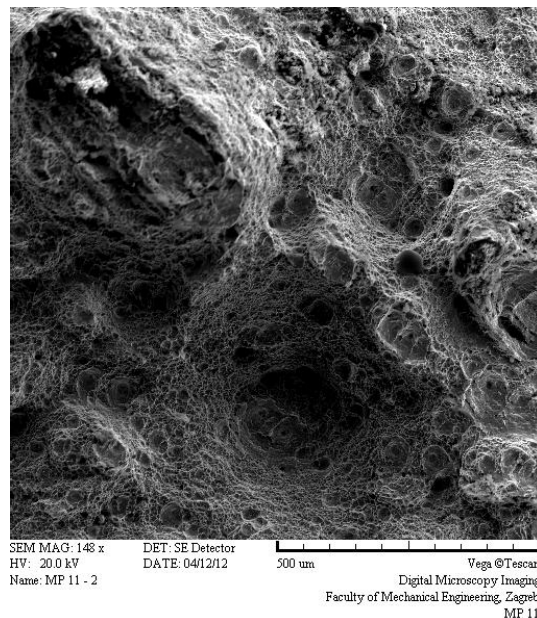


4.62 Površina loma na uzorku MP1 ($E = 12 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 20^\circ\text{C}$)

4. Rezultati, analiza i rasprava



Slika 4.63 Površina loma na uzorku MP5 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)



Slika 4.64 Površina loma na uzorku MP11 ($E = 18 \text{ kJ/cm}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$)

Na svim uzorcima uočen je jednak žilavi karakter loma, koji je za čelik API 5L X80 karakterističan kao što se može pronaći u literaturi [105].

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja i analize rezultata uzoraka dobivenih eksperimentom, te statističke obrade potvrđene su sljedeće postavljene hipoteze rada:

1. *Potvrđena je hipoteza da je moguće odrediti količinu unesenog vodika koja ovisi o unosima topline i temperaturama predgrijavanja prema zakonitostima modela difuzije vodika utvrđenim eksperimentalnim istraživanjem u okviru ovog rada.*

Naime, mjerenjem količine difundiranog vodika glicerinskom metodom prema JIS Z 3118:1992 te razvijenim matematičkim modelima (4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5) dokazano je da difuzija vodika ima zakonitost. Utvrđenim centralno kompozitnim planom pokusa (RSM metoda) sa 2 nezavisne varijable utvrđeno je 14 stanja pokusa sa 6 ponavljanja u centru. Iz predloženih rezultata vidljivo je kako se u centru očitavala gotovo uvijek ista vrijednost što upućuje na postojanje zakonitosti. Centar od 6 ponavljanja kojeg označava unos topline od 12 kJ/cm i temperatura predgrijavanja od 100 °C može se proglasiti optimalnim za uvjete rada. Kod svih ispitanih žica, rutilne A, bazične A i rutilne B, na uzorcima u tom području nisu uočene pukotine. Geometrija zavara je zadovoljavajuća i izmjerena tvrdoća HV10 je u svim zonama zavarenog spoja ispod dozvoljene maksimalne vrijednosti od 380 HV10 prema normi HRN EN ISO 15614-1. Prema utvrđenim matematičkim modelima snažniji utjecaj na model ponašanja difuzije vodika ima unos topline. Temperatura predgrijavanja ima utjecaj, ali više kao sekundarna pojava. Rezultati mjerenja svih ispitanih žica ukazuju, nakon provođenja statističke obrade podataka, na međusobne razlike između matematičkih modela, što je posljedica različitih kemijskih sastava žica. Naime, različiti kemijski sastavi žica će u metalu zavara stvoriti različite spojeve uključaka reda veličine oko 1 – 3 µm, čime se ne upućuje na pojavu uključaka kao grešaka, ali se upućuje na pojavu heterogenosti mikrostrukture kroz koju vodik prolazi po različitim putanjama, te se isti može vezati uz takve pojave koje mogu biti okarakterizirane i kao zamke za atomarni vodik.

5. Zaključak

Može se zaključiti da je postavljena hipoteza ispravna i da se promjenom parametara zavarivanja može utjecati na količinu difundiranog vodika, te da se može utvrditi zakonitost ponašanja modela difuzije vodika koja ovisi o unosu topline i temperaturi predgrijavanja, a utvrđena je statističkom obradom podataka i predstavljenim matematičkim modelima.

- 2. Potvrđena je postavljena hipoteza da je moguće odrediti uvjete za nastanak hladnih pukotina, te povezati nastanak hladnih pukotina prema sadržaju unesenog vodika pri zavarivanju.*

Uvjeti za nastanak hladnih pukotina ovise o kritičnoj koncentraciji vodika, naprezanju, mikrostrukтури, temperaturi i vremenu. U okviru ovog istraživanja promatrao se utjecaj vanjskog narinutog naprezanja prema provedenom Implant ispitivanju uz povezivanje istog sa sadržajem vodika mjerenog glicerinskom metodom pri istim uvjetima zavarivanja.

Kod ispitivanog materijala oznake API 5L X80 utvrđeno je kako granica razvlačenja iznosi 557 N/mm^2 i vlačna čvrstoća 650 N/mm^2 . Ovaj čelik pripada skupini visokočvrstih čelika koji su osjetljivi na pojavu hladnih pukotina uzrokovanih vodikom pri vrlo malim količinama vodika u zonama zavarenog spoja. Dodatni materijal, koji se za ovu vrstu čelika nalazi na tržištu označen je prema normi EN ISO 18276 oznakom H5, čime se ukazuje na to da je sadržaj vodika u dodatnom materijalu manji od $5 \text{ ml H}_2 / 100 \text{ g}$ zavara. Ipak, prema literaturi se kritične koncentracije difundiranog vodika za visokočvrste čelike definiraju u iznosu $1 \text{ ml H}_2 / 100 \text{ g}$ zavara.

Za rutilnu žicu A, najveća količina difundiranog vodika zabilježena je pri unosu topline 6 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja 100°C , u iznosu od $1,140 \text{ ml H}_2/100 \text{ g}$ zavara. Međutim, na uzorcima zavarenim s rutilnom žicom A nije zabilježena pojava pukotina pri ispitivanju R_{IK} . Najveća količina difundiranog vodika za bazičnu žicu utvrđena je pri unosu topline 12 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja 180°C u iznosu od $0,558 \text{ ml H}_2/100 \text{ g}$ zavara. Na uzorcima zavarenih s bazičnom žicom također nisu pronađene pukotine pri ispitivanju R_{IK} .

Kod uporabe rutilne žice B zabilježen je veći porast sadržaja vodika iako je prema klasifikaciji norme označena s oznakom H5 što ukazuje na vrlo nizak sadržaj vodika.

5. Zaključak

Izmjerene najveće vrijednosti iznosile su za stanje pokusa pri unosu topline od 6 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja od 100 °C u iznosu od 3,1 ml H₂ / 100 g vodika. Najmanja količina difundiranog vodika zabilježena je pri stanju pokusa od unosa topline u iznosu od 12 kJ/cm i temperaturi predgrijavanja od 100 °C u iznosu od 2,199 ml H₂ / 100g vodika. Međutim, pri ispitivanju kritičnog Implant naprezanja pojavile su se pukotine na dva uzorka. Prva hladna pukotina u metalu zavara nastala je na uzorku M1 koji je zavaren pri unosu topline od 12 kJ/cm i bez predgrijavanja, a sadržaj vodika bio je 2,283 ml H₂ / 100 g zavara. Na uzorku M9 pojavile su se dvije hladne pukotine, u području zone grubozrnatog ZUTa sa smjerom propagacije prema metalu zavara, u uvjetima zavarivanja s unosom topline od 16 kJ/cm i temperaturom predgrijavanja od 45 °C sa zabilježenom količinom difundiranog vodika u iznosu od 2,505 ml H₂ / 100g zavara.

U skladu s proučenom literaturom i u usporedbi s dobivenim rezultatima može se ocijeniti kako visokočvrsti čelik, u određenim uvjetima ima kritičnu koncentraciju vodika kod koje se mogu pojaviti hladne pukotine ukoliko se ne provede predgrijavanje na minimalno 50 °C s P_{cm} vrijednosti čelika u iznosu do 0,20. Za ovu vrstu čelika izračunata je P_{cm} vrijednost u iznosu od 0,19. Uočene su pukotine na uzorcima bez predgrijavanja i na uzorcima predgrijanim na temperaturu nižu od 50 °C, čime se ipak ukazuje na važnost temperature predgrijavanja. Kritično Implant naprezanje utvrđeno je u blizini granice razvlačenja materijala. Za ovu vrstu čelika je utvrđena kritična količina vodika u iznosu od 2,3 ml H₂ / 100 g zavara, jer su se pri tim vrijednostima pojavile hladne pukotine na Implant uzorcima.

Prema svemu iznesenom može se potvrditi hipoteza kako je moguće odrediti uvjete za nastanak hladnih pukotina, te povezati nastanak hladnih pukotina prema sadržaju unesenog vodika pri zavarivanju.

5. Zaključak

3. *Potvrđena je hipoteza da analizom rezultata dobivenih provedenim istraživanjem moguće utvrditi uvjete zavarivanja s najmanjim unosom vodika i najmanje opasnosti od pojave hladnih pukotina.*

S obzirom na postavljanje plana pokusa prema 14 stanja s 6 ponavljanja u centru i utvrđivanja postojanja zakonitosti difuzije vodika, te utvrđivanja kritične količine difundiranog vodika pri kojem dolazi do pojave hladnih pukotina, te prema predloženim rezultatima optimalni parametri za zavarivanje bez pojave hladnih pukotina bili su uvijek u samom centru od 6 ponavljanja.

Za sve ispitane žice iznosi difundiranog vodika u centru manji su od 2,3 ml H₂ / 100 g zavara, stoga bi se to područje moglo proglasiti optimalnim područjem zavarivanja za dotični osnovni i dodatni materijal specificiranim mehaničkim svojstvima i kemijskim sastavom.

Razvijenim matematičkim modelom moguće je i predvidjeti iznose difundiranog vodika ovisno o uvjetima zavarivanja, sa naznakom utvrđene kritične količine difundiranog vodika dobivene eksperimentom u iznosu od 2,3 ml H₂/100g zavara za čelik API 5L X80 koji je korišten u ovom istraživanju.

4. *Potvrđeno je da je suvremenim metodama karakterizacije materijala moguće utvrditi linijsku promjenu koncentracije kemijskih elemenata u području metala zavara (MZ), zone utjecaja topline (ZUT) i osnovnog materijala (OM), te u korelaciji s difundiranim vodikom okarakterizirati pri zavarivanju nastale kemijske spojeve.*

Detaljnou i opsežnou provedbou karakterizacije materijala utvrđeno je postojanje mnogih ukljućaka i šupljina u metalu zavara dimenzija u rasponu od 1 do 3 μm. Takve heterogenosti materijala ne mogu se okarakterizirati kao greške nastale kao posljedica zavarivanja, ali mogu se okarakterizirati kao veliko područje s mnoštvom zamki za vodik i uvjeta u kojima može doći do razvoja pukotina jer sve navedeno čini prepreku za difuziju vodika kroz materijal. Linijska promjena koncentracije kemijskih elemenata nije se mogla provesti iz razloga što se zahvaćanjem većeg područja ispitivanja utvrdio veći postotak osnovnog materijala, s obzirom na veličinu ukljućaka, tako da se pri analizi na EDS uređaju napravila točkasta analiza ukljućaka i praznina koja je pridonijela boljem razumijevanju i utvrđivanju kemijskog sastava ukljućaka u materijalu. Ukljućci u

5. Zaključak

materijalu mogu biti vanjskog ili unutarnjeg porijekla. Vanjski su posljedica uključaka troske, dok su unutarnji uključci nastali kao posljedica dezoksidacije (pojave oksida) ili precipitata (nitridi, sulfidi). U Mn čelicima, skupinu u koju pripada i čelik API 5L X80, utvrđena je pojava uključaka na bazi Si, Mn, O, S sa tragovima Al, Ti i Cu i Ca. Pojedini elementi koji nisu poznati ni utvrđeni kemijskom analizom kao elementi osnovnog materijala, proizašli su iz dodatnog materijala. Najviše takvih uključaka utvrđeno je u metalu zavara, koji je prema literaturi struktura najosjetljivija na pojavu hladnih pukotina. Naime, metal zavara uslijed heterogenosti čini osjetljiviji dio zone spoja, jer je podložniji pojavi hladnih pukotina. Heterogenost proizlazi od dodatnog materijala. Oblik uključaka utječe na sklonost materijala prema pojavi pukotina. Na ispitanim uzorcima uočena je pojava pukotina oko globularnog uključka, što prikazuje uzorak M4 na kojem je uočen Ca-Si-O uključak.

Ovime se može zaključiti kako je postavljena hipoteza ispravna i kako je suvremenom karakterizacijom materijala moguće provesti kemijsku analizu nastalih spojeva i kako se isti mogu povezati s djelovanjem vodika.

Na SEM uređaju provela se analiza prijelomnih površina Implant uzoraka koji su pukli unutar ispitivanog vremena od 24 sata i nisu izdržali narinuto vanjsko opterećenje. Utvrđen je žilavi lom na svim uzorcima neovisno o vrsti žice s kojom se zavarivalo i parametrima zavarivanja.

Sve su postavljene hipoteze potvrđene čime se dokazuje kako je moguće utvrditi optimalne parametre zavarivanja koji neće stvoriti uvjete za nastanak hladnih pukotina, te kako je moguće utvrditi kritičnu koncentraciju difundiranog vodika u zadanim uvjetima rada pri kojoj može doći do pojave hladnih pukotina. Utvrđeno je i postojanje zakonitosti difuzije difundiranog vodika u materijal na što ukazuje ponavljanje iznosa rezultata u samom centru eksperimenta. Dobiveni rezultati primjenivi su za konvencionalan postupak zavarivanja praškom punjenom žicom s naglaskom kako bi se pri visokočvrstom čeliku oznake API 5L X80, iako nije predviđeno predgrijavanje, za potpunu sigurnost izbjegavanja pojave hladnih pukotina moralo provesti predgrijavanje na minimalnu temperaturu 50°C ukoliko postoji mogućnost unosa difundiranog vodika u iznosu od $\geq 2,4 \text{ ml H}_2 / 100 \text{ g}$.

5. Zaključak

Na temelju svega iznesenog doprinos ovog rada je sljedeći:

1. Na temelju sakupljenih podataka iscrpnog istraživanja sačinjen je matematički model za predviđanje difuzije vodika u ispitanim uvjetima rada koji odgovaraju širem spektru parametara zavarivanja za ispitivani čelik i dodatni materijal.
2. Utvrđeni su uvjeti za nastanak hladnih pukotina u ovisnosti o temperaturi predgrijavanja, te je utvrđena kritična količina difundiranog vodika pri kojoj mogu nastupiti hladne pukotine u metalu zavora.
3. Utvrđeni su uvjeti optimalnih parametara zavarivanja pri kojima neće nastupiti pojava hladnih pukotina.
4. Analizom mikrostrukture ustanovljeno je postojanje uključaka koji nisu okarakterizirani kao greške nastale uslijed zavarivanja, ali čine prepreke i zamke za vodik te potencijalna mjesta stvaranja lokaliteta za pojavu hladnih pukotina.
5. Ustanovljena je ovisnost količine difundiranog vodika o parametrima zavarivanja, unosu topline i temperaturi predgrijavanja.

6. LITERATURA

1. Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2007.
2. Bailey, N., Coe, F.R., Gooch, T.G., Hart, P.H.M., Jenkins, N., Pargeter, R.J.: Welding steels without hydrogen cracking, Abington Publishing and ASM International, ch.1993.
3. Cottis, R.A.: Hydrogen Embrittlement, Elsevier, 2010.
4. Pitrun, M.: The effect of welding parameters on level of diffusible hydrogen in weld metal deposited using gas shielded rutile flux cored wires, Doctoral Thesis, University of Wollongong, 2004.
5. Seferian, D.: Metalurgija zavarivanja, Beograd, 1969.
6. Nevasmaa, P.: Predictive model for the prevention of weld metal cracking in high-strength multipass welds, Academic Dissertation, University of Oulu, 2003.
7.: ASME Book – Welding, Brazing and Soldering, Volume 6
8. Sindo, K.: Welding Metallurgy, University of Wisconsin, John Wiley & Sons, 1987.
9. Mamani, S.C.: Study of Hydrogen Permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration, Master Thesis, University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2005
10. Lee, H.W.: Weld metal hydrogen-assisted cracking in thick steel plate weldments, Materials and Science Engineering A 445-446, 2007.
11. Park, Y.D.; Maroef, I.S.; Landau, A.; Olson, D.L.: Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds, Welding Journal, 2002., 27-35
12. Grong, Ø.: Metallurgical Modelling of Welding, ISBN 1 86125 0363, London, 1997.
13. Garašić, I.: Osjetljivost čelika X70 na hladne pukotine pri mokrom podvodnom zavarivanju, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
14. Viyanit, E.: Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cold Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds, Doctoral Thesis, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, 2005.
15. Begić Hadžipašić, A.: Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, Doktorski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

6. Literatura

16. Felber, S.: Pipeline Engineering, ISBN 978-3-9501528-2-1, Austrija, 2009.
17. Engel, L., Klingele, H.: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschaeden, Verlag Hanser, 1982.
18. Juraga I., Ljubić K., Živčić M.: Pogreške u zavarenim spojevima, Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, 2000.
19. Law, M., Nolan, D., Holdstock, R.: Method for the quantitative assessment of transverse weld metal hydrogen cracking, Materials Characterization 59 (2008), 991-997
20. Fowler, C.M.: Cracking Stimulated by Hydrogen, Shreir's Corrosion, 2010.
21. Lunarska, E.; Ososkov, Y.; Jagodzinsky, Y.: Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, 1997
22. Felber, S.: Prediction of the mechanical properties and fracture mechanical values of welded joints out of the pipeline-steels X70 and X80 and the duplex-steel 1.4462 for flow lines, Welding in the World, Vol. 51, Nr. 5/6, London, 2007, 44-52
23. Imai, S.: General Properties of TMCP Steels, Proceedings of Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference, Kitakyushu, Japan, 2002.
24. Williams, J.G.: Advances in Steels for High Strength ERW Linepipe Application in Australia, Materials Forum, Vol. 37, 2007.
25. Wang, R.: Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel, Corrosion Science 51, 2009.
26.: Arhiva uzoraka Katedre za zavarene konstrukcije, FSB, Zagreb
27. Arafin, M.A.; Szpunar, J.A.: Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking, Materials Science and Engineering A 528 (2011).
28. Park, G.T.; Koh, U.S.; Jung, H.G.; Kim, K.Y.: Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, Corrosion Science 50, 2008.
29. Ćorić, A.: Unapređenje zavarivanja čelika za poboljšavanje za posebne namjene, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2002.

6. Literatura

30. Cwiek, J.: Hydrogen assisted cracking of high strength weldable steels in sea-water, Journal of Materials Processing Technology, 2005.
31. Huang, F.; Li, X.G.; Liu, J.; Qu, Y.M.; Jia, J.; Du, C.W.: Hydrogen-Induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel, J Mater Sci, 2010.
32. Sikirić, V.; Kralj, S.: Zavarljivost visokočvrstih čelika, Zavarivanje 45 (2001), Broj časopisa 3/4, 91-96, 2001.
33.: ISO TR 581: Weldability – Metallic materials – General principles, 1. Izdanje 2005.
34. Yara, H.; Makishi, Y.; Heshiki, K.; Nakagawa, H.; Matsuda, F.: Implant weldability test in wet underwater welding, Transactions of JWRI 13 (2), 1984, 294-254
35. Kosorčić, J.: Ispitivanje utjecaja sadržaja vodika u metalu zavara na temperaturu predgrijavanja čelika nioval 47, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 1987.
36. Bauné, E.; Bonnet, C.; Liu, S.: Reconsidering the Basicity of a FCAW Consumable – Part 1: Solidified Slag Composition of a FCAW Consumable as a Basicity Indicator, Welding Journal, 2000
37. Cooper, R.; Silva, J.H.F.; Trevisan, R.E.: Influence of preheating on API 5L-X80 pipeline joint welding with self-shielded flux cored wire, Welding International, 19:11, 2010.
38.: API 5L, Specification for pipelines, 42nd edition, 2000.
39.: Atest materijala čelika API 5L X80, Voestalpine Grobblech GmbH, EN 10204, srpanj, 2009.
40. Dilthey, U.: Schweisstechnische Fertigungsverfahren 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
41. Palani, P.K.; Murugan, N.: Optimization of weld bead geometry for stainless steel claddings deposited by FCAW, Journal of Materials Processing Technology 190, 2007, 291-299
42. Hashemi, S.H.: Strength-hardness statistical correlation in API X65 steel, Materials Science and Engineering A 528, 2011, 1648-1655

6. Literatura

43.: HRN EN ISO 15614-1; Specifikacija i kvalifikacija postupaka zavarivanja za metalne materijale -- Ispitivanje postupka zavarivanja -- 1. dio: Elektrolučno i plinsko zavarivanje čelika te elektrolučno zavarivanje nikla i legura nikla (ISO 15614-1:2004; EN ISO 15614-1:2004)
44. Trasatti, S.P., Sivieri, E.; Mazza, F.: Susceptibility of a X80 steel to hydrogen embrittlement, *Materials and Corrosion* 2005, 56, No.2
45. Gedeon, S.A.m Eagar, T.W.: A new model for hydrogen absorption in welds, U.S. Army Materials Technology Laboratory, Massachusetts, 1989.
46. Völkl, J.; Wipf, H.: Diffusion of Hydrogen in metals, *Hyperfine Interactions* 8, North-Holland Publishing Company, 1981, 631-638
47. Gedeon, S.A.; Eagar, T.W.: Thermomechanical Analysis of Hydrogen absorption in welding, *Welding Research Supplement*, 1990, 267-271
48. Wang, S.H.; Luu, W.C.; Ho, K.F., Wu, J.K.: Hydrogen permeation in submerged arc welding of TMCP Steel, *Materials Chemistry and Physics* 77, 2002, 447-454
49. Huang, F.; Liu, J.; Deng, Z.J.; Cheng, J.H.; Lu, Z.H.; Li, X.G.: Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel, *Materials Science and Engineering A* 527, 2010, 6997-7001
50. Arafin, M.A.; Szpunar, J.A.: Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking, *Materials Science and Engineering A* 528, 2011, 4927-4940
51. Moro, I.; Briottet, L.; Lemoine, P.; Andrieu, E.; Blac C.; Odemer, G.: Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80, *Materials Science and Engineering A* 527, 2010, 7252-7260
52.: EN 439-1994: Welding Consumables – Shielding Gases for Arc Welding and Cutting
53. Kralj, S.; Kožuh, Z., Garašić, I.; Tomić, T.: Sklonost čelika API 5L X80 prema hladnim pukotinama, *Časopis Zavarivanje*, 2012.
54. Jin, T.Y.; Liu, Z.Y.; Cheng, Y.F.: Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API 5L X100 steel; *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010, 8014-8021

6. Literatura

55. Liang, P.; Xiaogang, L.; Cuiwei, D.; Chen, Xu.: Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution, *Materials and Design* 30, 2009, 1712-1717
56. Gedeon, S.A.; Eagar, T.W.: Assessing hydrogen assisted cracking fracture mode in high strength steel weldments, *Welding research Supplement*, 1990
57. Zielinski, A.; Domzalicki, P.: Hydrogen degradation of high-strength low alloyed steels, *Journal of Materials Processing Technology* 133, 2003, 230-235
58.: <http://inside.mines.edu/~sliu/courses/mtgn475-477/carbon%20equivalent.pdf>
59. Kou, S.: *Welding metallurgy*, 2nd Edition, Wiley Interscience publication, USA, Wisconsin 2003
60. Farhat, H.; Oguocha, N.A.; Yannacopoulos, S.: Effect of welding speed on weld quality and microstructure of tandem submerged arc welded X80 pipeline steel, *Symposium on Joining of Advanced and Specialty Materials 2009 (JASM XI)*, 2009, Pittsburg, USA.
61. Beidokhti, B.; Dolati, A.; Koukabi, A.H.: Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking, *Material Science and Engineering A* 507, 2009, 167-173.
62. Dilthey, U.: *Schweisstechnische Fertigungsverfahren 2*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
63. Hansson, P.: Control of weldability – Research leading to the development of two new quenched and tempered tool steels, *Dissertation*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004
64. Gangloff, R. P.: *Hydrogen assisted Cracking of High Strength Alloys*, University of Virginia, 2003.
65. Wan Keun Kim, Hwan Gyo Jung, Gyu Tae Park, Seong Ung Koh, Kyoo Young Kim: Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel, *Scripta Materialia* 62 (2010) 195-198
66.: <http://www.mpie.de/index.php?id=2822>
67. Kannengiesser, T.; Lausch, T.: Diffusible Hydrogen Content depending on welding and cooling parameters, II-A-226-11 (Draft paper)

6. Literatura

68. Brown, J.T.; Baldwin, W.M.Jr: The effects of stress concentration and triaxiality of the plastic flow of metals, Technical Report No. 27, Hydrogen Embrittlement of Steels, Ohio, 1953.
69. Cajner, H.: Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
70. Sterjovski, Z.; Pitrun, M.; Nolan, D.; Dunne, D.; Norrish, J.: Artificial neural networks for predicting diffusible hydrogen content and cracking susceptibility in rutile flux-cored arc welds, Journal of Materials Processing Technology 184, 2007, 420-427
71.: CEN ISO/TR 20179-2009; Welding – Grouping Systems for materials
72.: HRN EN 10208-2:1996, Čelične cijevi za cjevovode zapaljivih medija -- Tehnički uvjeti isporuke -- 2. dio: Cijevi razreda B (EN 10208-2:1996)
73. Anderson, M.J.: FAQ – Interpretating Lack of Fit, News from Stat-Teaser, inc., svibanj, 2004.
74.: Izvještaj (Bericht 5154/2010): Untersuchung zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung beim Lichtbogenbolzenschweißen an Stahlwerkstoffen, GSI SLV München, 2010
75.: Arhiva slika Laboratorija za materijale i tribologiju
76. Garet, M.; Brass, A.M.; Haut, C.; Guttierrez-Solana, F.: Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels, Corrosion Science, Vol. 40, 1998, 1073-1086
77. Jing, N.; Li-hua, Q., Ying-lai, L.; Lei, M.; Yao-rong, F.; Jian-xun, Z.: Tempering microstructure properties of pipeline steel X80, Trans. Nonferrous Met.Soc. China 19, 2009, s573-s578
78. Liang-yun, L.; Chun-lin, Q.; De-wen, Z.; Xiu-hua G.: Microstructural evolution and mechanical properties of Nb-Ti Microalloyed pipeline steel, Journal of Iron and steel research, International, 18 (2), 2011, 57-63
79.: Norma JIS Z 3118-1992: Method of measurement for hydrogen evolved from steel welds
80.: Norma ISO 17642-2: Destructive tests on welds in metallic materials – Cold Cracking tests for weldments – Arc welding processes, 2. Dio, 2003

6. Literatura

81.: Norma HRN EN 1011-2: Zavarivanje – preporuke za zavarivanje metalnih materijala – 2. Dio: Elektrolučno zavarivanje feritnih čelika (EN 1011-2:2001)
82.: Norma HRN EN 1043-1: Razorna ispitivanja zavara metalnih materijala – Ispitivanje tvrdoće – 1. Dio: Mjerenje tvrdoće elektrolučno zavarenih spojeva (EN 1043-1:1995)
83.: Norma ISO/TR 581 – 2005: Weldability – Metallic materials – General principles
84.: Norma ISO 3690:2000: Welding and allied processes – Determination of hydrogen content in ferritic steel arc weld metal
85. Mundra, K.; Blackburn, J.M.; DebRoy, T.: Absorption and transport of hydrogen during gas metal arc welding of low alloy steel, Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 2, No. 4, 1997
86. Eliaz, N.; Shachar, A.; Tal, B.; Eliezer, D.: Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels, Engineering Failure Analysis 9, 2002, 167-184
87. Capelle, J.; Dmytrkh, I.; Pluviange, G.: Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength, Corrosion Science 2010, 1554-1559
88. Woodtli, J.; Kieselbach, R.: Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, Engineering Failure Analysis, 7, 2000, 427-450
89. Hiroshi, N.; Chikara, K.; Nobuyuki, M.: Development of API X80 Grade Electric Resistance Welding Line Pipe with Excellent Low Temperature Toughness, JFE Technical Report 12, 2008
90. Kim, W.K.; Koh, S.U.; Yang, B.Y.; Kim, K.Y.: Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels, Corrosion Science 50, 2008, 3336-3342
91. Albarran, J.L.; Martinez, L.; Lopez, H.F.: Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of microalloyed pipeline steel, Corrosion Science 41, 1999, 1037-1049
92. Mouanga, M.; Bercot, P.; Takadoum, J.: Effect of residual stresses on hydrogen permeation in iron, Corrosion Science 52, 2010, 2010-2014

6. Literatura

93. Liu, Z.Y.; Li, X.G.; Du, C.W.; Lu, L.; Zhang, Y.R.; Cheng, Y.F.: Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment, *Corrosion Science* 51, 2009, 895-900
94. Zurek.Swieczko, B.; Sobieszczyk, S.; Cwiek, J.; Zielinski, A.: Evaluation of susceptibility of high-strength steels to hydrogen delayed cracking, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 18, izdanje 1-2, 2006.
95. Capelle, J.; Gilgert, J.; Dmytrakh, I.; Pluvinage, G.: Hydrogen effect on fatigue and fracture resistance of a pipe steel; Eight Meeting „New trend sin fatigue and fracture“, Slovenija, 2008.
96. Suh, D.; Eagar, T.W.: Mechanistic understanding of hydrogen in steel welds, *Proceedings of International Workshop Conference on Hydrogen Management for Welding Applications*, Kanada, 1998.
97. Seo, J.S.; Kim. H.J.; Ryoo, H.S.: Microstructural parameter controlling weld metal cold cracking, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 27, izdanje 2, 2008.
98. Beloglazov, S.M.: Peculiarity of hydrogen distribution in steel by cathodic charging, *Journal of Alloys and Compounds* 356-357, 2003., 240-243
99. Tong, K.; Zeng, Y.; Han, X.; Feng, Y.; He, X.: SEM in situ investigation on fatigue cracking behavior of X80 pipeline steel with inclusions, *Advanced Materials Research* Vols 284-286, 2011, 1096-1100
100. Lee, H.W.: The relationship between Boron Content and Crack Properties in FCAW Deposited Metal, *Welding Journal*, 2006.
101. Haeseldonckx, D.; D'haeseleer, W.: The use of natural-gas pipeline infrastructure for Hydrogen transport in a changing market structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2007., 1381-1386
102. Chen, W.; Kania, R.; Worthingham, R.; Boven, G.V.: Transgranular crack growth in the pipeline steels exposed to near-neutral pH soil aqueous solutions: The role of hydrogen, *Acta Materialia*, 57, 2009., 6200-6214
103.: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=206>

6. Literatura

104. Han, Y.D.; Jing, H.Y.; Xu, L.Y.: Welding heat input effect on the hydrogen permeation i the X80 steel welded joints, Materials Chemistry and Physics 132, 2012, 216-222
105. Sung, H.K.; Shin, S.Y.; Cha, W.; Oh, K.; Lee, S.; Kim, N.J.: Effects of acicular ferrite on Charpy Impact properties in heat affected zones of oxide-containing API X80 linepipe steels, Materials Science and Engineering A 528, 2011, 3350-3357

ŽIVOTOPIS

Gđa Tanja Tomić Kovačević rođena je u Zagrebu, 15.05.1979. godine. Osnovnu školu upisala je 1985. godine u Zagrebu gdje je završila prva dva razreda, a 1987. godine odlazi u Berlin gdje pohađa tri razreda njemačke osnovne škole Suche Bator Oberschule. Nakon završenog petog razreda i savladanog njemačkog jezika vratila se u Zagreb gdje je završila svoje osmogodišnje školovanje. Godine 1993. Upisuje IV. Jezičnu gimnaziju, gdje je 1997. godine maturirala s odličnim uspjehom. Nakon mature upisuje 1997. godine Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. U svibnju 2003. Završava fakultet i stječe titulu diplomiranog inženjera strojarstva, na smjeru Proizvodno strojarstvo, usmjerenju materijali.

Od druge godine studija je demonstrator u Zavodu za materijale. Od 1999. godine aktivni je član Hrvatskog društva za materijale i tribologiju. Sudjelovala je kao član organizacijskog odbora na tri međunarodna znanstvena skupa i na dvije smotre Sveučilišta u Zagrebu, u Studentskom centru. Zaposlena je u neprekidnom radnom odnosu od studenog 2003. godine. Prvi radni odnos zasnovala je s tvrtkom Rehau d.o.o. u Zagrebu odmah nakon završetka fakulteta. Tvrtka Rehau je njemački koncern, koji u više od 50 zemalja diljem svijeta ima svoje prodajne urede, pa tako i u Zagrebu. Djelatnost tvrtke je proizvodnja i prodaja proizvoda od polimernih materijala. Prvu godinu radnog staža radila je na odjelu za elektroinstalacije baveći se komercijalnom djelatnošću. Nakon godinu dana rada u tvrtki Rehau ponuđeno joj je mjesto koordinatora projekata.

Drugi radni odnos osnovala je 1. travnja 2005. godine s Fakultetom strojarstva i brodogradnje. Zaposlena je na Katedri za zavarene konstrukcije, Zavodu za zavarene konstrukcije na radnom mjestu asistenta. Aktivno sudjeluje u provođenju nastanih i znanstvenih aktivnosti na Katedri. Sudjeluje u pisanju članaka za časopis Zavarivanje, u sklopu kojeg je zadužena za prijevod stručnih sažetaka tekstova na njemački jezik. Član je Hrvatskog društva za tehniku zavarivanja.

Objavila je tri rada.

Aktivno se služi njemačkim i engleskim jezikom.

Majka je jednog djeteta.

BIOGRAPHY

Mrs Tanja Tomić Kovačević was born in Zagreb, 15.05.1979. She enrolled to elementary school, in 1985 in Zagreb, where she attended the first two grades; in 1987 she is moving to Berlin, Germany, where she attended the next three grades of her elementary school education, in the Suche Bator Oberschule. After the fifth grade she moves back to Zagreb and finishes her elementary school education. In 1993 she started her secondary school education, in the IV Gymnasium in Zagreb. She graduated in 1997. After her graduation, in the same year, she enrolled to Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. In May 2003 she got her M.Sc. degree, on Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, in Production Engineering, on the Department for Materials.

Since 1998 she was a student assistant on the Department for Materials. During that same time she was an active member of the Croatian Society for Materials and Tribology. She was also involved in the organization committee of three international science conferences and on couple University Fairs, which were organized by the University of Zagreb.

She started her first employment in 2003, in the firm Rehau d.o.o. in Zagreb. Rehau is a German concern which has developed a purchasing network in more than 50 countries worldwide. The procurement volume encompasses: raw materials and bought-in parts, machinery and plants, tools, transport services, operating supplies, IT stocks, equipment and office supplies and much more. During the first year in Rehau she was working on the Department for electrical wiring installation. After several months she was offered a promotion to work as a project coordinator. After one year and three months in Rehau, on the 1st April 2005 she began to work on the Faculty of Mechanical Engineering, University of Zagreb, as an Assistant on the Department of Welded Structures, on the Chair of Welded Structures. She writes active for the Magazine “Zavarivanje” (“Welding”) and she is also translating summaries of scientific papers to German language. She is an active member of the Croatian Welding Society.

She published three papers.

She is fluent in German and English.

She is mother of one child.