

Utjecaj stanja površine na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika

Breka, Bruno

Undergraduate thesis / Završni rad

2011

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:235:778602>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-21**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Bruno Breka

Zagreb, 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Student:

Bruno Breka

Zagreb, 2011.

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

Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Ivanu Juragi, doc.dr.sc. Vesni Alar, dipl.ing. Vinku Šimunoviću i dr.sc. Ivanu Stojanoviću na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Bruno Breka

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VI
1. UVOD.....	1
1.1. Vrste nehrđajućih čelika	4
1.2. Uvjeti korozijske postojanosti čelika	11
1.3. Utjecaj legiranih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika	12
1.4. Korozijska otpornost i fenomen pasivnosti	14
2. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	17
2.1. Vrste lokalnih korozijskih pojava na nehrđajućim čelicima	18
2.1.1. Jamičasta korozija	18
2.1.2. Korozija u procjepu	22
2.1.3. Mikrobiološki poticana korozija	23
2.1.4. Interkristalna korozija	24
2.1.5. Napetosna korozija	25
3. UTJECAJ TEHNOLOGIJE ZAVARIVANJA NA NEHRĐAJUĆE ČELIKE.....	26
3.1. Zavarivanje feritnih čelika	27
3.2. Zavarivanje austenitnih čelika	28
3.2. Zavarivanje duplex čelika	29
4. NAKNADNA OBRADA ZAVAREN OG SPOJA.....	31
4.1. Mehanička obrada površine.....	33
4.2. Kemijska obrada površine	34
4.2.1. Ponovna pasivacija	34
4.2.2. Uklanjanje toplinskih obojenja kemijskim postupcima	35
4.2.3. Elektrokemijska obrada	36
5. EKSPERIMENTALNI DIO.....	37
5.1. Priprema ispitnih uzoraka	37
5.2. Obrada površine.....	38
5.3. Korozijsko ispitivanje otpornosti na jamičastu koroziju	40
5.4. Rezultati provedenog korozijskog ispitivanja	41
5.5. Analiza rezultata	52
6. ZAKLJUČAK	54
PRILOZI	55
LITERATURA	56

POPIS SLIKA

Slika 1.	Primjeri primjene nehrđajućih čelika: a) i b) arhitektura; c) petrokemijska industrija; d) off-shore postrojenja; e) brodogradnja; f) automobilska industrija; g) medicina [2 do 8].....	1
Slika 2.	Korozija nehrđajućih čelika: a) korodiran rukohvat bazena; b) korodirana osovina kormila broda; c) korozija stroja u prehrambenoj industriji; d) korozija u arhitekturi [9, 10].....	2
Slika 3.	Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [14].....	5
Slika 4.	Primjeri primjene feritnih nehrđajućih čelika: a) unutrašnjost dizala; b) kuhinjski elementi; c) ispušni sustavi motora [17, 18, 19].....	6
Slika 5.	Tornjevi Petronas: a) obloga fasade; b) unutrašnjost [21, 22]	8
Slika 6.	Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika NF709 (25Cr20Ni) [23].....	9
Slika 7.	Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika [24].....	9
Slika 8.	Primjeri primjene duplex nehrđajućeg čelika: a) građevinarstvo; b) petrokemija; c) brodogradnja [25, 26, 27].....	10
Slika 9.	Proboj pasivnog filma [28].....	15
Slika 10.	Nastanak jamičastog oštećenja [28].....	16
Slika 11.	Jamičasta korozija austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304L, voda, nekoliko dana [29].....	18
Slika 12.	Faktor jamičaste korozije p/d : p - maksimalna dubina jamica d - prosječna dubina jednolike korozije određena iz gubitka mase [30].....	19
Slika 13.	Različiti oblici jamičaste korozije: a) uska, duboka; b) eliptična; c) široka, plitka; d) potpovršinska; e) izbočena; f) horizontalna i vertikalna [31].....	19
Slika 14.	Jamica sa mogućim kemijskim reakcijama [32].....	21
Slika 15.	Korozija u procjepu: a) hidroforska posuda – preklopni zavareni spoj podnice i plašta (izvana); b) spremnik tople vode, uzdužni preklopni zavareni spoj plašta (iznuta); c) shema mehanizma [35, 36].....	22
Slika 16.	Mikrobiološki poticana korozija u području zavarenih spojeva, AISI 304L, sirova netretirana voda, nekoliko mjeseci [37].....	23
Slika 17.	Makrostrukturna snimka interkristalne korozije [38].....	24
Slika 18.	Primjer napetosne korozije: a) makrostrukturna snimka transkristalne napetosne korozije, AISI 304L, kotao za dogrijavanje vode, nekoliko mjeseci; b) pukotine u	

blizini zavara uzrokovane zaostalim naprezanjima, AISI 304L; c) širenje pukotina na površini spremnika tople vode, AISI 304L, jedna godina [39, 40].....	25
Slika 19. Schaefflerov dijagram [42].....	27
Slika 20. Korozija oblika ureza nožem, iznad zavara AISI 321, ispod zavara AISI 318, dušićna kiselina, temperatura 110 do 115°C, dvije godine [47].....	29
Slika 21. Oštećenja u području zavarenog spoja izazvana uzajamnim djelovanjem rupičaste i interkristalne korozije, AISI 308, slana voda, kiseline, dvije godine [47].....	29
Slika 22. Mehanička obrada nehrđajućeg čelika [49].....	33
Slika 23. Izrezivanje uzoraka, pogon tvrtke Sinitech.....	37
Slika 24. Uzorci nakon točkastog progrijavanja TIG postupkom zavarivanja, a prije provođenja postupaka naknadne obrade.....	38
Slika 25. Detaljniji stereomikroskopski prikaz obojenja nastalih uslijed unosa topline.....	38
Slika 26. Postupci obrade površine.....	39
Slika 27. Uzorci uronjeni u otopinu željezo(III)-klorid-heksahidrata – korozijsko ispitivanje otpornosti na jamičastu koroziju.....	41
Slika 28. Prikaz mehanički obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja.....	43
Slika 29. Detaljniji prikaz mehanički obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja.....	44
Slika 30. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja nakon korozijskog ispitivanja.....	45
Slika 31. Detaljnije stereomikroskopske snimke ispitnih uzoraka obrađenih grubljim brusnim diskom.....	45
Slika 32. Stereomikroskopski prikaz jamica kod mehanički obrađenih uzoraka.....	46
Slika 33. Prikaz kemijski obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja.....	47
Slika 34. Detaljniji prikaz kemijski obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja.....	48
Slika 35. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja uzoraka obrađenih kemijskom obradom pastom nakon korozijskog ispitivanja (gornja slika – 0 sati, donja slika – 20 sati).....	49
Slika 36. Detaljniji stereomikroskopski prikaz područja s uklonjenim toplinskim obojenjima.	50
Slika 37. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja uzoraka obrađenih kemijskom obradom uranjanja nakon korozijskog ispitivanja.....	51
Slika 38. Skupni prikaz rezultata provedenog korozijskog ispitivanja.....	53

POPIS TABLICA

Tablica 1. Primjeri utjecaja nehomogenosti površine austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304L.....	32
Tablica 2. Prikaz karakterističnih stanja ispitnih uzoraka.....	40
Tablica 3. Prikaz stanja površine osnovnog materijala i neobrađenog uzorka nakon korozijskog ispitivanja.....	42

POPIS OZNAKA

AOD	Argon Oxygen Decarburization - odugličjenje istodobno uporabom kisika i argona
CSC	Chloride Stress Corosion – kloridna napetosna korozija
FCC	Face Centered Cube – plošno centrirana kubna rešetka
BCC	Body Centered Cube – prostorno centrirana kubna rešetka
AISI	American Iron and Steel Institute
ELC	Extra Low Carbon – sniženi maseni udio ugljika
REL	Ručno elektrolučno zavarivanje
E_{rev}	Reverzibilni potencijal
ZUT	Zona utjecaja topline
TIG	Tungsten Inert Gas – elektrolučni postupak zavarivanja volframovom elektrodom
MIG	Metal Inert Gas – postupak zavarivanja u zaštitnoj atmosferi inertnog plina
A_s	Plastičnost materijala
ASTM	American Society for Testing and Materials

SAŽETAK

Korozijski postojani materijali koriste se kako u svakodnevnom životu, tako i u svim granama industrije. Sve više se koriste i u građevinarstvu, različitim područjima strojarstva, brodogradnji, itd. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Upravo zahvaljujući rasprostranjenosti primjene, te visokim zahtjevima kvalitete, oni se i danas razvijaju i čine jednu od najvažnijih skupina korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. Iako nose naziv nehrđajući svjedoci smo korozije tih čelika, pa se nerijetko, pri eksploataciji javljaju iznenadna i vrlo neugodna korozijska oštećenja. Upravo je radi toga od velike važnosti pravilno održavati pasivnost površinskih slojeva čelika kako ne bi izgubio na kvaliteti i dugotrajnosti. Također valja obratiti pažnju i na zavareni spoj kao jedan od najosjetljivijih dijelova konstrukcije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivizacije. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivizira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Osim kroma važan element je i ugljik.

Završni rad sastoji se od dvije cjeline: teoretskog i eksperimentalnog dijela

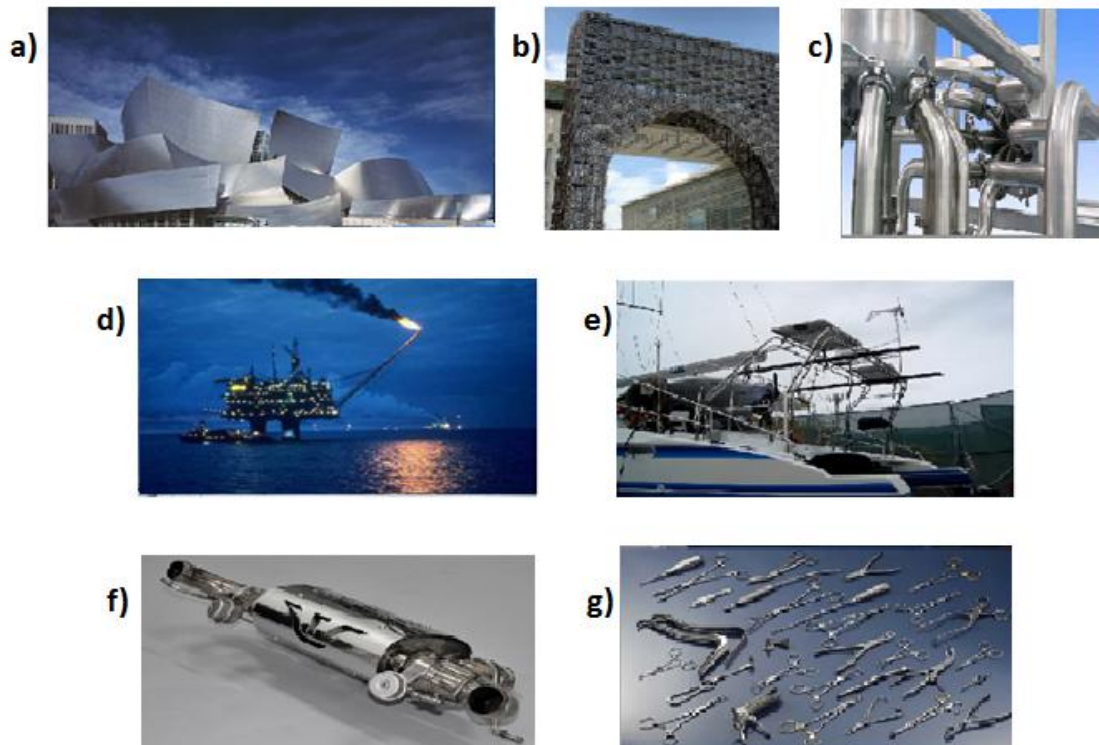
U teoretskom dijelu navedene su vrste nehrđajućih čelika sa svojim svojstvima te primjenom, detaljnije je opisana sklonost pojedinim korozijskim pojavama i to posebno pojavi jamičaste korozije u području zavarenih spojeva, te metode naknadne obrade površine.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su korozijska ispitivanja utjecaja stanja površine na otpornost prema rupičastoj koroziji. Ispitivanja su provedena na uzorcima od čelika AISI 304L na kojima su toplinska obojenja postignuta progrijavanjem TIG postupkom zavarivanja i koji su naknadno bili mehanički i kemijski obrađeni te spontano pasivirani na zraku u različitim vremenima trajanja.

1. UVOD

Korozijski postojani materijali postaju sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koriste se sve više i u građevinarstvu, medicini, brodogradnji, itd. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Slika 1. prikazuje primjere primjene nehrđajućih čelika. Nehrđajući čelici razvijeni su početkom 20. stoljeća, a to su čelici koji sadrže najmanje 12 % mase kroma sa ili bez dodataka ostalih legirajućih elemenata (Ni, Mo, V). Posebno su važni zbog odlične korozijske i toplinske otpornosti, visokog odnosa čvrstoće s obzirom na masu, dobrih svojstava kod niskih temperatura, niske magnetske permeabilnosti, itd [1].

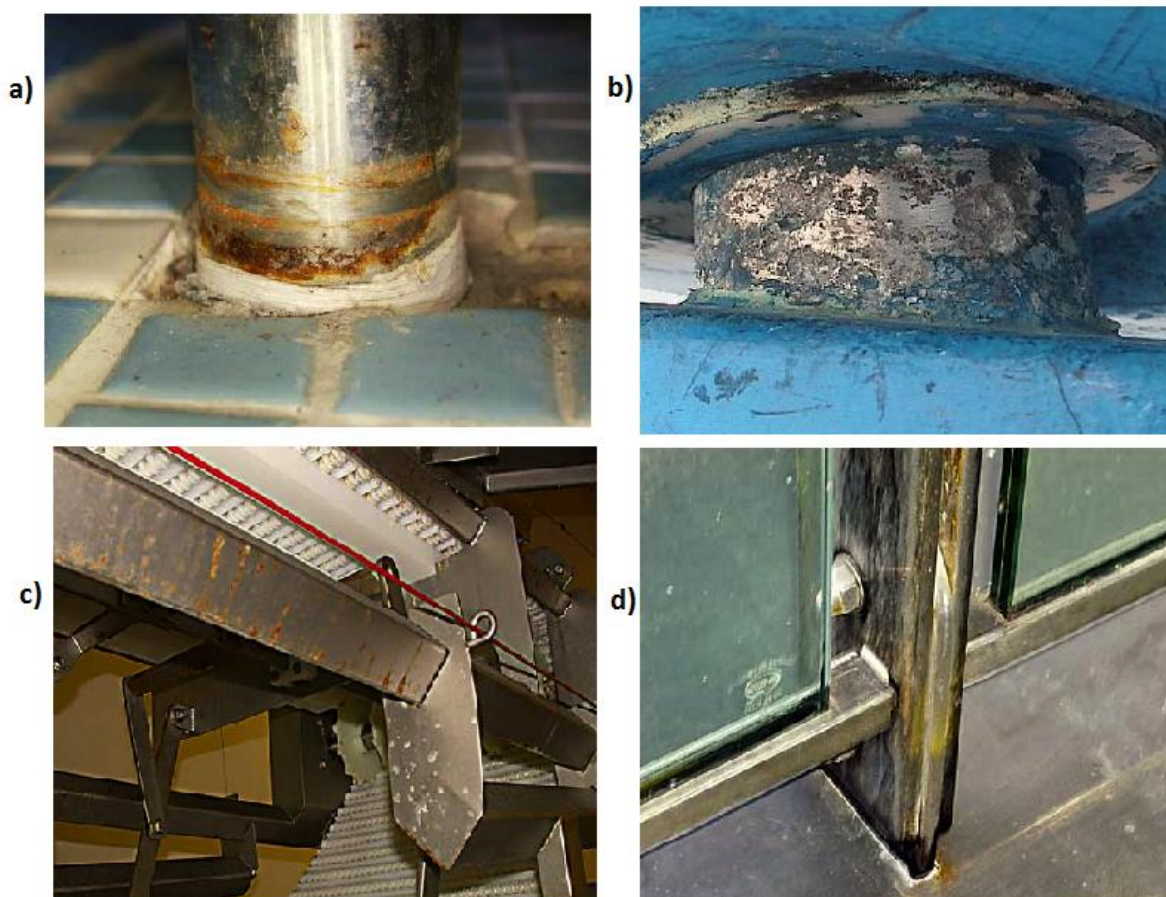
Početak proizvodnje nehrđajućih čelika obilježava dobivanje čelika u elektrolučnim pećima iz ugljičnog čeličnog otpada, Fe-ruda, i pečenog vapna. Taj se postupak dobivanja nehrđajućih čelika koristio sve do 1970-ih godina, kada počinje moderna etapa proizvodnje, koja se temelji na dupleks i tripleks procesima. Veliki preokret u proizvodnji nehrđajućih čelika obilježio je razvoj AOD procesa odugličjenja, koji je zamijenio dotadašnji, koji se odvijao uz pomoć kisika u elektrolučnim pećima (eng. Argon Oxygen Decarburization) [1].



Slika 1. Primjeri primjene nehrđajućih čelika:
a) i b) arhitektura; c) petrokemijska industrija; d) off-shore postrojenja
e) brodogradnja; f) automobilska industrija; g) medicina [2 do 8]

Nehrđajući čelici se i danas razvijaju i čine jednu od najvažnijih skupina korozivskih postojećih konstrukcijskih materijala. Iako nose naziv „nehrđajući“ svjedoci smo korozije tih čelika u posebnim radnim okolnostima. Naravno njihova korozivska postojanost osim samog izbora materijala za određene uvjete ovisi i o pravilnoj radnoj i tehnološkoj disciplini. Radi toga danas se u razvoju nehrđajućih čelika pokušavaju zadovoljiti zahtjevi proizvodnje za materijalom točno određene namjene sa što nižom cijenom.

Dodatni trošak koji se povezuje sa izborom skupljeg, korozivski otpornijeg materijala, često je mnogo manji od troška nastalog zbog posljedica uzrokovanih propadanjem materijala. Bez dovoljne korozivske otpornosti i korozivske tolerancije, komponente mogu zakazati prije isteka predviđenog životnog vijeka konstrukcije. Na slici 2. Prikazane su različite vrste korozije na nehrđajućim čelicima.



Slika 2. Korozija nehrđajućih čelika:
a) korodiran rukohvat bazena; b) korodirana osovina kormila broda; c) korozija stroja u prehrambenoj industriji; d) korozija u arhitekturi [9, 10]

Propadanje materijala može se okarakterizirati slijedećim pojavama:

- gubitak čvrstoće, propadanje dijelova koji su pod naprezanjem
- zagađivanje proizvoda korozivskim produktima, npr. u prehrambenoj ili farmaceutskoj industriji
- gubitci nastali probijanjem stjenke, te izlivanje sadržaja cijevi i rezervoara
- lom zbog raspucavanja uzrokovanog djelovanjem okoliša
- utjecaj korozivskih produkata na prijenos topline
- uništavanje izgleda

Glavna je prednost nehrđajućih čelika u odnosu na ostave vrste, mogućnost trajnog pravog pasiviranja u mnogim sredinama, što je uvjetovano visokim sadržajem kroma. Dakle, da bi neki čelik bio potpuno korozivski postojan nužno je ispuniti dva uvjeta. Prvi nužan uvjet korozivske pasivnosti čelika je da čelik sadrži barem 12 %Cr i to u čvrstoj otopini, dok je drugi uvjet homogena monofazna mikrostruktura. Time zaključujemo da bi čelici kako bi bili korozivski postojani teorijski trebali imati potpuno feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu. Iznimku čine duplex čelici koji su, iako imaju dvofaznu mikrostrukturu, korozivski postojani.

1.1. Vrste nehrđajućih čelika

Postoji mnogo različitih podjela nehrđajućih čelika, a osnovnu predstavlja podjela na [11]:

- Feritne
- Martenzitne
- Austenitne
- Austenitno – feritne (duplex)
- Precipitacijski očvršćene čelike

S obzirom na sastav i mikrostrukturu nehrđajući čelici dijele se na:

1. Cr-čelici koji prema mikrostrukтури mogu biti:

- feritni
- martenzitni i martenzitno-karbidni
- feritno-martenzitni

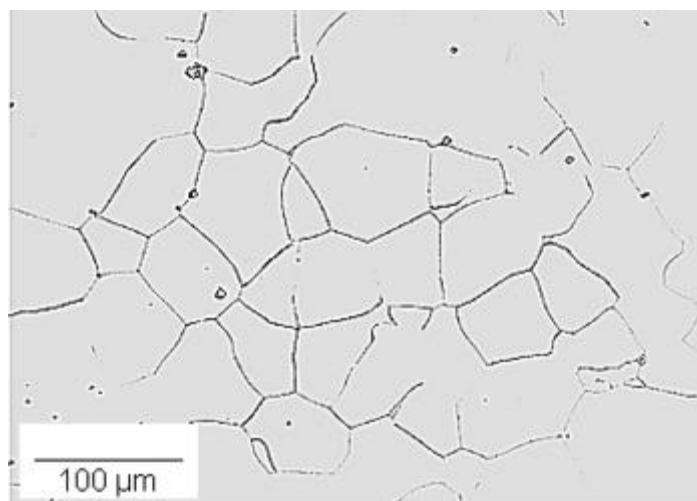
2. Cr-Ni, Cr-Ni-Mo i Cr-Mn čelici koji su prema mikrostrukтури

- austenitni
- feritni
- martenzitni
- austenitno-feritni ($s \leq 10 \% \partial$ ferita)
- martenzitno-feritni,
- austenitno-martenzitno-feritni

Najnovije podskupine čelika dobivene su modificiranjem sastava i mikrostrukture prethodno navedenih i to su: superferitni čelici s vrlo niskim % C i niskim masenim udjelom nečistoća, austenitni s niskim % C, duplex čelici, itd [12].

Feritni čelici

Svojim sastavom feritni nehrđajući čelici osiguravaju stabilnost α -rešetke sve do tališta, pa se kao takvi, ne mogu zakaliti. Oni sadrže visoki udio kroma (10 do 30 %) uz nizak sadržaj ugljika (0,01 do 0,2 %), dakle veliki Cr/C omjer. Naime, krom, kao stabilizator ferita, pri povišenim temperaturama otežava ili u potpunosti sprijećava pretvorbu α -rešetke u γ -rešetku, pa se dodatkom tog metala, uz prekoračenje granice pasivnosti, mora prevladati i djelovanje ugljika kao stabilizatora austenita. S obzirom na vrlo malu topljivost ugljika u feritu, ovi čelici sadrže i karbide s ~ 6 % C i čak > 70 % Cr. Zbog vezanja dijela kroma u karbide, povišenjem sadržaja ugljika u čeliku raste granica pasivnosti [13]. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 3.



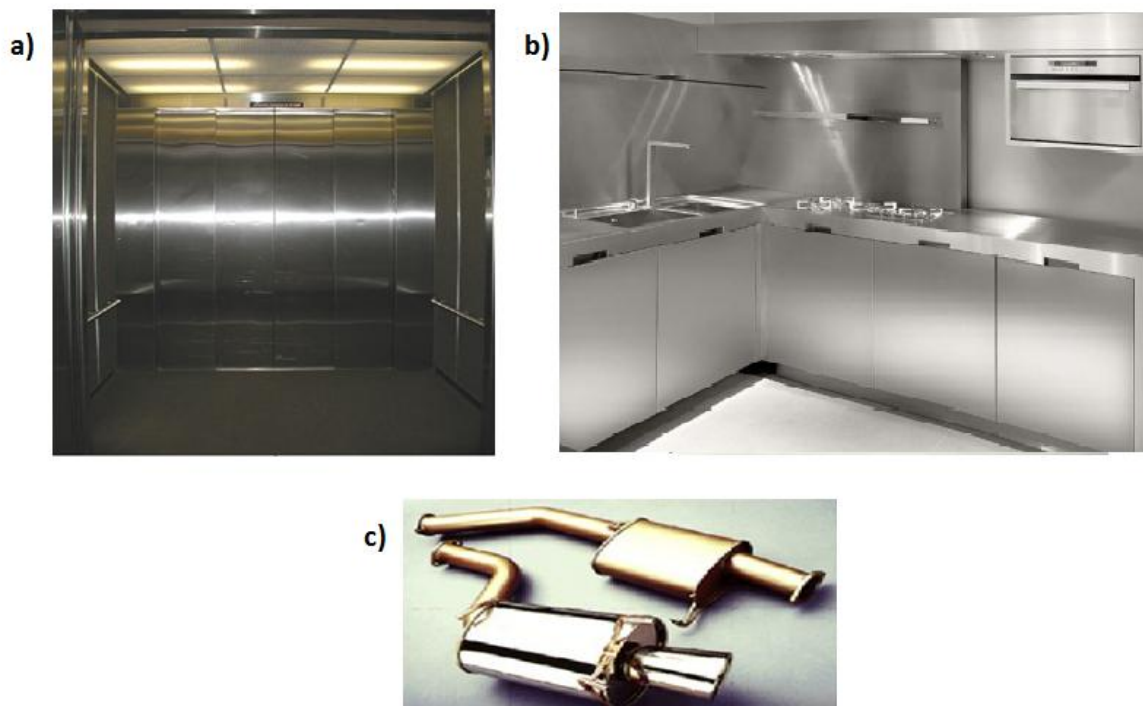
Slika 3. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [14]

Feritni nehrđajući čelici su feromagnetni, a najčešće se primjenjuju u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju. Mehanička svojstva su im bolja nego austenitnih čelika (veća čvrstoća, manja istezljivost) dok im je zavarljivost ograničena zbog sklonosti pogrublivanja zrna (radi čega često postaju krhki). Ovi čelici postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO_3), nisu osjetljivi na plinove koji sadrže sumpor te imaju vrlo dobru postojanost prema napetostnoj koroziji. Valja također istaknuti i njihovu sklonost vodikovoj bolesti, manju otpornost prema kloridnim otopinama, te slabu oblikovljivost deformiranjem. Sklonost interkristalnoj koroziji izbjegava se smanjenjem sadržaja ugljika ispod 0,01 % [15]. Skloni su krhkosti, a cijena im je niža u usporedbi s austenitnim čelicima (zbog malog postotka nikla).

Ovu skupinu nehrđajućih čelika obično dijelimo na [16]:

- feritne čelike s malim udjelom kroma (do 11%Cr)
- feritni čelici sa srednjim udjelom kroma (16 - 18%Cr)
- feritni čelici sa visokim sadržajem kroma (do 30%Cr)

Koriste se za izradu pribora za jelo, dijelove kućanskih aparata, auto dijelove, okvire prozora, itd. Slikom 4. prikazana je raznolika primjena feritnih nehrđajućih čelika.



Slika 4. Primjeri primjene feritnih nehrđajućih čelika:
 a) unutrašnjost dizala; b) kuhinjski elementi; c) ispušni sustavi motora [17, 18, 19]

Superferitni čelici (ELA-Extra Low Additions)

Zbog visokih zahtjeva za kvalitetom i ekonomičnošću razvijeni su superferitni čelici. Nastali su povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, kao i sniženjem % C (manji od 0,02 %), povišenjem % Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb. Time povisujemo otpornost na kloridnu napetosnu koroziju (CSC-Chloride Stress Corrosion) i interkristalnu koroziju, žilavost pri niskim temperaturama, te granicu razvlačenja. U odnosu na feritne čelike nešto su bolje zavarljivi, a poboljšana im je i korozijska postojanost. Zbog svojih svojstava i niže cijene mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike [12, 16].

Martenzitno-feritni čelici

Sadrže od 0,20 %C i 13...17 %Cr. Imaju veću čvrstoću, tvrdoću i otpornost na trošenje u odnosu na feritne čelike, a svoja optimalna svojstva postižu u kaljenom i visokopopuštenom stanju. Postojani su na djelovanje vode, vodene pare i vlažnog zraka. Primjenjuju se za izradu pribora za jelo, dijelove vodenih turbina, kirurške instrumente [12].

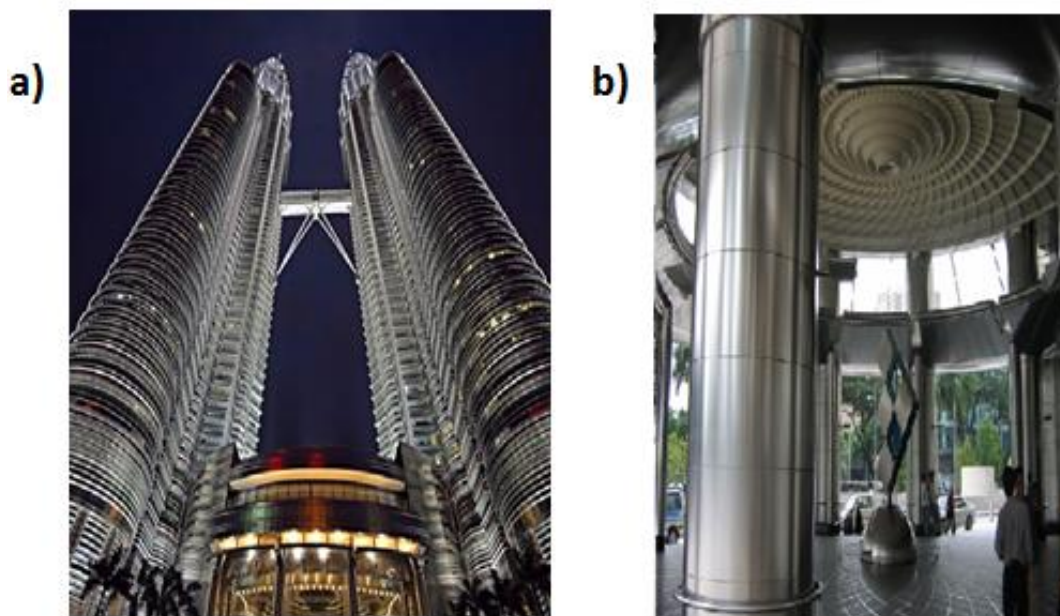
Martenzitni čelici

Martenzitni nehrđajući čelici zbog potrebe zakaljivanja imaju povišeni maseni udio ugljika (0,15...1,2 % C), te u pravilu preko 13 % Cr (12 – 18 %). Budući da imaju relativno mali omjer Cr/C pri povišenim temperaturama imaju austenitnu strukturu koja polaganim hlađenjem prelazi u feritnu uz istodobno izlučivanje veće količine karbida [15]. Takvi se čelici lako otvrdnjavaju kaljenjem, tj. naglim hlađenjem nakon zagrijavanja u austenitnom temperaturnom području, pri čemu nastaje martenzit kao metastabilna uključinska otopina u tetragonskoj rešetki FeCr-legura. Obično se i primjenjuju u kaljenom stanju, jer su tada vrlo tvrdi i čvrsti, iako krhki poput kaljenih alatnih ugljičnih čelika. Optimalna mehanička svojstva postižu kaljenjem na zraku ili ulju i naknadnim popuštanjem. Kao konstrukcijski čelici, imaju visoku korozivnu postojanost, dok kod alatnih dodatno i otpornost na abrazivno trošenje. Martenzitni nehrđajući čelici najčešće se upotrebljavaju za izradu alata, lopatica parnih turbina i pribora za jelo, osovine, svornjake, itd. Kao konstrukcijski, za unutarnju arhitekturu, dijelove u industriji nafte i plina, i dr [12, 20].

Austenitni i austenitno-feritni čelici

Radi se o visokolegiranim čelicima s Cr i Ni (Mn) čiji maseni udio ugljika treba biti što niži ($< 0,15\%C$), maseni udio Cr što viši (više od 16 %) – zbog uvjeta antikorozivnosti, maseni udio Ni što viši (više od 8 %) – tako da nastane austenitna mikrostruktura, te povišeni maseni udio dušika (0,2...0,4 %) – djeluje na povišenje čvrstoće i na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju [12]. Prema tim podacima sadržaj kroma je mnogo viši od granice pasivnosti, što uvelike poboljšava njihova tehnološka svojstva, a donekle i korozivno ponašanje. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 6., a sastoji se od austenita koji je kristal mješanac željeza i ugljika te kristalizirane plošno centrirane kubične rešetke (FCC). Za razliku od BCC rešetke, FCC rešetka sadrži veći broj kliznih ravnina pa je zbog toga ova skupina čelika vrlo dobro plastično obradiva. Austenitni čelici nemaju alotropskih modifikacija, uvijek ostaju u FCC rešetci i zbog toga ne mogu očvrnuti toplinskim obradama (očvrstnuće je moguće samo postupcima hladne deformacije kao što su

izvlačenje, savijanje, valjanje itd.). Za razliku od feritnih i martenzitnih čelika ovi materijali nisu feromagnetični. Na slici 5. prikazani su Petronas tornjevi čija je vanjska konstrukcija, kao i većina unutrašnjosti načinjena od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L, dok slika 6. prikazuje mikrostrukturu austenitnog nehrđajućeg čelika.

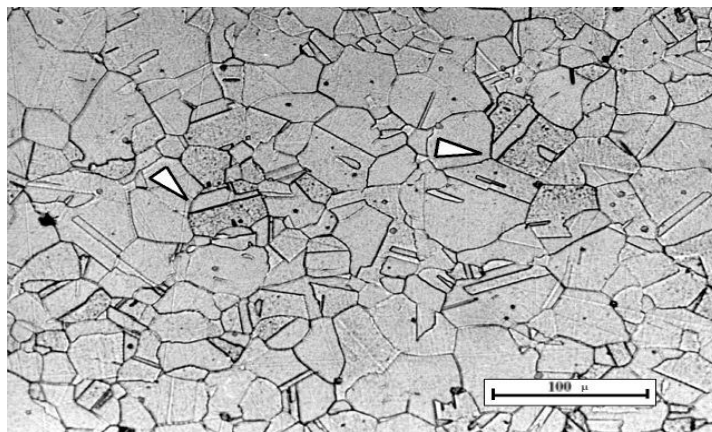


**Slika 5. Tornjevi Petronas:
a) obloga fasade; b) unutrašnjost [21, 22]**

Najraširenija je upotreba austenitnih nehrđajućih čelika tipa 18-8 sa 17 do 20 % Cr i 8 do 12 % Ni uz 0,06 do 0,2 % C. Ovi su čelici prilično čvrsti i žilavi, a osobito su prikladni za obradu deformiranjem i u toplom i u hladnom stanju. Čelici tipa 18-8 mogu se vrlo kvalitetno zavarivati jer nisu skloni rastu zrna pri povišenim temperaturama, tako da zavarivanje ne izaziva krhkost materijala [15]. Austenitni Cr-Ni čelici imaju bolja svojstva od nehrđajućih Cr-čelika s jednakim sadržajem kroma. Razlog tome je dodatak nikla koji povećava sklonost pravom pasiviranju (snižavanje potencijala). Također treba spomenuti i veću otpornost na jamičastu koroziju, korozijski zamor, kavitaciju, te vodikovu bolest od Cr-čelika [20]. Najbolja svojstva austenitni nehrđajući čelici pokazuju ako su kaljeni naglim hlađenjem s 1000 do 1100 °C, čime se postiže homogenost austenitne strukture.

Najveću otpornost prema koroziji imaju austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika (eng. ELC – Extra Low Carbon). Čvrstoća i tvrdoća im je niska, a može se povećati samo hladnim deformiranjem. Eventualna toplinska obrada ne pokazuje mogućnost otvrdnjavanja. Široko im je područje primjene, a najveća im je primjena u farmaceutskoj industriji (uređaji, posude, postrojenja, instrumenti, cjevovodi, i dr.)

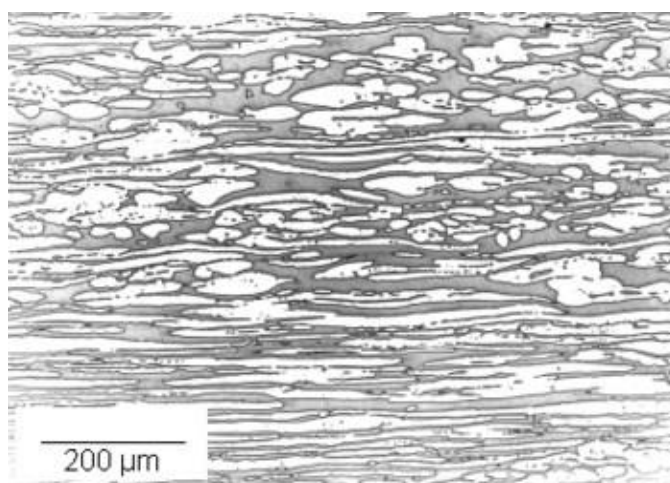
Osnovna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika su nemagnetičnost, dobra oblikovljivost u hladnom stanju, zbog zadovoljavajuće žilavosti pri sniženim temperaturama mogućnost primjene i do $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koriste se za izradu predmeta u kućanstvu, aparata i uređaja u prehrambenoj industriji, industriji tekstila, industriji boja, plastike i nafte [12, 20].



Slika 6. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika NF709 (25Cr20Ni) [23]

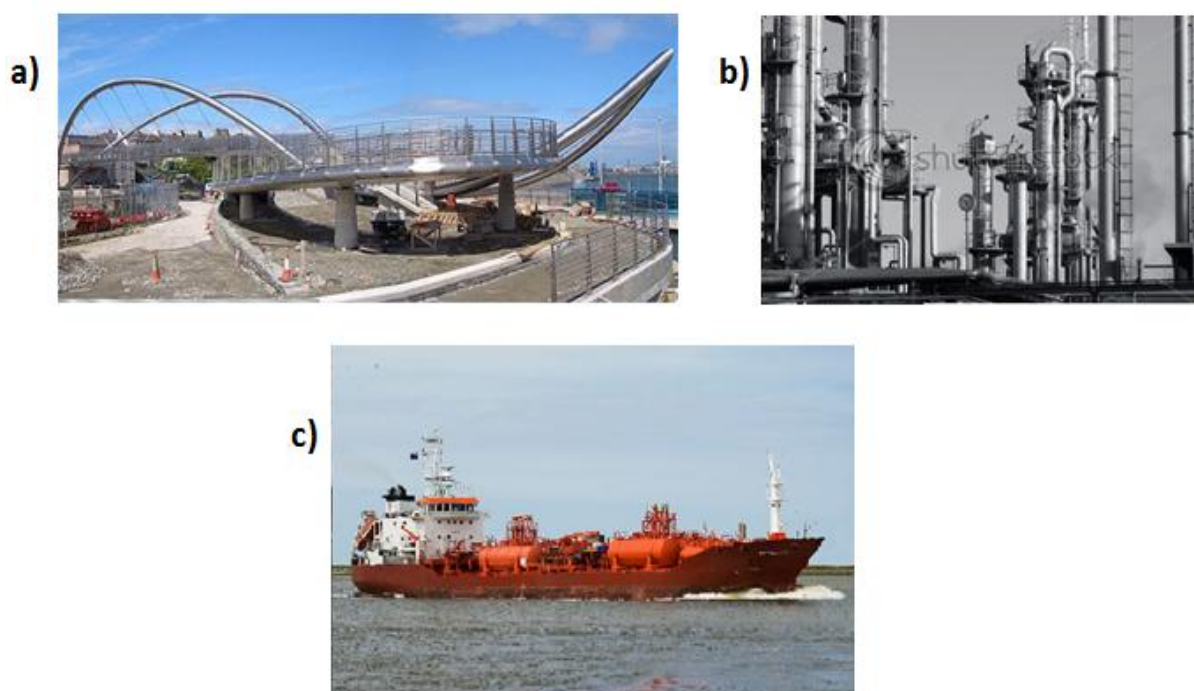
Austenitno-feritni (duplex) čelici

Ova skupina čelika je vrlo interesantna jer čelici ove skupine nemaju monofaznu strukturu, već dvofaznu austenitno-feritnu s 40 do 60 % ferita. Glavni legirni element je krom (18-27%), nikal (5-8%) i molibden (1-4%). Iako se kod ovih čelika odstupilo od jednog od najvažnijih uvjeta korozijske postojanosti (monofazna struktura), ova grupa materijala ima vrlo dobru otpornost prema napetosnoj i jamičastoj koroziji, a nizak postotak ugljika dodatno jamči i otpornost prema interkristalnoj koroziji. Slikom 7. prikazana je mikrostruktura austenitno-feritnog čelika.



Slika 7. Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika [24]

Dvofaznost čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju zbog sklonosti krhkosti ferita i mogućnosti izlučivanja karbida po granicama zrna ferit-austenit. Zato se na području koje će biti zavareno treba održati veća količina austenitne strukture. Zadržavanje austenitne strukture u području zavarenog spoja postiže se dodatnim materijalima obogaćenim niklom (udio nikla veći nego u osnovnom materijalu). Osim nikla, može se koristiti i dušik koji također proširuje austenitno područje, a ujedno je jeftiniji. Od ostalih svojstava treba napomenuti njihovu magnetičnosti i nemogućnost toplinske obrade. Ove vrste čelika primjenjuju se u industriji nafte i plina, papira, petrokemijskoj, kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji, za cisterne na vozilima i drugdje [12, 16, 20]. Slika 8. prikazuje razne primjere primjene duplex čelika.



**Slika 8. Primjeri primjene duplex nehrđajućeg čelika:
a) građevinarstvo; b) petrokemija; c) brodogradnja [25, 26, 27]**

1.2. Uvjeti korozijske postojanosti čelika

Glavno svojstvo korozijski postojanih materijala je stvaranje tanke, guste zaštitne prevlake kromovih oksida, tj. sposobnost pasivizacije površine. Na intenzivnost pasivizacije čelika najviše utječe maseni udio kroma i drugih legirnih elemenata kao što su Ni, Mo, W, Ti, Al, koji moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Maseni udio ugljika također djeluje na korozijsku postojanost. Iako korisno, teško je dobiti čelik koji ima manje od 0,03 % ugljika, a kadkad zbog dobivanja određenih karakteristika, postotak udjela ugljika i povećava. Što je viši % C, to je veća opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih (koji su gledano iz perspektive korozijske postojanosti gotovo beskorisni) čime se osiromašuje čvrsta otopina na legirnim elementima. Što čelik ima veći udio ugljika, to mora imati i veći udio kroma, jer ugljik za sebe može vezati čak 17 puta svoje težine kako bi formirao kromove karbide. Osim masenih udjela legirnih elemenata na stupanj pasivizacije utječe i vrsta medija i njegove karakteristike [12, 16].

Da bi čelik bio potpuno korozijski postojan, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta. Prvi nužan uvjet pasivnosti čelika, odnosno potpune korozijske postojanosti, je da čelik sadrži barem 12 % Cr i to u čvrstoj otopini. Današnji korozijski postojani čelici sadrže i do 30 % Cr. Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpunu feritnu, austenitnu, ili martenzitnu mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza. Izuzetak čine dupleks čelici, koji iako imaju dvojnu strukturu, imaju i dobra korozijska svojstva [12, 16].

Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem sa alfa-genim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači Cr i uz njega: Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamma-genim elementi (austenitotvorci) omogućuju stvaranje monofazne austenitne mikrostrukture i to su: Ni – kao najjači, Mn, Co, Cu i N. Feritne i martenzitne čelike karakterizira visok maseni udio Cr (>12%), a austenitne čelike dodatno visok maseni udio Ni (>8%). Feritni i austenitni čelici nužno sadrže što manji maseni udio ugljika (<0,1%) [12, 16].

1.3. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika

Čelik legiranjem može mijenjati svoja svojstva kao niti jedna druga skupina materijala. Legiranje se provodi kako bi se dobilo neko traženo svojstvo (ili kombinacija svojstava) i to dodavanjem određene količine nekog elementa. Neminovno se legiranjem neka svojstva i pogoršavaju, radi čega treba planski pristupiti navedenom procesu.

Glavni legirni elementi u nehrđajućim čelicima su: krom, nikal, molibden, mangan, silicij a u posebnim slučajevima titan, tantal, niobij. Ugljik je sastavni dio čelika i ne smatra se legirajućim elementom. Visina njegovog udjela povećava čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (udarnu radnju loma, razvlačenje, i kontrakciju presjeka). Izbjegava se povećanje udjela ugljika, jer se dio kroma spaja u karbide tako da preostali krom postaje nedjelotvoran za pasivaciju [12].

KROM (Cr) je primarni element za stvaranje pasivnog filma. Drugi legirni elementi mogu potaknuti stvaranje i održavanje pasivnog filma, ali zasebno nemogu omogućiti specifična svojstva nehrđajućih čelika tj. pasivnost. Krom je jak karbidotvorac i proširuje područje ferita, jer je tzv. alfa-geni element. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12 % Cr u krutoj otopini čelika dobiva se potpuna korozijska postojanost. Čelici legirani kromom mogu se nakon austenitiziranja hladiti u ulju ili čak na zraku, jer krom povisuje prokaljivost. Kod nehrđajućih čelika djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti.

NIKAL (Ni) se najviše koristi kao legirni element kod čelika posebnih svojstava, a zbog svoje visoke cijene najčešće se legira u kombinaciji s nekim drugim elementom (npr. dušikom). Izrazito je gama-geni element, a austenitni nehrđajući čelici legirani su upravo s niklom. Materijali legirani niklom imaju mogućnost obnove pasivnog filma. Povećava žilavost (udarnu radnju loma) čelika i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost. Ne stvara karbide.

MOLIBDEN (Mo) dodaje se kako bi nehrđajućim čelicima povisio otpornost na koroziju, osobito u kontaktu s kiselinama. Dodaje se i da bi smanjio opasnost od pojave krhkosti nakon popuštanja. Povisuje čvrstoću pri povišenim temperaturama i proširuje područje ferita.

MANGAN (Mn) djeluje deoksidirajuće, a na sebe veže i sumpor koji je najčešće poznat kao uzrok toplinskih pukotina u zavarenom spoju. Spajanjem sa sumporom u spoj MnS sprječava

negativno djelovanje željeznog sulfida (FeS). Mangan proširuje područje austenita (tzv. gamageni element) kod nehrđajućih čelika.

TITAN (Ti) posjeduje jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku i sumporu. Najjači je karbidotvorac. Njegovi karbidi teško se raspadaju pri povišenim temperaturama. Djeluju na sužavanje austenitnog područja. Dodaje se nehrđajućim čelicima kao stabilizator uz tantal i niobij. Oni vežu uz sebe ugljik stvarajući manje opasne karbide.

SILICIJ (Si) kao i mangan djeluje dezoksidirajuće, pa se koristi u proizvodnji nehrđajućih čelika. Povećava čvrstoću i otpornost na trošenje. Blago povećava prokaljivost čelika, a pri toplinskoj obradi razugljičuje površinu čelika. Udio silicija ne prelazi 0.6%.

DUŠIK (N) uglavno nepoželjna primjesa. Maseni udio ugljika često se gleda kao mjera za kvalitetu čelika. Iako često nepoželjan, dodaje se austenitnim korozijski postojećim čelicima da kao uključinski element poveća granicu razvlačenja, a kao gamageni element proširi austenitno područje, te time omogući da se njime zamjeni dio skupog nikla [12, 13, 15].

1.4. Korozijska otpornost i fenomen pasivnosti

Mnoge spoznaje o pasivizaciji stjecane su istraživanjima na željezu kao jednom od najvažnijih konstrukcijskih materijala. Prva eksperimentalna istraživanja prirode pasivizaciji željeza proveo još 1840. godine M. Faraday. No u Faradayevo vrijeme nije bio definiran pojam pH, nije bilo referentnih elektroda te nije bilo Pourbaixovih dijagrama. Do objašnjenja Faradayevog paradoksa došlo se tek 60-tih godina dvadesetog stoljeća, nakon što je Marcel Pourbaix konstruirao potencijal pH dijagrama.

Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezan sa stvaranjem oksidnog filma na površini metala, koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Postoji više različitih postupaka pasivacije, kao npr. kemijski potpurnog pasivacija dušičnom kiselinom ili limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom, ali i prirodna pasivacija koja se za nehrđajuće čelike ističe kao primarna. Razlika u karakteristikama pasivnog sloja dobivenog kemijskim i prirodnim putem nije dokazana [16].

Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivizacije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivizacije. Pojavu pasivizacije najbolje tumači teorija prevlake i apsorpcije. Prema toj teoriji visoka se korozijska otpornost povezuje sa stvaranjem tanke i guste zaštitne prevlake ispod koje se nalazi sloj atoma kisika, a njih apsorbira metal. Taj sloj kisika služi kao prijelazni sloj od metala prema vanjskoj prevlaci te poboljšava koheziju. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivizira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Stupanj pasivizacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija [16].

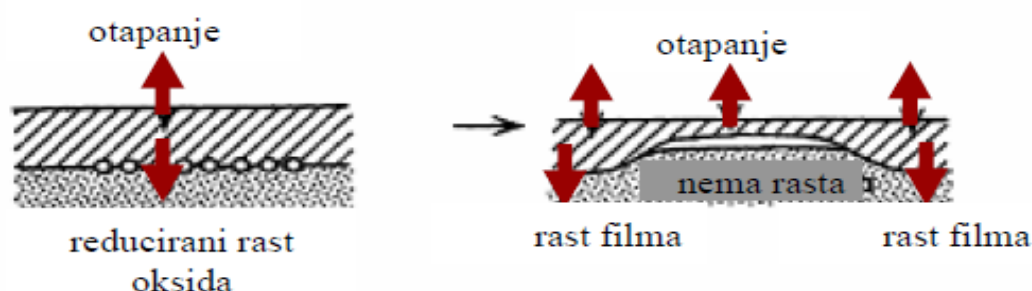
Osim kroma važan element je i ugljik, jer se dio kroma spaja u karbide, pa tako postaje nedjelotvoran za pasivizaciju. Kemijsko čišćenje i pasivizacija trebaju imati svoje mjesto u programu preventivnog održavanja. Periodično kemijsko čišćenje i pasivizacija imaju glavnu ulogu u održavanju kontaktne površine nehrđajućih čelika u dobrom stanju. Pridržavanje propisanih procedura za kemijsko čišćenje i pasivizaciju ne skraćuje trajnost nehrđajućeg čelika nego se znatno produžuje. Održavanjem kontaktnih površina minimizira se i npr. rast mikroorganizama, stvaranje biofilma te se prekida već započeti proces korozije. Pod pojmom pasivizacije smatra se stvaranje tanke anorganske prevlake koja štiti nehrđajući čelik od korozije. Ne daje samo kemijski sastav čelika otpornost na koroziju nego to čini i pasivna prevlaka. Debljina te prevlake je samo od 1 do 10 nm. Prevlaku čini kromov oksid (Cr_2O_3). Tijekom zavarivanja, rezanja, brušenja itd. pasivna prevlaka lokalno nestaje s mjesta

obrade. Temperatura tališta kromovih oksida je 1972 °C, tako da se zavarivanjem uništava. Nakon obrade zavarenog spoja i zone utjecaja topline, može se pristupiti pasivizaciji [12, 15].

Nehrđajući čelici podvrgavaju se specifičnim ispitivanjima kako bi se na njihovoj površini utvrdilo postojanje i odredila kvaliteta pasivnog filma, te ustanovile karakteristične pojave korozije. Postojanje pasivnog filma na nehrđajućim čelicima dokazuje se time što se na njihovoj površini ne izlučuje bakar iz otopine bakar(II)-sulfata, kao što to inače biva na aktivnim crnim metalima. Ako se ova otopina zakiseli sulfatno ili kloridnom kiselinom, ona polako aktivira nehrđajući čelik, pa ta pojava može poslužiti za određivanje kvalitete pasivnog filma. Kao mjera kvalitete uzima se vrijeme potrebno za aktiviranje koje se očituje u promjeni boje površine metala zbog izlučenog bakra. Sklonost pasivnosti također se ispituje potenciostatičkim snimanjem krivulja anodne polarizacije, drugim elektrokemijskim, kao i optičkim, elektronskomikroskopskim, rendgenskim, gravimetrijskim i ostalim metodama [15].

Proboj pasivnog filma

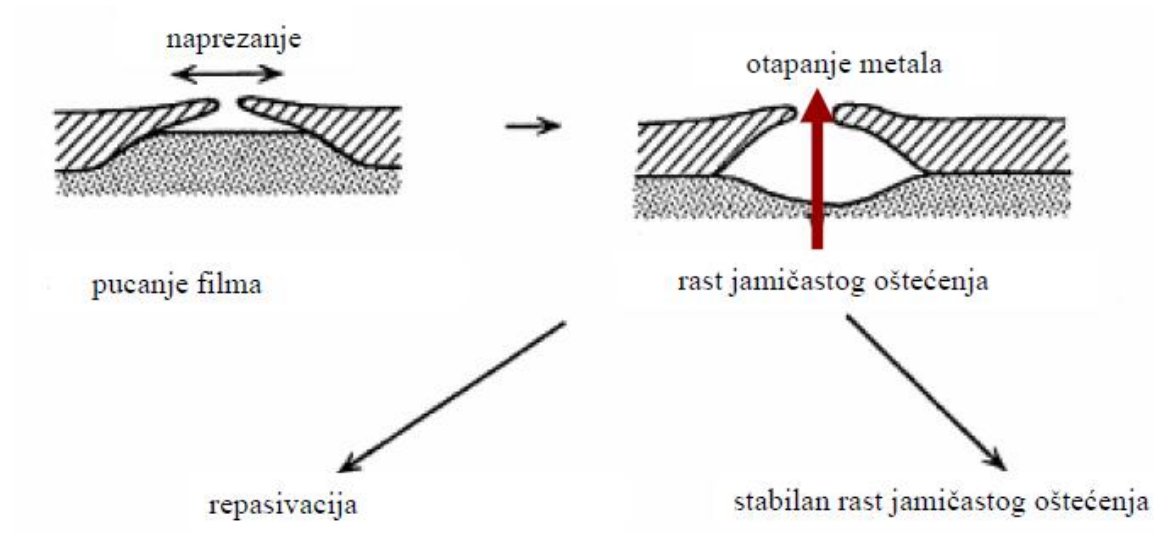
Halidni ioni prisutni u elektrolitu apsorbiraju se u kisikove vakancije na granici faza primarni sloj/sekundarni sloj. Kao odgovor na navedenu pojavu, ispod tog područja, na granici faza metal/primarni sloj, slabo se odvija rast oksida jer ne pristižu ioni kisika, a intenzivno se odvija otapanje metala prelaskom u kationske vakancije oksida čime se stvaraju i nakupljaju novonastale kationske vakancije u metalu dolazi do usporavanja rasta sloja u području povećane gustoće vakancija i na kraju do odvajanja primarnog sloja od metala [15, 16]. Navedeni fenomen prikazan je slikom 9.



Slika 9. Proboj pasivnog filma [28]

U području u kojem se odvojio primarni sloj ne dolazi do rasta oksida u smjeru metala, dok se rast nastavlja u okolnom području. Otapanje oksida se, međutim, odvija po cijeloj površini uključujući i područje iznad onoga gdje je primarni sloj odvojen, što uzrokuje

stanjene sloja. Odvojeni dio sloja je pod naprežanjem, pa uskoro dolazi do pucanja, te nastaje jamičasto oštećenje. Na slici 10. shematski je prikazan nastanak jamičastog oštećenja. U šupljinu ulazi elektrolit te može doći do dva moguća ishoda – repasivizacije ili nastavka stabilnog rasta pukotine.



Slika 10. Nastanak jamičastog oštećenja [28]

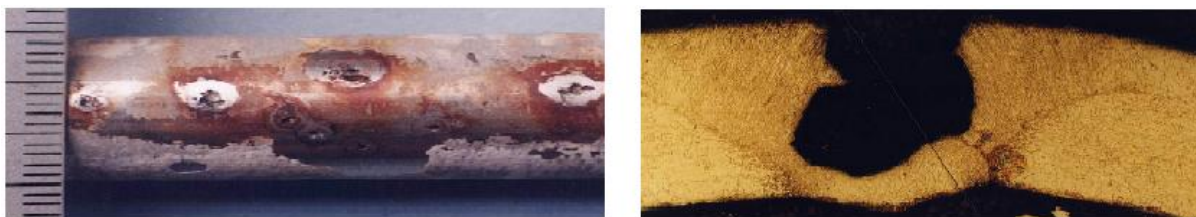
2. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelici, za razliku od ugljičnih čelika, otporniji su na koroziju u mnogim medijima kao što su voda, vodene otopine, sokovi biološkog podrijetla, na vlagu, u atmosferskim uvjetima, itd. U takvim slučajevima površina metala je zaštićena od korozije nevidljivim slojem kromovog oksida (Cr_2O_3). Ta pojava posljedica je visokog legiranja kromom i naziva se pasivnost nehrđajućih čelika. Prava pasivnost nehrđajućih čelika dolazi do izražaja u vlažnoj atmosferi i u različitim vodenim otopinama koje su aerirane ili sadrže oksidanse (npr. slatka voda, razrijeđene otopine soli, vodikov-peroksid, nitratna i druge oksidativne kiseline, lužine, itd.). Taj vrlo tanak sloj u određenim okolnostima može postati nestabilan (rezanjem, zavarivanjem, bušenjem, poliranjem, tretiranje otopinom HCL-a u vodi, itd.) te se događa opća ili lokalna depasivizacija. Nehrđajući se čelici redovito depasiviraju u kloridnoj kiselini, sulfatnoj kiselini srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama te u reduktivnim elektrolitima, a depasivacija je obično potpuna pa izaziva bržu ili sporiju opću koroziju. Za nehrđajuće čelike najopasnija je lokalna depasivizacija. Tada je čelik u aktivno-pasivnom stanju. Korozija je na aktivnom dijelu površine jako brza, čak i nekoliko puta brža od korozije ugljičnog čelika. Kod nehrđajućih čelika mogu nastati i neki posebni korozijski procesi. Oni su opasni, jer nisu uočljivi, a događaju se u sustavima za vodu, uređajima farmaceutske, prehrambene, kemijske industrije. Lokalna korozija pojavljuje se mjestimice na površini te prodire prema unutrašnjosti presjeka. No, ima primjera kad korozija počinje unutar presjeka što je posebice neugodno, jer nije vidljivo. Kod nehrđajućih čelika potpuna depasivizacija može nastati jedino tretiranjem površine otopinom solne kiseline (HCL) ili fluorida. Fluoridi su najefikasniji dodatci tijekom zavarivanja (REL) u oblozi elektrode za uklanjanje krom oksida, pa ostatak troske s fluoridima treba pažljivo ukloniti, jer mogu korozijski djelovati na nehrđajući čelik. Na povišenim temperaturama taj će se proces znatno ubrzati. Ako se površina tretira otopinom fluora ili HCL-a, povećava se mogućnost opće korozije po cijeloj površini. Nehrđajući čelik se tada ponaša kao običan ugljični čelik [15].

2.1. Vrste lokalnih korozijskih pojava na nehrđajućim čelicima

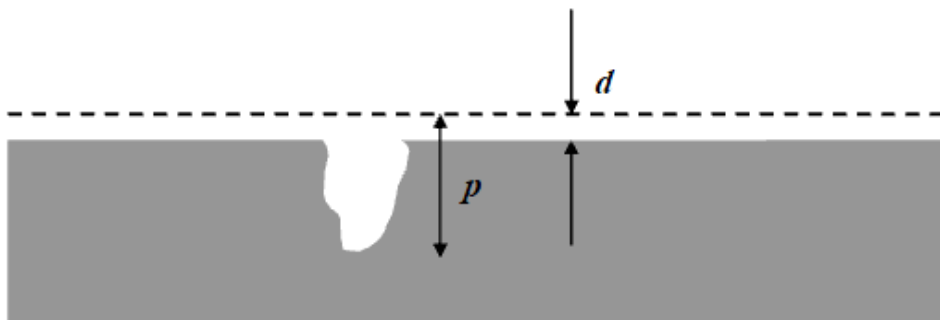
2.1.1. Jamičasta korozija

Jamičasta (eng. pitting) korozija pojavljuje se na metalima sklonima pravoj pasivnosti, kao posljedica lokalne depasivacije u sredinama koje osim pasivatora (npr. O_2) sadrže aktivne anione (npr. Cl^- , Br^-). Ne nastaje po cijeloj površini, nego na nepredvidivim lokalitetima. Iako mehanizam tog korozijskog oblika nije potpuno razjašnjen, može se pretpostaviti da se na većem ili manjem broju mjesta ne pasivnoj površini javlja proboj (mehanički), zbog čega ta mjesta postaju aktivna i manje plemenita negoli ostali dio pasivne površine nehrđajućeg čelika. Jamičasta korozija predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozije, jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti [15]. Na slici 11. prikazana je jamičasta korozija zaštitne cijevi električnog grijača vode izrađenog od čelika AISI 304L kod kojeg je do pojave oštećivanja došlo u svega nekoliko dana.



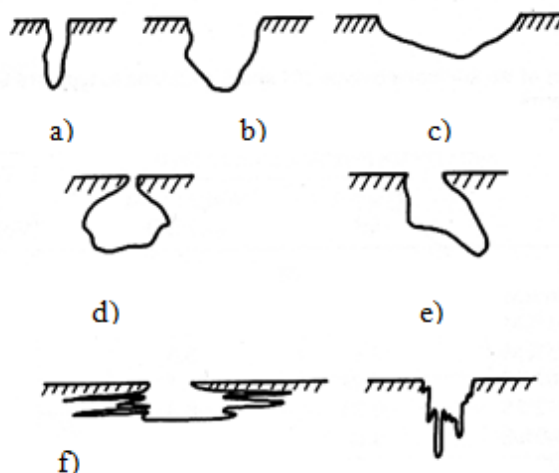
Slika 11. Jamičasta korozija austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304L, voda, nekoliko dana [29]

Ovaj oblik korozije vrlo je čest u slabo aeriranoj otopini $NaCl$ i u mirnoj morskoj vodi, a osobito je brz u otopinama soli koje djeluju oksidativno i aktivirajući (npr. $FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$ i $NaClO$). Jamičasta korozija događa se vrlo brzo, te prodire u metal bez da uzrokuje značajniji gubitak mase. Oštećenja jamičastom korozijom nehrđajućih čelika imaju oblik ovalnih jamica. Dubina je najčešće veća od same širine otvora jamice. Ta se pojava pripisuje uskom lokaliziranom području depasivizacije. Ocjena stanja površine u odnosu na jednoliku koroziju mjeri se faktorom jamičaste korozije p/d , čiji je odnos opisan slikom 12.



**Slika 12. Faktor jamičaste korozije p/d : p - maksimalna dubina jamica
 d - prosječna dubina jednolike korozije određena iz gubitka mase [30]**

Svi konstrukcijski metali i legure osjetljivi su na jamičastu koroziju. Iako se ona može pojaviti pri različitim uvjetima, tehnološki najvažniji, a time i znanstveno najviše proučavani tip, jest korozija pasivnih metala koja nastupa nakon mjestimičnog popuštanja zaštitnog oksidnog sloja [12]. Slikom 13. prikazani su različiti oblici jamičaste korozije.



**Slika 13. Različiti oblici jamičaste korozije: a) uska, duboka;
b) eliptična; c) široka, plitka; d) potpovršinska; e) izbočena; f) horizontalna i vertikalna [31]**

Parametri koji utječu na jamičastu koroziju su: uvjeti okoliša (koncentracija agresivnih iona i inhibitora te pH), sastav materijala, potencijal, temperatura i stanje površine. Klasična jamičasta korozija koja nastaje popuštanjem pasivnog filma odvija se jedino u prisutnosti agresivnih aniona i uglavnom kloridnim ionima (iako ne uvijek). To su anioni jake kiseline i stoga su mnogi metalni kationi izrazito topljivi u kloridnim otopinama. Koncentracija oksidansa, u sredini gdje imamo anione klorida, može biti vrlo štetna i samo će doprinijeti

napredovanju lokalne korozije izuzev onih, naravno, koji djeluju kao pasivatori i na taj način inhibiraju koroziju, poput kroma ili vanadija. Većina oksidanta, pak, povećava vjerojatnost nastajanja rupičaste korozije predstavljajući dodatne katodne reaktante i uzrokujući porast lokalnog potencijala. Naravno, najčešći oksidans je otopljeni kisik. Jedna od reakcija njegove redukcije opisana je jednadžbom (1):



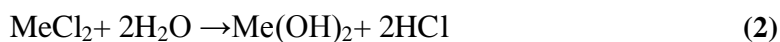
$$E_{\text{rev}} = 1,23 - 0,059\text{pH}$$

gdje je E_{rev} reverzibilni potencijal

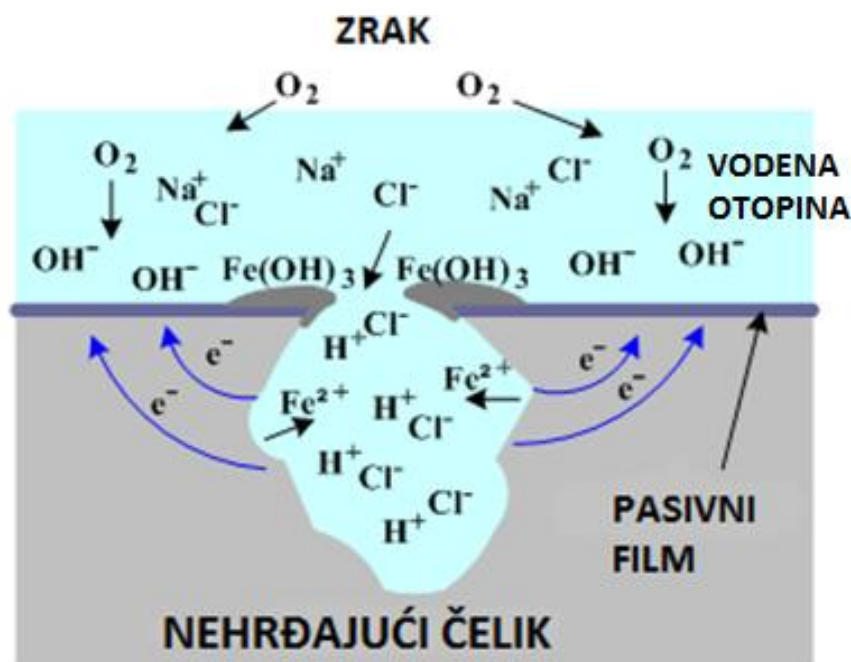
Dakle, efektivan način za smanjenje osjetljivosti metala na rupičastu koroziju bilo bi povišenjem pH-vrijednosti otopina soli, dodatkom oksidansa (npr. nitrata i kromata), snažnom aeracijom otopina (npr. brzim miješanjem), odnosno njihovom potpunom deaeracijom, poliranjem i održavanjem čistoće metalnih ploha, primjenom zavarivanja umjesto zakivanja ili spajanja vijcima i maticama, pojednostavljanjem oblika konstrukcija, sniženjem temperature, katodnom ili anodnom zaštitom, itd [15, 16, 20].

Propagacija jamičaste korozije

Jamičasta korozija je autokatalitički proces odnosno jednom kad jamica počne rasti lokalni uvjeti se mijenjaju u korist daljnjeg rasta. Mehanizam propagacije identičan je onome korozije u zazorima. Zbog velike koncentracije metalnih kationa i kloridnih aniona dolazi do reakcije (2),



a kao rezultat, u jamici se značajno snižava pH. Zbog povećane koncentracije kationa u jamici, mora doći i do porasta koncentracije aniona ne bi li se održala neutralnost naboja. Pristizanje aniona iz otopine odvija se elektromigracijom kao odgovor na gradijent potencijala koji se javlja zbog opadanja omskog potencijala na putu od unutrašnjosti jamice do katodnih područja na vanjskoj površini. Bitan aspekt lokalnog područja jamice jest i pH vrijednost koja, u principu, opada zahvaljujući hidrolizi kationa. Na slici 14. Shematski je prikazana jamica sa mogućim kemijskim reakcijama. Metode koje se najčešće koriste za mjerenje karakterističnih potencijala jamičaste korozije su anodna polarizacija i ciklička voltometrija [15, 16, 20].



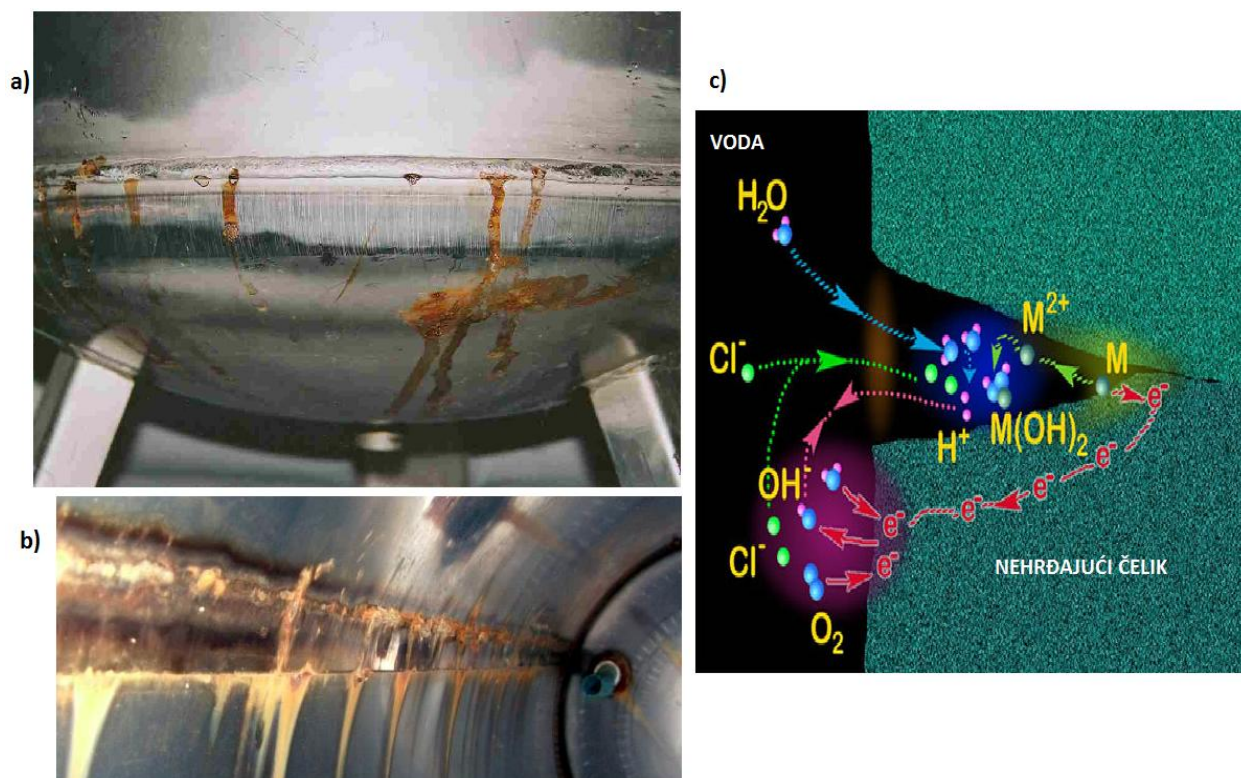
Slika 14. Jamica sa mogućim kemijskim reakcijama [32]

Uzrok povećanoj sklonosti nehrđajućeg čelika prema jamičastoj koroziji svakako je dijelom u zavarivanju. Zapaženo je da je nužan uvjet za pojavu tog oblika korozije prisutnost klorovih, bromovih ili jodovih iona. Mjere zaštite od jamičaste korozije odnose se ili na smanjenje agresivnosti korozijskog okoliša ili povećanje otpornosti materijala. Agresivnost korozijskog okoliša smanjuje se smanjenjem koncentracije klorida, kiselosti i temperature, pojedinačno ili zajedno, dok se povećanje otpornosti materijala bazira na legiranju kromom, niklom, molibdenom i dušikom, te smanjenjem udjela ugljika i sumpora. Moguće rješenje je i upotreba inhibitora, ali se takav oblik zaštite treba provoditi pažljivo jer smanjena količina inhibitora u određenom dijelu opreme može dovesti do nastanka manjeg broja mnogo dubljih i opasnijih jamica.

2.1.2. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu (eng. Crevice corrosion) razvija se u mnogim medijima, iako je najintenzivnija u medijima koji sadrže kloride. Javlja se u blizini pukotina, procjepa, ili razmaka među površinama. Uzrokuju je koncentracijski korozijski članci. U procjepu se dugotrajno zadržava agresivni medij, što pogoduje nastanku ovog tipa korozije. Faktori koji mogu utjecati na koroziju u procjepu su smanjena koncentracija vodikovih iona u zazoru, nedostatak kisika, te nedostatak anodnih inhibitora u zazoru [33, 34].

Koroziju u procjepu vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom, bez potrebe da se mijenja konstrukcijski materijal, zato što je ovaj oblik korozije izrazito povezan s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno [33]. Slika 15. prikazuje pojavu korozije u procjepu na spremnicima vode (AISI 304L) te shemu korozije u procjepu u vodi.



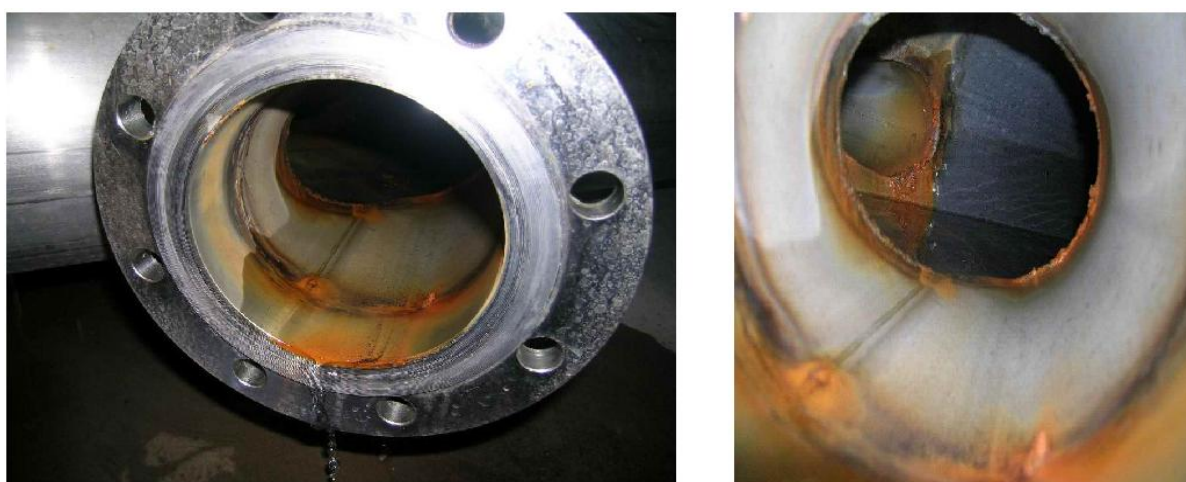
Slika 15. Korozija u procjepu: a) hidroforska posuda – preklopni zavareni spoj podnice i plašta (izvana); b) spremnik tople vode, uzdužni preklopni zavareni spoj plašta (iznuta); c) shema mehanizma [35, 36]

Zavarivanje također predstavlja jedan od mogućih, uzroka nastanka korozije u procjepu. Prekinuti i neprovareni zavari, neravnomjernosti i geometrijska odstupanja (troska, korjenske greške, pore i metalne kapljice), preduvjeti su nastanka ovog tipa korozije. Ispod troske odnosno metalnih kapljica dolazi do korozivnog procesa radi mogućnosti površinske senzibilizacije (osiromašenja kromom), te članaka diferencijalne aeracije. Zbog toga je potrebno potpuno odstraniti poslije zavarivanja trosku, metalne kapljice i ostale nehomogenosti na površini materijala [34].

Pravilnom pripremom, odabirom oblika, kao i pravilno izvedenim zavarivanjem, te naknadnom obradom površine moguće je izbjeći pojavu korozije u procjepu.

2.1.3. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija (eng. Microbiologically influenced corrosion, MIC) nastaje razmnožavanjem i naseljavanjem nakupina aerobnih i /ili anaerobnih mikroorganizama na nehrđajućem čeliku. Nakupine takvih mikroorganizama slične su hrđi, jer sadržavaju hidrokside i hidratirane okside trovalentnog željeza (Fe) i manganovog oksida (MnO_2). Kako ispod nakupina nema dovoljno kisika za održavanje kompaktnog oksidnog sloja (filma), počinje lokalna korozija koja je prema mehanizmu istovjetna jamičastoj koroziji. Tu vrstu korozije moguće je izbjeći sprječavanjem mikrobiološkog nakupljanja (bio-filma) na površini nehrđajućeg čelika. Moguće ih je pronaći na jednosmjernim cjevovodima od nehrđajućih čelika za distribuciju raznih vrsta voda. Na slici 16. je prikazan primjer mikrobiološki poticane korozije. Potpuno pražnjenje spremnika te pad cjevovoda od 1° do 2° prema spremniku, mogu pomoći da se izbjegne ta vrsta korozije [12].

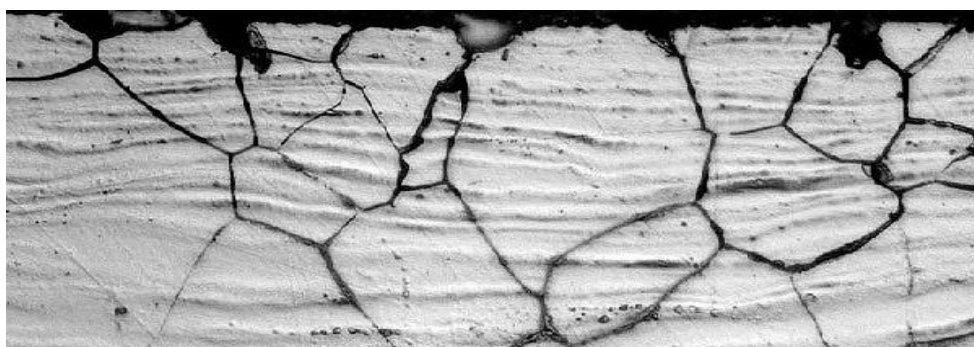


Slika 16. Mikrobiološki poticana korozija u području zavarenih spojeva, AISI 304L, sirova netretirana voda, nekoliko mjeseci [37]

2.1.4. Interkristalna korozija

Tom obliku korozije skloni su austenitni i feritni čelici, dok su martenzitni tipovi čelika potpuno otporni. Bifazne strukture (posebice austenitno-feritne s višim udjelom ferita) otpornije se od monofazne strukture austenita, odnosno ferita. Sporijim hlađenjem ili grijanjem nehrđajućih čelika i zadržavanjem u temperaturnom intervalu od 480° do 820 °C izlučuju im se kristali metalnih karbida. Krom ima veliki afinitet prema ugljiku i stvara na granicama zrna neke od svojih karbida kao: Cr_{23}C_6 ili Cr_7C_3 . Karbidi kroma stabilniji su od karbida željeza. Računski se dobiva da ugljik za stvaranje karbida s kromom potroši 94,3% kroma. Tako se neposredno i drastično smanjuje udio kroma u zrnju. Ako udio kroma padne ispod 11,7 %, metal lokalno gubi svojstva nehrđajućeg čelika i postaje sklon interkristalnoj koroziji. Čelik je tada u senzibiliziranom stanju jer nastaju korozijski mikročlanci u kojima je mala anoda od čelika osiromašenog kromom u kontaktu s velikom katodom, koju čine površine pasivne jezgre zrna (s udjelom $\text{Cr} > 11,7 \%$), i karbidi. Posljedica djelovanja takvih aktivno – pasivnih galvanskih mikročlanaka jest prodiranje korozije u dubinu čelika bez vidljivih efekata na površini. Sensibilizirani nehrđajući čelik interkristalno korodira u većini kiselih otopina i u neutralnim otopinama s aktivatorom (uobičajeno s Cl^-), npr. u morskoj vodi. Brzini razaranja osobito pogoduje visoka temperatura. Intenzivna senzibilizacija za interkristalnu koroziju nehrđajućih čelika javlja se prilikom zavarivanja pa treba biti oprezan kod izvođenja tog postupka. Ukoliko se zavareni spoj nalazi u korozivnom elektrolitu u zoni utjecaja topline dolazi do brzog prodora interkristalnog razaranja u dubinu. Tako da svakako treba izbjegavati preveliki unos topline tijekom zavarivanja, ali i nepotrebnu toplinsku obradu [12, 15, 16]. Slika 17. prikazuje razaranje materijala interkristalnom korozijom.

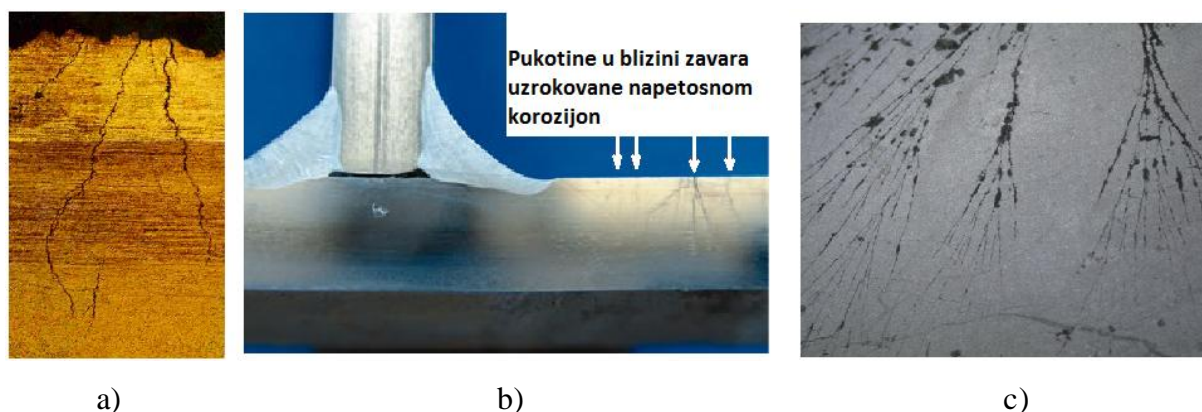
Ova vrsta korozije jedna je od opasnijih, jer nema vidljivih tragova korozije na površini, budući da se širi u dubinu. Smanjuje se čvrstoća nehrđajućeg čelika, a počinje i raspadanje metalnih zrna [12, 15, 16].



Slika 17. Makrostrukturna snimka interkristalne korozije [38]

2.1.5. Napetosna korozija

Napetosna korozija (engl. Stress corrosion cracking SCC) nehrđajućih čelika javlja se u specifičnim sredinama uz unutarnja vlačna naprezanja koja su najčešća zaostala. Zaostala naprezanja posljedica su plastičnih deformacija, zavarivanja, lijevanja, itd. Napetosna korozija uzrokuje raspucavanje čelika u obliku transkristalnih ili interkristalnih pukotina i najčešće su razgranate. Slika 18. prikazuje nastanak pukotine, uzrokovanom napetosnom korozijom u blizini zavara.



Slika 18. Primjer napetosne korozije: a) makrostrukturna snimka transkristalne napetosne korozije, AISI 304L, kotao za dogrijavanje vode, nekoliko mjeseci; b) pukotine u blizini zavara uzrokovane zaostalim naprezanjima, AISI 304L; c) širenje pukotina na površini spremnika tople vode, AISI 304L, jedna godina [39, 40]

Konačna posljedica raspucavanja je krhki lom nehrđajućeg čelika. Karakteristično je za tu vrstu korozije da nastupa gotovo uvijek u medijima koji sami po sebi (bez vlačnih naprezanja) ne bi djelovali korodirajuće. Naprezanja u tim slučajevima pojave napetosne korozije, zajedno sa djelovanjem agresivnog medija, izazivaju pukotine transkristalnog karaktera, okomite na smjer naprezanja. Napetosna korozija nehrđajućih čelika može se sama inicirati, a kao klice mogu poslužiti žarišta jamičaste ili interkristalne korozije. Prodiranje pukotina najčešće teče kontinuirano i ubrzano sve do loma. Napetosna korozija sreće se u praksi na površinama nehrđajućeg čelika koje su vlažne kloridnom otopinom i nakon toga osušene. Može se naći i na hladno deformiranim koljenima cjevovoda na sustavima za distribuciju, podnicama posuda i oko zavarenih spojeva gdje su povećana zaostala naprezanja. Da bi se smanjila opasnost od napetosne korozije, može se provesti žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja pri temperaturama od 850° do 900 °C [12].

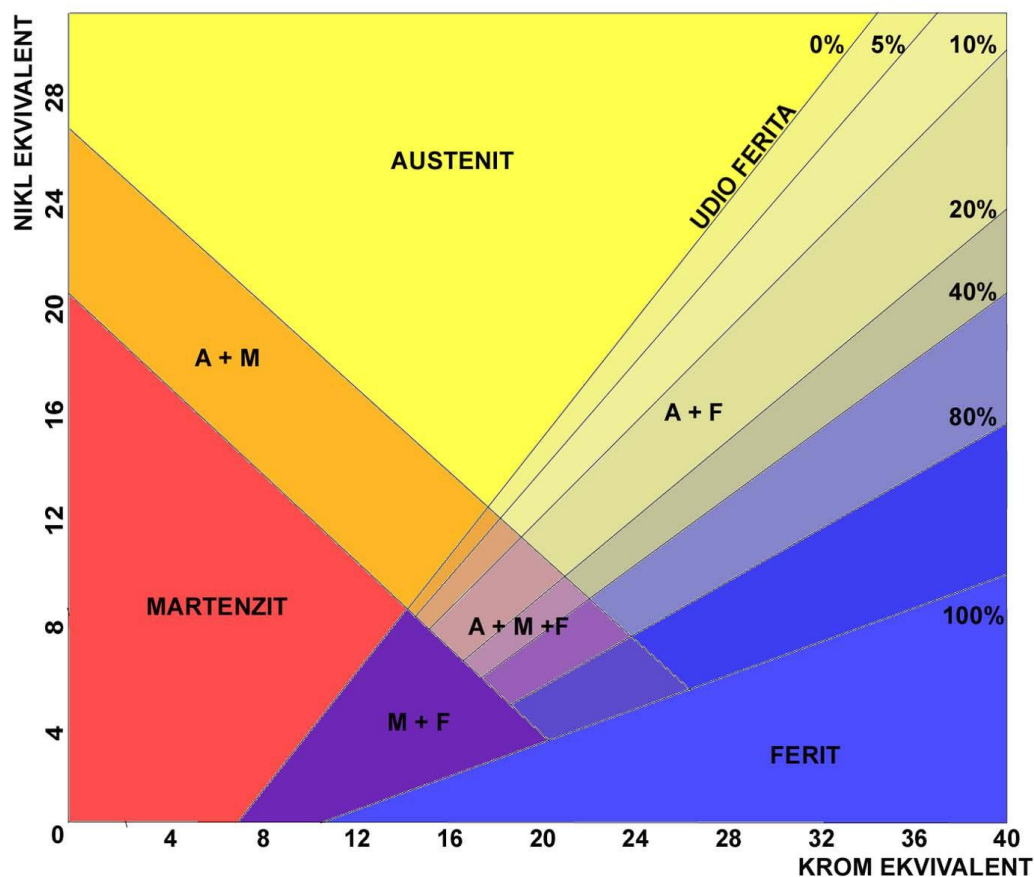
3. UTJECAJ TEHNOLOGIJE ZAVARIVANJA NA NEHRĐAJUĆE ČELIKE

Postupak zavarivanja nehrđajućih čelika koristi se pri reparaturi konstrukcija, ali isto tako i za dobivanje kompleksnijih i složenijih oblika. Zavarivanje predstavlja najrašireniju tehnologiju spajanja čelika, a zavar, sam po sebi najugroženije područje konstrukcije. Upravo je radi toga od velike važnosti pravilno odabrati postupak zavarivanja za određenu vrstu čelika, kao i kvalitetno obaviti sam postupak. Svojstva zavara, u smislu korozijske otpornosti spoja, kao i mehanička svojstva samog, kompleksna su mješavina poznavanja svojstava metalurgije, mehanike i naknadne obrade.

Većina nehrđajućih čelika podliježu utjecaju tehnologije zavarivanja. Toplina proizvedena tokom zavarivanja nehrđajućih čelika može rezultirati promjenom metalurške strukture čelika, koja kasnije može dovesti do promjene antikorozivnih karakteristika nehrđajućih čelika. Fizikalna svojstva nehrđajućih čelika, pokazuju da u usporedbi s ugljičnim čelicima, imaju više vrijednosti toplinskog rastezanja, viši električni otpor, te nižu toplinsku provodljivost. Upravo su radi toga nužne mjere opreza pri zavarivanju, kako bi se strogo kontrolirale deformacije. Zbog niže toplinske provodljivosti, tijekom zavarivanja nužan je manji unos topline, a zbog više električne otpornosti koristi se niža struja. Dva su osnovna problema kod zavarivanja nehrđajućih čelika, a to su stvaranje kromovih oksida već na površini taline, te stvaranje kromovih karbida na granicama zrna (i smanjenje %Cr<12) [41].

Korozija zavarenih nehrđajućih čelika obično počinje u rupicama na zavaru, koje su najčešće nastale pri provarivanju, na početku postupka zavarivanja, kao i na samom kraju. Kako bi se izbjegli ovi, a i drugi problemi važno je pridržavati se općih pravila za zavarivanje nehrđajućih čelika, a to su [41]:

- pripremljeno mjesto zavarenog spoja mora biti čisto, poglavito bez masnoća, vlage i drugih nečistoća, a sama površina spoja mora biti glatko obrađena
- alati i brsune ploče ne smiju sadržavati karbide, već aluminijske okside
- feritini i martenzitni čelici prije zavarivanja moraju se obavezno predgrijati
- važan je pravilan odabir dodatnog materijala, uz korištenje preporuka proizvođača, Schaefflerovog dijagrama, i dr. slika 19. prikazuje Schaefflerov dijagram



$$\text{KROM EKVIVALENT} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb$$

$$\text{NIKL EKVIVALENT} = \%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn$$

Slika 19. Schaefflerov dijagram [42]

3.1. Zavarivanje feritnih čelika

Feritne čelike karakterizira visok sadržaj kroma (10 do 30%) i nizak sadržaj ugljika (0,06-0,17 % C) u nekim slučajevima uz nizak sadržaj nikla (0,05-3,0% Ni) i/ili molibdena (0,50-1,50% Mo) uz oko 1,0% Mn [43].

Feritni nehrđajući čelici uvjetno su zavarljivi, tj. potrebno je predgrijanje na visokim temperaturama (200 – 400 °C), ovisno o sastavu i debljini materijala. Što je viši postotak Cr, C, Mo ili veća debljina, viša je temperatura predgrijavanja [43].

Svojstva feritnih nehrđajućih čelika su prilično velika žilavost, a na visokim temperaturama skloni su povećanju zrna, pa su nakon zavarivanja često krhki. Senzibiliziraju se za interkristalnu koroziju zagrijavanjem iznad 925 °C, a osobito brzo na temperaturama između 1000 i 1100 °C. Prema tome do senzibilizacije tih čelika dolazi na zavarima i u njihovoj blizini. Izlaganjem zavarenih feritnih nehrđajućih čelika nekim elektrolitima

pojavljuje se posebna vrsta interkristalne korozije zavara i njihove neposredne okoline u obliku ureza nožem (eng. knife edge attack). Toj pojavi osobito pogoduju vruće kisele nitratne otopine [15].

Glavni problem zavarivanja feritnih čelika predstavlja upravo pogrubljenje zrna na području ZUT-a. Kod zavarivanja tanjih materijala (do 6 mm), to i ne dolazi toliko do izražaja, kao kod debljih, gdje se taj nedostatak ispravlja predgrijavanjem materijala, čime bi se smanjila brzina hlađenja ZUT-a. Također je korisno dodati austenitizatore dodatnim materijalom kako bi povećali žilavost [44].

Dodatni materijali za zavarivanje feritnih čelika biraju se prema eksploatacijskim uvjetima i sastavu osnovnog materijala. To su uglavnom elektrode i žice sastava 13-16% Cr, 0,50-3,0% Ni sa ili bez dodatka Mo, uz niski sadržaj ugljika (do 0,10% C) [43].

3.2. Zavarivanje austenitnih čelika

Austenitni nehrđajući čelici u pravilu sadrže 16–26% Cr, te 8–22%. Ni. Austenitni nehrđajući čelik tipa 304, koji sadrži oko 18% Cr i 10% Ni, često se koristi za zavarivanje, a može se zavarivati svim lučnim postupcima (REL, TIG, MIG i dr.). Dobre je žilavosti, jer ne očvršćuje hlađenjem, i ne zahtjeva nikakvu pred ili naknadnu obradu [44].

Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika je, od solidusa, pa do ispod sobne temperature, austenitna, bez mogućnosti mijenjanja tolinskom obradom (nema usitnjavanja zrna). Kod odabira dodatnog materijala je, upravo zbog potpune austenitne strukture, korisno odabrati materijal koji sadrži feritizatore (kao npr. Mo, Nb, Ti, N, itd.), kako bi se u mikrostrukturi dobilo 5 do 10 % ferita, čime bi se bitno smanjio rizik od pukotina [44]. Budući austenitni nehrđajući čelici imaju 1.4 puta veću toplinsku istežljivost i oko 30% nižu toplinsku provodljivost od feritnih čelika, za očekivati su veće deformacije, i veće napetosti nego kod ugljičnih čelika [45]. Ovi čelici imaju odličnu plastičnost ($A_5 = 30-50\%$), vrlo visoku žilavost, zadovoljavajuću čvrstoću, oksidacijsku otpornost kod temperatura iznad 500°C i visoku korozijsku otpornost. Bitno je naglasiti da su ovi čelici dobro zavarljivi, nisu skloni porastu zrna u ZUT-u, te nisu skloni krhkosti kod 475°C [46].

Zavarljivost austenitnih nehrđajućih čelika određuju tri osnovna čimbenika [41] :

- sklonost pojavi pukotina u zoni rastaljenog materijala ili u osnovnom materijalu
- izlučivanje karbida kroma, koje uvjetuje interkristalnu koroziju
- stvaranje intermetalne σ – faze

Austenitni nehrđajući čelici podložni su interkristalnoj koroziji. Senzibiliziraju se za interkristalnu koroziju zagrijavanjem između 400 i 900 °C. Pri tim graničnim temperaturama potrebno je za senzibilizaciju > 10 h, a između 700 i 800 °C dovoljno je već < 1 min. Tipičan je oblik interkristalne korozije austenitnih čelika tzv. raspad uz zavar (eng. weld decay), tj. lokalno intergranularno razaranje duž obiju strana zavara, gdje se u toku zavarivanja materijal najduže zagrijavao na temperaturama senzibilizacije, slika 21. Područja raspada uz zavar široka su obično 3 do 6 mm, a udaljena su od njega 4 do 10 mm [15]. Slika 20. prikazuje koroziju oblika ureza nožem, iznad zavara AISI 321, ispod zavara AISI 318, dušična kiselina, temperatura 110 do 115°C, dvije godine [47]



Slika 20. Korozija oblika ureza nožem, iznad zavara AISI 321, ispod zavara AISI 318, dušična kiselina, temperatura 110 do 115°C, dvije godine [47]



Slika 21. Oštećenja u području zavarenog spoja izazvana uzajamnim djelovanjem rupičaste i interkristalne korozije, AISI 308, slana voda, kiseline, dvije godine [47]

3.3. Zavarivanje duplex čelika

Duplex nehrđajući čelici imaju dvofaznu mikrostrukturu, i gotovo jednake omjere austenita i ferita. Sadržaj legiranih elemenata duplex čelika uglavnom se kreće oko 22-26 %Cr, 4-7 %Ni i 0-3 % Mo, s malim dodatkom dušika (0,1 do 0,3%) kako bi se stabilizirala austenitna mikrostruktura. Moderni duplex čelici smatraju se dobro zavarljivima, ali se za vrijeme postupka zavarivanja mora regulirati unos topline kako se ne bi narušila struktura [44].

Visokotemperaturna područja ZUT-a tijekom zavarivanja, potpuno se pretvaraju u feritnu mikrostrukturu, te dolazi do porasta zrna. Pri hlađenju dolazi do fazne promjene uz

nastajnje austenita. Zbog toga, svojstva ZUT-a ovise o stupnju ponovnog nastajanja austenita pa pod nepovoljnim uvjetima zavarivanja, žilavost i korozijska svojstva mogu biti narušena (zbog previsokog sadržaja ferita). Visoki sadržaj ferita u ZUT-u su štetni, posebice s gledišta korozijske otpornosti. U tom smislu koriste se dodatni materijal na bazi nikla (do 3-4%Ni) koji pomaže nastajanju austenita u zavaru i očuvanju ravnotežnog odnosa austenit/ferit. U ZUT-u takvu kontrolu nije moguće postići, a postizanje odgovarajuće faze ravnoteže ovisi o primjenjenoj vještini, te uvjetima zavarivanja [41, 46].

U visokotemperaturnom ZUT-u, koji se nalazi neposredno uz granicu taljenja razvijaju se pogrubljeni feritna zrna, okružena austenitnom mrežicom. Širina područja ferita ovisi o unosu topline. Niski unos topline zavarivanja rezultira brzim hlađenjem i velikim udjelom ferita u visokotemperaturnom ZUT-u. Zbog toga se niski unos topline prilikom zavarivanja kod ovih čelika izbjegava. Visok unos topline daje veći udio austenitau ZUT-u. Usporeno hlađenje može dovesti do izlučivanja karbida, nitrída, σ -faze, krhkosti kod 475°C, što negativno utječe na žilavost [46].

Parametri zavarivanja duplex čelika trebaju biti odabrani tako da osiguravaju dovoljno sporo hlađenje kako bi nastala odgovarajuća količina austenita u ZUT-u, odnosno dovoljno brzo hlađenje kako bi se izbjeglo nastajanje štetnih intermetalnih faza. Treba naglasiti da se feritizirano područje može ponovo sekundarno uravnotežiti reguliranim usporenim hlađenjem [46].

4. NAKNADNA OBRADA ZAVARENOG SPOJA

Kao što je već prije navedeno, nehrđajući čelici, svoja korozijska svojstva imaju zahvaljujući stvaranju tankog, nevidljivog sloja kromovih oksida. On nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije, u uvjetima gdje je osigurana dovoljna količina kisika na površini. Također jedna od odlika ovog oksidnog sloja je i samoobnovljivost. U slučaju oštećenja bilo mehaničkim ili nekim drugim putem, on se u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, obnavlja [42].

U slučaju mjestimičnog oštećenja pasivnog filma, čelik na tim mjestima postaje aktivan. U elektrolitima dolazi do stvaranja korozijskih članaka, tj. do korozijskog procesa. Kod zavarenih spojeva nehrđajućih čelika, veliku opasnost predstavljaju moguća korozijska oštećenja izazvana najčešće jamičastom korozijom, ali i napetosnom korozijom, korozijom u procjepu, mikrobiološkom korozijom, interkristalnom, itd. Većina oštećenja na nehrđajućim čelicima, koja utječu na njihovu korozijsku postojanost, nastaju prilikom izrade, rukovanja ili montaže konstrukcija. Uobičajena korozijska oštećenja na površini nastaju kontamacijom čestica čelika, neuklonjenim obojenjima nastalim unosom topline, neprimjerenom mehaničkom obradom, neuklonjenim organskim bojama, markerima ili samoljepljivim folijama, te drugim nehomogenostima na površini [42, 48].

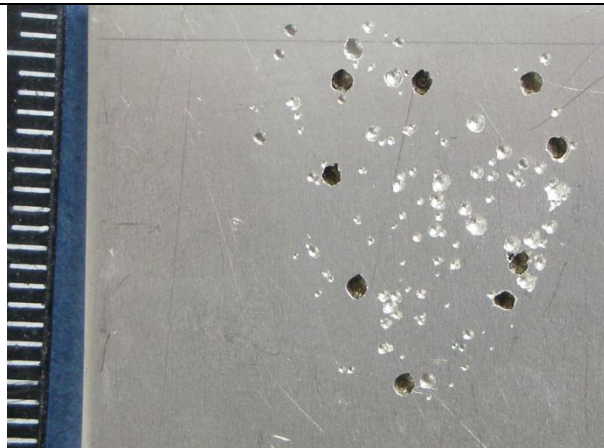
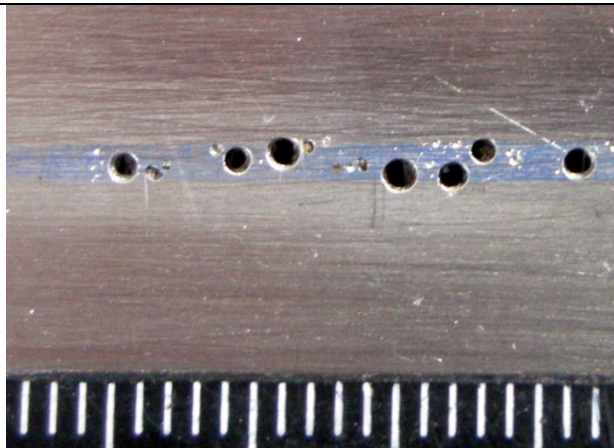



Kontamacija česticama željeza: može nastati raznim neprimjerenim oblicima mehaničke obrade površine (brušenjem, četkanjem, naštrcavanjem zavarivanjem, itd.). Čestice željeza kojim se obrađuje površina mogu se nataložiti na površinu nehrđajućeg čelika, te u doticaju s vlagom ili nekom tekućinom početi korodirati. Ukoliko se te čestice ne uklone stvaraju pogodne uvjete za nastanak jamičaste korozije.

Obojenja nastala unosom topline: zavarivanjem osnovnog metala dolazi do stvaranja teškog oksidnog filma u ZUT-u. Spektar boja varira od svijetlo smeđe do crne. Uklanjanje obojenja nastalih unosom topline je veoma skup postupak, i nepotreban ako će predmet ili konstrukcija biti u doticaju s vodom, izložena lužnatoj atmosferi ili blažim industrijskim atmosferama. Ukoliko će biti u doticaju s kiselinama uklanjanje obojenja postaje neophodno. Isto vrijedi i kada je za predmete ili konstrukcije bitan estetski izgled.

Naštrcavanje: prilikom zavarivanja može doći do naštrcavanja, koje ukoliko se ne može spriječiti, obavezno moraju ukloniti produkti koji uzrokuju oštećenje pasivnog filma.

Boja i ogrebotine: također stvaraju pogodnu podlogu za nastanak korozije [48]. Tablicom 1. prikazani su neki primjeri utjecaja nehomogenosti površine austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304L na korozijsku postojanost. Ispitivanje je provedeno prema normi ASTM G48a u trajanju od 24 sata, a zavarivanje je bilo provedeno plazma postupkom.

Tablica 1. Primjeri utjecaja nehomogenosti površine austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304L

	
<p>Otisak prsta (masnoća)</p>	<p>Marker</p>
	
<p>Obojenja nastala unosom topline (plazma zavarivanje)</p>	
	
<p>Gruba mehanička obrada brušenjem</p>	

4.1. Mehanička obrada površine

Mehaničkom obradom skidaju se korozijski produkti (npr. hrđa, okujine, patine) i druga vrsta onečišćenja (kao što su čađa, koks, pepeo, kamen), te prema potrebi skida vidljivi tok zavara. Slika 22. prikazuje postupak mehaničke obrade nehrđajućeg čelika brušenjem.



Slika 22. Mehanička obrada nehrđajućeg čelika [49]

Spomenuti se ciljevi mogu ostvariti skidanjem čestica (strugotina) i to:

- trenjem obrađivanih površina s oštrobriđnim zrnima tvrdih materijala (abraziva) ostvarujemo mehaničku predobradu skidanjem čestica (strugotina)
- skidanje trljanjem žičanim i vlaknastim četkama
- drugim postupcima predobrade koji se zasnivaju na drugim mehaničkim učincima (utiskivanje izbočina poliranjem, lomljenje okujine čekićarenjem itd.) [50].

Obrada trenjem ostavlja manje ili više hrapavu površinu, ovisno o korištenim abrazivima. Što je obrađena površina finija, to je i otpornija na koroziju. Grubo mehanički obrađena površina ima manju otpornost na jamičastu koroziju od površine koja nije bila obrađivana. Najbolju korozijsku otpornost imaju površine koje su fino mehanički polirane. Ručnim četkanjem (najlonskom ili željeznom četkom) niskolegiranih nehrđajućih čelika može se postići jednaka (s gledišta korozijske postojanosti) kvaliteta površine kao i kod fine površinske obrade. Pjeskarenje nehrđajućih čelika mora se obaviti sa što manjim tlakom zraka i posebnom pješćanom mješavinom [51].

Korozivna postojanost mehanički obrađenih površina nehrđajućih čelika je generalno gledajući zadovoljavajuća, iako lošija u odnosu na kemijsku i elektrokemijsku.

4.2. Kemijska obrada površine

4.2.1. Ponovna pasivacija

Postupak ponovne pasivacije često je korišten postupak uklanjanja manjih površinskih oštećenja strojnih dijelova načinjenih od nehrđajućih čelika. Ta oštećenja mogu nastati štrcanjem čestica željeza sa raznih reznih alata, onečišćenjem uljima, ali i nečistoćom okoline. Sam proces uspostave pasivnog filma sastoji se od postupaka odmašćivanja, uranjanja i ispiranja [48].

Odmašćivanje: bilo kakav postupak ponovne pasivacije nije moguć ukoliko površina nije adekvatno očišćena. Masti, ulja i ostala organska onečišćenja moraju biti u potpunosti uklonjena kako bi se na površinu ponovno uspostavio pasivni film [48].

Odmašćivanje se provodi:

- pomoću lužnatih otopina (5-10% NaOH, KOH, Na₂CO₃) na uređajima za odmašćivanje prskanjem vrućom lužnatom otopinom kao i upotrebom industrijskih deterdenta.
- pomoću organskih otapala, prskanjem otapala po predmetu, uranjanjem ili izgaranjem pari otapala.
- odmašćivanje ultrazvukom, završni postupak nakon grubog odmašćivanja. Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon titrajućeg tijela. Ova metoda se najčešće koristi za odmašćivanje sitnih predmeta. Postupak je skup ali djelotvoran [50].

Uranjanje: nakon što je površina odmašćena, i uklonjeni su svi tragovi nečistoća, predmet se uranja u pasivirajuću otopinu. Otopine tada povećavaju sposobnost nehrđajućeg čelika za obnovom pasivnog filma. Najčešća korištena za uranjanje je HNO₃ otopina (18-30%), ali se koriste i druge, blage organske kiseline. Izbor otopine koja će se koristiti pri postupku obnove

pasivnog filma, kao i trajanje uranjanja (20-60 min), ovisi o samoj vrsti nehrđajućeg čelika [48].

Ispiranje: odmah nakon vađenja predmeta iz otopine površinu treba temeljito isprati čistom vodom pH 6 do 8. Također, u nekim slučajevima je poželjna i neutralizacija površine. Uranjanje, neutralizacija i ispiranje predmeta mora teći slijedno jedno za drugim bez da se površina osuši [48].

4.2.2. *Uklanjanje toplinskih obojenja kemijskim postupcima*

Uklanjanje toplinskih obojenja kemijskim postupcima provodi se:

- uranjanjem u kupke
- naštrcavanjem i
- lokalnom obradom pastom

Postupkom ponovne pasivacije, ne mogu se ispraviti sve nehomogenosti površine kao što su kontamacija česticama željeza ili obojenja nastala unosom topline. Kako bi se uklonila ova i druga oštećenja, treba se ukloniti oksidni sloj (debljine 25 do 40 μm). Uklanjanje oksidnog sloja postiže se uranjanjem u kupku s kiselinom HF (0,5-5%) i HNO_3 (8-20%), na temperaturi od 25 – 65 °C. Ova mješavina pogodna je za sve vrste nehrđajućih čelika. Za više legirane nehrđajuće čelike, koriste se viši postotak HF, i više temperature. Nakon uranjanja, pasivni film se na očišćenoj površini ponovno uspostavlja (na zraku) [48, 51].

Za veće predmete, koji su preveliki da bi se uronili u kupku, koristi se postupak naštrcavanja, ili za lokalnu upotrebu, koristi se pasta HNO_3 -HF. Kao i kod uranjanja u kupke za naštrcavanje se koristi mješavina kiselina, a ta mješavina ovisi o čeliku i karakteru oksidnog filma. Pasta se nanosi na željeno područje kistom, a mora biti uklonjena 15 do 30 min nakon nanošenja kako nebi došlo do korozije [48]. Kemijskim postupcima dobija se površina otpornija na koroziju od mehaničke obrade, ali lošija od elektrokemijske [51].

Također valja napomenuti i opasnosti koje nosi rad s kiselinama. Prostorije u kojima se radi sa dušičnom kiselinom moraju imati adekvatnu ventilaciju. HF kiselina stvara teške opekline na koži, čak i pri malim količinama [51].

4.2.3. Elektrokemijska obrada

Elektrokemijska obrada uključuje elektrokemijsko nagrivanje i elektrokemijsko poliranje. Elektrokemijsko nagrivanje je uklanjanje oksida i drugih produkata korozije s površine metala, uronjenog u elektrolit, istosmjernom strujom. Može biti anodno (metal je spojen kao anoda) ili katodno (metal je spojen kao katoda i nalazi se u otopini kiseline). Na metalu se pri katodnom nagrivanju razvija vodik koji mehanički odstranjuje okside s površine metala. Kod katodnog nagrivanja nema opasnosti od otapanja metala, ali postoji opasnost od vodikove krhkosti koja se može spriječiti kombinacijom anodnog i katodnog nagrivanja.

Za razliku od uranjanja u kupke, koje pogrubljuje površinu, elektrokemijsko nagrivanje ju zaglađuje [48, 50].

Elektrokemijsko poliranje je postupak pri kojem, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog topline oslobođene trenjem. Postupak je sličan elektrokemijskom nagrivanju, osim što se sam postupak provodi duže vrijeme. Metalni dijelovi koje treba elektropolirati spojeni se kao anode u elektrolitu određenog sastava i koncentracije. Najčešće se upotrebljava smjesa H_3PO_4 i $HClO_4$ uz dodatak H_2SO_4 . Za katode upotrebljavaju se grafit ili olovo [50].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je komparativno ispitivanje utjecaja pojedinih stanja površina na otpornost jamičastoj koroziji. Korozijska ispitivanja provedena su na niskougličnom austenitnom Cr-Ni čeliku AISI 304L, koji zbog svojih svojstava ima široku primjenu kod izrade raznih zavarenih konstrukcija. Za razliku od ostalih čelika iz serije 304 sadrži manju količinu ugljika (0,03%), što pri zavarivanju znači i manju količinu izlučenih kromovih karbida, a u konačnici, čvršći i kvalitetniji zavar.

Ispitivanja su provedena s ciljem izučavanja utjecaja stanja površine materijala nakon provedbe pojedinih postupaka površinske obrade na njihovu korozijsku postojanost. Dodatni cilj provedenih korozijskih ispitivanja bio je i proučavanje vremena potrebnog da bi na površini tretiranih ispitnih uzoraka nastao pasivni film.

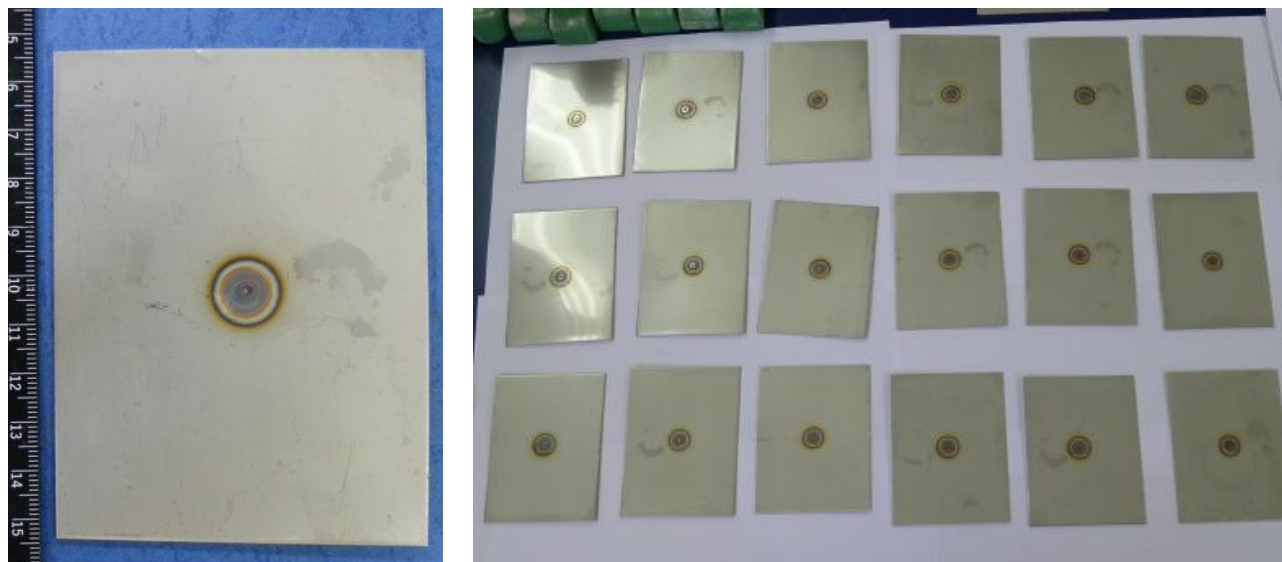
5.1. Priprema ispitnih uzoraka

Uzorci su izrezani iz trakastog lima debljine 2 mm, a postupak rezanja proveden je u tvrtci Sinitech. Na taj su način izrezani ispitni uzorci dimenzija 100×75×2 mm. Slikom 23. prikazan je postupak izrezivanja uzorka.



Slika 23. Izrezivanje uzoraka, pogon tvrtke Sinitech

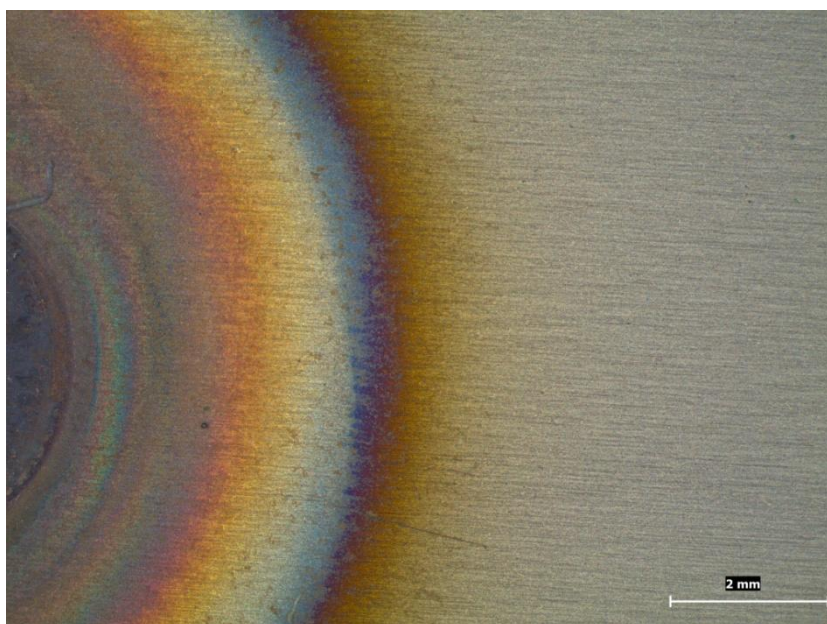
Na ispitnim uzorcima je nakon odmašćivanja provedeno točkasto progrijavanje TIG postupkom zavarivanja koje je izvedeno u Laboratoriju za zavarivanje FSB-a. Slikom 24. prikazani su ispitni uzorci s vidljivim karakterističnim obojenjima nastalim uslijed unosa topline, dok je slikom 25. dan detaljniji stereomikroskopski prikaz.



a) pojedinačni uzorak

b) skupni prikaz uzoraka

Slika 24. Uzorci nakon točkastog progrijavanja TIG postupkom zavarivanja, a prije provođenja postupaka naknadne obrade



Slika 25. Detaljniji stereomikroskopski prikaz obojenja nastalih uslijed unosa topline

5.2. Obrada površine

Kao što je već i prije navedeno, korozivna postojanost nehrđajućih čelika ovisi o stanju pasivnog filma. Što se tiče same pasivnosti nehrđajućih čelika, zavarivanje je vrlo nezahvalan postupak. Naime na području zavara dolazi do nastajanja raznih nehomogenosti površine, kao što su toplinska obojenja, naštrcavanje, itd. Upravo je radi toga potrebna naknadna obrada zavarenog spoja. Površina se može obraditi mehaničkim i kemijskim

postupcima navedenim u poglavlju 4. Površinskom obradom uklonjen je „stari“ pasivni film, te je potrebna ponovna uspostava pasivnog filma, koji se stvara spontano na zraku.

Stoga su na ispitnim uzorcima provedeni postupci kemijske i mehaničke obrade površine.

Uzorci su mehanički obrađeni s dvije metode:

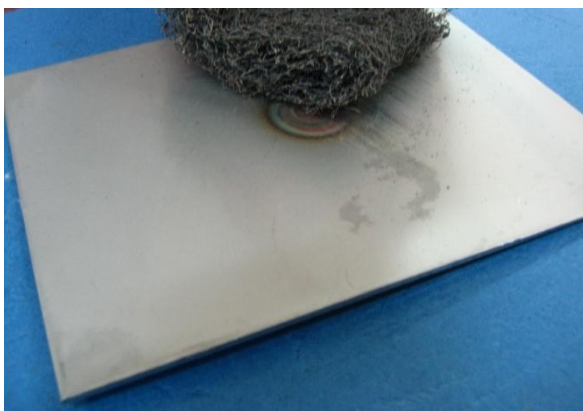
- spužvicom 3M Scotch-Brite 7446 (finija obrada),
- dok je druga bila brušenje 3M Roloc brusnim diskom 77F (grublja obrada).

Kemijska obrada površine također je provedena s dvije metode i to:

- lokalno s pastom Avesta Classic Pickling Paste 101,
- te kemijskim uranjanjem - obradom cijelog ispitnog uzorka u otopini Greinox B.

Slikom 26. prikazani su detalji snimljeni tijekom provođenja postupaka obrade, dok tablica 2. prikazuje stanja površine nakon provedenih obrada, kao i sam osnovni materijal te neobrađeni uzorak.

MEHANIČKA OBRADA



lokalna obrada brusnom krpicom

KEMIJSKA OBRADA



lokalna kemijska obrada pastom






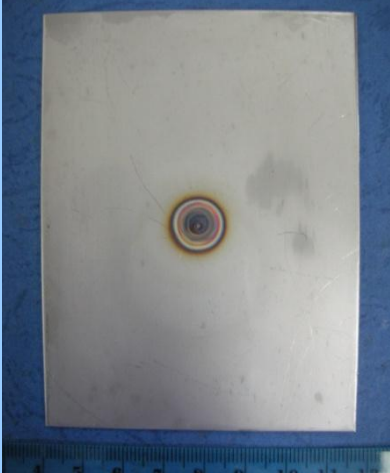

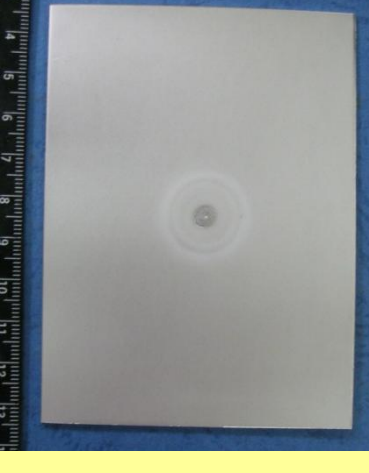
obrada cijelog uzorka brusnim diskom



obrada cijelog uzorka uranjanjem

Slika 26. Postupci obrade površine

Tablica 2. Prikaz karakterističnih stanja ispitnih uzoraka

OSNOVNI MATERIJAL	MEHANIČKI OBRADENO	KEMIJSKI OBRADENO
		
NEOBRADENO	3M Scotch-Brite 7446 brusna krpica	Avesta Classic Pickling Paste 101
		
neuklonjena toplinska obojenja	brusni disk	Greinox B

5.3. Korozijsko ispitivanje otpornosti na jamičastu koroziiju

S ciljem izučavanja utjecaja vremena potrebnog za spontanu pasivaciju nakon obrada tj. koliko je vremena potrebno za ponovnu uspostavu pasivnog filma, uzorci se nakon obrađivanja površine dulje ili kraće ostavljaju na zraku. Tako je dio ispitnih uzoraka uronjen u otopinu za korozijsko ispitivanje odmah nakon provedbe obrade, a dio ih je prije samog korozijskog ispitivanja ostavljen na zraku u trajanju od 20 sati.

Korozijska ispitivanja otpornosti na pojavu rupičaste korozije provedena su u 10%- tnoj otopinu željezo(III)-klorid-heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) prema normi ASTM G48-a. Na slici 27. prikazan je detalj provedbe ispitivanja, a sva korozijska ispitivanja provedena su u trajanju od 4 sata pri temperaturi od 20°C s ciljem utvrđivanja inicijalnih pojava oštećivanja.



Slika 27. Uzorci uronjeni u otopinu željezo(III)-klorid-heksahidrata – korozijsko ispitivanje otpornosti na jamičastu koroziju


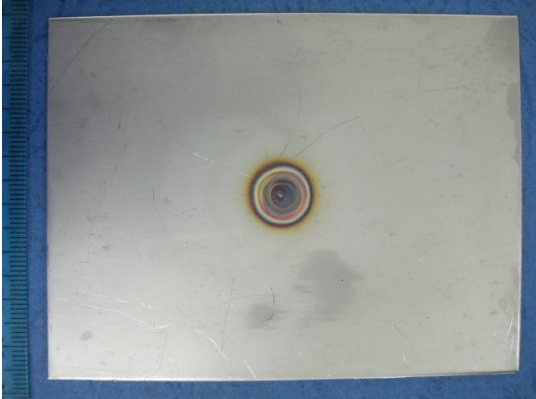

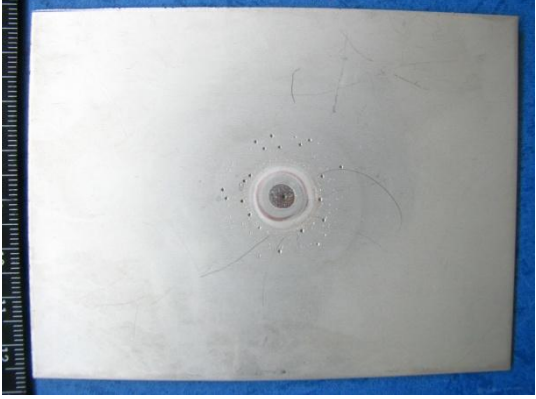

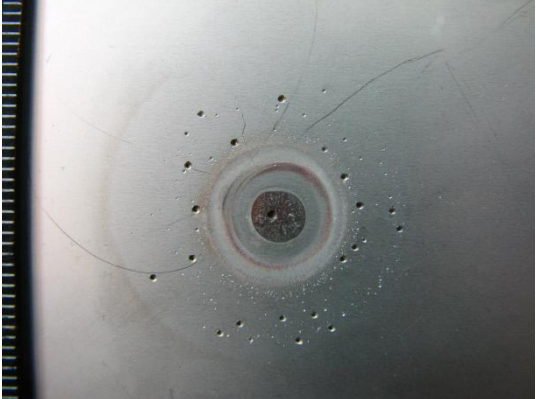
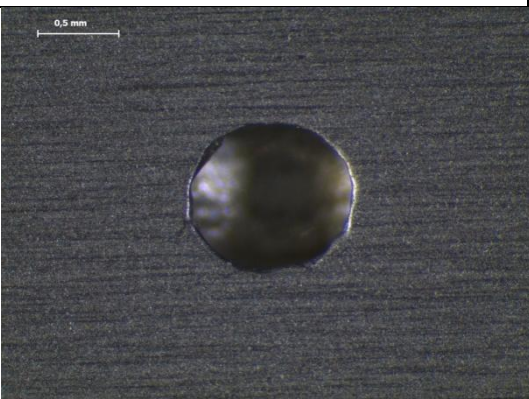
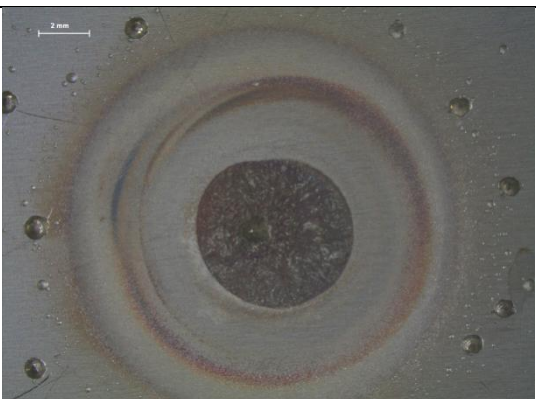
5.4. Rezultati provedenog korozijskog ispitivanja

Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su prema skupninama postupaka naknadne obrade:

Osnovni materijal i neobrađeni uzorak s toplinskim obojenjima

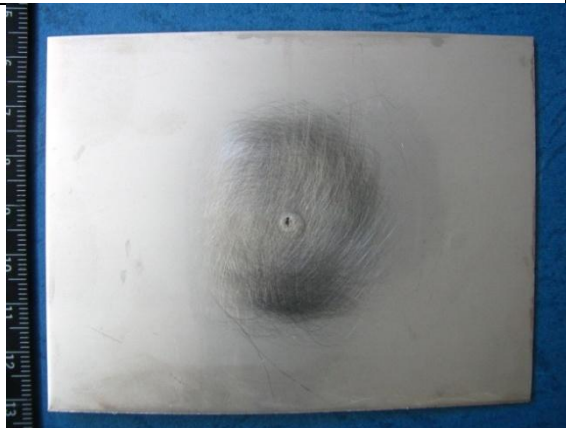

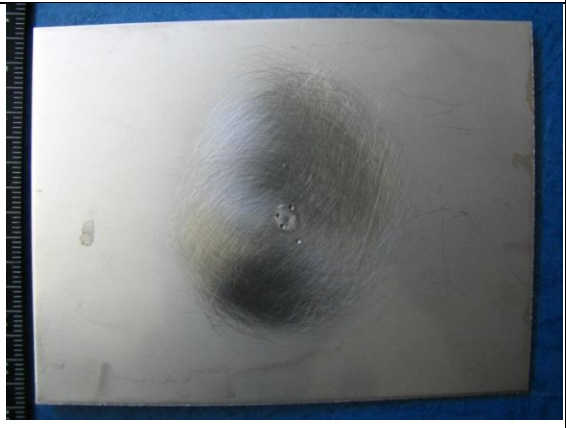

Tablicom 3. prikazani su ispitni uzorci osnovnog materijala i onog s prisutnim neuklonjenim toplinskim obojenjima prije i nakon provedbe korozijskog ispitivanja. Vidljivo je da su se na osnovnom materijalu jamice pojavile na području oštećenja površine nastalom prilikom rezanja uzoraka. Također vidljiva je i jedna jamica smještena oko sredine uzorka. Ostatak površine osnovnog materijala ima zadovoljavajuću otpornost prema jamičastoj koroziji. Na neobrađenom uzorku vidljiva su oštećenja nastala na području toplinskih obojenja. Jamice su različitih dimenzija i variraju od vrlo sitnih do velikih. Sitnije jamice su vrlo gusto poslagane i bliže su centru unosa topline, dok su veće jamice najzastupljenije na vanjskim područjima toplinskih obojenja.

Tablica 3. Prikaz stanja površine osnovnog materijala i neobrađenog uzorka nakon korozijskog ispitivanja

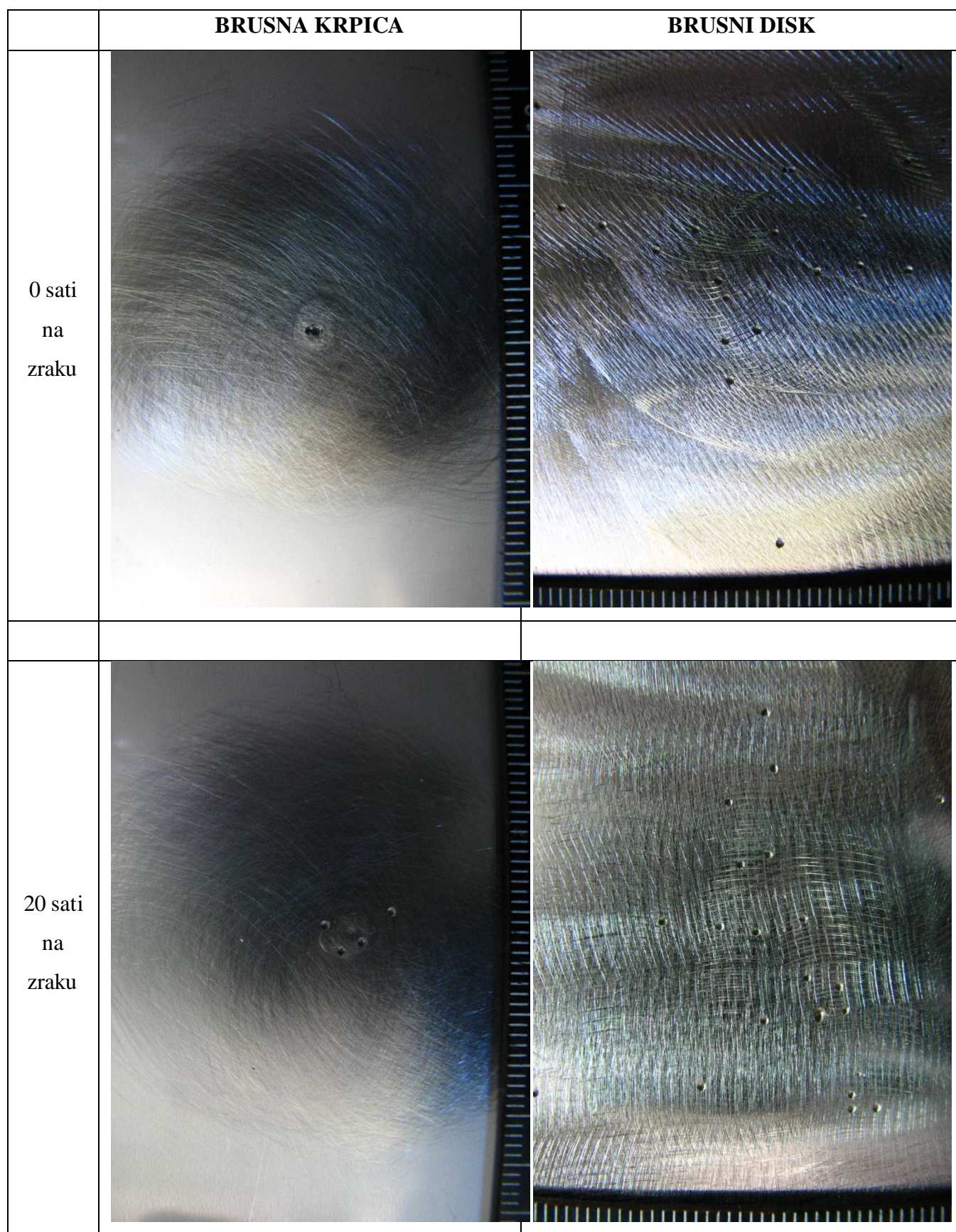
	OSNOVNI MATERIJAL	NEOBRAĐENI UZORAK
prije ispitivanja		
nakon ispitivanja		
detaljnije snimke nakon ispitivanja		
stereomikroskopske snimke		

Mehanička obrada

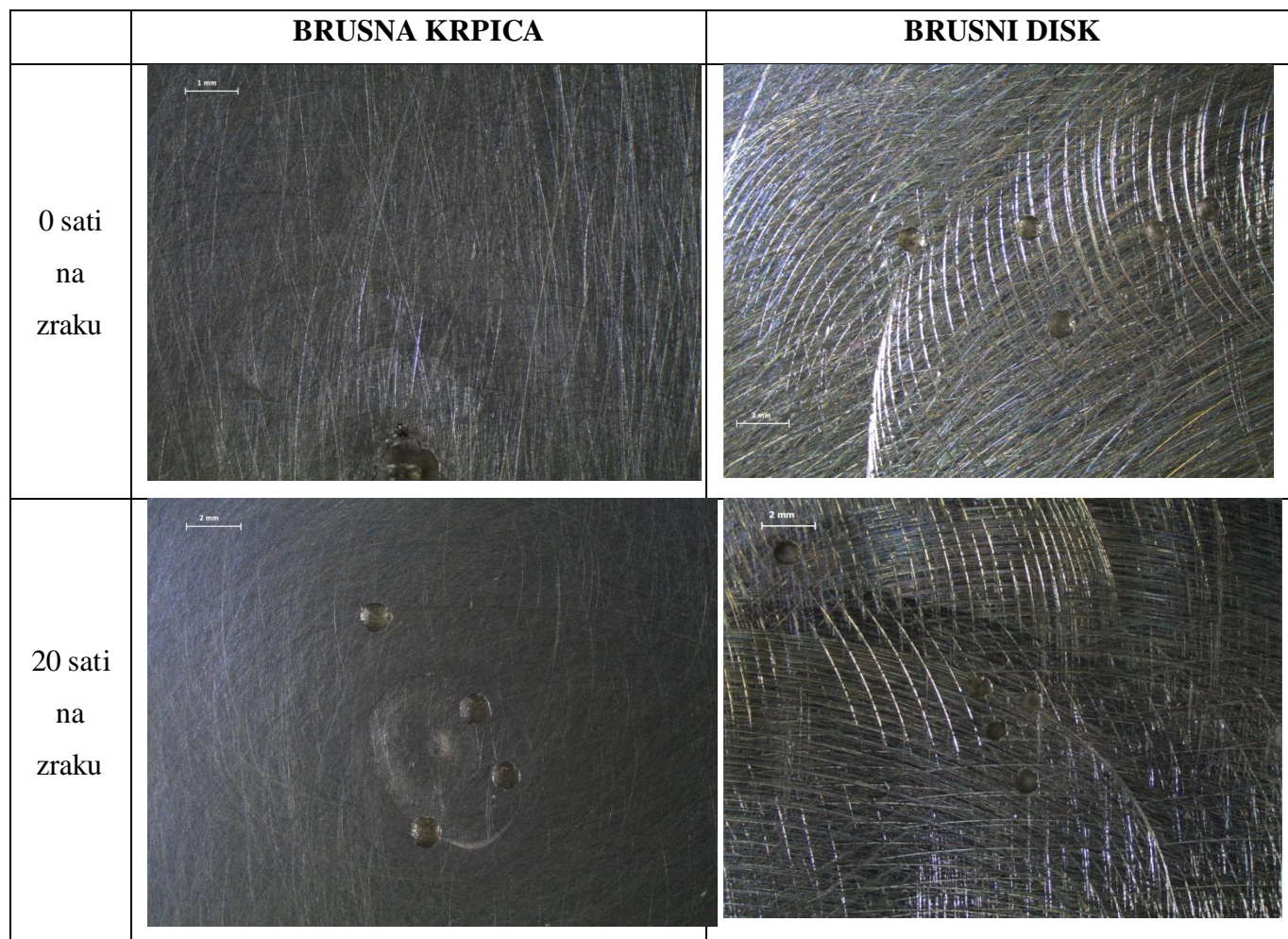
Na slici 28. prikazani su ispitni uzorci na kojima su provedeni postupci mehaničke obrade površine nakon korozijskog ispitivanja. Mehanička obrada brusnom krpicom, koja predstavlja finiju obradu površine, dala je i bolje rezultate od grubljeg brušenja diskom, tj. intenzitet oštećenja na ispitnim uzorcima obrađenih brusnom krpicom u oba slučaja bio je značajno manji. Ispitni uzorak obrađen krpicom, koji je odmah nakon površinske obrade podvrgnut korozijskom ispitivanju dao je najbolje rezultate. Na tom ispitnom uzorku nastala je jamica samo na području progrijavanja. Kod uzorka obrađenog krpicom, a podvrgnutom korozijskom ispitivanju nakon 20 h na zraku, jamice su nastale na području gdje su bila toplinska obojenja. Na uzorcima koji su obrađeni mehaničkom obradom brušenjem korozija se u oba slučaja javlja po cijeloj površini i to sa najvećom koncentracijom na područjima lošije obrade. Pritom, intenzitet oštećivanja je podjednak za oba vremena spontane pasivacije na zraku. Detaljniji prikaz mehanički obrađenih uzoraka, kao i stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja po završetku korozijskog ispitivanja prikazan je slikama 29, 30, 31 i 32.

	BRUSNA KRPICA	BRUSNI DISK
0 sati na zraku		
20 sati na zraku		

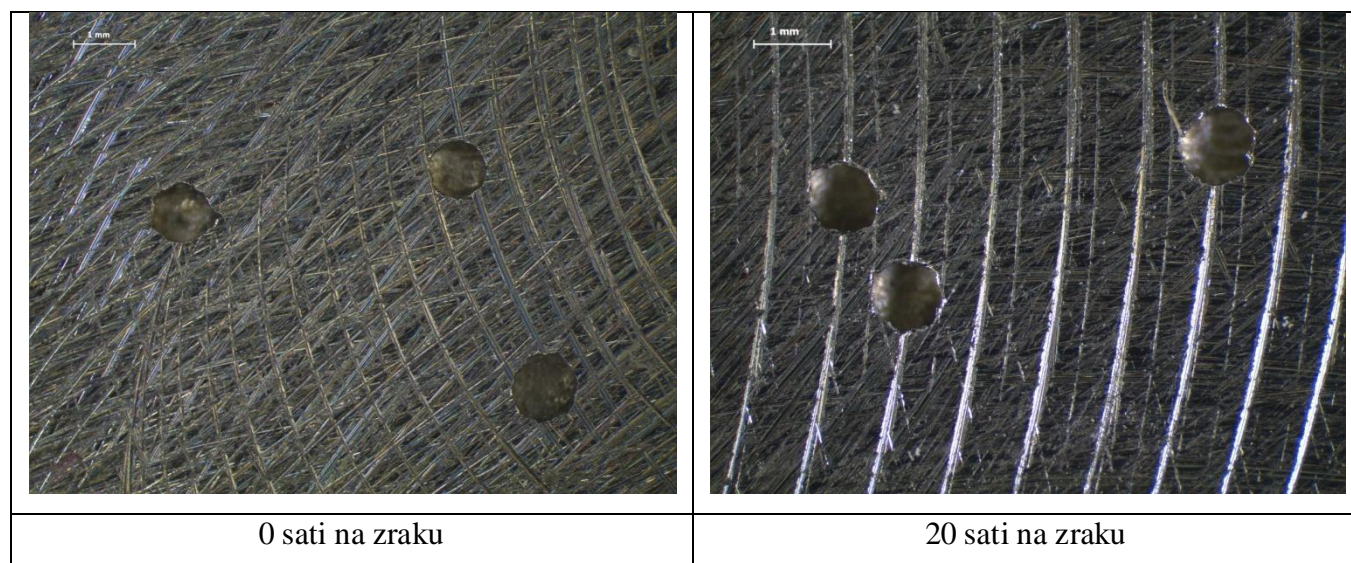
Slika 28. Prikaz mehanički obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja



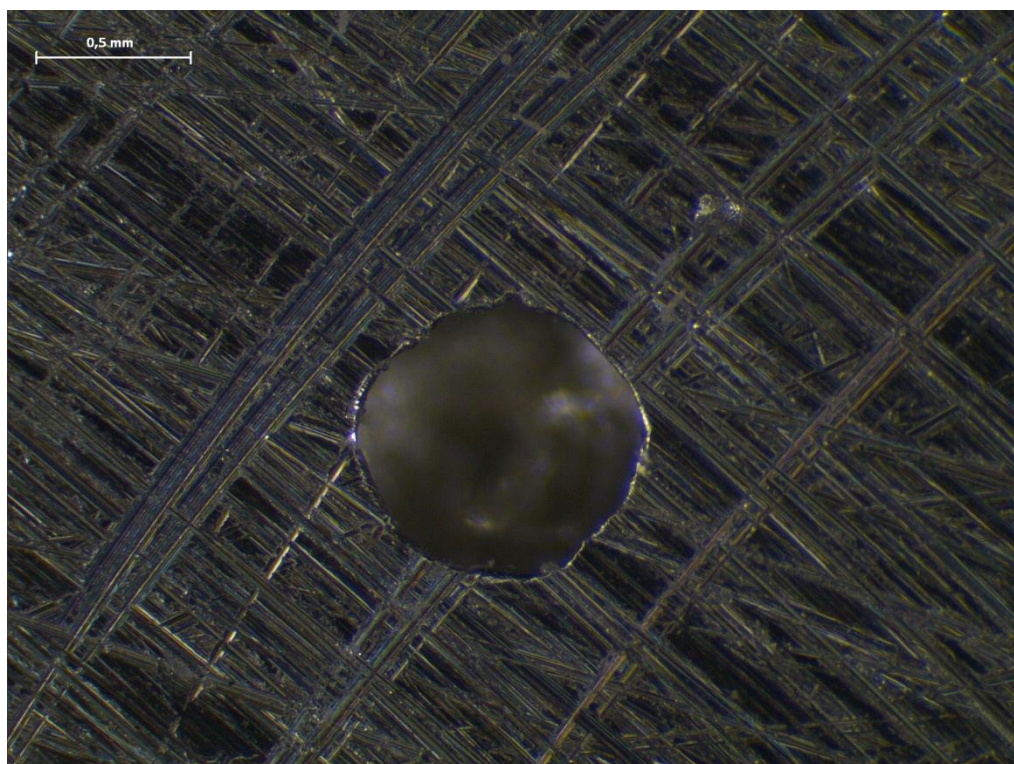
Slika 29. Detaljniji prikaz mehanički obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja



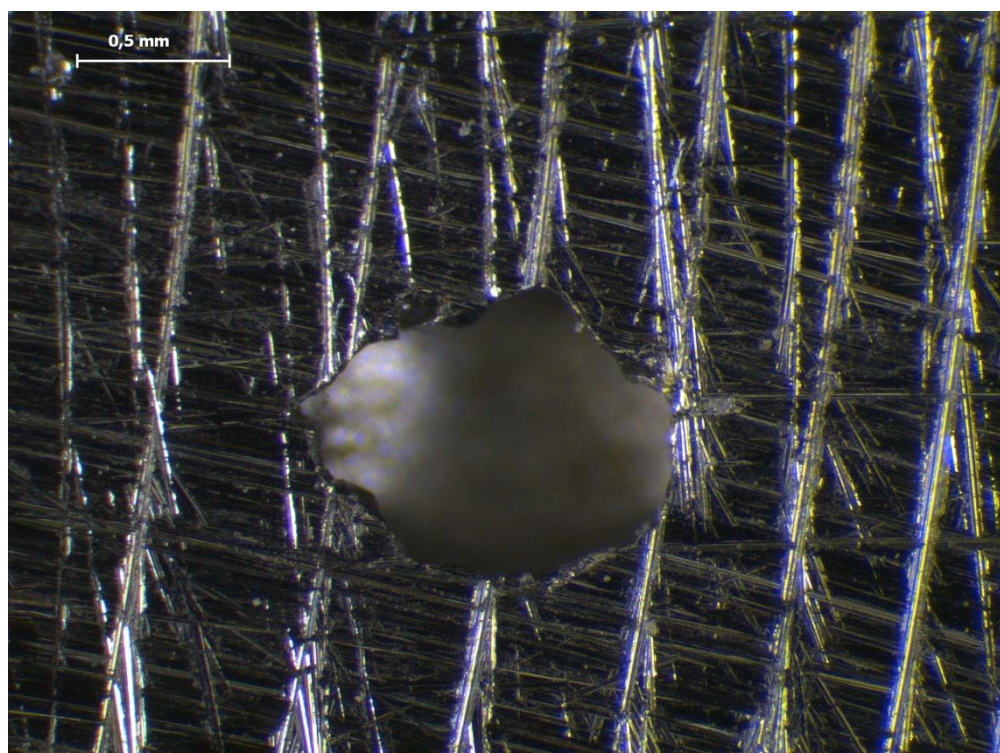
Slika 30. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja nakon korozijskog ispitivanja.



Slika 31. Detaljnije stereomikroskopske snimke ispitnih uzoraka obrađenih grubljim brusnim diskom. Vidljiv je podjednak intenzitet oštećivanja, a sama oštećenja nastaju na mjestima brazdi izazvanih obradom.



MEHANIČKA OBRADA BRUSNIM DISKOM (0 SATI NA ZRAKU)



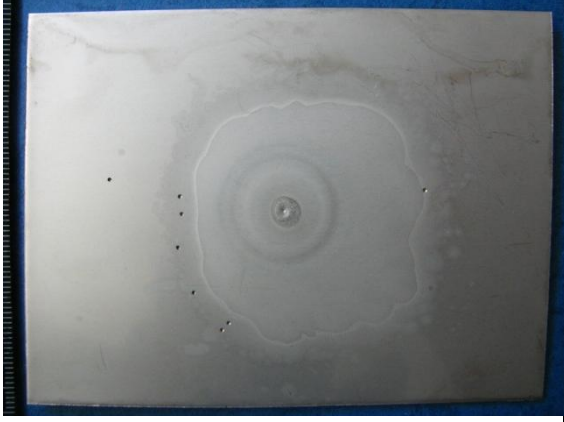
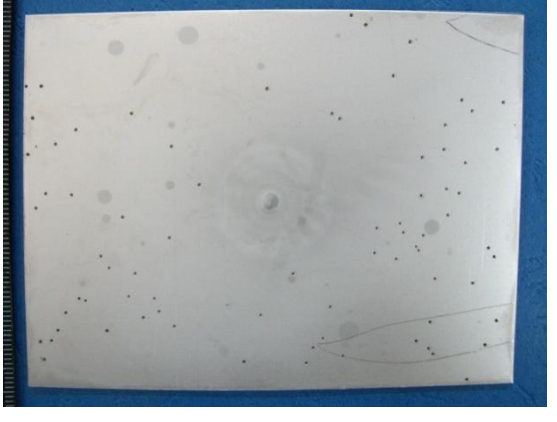


MEHANIČKA OBRADA BRUSNIM DISKOM (20 SATI NA ZRAKU)

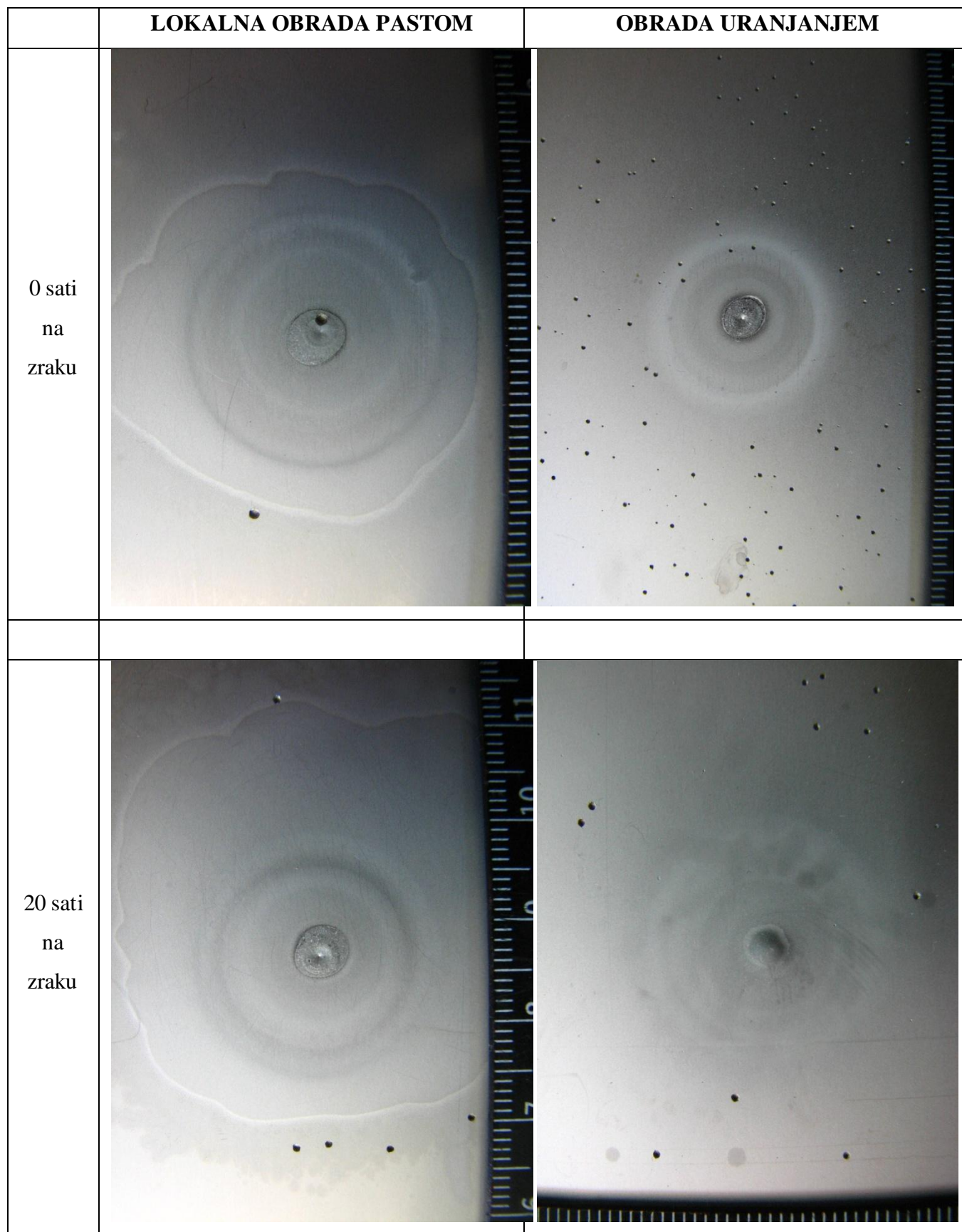
Slika 32. Stereomikroskopski prikaz jamica kod mehanički obrađenih uzoraka

Kemijska obrada

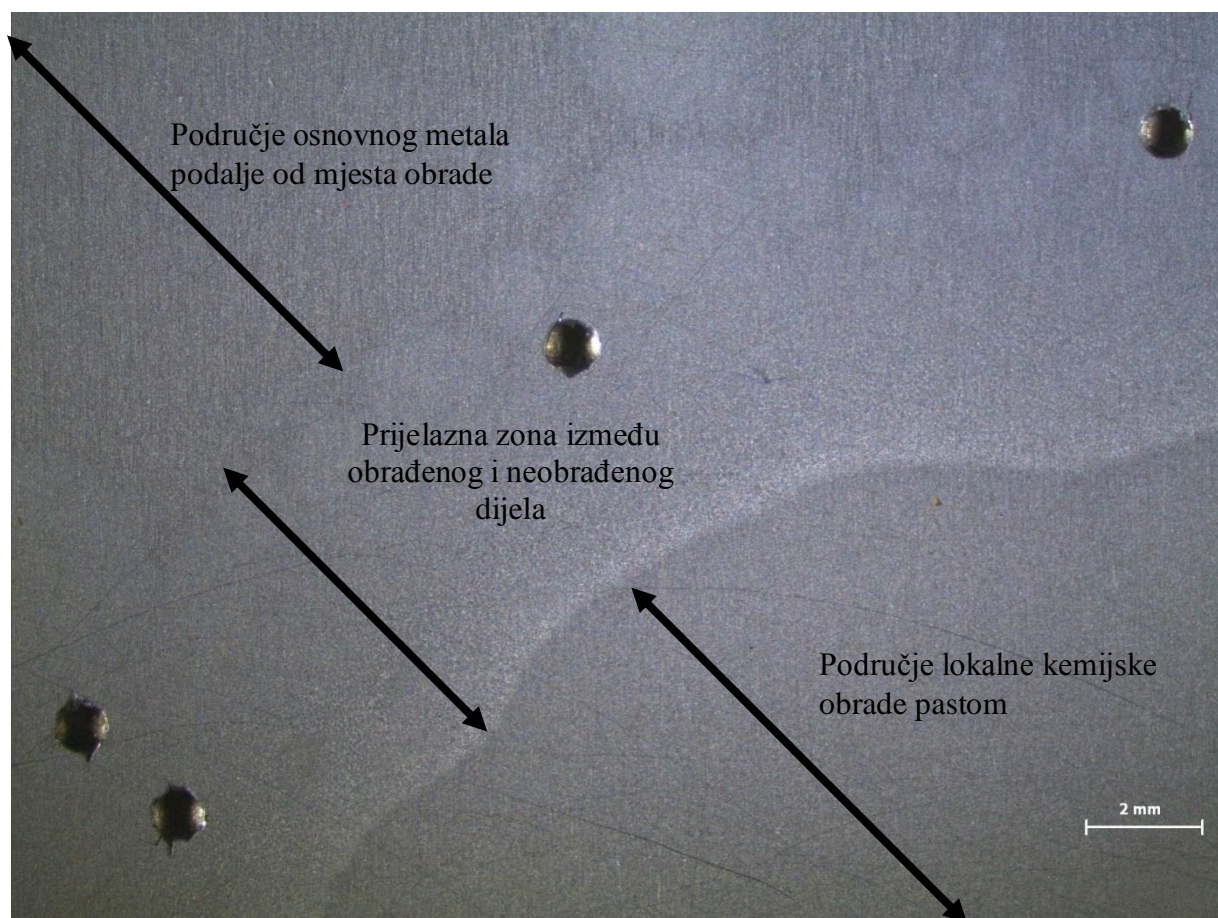
Slikom 33. prikazani su kemijski obrađeni uzorci nakon korozijskog ispitivanja. Uzorci lokalno kemijski obrađivani pastom daju bolje rezultate u odnosu na kemijsko uranjanje u oba slučaja. Na uzorku obrađenom pastom koji je nakon kemijske obrade odmah korozijski ispitan jamice se javljaju na području točke progrijavanja, na rubu nanosa paste, te na području gdje je bilo utjecaja isparavanja paste – tj. u prijelaznoj zoni između područja obrade i dijela neobrađenog osnovnog metala. Kod uzorka koji je ostavljen na zraku 20 h, a zatim korozijski ispitan, jamice su se javile na istim područjima kao i na prethodnom, samo u većim koncentracijama na području ruba nanosa paste. Na uzorcima koji su bili kemijski obrađeni uranjanjem, korozijska oštećenja javljaju se po cijeloj površini u oba slučaja. Na uzorku koji je korozijski ispitan odmah nakon kemijske obrade intenzitet oštećivanja je značajno veći, a same jamice su manje ali gušće raspoređene po površini, dok je na uzorku koji je bio pasiviran 20 h na zraku intenzitet oštećenja manji, a jamice su iako nešto veće rjeđe raspoređene po površini. Detaljniji prikaz kemijski obrađenih uzoraka, kao i stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja prikazan je slikama 34 do 37.

	LOKALNA OBRADA PASTOM	OBRADA URANJANJEM
0 sati na zraku		
20 sati na zraku		

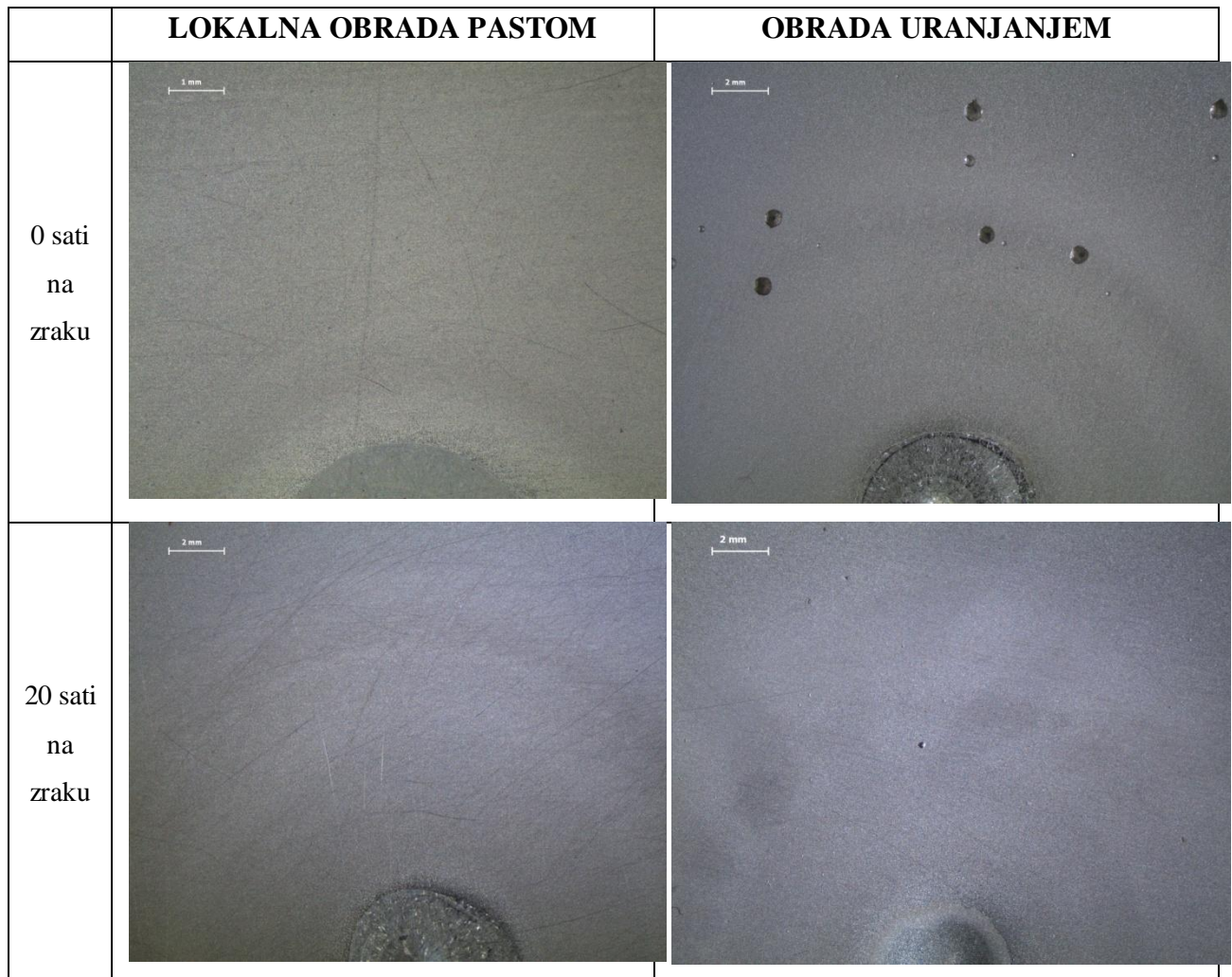
Slika 33. Prikaz kemijski obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja



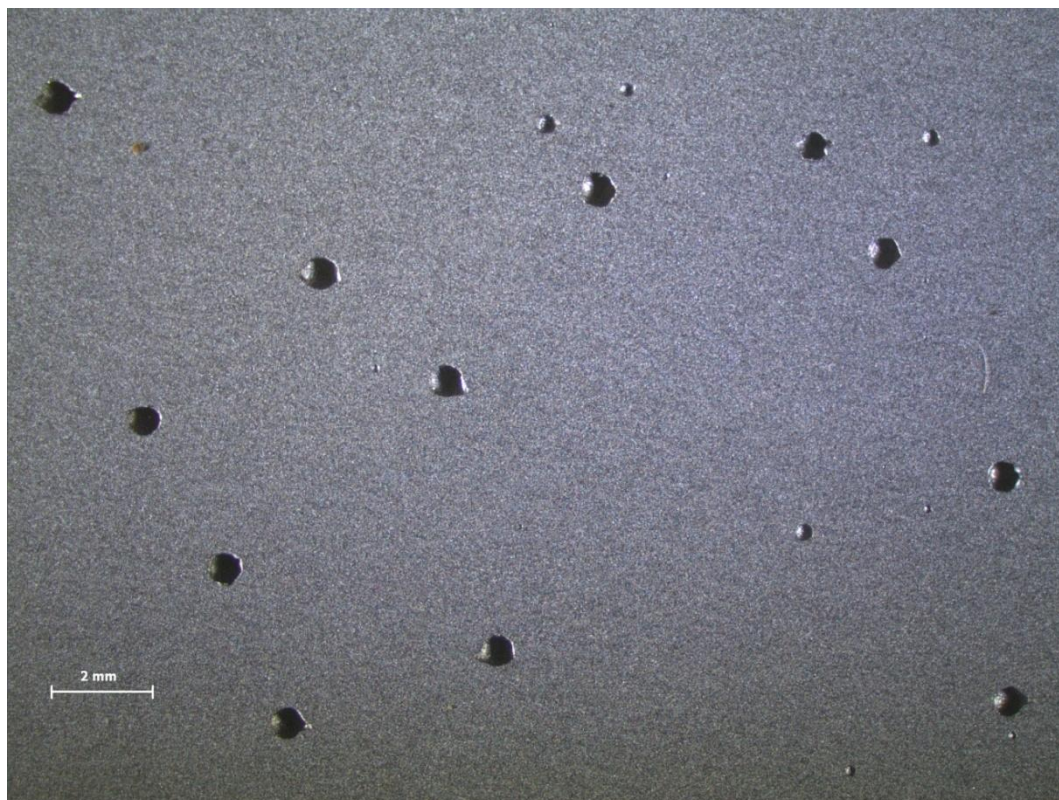
Slika 34. Detaljniji prikaz kemijski obrađenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja



Slika 35. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja uzorka obradenih kemijskom obradom pastom nakon korozivskog ispitivanja (gornja slika – 0 sati, donja slika – 20 sati).



Slika 36. Detaljniji stereomikroskopski prikaz područja s uklonjenim toplinskim obojenjima. Vidljivo je da se obradom obnavlja pasivnost, ali i da, što je posebno vidljivo kod uzorka obrađenog uranjanjem, pasivni film nastaje dugotrajnijim izlaganjem zraku.



KEMIJSKA OBRADA URANJANJEM (0 SATI NA ZRAKU)



KEMIJSKA OBRADA URANJANJEM (20 SATI NA ZRAKU)

Slika 37. Stereomikroskopske snimke karakterističnih detalja uzoraka obradenih kemijskom obradom uranjanja nakon korozivnog ispitivanja.

5.5. Analiza rezultata

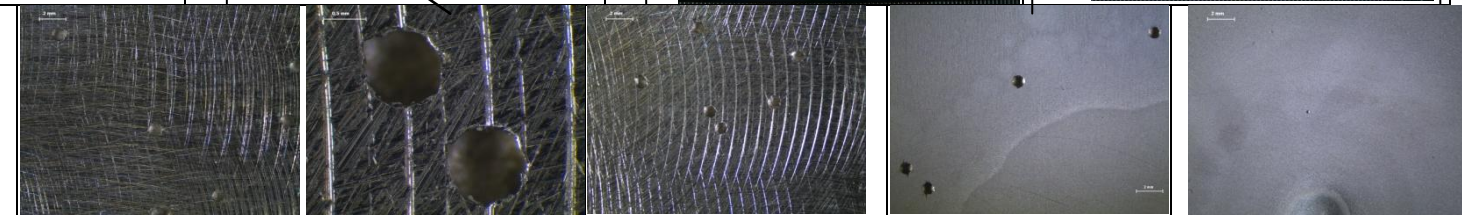
Skupni prikaz svih rezultata provedenog korozijskog ispitivanja prikazan je na slici 38. Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da:

- najveću korozijsku otpornost ima uzorak osnovnog metala,
- neuklonjena toplinska obojenja koja nastaju unosom topline značajno narušavaju korozijsku otpornost i do korozijskog razaranja dolazi dominantno u tom području, pri čemu se kao posebno osjetljive zone mogu identificirati lokaliteti obojenja najudaljeniji od centra unosa topline,
- naknadna obrada površine – uklanjanje toplinskih obojenja mehaničkim i kemijskim postupcima u velikoj mjeri obnavlja korozijsku postojanost,
- veću otpornost pri mehaničkoj obradi pokazuju finije obrađene površine – grublja obrada stvara brojne ogrebotine u kojima se iniciraju korozijske jamice,
- veću otpornost pri kemijskoj obradi pokazali su uzorci koji su lokalno obrađeni pastom kod kojih je mali broj oštećenja nastao samo u području prijelazne zone između obrađenih i neobrađenih dijelova površina,

Također, provedena ispitivanja ukazuju da i vrijeme trajanja spontane pasivacije na zraku nakon provedbi navedenih tehnologija obrade ima utjecaj na intenzitet pojave korozijskih procesa što je najzornije vidljivo kod uzoraka koji su u cijelosti kemijski obrađeni metodom uranjanja.

	OSNOVNI MATERIJAL	NEOBRAĐENI UZORAK		MEHANIČKI OBRADENO - KRPICA	MEHANIČKI OBRADENO- BRUŠENJE	KEMIJSKI OBRADENO - PASTA	KEMIJSKI OBRADENO - URANJANJE
PRIJE KOROZIJSKOG ISPITIVANJA			NAKON OBRABE				
NAKON KOROZIJSKOG ISPITIVANJA			NAKON 0 SATI NA ZRAKU I KOROZIJSKOG ISPITIVANJA				
			NAKON 20 SATI NA ZRAKU I KOROZIJSKOG ISPITIVANJA				

SLIKA 38. Skupni prikaz rezultata provedenog korozijskog ispitivanja



6. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici čine jednu od najvažnijih skupina korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. U radu su prikazane osnovne značajke i svojstva tih čelika, opisane su pojedine vrste nehrđajućih čelika i njihova područja primjene. Kao najvažnije svojstvo nehrđajućih čelika valja istaknuti otpornost na korozijsko djelovanje. Usporene korozijskog djelovanja Cr-Ni čelika temelji se na efektu pasivacije. Visoka se korozijska otpornost povezuje sa spontanom stvaranjem pasivnog filma - tankog i gustog zaštitnog sloja kromovih oksida koji štiti nehrđajući čelik od korozije. Stupanj pasivizacije ovisi o udjelu kroma, ugljika, ali i o vrsti agresivnog medija.

Tijekom postupaka zavarivanja, rezanja, ali i npr. nepravilnog rukovanja, može doći do oštećenja pasivnog filma, a time i do narušavanja korozijske postojanosti. Kako bi se ponovno uspostavio pasivni sloj provodi se naknadna obrada površine. Ovisno o vrsti čelika, kao i njegovim eksploatacijskim uvjetima i zahtjevima, odabire se najpovoljnija vrsta naknadne obrade površine, koja može biti mehanička, kemijska i elektrokemijska.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja uzoraka načinjenog od niskougličnog čelika AISI 304L na korozijsku postojanost prema jamičastoj koroziji u trajanju od 4 sata, prema normi ASTM G48-a. Na uzorcima su TIG postupkom zavarivanja načinjena toplinska obojenja, a zatim bili podvrgnuti postupcima naknadne obrade površine i to mehanički: lokalno brusnom krpicom i obradom cijele površine brusnim diskom, te kemijski: lokalnom obradom pastom, i kemijski uranjanjem cijele površine. Kako bi se istražilo vrijeme koje je potrebno za spontano stvaranje pasivnog filma, uzorci su nakon obrade površine dulje ili kraće ostavljani na zraku. Rezultati provedenog ispitivanja potvrdili su važnost stanja površine i nepovoljan utjecaj unosa topline postupcima zavarivanja.

Najvišu otpornost ima osnovni materijal, tj. uzorak na kojem nisu napravljena nikakva obojenja, koji gotovo da uopće nije korodirao, dok su na neobrađenom uzorku, čiji je pasivni film u potpunosti narušen toplinskim obojenjima, nastala intenzivna korozijska oštećenja upravo u tom području. Kod mehaničke obrade površine bolje rezultate na korozijsku otpornost pokazuju uzorci koji su obrađeni brusnom krpicom, tj. finijom obradom površine, dok kod kemijske obrade površine veću otpornost na jamičastu koroziju pokazuju uzorci lokalno obrađeni pastom. Značaj vremena spontane pasivacije materijala na zraku najviše je došao do izražaja kod uzoraka koji su kemijski obrađeni uranjanjem cijele površine, gdje je uzorak koji je bio na zraku 20 sati prije korozijskog ispitivanja znatno manje oštećen od onoga koji je odmah nakon kemijske obrade podvrgnut korozijskom ispitivanju.

PRILOZI

I. CD-R disc

LITERATURA

- [1] Gojić, Mirko: Metalurgija čelika, Sisak, 2005.
- [2] http://blog.aia.org/favorites/2007/02/99_walt_disney_concert_hall_20.html
- [3] <http://www.shutterstock.com/pic-10813225/stock-photo-stainless-steel-building-architecture-putrajaya-malaysia.html>
- [4] <http://www.axiumprocess.com/images/Stainless-Steel-Fabrication-at-its-bestL.jpg>
- [5] http://www.hycontrol.com/pneumatic_hydraulic/products/solenoid-valves-offshore.php
- [6] <http://www.aquatecengineering.com/imagegall/index.php?level=picture&id=244>
- [7] <http://www.roogio.com/wheelsandmore-tweaking-program-for-aston-martin-vantage-v8/wheelsandmore-aston-martin-vantage-v8-hand-made-stainless-steel-exhaust-system-with-remote-control-valves/>
- [8] <http://pharmaceuticals.indiabizclub.com/products/catalog/327736~general+stainless+steel+instruments+%28surgical%29+-+orbtorator~new+delhi>
- [9] <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html#Duplex>
- [10] <http://forum.woodenboat.com/showthread.php?106878-Stainless-Fastenings-Below-Waterline/page2>
- [11] ASM Handbook; Volume 6., Welding, brazing and soldering, 1993.
- [12] Filetin, Tomislav; Kovačićek, Franjo; Indof, Janez: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2002.
- [13] Roberge, R. Pierre: Handbook of Corrosion Engineering, 2000.
- [14] <http://pwatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/micrographs/microstructures/more-metals/steel/steel-micrographs/stainless-steel/equiaxed.html>
- [15] Esih, Ivan; Dugi, Zvonimir: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [16] Brkić, S.: Priručnik: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Zagreb, 2007.
- [17] <http://www.bishopmuseum.org/exhibits/tech/castle/castlephotos.html>
- [18] <http://vanguard.sobox.com.au/lifestyle/stainless-for-2011>
- [19] http://www.tradekorea.com/product-detail/P00051186/Ferritic_Stainless_Steel.html
- [20] Sedriks, A. John: Corrosion of Stainless steels; Second edition, 1996.
- [21] http://rcsouth.com/media/malaysia_media/thumb_pics/patronas2_big.jpg
- [22] <http://www.destination360.com/asia/malaysia/petronas-towers>
- [23] http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html

- [24] <http://pwtatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/micrographs/microstructures/more-metals/steel/steel-micrographs/stainless-steel/duplex.html>
- [25] <http://www.outokumpu.com/About-us/Business-news/News/Latest/Celtic-Gateway-a-new-Duplex-bridge/>
- [26] <http://www.shutterstock.com/pic-9347959/stock-photo-oil-gas-and-industry-duplex-silver-toning-concept.html>
- [27] http://en.se-shipbldg.com/products_detail/&productId=b1b9cad2-bfc6-42eb-913a-0038ab6da8d9&comp_stats=comp-FrontProducts_list01-1269429967304.html
- [28] Martinez S.: Elektrokemijska korozija matreijala: Pasivnost metala dostupno na: <http://www.corrosion-project.info/predavanja/TKZ/MATERIJALI.PDF>
- [29] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=3>
- [30] <http://www.corrosion-project.info/predavanja/EKM/Predavanje072006.pdf>
- [31] http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm
- [32] http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=pitting_corrosion&cache=cache&media=pitting_corrosion.png
<http://www.corrosion-project.info/predavanja/TKZ/MATERIJALI.PDF>
- [33] Juraga, Ivan; Šimunović, Vinko; Parat, Vjenceslav; Stojanović, Ivan: 3. Međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje, 50. godina zavarivačke tradicije za budućnost, Slavonski Brod, 2005.
- [34] Dillon, C.P.: Corrosion Resistance of Stainless Steels, 1995.
- [35] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=5>
- [36] http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_image/caverneuse_1_zoom.jpg
- [37] Arhiva Katedre za zaštitu materijala
- [38] http://www.510bxg.com/bxgzs/bz/2007-2-3/Stainless_steel.html
- [39] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=4>
- [40] <http://www.thefabricator.com/article/metalsmaterials/combating-plate-corrosion>
- [41] Seferijan, D.: Metalurgija zavarivanja, Beograd, 1969.
- [42] Juraga, Ivan; Šimunović, Vinko; Stojanović, Ivan: Zavarivanje Cr- Ni čelika, korozivna postojanost, rukovanje, 4. Seminar, Pula, 2007.
- [43] Juraga, Ivan, Živčić Milan, Gracin, Marin: Reparturno zavarivanje, Zagreb, 1994.
- [44] Stainless Steel World: Annual procurement report, 2007.
- [45] Casti Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, 2000; Tillack, J. Donald: Weld fabrication on Nickel – containing materials, 353-398
- [46] Kudumović, Džafer: Zavarivanje i termička obrada, Fakultet elektrotehnike i mašinstva Tuzla, 1997.

-
- [47] Corrosion Atlas, Third expanded and revised edition, 1997.
- [48] Tuthill, H. Arthur; Avery, E. Richard: Specifying stainless steel surface treatment, Nickel Development Institute, 1992.
- [49]<http://www.thefabricator.com/article/finishing/industrial-hand-held-grinding-and-surface-finishing---a-primer-on-brush-and-mirror-finishing>
- [50] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [51] OUTOKUMPU: Corrosion Handbook, Ninth edition, 2004.