

Pojavni oblici korozijskog oštećivanja nehrđajućih čelika

Klasiček, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:235:655983>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Anja Klasiček

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Student:

Anja Klasiček

Zagreb, 2022.

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

Anja Klasiček



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602-04/22-6/1	
Ur. broj: 15-1703-22-	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANJA KLASIČEK**

Mat. br.: 0035205496

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Pojavni oblici korozijskog oštećivanja nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Forms of stainless steel corrosion damages**

Opis zadatka:

Nehrđajući visokolegirani Cr-Ni čelici posjeduju visoka svojstva korozijske otpornosti u cijelom nizu medija, pa tako i u različitim vrstama voda te se njihova primjena sve više širi i u tehnološke procese koji se koriste za obradu voda. Ovi čelici nezamjenjivi su farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, a svoju veliku primjenu imaju i u kemijskoj industriji, građevinarstvu i transportu.

Ponekad, uslijed istovremenog negativnog međudjelovanja pojedinih štetnih čimbenika, njihova korozijska postojanost biva narušena lokaliziranim korozijskim fenomenima poput rupičaste korozije, korozije u procjepu, napetosne korozije ili mikrobiološki poticane korozije i to najčešće u područjima zavarenih spojeva. Posljedica takvih iznenadnih i vrlo intenzivnih korozijskih oštećenja su veliki troškovi.

U radu je potrebno proučiti vrste, svojstva i područja primjene nehrđajućih čelika. Detaljno opisati svojstva korozijske postojanosti i fenomene korozijskog oštećivanja ovih materijala u području zavarenih spojeva.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti odgovarajuća ispitivanja korozijskih oštećenja dijelova konstrukcija izrađenih od Cr-Ni čelika koji su dostupni u Laboratoriju za zaštitu materijala, s ciljem utvrđivanja uzroka pojave korozije i vrste mehanizma razaranja. Analizirati rezultate i izvesti zaključke te dati osvrt na mogućnosti izbjegavanja korozijskog oštećivanja.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
5. svibnja 2022.

Rok predaje rada:
7. srpnja 2022.

Predviđeni datum obrane:
18. srpnja do 22. srpnja 2022.

Zadatak zadao:
doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY.....	IX
1. UVOD.....	1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	4
2.1. Uvod.....	4
2.1.1. Povijest nehrđajućih čelika.....	4
2.1.2. Primjena nehrđajućih čelika.....	5
2.1.3. Fazne transformacija u nehrđajućim čelicima.....	6
2.1.4. Legirajući dodatci.....	8
2.2. Feritni nehrđajući čelici	11
2.3. Austenitni nehrđajući čelici.....	14
2.4. Martenzitni nehrđajući čelici.....	18
2.5. Dupleks nehrđajući čelici	20
2.6. Precipitacijsko-očvrsnuti nehrđajući čelici	22
3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	24
3.1. Općenito o koroziji.....	24
3.1.1. Oksidacija i redukcija.....	24
3.1.2. Polarizacija i depolarizacija.....	25
3.1.3. Potencijal korozije.....	26
3.1.4. E/ph dijagram (Pourbaixov dijagram)	26
3.1.5. Dijagrami brzine korozije i polarizacije	28
3.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika.....	29
3.2.1. Jamičasta korozija.....	30

3.2.2. Korozija u procijepu.....	35
3.2.3. Interkristalna korozija.....	39
3.2.4. Napetosna korozija.....	44
3.2.5. Korozijski zamor	48
3.2.6. Mikrobiološki poticana korozija.....	51
4. EKSPERIMENTALNI DIO	56
4.1. Ispitivanja korozijski oštećene konstrukcije	56
4.1.1. Postrojenje.....	56
4.1.2. Vizualni pregled.....	59
4.1.3. Spektrokemijsko ispitivanje florescentnim X-zrakama.....	61
4.1.4. Stereomikroskopsko ispitivanje.....	62
4.1.5. Miktostrukturno ispitivanje.....	69
4.1.6. Radiografsko ispitivanje	75
4.1.7. TQC Bresle test na kloride	78
4.2. Korozijsko ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema ASTM G36.....	79
4.2.1. Odabir uzoraka.....	80
4.2.2. Priprema uzoraka	81
4.2.3. Savijanje uzoraka	82
4.2.4. Aparatura za korozijsko ispitivanje.....	83
4.2.5. Priprema reagensa.....	83
4.2.6. Korozijsko ispitivanje	84
4.2.7. Stereomikroskopsko ispitivanje.....	85
5. ZAKLJUČAK.....	90

POPIS SLIKA

Slika 1. Globalna proizvodnja nehrđajućeg čelika [1].	1
Slika 2. Rezultati istraživanja kemijskog poduzeća pri otkrivanju uzroka korozijskih kvarova [4].	3
Slika 3. Proizvodnja nehrđajućeg čelika na globalnoj razini [8].	5
Slika 4. Upotreba nehrđajućeg čelika podijeljena u različite kategorije primjene [1].	6
Slika 5. Pozicije atoma u a) BCC, b) BCT i c) FCC strukturama [1].	7
Slika 6. Fe-Cr fazni dijagram [10].	7
Slika 7. Utjecaj ugljika na širenje austenitnog područja u sustavu Fe-C [9].	9
Slika 8. Schaefflerov dijagram [13].	11
Slika 9. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [11].	11
Slika 10. Shematski prikaz toplinske obradbe feritnih čelika; I – interkristalna korozija; II – pojava σ -faze; III – “krhkost 475” [11].	14
Slika 11. Mikrostruktura austenitnog čelika EN 1.4404 (AISI 316L) [11].	14
Slika 12. Sitni martenzit koji je nastao unutar prijašnjih zrnaca austenita [1].	18
Slika 13. Dupleksna mikrostruktura koja pokazuje tamnija feritna i svjetlija austenitna područja [1].	21
Slika 14. Prikazi mikrostruktura a) martenzitnog PH čelika X5CrNiCuNb16-4 (17-4 PH), b) austenitnog PH čelika X6NiCrTiMoVB 25-15-2 (A-286) [11].	22
Slika 15. Jednostavan model elektrokemijske prirode procesa korozije [18].	24
Slika 16. Shematski prikaz brzine korozije čelika kao funkcije pH i otopljenog kisika [18].	25
Slika 17. Spajanje dviju elektroda [6].	26
Slika 18. Pojednostavljeni dijagram E/pH željeza u vodenoj otopini [18].	27
Slika 19. Shematski prikaz krivulje polarizacije [18].	28
Slika 20. Prikaz pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku [1].	29
Slika 21. Jamičasta korozija na vanjskoj površini cijevi [1].	30
Slika 22. Jamičasta korozija na površini nehrđajućeg čelika [16].	31
Slika 23. Interkristalne pukotine uzokovane napetosnom korozijom (A) i jamice (B) na unutarnjoj površini cijevi [15].	31
Slika 24. Poprječni presjeci tipičnih oblika jamica [4].	32
Slika 25. Autokatalitički proces koji se odvija u korozijskoj jamici [15].	33
Slika 26. Korozija u procijepu ispod brtve na prirubnici izloženoj kloriranoj morskoj vodi [1].	35
Slika 27. Korozija u procijepu preklopnog vijčanog spoja [18].	36
Slika 28. Korozija u procijepu preklopnog zavarenog spoja [18].	36
Slika 29. Autokatalitički proces korozije u procijepu gdje je pod a) faza inicijacije; b) faza propagacije [18].	37
Slika 30. Površinska interkristalna korozija nastala zbog senzibilizacije [18].	39
Slika 31. Primjer interkristalne korozije [18].	40
Slika 32. Interkristalna korozija na liniji spajanja zvara [18].	40
Slika 33. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [22].	41
Slika 34. Dijagram utjecaja sadržaja ugljika na senzibilizaciju [21].	41
Slika 35. Pukotina izazvana napetosnom korozijom u posudi od nehrđajućeg čelika [18].	44
Slika 36. Pucanje uzrokovano napetosnom korozijom [3].	45
Slika 37. Pucanje cijevi od nehrđajućeg čelika izazvano napetosnom korozijom [1].	45
Slika 38. Pukotina nastala uslijed korozijskog zamora [18].	49
Slika 39. Pukotina nastala uslijed korozijskog zamora na čeličnom limu [6].	49
Slika 40. Pukotine nastale uslijed korozijskog zamora na valjku stroja za papir [1].	50
Slika 41. MIC na dijelu linije za transport sirove nafte [18].	52

Slika 42. MIC zavara na austenitnom nehrđajućem čeliku u postrojenju za pročišćavanje vode [18].	52
Slika 43. MIC austenitnog nehrđajućeg čelika u vodenom tanku vatrogasnog vozila [18].	53
Slika 44. Koraci stvaranja i rastvaranja biofilma [23].	54
Slika 45. Postrojenje za preradu mlijeka.	57
Slika 46. Korozijsko oštećenje segmenta cjevovoda pogona za preradu mlijeka.	57
Slika 47. Korozijsko oštećenje ispod obloga cjevovoda pogona za preradu mlijeka.	58
Slika 48. Korozijsko oštećenje te curenje sadržaja cijevi u pogonu za preradu mlijeka.	58
Slika 49. Segment A izrezan sa konstrukcije.	59
Slika 50. Segment B izrezan sa konstrukcije.	59
Slika 51. Poprečni presjek segmenta cijevi.	59
Slika 52. Brojne pukotine i korozijski produkt na vanjskoj površini cijevi.	60
Slika 53. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.	60
Slika 54. Jamice i korozijski produkt na unutarnjoj površini cijevi.	61
Slika 55. Spektrokemijsko ispitivanje florescentnim X-zrakama.	61
Slika 56. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.	62
Slika 57. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.	63
Slika 58. Pukotine na vanjskoj površini cijevi.	63
Slika 59. Pukotine na vanjskoj površini cijevi.	64
Slika 60. Jamice na unutarnjoj površini cijevi.	64
Slika 61. Rupičasta korozija na području zavarenog spoja.	65
Slika 62. Uzorak za ispitivanje poprečnog presjeka cijevi.	65
Slika 63. Pukotine na poprečnom presjeku cijevi.	66
Slika 64. Propagacija paralelnih pukotina iz površinskih jamica na poprečnom presjeku uzorka.	66
Slika 65. Propagacija pukotine iz površinske jamice na poprečnom presjeku uzorka.	67
Slika 66. Otvorena pukotina na poprečnom presjeku uzorka.	67
Slika 67. Paralelne pukotine na poprečnom presjeku cijevi.	68
Slika 68. Korozijsko oštećenje vanjske površine cijevi.	68
Slika 69. Austenitna mikrostruktura čelika EN 1.4301 (AISI 304).	69
Slika 70. Austenitna mikrostruktura čelika EN 1.4301 (AISI 304).	69
Slika 71. Mikrostruktura i pukotine vidljive na području zavarenog spoja.	70
Slika 72. Mikrostruktura i pukotine vidljive na području zavarenog spoja.	70
Slika 73. Razgranata pukotina u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	71
Slika 74. Paralelne pukotine u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	71
Slika 75. Otvorena pukotina u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	72
Slika 76. Prikaz dimenzija pukotine u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	72
Slika 77. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	73
Slika 78. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	73
Slika 79. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	74
Slika 80. Jamica na vanjskoj površini cijevi koja propagira u otvorenu pukotinu u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	74
Slika 81. Jamica na vanjskoj površini cijevi koja propagira u otvorenu pukotinu u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).	75
Slika 82. Radiografska snimka cijelog segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	75
Slika 83. Radiografska snimka A-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	76

Slika 84. Detaljnija radiografska snimka A-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	76
Slika 85. Radiografska snimka B-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	77
Slika 86. Detaljnija radiografska snimka većeg povećanja B-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	77
Slika 87. Postupak provođenja TQC Bresle testa na kloride gdje je a) kalibracija mjernog uređaja, b) lijepljenje flastera na ispitnu površinu, c) uštrcavanje deionizirane vode u mjerni uređaj, d) očitavanje početne vrijednosti, e) uštrcavanje deionizirane vode, f) očitavanje izmjerene vrijednosti.	79
Slika 88. Tipične konfiguracije U-uzoraka.	82
Slika 89. Savijanje uzorka na savijačici s trnom.	82
Slika 90. Savinuti U-uzorak a) bočni prikaz, b) gornji prikaz.	83
Slika 91. Tikvica s pripremljenom otopinom na izvoru topline.	84
Slika 92. Prikaz kuhanja U-uzoraka u otopini magnezijevog klorida.	85
Slika 93. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	86
Slika 94. Propagacija pukotine od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	86
Slika 95. Paralelne pukotine propagiraju od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).	87
Slika 96. Pojava pittinga na površini čelika EN 1.4016 (AISI 430).	87
Slika 97. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).	88
Slika 98. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).	88
Slika 99. Propagacija pukotine od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).	89

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tipični sadržaji legirajućih elemenata pet glavnih skupina nehrđajućeg čelika [12].	8
Tablica 2. Primjeri, primjena i mehanička svojstva nekih feritnih nehrđajućih čelika [11]. ...	12
Tablica 3. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika s manje od 10% δ -ferita u mikrostrukturi [11].	16
Tablica 4. Primjeri niskougličnih austenitnih nehrđajućih čelika [11].	17
Tablica 5. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika legiranih dušikom [11].	17
Tablica 6. Svojstva i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika [11].	20
Tablica 7. Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304) za segment A	62
Tablica 8. Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304) za segment B.....	62
Tablica 9 Kemijski sastav čelika EN 1.4016 (AISI 430)	80
Tablica 10 Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304)	80
Tablica 11 Kemijski sastav čelika EN 1.4362 (AISI 2304)	80
Tablica 12. Kombinacije tipičnih dimenzija U-uzoraka	81

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
AISI		American Iron and Steel Institute
ASTM		American Society for Testing and Materials
A ₅	%	istezljivost
Cr _E	%	ekvivalent kroma
HB		tvrdota po Brinelu
KV	J	udarni rad loma po Charpyju
L	mm	duljina uzorka
Ni _E	%	ekvivalent nikla
PREN		pitting resistance equivalent number (djelotvorna suma elemenata)
R _m	N/mm ²	vlačna čvrstoća
R _{p0,2}	N/mm ²	granica razvlačenja
R	mm	radijus savijanja uzorka
S	mg/m ²	površinska gustoća topivih soli
T	mm	debljina uzorka
W	mm	širina uzorka
δ		delta
σ		sigma

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada najprije su opisani martenzitni, austenitni, feritni i dupleks nehrđajući čelici kao i njihova svojstva. Nadalje se opisuje njihova korozijska postojanost kao i lokalni korozijski fenomeni nehrđajućih čelika: rupičasta korozija, korozija u procjepu, napetosna korozija, interkristalna korozija i mikrobiološki poticana korozija.

Eksperimentalni dio rada sastoji se od dva dijela. U prvom dijelu opisana su ispitivanja provedena na uzorcima uzetih s dijela korozijski oštećene konstrukcije pogona za preradu mlijeka. Ispitivanja su provedena s ciljem utvrđivanja uzroka pojave korozijskog oštećenja cijevi od nehrđajućeg austenitnog čelika te se zaključuje o mehanizmu korozije. U drugom dijelu opisano je ispitivanje na napetosnu koroziju dodatna tri uzorka od različitih vrsta nehrđajućeg čelika (austenitnog, feritnog i dupleks). Korozijsko ispitivanje u kipućoj otopini magnezijevog klorida provedeno je sa svrhom prikazivanja otpornosti različitih vrsta nehrđajućih čelika na napetosnu koroziju.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, lokalni korozijski fenomeni, napetosna korozija, korozijski zamor

SUMMARY

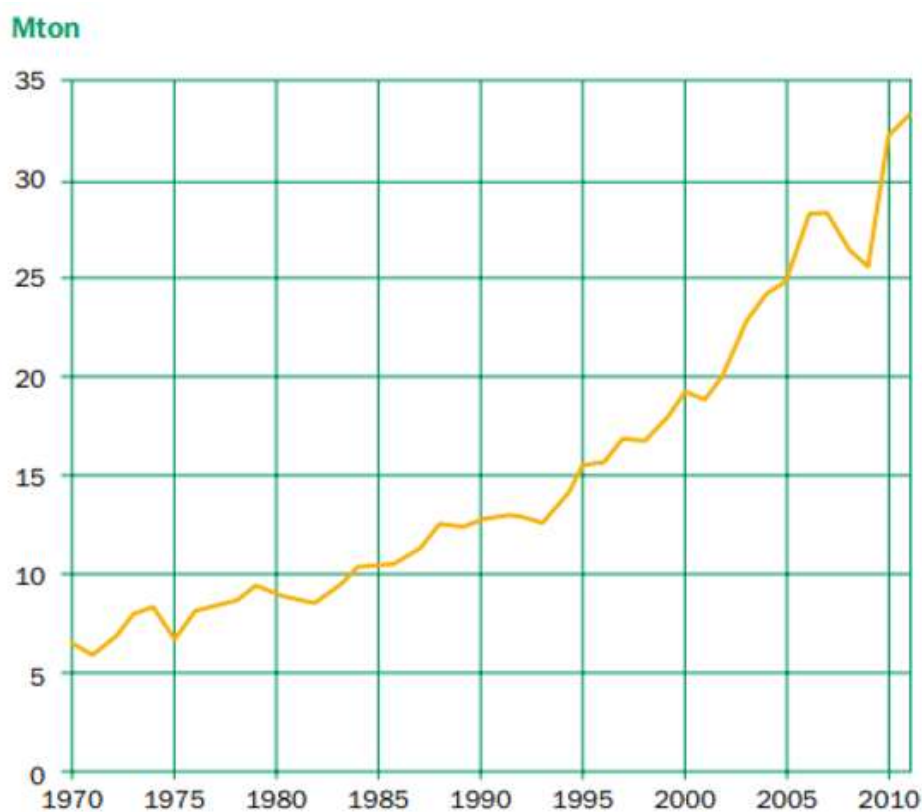
In the theoretical part of the paper, martensitic, austenitic, ferritic and duplex stainless steels as well as their properties are described. Further is described their corrosion resistance as well as the local corrosion phenomena of stainless steels: pitting, crevice corrosion, stress-corrosion, intergranular corrosion and microbiologically induced corrosion.

The experimental part of the paper consists of two parts. The first part describes the tests performed on samples taken from a part of the corrosion-damaged structure of the milk processing plant. The tests were carried out in order to determine the cause of corrosion damage of stainless austenitic steel pipes and to conclude on the mechanism of corrosion. The second part describes the stress corrosion test of an additional three samples of different types of stainless steel (austenitic, ferritic and duplex). Corrosion testing in boiling magnesium chloride solution was carried out for the purpose of demonstrating the resistance of different types of stainless steels to stress-corrosion.

Key words: stainless steels, local corrosion phenomena, stress corrosion, corrosion fatigue

1. UVOD

Željezo i najčešća legura željeza, čelik, su sa stajališta korozije relativno neotporni materijali jer korodiraju na zraku, u kiselinama i pri visokim temperaturama. Unatoč tome, postoji skupina legura na bazi željeza, legure željeza i kroma često legirane niklom, poznate kao nehrđajući čelici koji ne korodiraju u morskoj vodi, otporni su na koncentrirane kiseline i koji su postojani na temperaturama do 1100 °C. Upravo te jedinstvene prednosti, u kombinaciji s povoljnim mehaničkim svojstvima i proizvodnim karakteristikama, čine nehrđajući čelik nezamjenjivima. Upotreba nehrđajućeg čelika je mala u usporedbi s nelegiranim (ugljičnim) čelikom, ali pokazuje stalan rast kao što je prikazano na slici 1 [1].



Slika 1. Globalna proizvodnja nehrđajućeg čelika [1].

Važnost nehrđajućih čelika kao skupine legura očituje se u njihovoj širokoj primjeni. Od jeftinijih primjena poput pribora za kuhanje i namještaja do vrlo sofisticiranih poput svemirskih vozila, upotreba nehrđajućeg čelika je nezamjenjiva i to upravo zbog njegove trajnosti.

Međutim, nehrđajući čelik nije samo jedan materijal već postoji mnogo različitih vrsta s različitim svojstvima te u konačnici i različitim razinama otpornosti na koroziju [2,3].

Korozija kao destruktivni napad materijala reakcijom s okolinom predstavlja problem svjetskog značaja uzrokujući zatvaranja postrojenja, rasipanje vrijednih resursa, gubitak ili kontaminaciju proizvoda, smanjenje učinkovitosti, skupo održavanje i projektiranje te ugrožava ljudsku sigurnost i koči tehnološki napredak [4].

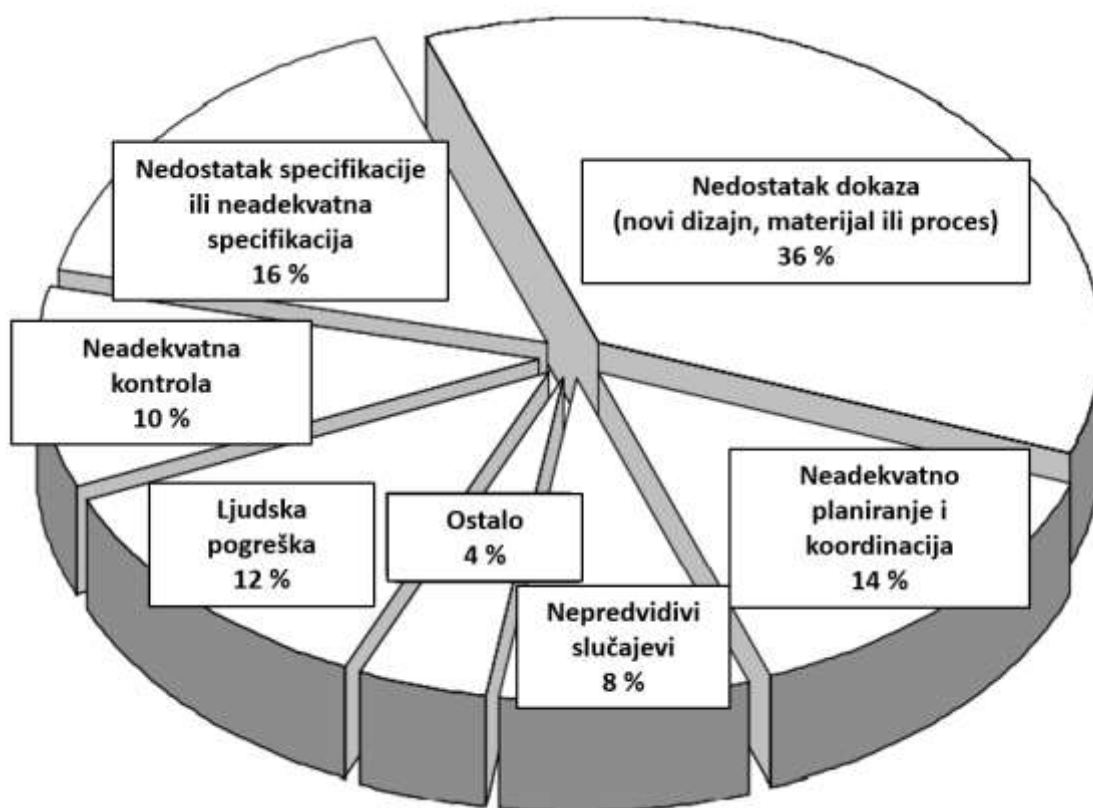
Prvenstveno, katastrofalni kvarovi uzrokovani korozijom koštali su mnoge živote. Dobro poznato urušavanje mosta u Zapadnoj Virginiji odnijelo je 46 ljudskih života 1967. godine. Korozijsko oštećenje benzinskog cjevovoda prouzročilo je curenje benzina u kanalizaciju te u konačnici i eksploziju koja je usmrtila više od 200 ljudi, oštetila 1600 zgrada i ozlijedila 1500 ljudi u Meksiku 1992.godine. No, korozijska katastrofa daleko najvećih razmjera bila je eksplozija u kemijskoj tvornici u Bhopalu u Indiji 1984. godine. Brojni nedostaci u dizajnu i problemi u upravljanju uzrokovali su katastrofalnu eksploziju koja je usmrtila više od 8000 ljudi. Od tada je dodatnih 15.000 preminulo od posljedica eksplozije, a procjenjuje se da oko 500.000 drugih pati od posljedica uzrokovanih curenjem plina [4,5].

Međutim, onečišćenje okoliša uzrokovano korozijom mnogo je češće. Kvarovi naftovoda, plinovoda ili tankera za naftu mogu imati vrlo štetan učinak na okoliš. Nesreće povezane s korozijom mogu uništiti prirodnu faunu ili floru [5,6].

Zatim tu je tzv. svakodnevna korozija koja predmete, od onih kućanskih preko proizvodnih strojeva do infrastrukture autoceste, čini nefunkcionalnim, estetski neugodnim i potencijalno opasnim. Financijski trošak svega toga je ogroman, čineći značajan postotak bruto domaćeg proizvoda industrijskih zemalja, a moguće i zemalja u razvoju, iako to nije dokumentirano [5].

Globalni trošak korozije procjenjuje se na 2,5 bilijuna američkih dolara, što je ekvivalentno 3,4 % globalnog bruto domaćeg proizvoda iz 2013. godine. Korištenjem dostupnih praksi kontrole korozije, procjenjuje se da bi se mogle ostvariti uštede između 15 % i 35 % troškova korozije, tj. između 375 i 875 milijardi američkih dolara godišnje na globalnoj razini. Kroz propuste, incidente, prisilna isključenja, nesreće, itd., nekoliko je industrija shvatilo da nedostatak upravljanja korozijom može biti vrlo skup i da se pravilnim upravljanjem korozijom mogu postići značajne uštede tijekom životnog vijeka konstrukcija. Jedno takvo istraživanje provela je jedno kemijsko poduzeće, a rezultati su prikazani na slici 2 [4,7].

Stoga, da bi se postigla kontrola korozije, važno je prepoznati i razumjeti mehanizme korozije te sukladno tome koristiti materijale i dizajne otporne na koroziju kao i koristiti zaštitne sustave i postupke [4].



Slika 2. Rezultati istraživanja kemijskog poduzeća pri otkrivanju uzroka korozijskih kvarova [4].

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

2.1. Uvod

Nehrđajući čelik nije jednoznačno definiran materijal, već je zajednički naziv široke skupine legura koja prema EN 10 020 imaju tri zajedničke karakteristike [1]:

1. Glavni element je željezo (odatle naziv „čelik“)
2. Legura sadrži najmanje 10,5 % kroma (Cr)
3. Legura sadrži najviše 1,2 % ugljika (C).

Budući da mikrostruktura ima odlučujući učinak na svojstva, nehrđajući čelici su tradicionalno podijeljeni u kategorije ovisno o njihovoj mikrostrukturi na sobnoj temperaturi [1].

S obzirom na tri glavne mikrostrukture, nehrđajući čelici mogu se kategorizirati u nekoliko glavnih kategorija [3]:

- feritni nehrđajući čelici
- austenitni nehrđajući čelici
- martenzitni nehrđajući čelici
- dupleks nehrđajući čelik
- precipitacijsko očvrsnuti nehrđajući čelici (PH).

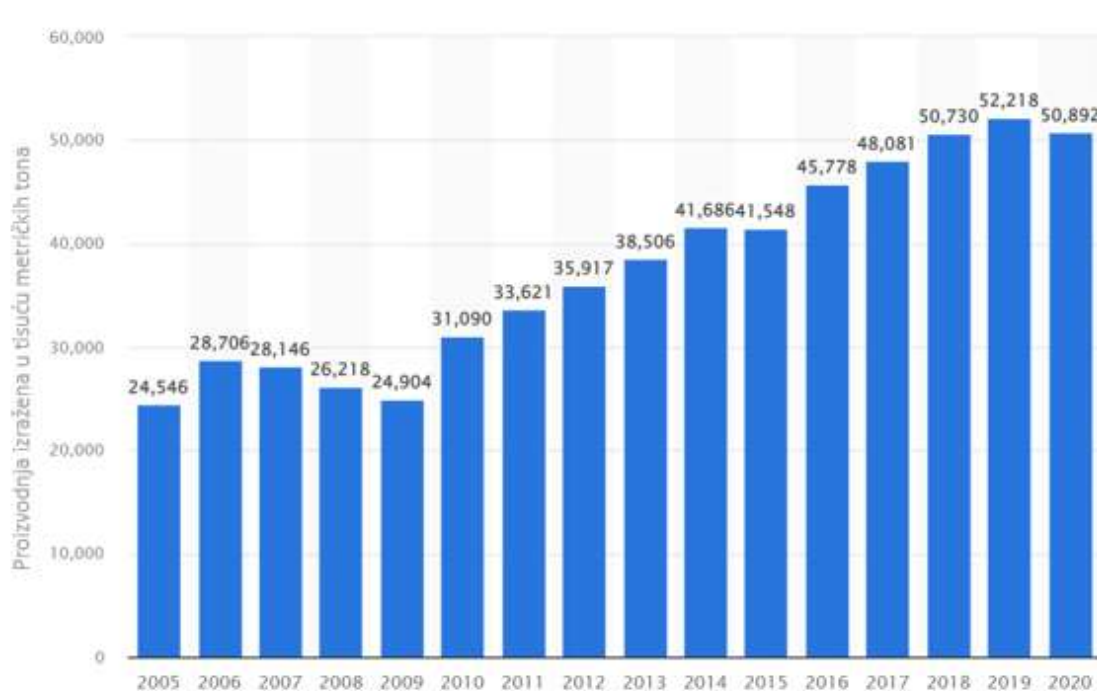
2.1.1. Povijest nehrđajućih čelika

Mnogi znanstvenici i industrijski stručnjaci bili su uključeni u razvoj nehrđajućih čelika. Prvi koji je izvijestio o otpornosti Cr-čelika na djelovanje kiseline bio je francuski mineralog Berthier 1821. godine. Nadalje, prvi patentni zahtjev za nehrđajući čelik podnesena je 1912. godine pri pokušaju njemačke tvrtke Krupp da pronađe odgovarajući materijal za termoelementne cijevi. U isto vrijeme u Engleskoj, Brearley je eksperimentirao s čelikom s 12 do 14 % kroma te je upravo on ovoj skupini čeličnih legura dodijelio naziv nehrđajući čelici. Nakon što je Krupp predstavio svoj rad na Baltičkoj izložbi u Malmöu 1914. godine, proizvodnja nehrđajućih čelika je naglo porasla. Tvrtka Ferrolegeringar iz Vargona bila je prva tvrtka koja je 1924. godine komercijalno proizvodila krom-čelik. Međutim, tek nakon Drugog svjetskog rata razvoj procesne metalurgije doveo je do rasta i široke upotrebe modernih nehrđajućih čelika. S pojavom postupaka odugljičenja taline u konvertoru uporabom kisika i

argona (engl. Argon Oxygen Decarburisation, AOD) 1970-ih, uslijedio je novi razvoj budući da je proces omogućio visoku točnost u kontroli dušika i ugljika. Mogućnošću uvođenja dušika u nehrđajuće čelike omogućeno je dodavanje većeg sadržaja molbidena i kroma. Baza podataka Thermo-Calc postala je primarni alat za razvoj legura u području nehrđajućeg čelika čime se eksperimentalno mapiranje sada može zamijeniti simulacijama [1].

2.1.2. Primjena nehrđajućih čelika

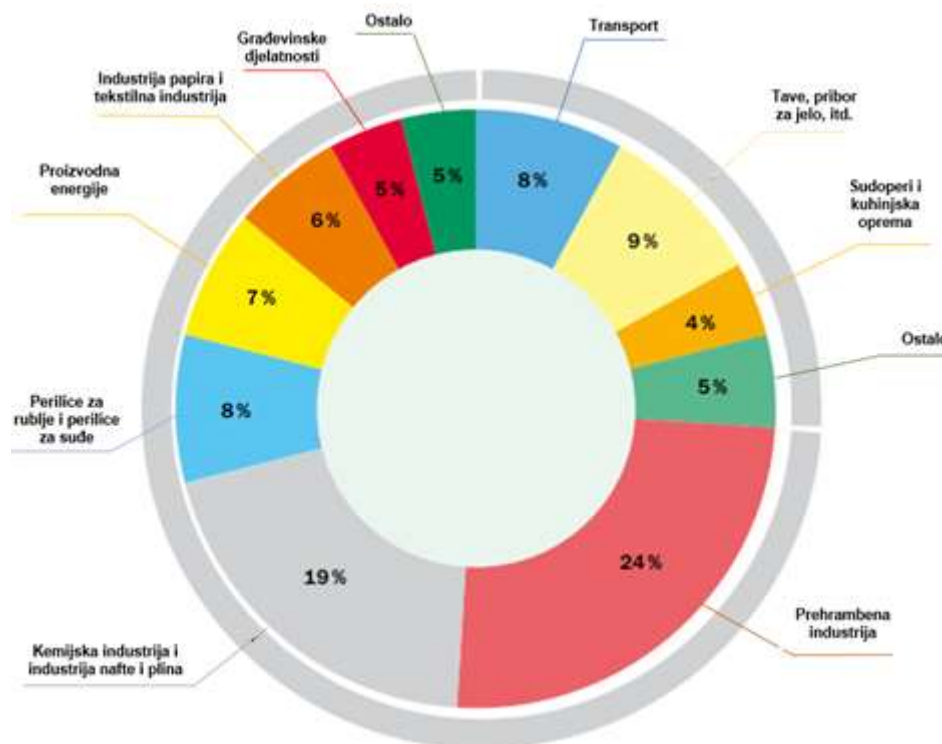
Važnost nehrđajućeg čelika može se procijeniti i na temelju tonaže njihove proizvodnje na globalnoj razini kao što je prikazano na slici 3 [3].



Slika 3. Proizvodnja nehrđajućeg čelika na globalnoj razini [8].

Nehrđajući čelici najčešće su korišteni za proizvode široke potrošnje, opremu za industriju nafte i plina, u kemijskoj procesnoj industriji te industriji hrane i pića. Na slici 4 prikazano je kako je upotreba nehrđajućeg čelika podijeljena između različitih primjena. Najšire korištene vrste nehrđajućeg čelika su austenitni čelici tipa Cr-Ni 18-8 koji čine više od 50 % svjetske proizvodnje nehrđajućeg čelika. Sljedeći najčešće korišteni su feritni nehrđajući čelici, a slijede ih austenitni nehrđajući čelici legirani molibdenom. Ovi nehrđajući čelici zajedno čine preko

80 % ukupne tonaže nehrđajućih čelika. Preostali dio sadrži dupleks i martenzitne vrste nehrđajućih čelika [1].

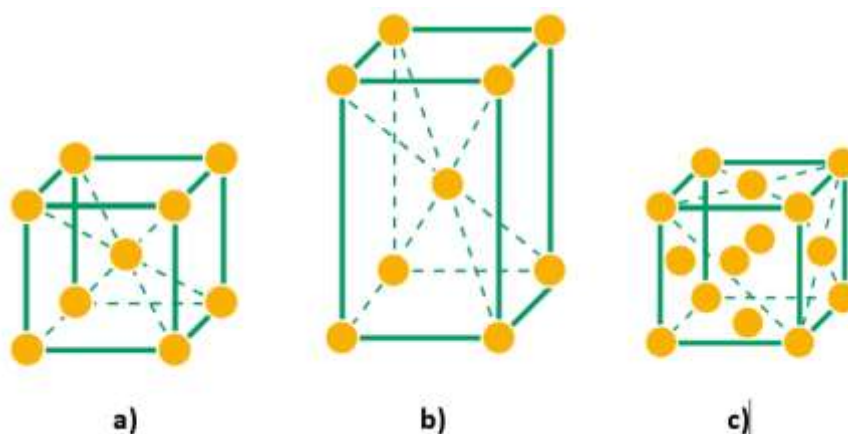


Slika 4. Upotreba nehrđajućeg čelika podijeljena u različite kategorije primjene [1].

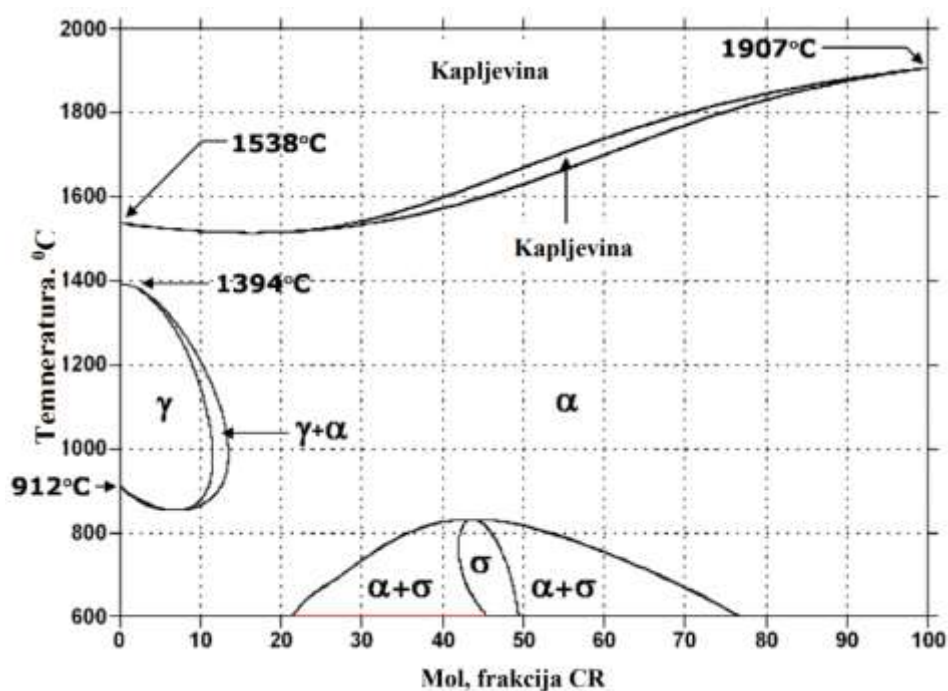
2.1.3. Fazne transformacije u nehrđajućim čelicima

Različite vrste nehrđajućih čelika imaju različitu strukturu, a ovisno o sastavu, struktura njihove kristalne rešetke može biti drugačija. Tako će feritni imati prostorno centriranu kubičnu rešetku (engl. Body-Centered Cubic, BCC), austenitni plošno centriranu kubičnu rešetku (engl. Face-Centered Cubic, FCC), martenzitni volumno centriranu tetragonalnu rešetku (engl. Body-Centered Tetragonal), a dupleks nehrđajući čelici će imati kombinaciju FCC i BCC rešetke. BCC, FCC i BTC rešetke prikazane su na slici 5 [1,9].

No, samo formiranje strukture nehrđajućih čelika najbolje se opisuje ravnotežnim faznim dijagramima. Fazni dijagram Fe-Cr prikazan je na slici 6. Za točno definirane legirne sustave koriste se kompjutorski paketi (npr. Thermocalc) [1].



Slika 5. Pozicije atoma u a) BCC, b) BCT i c) FCC strukturama [1].



Slika 6. Fe-Cr fazni dijagram [10].

Fazni Fe-Cr dijagram prikazuje da sve Fe-Cr legure najprije kristaliziraju u ferit. Legure koje imaju manje od 12,7 % Cr u temperaturnom području od 1294 do 913 °C prekrizaliziraju u austenit te daljnim hlađenjem ponovno kristaliziraju u ferit. Ukoliko dođe do naglog hlađenja ovih legura, austenit se transformira u martenzit. Nadalje, u potpunosti feritne legure su one s više od 12,7 % Cr [9].

No, u određenim temperaturnim rasponima formirati će se intermetalne faze koje znatno utječu na svojstva nehrđajućeg čelika. U temperaturnom rasponu od 600 do 1000 °C, nehrđajući čelici mogu formirati intermetalnu fazu, tzv. "σ-fazu" koju obilježava visoki sadržaja kroma i krhkost. Velika količina istaložene faze dovodi do pada žilavosti i smanjenja otpornosti na određene vrste korozije. Još jedna pojava intermetalne faze, tzv. "alfa-prim faze" naziva se "krhkost 475 °C". Do fenomena dolazi pri toplinskoj obradi pri temperaturama 300 do 500 °C. Uočava se ozbiljno smanjenje žilavosti [1].

2.1.4. Legirajući dodatci

Poznato je da niti jedna skupina materijala ne može legiranjem toliko mijenjati svojstva kao čelik. Čeliku se dodaju određeni elementi kako bi se postiglo željeno svojstvo ili njihova kombinacija [11].

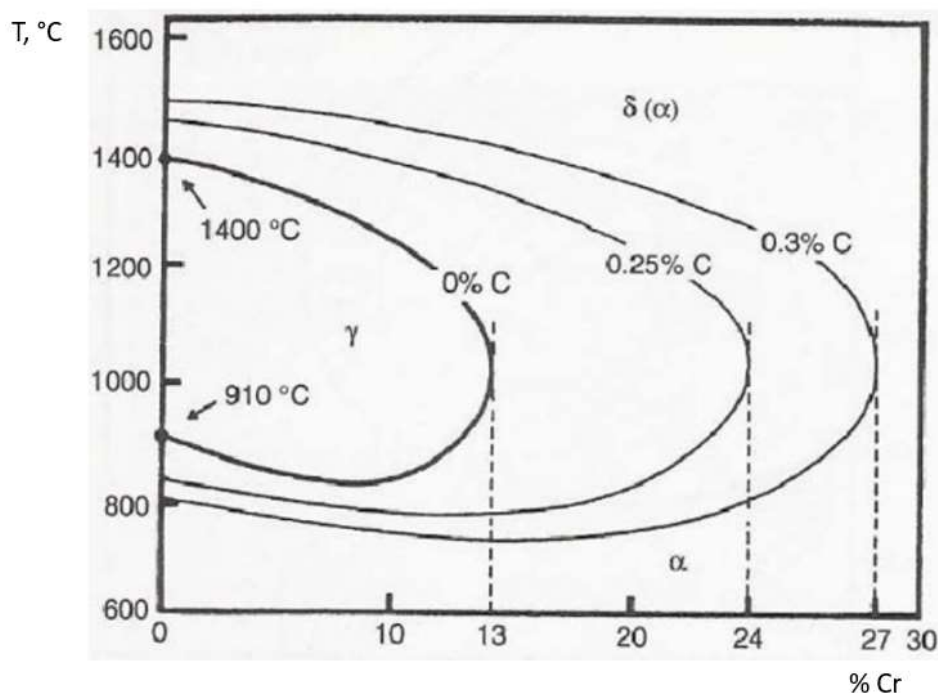
Nehrđajući čelici najčešće sadrže određenu količinu nikla (Ni) i mangana (Mn), a oni najotporniji na koroziju sadrže i molibden (Mo). Ostali važni legirni elementi su titan (Ti) i niobij (Nb), dok se od nemetalnih elemenata legira, ne samo s prethodno navedenim ugljikom (C), već i s dušikom (N), silicijem (Si), sumporom (S) i fosforom (P).

Za svaku od pet skupina nehrđajućih čelika u tablici 1 dani su karakteristični sadržaji legirajućih elemenata. Austenitni čelici imaju najviši udio nikla (8 %) s obzirom da je nikal jak stabilizator austenita. Martenzitna skupina je jedina koja sadrži visoki udio ugljika, ali nizak udio kroma te rijetko sadrži nikal. Feritni nehrđajući čelici obično sadrže prilično visoku razinu kroma, ali ne i nikla te, za razliku od martenzita, nisku razinu ugljika. Dupleks čelici imaju najvišu razinu kroma od svih (više od 22 %). Konačno, PH nehrđajući čelici se lako prepoznaju s 3 do 5 % bakra [12].

Tablica 1. Tipični sadržaji legirajućih elemenata pet glavnih skupina nehrđajućeg čelika [12].

Nehrđajući čelik	C	Cr	Ni	Mo	Cu
Austenitni	$\leq 0.08(\leq 0.03)$	16-20	8-25	0-6	-
Martenzitni	0.2-1.2	11-15	-	-	-
Feritni	≤ 0.03	11-19	0	0-2	-
Duplex	≤ 0.03	22-25	2-7	0-5	-
Precipitacijsko očvrnuti (PH)	≤ 0.07	14-17	3-5	-	3-5

Svaki od nelegirajućih elemenata utječe na samu mikrostrukturu nehrđajućeg čelika. Tako, na primjer ugljik kao gamageni element čak i u izrazito malim količinama širi austenitno područje (slika 7), dok će se feritno proširiti ukoliko se udio kroma povisi na 17 % [9].



Slika 7. Utjecaj ugljika na širenje austenitnog područja u sustavu Fe-C [9].

Legirni elementi mogu se, dakle, podijeliti na alfagene koji promiču i stabiliziraju ferit te na gamagene koji promiču i stabiliziraju austenit. Alfageni elementi te njihove glavne karakteristike su [1,9]:

- krom (Cr) je najvažniji legirni element koji nehrđajućim čelicima daje osnovnu otpornost na koroziju te ona raste s povećanjem sadržaja kroma
- molibden (Mo) značajno povećava otpornost na opću i lokalnu koroziju
- silicij (Si) povećava otpornost na oksidaciju i povećava čvrstoću
- niobij (Nb) je jak tvorac ferita i karbida
- aluminij (Al) znatno poboljšava otpornost na oksidaciju
- vanadij (V) na nižim temperaturama stvara karbide i nitride, povećava otpornost na kaljenje i povećava žilavost

Gamageni elementi te njihove glavne karakteristike su [1,9]:

- nikal (Ni) općenito povećava duktilnost i žilavost, a također smanjuje brzinu korozije u aktivnom stanju zbog čega je povoljan u kiselim sredinama
- mangan (Mn) poboljšava duktilnost i topljivost dušika
- ugljik (C) značajno povećava mehaničku čvrstoću, ali i smanjuje otpornost na interkristalnu koroziju
- dušik (N) značajno povećava mehaničku čvrstoću i otpornost na lokalnu koroziju, osobito u kombinaciji s molibdenom
- bakar (Cu) povećava otpornost na koroziju u određenim kiselinama i poboljšava obradivost ili formabilnost.

Najbolji prikaz kako legirajući elementi utječu na mikrostrukturu nehrđajućeg čelika je Schaefflerov dijagram (slika 8).

Na temelju alfagenosti ili gamagenosti legirajućih elemenata određuju se ekvivalenti kroma (Cr_E) i nikla (Ni_E) na sljedeći način [1]:

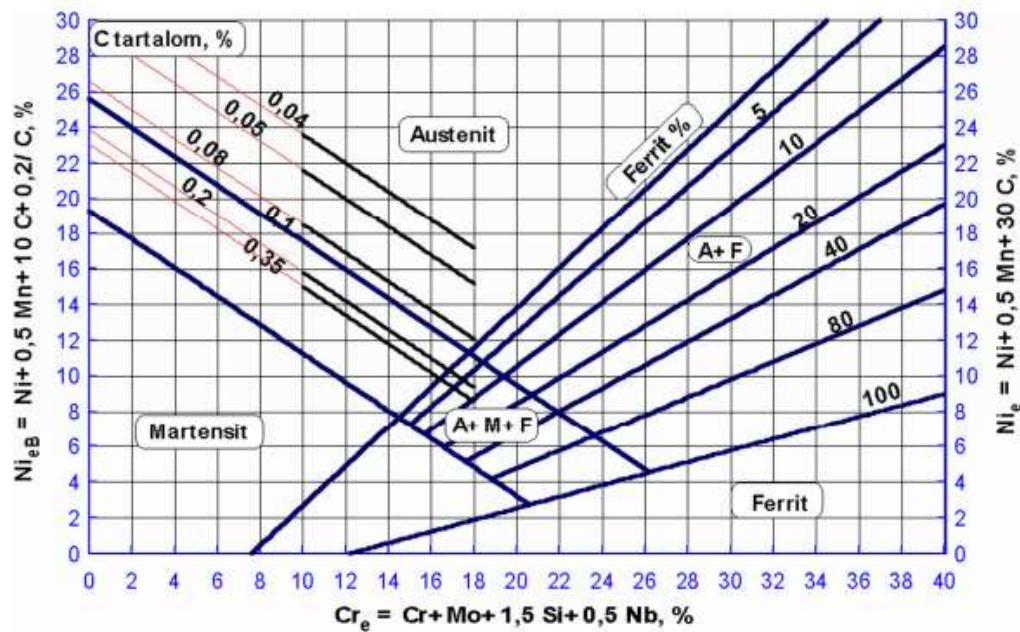
$$Cr_E = Cr + 1,5\%Si + \%Mo + 0,5(\%Ta + \%Nb) + 2\%Ti + \%W + \%V + \%Al \quad (1)$$

$$Ni_E = \%Ni + 30(\%C + \%N) + 0,5\%Mn + 0,5\%Co + 0,5\%Cu \quad (2)$$

Ekvivalenti omogućuju prikaz kombinacije utjecaja različitih legirajućih elemenata na mikrostrukturu [1].

Zaključno, kombinacijom različitih legiranih elemenata i njihovih udjela moguće je postići različita svojstva nelegirajućih čelika, a ona glavna su [13]:

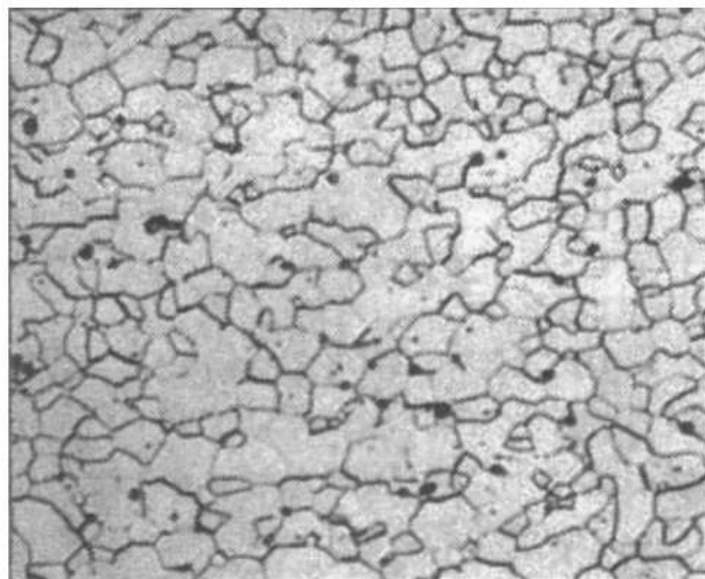
- visoka korozijska otpornost
- visoka toplinska otpornost
- povoljan omjer čvrstoće i mase
- povoljna svojstva kod niskih temperature.



Slika 8. Schaefflerov dijagram [13].

2.2. Feritni nehrđajući čelici

Standardni nehrđajući feritni čelici legirani su s kromom (13 do 17 %), niskim udjelom ugljika (manje od 0,1 %) i bez ili sa vrlo malim dodatkom nikla i molibdena. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 9 [1,14].



Slika 9. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [11].

Primjeri i primjena nekih feritnih nehrđajućih čelika kao i njihova mehanička svojstva prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Primjeri, primjena i mehanička svojstva nekih feritnih nehrđajućih čelika [11].

Oznaka čelika		Sastav „ostalo“ [%]	Mehanička svojstva			Posebna otpornost i primjeri primjene
EN	AISI		R _m [N/mm ²]	R _{p0,2} [N/mm ²]	A ₅ [%]	
1.4016	430	-	450-600	270	20	Korozijski postojani pribor za jelo (osim oštrice noža), dijelovi kućanskih aparata, dijelovi uređaja u proizvodnji dušične kiseline i sapuna te u petrokemijskoj industriji.
1.4113	434	1,1 Mo	450-650	270	20	Posebno otporan na slanu vodu i organske kiseline, za auto-dijelove, okvire prozora, prevlake hladnjaka, kvake, okvire retrovizora.

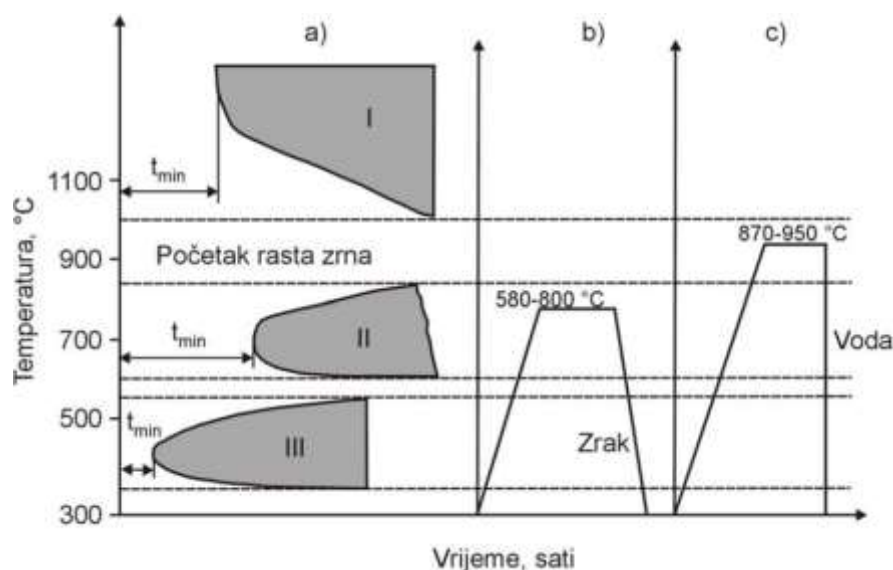
Krom je glavni legirni element feritnih nehrđajućih čelika i sukladno povećanju njegovog udjela, raste i otpornost na koroziju. Zbog toga će feritni nehrđajući čelici s visokim udjelom kroma imati veću otpornost na koroziju i od austenitnih i od martenzitnih, ali će ujedno i biti osobito osjetljivi na krhkost 475 °C. Osim osnovnog legirajućeg elementa kroma, feritni čelici se najčešće legiraju i molibdenom, niklom, niobijem i titanom. Nadalje, dušik se smatra više kao nečistoća nego legirni dodatak. On će zajedno sa ugljikom proširiti austenitno područje, dok će ugljik još snažno smanjiti i žilavost i otpornost na koroziju. Stoga se ponekad dodaje nikal koji, općenito, povećava duktilnost i žilavost. Nikal također smanjuje brzinu korozije u aktivnom stanju, no on se najčešće dodaje kako bi smanjio zareznu osjetljivost. Nekim vrstama zbog poboljšavanja otpornosti na koroziju, dodaje se i molibden. On također povećava mehaničku čvrstoću i snažno potiče feritnu mikrostrukturu. Međutim, molibden također povećava rizik od nastanka sekundarnih faza u feritnim, dupleksnim i austenitnim čelicima. Da bi se poboljšala žilavost feritnog nehrđajućeg čelika, često se dodaju feritotvorni legirni elementi niobij ili titan koji također poboljšavaju zavarljivost i otpornost na preosjetljivost. Od ostalih alifagenih elemenata, feritni nehrđajući čelici mogu se još legirati i s aluminijem ili silicijem koji povećavaju otpornost na oksidaciju [1,9].

Utjecaj navedenih legirnih elemenata rezultirati će sljedećim osnovnim svojstvima feritnih nehrđajućih čelika [14]:

- relativno mekani
- magnetični su
- relativno slabo zavarljivi
- slabo oblikovljivi deformiranjem
- bolje obradljivi odvajanjem čestica od austenitnih čelika
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama HNO_3 i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor
- za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika, manje su postojani prema kloridnim otopinama (morska voda)
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama
- umjereno su postojani na pojavu jamičastog oštećenja ako sadrže molibden
- nisu otporni na rastaljene metale (Al, Sb i Pb), soli i reducirajuće medije
- niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika
- skloni su lomljivosti pri niskim temperaturama.

Neka od navedenih nepoželjnih svojstava feritnih nehrđajućih čelika prikazana su na slici 10 pri čemu su pod a) prikazana temperaturna područja u kojima kod feritnih čelika dolazi do pojave interkristalne korozije, σ -faze i “krhkosti 475“, dok su pod b) i c) prikazani postupci toplinske obradbe kojima se mogu ukloniti ta nepoželjna svojstva [11].

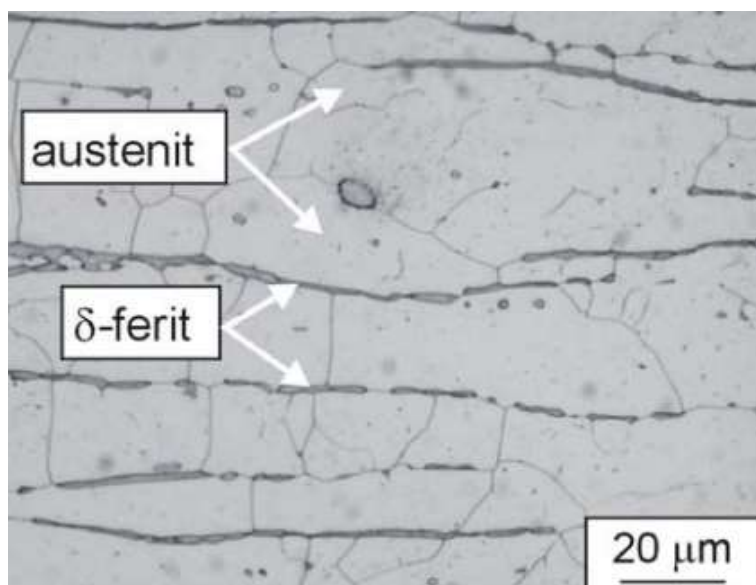
Još jedan od nedostatka feritnih nehrđajućih čelika javlja se tijekom zavarivanja. Feritni nehrđajući čelici skloni su pogrubljenju zrna u zoni utjecaja topline kada temperatura premaši 900 °C. Pogrubljenje zrna feritnih čelika ne može se ukloniti nijednim postupkom toplinske obradbe. Stoga se za zavarivanje preporučuju postupci kojima se unosi manja količina topline (npr. REL, TIG) ili razugljičenjem argon-kisik (AOD) i vakuumskim razugljičenjem kisikom (VOD) [4, 9, 11].



Slika 10. Shematski prikaz toplinske obradbe feritnih čelika; I – interkristalna korozija; II – pojava σ -faze; III – “krhkost 475” [11].

2.3. Austenitni nehrđajući čelici

Osnovni legirni elementi austenitnih nehrđajućih čelika su krom (16 do 26 %), nikal (8 do 20 %) i mangan dok sadržaj ugljika treba biti što niži (0,03 do 0,08 %). Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika prvenstveno može biti monofazno austenitna ili austenitno-feritna (s 5 do 10 % δ -ferita). Mikrostruktura austenitnog čelika EN 1.4404 (AISI 316L) prikazana je na slici 11 [9, 11].



Slika 11. Mikrostruktura austenitnog čelika EN 1.4404 (AISI 316L) [11].

Tablica 3 prikazuju osnovne podatke o sastavu, svojstvima i primjeni nekoliko vrsta austenitnih čelika s manje od 10 % δ -ferita. Minimalan sadržaj δ -ferita u austenitnim nehrđajućim čelicima je nužan radi osiguravanja otpornosti na pojavu toplih pukotina. Pritom, gornja dopuštena granica δ -ferita iznosi oko 10 % jer bi kod višeg udjela δ -ferita znatno porasla sklonost nastanku sekundarnih faza (npr. σ -faza) pri povišenim temperaturama [11].

Iz tablice 3, vidljivo je da se austenitni nehrđajući čelici legiraju i uz dodatne elemente Mo, N, Al, Cu, Ti, Nb, Ta, Se, S. Svi dodaci, osim dušika, dovode do pojave ferita u mikrostrukтури.

Prvenstveno, osnovni legirni elementi krom i nikal moraju biti u određenom omjeru s obzirom da je krom alfageni, a nikal gamageni. Dodatno je moguće legiranje s Mo, Ti, Nb i Ta koji pospješuju pojavu 5 do 10 % ferita u mikrostrukтури ili djeluju stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije. Osim radi povećanja otpornosti na interkristalnu koroziju, Nb i Ti također povećavaju mehanička svojstva pri visokim temperaturama. Molibden osim što znatno povećava otpornost na opću i lokalnu koroziju, može povećati sklonost stvaranju sekundarnih faza. Nadalje, maseni udio ugljika treba biti što niži (manji od 0,15 %) jer je onda manja opasnost od precipitacije karbida tipa Cr_{23}C_6 po granicama zrna [1, 9, 14].

Austenitni čelici s niskim sadržajem ugljika prikazani su u tablici 4.

Konačno, legiranje dušikom kao gamagenim elementom zamjenjuje skuplji nikal, a istovremeno smanjuje alfageni utjecaj molibdena. Dušik sa željezom stvara intersticijske mješance te tako dolazi do porasta granice razvlačenja i čvrstoće (tablica 5) [11, 14].

Utjecaj navedenih legirnih elemenata rezultirati će sljedećim osnovnim svojstvima austenitnih nehrđajućih čelika [4, 14]:

- posjeduju austenitnu strukturu zbog čega su nemagnetični
- ne mogu se stvrdnuti toplinskom obradom
- u hladnom stanju su dobro oblikovljivi, dok mogu očvrsnuti hladnom deformacijom
- vrlo dobru otpornost na puzanje pri temperaturama višim od 600 °C pokazuju legiranjem s Mo, W i V
- primjenjuju se do -273 °C zbog zadovoljavajuće žilavosti pri sniženim temperaturama
- otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- u određenim su uvjetima podložni interkristalnoj koroziji

- zbog visokog sadržaja kroma i nikla, korozijski su najotpornija vrsta nehrđajućeg čelika.

Tablica 3. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika s manje od 10% δ -ferita u mikrostrukturi [11].

Oznaka čelika		Sastav „ostalo“ [%]	Mehanička svojstva pri 20 °C					Posebna otpornost i primjeri primjene
EN	AISI		R _m [N/mm ²]	R _{p0,2} [N/mm ²]	HB	A ₅ [%]	KV [J]	
1.4571	316	-	700	215	180	50	85	Standardni tip čelika -predmeti u kućanstvu, aparati i uređaji u prehrambenoj industriji, u mljekarama, u pivovarama, ortopediji Primjenjiv do 300 °C
1.4301	304	-	700	185	180	50	85	Otporan na različite organske i anorganske kiseline -industrija masnih kiselina, papira, tekstila, umjetnih vlakana, aparata za pranje Primjenjiv do 300 °C
1.4541	321	0,5 Ti	750	205	190	40	85	Otporan na IKK i bez toplinske obrade nakon zavarivanja -mljekarstvo, industrija namirnica, masnih kiselina, sapuna, kože, šećera, industrija filmova Primjenjiv za tlačne spremnike do 450 °C
1.4404	316L	2,25 Mo	700	205	180	45	85	Otporan prema neoksidirajućim kiselinama i prema točkastoj koroziji uslijed halogenih medija, otporan na IKK i bez toplinske obrade -industrija celuloze, boja ulja, sapuna, tekstila, mljekarstva, i pivovare
1.4571	316Ti	2,25 Mo 0,5 Ti	750	225	190	40	85	Posebno otporan prema na neoksidirajuće kiseline i medije s halogenoidima, toplinska obrada nakon zavarivanja nepotrebna. -industrija tekstila, sulfita, celuloze, masnih kiselina, gume, boja, uređaja za medicinu, fotografiju i plastične mase

Tablica 4. Primjeri niskougličnih austenitnih nehrđajućih čelika [11].

Oznaka čelika		Sastav „ostalo“ [%]	Mehanička svojstva				
EN	AISI		R _m [N/mm ²]	R _{p0,2} [N/mm ²]	A ₅ [%]	Z [%]	KV [J]
1.4307	304 L	-	450-700	175	50	60	85
1.4432	316 L	2,2 Mo	450-700	195	45	60	85
1.4406	316 LC	2,8 Mo	450-700	195	45	60	85

Tablica 5. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika legiranih dušikom [11].

Oznaka čelika		Sastav „ostalo“ [%]	Mehanička svojstva			
EN	AISI		R _m [N/mm ²]	R _{p0,2} [N/mm ²]	A ₅ [%]	KV [J]
1.4311	304 LN	0,12-0,22 N	550-700	270	40	85
1.4406	304 LC	0,12-0,22 N	580-800	280	40	85
1.4429	-	0,12-0,22 N	580-800	285	35	85

Najveći nedostatak vezan uz korozijsku postojanost austenitnih nehrđajućih čelika je sklonost austenitnih čelika senzibilizaciji, tj. izlučivanju kromovog karbida Cr₂₃C₆ [11].

Neke važnije promjene mikrostrukture nestabiliziranih austenitnih nehrđajućih čelika su [11]:

- prilikom hlađenja do temperature oko 950 °C nastaje monofazna austenitna mikrostruktura
- u temperaturom području od 950 do 850 °C izlučuje se karbid Cr₂₃C₆ koji se raspada i difundira u austenit nakon određenog vremena
- pri sporom hlađenju između 850 i 550 °C iz austenita se izlučuje karbid Cr₂₃C₆ koji uzrokuje senzibilizaciju čelika te pri određenim uvjetima i interkristalnu koroziju
- dugotrajnije držanje čelika u ovom temperaturnom području neće izazvati raspad i difuziju u austenit.

Dakle, karbid Cr₂₃C₆ iz nestabilnog austenitnog nehrđajućeg čelika može se ukloniti [11]:

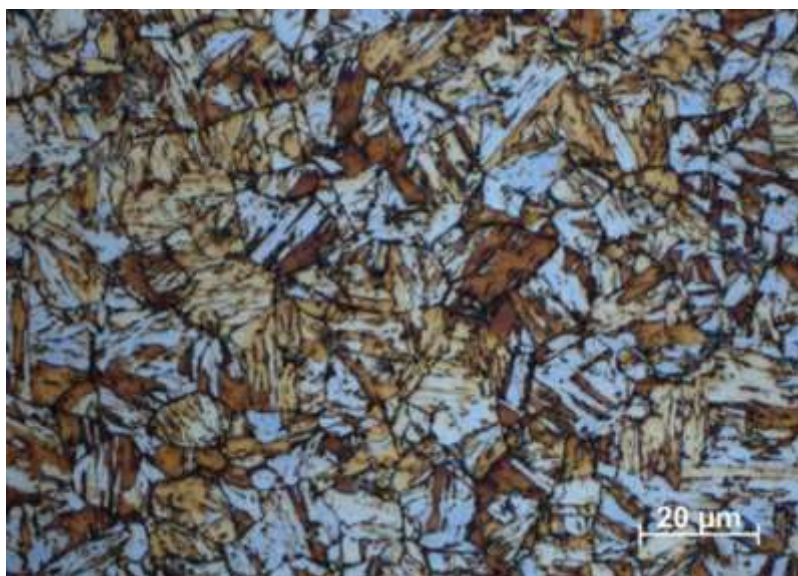
- zagrijavanjem Cr₂₃C₆ u monofazno austenitno područje te gašenjem čime se izbjegava ponovno izlučivanje karbida
- žarenjem na temperaturi od 850 do 950 °C gdje će nastali karbidi ponovno difundirati u austenit.

Nadalje, iako je austenitni nehrđajući čelik lako zavarljiv, zbog niskog masenog udjela ugljika i produljenog vremena inkubacije stvaranja karbida i krhkih faza može doći do pucanja metala zavora. Puknuće metala zavora vjerojatnije je kod potpuno austenitnih struktura nego kod onih koje sadrže malu količinu ferita. Ferit ima veću sposobnost otapanja nečistoća koje bi inače stvarale segregacije niskih točaka taljenja i međudendritske pukotine. Budući da je prisutnost 5 do 10 % ferita u mikrostrukturi izuzetno korisna, izbor sastava dodatnog materijala za zavarivanje je ključan u suzbijanju rizika od pucanja. Indikaciju ravnoteže ferit-austenit za različite sastave daje Schaefflerov dijagram (slika 8) [15].

2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici razvijeni su kako bi se osigurala skupina nehrđajućih legura otpornih na koroziju koje se mogu očvrsnuti toplinskom obradom. Ovi čelici sadrže visok udio ugljika (do 0,20 %), nizak udio kroma (13 do 17 %) te mogu sadržavati i do 1,3 % molibdena i 2,5 % nikla [12, 14].

Sitan martenzit koji je nastao unutar prijašnjih zrnaca austenitnog čelika prikazan je na slici 12. Potpuno martenzitna mikrostruktura može se postići gašenjem s temperature od 900 do 1000 °C. Ukoliko bi temperatura gašenja bila veća od 1000 °C došlo bi do pojave zaostalog austenita [11].



Slika 12. Sitan martenzit koji je nastao unutar prijašnjih zrnaca austenita [1].

U martenzitnim nehrđajućim čelicima legirni elementi su jednim dijelom otopljeni u austenitnoj ili feritnoj metalnoj osnovi, a ostatak s ugljikom tvori karbide (Cr, W, Mo, V i Ti). Krom kao osnovni legirni element pridonosi povećanju korozijske otpornosti te kao jak karbidotvorac povisuje tvrdoću, otpornost na trošenje i otpornost na povišene temperature. No, najvažniji i osnovni element u martenzitnim čelicima je ugljik koji najviše od svih elemenata utječe na tvrdoću martenzita, no loše djeluje na korozijsku postojanost, zavarljivost i žilavost. Osim kroma i ugljika, martenzitni nehrđajući čelici često sadrže vanadij i molibden. Ovi elementi povisuju tvrdoću i postojanost svojstava na visokim temperaturama. Nadalje, od legirajućih elemenata u tragovima, mogu sadržavati i nikal, kobalt i vanadij. Dodatak nikla u kombinaciji sa smanjenim sadržajem ugljika poboljšava zavarljivost. Kobalt se u martenzitnim čelicima koristi kao legirajući element koji povećava tvrdoću i otpornost na kaljenje, posebno na višim temperaturama, dok vanadij povećava tvrdoću martenzitnih čelika [18].

Utjecaj navedenih legirnih elemenata rezultirati će sljedećim osnovnim svojstvima martenzitnih nehrđajućih čelika [9, 14]:

- slabija korozijska postojanost od drugih nehrđajućih čelika zbog niskog udjela kroma i visokog udjela ugljika
- širok raspon vrijednosti za čvrstoću i granicu razvlačenja
- dobra otpornost na toplinski i mehanički umor
- u odnosu na feritne i austenitne čelike, imaju višu tvrdoću i čvrstoću te bolju otpornost na trošenje
- svi martenzitni čelici su feromagnetični
- ne koriste se na temperaturama višim od 650 °C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti
- jeftiniji su od drugih nehrđajućih čelika zbog manjeg udjela kroma
- za razliku od feritnih čelika ne naginju krhkosti
- niska toplinska vodljivost
- postojani su na djelovanje vode, vodene pare i vlažnog zraka.

Najčešće korišteni martenzitni nehrđajući čelici, njihova primjena i osnovna svojstva prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. Svojstva i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika [11].

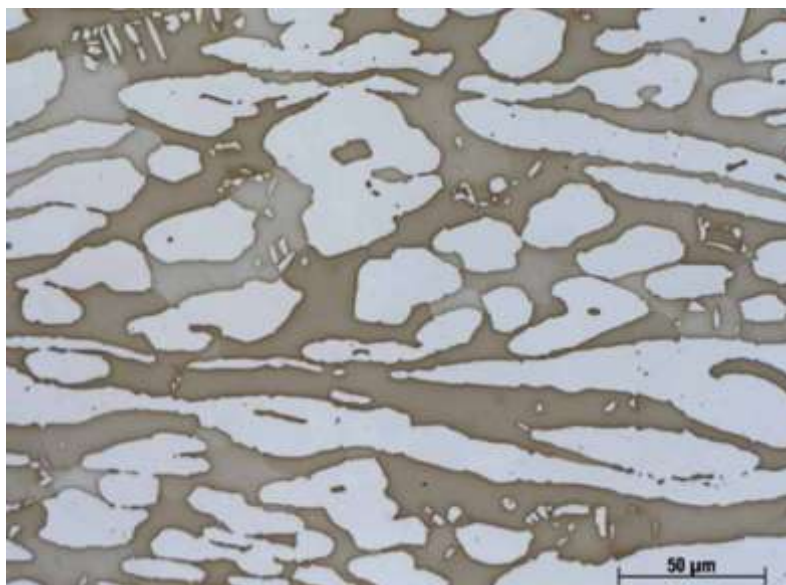
Čelik		Posebno postojan	Primjeri primjene
EN	AISI		
1.4021	420	na vodu i vodenu paru, na organske kiseline (octenu, mliječnu i voćnu)	-kirurški instrumenti (klijesta, pincete), pribor za jelo: vilice, žlice, strojni dijelovi: osovine, ventilni stošci, sapničke igle, turbinske lopatice, „holandski noževi“ (za papir)
1.4057	431	na organske kiseline koje se javljaju u industriji namirnica, octene kiseline i sapuna, na oksidirajuću razrijeđenu HNO_3 , postojan na morsku vodu	-osovine, ventili, dijelovi pumpa, dijelovi uređaja u mljekarama, u industriji papira, u proizvodnji kvasca i škroba, za dijelove kompresora
1.4028	420	na vodu i paru (samo u kaljenom stanju)	-opruge, vijci (za rad u agresivnoj atmosferi), škare, mjerni alat

Martenzitni nehrđajući čelici su zavarljivi pod uvjetom da se poduzmu mjere opreza kako bi se izbjeglo pucanje, posebno pri debljem presjeku i u vrlo ograničenim spojevima. Visoka tvrdoća čini ovu vrstu nehrđajućeg čelika vrlo sklonu vodikovom pucanju. Rizik od pucanja općenito raste s udjelom ugljika. Mjere opreza koje se moraju poduzeti kako bi se rizik minimizirao uključuju [4]:

- korištenje postupka zavarivanja s niskim udjelom vodika poput elektrolučnog zavarivanja taljivom žicom u zaštiti neutralnog plina (engl. Metal Inert Gas, MIG) ili elektrolučnog zavarivanja netaljivom žicom u zaštiti neutralnog plina (engl. Tungsten Inert Gas, TIG) i korištenje elektrode koja je osušena prema uputama proizvođača
- predgrijavanje na oko 200 do 300 °C
- održavanje preporučene minimalne međuprolazne temperature
- izvođenje toplinske obrade nakon zavarivanja.

2.5. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici su krom-molibden legure željeza s dovoljno stabilizatora austenita (nikla i dušika) za postizanje ravnoteže ferita i austenita. Rezultat je povoljan spoj dviju faza. Dvofazna austenitno-feritna mikrostruktura (slika 13) sadrži 40 do 60 % ferita, a karakterizira ih još i visok sadržaj kroma (18 do 26 %) i nizak udio nikla (4 do 8 %) [4,11,16].



Slika 13. Dupleksna mikrostruktura koja pokazuje tamnija feritna i svjetlija austenitna područja [1].

Ukoliko su prisutni ostali legirajući elementi tada vrijedi da dodatak molibdena, silicija, titana i niobija djeluje slično kao porast sadržaja kroma, a mangana, bakra, dušika i ugljika kao povišenje sadržaja nikla. Dakle, molibden (0,3 do 4 %) i dušik se dodaju kako bi se poboljšala otpornost na koroziju i uravnotežila mikrostruktura, dok dušik dodatno povisuje čvrstoću. Mangan se dodaje nekim vrstama, kao djelomična zamjena nikla, ali i za povećanje topljivosti dušika u materijalu. Molibden jača pasivni film [1, 4, 11].

Osnovna svojstva dupleks nehrđajućih čelika su [1, 4, 6, 14]:

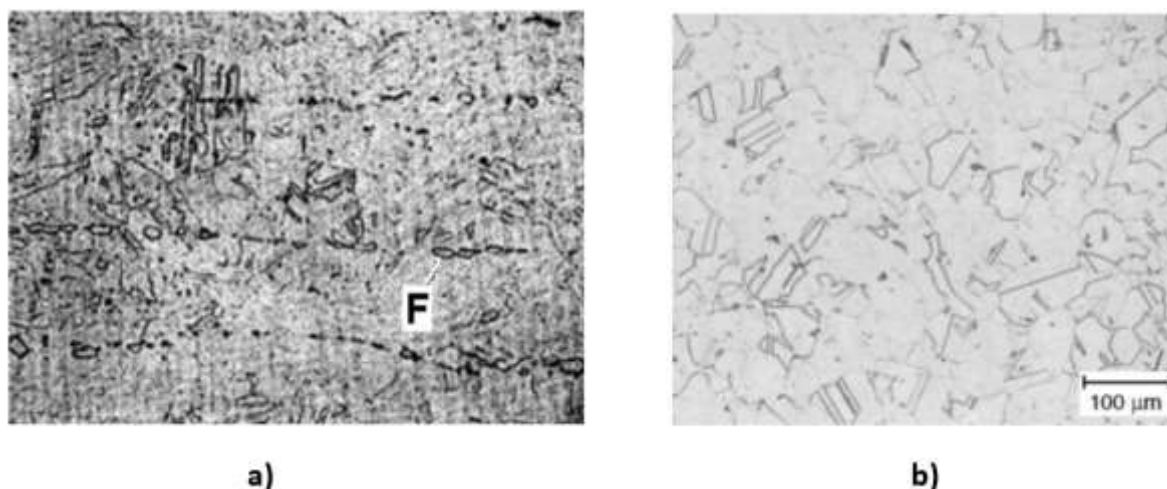
- magnetičnost zbog visokog sadržaja ferita
- visoka čvrstoća na sobnoj temperaturi
- visoka mehanička čvrstoća
- dobra otpornost na eroziju i habanje
- postojanost na napetosnu koroziju u kloridnom okolišu kao i na H_2S
- visoka postojanost na jamičastu koroziju
- ne mogu se očvrsnuti toplinskom obradom.

Nadalje, dvofaznost ove vrste nehrđajućeg čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju zbog krhkosti ferita i mogućnosti izlučivanja karbida po granicama zrna ferit/austenit. Također, kada su zavareni, ovi čelici gube optimalnu ravnotežu austenita i ferita i posljedično se smanjuje otpornost na koroziju i žilavost. Ovaj problem je riješen korištenjem dušika kao dodatka leguri koji pospješuje stvaranje austenita. Uvođenje AOD tehnologije omogućilo je preciznu i ekonomičnu kontrolu dušika u nehrđajućem čeliku [4, 14].

2.6. Precipitacijsko-očvrsnuti nehrđajući čelici

Precipitacijsko očvrsnuti nehrđajući čelici daleko su najrjeđa skupina nehrđajućih čelika. Legure obično sadrže 14 do 17 % Cr, 3 do 5 % Ni i obavezno 3 do 5 % bakra (Cu).

Osnovna karakteristika ove skupine je povišena čvrstoća koja se postiže precipitacijskim očvrsnućem martenzitne ili austenitne matrice, tj. izlučivanjem sitnih, tvrdih čestica (precipitata) u matrici (slika 14) [11,12].



Slika 14. Prikazi mikrostruktura a) martenzitnog PH čelika X5CrNiCuNb16-4 (17-4 PH), b) austenitnog PH čelika X6NiCrTiMoVB 25-15-2 (A-286) [11].

Osim kroma i nikla, precipitacijsko očvrsnuti nehrđajući čelici mogu se legirati i bakrom, aluminijem, titanijem, niobijem, molibdenom, vanadijem i borom. To su elementi koji pri kontroliranoj toplinskoj obradi stvaraju različite spojeve (karbide, nitride, intermetalne spojeve) koji se u obliku sitnih čestica (precipitata) izlučuju u austenitu ili martenzitu. Precipitati otežavaju gibanje dislokacija i na taj način povisuju granicu razvlačenja, čvrstoću i tvrdoću [20].

Općenita svojstva precipitacijsko očvrnutih nehrđajućih čelika su [4, 12, 16]:

- visoka vlačna čvrstoća (860 do 1520 N/mm²)
- visoka granica razvlačenja (515 do 1415 N/mm²)
- otpornost na koroziju je niža od feritnih i autenitnih, a viša od martenzitnih nehrđajućih čelika
- mogu se stvrdnuti toplinskom obradom
- osjetljivi na vodikovo pucanje.

3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

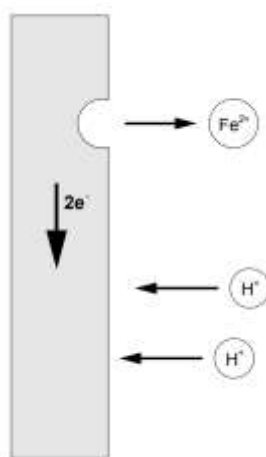
3.1. Općenito o koroziji

Korozija predstavlja postupnu degradaciju materijala kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom s okolinom pri čemu izloženi materijali mijenjaju svoja svojstva, uključujući i gubitak onih korisnih i poželjnih [17].

Elektrokemijska reakcija će nastupiti kada postoji razlika elektropotencijala dvaju kratkospojenih galvanskih elemenata, npr. dva različita metala u elektrolitu, različiti mikrostrukturni konstituenti ili nehomogenosti u strukturi metala. Tada će se uz postojanje elektrolita (vodljive kapljevine ili vlažnih plinova) korodirani metal ponašati kao anoda i u obliku iona ulaziti u otopinu. S druge strane, do kemijske reakcije, pretežito oksidacije, doći će uz djelovanje vrućeg i suhog zraka i plinova ili neelektrolita kao npr. benzin ili aceton na površinu čelika [14].

3.1.1. Oksidacija i redukcija

Metalni ioni ulaze u otopinu na anodnim područjima u količini koja je kemijski ekvivalentna reakciji na katodnim područjima (slika 15). Negativni naboj (elektroni) preuzima se na katodi koja stoga postaje negativna, dok se elektroni ispuštaju na anodi koja stoga reagira pozitivno [4, 18].



Slika 15. Jednostavan model elektrokemijske prirode procesa korozije [18].

Dakle, na anodi metal oksidira (korodira) i stvara hrđu ili neki drugi produkt korozije:



Takva se reakcija, međutim, može kontinuirano odvijati samo ako se formirani elektroni uklone katodnom ili redukcijskom reakcijom, kao što su:

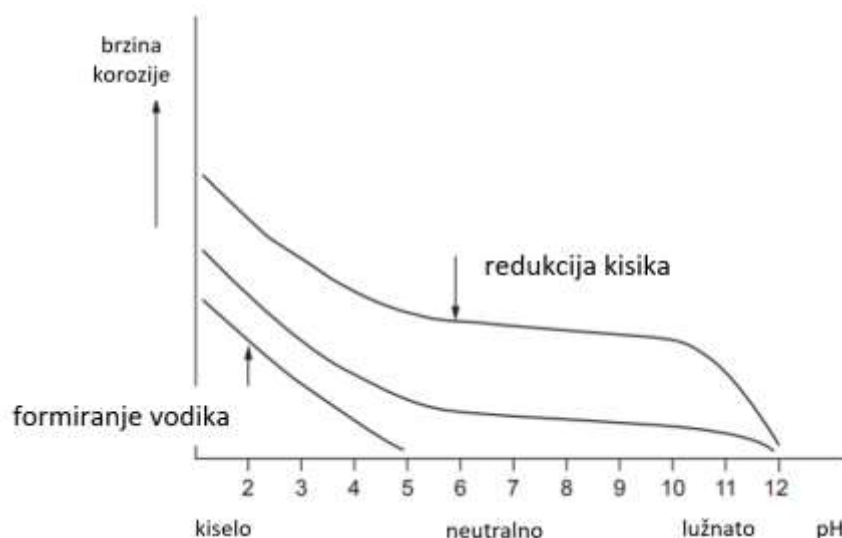
- redukcija kisika u neutralnim ili alkalnim sredinama:



- u kiselim sredinama:



U slučaju korozije u neutralnom mediju, čim se prekorači topljivost željeznih i hidroksilnih iona stvara se talog. U slučaju kisele sredine, korozija se može znatno pojačati prisutnošću oksidansa (npr. kisika). Taj je učinak shematski prikazan na slici 16 [1, 18].



Slika 16. Shematski prikaz brzine korozije čelika kao funkcije pH i otopljenog kisika [18].

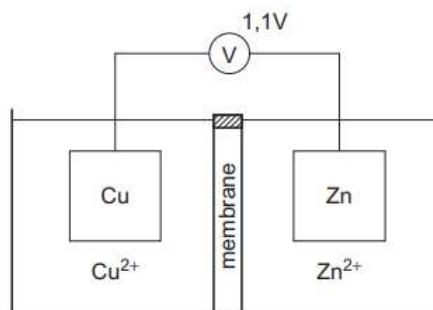
3.1.2. Polarizacija i depolarizacija

Ako je reakcija jedne od elektroda blokirana nakupljanjem produkata reakcije, dolazi do polarizacije i proces korozije će se zaustaviti. Korozija će se nastaviti tek nakon depolarizacije anode ili katode. Primjeri polarizacije su sljedeći [18]:

- taloženje produkata korozije na anodi, na primjer željeznog oksida, gdje taj sloj može biti depolariziran, tj. otopljen jakim protokom ili smanjenjem pH
- formiranje plina vodika na katodi u kiselom okruženju gdje do depolarizacije može doći opskrbom kisikom ili protokom koji će ukloniti vodikov film.

3.1.3. Potencijal korozije

Potencijal korozije ili potencijal članka nastaje spajanjem dviju elektroda kao što je prikazano na primjeru na slici 17.



Slika 17. Spajanje dviju elektroda [6]

Lijeva elektroda sadrži bakrenu ploču u otopini 1mol/L Cu^{2+} pri 25 °C (standardni uvjeti). Isto vrijedi i za elektrodu s cinkovom pločom. Kada su dva metala spojena, struja će teći i potencijal korozije će se postaviti. Potencijal korozije (potencijal članka) je stoga zbroj dvaju elektrodnih potencijala ($\frac{1}{4}$ potencijala polovice članka). Reakcija pokazuje da kada je cink spojen na bakar, cink se otapa i bakar se taloži:



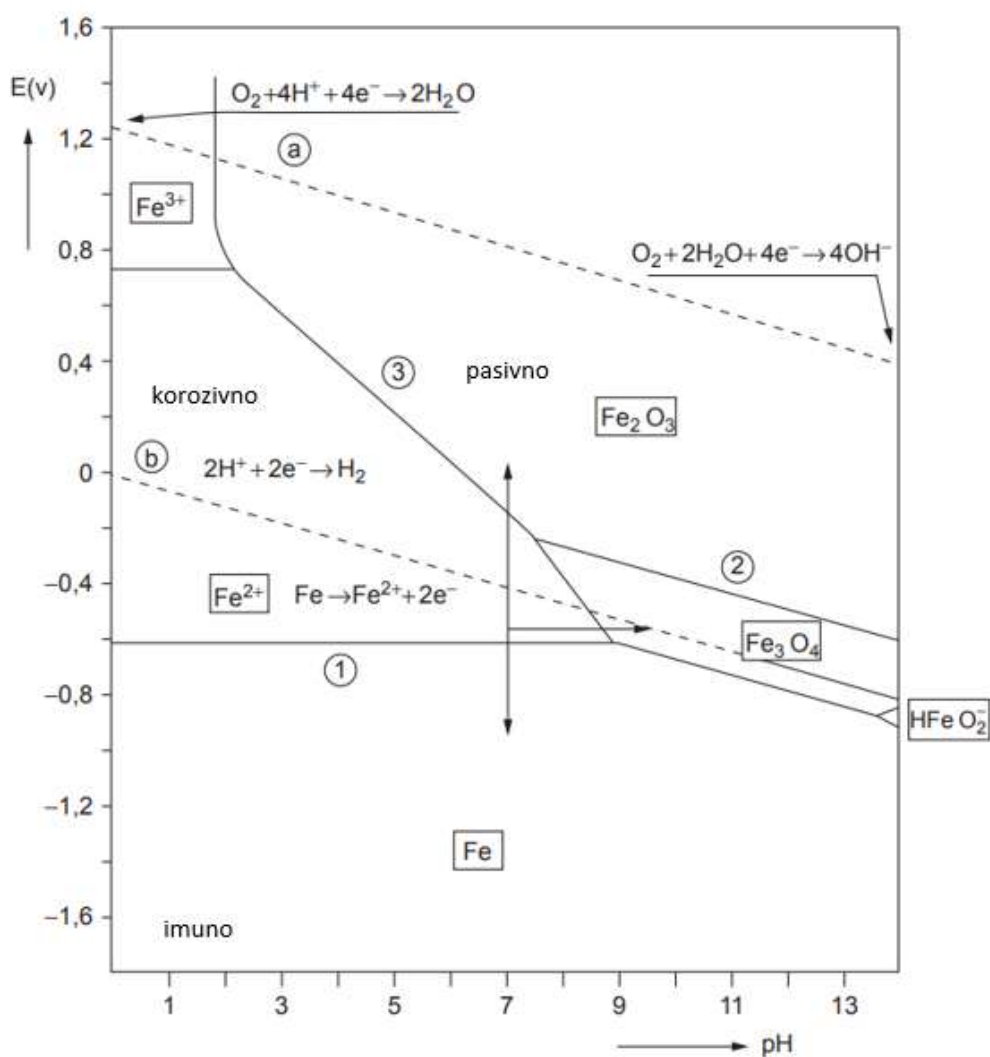
Ovo daje važno pravilo u teoriji korozije: u bilo kojoj elektrokemijskoj reakciji, polučlanak s nižim potencijalom se oksidira, a polučlanak s višim potencijalom reducira [6].

3.1.4. E/pH dijagram (Pourbaixov dijagram)

Iz prethodno navedenog proizlazi da su i pH i oksidacijski/redukcijski karakter korozivnog medija važni čimbenici koji određuju hoće li metali korodirati ili ne, kao i vrijednost potencijala korozije. Pourbaix je prvi predstavio obje varijable u E/pH dijagramu. Slika 18 je pojednostavljeni dijagram E/pH za sustav željezo-voda na 25 °C [18].

Ovi dijagrami nam omogućuju da predvidimo [18]:

- spontani smjer reakcije
- sastav produkata korozije
- utjecaj promjena u mediju na osjetljivost na koroziju.



Slika 18. Pojednostavljeni diagram E/pH železa u vodenoj otopini [18].

Na temelju dijagrama, postoje tri mogućnosti za smanjenje korozije [18]:

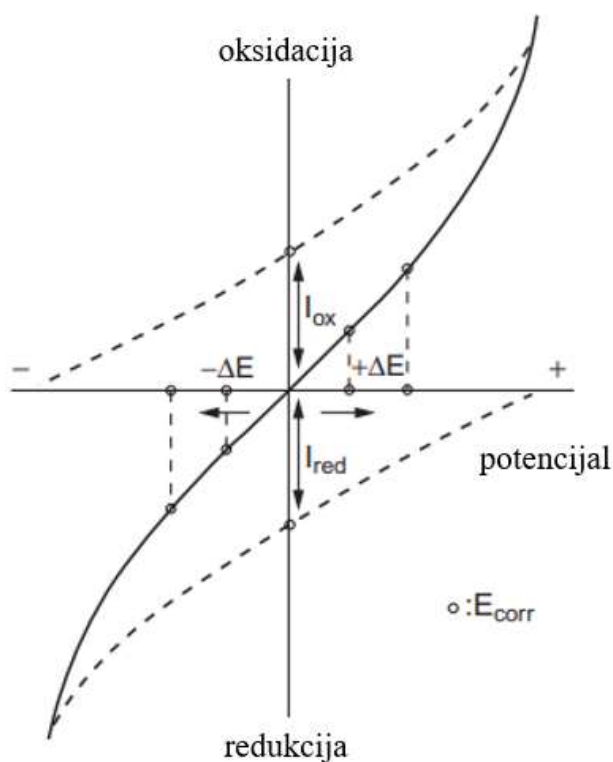
- potencijal korozije može se smanjiti u područje otpornosti (stabilan na željezo) što se može postići, na primjer, utiskivanjem negativnog napona (katodna zaštita)
- potencijal korozije može se podići u područje pasivnosti što se postiže utiskivanjem pozitivnog napona ili dodavanjem oksidirajuće komponente u medij koji će se spojiti s čelikom te tako formirao pasivni sloj
- pH se može povećati, tako da će se formirati pasivizirajući film željeznog oksida (Fe_3O_4).

3.1.5. Dijagrami brzine korozije i polarizacije

Osim okoliša kao najvažnijeg čimbenika korozije, drugi odlučujući čimbenik za pojavu korozije je brzina reakcije korozije. Čak i ako je reakcija moguća prema prethodno spomenutom termodinamičkom kriteriju, u pravilu će do korozije doći samo ako je brzina reakcije dovoljno visoka [18].

Brzina reakcije korozije ovisi o različitim čimbenicima, kao što su priroda reakcija koje se odvijaju, koncentracija i količina reagensa, te oblik produkata korozije. Brzine korozije često su prikazane u dijagramima polarizacije, u kojima su gustoće struje reakcija (oksidacije i redukcije) koje se događaju prikazane u odnosu na potencijal [18].

Princip polarizacijske krivulje prikazan je na slici 19.



Slika 19. Shematski prikaz krivulje polarizacije [18].

3.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Općenito, korozijska postojanost se definira kao sposobnost materijala da se suprotstavi djelovanju korozivnog medija (okoline). Otpornost nehrđajućeg čelika u određenom okruženju ovisi o unutarnjim čimbenicima (poput sastava materijala, mikrostrukture, naprezanja itd.) i vanjskim čimbenicima (poput sastava medija, temperature, opterećenja, itd.). No prvenstveno, da bi čelik bio otporan na koroziju, mora zadovoljiti dva uvjeta [9, 11]:

- maseni udio kroma u čeliku mora biti barem 12 % te mora u potpunosti biti otopljen u metalnoj osnovi da bi s kisikom iz zraka mogao formirati stabilni sloj oksida na površini čelika koji će spriječiti daljnju oksidaciju i koroziju u normalnim uvjetima
- struktura mora biti homogena i monofazna (feritna, austenitna ili martenzitna) da bi se je izbjegla opasnost od nastajanja galvanskog članka.

Otpornost na koroziju nehrđajućeg čelika pripisuje se upravo tankom pasivnom filmu koji se spontano formira na površini nehrđajućeg čelika u oksidirajućim sredinama. Ovaj pasivni film je vrlo tanak (1 do 3 nm) i sastoji se uglavnom od željeznih i kromovih oksida i hidroksida kao što je prikazano na slici 20 [1].



Slika 20. Prikaz pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku [1].

Kako pasivni film čvrsto prijanja na metalnu podlogu i štiti je od kontakta s okolišem, elektrokemijske reakcije koje uzrokuju koroziju se učinkovito zaustavljaju. No, ukoliko je zaštitni film nestabilan, dolazi do depasivizacije površine pri čemu ona prelazi u aktivno stanje. Depasivizacija može biti opća ili lokalna. Opća se depasivizacija događa na čitavoj površini izloženoj korozivnoj sredini i izaziva opću koroziju. Kod nehrđajućeg čelika opasnija je pojava lokalne depasivacije, pogotovo ako se depasivira (aktivira) samo neznatni udio metalne površine. Osim faznog sastava, stanja površine i zaostalih naprezanja, lokalna depasivizacija

površine nehrđajućeg čelika često je rezultat zavarivanja koje izaziva različite promjene u metalu i na njihovoj površini, i to ne samo u području zavora nego i u zoni utjecaja topline. Sve to rezultira lokalnim tipovima korozije koji kod nehrđajućih čelika mogu biti [1, 17]:

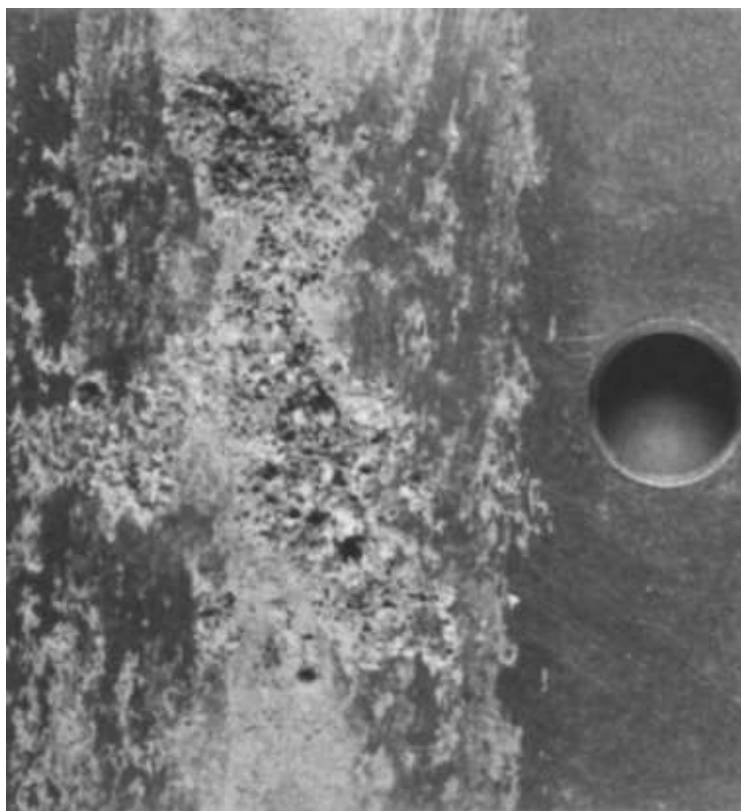
- jamičasta korozija (engl. pitting)
- korozija u procjepu
- interkristalna korozija
- napetosna korozija
- mikrobiološki poticana korozija.

3.2.1. Jamičasta korozija

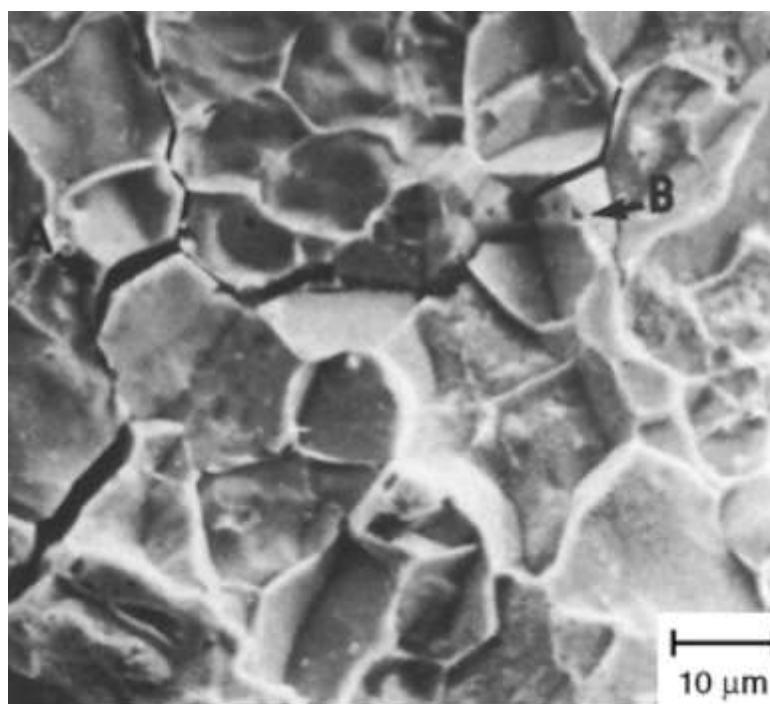
Jamičasta korozija je vrsta lokalne korozije koju karakterizira pojava malih jamica, tj. rupica. Ta oštećenja površine nehrđajućeg čelika, tj. ovalne jamice (engl. pit) imaju dubinu istog reda veličine ili veću od širine samog otvora jamice. Nekoliko primjera oštećenja prouzrokovanih jamičastom korozijom, kao i s napetosnom korozijom s kojom se često javlja, prikazano je na slikama 21, 22 i 23 [14, 17].



Slika 21. Jamičasta korozija na vanjskoj površini cijevi [1].

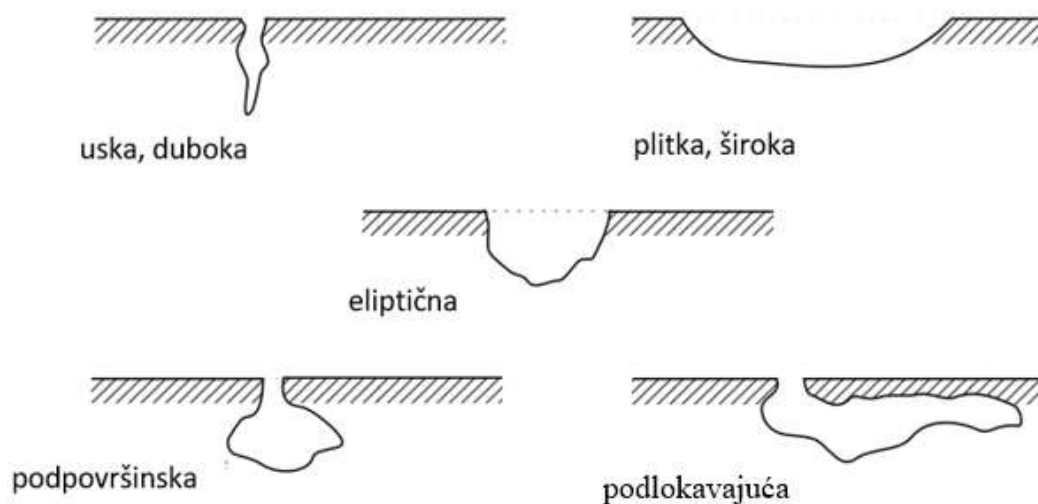


Slika 22. Jamičasta korozija na površini nehrđajućeg čelika [16].



Slika 23. Interkristalne pukotine uzokovane napetosnom korozijom (A) i jamice (B) na unutarnjoj površini cijevi [15].

Jamice mogu biti raznih oblika, a neki od najčešćih prikazani su na slici 24. Otvori jamica često su prekriveni naslagama iz medija, ostacima pasivnog filma ili produktima korozije [15, 16].



Slika 24. Poprječni presjeci tipičnih oblika jamica [4].

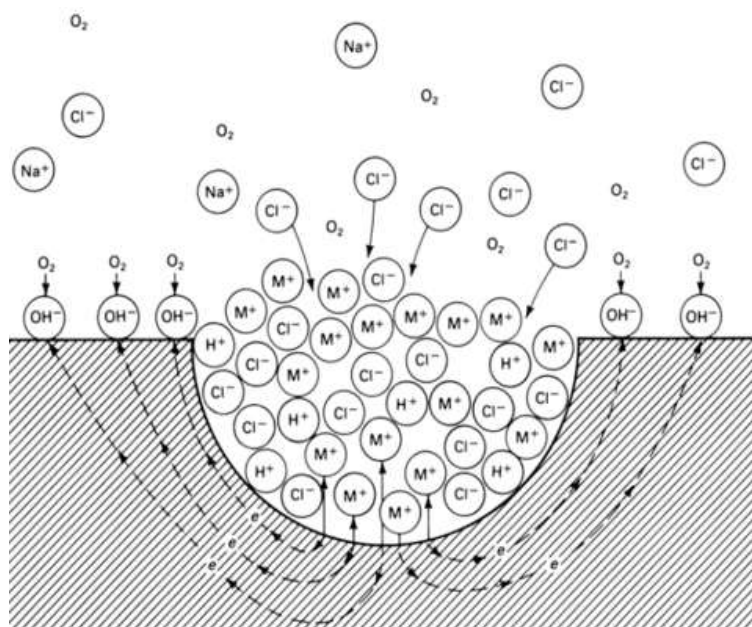
Mehanizam jamičaste korozije nehrđajućeg čelika može se odvijati u tri sljedeće faze [17]:

- inkubacija je razdoblje gdje još ne dolazi do jamičastih oštećenja
- inicijacija ili nukleacija je razdoblje pojave klica na defektnim mjestima pasivirajućeg filma na kojima će se kasnije razviti jamičasta oštećenja
- propagacija ili rast jamica je razdoblje u kojem se mogu javiti ili metastabilne jamice (privremene jamice koje se repasiviraju) ili stabilne jamice (trajne jamice).

Stabilnost jamice ovisit će o sastavu elektrolita u jamici te potencijalu dna jame da spriječi repasivaciju. Bilo koja od ovih faza može se smatrati najkritičnijim, no u praksi se najčešće uzima metastabilna faza kao najvažnija jer samo jamice koje prežive ovu fazu postaju jamice stabilnog rasta [15].

Nadalje, kada jamica prijeđe u stabilno stanje, u jamici dolazi do elektrokemijske oksidacije pri čemu se metal troši i elektroni se oslobađaju. Od stijenke same jamice, kroz metal, prema području pasivne površine oko otvora jamice teku elektroni. Zbog uspostave električne neutralnosti navedene reakcije, u jamici se odvija difuzija klorida te znatno pada pH, dok oko otvora jamice dolazi do elektrokemijske redukcije (uglavnom kisika) te oko jamice raste pH.

Ovo kiselo kloridno okruženje unutar jamice agresivno je za većinu metala i nastoji spriječiti repasivaciju i promicati kontinuirano razmnožavanje jamice. Autokatalitički proces koji se odvija u jamici, gdje je metal (M) izložen otopini NaCl, prikazan je na slici 25 [15, 17].



Slika 25. Autokatalitički proces koji se odvija u korozijskoj jamici [15].

Kako bi uopće došlo do mikroeletrolize, tj. kako bi se stvorila razlika potencijala pojedinih strukturnih područja ili materijala spoja, elektrolit istodobno mora imati moć pasivacije takvu da održava pasivni film na pretežnom dijelu površine nehrđajućeg čelika, dok istovremeno sadrži i aktivatore koji uzrokuju depasivaciju na nehomogenim dijelovima pasivnog filma. Najčešći pasivator je kisik koji se iz zraka otapa u elektrolitu, dok još mogu biti i neki anioni poput nitrata, nitrita, kromata i drugi. Među aktivatorima najvažniji je već spomenuti klorid, a slijede ga bromid i tiosulfat. Također, stagnirajući elektrolit povećati će vjerojatnost pojave jamičaste korozije [4, 14, 17].

Osim okoliša, na pojavu jamičaste korozije utječu različiti parametri, poput potencijala, temperature i sastava materijala. Jedan od važnijih parametara je i stanje površine. Jamice mogu biti inicirane nizom površinskih diskontinuiteta, uključujući inkluzije sulfida, nedovoljnu pokrivenost inhibitorom, praznine ili ogrebotine u premazima te naslage troske, kamenca, prašine, blata ili pijeska [6, 14, 15, 17].

Sklonost nehrđajućeg čelika jamičastoj koroziji ovisi i o tipu čelika pa su tako austenitni Cr-Ni čelici podložniji ovom tipu korozije od dupleks čelika. Otpornost austenitnog Cr-Ni čelika raste s povećanjem udjela kroma, nikla, molibdena i dušika te sa smanjenjem udjela ugljika i sumpora [15].

Općenito se otpornost na jamičastu koroziju može procijeniti na osnovi vrijednosti tzv. djelotvorne sume elemenata (PREN, engl. pitting resistance equivalent number):

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo}) + 30 (\% \text{N}) \quad (8)$$

Umjerenu otpornost na jamičastu koroziju čelik ima uz PREN veći od 25, a visoku uz PREN veći od 35 [14].

S druge strane, otpornost na jamičastu koroziju znatno se snižava zavarivanjem. Razlog tome je oksidacija metala atmosferskim kisikom na područjima zavora te u zoni utjecaja topline (ZUT). Kao rezultat, nastaju nove faze, tj. termički oksidi poput Fe_2O_3 , Fe_3O_4 i Cr_2O_3 . S obzirom da je volumen nastalih oksida veći od samog volumena metala iz kojega nastaju (čak i preko 2 puta), dolazi do pojave unutarnjih naprezanja, tj. do tlačne napetosti u oksidnom sloju i vlačne napetosti u metalu. Shodno tome, javiti će se raspucavanje pasivnog filma. Time će se povećati gustoća površinskih defekata te ujedno i broj klica za inicijaciju. Na zavaru će doći do pojave debljih tamnosivih slojeva, dok će se oko zavora stvoriti sloj toplinskih nijansi (duginih boja) [4, 14].

Termički oksidi mogu se ukloniti mehanički, kemijski ili elektrolitički nakon zavarivanja, na primjer brušenjem, poliranjem, dekapiranjem ili elektrodekapiranjem. No, iako takvi postupci smanjuju osjetljivost zavarenih nehrđajućih čelika na jamičastu koroziju, oni katkad mogu povećati dubinu jamice. Optimalniji rezultati mogu se postići dekapiranjem pastama ili katodno – anodnim dekapiranjem [17].

Iako sklonost zavarenih nehrđajućih čelika znatno ovisi o površini zavora i ZUT-u, ona će ovisiti i o postupku zavarivanja. Postupci zavarivanja koji u praksi pokazuju dobre rezultate su MIG, TIG i ručno elektrolučno zavarivanje pri čemu je od iznimne važnosti odabir adekvatnog dodatnog materijala od nehrđajućeg čelika koji je skloniji pasivizaciji od osnovnog čelika [15].

Jamičasta korozija nehrđajućeg čelika može se spriječiti sljedećim metodama [17]:

- izbor otpornijeg čelika
- popuštanje napetosti toplinskom obradom
- smanjenjem koncentracije aktivatora i vrlo jakih oksidansa u elektrolitu te povišenjem pH-vrijednosti
- katodnom zaštitom
- dodatkom inhibitora (npr. OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) elektrolitu
- sniženjem temperature elektrolita
- povećanjem brzine gibanja elektrolita
- povoljnijim oblikovanjem konstrukcije.

3.2.2. Korozija u procijepu

Korozija nehrđajućih čelika u procijepu srodna je jamičastoj koroziji, ali se ne inicira pojavom klica na površini metala nego započinje u procijepu između dva dijela konstrukcije, od kojih je barem jedan od nehrđajućeg čelika. Iz tog razloga se ovaj tip korozije pokreće lakše nego jamičasta korozija, pa su faze inkubacije i inicijacije dosta kratke i ubrzo nastupa propagacija korozije. Nekoliko primjera korozije u procijepu prikazano je na slikama 26, 27 i 28 [17].



Slika 26. Korozija u procijepu ispod brtve na prirubnici izloženoj kloriranoj morskoj vodi [1].

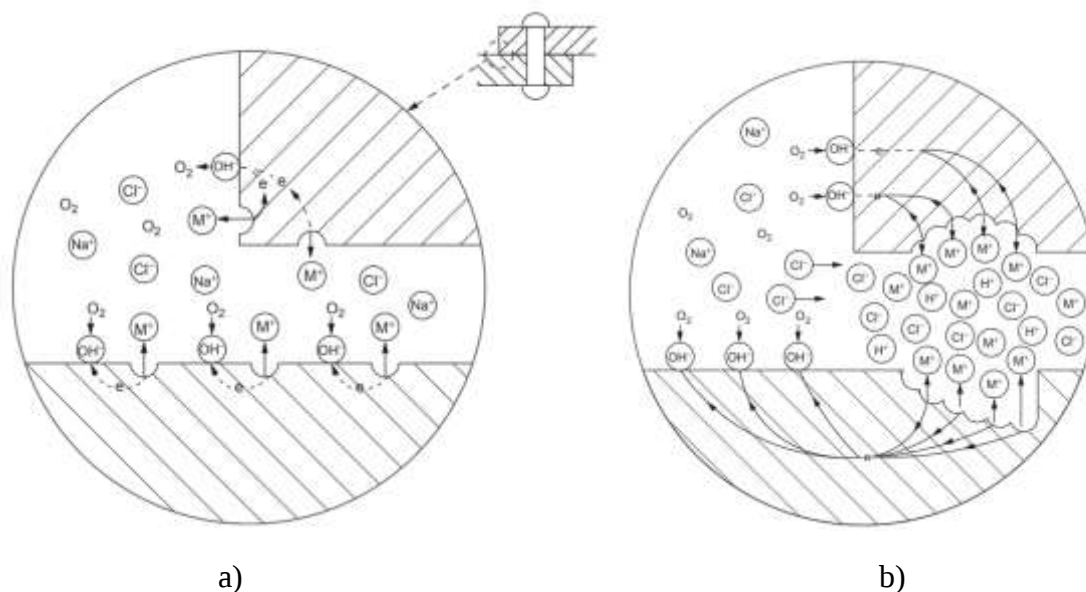


Slika 27. Korozijska u procijepu preklopnog vijčanog spoja [18].



Slika 28. Korozijska u procijepu preklopnog zavarenog spoja [18].

Mehanizam korozije u procijepu, s obzirom na autokatalitički proces, vrlo je sličan mehanizmu jamičaste korozije i prikazan je na slici 29. Međutim, za razliku od jamičaste korozije, ulogu klice preuzima dno uskog procijepa (obično širine 1 μm do 1 mm). Baš kao i kod jamičaste korozije, površina unutar procijepa djeluje kao anoda, a vanjska pasivna površina postaje katoda [6, 17].



Slika 29. Autokatalitički proces korozije u procijepu gdje je pod a) faza inicijacije; b) faza propagacije [18].

Zbog nedostataka kisika u procijepu, katodna reakcija za redukciju kisika se ne može odvijati i dolazi do otapanja metala. Pasivni sloj je oslabljen i, baš kao i kod jamičaste korozije, otopljeni metalni ioni u procijepu snizit će pH. Pasivni sloj se raspada, a agresivno okruženje olakšava napad korozije. U usporedbi s jamičastom korozijom, korozija u procijepu rezultira većim, ali plićim pukotinama i može se pojaviti u okruženjima koja inače ne uzrokuju jamice na površinama [1, 19].

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječe na otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju u procijepu su svojstva okoliša. Kemijski sastav okoliša osigurava medij u kojem se materijal pasivira, a također sadrži anione koji mogu dovesti do lokalnog raspada (kao što su kloridni ioni). Kao i kod jamičaste korozije, elektrolit mora sadržavati oksidans koji se reducira na katodi oko procijepa (najčešće kisik), a unutar procijepa ga praktički nema. Drugi oksidansi mogu biti slobodni klor, oksidirajuće kiseline i ioni metala kao što su ioni željeza i bakra. Naravno, sadržaj klorida igra važnu ulogu [15, 17, 18].

Učinkovitost takvog elektrolita biti će najveća ukoliko je medij stagnirajuć. Stagnirajuća mikrokruženja obično se javljaju na spojevima dva dijela čija je zračnost dovoljno velika da u nju uđe elektrolit, ali istovremeno premala da dođe do obnavljanja dotoka elektrolita i kisika, kao na primjer, u pukotinama (zaštićenim područjima) kao što je ispod brtvi, podloški, izolacijskog materijala, vijaka, matica, spoja zakovice i lima, odlijepljenih premaza, navoja, pribornica, preklopnih spojeva i slično. Na zavarenim konstrukcijama procijepi se obično javljaju pri točkastom i isprekidanom zavarivanju te na preklopnim spojevima, ali se susreću i na nekvalitetnim sučeonim spojevima. Nadalje, ovaj oblik korozije može se javiti i ispod proizvoda korozije ili površinskih naslaga [4, 17, 18].

Metode sprječavanja korozije u procijepu su srodne onima za borbu protiv jamičaste korozije [17]:

- izbor otpornijih nehrđajućih čelika
- smanjenje koncentracije aktivatora (obično Cl^-) i vrlo jakih oksidansa (npr. Fe^{3+} , Cl_2 , Cu^{2+} , ClO^-) te povišenjem pH-vrijednosti
- katodna zaštita
- dodatak inhibitora (npr. OH^- , NO^{-3}) elektrolitu
- izbjegavanje uskih i dubokih procijepa konstrukcijskim mjerama
- povećanje brzine gibanja elektrolita (miješanjem, propuhivanjem zraka)
- potpuno začepeljivanje procijepa (navarivanjem, polimernim masama za fugiranje, premazima i sl.)
- povremeno čišćenje procijepa lužnatim sredstvima ili mehaničkom vunom od nehrđajućeg čelika
- mjere protiv taloženja naslaga kamenca, mulja, biofilma, hrđe i sl. (mekšanje i deionizacija vode, sterilizacija, filtracija elektrolita itd.)
- osiguranje drenaže (otjecanja) elektrolita (npr. kišnice) drenažnim otvorima.

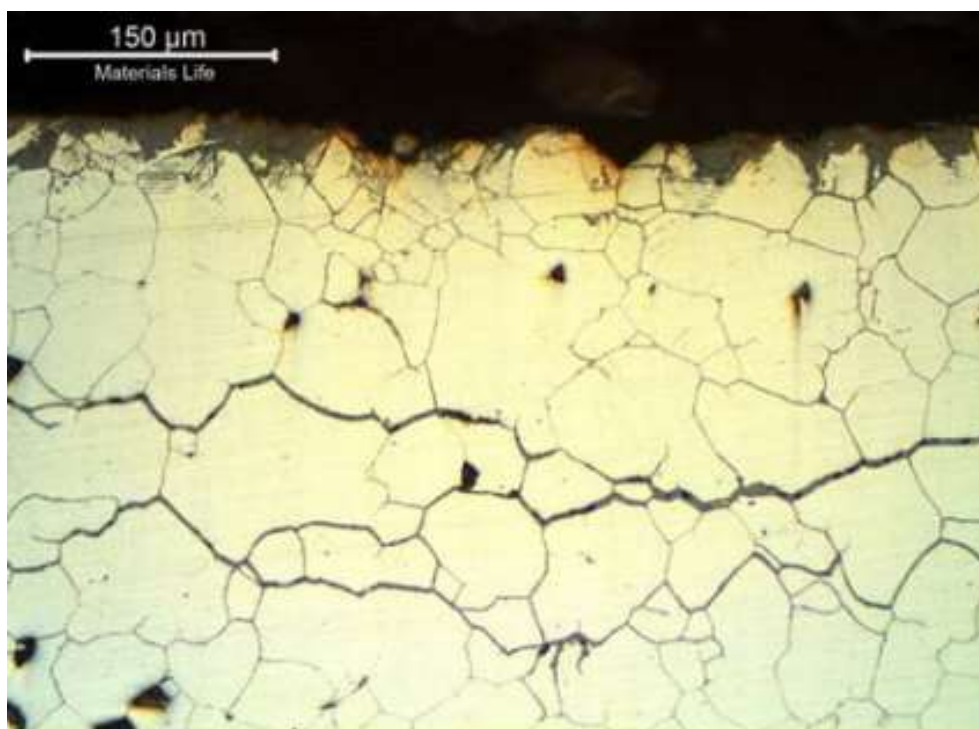
3.2.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je posebno opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze i konačno uzrokuje raspad cijelog dijela. Po granicama zrna izlučuju se nečistoće i različiti spojevi legiranih elemenata (npr. karbidi ili oksidi) različitog potencijala u odnosu na okolna zrna. Nekoliko primjera interkristalne korozije prikazano je na slikama 30, 31 i 32 [14].

Do pojave interkristalne korozije može doći ako se nehrđajući čelici zagrijavaju unutar kritičnog raspona (450 do 800 °C) te ukoliko je % C previsok te je brzina hlađenja niska. Kod tako senzibiliziranih nehrđajućih čelika izlučuju se pericipati, tj. metalni karbidi Cr_{23}C_6 (s 94,3 % Cr), osobito na granicama zrna. Čelik je tada u blizini granica zrna osiromašenim kromom (slika 33). Ukoliko udio kroma na lokalnom području padne ispod 11,5 %, nehrđajući čelik gubi svojstvo pasivnosti i postaje sklon interkristalnoj koroziji u korozivnom elektrolitu. Lokalizirano područje osiromašeno kromom postaje anoda, dok je katoda površina pasivne jezgre zrna i čestice Cr_{23}C_6 . Posljedica galvanskog mikročlanka je puzanje korozije u dubinu čelika bez vidljivih efekata na površini [14, 17, 20].



Slika 30. Površinska interkristalna korozija nastala zbog senzibilizacije [18].

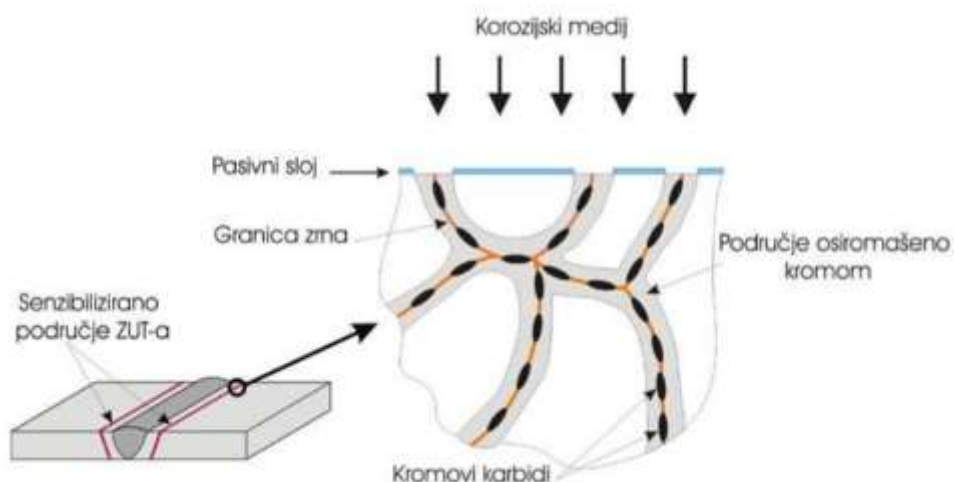


Slika 31. Primjer interkristalne korozije [18].

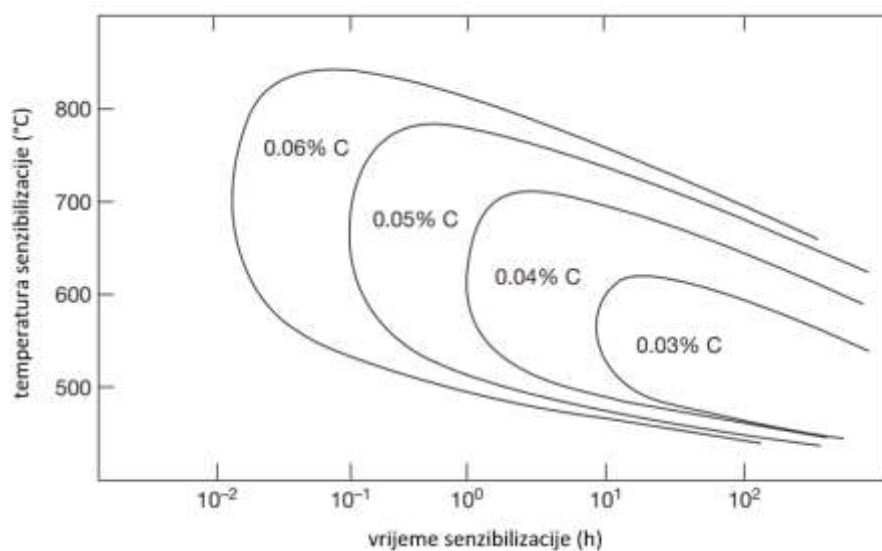


Slika 32. Interkristalna korozija na liniji spajanja zavora [18].

Prvenstveno, sklonost nehrđajućeg čelika interkristalnoj koroziji uvjetovana je udjelom C koji u klasičnim austenitnim i feritnim čelicima obično iznosi 0,06 do 0,12 %. Slika 34 prikazuje utjecaj sadržaja ugljika na senzibilizaciju. Povećanje sadržaja ugljika povećava sklonost senzibilizaciji pri kraćem vremenu izlaganja [17, 21].



Slika 33. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [22].



Slika 34. Dijagram utjecaja sadržaja ugljika na senzibilizaciju [21].

Do senzibilizacije austenitnog čelika dolazi na temperaturama između 450 i 900 °C. Dominantni karbid koji se tada javlja je Cr_{23}C_6 , ali i Cr_2N ukoliko je sadržaj dušika u austenitnom nehrđajućem čeliku dovoljno visok [17, 21].

No, intenzivna senzibilizacija javlja se u austenitnim čelicima najčešće oko zavora. Izlaganje korozivnom elektrolitu izaziva u tom području brz prodor interkristalnog razaranja u dubinu. Konačna posljedica tog procesa je raspad uz zavar (engl. weld decay). Uzduž zavarenog spoja (šava), javljaju se dvije zone raspada. Te su zone obično široke 3 do 6 mm, a započinju na udaljenosti 4 do 10 mm od ruba zavora. Do raspada uz zavar najbrže dolazi na ukrštenim i višestrukim spojevima gdje se metal duže zadržava u kritičnom rasponu temperatura. Zbog kraćeg zavarivanja tanki se limovi rjeđe senzibiliziraju nego deblji. S tog je stajališta točkasto zavarivanje povoljnije od šavnog [17].

Posebna vrsta interkristalne korozije na zavaru ili na njegovom rubu naziva se napad urezom noža (engl. knife edge attack ili knife line attack, KLA). Austenitnim nehrđajućim čelicima dodaju se stabilizacijski elementi (poput Ti i Nb) koji ograničavaju stvaranje kromovih karbida tvoreći karbide TiC, NbC i/ili TaC i time sprječavaju pojavnost interkristalne korozije. Međutim, pri visokim temperaturama (iznad 1230 °C) u uskim zonama na rubu zavora ili blizu ruba, stabilizacijski karbidi se otapaju u austenitu. Takav čelik nije senzibiliziran za interkristalnu koroziju, ali se senzibilizira odžarivanjem oko 650 °C koje se često obavlja nakon zavarivanja radi popuštanja zaostalih naprezanja [4, 17].

Desenzibilizacija na interkristalnu koroziju austenitnih zavarenih nehrđajućih čelika može se postići [17]:

- žarenjem između 1050 i 1100 °C tijekom 10 do 40 min. i „gašenjem“ (naglim hlađenjem) u vodi, kako se karbidi ne bi pri nižim temperaturama ponovno precipitirali
- dodatno legiranje karbidotvornim metalima, poput titana, niobija i tanala, koji imaju veći afinitet za spajanje s ugljikom nego krom, pa tvore vlastite karbide (TiC, NbC i TaC) onemogućujući nastajanje Cr – karbida
- primjena niskougljičnih austenitnih (engl. extremely low carbon, ELC ili LC) koji imaju 0,01 do 0,04 %C. Zbog nedovoljnog udjela Cr iz niskougljičnog se čelika ne izlučuje Cr_{23}C_6 čak ni pri dužem grijanju oko 750 °C, tj. uz temperaturu najbrže intergranularne precipitacije Cr-karbida.

Feritni čelici se senzibiliziraju tek pri temperaturama većim od 925 °C i općenito su manje skloni interkristalnoj koroziji od austenitnih nehrđajućih čelika. Feritni čelici imaju sposobnost brze difuzije C, N i Cr što doprinosu rastu precipitiranih čestica i precipitaciji unutar zrna. Ukoliko su interkristalno izlučene čestice velike, depasivirane zone su odvojene jedna od druge te je put interkristalne korozije time zakočen. Stoga, karbidni i nitridni precipitati nisu uvijek štetni u feritnim nehrđajućim čelicima već nekad i pospješuju otpornost na interkristalnu koroziju. Nadalje, otpornost na senzibilizaciju feritnih nehrđajućih čelika postiže se na temperaturama između 700 i 800 °C gdje se kromom osiromašena nadopunjuju ili dodavanjem stabilizirajućih elemenata poput titanija ili niobija [17, 21].

Desenzibilizacija na interkristalnu koroziju feritnih nehrđajućih čelika može se postići [17]:

- Toplinskom obradom koja se provodi grijanjem na 650 do 950 °C tijekom 10 do 60 min
- Legiranjem s karbidotvornim metalima (Ti, Nb, Ta).
- Odabirom niskougljičnih feritnih nehrđajućih čelika koji imaju ispod 0,01 % C ili ispod 0,025 % (C+N).

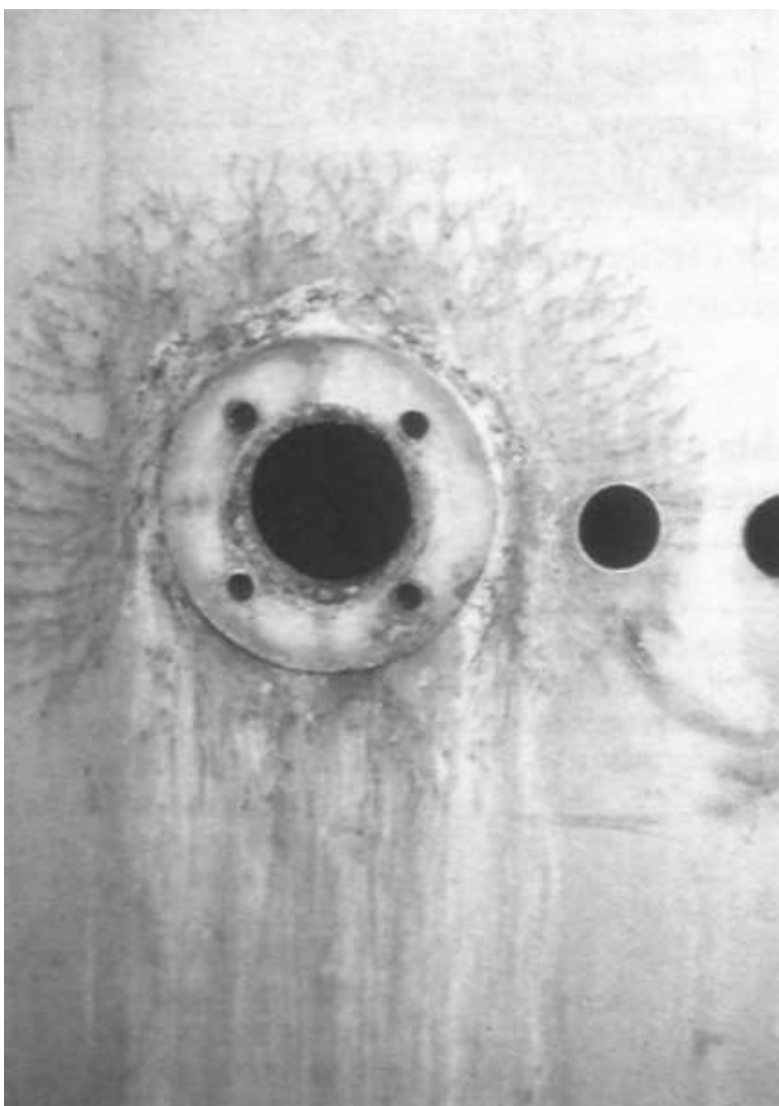
Senzibilizacija martenzitnih nehrđajućih čelika znatno ovisi o stanju mikrostrukture i o prethodnoj toplinskoj obradi. Tako će martenzitni nehrđajući čelici imati povećanu osjetljivost na interkristalnu koroziju nakon temperaturnog žarenja na temperaturama između 450 i 650 °C, također zbog taloženja intergranularnih karbida. Izlaganje martenzitnih nehrđajućih čelika temperaturama većim od 700 °C uravnotežuje lokalne razlike u sadržaj kroma, što dovodi do desenzibilizacije [21].

Klasični austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici imaju veći sadržaj kroma (iznad 20%), s koncentracijom ugljika daleko ispod 0,03%, dok moderni duplex nehrđajući čelici nemaju dovoljno ugljika za senzibilizaciju te zbog toga obično imaju dobru otpornost na interkristalnu koroziju. No, osjetljivost dupleksnih nehrđajućih čelika često je povezana s prisutnošću granica austenit-ferit koja su sklona taloženju karbida nakon kratkog vremena izlaganja temperaturama između 450 i 850 °C. Desenzibilizacija se odvija brže nego kod austenitnog nehrđajućeg čelika, a dupleks nehrđajući čelici mogu brzo zacijeliti područja osiromašena kromom. Dupleks čelici s 40 do 60 % ferita ponašaju se nakon senzibilizacije vrlo slično feritnima [21].

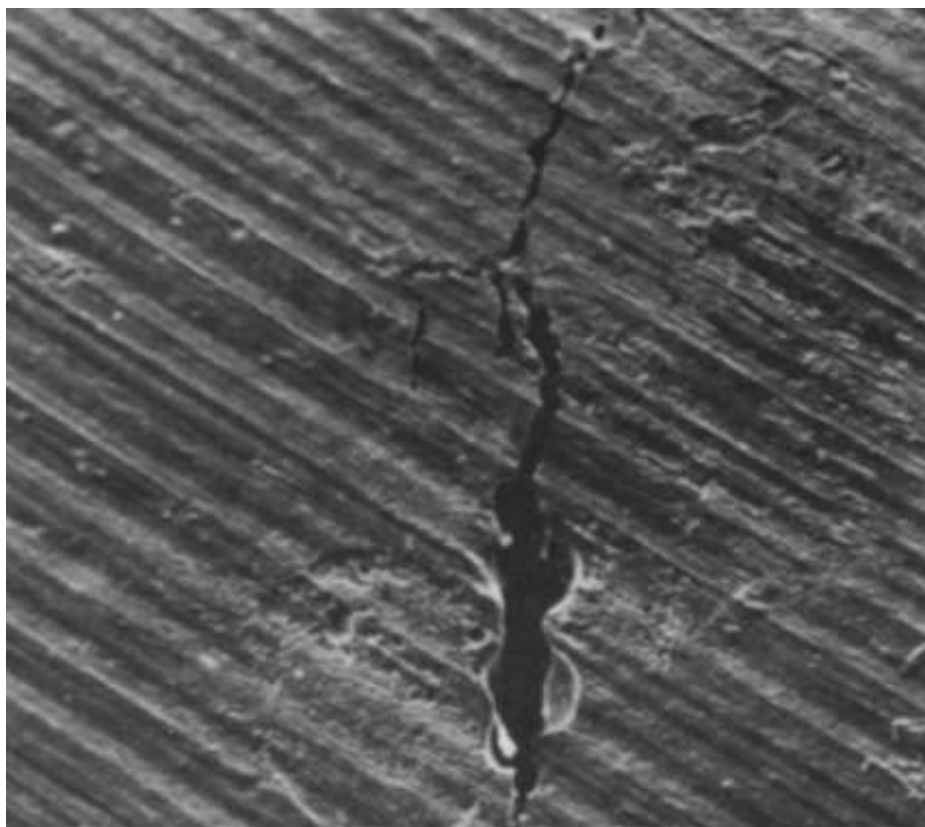
3.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozije je oblik korozije koji kod čelika izaziva raspucavanje u obliku interkristalnih ili transkristalnih pukotina kada je dio istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog naprezanja. Posljedica raspucavanja je krhki lom. Raspucavanje pod djelovanjem napetosne koroziji često se u literaturi naziva i SCC (engl. stress corrosion cracking) [14, 17].

Nekoliko primjera raspucavanja napetosnom korozijom prikazano je na slikama 35, 36 i 37.



Slika 35. Pukotina izazvana napetosnom korozijom u posudi od nehrđajućeg čelika [18].



Slika 36. Pucanje uzrokovano napetosnom korozijom [3].



Slika 37. Pucanje cijevi od nehrđajućeg čelika izazvano napetosnom korozijom [1].

Poput jamičaste korozije i korozije u procjepu, napetosna korozija najčešće se javlja u okolinama koje sadrže klorid, ali se također može pojaviti u koncentriranim alkalnim otopinama kao što je natrijev hidroksid uz povišene temperature (više od 60 °C za kloridna okruženja i više od 100 °C za alkalna okruženja). Ipak, postoje slučajevi u kojima se napetosna korozija može pojaviti i na temperaturama do 30 °C, npr. u bazenima [1].

Osim klorida, od velike važnosti je i prisutnost kisika koji održava pasivnost metalne površine te koji se reducira na katodi. Manja koncentracija klorida biti će dovoljna što je dostupnost kisika veća te se zbog toga napetosna korozija najčešće javlja u okruženjima gdje vlada naizmjenično vlaženje kloridnom otopinom i sušenje. Najčešći primjeri su zavarene konstrukcije nehrđajućih čelika izložene zapljuskivanju morskom vodom ili vjetru koji puše s mora. Ovaj tip korozije nastupit će i često na hladno deformiranim dijelovima konstrukcije zbog zaostalih naprezanja. To su npr. hladno deformirana koljena cijevi [14, 17].

Osim elektrolita, drugi bitan čimbenik su vlačna naprezanja koja su češće zaostala, tj. unutarnja nego nametnuta, odnosno vanjska. S obzirom na agresivnost elektrolita, za pojavu napetosne korozije dovoljno je manje vlačno naprezanje [17].

Napetosna korozija odvija se uz djelovanje galvanskih članaka. Od ostalih vrsta lokalne korozije, razlikuje se po ulozi vlačnog naprezanja koje otvara pukotine i konačno izaziva lom. Tijek procesa nalik je tijeku jamičaste korozije izuzev loma [17]:

- inkubacija
- inicijacija pukotina
- propagacija
- lom.

U razdoblju inkubacije stvaraju se klice budućih pukotina na mjestima koncentracije vlačnih naprezanja. Tako će se, na primjer, na zavarenim konstrukcijama klice nagomilati na zavaru ili u njegovoj neposrednoj blizini zbog zaostalih naprezanja, visoke koncentracije precipitata, uključaka te ostalih nehomogenosti. U razdoblju inicijacije, klice se depasiviraju te tako tvore anode korozijskih članaka, dok katode postaju površine pasivnog nehrđajućeg čelika.

Nadalje, klice mogu biti i jamice nastale jamičastom korozijom ili procjepi. Djelovanjem korozijskog članka doći će do mikroudubina na čijem će se dnu stvarati vlačna naprezanja te će doći do otvaranja pukotina. Razdoblje propagacije je uglavnom kratkotrajno jer najčešće teče

kontinuirano i ubrzano, tj sve brže do loma. Ukoliko je nehrđajući čelik senzibiliziran, propagacija pukotina napreduje interkristalno [14,17].

Ovom su tipu korozije podložni nehrđajući austenitni i martenzitni čelici, dok feritni nisu [14, 17].

Smanjenje sklonosti nehrđajućih čelika napetosnoj koroziji postiže se [17]:

- zamjenom austenitnog nehrđajućeg čelika feritnim ili dupleks nehrđajućim čelikom
- popuštanjem zaostalih naprezanja toplinskom obradom
- površinskom transformacijom vlačnih u tlačna naprezanja
- smanjenjem korozivnosti otopina (tzv. deaktivacijom)
- dodatkom inhibitora (npr. fosfata, nitrata, acetata)
- katodnom zaštitom narinutom strujom ili kontaktom s neplemenitijim metalom
- sniženjem temperature elektrolita.

Osim SCC, još jedan od fenomena raspucavanja uzrokovanog okolišem (engl. environmentally induced cracking, EIC) je vodikovo raspucavanje (engl. hydrogen induced cracking, HIC). Iako se fenomenološki SCC i HIC ne razlikuju, vodikovo raspucavanje ne posjeduje korozijski karakter već je posljedica tzv. vodikove bolesti metala, tj. apsorpcije atomarnog vodika u metalu. Kao i kod SCC, proces HIC-a odvija se u stadijima: inkubacija – inicijacija – raspucavanje – lom. Također, kao i u slučaju SCC, za HIC je nužno postojanje vlačnih naprezanja koja mogu biti zaostala (npr. nakon zavarivanja) ili ih izaziva sam apsorbirani vodik [10,22].

Austenitni nehrđajući čelici, za razliku od feritnih, znatno manje apsorbiraju vodik pa su stoga mnogo otporniji na ovu vrstu korozije. Feritni i dupleks nehrđajući čelici apsorpcijom vodika postaju vrlo krhki pa i najmanja vlačna naprezanja uzrokuju raspucavanje te shodno tome i krhki lom. Atomarni vodik, koji se u određenim okolišnim uvjetima razvija na površini metala i kojeg metal lako upija, se većim dijelom ne stigne apsorbirati jer se spaja u molekularni, tj. plinoviti H₂ koji je manje sklon apsorpciji. No, ukoliko je elektrolitu prisutan sumpor, sulfid, cijanid, spojevi As i Sb itd. nastajanje molekularnog vodika je spriječeno te dolazi do HIC-a. U

takvim je sredinama raspucavanje mnogo češće pobuđeno vodikom nego napetosnom korozijom (npr. u bušotinama za naftu i plin, postrojenjima za transport i preradu nafte i plina) [17].

HIC se sprječava [17]:

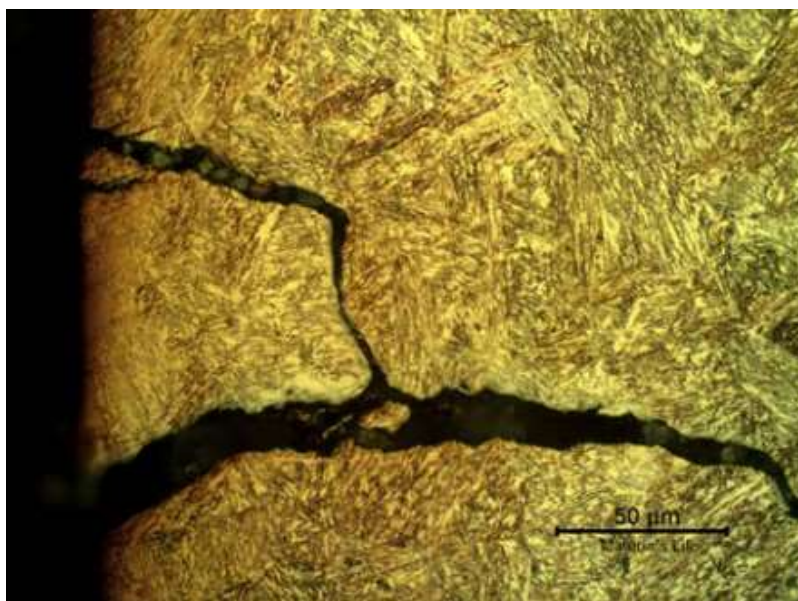
- primjenom austenitnih čelika, i to osobitno onih s povišenim udjelima Ni i Mo
- desorpcijom vodika iz feritnih i dupleks čelika dugotrajnim grijanjem (1 do 20 h) pri 150 do 250 °C.

Jedna od najopasnijih vrsta napetosne korozije je sulfidna (SSC – Sulphide Stress Cracking) koja nastupa u kombinaciji djelovanja mehaničkog vlačnog naprezanja i sumporovodika. Sumporovodik reagira sa željezom i stvara atomarni vodik koji zatim difundira u rešetku željeza i uzrokuje napetost rešetke što u konačnici rezultira pojavom mikropukotina. Čelici su osjetljiviji na SSC što im je viša čvrstoća (tvrdoća). Do takvih raspucavanja najčešće dolazi u industriji nafte i plina budući da prirodni plin i sirova nafta mogu sadržavati znatne količine sumporovodika [1, 14].

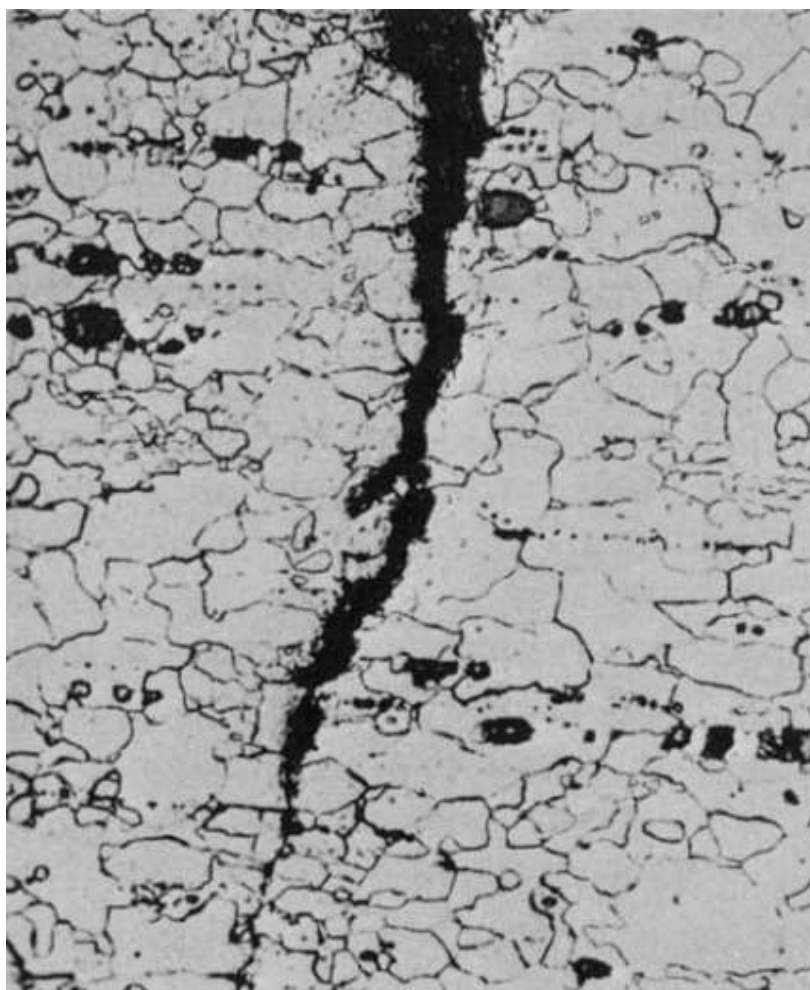
3.2.5. Korozijski zamor

Korozijski zamor definira se kao smanjenje otpornosti na zamor uslijed kombiniranog učinka cikličkog opterećenja te korozivne okoline. Korozivni okoliš ubrzava proces kvara materijala tako da se materijal prijevremeno lomi pri nižim razinama naprezanja ili pri manjem broju ciklusa nego što bi bilo potrebno u odsutnosti korozivnog okruženja. Korozijski zamor se od napetosne korozije razlikuje prema prirodi opterećenja na metalu, tj. kod napetosne korozije pukotine nastaju uslijed statičkog opterećenja. Pucanje uzrokovano korozijskim zamorom naziva se još CFC (engl. Corrosion Fatigue Cracking) i uzrokuje krhko oštećenje legure kao što je prikazano na slikama 38, 39 i 40 [15, 16, 18].

Kao što je vidljivo na slikama, za razliku od napetosne korozije, korozijski zamor nije popraćen razgranatim pucanjem. Pucanje je široko i nerazgranato te uglavnom transgranularno. Također, u usporedbi s SCC i HIC pukotinama, CFC pukotine su često relativno tupe na vrhu. Nadalje, one se mogu pojaviti pojedinačno, ali se obično pojavljuju kao paralelne pukotine. Obično su ispunjeni gustim korozijskim produktom [6, 18].



Slika 38. Pukotina nastala uslijed korozijskog zamora [18].



Slika 39. Pukotina nastala uslijed korozijskog zamora na čeličnom limu [6].



Slika 40. Pukotine nastale uslijed korozijskog zamora na valjku stroja za papir [1].

Pukotine od korozijskog zamora uvijek nastaju na površini, osim ako postoje defekti blizu površine koji djeluju kao mjesta koncentracije naprezanja i olakšavaju nastanak pukotina. Lokalizirana korozija kao što je jamičasta korozija snažno pogoduje inicijaciji takvih pukotina. Nakon loma, površina loma se dijeli na dva dijela. Dio površine na kojem se odvija krhki, krajnji lom je hrapav, dok je drugi dio površine gladak i dijelom prekriven produktima korozije [6, 18].

Sam mehanizam korozijskog zamora odvija lokaliziranim klizanjem unutar zrna metala. Kontinuirano klizanje stvara nakupine koje strše iznad metalne površine (ekstruzije), dok na drugim mjestima nastaju odgovarajuće početne pukotine (intruzije). Proces korozije može ukloniti prepreke plastičnoj deformaciji (npr. dislokacije), inducirati plastičnu deformaciju smanjenjem površinske energije i ubrzavati klizanje. Nakon ili tijekom iniciranja mikropukotina, širenje pukotina je djelomično posljedica adsorpcije kisika, vode ili različitih ionskih vrsta. Stvaranje ćelija diferencijalne aeracije, zbog različitih koncentracija kisika na lokaliziranim mjestima, može igrati ulogu u otapanju metala na dnu pukotine (anode) i pridonijeti širenju pukotine. Korozivna okolina eliminira granicu zamora ili skraćuje vijek trajanja iznad granice zamora [6].

Općenito, korozijski zamor ovisi o interakcijama između mehaničkih opterećenja, okoliša i metalurških čimbenika [15].

Korozivni medij će potaknuti i inicijaciju pukotina i brzinu rasta pukotina pri korozijskom zamoru. Okruženja koje sadrži kisik i klorid osobito pogoduju ovom obliku korozije. Povećanje temperature također će ubrzati rast pukotina [18].

Osim okoliša, ciklička frekvencija ima važnu ulogu u korozijskom zamoru pa su tako niske frekvencije praćene intenzivnijom korozijom i imaju tendenciju ubrzavanja ovog oblika korozije. Brzina rasta pukotine ovisi o razini izmjeničnog opterećenja, pa je tako što je frekvencija veća, pukotine će sporije rasti [18].

Zamor korozije napada konstrukcije koje mogu biti izložene cikličkim opterećenjima. To uključuje, na primjer, određene komponente zrakoplova, platforme za bušenje, kotlove i parne turbine, nadzemne telefonske kablove, transportne vodove, rotirajuće dijelove strojeva i unutarnje opruge ventila. Stoga se zamor od korozije može pojaviti u bilo kojoj industriji [18]. Za nehrđajuće čelike, povećanje mehaničke čvrstoće povećava njihovu otpornost na korozijski zamor. Stoga su dupleks nehrđajući čelici, sa svojom većom čvrstoćom, često otporniji od konvencionalnih vrsta austenitnog nehrđajućeg čelika [1].

Osim povećanja mehaničke čvrstoće, otpornost na korozijski zamor može se poboljšati sljedećim postupcima [6]:

- redizajniranjem kako bi se smanjila ili uklonila i privremena i trajna ciklička naprezanja
- korištenjem inhibitora korozije, smanjenjem oksidatora ili povećanjem pH
- katodnom zaštitom, pod uvjetom da materijal nije osjetljiv na krhkost
- površinskim tretmanima (npr. pjeskarenje, nitriranje)
- organskim premazima
- prevlakama plemenitih metala (npr. nikal), ali samo ako ostanu neprekinute te su dovoljne gustoće i debljine.

3.2.6. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija (engl. Microbiologically Influenced Corrosion, MIC) je proces kojim se biološkim putem, pod utjecajem mikroorganizama i njihovih metabolita (produkti koji nastaju njihovim metabolizmom), stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje korozijski procesa. Oštećenja nastala MIC-om imaju izgled rupičaste korozije, korozije u procjepu ili se mogu manifestirati kao selektivno otapanje ferita ili austenita u dupleks nehrđajućim čelicima.

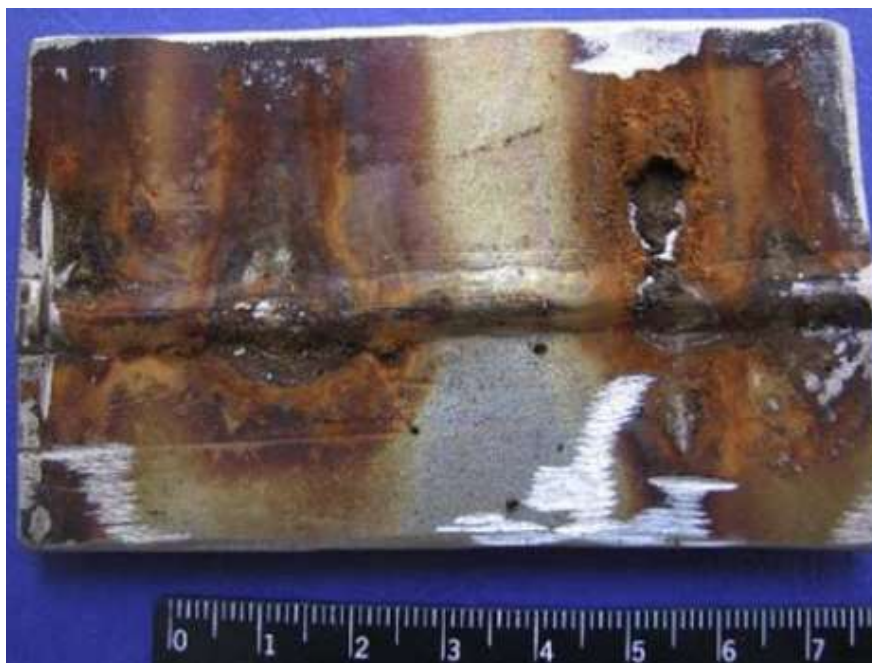
Neki primjeri prikazani su na slikama 41, 42 i 43 [3, 4, 17].



Slika 41. MIC na dijelu linije za transport sirove nafte [18].



Slika 42. MIC zavora na austenitnom nehrđajućem čeliku u postrojenju za pročišćavanje vode [18].



Slika 43. MIC austenitnog nehrđajućeg čelika u vodenom tanku vatrogasnog vozila [18].

Do MIC-a ne može doći ukoliko sljedeća tri osnovna zahtjeva nisu ispunjena [23]:

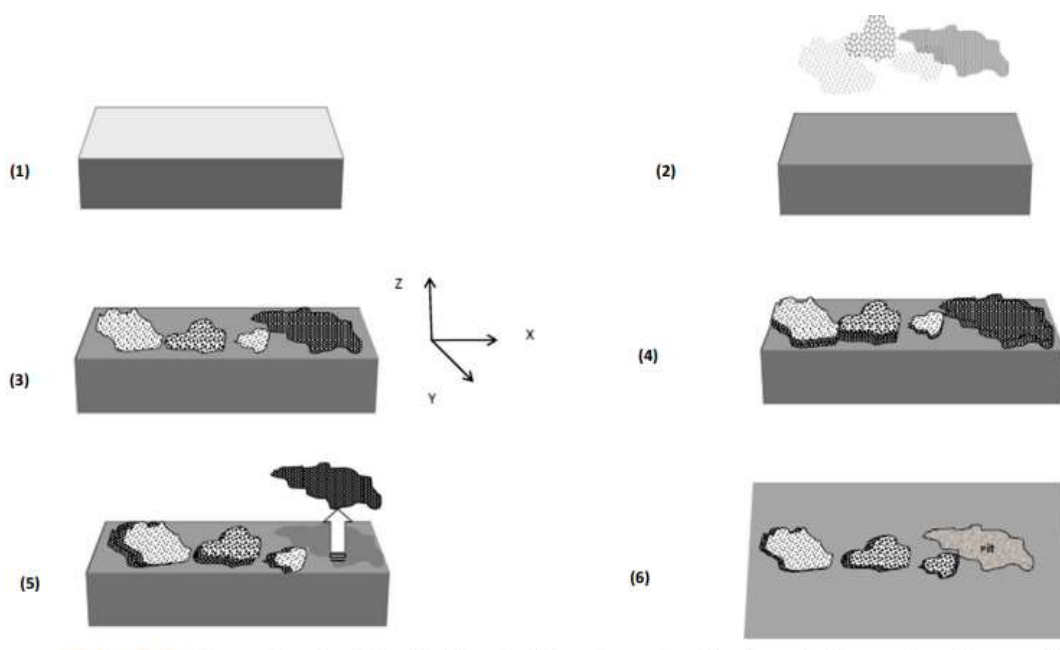
- prisutnost bakterija povezanih s korozijom (engl. corrosion-related bacteria, CRB)
- postojanje hranjivih tvari
- okolina koja sadrži vodu.

Bakterije su podijeljene u dvije osnovne skupine: anaerobne i aerobne, tj. aktivne u okolinama s nedostatkom kisika i aktivne u okolinama bogatim kisikom. Osim bakterija, mikroorganizmi povezani s MIC-om su i gljivice koje proizvode korozivne nusprodukte poput organskih kiselina te mikroorganizmi koji tvore sluzi [4, 18].

Drugi važan uvjet za održavanje MIC-a je postojanje hranjivih tvari u okolišu. Ono što podrazumijevamo pod hranjivim tvarima su kemikalije kao što su fosfor, ugljik, vodik i sl. [23].

Mehanizam MIC-a može se prvenstveno objasniti stvaranjem biofilma. Biofilm se može definirati kao bakterijske populacije prilijepljene jedna uz drugu na površini metala. Bakterije su u tzv. slobodno plivajućem stanju sve dok su hranjive tvari u okolini u rasutom stanju. Međutim, ako hrana padne na površine metala, tada će bakterije naseljavati te površine i postati "nepokretne" ili sjedeće bakterije. Upravo te sjedeće bakterije čine takozvani biofilm koji će u konačnici olakšati rupičastu koroziju. Nadalje, biofilm sa susjednim površinama može činiti

elektrokemijski članak koji daljnje povećava vjerojatnost korozije. Slika 44 shematski prikazuje faze formiranja biofilma i uspostavljanje elektrokemijskih članaka diferencijalne aeracije [23]. Međutim, kao što je vidljivo sa slike, sve dok se biofilm uspijeva zadržati na metalnoj površini, biofilm ne predstavlja prijetnju koroziji. Međutim, problem počinje kada se dijelovi biofilma uklone ili pomaknu (faza 5). Tada dolazi do stvaranja elektrokemijskih članaka te, u konačnici, i do jamičaste korozije (faza 6) [23].



Slika 44. Koraci stvaranja i rastvaranja biofilma [23].

Nadalje, razlikuju se tri mehanizma mikrobiološki poticane korozije, a sažeti su na sljedeći način [17, 18]:

- katodna depolarizacija gdje bakterije apsorbiraju vodik, koji je nastao na katodi, u svoj metabolizam te time aktiviraju galvanski mikročlanak
- nastanak korozivnog medija (na primjer, sulfida, sumporne kiseline, dušične kiseline ili organske kiseline) uslijed bakterijskih metaboličkih procesa
- formiranje elektrokemijskih članaka ispod naslaga zbog razlike u prozračivanju, koncentraciji soli, pH, itd.
- razgradnja inhibitora korozije (nitrita, amina) oksidacijom
- razgradnja premaza nastalim produktima metabolizma.

Područja zavarenih spojeva nehrđajućih čelika, osobitno Cr-Ni čelika, posebno su osjetljiva na MIC kada su konstrukcije izložene različitim prirodnim, neobrađenim vodama u kojima će različite bakterije svojim metaboličkim produktima dodatno ubrzati autokataličke procese jamičaste korozije [17].

Prevenција MIC-a u nehrđajućim čelicima moguća je sljedećim postupcima [3]:

- dodavanjem Cu i Ag koji se istalože u površinskom oksidnom sloju, nehrđajući čelik može poprimiti antibakterijska svojstva
- poboljšanjem antibakterijskog učinka Cu u nehrđajućem čeliku dodavanjem N
- površinskom ionskom implantacijom pomoću N^+ , O^+ i $SiFe^{3+}$ koja je učinkovita u inhibiciji prijanjanja bakterija
- smanjenjem prijanjanja biofilma.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio sastoji se od dva dijela. U prvom dijelu opisana su ispitivanja provedena na uzorcima uzetih s dijela korozijski oštećene konstrukcije pogona za preradu mlijeka. Ispitivanja su provedena s ciljem utvrđivanja uzroka pojave korozijskog oštećenja cijevi od nehrđajućeg čelika. U drugom dijelu opisano je ispitivanje na napetosnu koroziju dodatna tri uzorka od različitih vrsta nehrđajućeg čelika. Korozijsko ispitivanje u kipućoj otopini magnezijevog klorida provedeno je sa svrhom prikazivanja otpornosti različitih vrsta nehrđajućih čelika na napetosnu koroziju.

4.1. Ispitivanja korozijski oštećene konstrukcije pogona za preradu mlijeka

U ovom dijelu eksperimetalnog dijela provedena su sljedeća ispitivanja:

- vizualni pregled
- spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama
- stereomikroskopsko ispitivanje
- mikrostrukturno ispitivanje
- radiografsko ispitivanje
- TQC Bresle test.

4.1.1. Postrojenje

Do korozijskog oštećenja konstrukcije došlo je u dijelu pogona za preradu mlijeka prikazanog na slici 45.

Korozijski oštećen cjevovod bio je u pogonu dvije godine, a služio je za prijenos mlijeka između različitih spremnika i dijelova prerađivačkog pogona. Strujanje mlijeka kroz cjevovod osiguravala je tlačna puma koja je operirala na 2 bara te tako uzrokujući konstantne vibracije pojedinih dijelova konstrukcije.

Korozijska oštećenja vidljiva su na brojnim segmentima cjevovoda kao što je prikazano na slikama 46, 47 i 48.



Slika 45. Postrojenje za preradu mlijeka.



Slika 46. Korozijsko oštećenje segmenta cjevovoda pogona za preradu mlijeka.



Slika 47. Korozijsko oštećenje ispod obloga cjevovoda pogona za preradu mlijeka.



Slika 48. Korozijsko oštećenje te curenje sadržaja cijevi u pogonu za preradu mlijeka.

4.1.2. Vizualni pregled

Sa konstrukcije su izrezana dva segmenta cijevi (slika 49 i slika 50), a poprečni presjek cijevi prikazan je na slici 51.



Slika 49. Segment A izrezan sa konstrukcije.



Slika 50. Segment B izrezan sa konstrukcije.



Slika 51. Poprečni presjek segmenta cijevi.

Vizualnim pregledom vanjske površine uočene su brojne pukotine i jamice popraćene velikom količinom korozijskog produkta (slika 52 i slika 53).

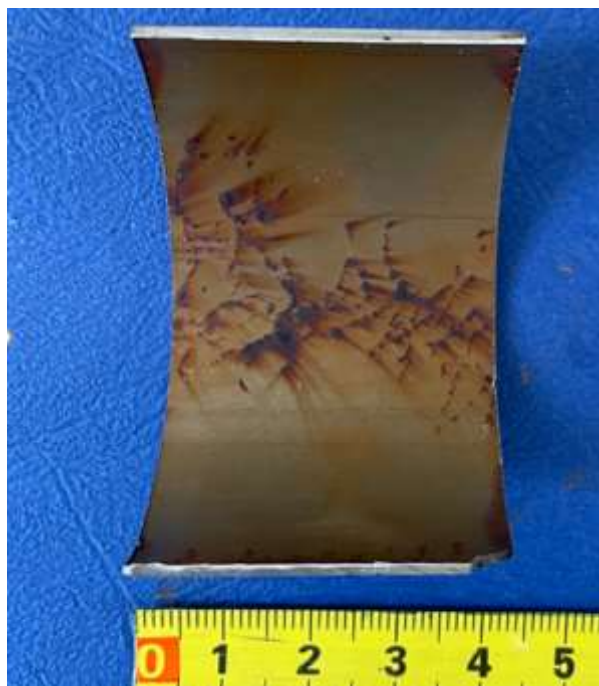
Na unutarnjoj površini cijevi uočene su brojne jamice (slika 54).



Slika 52. Brojne pukotine i korozijski produkt na vanjskoj površini cijevi.



Slika 53. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.



Slika 54. Jamice i korozijski produkt na unutarnjoj površini cijevi.

4.1.3. Spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama

Spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama provedeno je u svrhu određivanja kemijskog sastava. Ispitivanje je provedeno korištenjem XRF analizatora Olympus model DS 2000-C. Ispitivanje je provedeno na oba segmenta cijevi (A i B) te je prikazano na slici 55.



Slika 55. Spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama.

Rezultat ispitivanja za oba segmenta cijevi je čelik EN 1.4301 (AISI 304), a dobiveni kemijski sastavi prikazani su u tablicama 7 i 8.

Tablica 7. Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304) za segment A

Element	Si	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Fe
Udio [%]	0,25	0,12	18,02	1,72	8,11	0,21	0,226	ostalo

Tablica 8. Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304) za segment B

Element	Si	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Fe
Udio [%]	0,34	0,14	18,01	1,78	7,93	0,20	0,225	ostalo

4.1.4. Stereomikroskopsko ispitivanje

Stereomikroskopsko ispitivanje provedeno je korištenjem stereomikroskopa Leica MZ6. Stereomikroskopskim ispitivanjem vanjske površine cijevi uočena je otvorena pukotina (slike 56 i 57) kao i brojne pukotine koje se protežu u različitim smjerovima (slike 58 i 59). Na unutarnjoj površini cijevi uočene su jamice (slika 60). Na slici 61 uočena je rupičasta korozija na području zavora.



Slika 56. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.



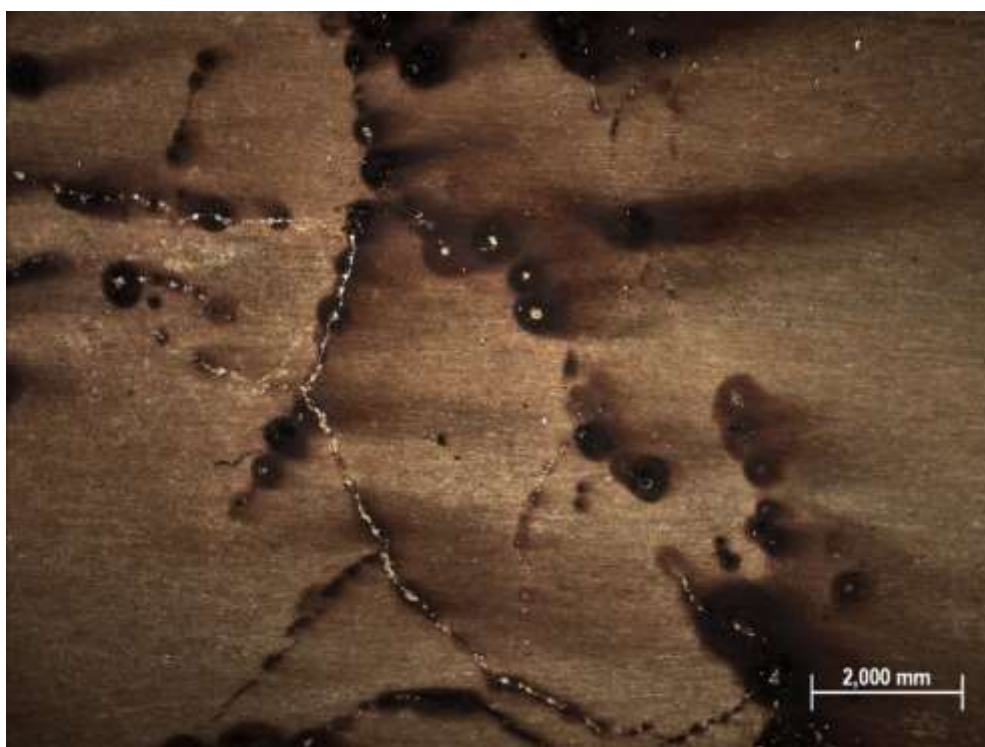
Slika 57. Otvorena pukotina na vanjskoj površini cijevi.



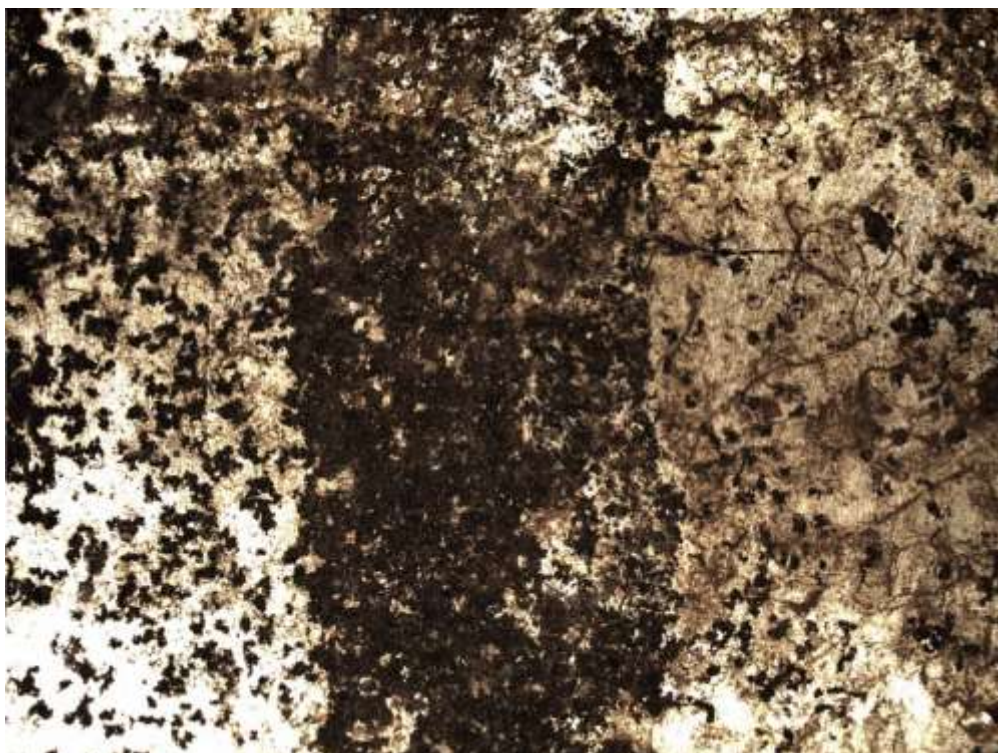
Slika 58. Pukotine na vanjskoj površini cijevi.



Slika 59. Pukotine na vanjskoj površini cijevi.



Slika 60. Jamice na unutarnjoj površini cijevi.



Slika 61. Rupičasta korozija na području zavarenog spoja.

Za ispitivanje poprečnoj presjeka cijevi pripremljen je uzorak prikazan na slici 62.

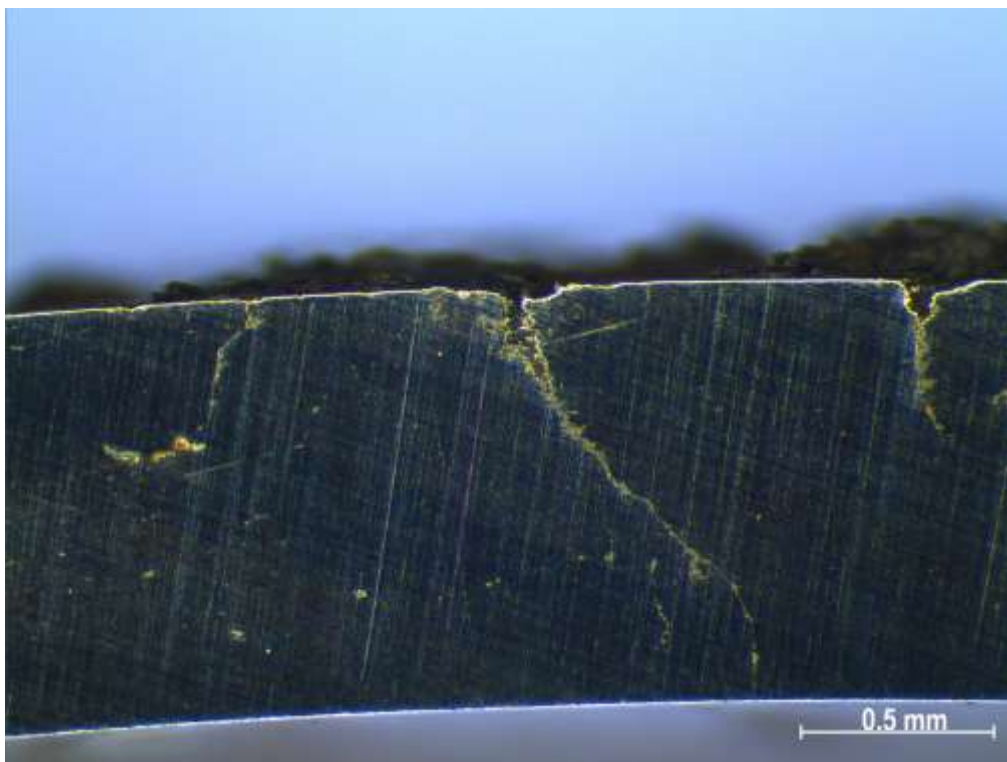


Slika 62. Uzorak za ispitivanje poprečnog presjeka cijevi.

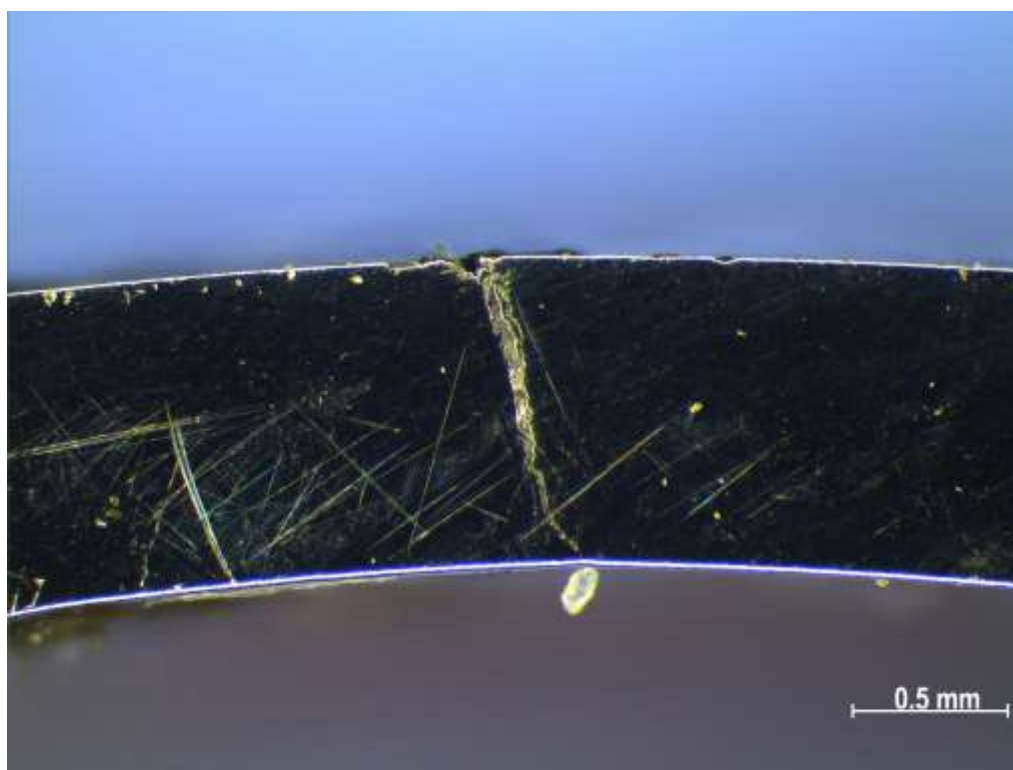
Pukotine su uočene na cijelom poprečnom presjeku i propagiraju od vanjske površine cijevi prema unutarnjoj (slika 63). Na poprečnom presjeku uzorka vidljive su propagacije pukotina iz površinskih jamica (slike 64, 65 i 66). Pukotine se na većem dijelu poprečnog presjeka javljaju kao paralelne razgranate familije (slika 67). Na nekim dijelovima vidljivo je i znatno veće oštećenje površine (slika 68).



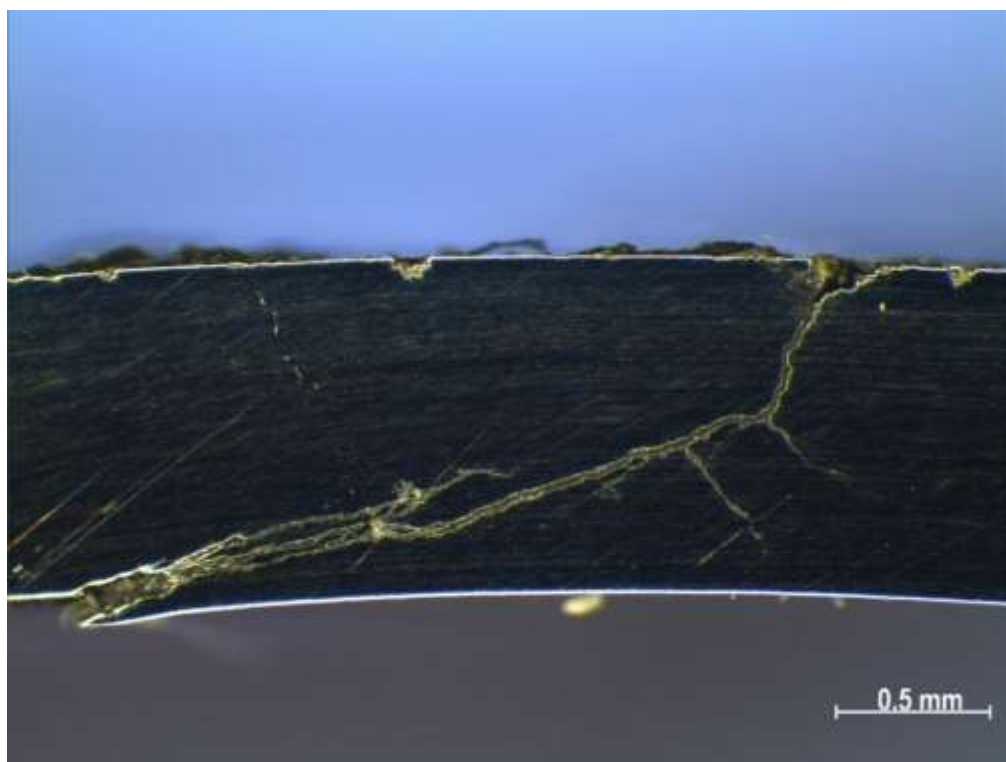
Slika 63. Pukotine na poprečnom presjeku cijevi.



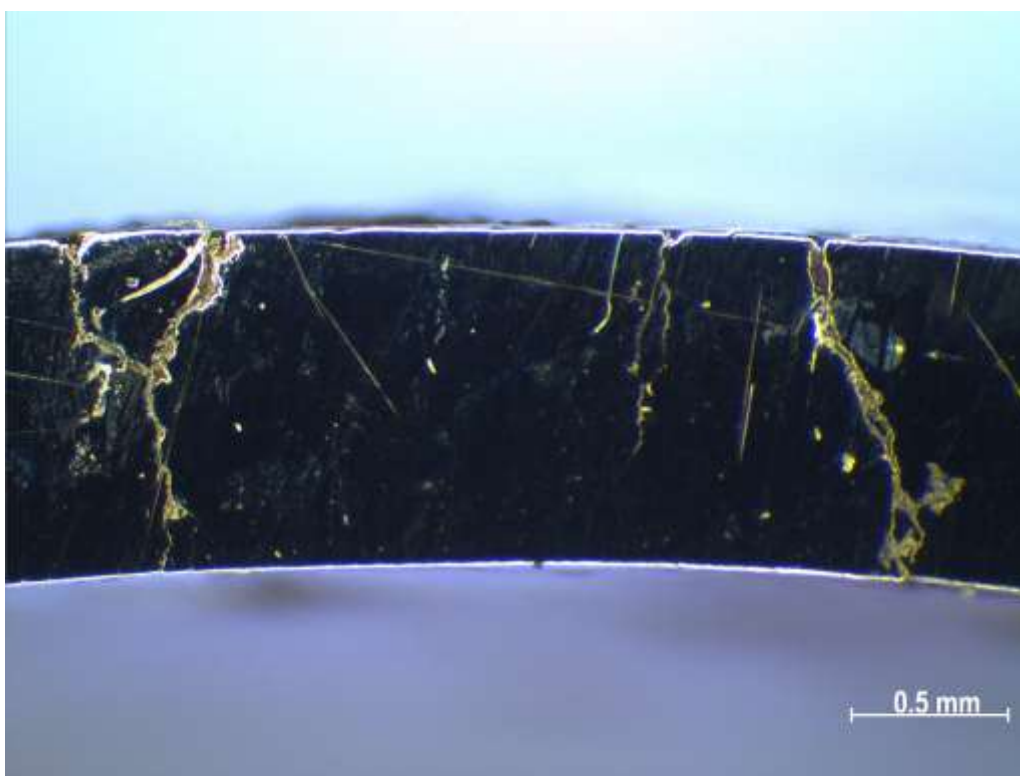
Slika 64. Propagacija paralelnih pukotina iz površinskih jamica na poprečnom presjeku uzorka.



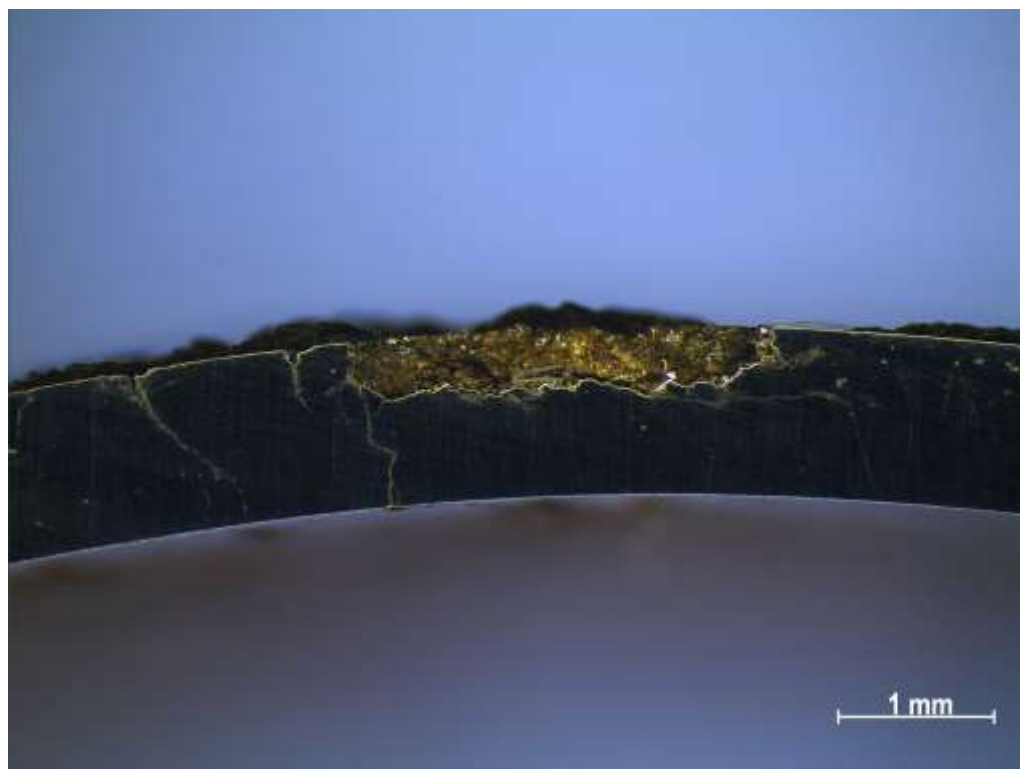
Slika 65. Propagacija pukotine iz površinske jamice na poprečnom presjeku uzorka.



Slika 66. Otvorena pukotina na poprečnom presjeku uzorka.



Slika 67. Paralelne pukotine na poprečnom presjeku cijevi.



Slika 68. Korozijsko oštećenje vanjske površine cijevi.

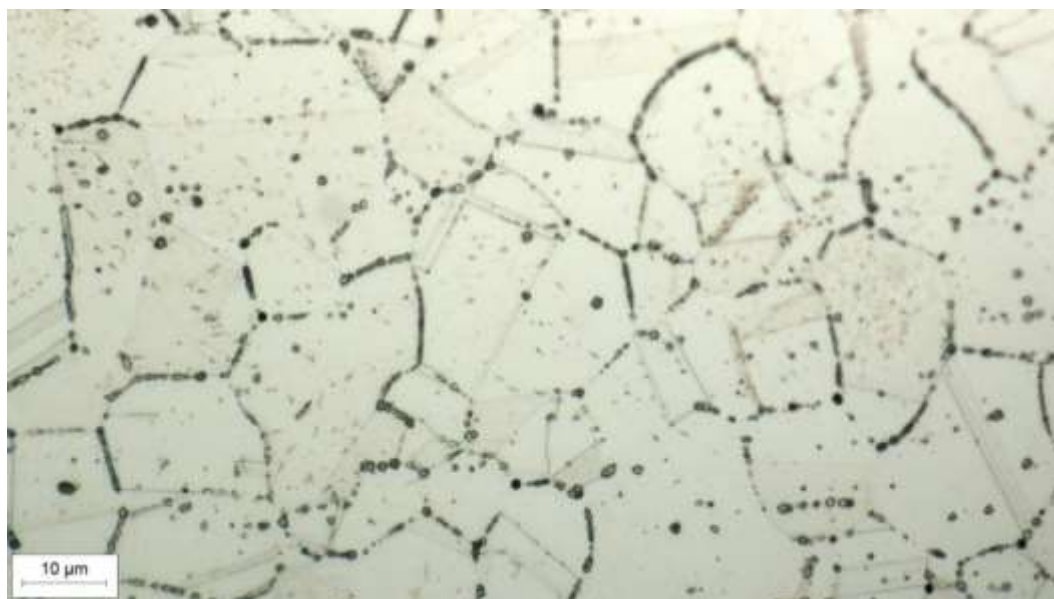
4.1.5. Mikrostrukturno ispitivanje

Mikrostrukturna ispitivanja provedena su u Laboratoriju za materijalografiju FSB-a na optičkom svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 na metalografski pripremljenim uzorcima elektrokemijski nagriženim u oksalnoj kiselini u trajanju od 1 minute.

Mikrostrukturnim ispitivanjem vidljiva je austenitna mikrostruktura prikazana na slikama 69 i 70.



Slika 69. Austenitna mikrostruktura čelika EN 1.4301 (AISI 304).

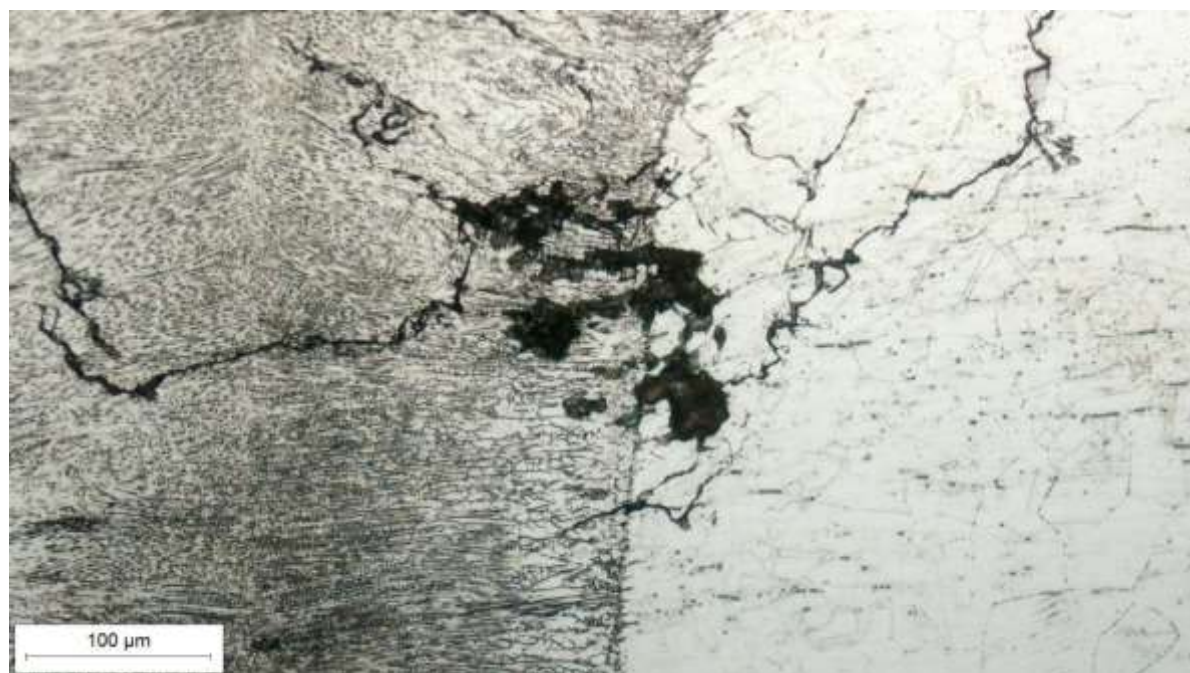


Slika 70. Austenitna mikrostruktura čelika EN 1.4301 (AISI 304).

Na slikama 71 i 72 vidljiva je mikrostruktura kao i pojava pukotina na području zavarenog spoja.



Slika 71. Mikrostruktura i pukotine vidljive na području zavarenog spoja.

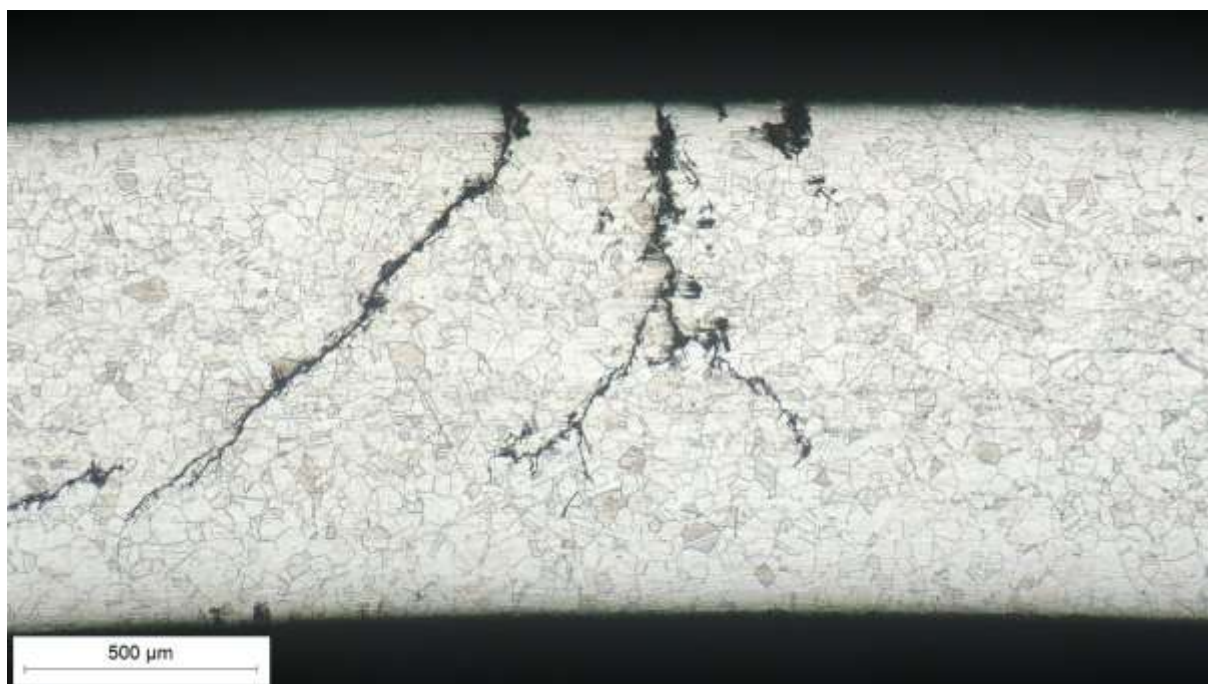


Slika 72. Mikrostruktura i pukotine vidljive na području zavarenog spoja.

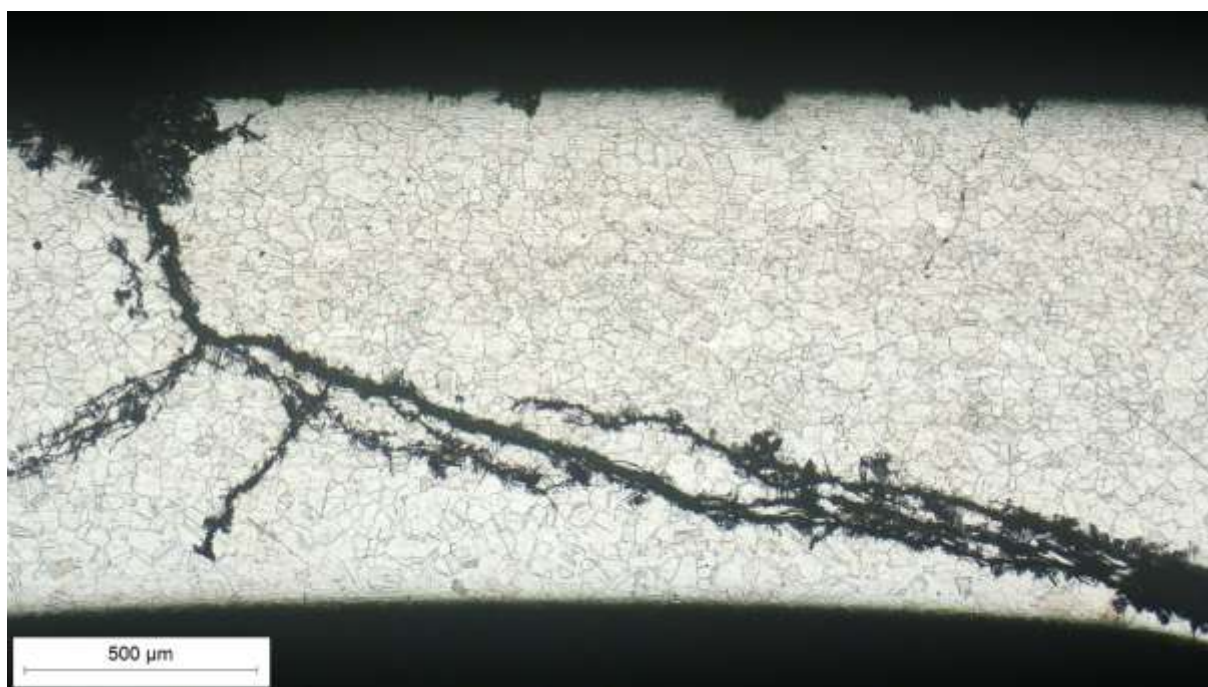
Razgranate pukotine koje propagiraju iz površinske jamice vidljive su na slikama 73, 74, 75, 77, 78 i 80. Dimenzije jedne od pukotina prikazane su na slici 76. Većim povećanjem pukotina vidljivo je kako pukotina propagira kroz zrno (slike 79 i 81).



Slika 73. Razgranata pukotina u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



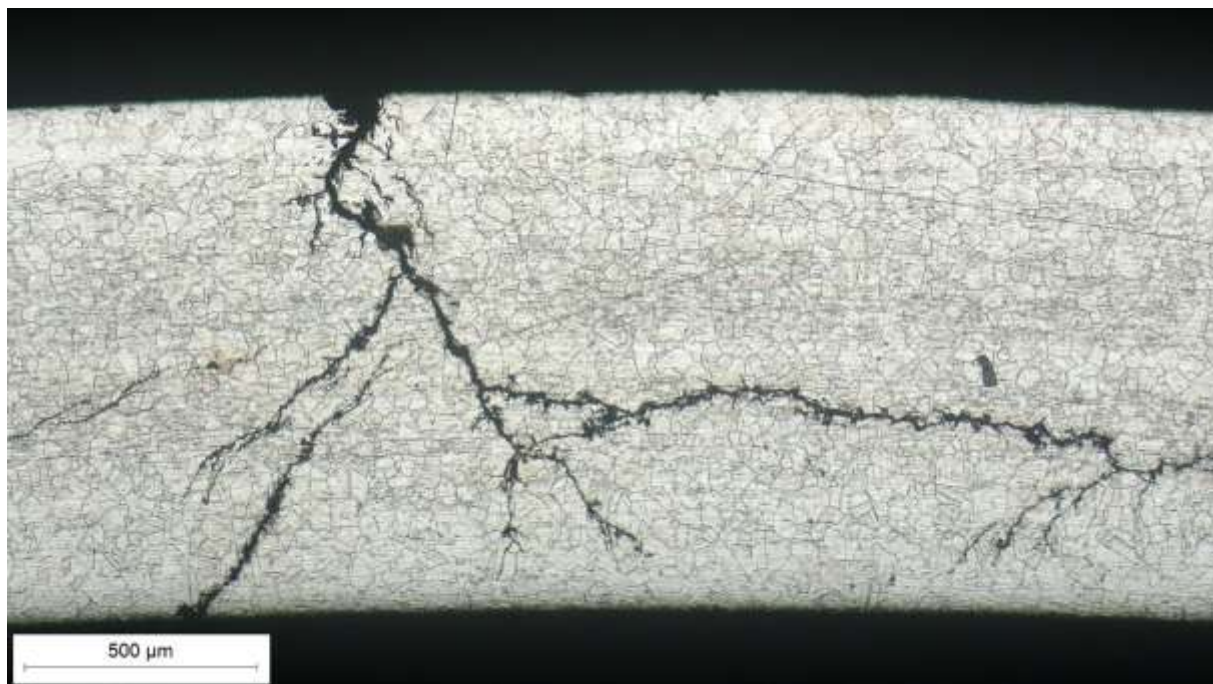
Slika 74. Paralelne pukotine u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



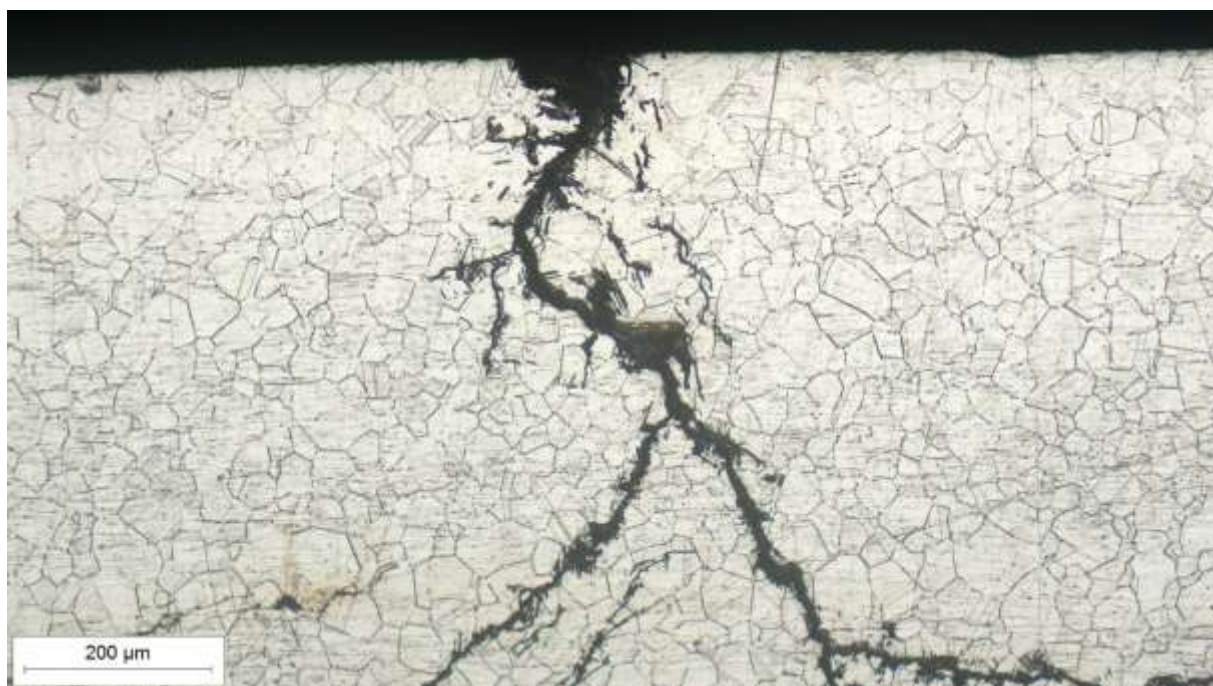
Slika 75. Otvorena pukotina u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



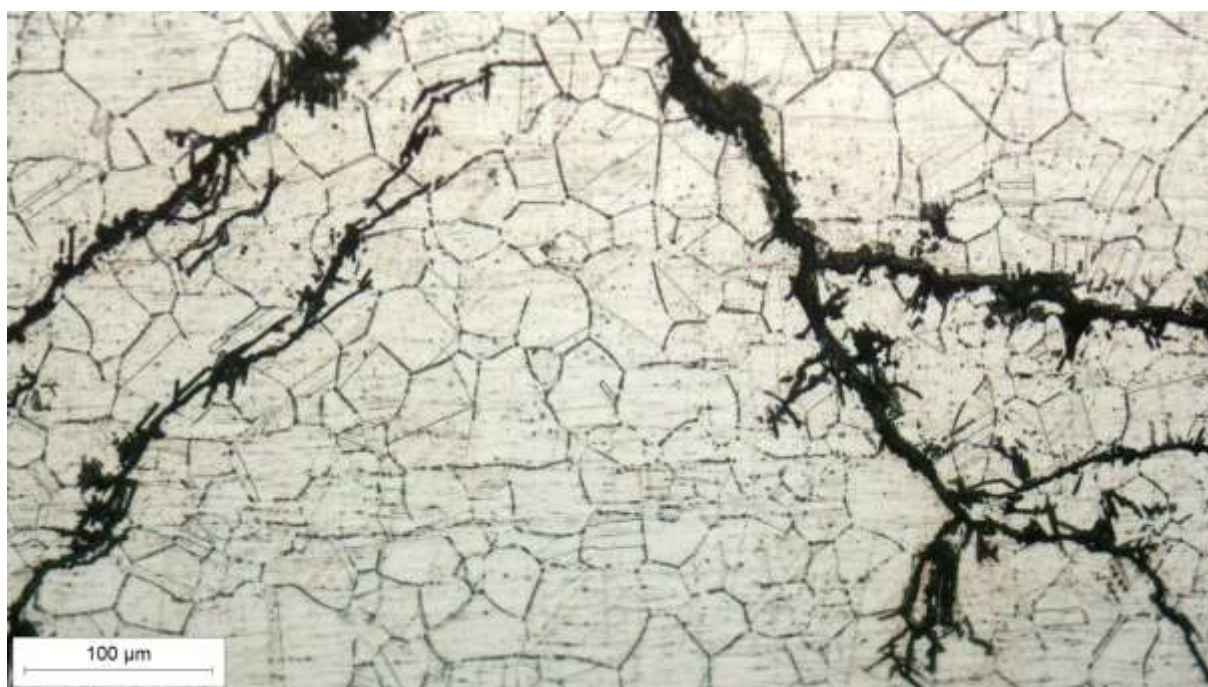
Slika 76. Prikaz dimenzija pukotine u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



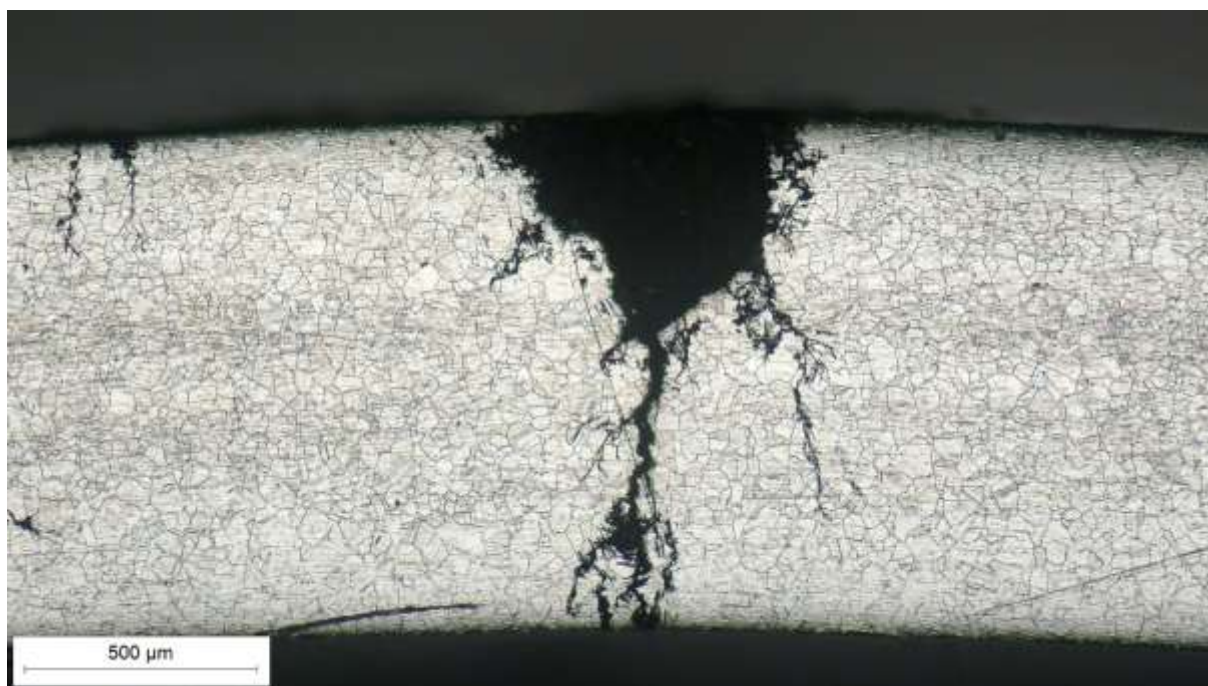
Slika 77. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 78. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 79. Propagacija razgranate pukotine iz površinske jamice u u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 80. Jamica na vanjskoj površini cijevi koja propagira u otvorenu pukotinu u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 81. Jamica na vanjskoj površini cijevi koja propagira u otvorenu pukotinu u čeliku EN 1.4301 (AISI 304).

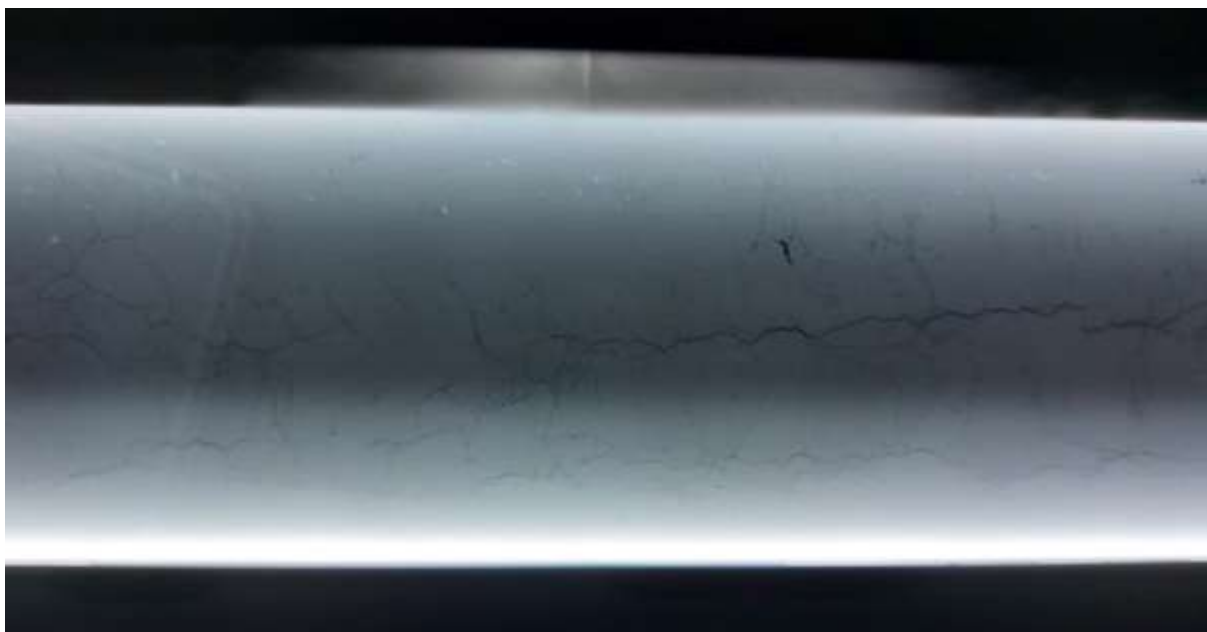
4.1.6. Radiografsko ispitivanje

Radiografsko ispitivanje provedeno je u Laboratoriju za nerazorna ispitivanja FSB-a. Radiografijom je uočeno da se pukotine protežu po cijeloj površini cijevi (slika 82).

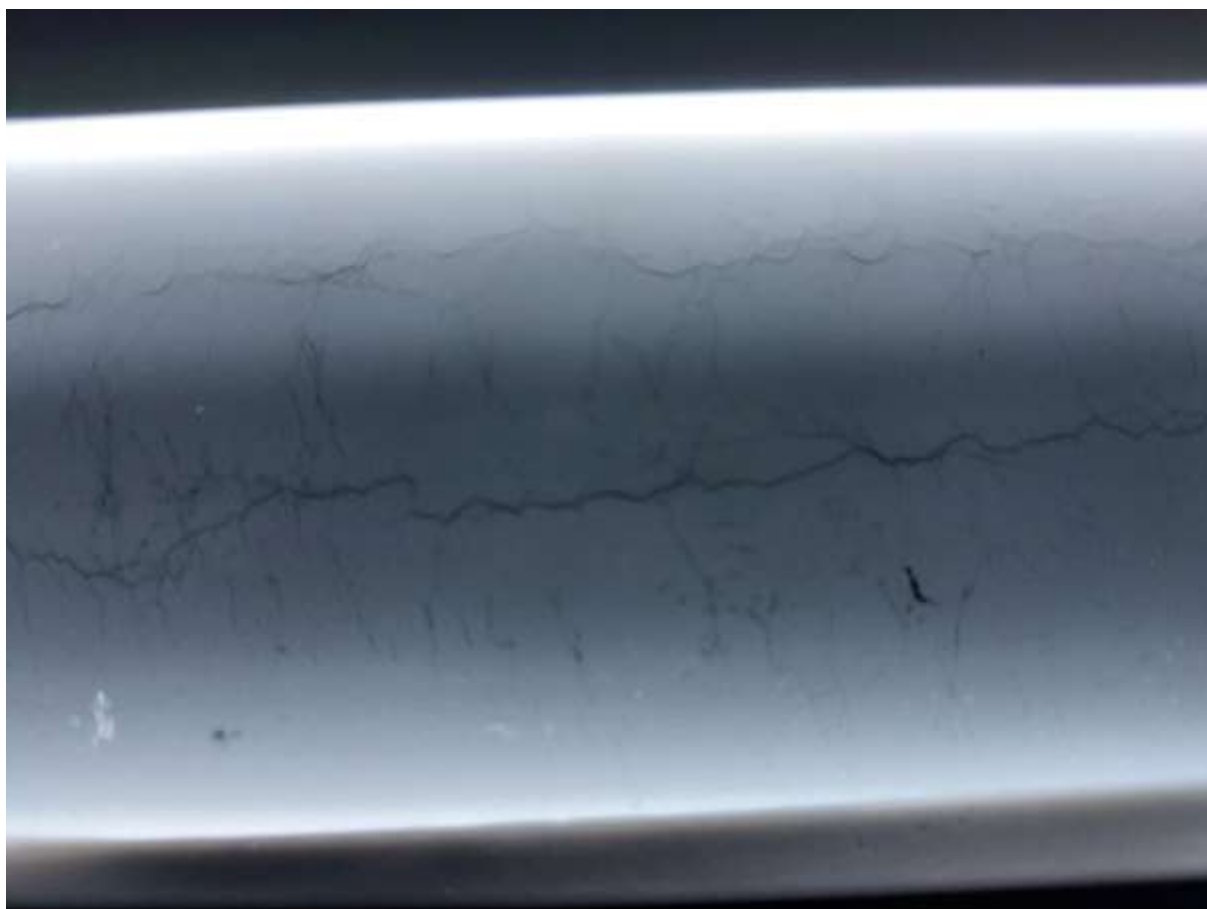
Morfologija pukotina vidljiva je na slikama 83, 84, 85 i 86.



Slika 82. Radiografska snimka cijelog segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 83. Radiografska snimka A-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 84. Detaljnija radiografska snimka A-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 85. Radiografska snimka B-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 86. Detaljnija radiografska snimka većeg povećanja B-segmenta cijevi od čelika EN 1.4301 (AISI 304).

4.1.7. TQC Bresle test na kloride

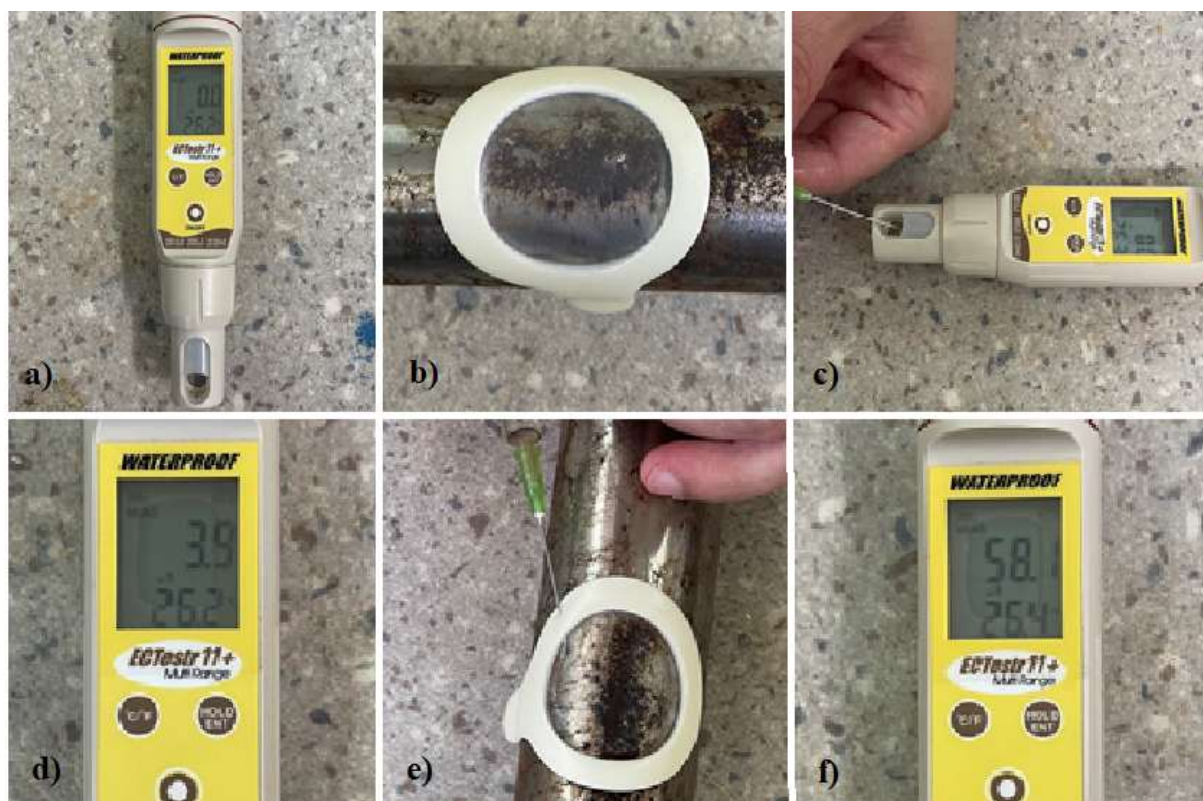
TQC Bresle testom na kloride utvrđuje se prisutnost topivih klorida na površinama. Metoda je provedena prema ISO standardima ISO8502-6 i ISO8502-9.

Mjerni uređaj kalibrira se u horizontalnom položaju gdje se senzor najprije ispire destiliranom vodom, a zatim se pričekava dok se rezultati mjerenja ne ustabile (slika 87.a)). Zaštitna folija se skine sa flastera te se flaster zalijepi na površinu koju želimo ispitivati tako da se istisne sav zrak prilikom lijepljenja kako bi se ostvarila što bolja adhezija (slika 87.b)). Pritom, ispitivana površina treba biti suha i čista, te ne smije biti vlažna i ljuštiti se kako bi se flaster što bolje primio za uzorak. Zatim se injekcija napuni s 2,5 ml deionizirane vode prilikom čega treba paziti da u njoj nema mjehurića. U mjerne ćelije uređaja uštrca se 1,5 ml deionizirane vode (slika 87.c)) te se očita rezultat mjerenja (slika 87.d)). Nakon što se očita rezultat mjerenja, 1,5 ml deionizirane vode vraća se u injekciju. Pod kutom od 30° uštrca se 2,5 ml deionizirane vode u prazni prostor na sredini flastera (slika 87.e)). Membrana od lateksa tapka se nekoliko minuta (više od 90 sekundi), kako bi došlo do što bržeg otapanja soli. Uštrcava se i usisava voda u flasteru 3 do 5 minuta sa 2 do 4 ponavljanja u minuti. Zatim se tekućina usisava natrag u injekciju. Flaster se odlijepi s ispitivane površine. U mjerni uređaj uštrca se 1,5 ml tekućine te se očitaju rezultati mjerenja (slika 87.f)). Izračuna se razlika krajnje i početne vrijednosti očitane na mjernom uređaju kako bi se dobila ukupna vrijednost otopljenih soli.

Ukupna površinska gustoća topivih soli/zagađivača (S) u mg/m^2 topivih soli mjerena kao natrijev klorid računa se kao početna vrijednost oduzeta od izmjerene vrijednosti pri čemu je početna vrijednost očitana sa slike 87.d), a izmjerena vrijednost sa slike 87.f). Prema tome početna vrijednost, tj. A iznosi 3,9, dok izmjerena vrijednost, tj. B iznosi 58,1. Slijedi:

$$B - A = X \text{ mg}/\text{m}^2 \quad (9)$$

$$58,1 - 3,9 = 54,2 \text{ mg}/\text{m}^2 \quad (10)$$



Slika 87. Postupak provođenja TQC Bresle testa na kloride gdje je a) kalibracija mjernog uređaja, b) lijepljenje flastera na ispitnu površinu, c) uštrcavanje deionizirane vode u mjerni uređaj, d) očitavanje početne vrijednosti, e) uštrcavanje deionizirane vode, f) očitavanje izmjerene vrijednosti

4.2. Korozijsko ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema ASTM G36

Ispitivanje na napetosnu koroziju prevedeno je pripremom savnutih uzorka U-oblika koji su podvrgnuti kipućoj otopini magnezijevog klorida prema ASTM standardima:

- E3 Metode pripreme metalografskih uzoraka
- D1193 Specifikacije za vodu za reagens
- G1 Procedura za pripremu, čišćenje i određivanje uzoraka za ispitivanje na koroziju
- G15 Terminologija vezana uz koroziju i ispitivanja na koroziju
- G30 Procedura za izradu i korištenje U-uzoraka za ispitivanje napetosne korozije
- G36 Procedura za određivanje otpornosti na napetosnu koroziju metala i legura u kipućoj otopini magnezijevog klorida
- G39 Procedura za pripremu i korištenje U-uzoraka za ispitivanje napetosne korozije.

Budući da U-uzorak obično sadrži velike količine elastičnog i plastičnog naprezanja, njegovo ispitivanje na napetosnu koroziju predstavlja jedan od najstrožih dostupnih testova za glatke uzorke. Prednost U-uzorka je i jednostavna i ekonomična izrada i korištenje. Najkorisniji je za otkrivanje velikih razlika između otpornosti na napetosnu koroziju kod:

- različitih metala u istom okolišu
- jednog metala u različitim metalurškim uvjetima u istom okolišu
- jednog metala u nekoliko okruženja.

Nadalje, kipuća otopina magnezijevog klorida pruža ubranu metodu ocjenjivanja relativnog stupnja osjetljivosti na napetosnu koroziju nehrđajućeg čelika i srodnih legura u okruženjima koja sadrže klorid.

4.2.1. Odabir uzoraka

U-uzorak može se koristiti za bilo koju metalnu leguru koja je dovoljno duktilna da se oblikuje u oblik slova U bez mehaničkog pucanja. Uzorak se najlakše izrađuje od trake ili lima.

U svrhe ispitivanja odabrana su tri pločasta uzorka različitih vrsta nehrđajućih čelika – EN 1.4016 (AISI 430), EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4362 (AISI 2304). Na njima je provedeno spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama u svrhu određivanja kemijskog sastava. Rezultati su prikazani u tablicama 9, 10 i 11.

Tablica 9 Kemijski sastav čelika EN 1.4016 (AISI 430)

Element	Mn	Ni	Cu	Mo	S	V	Cr	Mn	Fe
Udio [%]	0,59	0,25	0,12	0,032	0,084	0,13	15,36	0,59	ostalo

Tablica 10 Kemijski sastav čelika EN 1.4301 (AISI 304)

Element	Si	V	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
Udio [%]	0,40	0,11	18,20	1,06	7,89	0,042	ostalo

Tablica 11 Kemijski sastav čelika EN 1.4362 (AISI 2304)

Element	Si	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Fe
Udio [%]	0,32	0,08	22,37	1,35	4,63	0,32	0,325	ostalo

4.2.2. Priprema uzoraka

Kod pripreme uzorka bitno je obratiti pažnju na debljinu ispitnog uzorka, njegovu orijentaciju u odnosu na smjer obrade metala i završnu obradu površine.

Prvenstveno, poželjno je da dimenzije uzorka, posebno omjer debljine i polumjera savijanja, budu konstantne. To proizvodi približno isto maksimalno naprezanje u materijalima koji se uspoređuju. Tablica 12 navodi, kao primjer, nekoliko kombinacija dimenzija koje su uspješno korištene za ispitivanje širokog raspona materijala pri čemu je L duljina uzorka, W širina, T debljina uzorka, a R radijus savijanja. Na kraju tablice 12 prikazane su i dimenzije korištenih ispitnih uzoraka.

Nadalje, rezanje uzorka iz ploče moguće je poprečno ili uzdužno na smjer valjanja. U mnogim slučajevima otpornost na pucanje od napetosne korozije u ova dva smjera je prilično različita pa je važno definirati orijentaciju ispitnog uzorka.

Priprema površine općenito je mehanički proces, ali u nekim slučajevima je prikladnija i prihvatljivija kemijska obrada. Važno je da su rubovi podvrgnuti istoj obradi kao i površine. Završna faza pripreme površine je odmašćivanje.

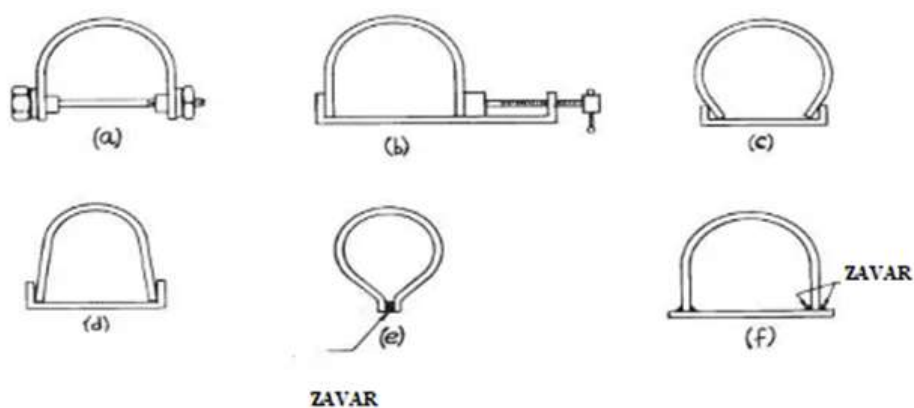
Tablica 12. Kombinacije tipičnih dimenzija U-uzoraka

Primjer	L, mm	W,mm	T, mm	R, mm
A	80	20	2,5	5
B	100	9	3,0	16
C	120	20	1,5	16
D	130	15	3,0	13
E	150	15	0,8	9
F	310	25	13,0	32
G	510	25	6,5	76
H	102	19	3,2	4,8
Uzoraci korišteni pri ispitivanju	70	20	4	10

4.2.3. Savijanje uzoraka

Uzorak savinut u U oblik općenito je pravokutna traka koja je zakrivljena za 180° oko unaprijed određenog radijusa i održavana u ovom stanju konstantnog naprezanja tijekom ispitivanja na napetosnu koroziju. Tipične konfiguracije U-uzoraka te nekoliko različitih metoda održavanja primijenjenog naprezanja prikazane su na slici 88.

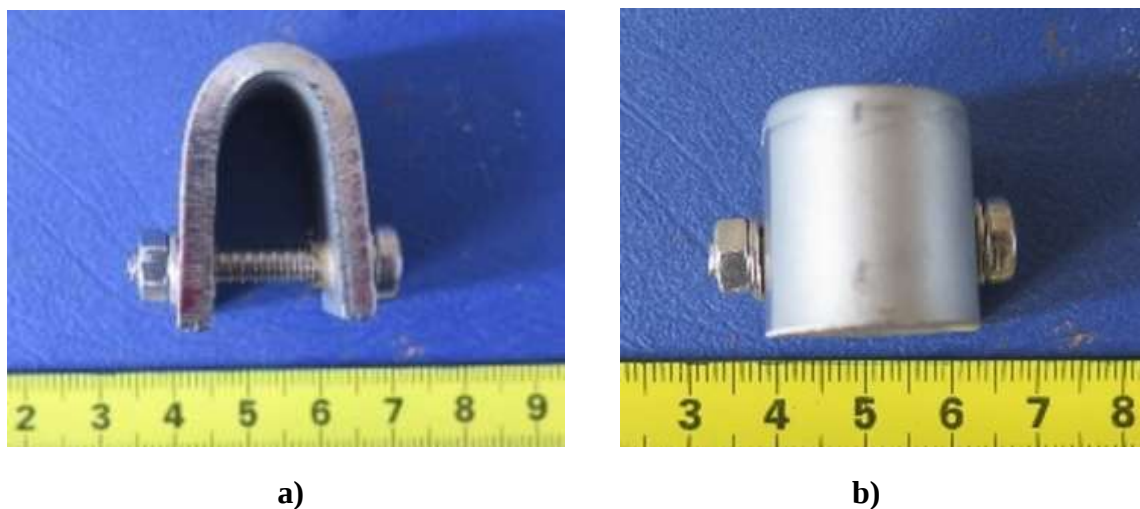
Ispitni uzorci oblikovani su u željeni oblik savijanjem preko trna promjera 10 mm (slika 89), a potom je održavanje naprezanja postignuto bušenjem rupa i pritezanjem vijkom i maticama. Pripremljeni uzorak prikazan je na slici 90.



Slika 88. Tipične konfiguracije U-uzoraka.



Slika 89. Savijanje uzorka na savijačici s trnom.



Slika 90. Savinuti U-uzorak a) bočni prikaz, b) gornji prikaz.

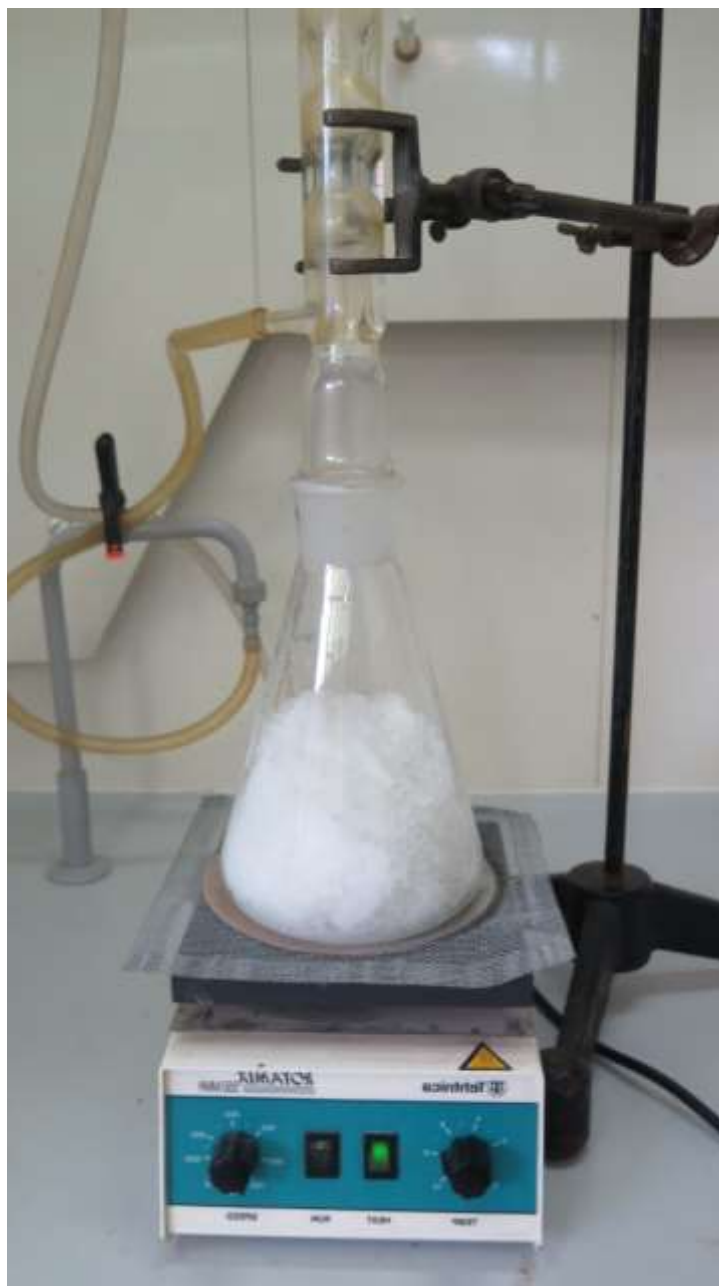
4.2.4. Aparatura za korozijsko ispitivanje

Od opreme se može koristiti bilo koji inertni, prozirni uređaj s termometrom i vodom hlađenim kondenzatorom pod uvjetom da je konstruiran tako da zadrži uzorak pod naprezanjem uz održavanje stalne temperature i koncentracije otopine magnezijevog klorida minimiziranjem ili sprječavanjem gubitaka kondenzata i vodene pare tijekom duljeg razdoblja ispitivanja. Mali gubici vode iz otopine magnezijevog klorida dovest će do velikog povećanja vrelišta otopine uz smanjenje vremena do loma uzorka uslijed korozijskog pucanja pod naponom.

4.2.5. Priprema reagensa

U ovom se ispitivanju koristi otopina magnezijevog klorida koja vrije na $155,0 \pm 1,0$ °C. Za pripremu oko 400 ml ispitne otopine u Erlenmeyerovoj tikvici od 1 L ili drugom spremniku, potrebno je 600 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ čistog reagensa zajedno s 15 ml vode za reagens (destilirane vode). Otopina se dodaje u tikvicu zajedno sa termometrom i 10 do 15 dodataka za vrenje.

Tikvica se, s pričvršćenim termometrom i kondenzatorom, postavlja na izvor topline što je prikazano na slici 91.



Slika 91. Tikvica s pripremljenom otopinom na izvoru topline

4.2.6. Korozijsko ispitivanje

Kada otopina snažno zavrije i više nema kapanja kondenzata, polako se dodaje mala količina (4 do 5 ml) destilirane vode na vrh kondenzatora kako bi se temperatura smanjila na 155,0 °C. Ispitni uzorni izlagali su se u otopini magnezijevog klorida 24 sata. Prikaz tokom ispitivanja vidljiv je na slici 92.



Slika 92. Prikaz kuhanja U-uzoraka u otopini magnezijevog klorida

Prilikom provođenja cijelog postupka važno je poduzeti maksimalne zaštitne mjere kako bi se spriječilo da kipući magnezijev klorid dođe u kontakt s kožom. Svo zagrijavanje ili ključanje magnezijevog klorida treba obaviti u zaštićenom prostoru sa zaštitom poklopcem ili štitom ili oboje, a minimalna osobna zaštitna oprema za rukovanje kipućim magnezijem trebala bi uključivati zaštitne naočale ili naočale, štitnik za lice, laboratorijski kaput i gumenu rukavicu s pamučnim unutarnjim rukavicama.

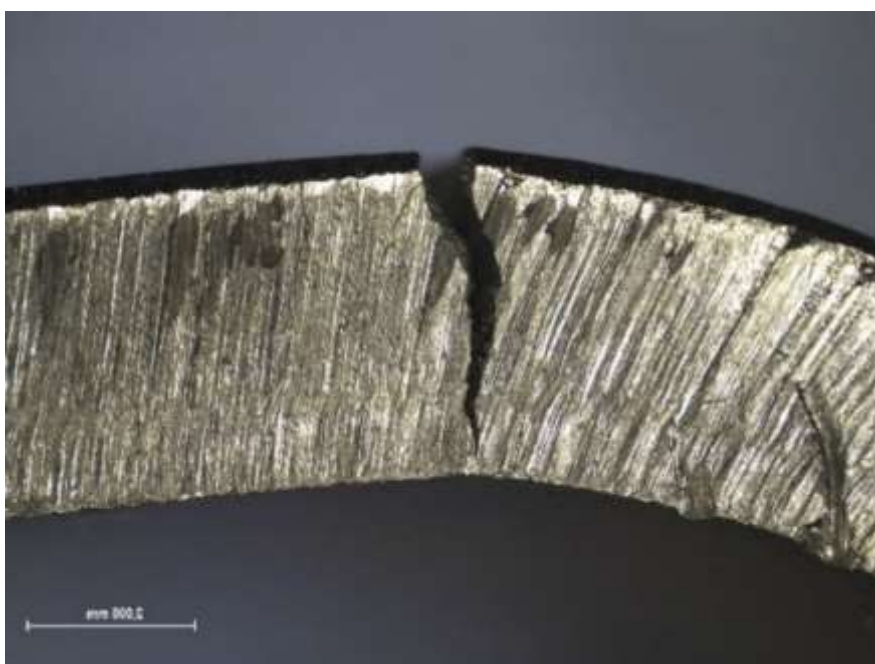
4.2.7. Stereomikroskopsko ispitivanje

Uzorci su nakon ispitivanja u kipućoj otopini magnezijevog klorida podvrgnuti stereomikroskopskom ispitivanju.

Na dijelu luka uzorka čelika EN 1.4301 (AISI 304) vidljiva je otvorena pukotina koja se proteže duž površine (slika 93) te seže od vanjske površine prema unutarnjoj (slika 94). Na bočnim stranicama koje nisu dijelom luka vidljive su paralelne pukotine koje propagiraju od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka (slika 95).



Slika 93. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).

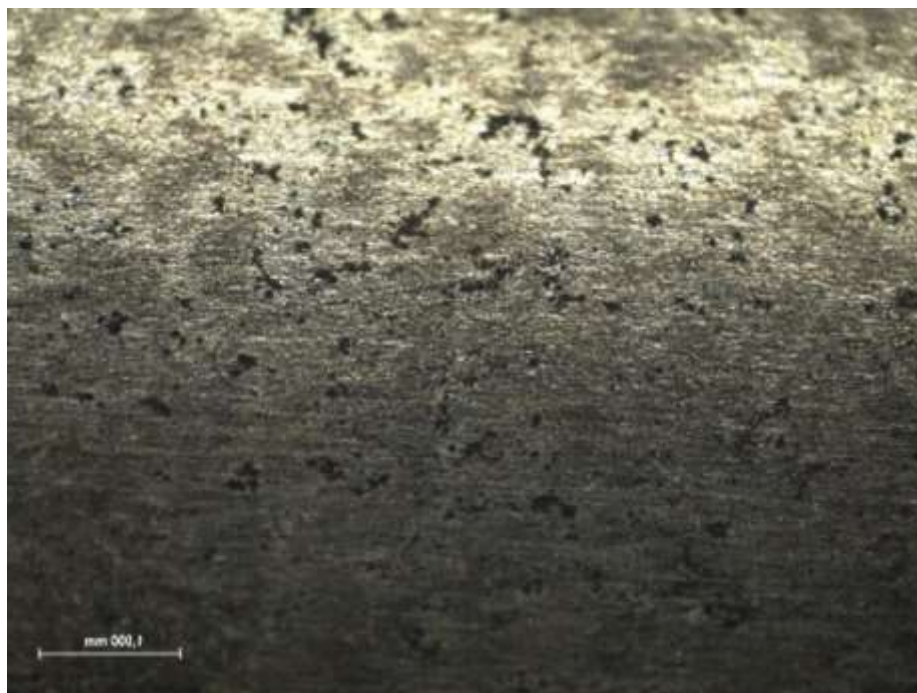


Slika 94. Propagacija pukotine od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).



Slika 95. Paralelne pukotine propagiraju od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4301 (AISI 304).

Na čeliku EN 1.4016 (AISI 430) nisu uočene pukotine, no na određenim dijelovima površine javlja se pitting (slika 96).



Slika 96. Pojava pittinga na površini čelika EN 1.4016 (AISI 430).

Na dijelu luka uzorka čelika EN 1.4362 (AISI 2304), također je vidljiva otvorena pukotina koja se proteže duž površine (slike 97 i 98) te seže od vanjske površine prema unutarnjoj (slika 99).



Slika 97. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).



Slika 98. Pukotina na vanjskoj površini luka uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).



Slika 99. Propagacija pukotine od vanjske prema unutarnjoj površini uzorka od čelika EN 1.4362 (AISI 2304).

5. ZAKLJUČAK

Važnost nehrđajućih čelika očituje se u njihovoj širokoj primjeni. Od jeftinijih primjena poput pribora za kuhanje i namještaja do vrlo sofisticiranih poput svemirskih vozila, upotreba nehrđajućeg čelika je nezamjenjiva i to upravo zbog njegove trajnosti. Otpornost na koroziju u vodi, otpornost prema koncentriranim kiselinama i postojanost na visokim temperaturama upravo su jedinstvene prednosti koje, u kombinaciji s povoljnim mehaničkim svojstvima i proizvodnim karakteristikama, čine nehrđajući čelik nezamjenjivima.

No, nehrđajući čelici nisu jedinstvena skupina materijala s jedinstvenim svojstvima, već postoje različite vrste sa različitim svojstvima pa tako i različitim otpornostima na koroziju. Tako u određenim uvjetima, pasivnost nehrđajućih čelika može biti destabilizirana te može nastupiti jedan od lokalnih korozijskih fenomena nehrđajućih čelika.

Stoga, pravilnim odabirom odgovarajućeg nehrđajućeg čelika, pravilnim dizajnom konstrukcije, odgovarajućom zaštitom u vidu premaza ili katodne zaštite, reguliranjem okolišnih uvjeta, itd., trajnost konstrukcije može biti znatno produžena.

U eksperimentalnom dijelu ispitani su uzorci sa segmenata cjevovoda iz pogona za preradu mlijeka. Nakon provedenih slijedećih ispitivanja:

- vizualni pregled
- spektrokemijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama
- stereomikroskopsko ispitivanje
- elektromikroskopsko ispitivanje
- radiografsko ispitivanje
- TQC Bresle test

utvrđeno je:

- tlačna pumpa koja je održavala strujanje mlijeka kroz cjevovod operirala je pod tlakom od 2 bara
- pogonski prostor svakodnevno je bio dezinficiran
- napetostna korozija je na nekim dijelovima vanjske površine inicirana jamicama
- sve pukotine propagiraju od vanjske površine cijevi prema unutrašnjoj te nema podpovršinskih pukotina

- raspored pukotina na poprečnom presjeku je paralelan
- propagacija pukotina napreduje transkristalno
- oštećeni cjevovod izrađen je od austenitnog nehrđajućeg čelika EN 1.4301 (AISI 304)
- površina cjevovoda kontaminirana je kloridima.

Na temelju toga se može zaključiti o mehanizmu korozije:

- okolišni uvjeti dezinfekcije i opterećenja, tj. vibriranja konstrukcije stvorili su korozijski povoljnu okolinu
- korozijski okoliš stvara pogodne uvjete za pojavu površinskih oštećenja u vidu pittinga
- do naprezanja u čeliku nije došlo zbog senzibilizacije austenitnog čelika, s obzirom da propagacija pukotina ne putuje interkristalno
- do vlačnog naprezanja prvenstveno dolazi zbog propagacije pukotine iz inicijacijskog lokaliteta jamice
- do propagacije pukotina dolazi uslijed opterećenja, tj. vibriranja konstrukcije
- mehanizam je, dakle, kombinacija jamičaste korozije, napetosne korozije i korozijskog zamora.

Neke od preporučenih metoda zaštite od napetosne korozije i korozijskog umora su:

- smanjenje korozivnosti okoliša
- dodatni inhibitori
- odabir postojanijeg materijala.

No ipak, najučinkovitija metoda je odabir nehrđajućeg čelika otpornijeg na napetosnu koroziju. S tom svrhom provedeno je ispitivanje na napetosnu koroziju u kipućoj otopini magnezijevog klorida prema normi ASTM G36 kako bi se prikazale otpornosti različitih vrsta nehrđajućih čelika na napetosnu koroziju. Uzorci od različitih vrsta nehrđajućeg čelika (austenitnog, feritnog i dupleks) podvrgnuti su ispitivanju te je utvrđeno:

- na austenitnom nehrđajućem čeliku nastala je otvorena pukotina te paralelne pukotine po cijelom poprečnom presjeku koje propagiraju od vanjske prema unutarnjoj površini
- na feritnom nehrđajućem čeliku nisu uočene pukotine, no uočen je pitting

- na dupleks nehrđajućem čeliku također je uočena otvorena pukotina manjeg razmjera, te je na poprečnom presjeku intenzitet pukotina manji.

Stoga, može se zaključiti:

- austenitni nehrđajući čelik, tj. čelik EN 1.4301 (AISI 304) pokazuje najmanju otpornost na napetosnu koroziju, iza kojeg slijedi dupleks nehrđajući čelik EN 1.4362 (AISI 2304), dok feritni nehrđajući čelik EN 1.4016 (AISI 430) pokazuje najveću otpornost.

Na temelju svih provedenih ispitivanja može se zaključiti da je najoptimalnija korozijska zaštita upravo odabir odgovarajućeg nehrđajućeg čelika. Pokazalo se da čelik EN 1.4301 (AISI 304) nije otporan na koroziju u danim radnim uvjetima te bi optimalan izbor bio čelik EN 1.4016 (AISI 430).

LITERATURA

- [1] Outokumpu: Handbook of Stainless Steel, Edition 1.1, Outokumpu Oyj, Helsinki, 2017.
- [2] IMOA: Which Stainless Steel Should Be Specified for Exterior Applications?, International Molybdenum Association, London
- [3] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai: Recent development in stainless steels, Elsevier, 2009.
- [4] P. Roberge: Handbook of Corrosion Engineering, The McGraw-Hill Companies, New York, 2000.
- [5] C.M. Hansson: The Impact of Corrosion on Society, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2011.
- [6] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboudjaini: Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, John Wiley & Sons, Ottawa, 2007.
- [7] G. Koch: Cost of corrosion. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, Dublin, OH, 2017.
- [8] www.lb-aps-frontend.statista.com/statistics/223028/world-stainless-steel-production, (pristupljeno 29.05.2022.)
- [9] Rede V.: Korozijski postojani čelici, predavanja, Zagreb, 2017.
- [10] Michael F. McGuire: Stainless Steels for design engineers, USA, 2008. (str. 69-137. ; 225.- 233.)
- [11] S. Kožuh: Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [12] C.Q. Jessen: Stainless Steel, Handbook for the Curious, Damstahl-stainless steel solutions, Denmark 2018.
- [13] L. Beres, A. Balogh, The latest generation of heat resistant steels weldability major implications, Vol. 3, 2002.
- [14] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2002.
- [15] ASM Handbook Committee: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13A, ASM International, 2003.
- [16] D. A. Jones: Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.
- [17] I. Esih, V. Alar: II. Sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Sveučilište u Zagrebu – Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [18] Corrosion Atlas Series: Corrosion Atlas Case Studies, Elsevier, 2019.
- [19] N. Perez: Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.

- [20] AJ Sedriks: Corrosion of Stainless Steels, Elsevier Inc., 2017.
- [21] D. L. Engelberg: Intergranular Corrosion, Elsevier, 2010.
- [22] V. Alar: Kemijska postojanost metala, FSB, Zagreb, 2015.
- [23] R. Javaherdashti, K. Alasvandi: Biological Treatment of Microbial Corosion, Opportunities and Challenges, Elsevier, 2019.