Utjecaj postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) na korozijsku otpornost dupleks čelika

Ćurić, Tin

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:235:247302

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Tin Ćurić

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

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

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću, asistentima Ivanu Juriću, mag. ing. mech. te Marinu Kurteli mag.ing.aeroing na pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, Laboratorija za zavarivanje te Laboratorija za materijalografiju na pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Također, zahvaljujem svim kolegama, prijateljima i obitelji koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom studija.

Tin Ćurić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **TIN ĆURIĆ** Mat. br.: 0035192595

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) na korozijsku otpornost dupleks čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of wire and arc additive manufacturing (WAAM) on corrosion resistance of duplex steel**

Opis zadatka:

Visokolegirani austenitno - feritni (dupleks) čelici posebna su skupina nehrđajućih čelika vrlo visokih svojstava korozijske otpornosti i stoga se koriste za izradu različitih zahtjevnih konstrukcija i postrojenja. Korozijska otpornost ovih čelika, kao i ostalih vrsta nehrđajućih čelika, usko je povezana s fenomenom pasivnosti, ali je i dodatno uvjetovana postizanjem odgovarajućeg udjela pojedinih strukturnih faza prilikom zavarivanja te izbjegavanja štetnih intermetalnih precipitata. Iako su ovi problemi u velikoj mjeri riješeni kada je u pitanju zavarivanje dupleks čelika, nedovoljno su istraženi u području primjene postupaka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM).

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati podjelu i svojstva nehrđajućih čelika. Detaljno izučiti njihovu korozijsku postojanost i lokalne korozijske pojave te se posebno osvrnuti na austenitno - feritne (dupleks) čelike i njihove posebnosti kada su u pitanju svojstva korozijske otpornosti i utjecaj tehnologije zavarivanja. Izučiti postupke aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) te mogućnosti primjene.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijska korozijska ispitivanja dupleks čelika dobivenoga WAAM postupkom, analizirati rezultate te izvesti zaključke.

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

Zadatak zadan:
27. rujna 2018.

Rok predaje rada:
29. studenog 2018.

Predviđeni datum obrane:
05. prosinca 2018.
06. prosinca 2018.
07. prosinca 2018.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA VI
POPIS OZNAKA VII
SAŽETAK VIII
SUMMARY IX
1. UVOD 1
1.1. Definicija i povijest nehrđajućih čelika 1
1.2. Vrste nehrđajućih čelika 2
1.3. Dupleks nehrđajući čelici 8
1.3.1. Mikrostruktura dupleks nehrđajućih čelika 10
1.3.2. Utjecaj legirnih elemenata 11
1.3.3. Mehanička svojstva dupleks nehrđajućih čelika 14
1.3.4. Korozijska postojanost dupleks nehrđajućih čelika 15
2. TEHNOLOGIJA ZAVARIVANJA DUPLEKS NEHRĐAJUĆIH ČELIKA 22
2.1. Postupci zavarivanja 22
2.2. Zavarljivost 27
2.2.1. Zavarljivost dupleks nehrđajućih čelika 29
2.2.2. Metalurgija zavarenih spojeva dupleks nehrđajućih čelika 31
3. ADITIVNA PROIZVODNJA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM – WAAM 33
3.1. Aditivna proizvodnja 33
3.2. Osnovne značajke WAAM postupka 34
3.3. WAAM postupak i dupleks nehrđajućih čelici 39
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST ZAVARENIH SPOJEVA DUPLEKS NEHRĐAJUĆIH ČELIKA 41
4.1. Korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika 41
4.2. Korozijska postojanost zavarenih spojeva dupleks nehrđajućih čelika 42
4.2.1. Rupičasta korozija 44
4.2.2. Interkristalna korozija 45
4.2.3. Napetosna korozija 46
4.2.4. Toplinski oksidi uz zavareni spoj 46
4.3. Naknadne obrade dupleks nehrđajućih čelika 48
4.3.1. Obrada površine zavara nehrđajućih čelika 48
4.3.2. Pasivacija površine nehrđajućih čelika 49
5. EKSPERIMENTALNI RAD 51
5.1. Izrada i priprema uzorka 51
5.1.1. Podloga i dodatni materijal 52
5.1.2. Izrada uzorka zida WAAM postupkom 53
5.1.3. Priprema uzoraka za provedbu ispitivanja 57

5.2. Analiza kemijskog sastava 62
5.3. Analiza makrostrukture 64
5.4. Analiza mikrostrukture 65
5.5. Korozijska ispitivanja 68
5.5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja osnovnog materijala 68
5.5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 72
5.5.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora (R_p) 73
5.5.1.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija 74
5.5.1.4. Ciklička polarizacija 76
5.5.2. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju 78
6. ZAKLJUČAK 88
LITERATURA 90

POPIS SLIKA

Slika 1. Povezanost različitih vrsta nehrđajućih čelika u ovisnosti udjela kroma i nikla [4]. 2
Slika 2. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [5]. 3
Slika 3. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [6]. 4
Slika 4. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [7]. 6
Slika 5. Izotermni precipitacijski dijagram za 2205 dupleks nehrđajući čelik, žareno pri 1050 °C [8]. 9
Slika 6. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [5]. 10
Slika 7. Schaefflerov strukturni dijagram [3]. 11
Slika 8. Utjecaj hladne deformacije na mehanička svojstva dupleks čelika 2205 [8]. 15
Slika 9. Usporedba opće i rupičaste korozije nehrđajućeg čelika [1]. 18
Slika 10. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [13]. 19
Slika 11. Prikaz napetosne korozije na izmjenjivaču topline korištenom u prehrambenoj industriji [1]. 20
Slika 12. Prikaz korozije u procjepu [1]. 21
Slika 13. Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [18]. 23
Slika 14. Prikaz osnovne opreme za MIG zavarivanje [19]. 25
Slika 15. Shematski prikaz TIG postupka zavarivanja [18]. 26
Slika 16. Područja utjecaja topline u metalu nastala uslijed zavarivanja [20]. 28
Slika 17. Makrostruktura zavarenog spoja 2205 dupleks čelika s povećanjem 20× [10]. 30
Slika 18. Usporedba mikrostrukture zavara (a) i mikrostrukture osnovnog materijala (b) dupleks nehrđajućeg čelika 2205 (EN 1.4462) [6]. 31
Slika 19. Prikaz proizvoda izrađenih taloženjem sloj po sloj – Baker, 1926. god. [26]. 34
Slika 20. Primjer zida izrađenog WAAM tehnologijom [28]. 36
Slika 21. Prikaz „efekta stepenica“ prilikom izrade zida [28]. 37
Slika 22. Prikaz osnovnih koraka WAAM postupka [29]. 38
Slika 23. Utjecaj unosa topline na volumni udio ferita za pojedine pozicije kod WAAM postupka dupleks nehrđajućeg čelika [31]. 40
Slika 24. Utjecaj ravnoteže sadržaja ferita i austenita na brzinu rupičaste korozije Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,12N dupleks čelika [20]. 43
Slika 25. Rupičasta korozija zavarenog spoja dupleks nehrđajućeg čelika - korozijsko ispitivanje prema ASTM G48 – slikano u Laboratoriju za zaštitu materijala. 44
Slika 26. Shematski prikaz sadržaja kroma preko karbida $M_{23}C_6$ na feritno - austenitnoj granici [33]. 45
Slika 27. Zone toplinskih oksida (lijevo), distribucija korozijskih oštećenja u toj zoni (sredina) nakon korozijskog ispitivanja prema ASTM G48 te prikaz (desno) raspodjele kroma u području toplinskih obojenja [13]. 47
Slika 28. Usporedba utjecaja mehaničke obrade (lijevo), kemijske obrade (desno) te neobrađene površine (sredina) na rezultate laboratorijskog korozijskog ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju – slikano u Laboratoriju za zaštitu materijala. 48
Slika 29. Prikaz robotske stanice Almega OTC AX V6. 51
Slika 30. Pripojena podloga za ploču od konstrukcijskog čelika. 52
Slika 31. Prikaz putanje gibanja pištolja za zavarivanje pri izradi zida. 53
Slika 32. Mjerenje temperature prije izrade idućeg sloja – uređaj Temps Fluke 568 IR. 54
Slika 33. Prikaz izrade uzorka zida WAAM postupkom: a) nakon 5 slojeva, b) nakon 9 slojeva, c) nakon 12 slojeva, d) nakon 17 slojeva. 56

Slika 34. Zid odvojen od ploče konstrukcijskog čelika sa naznačenim pozicijama mjerenja visine. 57
Slika 35. Rezanje tračnom pilom uzorka za makro i mikrostrukturnu analizu. 58
Slika 36. Rezanje podloge tračnom pilom. 58
Slika 37. Uzorak zida nakon odvajanja od podloge i uklanjanja jednog kraja. 59
Slika 38. Prikaz uzorka neobrađenog komada zida. 59
Slika 39. Uzorak zida za makrostrukturnu analizu. 60
Slika 40. Uzorak zida obrađen ručnim brušenjem. 60
Slika 41. Prikaz električne brusilice s 3M Trizact brusnom trakom. 61
Slika 42. Pripremljeni uzorci prije provedbe ispitivanja: a) uzorak osnovnog materijala, b) uzorak obrađenog zida, c) uzorak neobrađenog zida 61
Slika 43. XRF – analizator za laboratorijska ispitivanja Innov-X Systems. 62
Slika 44. Prikaz rezultata kemijskog sastava na monitoru (lijevo) i postavljanje uzoraka u analizator (desno), ... 62
Slika 45. Prikaz makrostrukture uzorka zida: a) 6 slojeva, b) slojevi od 7 do 12, c) od 12 do 17 sloja. 64
Slika 46. Detalj geometrije 7. sloja s vidljivom varijacijom širine sloja. 65
Slika 47. Prikaz lokaliteta snimanja mikrostrukture. 65
Slika 48. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 1 pri različitim povećanjima. 66
Slika 49. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 2 pri različitim povećanjima. 66
Slika 50. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 3 pri različitim povećanjima. 67
Slika 51. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na osnovnom materijalu pri različitim povećanjima. 67
Slika 52. Potenciostat Model 273A korišten za elektrokemijska ispitivanja. 68
Slika 53. Prikaz elektrokemijske ćelije. 69
Slika 54. Uzorci za provedbu elektrokemijskih ispitivanja: a) osnovni materijal, b) obrađen uzorak zida. 70
Slika 55. Detaljni prikaz provedbe elektrokemijskog korozijskog ispitivanja. 70
Slika 56. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida. 72
Slika 57. Rezultati linearne polarizacije za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida. 73
Slika 58. Tafelova ekstrapolacija za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida. 75
Slika 59. Ciklička polarizacija ispitanih uzoraka sa prikazanim potencijalima. 76
Slika 60. Prikaz uzorka osnovnog materijala: a) prije elektrokemijskih ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije. 77
Slika 61. Prikaz uzorka obrađenog zida: a) prije elektrokemijskih ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije. 77
Slika 62. Uzorci pripremljeni za ispitivanje: a) uzorak osnovnog materijala, b) uzorak obrađenog zida, c) uzorak neobrađenog zida. 78
Slika 63. Prikaz ispitivanja pri 22±2 °C. 78
Slika 64. Uzorak osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 22±2 °C. 80
Slika 65. Prikaz detalja najizraženije napadnutih lokaliteta površine osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 22±2 °C, uz različita povećanja. 80
Slika 66. Prikaz najizraženije napadnutih lokaliteta površine uzorka obrađenog zida nakon ispitivanja pri 22±2 °C. 81

Slika 67. Prikaz površine neobrađenog zida nakon ispitivanja pri 22±2 °C, a) vrh zida, b) sredina zida, c) dno zida. 82
Slika 68. Prikaz provedbe korozijskog ispitivanja pri 50±2 °C: a) uzorak uronjen u otopinu $FeCl_3$ u vodenoj kupelji, b) vidljiva promjena boje otopine $FeCl_3$ nakon ispitivanja. 83
Slika 69. Prikaz napadnutih lokaliteta površine osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 50±2 °C. 84
Slika 70. Prikaz najizraženije napadnutih lokaliteta površine obrađenog zida nakon ispitivanja pri 50±2 °C. 85
Slika 71. Prikaz površine neobrađenog zida nakon ispitivanja pri 50±2 °C: a) detalj na vrh zida, b) detalj na sredina zida, c) detalj na dnu zida. 86

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikaz minimalnih vrijednosti osnovnih mehaničkih svojstava nekih dupleks nehrđajućih čelika [8]. 14
Tablica 2. Galvanski niz materijala u morskoj vodi [2]. 17
Tablica 3. Prednosti i nedostatci WAAM postupka [27]. 35
Tablica 4. Karakteristike izvora struje za zavarivanje DP 400 [34]. 52
Tablica 5. Parametri zavarivanja. 55
Tablica 6. Kemijski sastav normiranih raspona i ispitivanih materijala. 63
Tablica 7. Osnovni podatci za izračun ekvivalentne mase osnovnog materijala. 71
Tablica 8. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga. 73
Tablica 9. Iznos polarizacijskog otpora. 74
Tablica 10. Brzina korozije. 75
Tablica 11. Rezultati cikličke polarizacije. 77
Tablica 12. Sadržaj pojedinih elemenata za izračun PREN-a. 79
Tablica 13. Sinteza rezultata ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju. 87

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	-	Austenit
AC	-	Izmjenična struja
Al	-	Aluminij
A_r	-	Relativna atomska masa
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
C	-	Ugljik
C_2O_3	-	Kromov okid
Cr	-	Krom
$Cr_{23}C_6$	-	Kromov karbid
Cu	-	Bakar
DC	-	Istosmjerna struja
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{pit}	V	Potencijal rupičaste korozije
E_w	-	Ekvivalnetna masa
E_{zpit}	V	Zaštitni potencijal
F	-	Ferit
$FeCl_3$	-	Željezni klorid
H_2SO_4	-	Sumporna kiselina
H_3PO_4	-	Fosforna kiselina
HNO_3	-	Dušična kiselina
K	-	Karbid
M	-	Martenzit
Mn	-	Mangan
Mo	-	Molibden
N	-	Dušik
Nb	-	Niobij
Ni	-	Nikal
PREN	-	Pitting resistance equivalent number
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
Si	-	Slilicij
Ti	-	Titan
V	-	Vanadij
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
W	-	Volfram
WAAM	-	Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom
x_i	%	Udio određenog kemijskog elementa
ZUT	-	Zona utjecaja topline

SAŽETAK

Tema ovog rada je ispitivanje utjecaja postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) na korozijsku postojanost dupleks čelika. Rad je podijeljen u dva dijela, prvi teorijski te drugi eksperimentalni dio.

U teoretskom dijelu opisane su vrste i svojstva nehrđajućih čelika s posebnim naglaskom na mehanička i korozijska svojstva dupleks nehrđajućih čelika. Nadalje, opisane su specifičnosti tehnologije zavarivanja dupleks nehrđajućih čelika te karakteristike njihove zavarljivosti. Opisana je aditivna proizvodnja te konkretno postupak aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) i njegov utjecaj na izradu komponenti od dupleks čelika. Kao sinteza teorijskog dijela rada opisana je korozijska postojanost zavarenih spojeva nehrđajućih čelika ponovno s posebnim naglaskom na dupleks nehrđajuće čelike te su spomenute metode osiguranja korozijske postojanosti.

U eksperimentalnom dijelu opisana je izrada uzorka zida WAAM postupkom te priprema uzoraka za provedbu ispitivanja. Analizirana su dobivena makrostrukturna i mikrostrukturna svojstva, provedena elektrokemijska korozijska ispitivanja i ispitivanja postojanosti na rupičastu koroziju te su analizirani dobiveni rezultati.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, WAAM, korozija.

SUMMARY

The theme of this paper is testing the influence of wire and arc additive manufacturing (WAAM) on corrosion resistance of duplex steel. The work is divided into two parts, the first theoretical and the second experimental.

The theoretical part describes the types and properties of stainless steels with a special emphasis on the mechanical and corrosion properties of duplex stainless steels. Furthermore, the specificity of the welding technology of duplex stainless steel and the characteristics of their weldability are described. In the next section, the additive manufacturing and WAAM process are outlined. Influence of WAAM process on the manufacturing and properties of components made of duplex steel are described. As the synthesis of the first, theoretical part of the paper, the corrosion resistance of welded joints of stainless steel was described with a special emphasis on duplex stainless steel and at the end methods for ensuring corrosion resistance are mentioned.

The experimental part describes the manufacturing of a wall and the preparation of samples for further testing. The obtained macrostructure and microstructure were analyzed, electrochemical corrosion tests and testing of resistance to pitting corrosion were performed and analyzed.

Key words: stainless steels, WAAM, corrosion.

1. UVOD

1.1. Definicija i povijest nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelici obuhvaćaju veliku skupinu materijala čiji je osnovni element željezo te sadrže minimalno 10 do 12% kroma, iako točna donja granica varira. Prema Europskom standardu EN 10020 donja granica je 10,5% Cr dok neki, u pravilu stariji izvori inzistiraju na 12% Cr. Kao gornja granica ugljika se učestalo podrazumijeva 1,2% C. Naziv „nehrđajući" čelik je stoga usko povezan s udjelom kroma te u određenoj mjeri s udjelom ugljika u materijalu. Glede sadržaja ostalih elemenata, poput nikla, molibdena, sumpora i drugih, nisu postavljeni nikakvi zahtjevi. Bitno je napomenuti da su nehrđajući čelici samo uvjetno „nehrđajući", odnosno pri određenim uvjetima materijal korodira [1]. Razvoj nehrđajućih čelika počeo je gotovo istovremeno na nekoliko različitih lokacija te je stoga nemoguće ukazati na samo jednog izumitelja. U godinama između 1904. – 1911. nekolicini istraživača, posebno se ističe Francuz Leon Guillet, je uspjelo razviti čelične legure s određenim sadržajem kroma, što bi danas te legure kvalificiralo kao nehrđajuće čelike. Philip Monnartz je 1911. otkrio pozitivan odnos između sadržaja kroma u čeliku i njegove otpornosti prema koroziji. Kroz literaturu se spominje ime Engleza Harrya Brearleya kao izumitelja nehrđajućih čelika. On je, otprilike 1911. godine, nastojao dodatkom 12% kroma ugljičnom čeliku razviti cijevi vatrenog oružja otporne na eroziju i obraštanje. Brearleyev čelik nije pokazao željeno poboljšanje u povećanju otpornosti već se pokazalo da posjeduje veliku korozijsku otpornost [1].

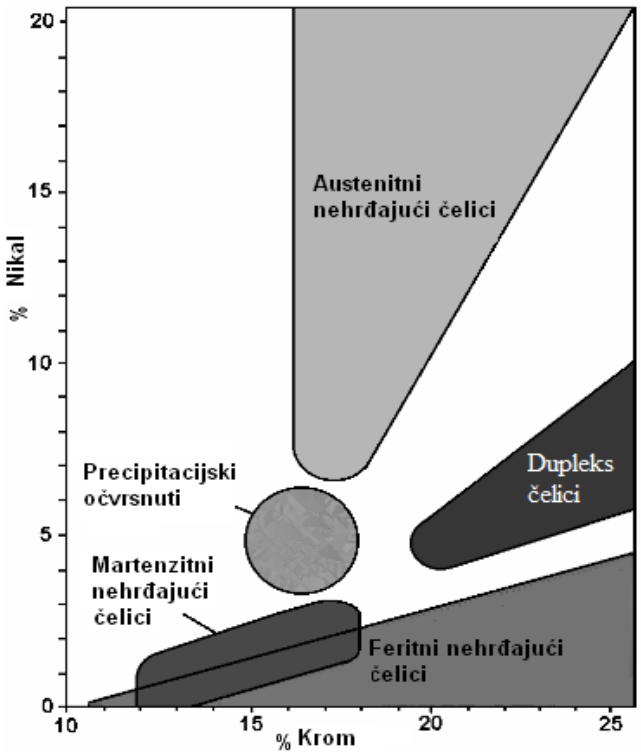
Istovremeno Nijemac Benno Strauss u Kruppu provodi istraživanja o svojstvima legura čelika s kromom i niklom. Godine 1912. Krupp patentira nehrđajući čelik s minimalno 8% nikla, takozvani austenitni nehrđajući čelik [2]. Daljnji razvoj nehrđajućih čelika odgodila je nemogućnost rješavanja problema njihova ponašanja u sumpornoj kiselini s visokim udjelom klorida te kasnije, 1940-ih, ograničenja uzorkovana napetosnom korozijom. Smanjenjem udjela nikla potpuno austenitna struktura postaje mješavina austenita i ferita, čime su stvoreni dupleks nehrđajući čelik te je značajno reduciran rizik od napetosne korozije. Činjenica da je okoliš slane morske vode najagresivniji korozivnim okoliš za nehrđajuće čelike je 1970-ih potaknula razvoj visokolegiranih superdupleks legura.

Posljedice velikog porasta cijena nikla između 2005. i 2007. godine su usmjerile fokus ka legurama nehrđajućih čelika s niskim sadržajem nikla. Takav trend je doveo do razvoja zavarljivih nehrđajućih čelika s visokim udjelom kroma i molibdena, ali bez nikla, takozvanih „nickel-free“ feritnih nehrđajućih čelika, što je proširilo upotrebu i povećalo konkurentnost feritnih nehrđajućih čelika [1].

1.2. Vrste nehrđajućih čelika

Nehrđajuće čelike prema mikrostrukturi (slika 1.) dijelimo na [3]:

- martenzitne (M+K)
- feritne (F)
- austenitne (A)
- dupleks (F+A)
- precipitacijski očvrsnute:
    - martenzitni
    - semi-austenitni
    - austenitni

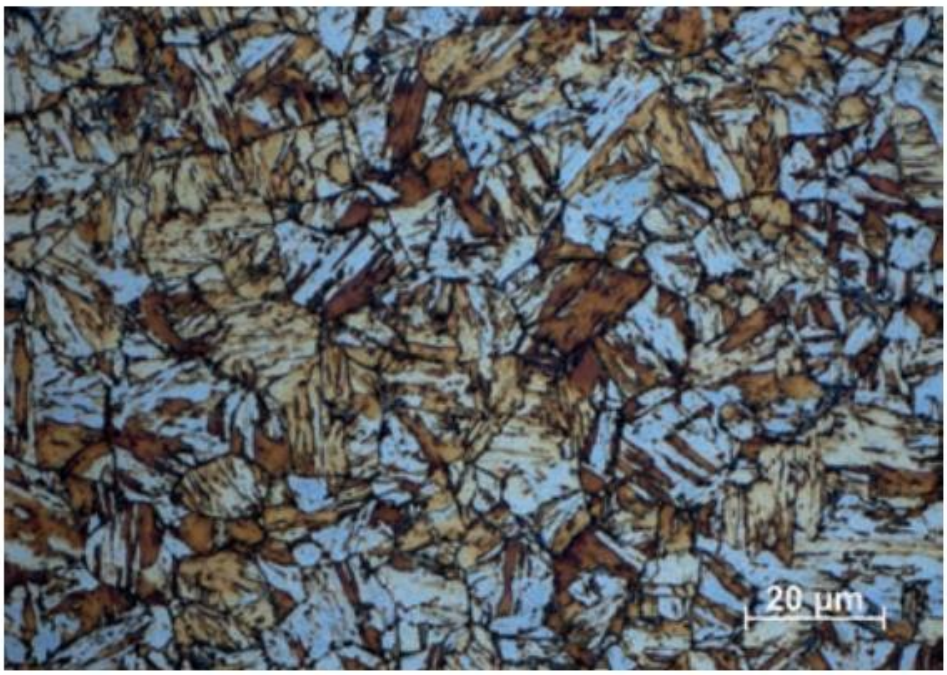


Slika 1. Povezanost različitih vrsta nehrđajućih čelika u ovisnosti udjela kroma i nikla [4].

Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitne nehrđajuće čelike (slika 2.) karakterizira relativno mali udio kroma, generalno 12 do 16% Cr, mali udio nikla, rijetka upotreba molibdena te visok udio ugljika (0,12 do 1,2%). Upravo je manji udio kroma glavni nedostatak ove vrste čelika, ali je nužan kako bi čelik adekvatno očvrsnuo [1].

Spoj visoke tvrdoće i korozijske postojanosti martenzitne nehrđajuće čelike čini prigodnim za izradu pribora za jelo, lopatica turbina te komponenata izloženih visokim temperaturama. U usporedbi s visokolegiranim nehrđajućim čelicima pokazuju ograničenu iskoristivost u agresivnijim korozivnim okolišima [2].

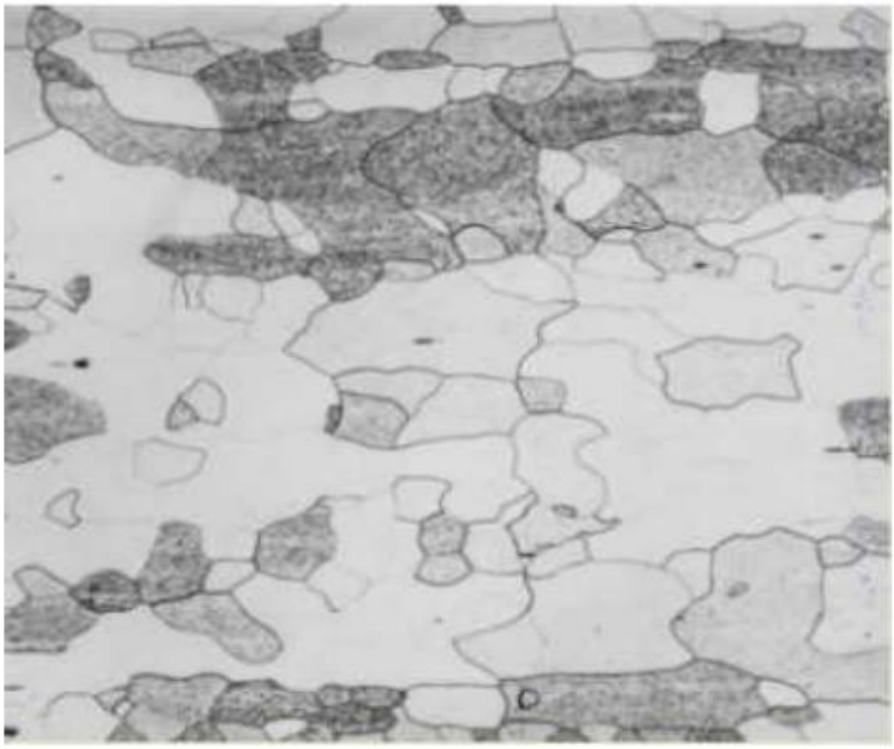


Slika 2. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [5].

Ova skupina je najstarija i najmanja u odnosu na ostale skupine nehrđajućih čelika podijeljene prema mikrostrukturi. Razlog visokog udjela ugljika, u usporedbi s ostalim skupinama, je kako bi im se povećala čvrstoća i tvrdoća. Dodavanjem nikla, a redukcijom sadržaja ugljika, moguće poboljšati njihova svojstvo zavarljivosti. U odnosu na feritne i austenitne čelike martenzitni nehrđajući čelici imaju višu tvrdoću, čvrstoću i otpornost na trošenje [5].

Feritni nehrđajući čelici

Ova vrsta nehrđajućeg čelika najčešće sadrži 15 do 18% Cr, u određenim slučajevima može sadržavati 11% Cr pa i do visokolegiranih legura gdje može biti i do 30% Cr. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetni, mikrostrukturno u potpunosti feritni i ne mogu biti očvrsnuti toplinskom obradom [2]. Kristalna rešetka je prostorno centrirana kubična (BCC). Što se tiče legirnih elemenata feritni nehrđajući su slični martenzitnima, s relativno niskim udjelom kroma, jako niskim udjelom nikla (najčešće 0% Ni) te 0 do 2% Mo. Najveća razlika između feritnih i martenzitnih nehrđajućih čelika je u udjelu ugljika pri čemu ga feritni sadrže znatno manje ($C \leq 0{,}05\%$) [1]. Razlog niskog udjela ili potpunog izostanka nikla kao legirnog elementa je njegova visoka cijena i mala dostupnost. Dodatkom molibdena feritnim nehrđajućim čelicima se povećava korozijska postojanost. Dodavanjem niobija i/ili titana povećava se njihova zavarljivost [5]. Na slici 3. prikazana je mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika koji s obzirom na vrlo malu topljivost ugljika u feritu sadrži i karbide u mikrostrukturi.



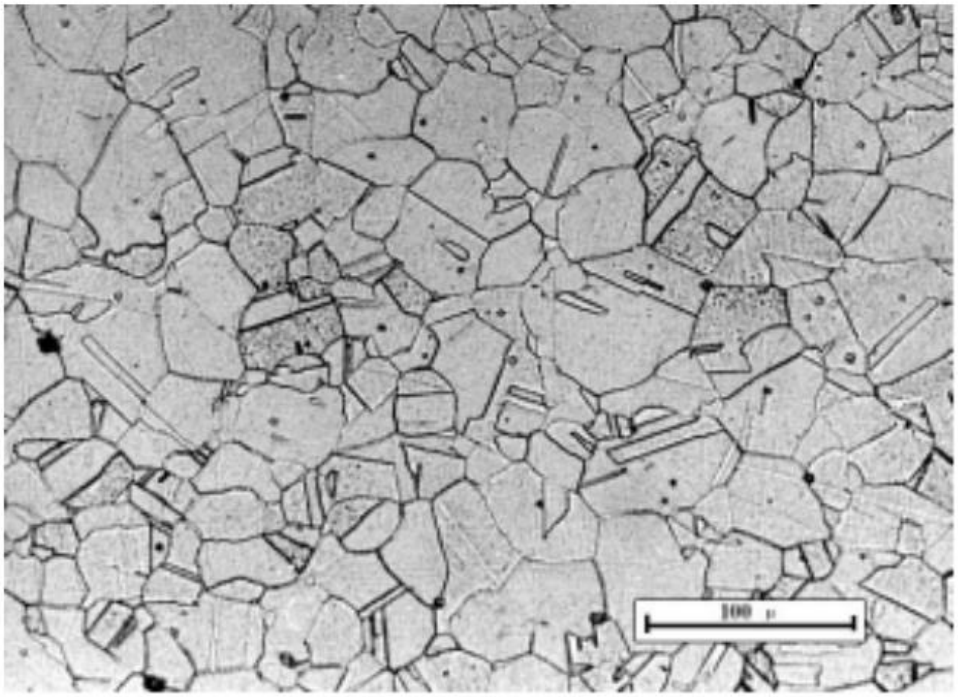
Slika 3. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [6].

Osnovna svojstva feritnih nehrđajućih čelika su [3]:

- relativno su mekani
- magnetični
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 ºC
- slabo oblikovljivi deformiranjem
- bolje obradivi odvajanjem čestica od austenitnih čelika
- postojani prema oksidirajućim kiselinama (HNO_3) i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od austenitnih (Cr-Ni) čelika
- manje postojani prema kloridnim otopinama (morska voda)
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama
- umjerno postojani na pojavu jamičastog oštećenja (ako sadrže Mo)
- niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika
- skloni su lomljivosti pri niskim temperaturama
- kod duže izloženosti temperaturama između 400-550 ºC opasnost od takozvane „475“ krhkosti.

Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici (slika 4.) su karakterizirani plošno centriranom kubičnom rešetkom (FCC), koja u pravilu nije magnetična, ali hladnim oblikovanjem postaje u određenoj mjeri magnetična. Donja granica udjela kroma kod austenitnih nehrđajućih čelika je 16% Cr, udio nikla je najčešće veći od 8% dok je sadržaj ugljika vrlo nizak (<0,10% C) [1]. Potreba za što nižim udjelom ugljika je zbog smanjenje opasnosti od stvaranja karbida tipa $Cr_{23}C_6$. Funkcija nikla kao gamagenog elementa je prevladavanje alfagenog djelovanja kroma, tako da nastane austenitna mikrostruktura. Legiranjem s molibdenom, titanom, niobijem ili tantalom pospješuje se pojava ferita u mikrostrukturi te djeluje stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije. Dušik, kao gamageni element može zamijeniti skuplji nikal te djeluje na povišenje čvrstoće i otpornosti na napetosnu i rupičastu koroziju [3].



Slika 4. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [7].

Neka od svojstava austenitnih čelika su [3]:

- nemagnetični zbog austenitne strukture (FCC)
- dobro oblikovljivi u hladnom stanju
- uz dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuju vrlo dobru otpornost na puzanje pri temperaturama većim od 600 °C
- zbog zadovoljavajuće žilavosti pri sniženim temperaturama primjenjuju se teorijski do -273 °C
- otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- u određenim uvjetima podložni interkristalnoj koroziji

Austenitni nehrđajući čelici u pravilu posjeduju visoku korozijsku otpornost u većini medija, iako su u određenim uvjetima osjetljivi na napetosnu koroziju u kloridnim okolišima, posebice pri visokim temperaturama. Zbog kombinacije visoke korozijske postojanosti, dobre zavarljivosti te odličnih mehaničkih svojstava mogućnosti primjene su velike. Ta se činjenica očituje u visokom udjelu (70%) svjetske potrošnje nehrđajućih čelika [1].

Precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici

Precipitacijsko očvrsnuti nehrđajući čelici sadrže 15 do 17% Cr, 4 do 8% Ni te 3 do 5% Cu ili, rjeđe, Al. Upravo sadržaj bakra ili aluminija omogućava stvaranje intermetalnih faza koje ovom čeliku daju ime. U žarenom stanju, atomi bakra su jednoliko raspoređeni u strukturi čelika. Zagrijavanje na temperaturu između 480 do 620 °C, kroz 2 do 4 sata, bakar difundira u čeliku pritom mu povećavajući čvrstoću. Precipitacijsko očvrsnuti čelici nisu zavarljivi bez prethodno provedene toplinske obrade te se ne preporučuje upotreba na temperaturama većim od 300 °C. Kao i martenzitni, feritni te dupleks nehrđajući čelici, precipitacijsko očvrsnuti isto postaju krhki pri niskim temperaturama. Većina ovih čelika ima bolju korozijsku otpornost u odnosu na martenzitne nehrđajuće čelike, iako je ta otpornost nezadovoljavajuća u jako kiselim okolišima [1].

Dobra korozijska postojanost u kombinaciji s visokom čvrstoćom, u specifičnim područjima primjene, stavlja ove čelike ispred drugih čelika s visokom čvrstoćom. Martenzitni PH čelici najčešće se primjenjuju za ventile, zupčanike, osovine, vratila i glavine u žlijebljeni spojevima, i sl. Semi-austenitni PH čelici koriste se za izradu kirurških instrumenata, tlačnih posuda i pojedinih komponenti zrakoplova. Od austenitnih PH čelika najčešće se izrađuju kućišta mlaznih motora i lopatice parnih turbina [11].

Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici, koji podrazumijevaju nehrđajući čelik s približno jednakim mikrostrukturnim udjelom austenita i ferita, postoje već 80 godina. Prve legure bile su legirane kromom, niklom i molibdenom. Osnovni razlog razvoja posebne legure nehrđajućeg čelika je bila redukcija suspektibilnosti visoko ugljičnih austenitnih nehrđajućih čelika na interkristalnu koroziju. Prve lijevane i gnječene legure dupleksa su nastale 1930. godine [8]. Svojstva dupleks nehrđajućih čelika detaljnije su opisana u poglavlju 1.3.

1.3. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici su vrsta nehrđajućih čelika koja obuhvaća svojstva visoke korozijske postojanosti, visoke čvrstoće te jednostavne obradivosti. Njihova fizikalna svojstva su kombinacija fizikalnih svojstava austenitnih i feritnih nehrđajućih čelika.

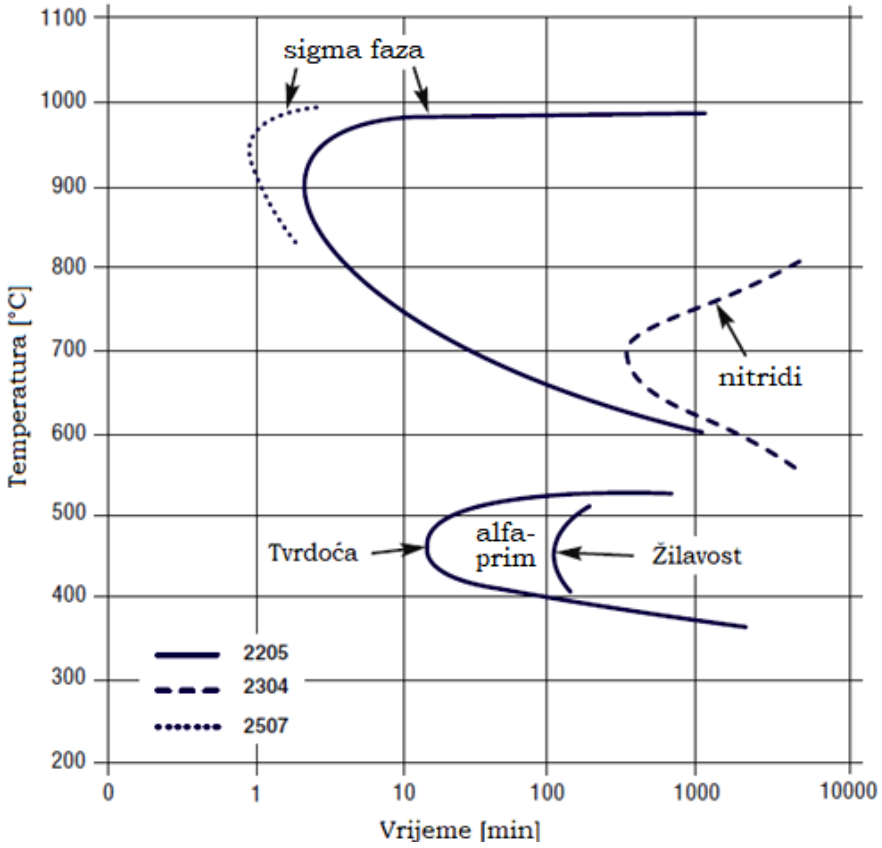
Dupleks nehrđajući čelici sastoje se od dvije faze, austenita i ferita, a ravnoteža između te dvije faze može varirati, ali je tipičan sadržaj oko 55% ferita i 45% austenita. Ovu vrstu nehrđajućih čelika karakterizira vrlo visok udio kroma (20 do 25%) te umjeren udio nikla (1 do 7%). Često im se dodaje 1 do 4,5% Mo, što u kombinaciji s visokim udjelom kroma osigurava superiornu korozijsku otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu te zaštitu od vrlo opasne napetosne korozije [1].

Problem dvofaznosti dupleks čelika potencijalno se javlja u reducirajućim kiselinama gdje dolazi do selektivne korozije feritne faze, ponekad uslijed galvanskog utjecaja austenitne faze.

Drugi problem je pojava σ-faze nastale toplinskom transformacijom (npr. uslijed zavarivanja) koja je suspektibilna napadu u oksidirajućim kiselinama [2].

Štetne σ-faze se inicijalno izlučuje na faznim granicama između ferita i austenita te se dalje širi u ferit. Udio ferita se smanjuje, a udio austenita raste. Vrlo male količine izlučene σ-faze značajno utječu na pad žilavosti i istezljivosti, povećanje tvrdoće te smanjenje korozijske postojanosti dupleks čelika [9]. Izlučivanje σ faze počinje sporim hlađenjem u temperaturnom rasponu od 700 do 1000 °C. Izbjegavanjem zadržavanja u tome temperaturnom rasponu brzim hlađenjem u vodi s temperature žarenja moguće je izbjeći izlučivanje σ faza [8]. Naruši li iz bilo kojih razloga uravnoteženi omjer ferita i austenita ili ako se osim ferita i austenita izluče i neke druge mikrostrukturne faze, to će loše utjecati i na kemijsku postojanost i na mehanička svojstva dupleks nehrđajućih čelika [10]. Kromovi nitridi se najčešće izlučuju u ili na granici zrna pri sporom hlađenju iz raspona temperature od 600 do 900 °C. Precipitacija kromovih nitrida nije toliko česta pojava kod većine legura dupleks nehrđajućeg čelika, ali se njena pojavnost povećava kod dupleks legura s povećanim sadržajem dušika [8].

Precipitati poput kromovih nitrida i alfa-prim faze se mogu izlučiti u nekoliko minuta pri kritičnoj temperaturi kako je vidljivo na izotermnom precipitacijskom dijagramu, slika 5.



Slika 5. Izotermni precipitacijski dijagram za 2205 dupleks nehrđajući čelik, žareno pri 1050 °C [8].

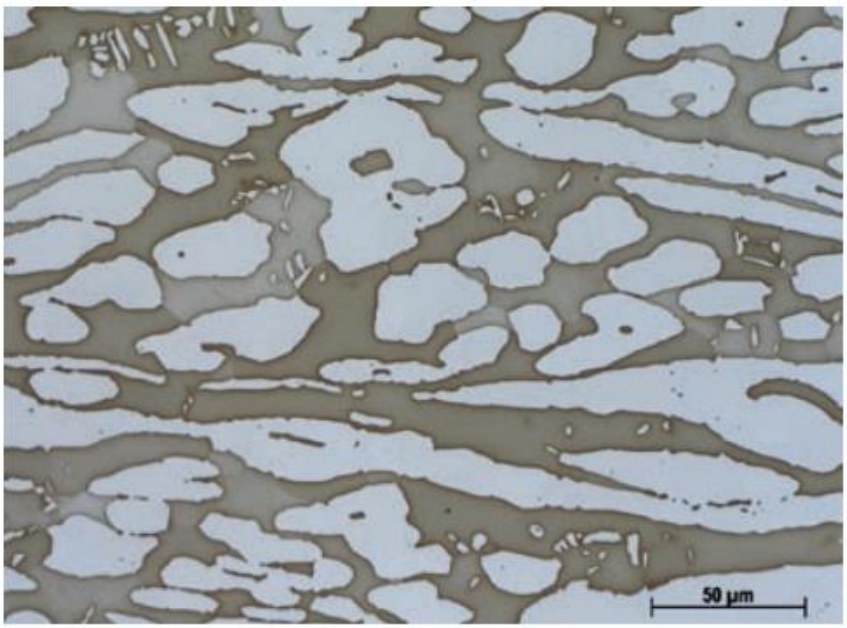
Precipitacija alfa-prim faze nastaje iz ferita na temperaturi ispod 525 °C. Vrijeme precipitacije je veće od ostalih precipitata te se njegovom pojavom prvo očituje povećanje tvrdoće, a zatim i smanjenje žilavosti materijala. Kod feritnih nehrđajućih čelika postoji opasnost od takozvane „475“ krhkosti, no nasreću dupleks nehrđajući čelik sadrži i približno 50% austenita pa je opasnost od pojave krhkosti izazvane alfa-prim fazom reducirana te zbog većeg vremena precipitacije ne predstavlja problem kod fabrikacije [8].

Dupleks čelike moguće je podijeliti u tri generacije. Glavna razlika između prve i druge generacije je u tome da druga sadrži namjerno dodan dušik, između 0,1 i 0,25% N. Dok je obilježje treće generacije PREN > 40. Pritom, PREN, tj. djelotvorna suma koja se često uzima u obzir kada se procjenjuje otpornost rupičastoj koroziji.

Danas se najčešće oznaka dupleks upotrebljava za čelike koji sadrže 22% Cr, a superdupleks za čelike sa sadržajem kroma 25% [12].

1.3.1. Mikrostruktura dupleks nehrđajućih čelika

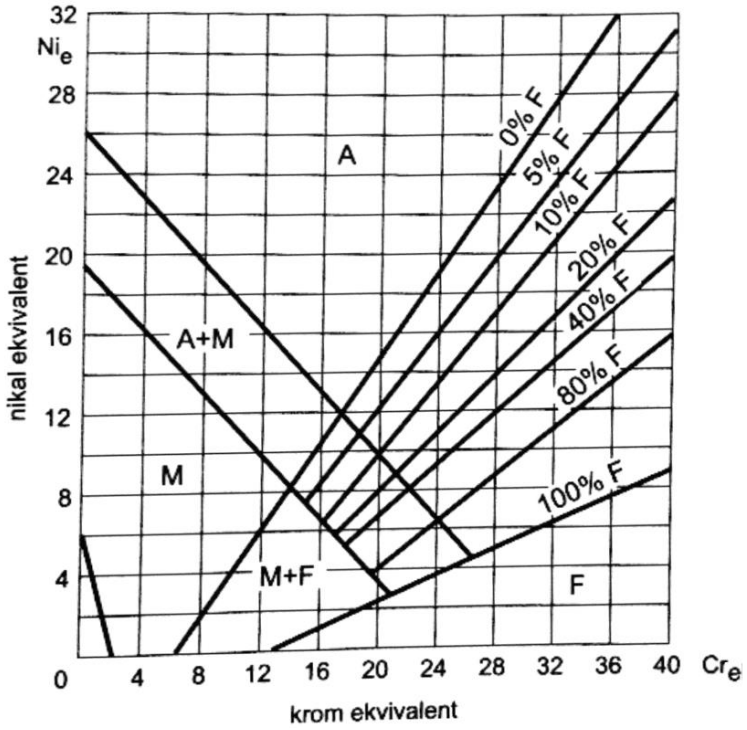
Mikrostrukturu dupleks čelika je dvofazna i sastoji se od približno 50 % volumnih udjela ferita (BCC kristalna rešetka) i isto toliko austenita (FCC kristalna rešetka). Dvofazna struktura se zove dupleks struktura te je upravo po njoj ova grupa nehrđajućih čelika dobila ime. Optimalna kombinacija austenita i ferita varira ovisno o proizvođačima i kreće se između 45 % i 60 % austenita u mikrostrukturi. Ovako izbalansirana mikrostruktura određuje i njihova glavna svojstva - izvanredno dobru otpornost prema interkristalnoj, napetosnoj (SCC) i rupičastoj koroziji, u kombinaciji s visokom vlačnom čvrstoćom, visokom granicom tečenja i dobrom žilavošću. Sve dvofazne mikrostrukture mogu se svrstati u jedan od tri osnovna tipa: dispergirana, dupleks i umrežena mikrostruktura. Odlučujući utjecaj na mikrostrukturu dupleks čelika ima kemijski sastav legure i režim toplinske obradbe. Osnovni legirni elementi dupleks čelika su krom i nikal, a vrlo važnu ulogu u formiranju mikrostrukture imaju još i dušik, molibden, bakar, silicij i volfram. Međusobni utjecaj legirnih elemenata je vrlo složen pa se, zbog postizanja izbalansiranog odnosa između ferita i austenita mora paziti na količinu svakog elementa [8]. Na slici 6. je vidljiva mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika s tamnije vidljivim feritnim područjima te svjetlijim austenitnim.



Slika 6. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [5].

1.3.2. Utjecaj legirnih elemenata

Pojedini legirni elementi imaju specifičan utjecaj na svojstva nehrđajućeg čelika. Upravo utjecaj pojedinih legirnih elemenata, toplinske obrade i do neke mjere, nečistoća određuju svojstva skupina nehrđajućih čelika. Dobar uvid u postizivu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturni dijagrami. Schaefflerov dijagram za gašeno stanje pomaže u definiranju strukturnog stanja čelika na osnovi poznavanja Cr-ekvivalenta (Cr_e) i Ni-ekvivalenta (Ni_e), slika 7. [3].



Slika 7. Schaefflerov strukturni dijagram [3].

Krom

Krom je jak karbidotvorac i tvori jače karbide od cementita. Karbidi povisuju otpornost na pritisak i abrazijsko trošenje [3]. Najvažniji legirni element koji nehrđajućem čeliku daje njegovu osnovnu korozijsku postojanost. Svi nehrđajući čelici moraju imati udio kroma minimalno 10,5%, a kako raste udio kroma raste i korozijska postojanost nehrđajućeg čelika. Krom ujedno i povećava otpornost na oksidaciju pri povišenim temperaturama i potiče feritnu mikrostrukturu [5]. Kod dupleks nehrđajućih čelika povećan udio kroma zahtjeva povećanje udjela nikla kako bi se osigurao odgovarajući omjer austenitne i feritne faze u mikrostrukturi [8].

Nikal

Izrazito gamageni element tako da su austenitni nehrđajući čelici uobičajeno legirani s niklom. Ne tvori karbide nego se otapa u rešetki željeza. Povisuje žilavost i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost čelika [3].

Osnovni razlog dodavanja nikla nehrđajućem čeliku je poticanje austenitne mikrostrukture. Nikal općenito povećava žilavost. Reducira koroziju u aktivnom stanju i stoga mu se daje prednost pri upotrebi u kiselom okruženju [5]. Dupleks nehrđajući čelici sadrže oko 1,5 do 7% nikla te uz osiguranju ravnoteže mikrostrukturnih faza dupleks nehrđajućeg čelika usporava precipitaciju intermetalnih faza [8].

Iz elektrokemijske perspektive nikal je plemenitiji kako od željeza tako i od kroma što je povoljno kada je nehrđajući čelik depasiviran. Kako je nikal skup te mu cijena uvelike varira, proizvođači ga nastoje izbjeći primjenom feritnih nehrđajućih čelika ili doziranjem nikla u ograničenim količinama [1].

Molibden

Molibden izrazito povećava korozijsku postojanost čelika u slučaju opće, a i u slučaju lokalne korozije. Donekle povećava čvrstoću i izrazito potiče feritnu mikrostrukturu. Problem molibdena je taj što povećava rizik za stvaranjem sekundarnih faza u feritnim, dupleks te austenitnim čelicima [5].

Molibden povoljno djeluje na formiranje sitnozrnate strukture i na povećanje prokaljivosti. Kao legirni element, molibden je znatno bolji pasivator od kroma. U malim kvantitetama jako poboljšava korozijsku otpornost, posebice u okolišima siromašnim kisikom [1]. Kod dupleks nehrđajućih čelika udio molibdena je ograničen na 4% zbog toga što povećava tendenciju za formiranjem štetnih intermetalnih faza [8].

Mangan

Mangan je prateći element čiji je maseni udio obično od 0,2 do 0,8%. Potječe iz rude ili dezoksidatora – feromangana. Vrlo je dobar dezoksidans, a ima i pozitivan utjecaj na smanjenje štetnog djelovanja sumpora koji stvara FeS u obliku sulfida [3].

Silicij

Silicij je prateći element čiji je maseni udio kod nelegiranih čelika od 0,2 do 0,5%, potječe iz rude ili dezoksidatora – ferosilicija. Vrlo slično utječe na proces dobivanja čelika kao i mangan [3].

Bakar

Bakar povećava korozijsku postojanost u određenim kiselinama, sumpornoj i fosfornoj kiselini pritom ubrzava razgradnju vodika i tako štiti pasivnost nehrđajućeg čelika. U precipitacijsko očvrsnutim čelicima dodaje se u udjelu od 3 do 5% zbog utjecaja na njihovo očvršćivanje [1].

Bakar potiče austenitnu mikrostrukturu. Često se dodaje kako bi poboljšao oblikovljivost nehrđajućeg čelika [5].

Titan

Titan ima jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku i sumporu. Najjači je karbidotvorac, a njegovi se karbidi teško raspadaju pri povišenim temperaturama. Usitnjuje zrno i smanjuje opasnost od pregrijavanja. Djeluje na sužavanje austenitnog područja [3].

Karakteristične vrijednosti udjela titana u nehrđajućim čelicima, posebice u feritnim i austenitnim, su od 0,3 do 0,8% [1].

Dušik

Uglavnom nepoželjna primjesa, a maseni udio je od 0,01 do 0,03%. Već 0,01% dušika povisuje granicu razvlačenja i čvrstoću, ali jako smanjuje deformabilnost i naročito udarni rad loma. Zato je maseni udio dušika dobra mjera za kvalitetu čelika [3]. Dušik potiče austenitnu mikrostrukturu te je jeftiniji od nikla, stoga njegovim dodavanjem možemo stabilizirati udio austenitne faze u dupleks nehrđajućem čeliku. Kombinirajući krom i molibden koji potiču feritnu mikrostrukturu te nikal i dušik koji potiču austenitnu mikrostrukturu dobivamo mikrostrukturu dupleks nehrđajućeg čelika [8].

Ugljik

Kod nehrđajućih čelika ugljik se smatra štetnim elementom te se nastoji održati na minimumu (<0,05% C) u svim izuzev martenzitnih nehrđajućih čelika gdje je udio ugljika od 0,12 do 1,2%. Metalurški gledano ugljik potiče austenitnu mikrostrukturu stoga kako bi se održala ta mikrostruktura minimizacija udjela ugljika se kompenzira dodavanjem nikla [1].

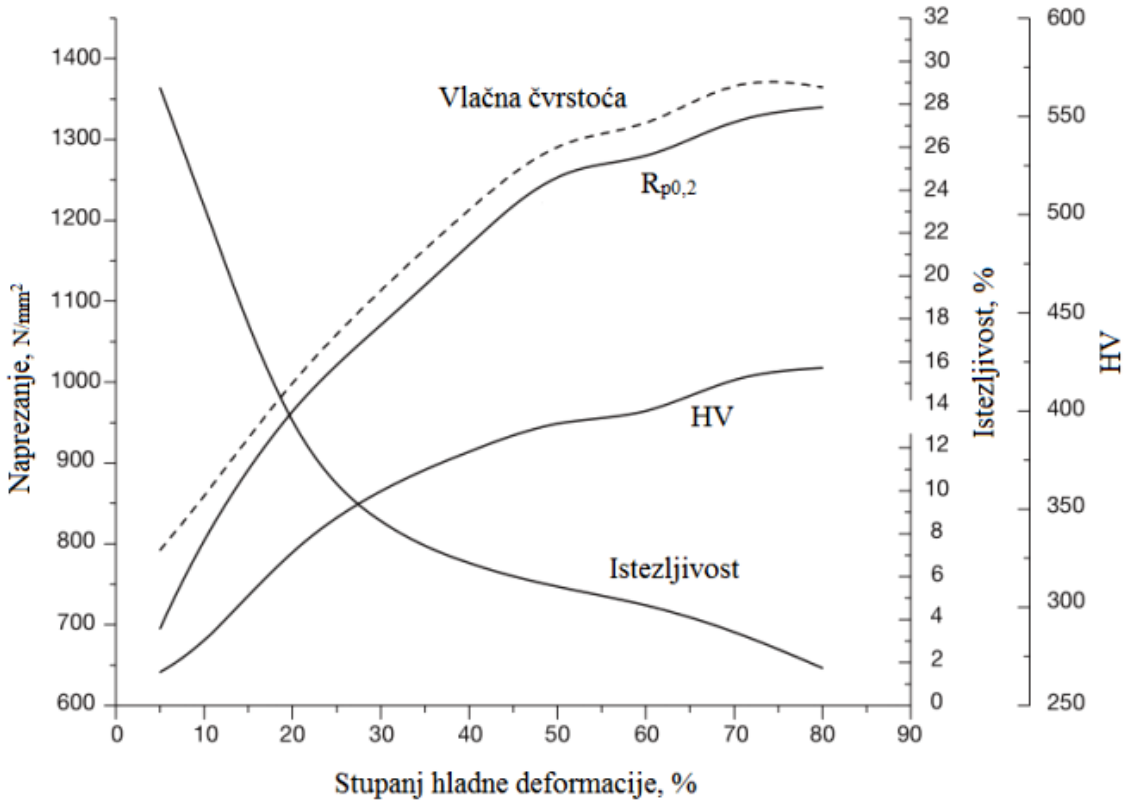
1.3.3. Mehanička svojstva dupleks nehrđajućih čelika

Ovu vrstu čelika karakteriziraju odlična mehanička svojstva (tablica 1.). Vlačna čvrstoća žarenog dupleks nehrđajućeg čelika pri sobnoj temperaturi je do dva puta veća od standardnog austenitnog nehrđajućeg čelika nelegiranog dušikom. Uz vrlo visoku čvrstoću dupleks čelike odlikuju i dobra žilavost, čak i pri nižim okolišnim temperaturama, iako manja u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike.

Tablica 1. Prikaz minimalnih vrijednosti osnovnih mehaničkih svojstava nekih dupleks nehrđajućih čelika [8].

EN	**ASTM**	$R_{p0,2}$**, MPa**	R_m**, MPa**	A_5**, %**
1.4362	2304	400	630	25
1.4462	2205	460	640	25
1.4410	2507	530	730	20

Prijelaz iz žilavog u krhko područje je vrlo postupan, a dobru udarnu radnju loma zadržavaju do -40° C. Mehanička svojstva dupleks čelika su anizotropna. Vlačna čvrstoća je veća u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja, a udarni rad loma (KV odnosno KU) je viši, ako epruveta pri ispitivanju puca u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja [11]. Udarni rad loma dupleks čelika kreće se za KV do 170 J. Značajan utjecaj na mehanička svojstva ima i završna toplinska obrada, tj. temperatura gašenja dupleks čelika, prvenstveno zbog promjene omjera ferit/austenit, ali i zbog moguće postojanja zaostalih (neotopljenih) izlučevina.



Slika 8. Utjecaj hladne deformacije na mehanička svojstva dupleks čelika 2205 [8].

Dupleks čelici ne mogu se toplinski očvrsnuti, ali mogu se očvrsnuti hladnom deformacijom (slika 8.). Tvrdoća dupleks čelika kreće se u rasponu od 250 do 350 HV, a mikrotvrdoća austenita je otprilike 300 HV 0,02, a ferita od 300 do 550 HV 0,02 [11].

1.3.4. Korozijska postojanost dupleks nehrđajućih čelika

Korozijska postojanost nehrđajućih čelika je usko povezana s fenomenom pasivnosti koja je rezultat nevidljivog filma kromovih oksida. Nehrđajući čelici su uvijek u pasivnom stanju osim kada su svježe ogrebani ili oštećeni (i nisu izloženi zraku) te kada su uronjeni u reducirajući medij koji potiče razvoj vodika i sprječava pasivaciju oksidnog filma [2]. Iako izuzetno tanak, približno 1 - 5 nanometara (1 - 5×10^{-9} m) i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prianja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja [12].

Debljina oksidnog filma varira od prirodno formiranog minimuma do filma veće debljine formiranog postupcima kemijske ili elektrokemijske pasivizacije [2]. Kako bi čelik bio potpuno korozijski postojan, moraju istovremeno biti zadovoljena dva uvjeta [3]:

- čelik mora sadržavati barem 12% Cr i to u čvrstoj otopini,
- homogena monofazna mikrostruktura kako bi se izbjegla opasnost od nastanka lokaliteta različitog elektropotencijala, tj, opasanosti od pojave galvanskih članaka u strukturi.

Najčešći pojavni oblici korozije nehrđajućih čelika [3]:

- opća korozija je najmanje opasan oblik korozije te nastupa jednolično po cijeloj površini dijela. U praksi je najmanje opasna jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad je potrebno metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija.
- galvanska korozija
- lokalna korozija se pojavljuje mjestimično na površini i širi se prema unutrašnjosti presjeka, ili pak započinje negdje unutar presjeka što je još neugodnije jer nije vidljiva. Specifični oblici korozije koji se razmatraju prilikom projektiranja konstrukcija od nehrđajućih čelika su [14]:
    - rupičasta korozija
    - napetosna korozija
    - interkristalna korozija
    - korozija u procjepu
- mikrobiološka korozija.

Galvanska korozija

Kako je vidljivo u galvanskom nizu na vrhu se smješteni aktivni metali s visokim negativnim potencijalom (manje plemeniti, anode) dok se na dnu galvanskoga niza nalaze manje aktivni ili pasivni metali (plemenitiji, katode) [2].

Galvanska korozija pojavljuje se kada su u međusobnom električnom kontaktu u nekom elektrolitu spojeni materijali različitih elektrodnih potencijala (različite „plemenitosti“). dva spojena, po kemijskom sastav u i strukturi različita materijala (raznorodni materijali), manje plemeniti materijal, odnosno metal nižeg električnog potencijala, postat će anoda te će se na njoj odvijati proces oksidacije [13].

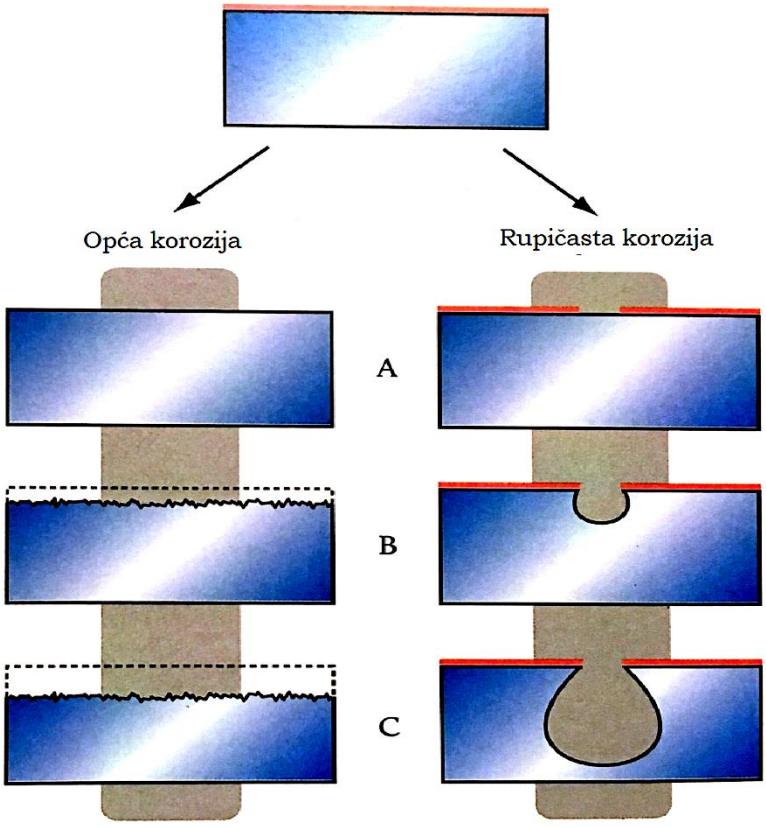
U galvanskom nizu (tablica 2.) nehrđajući čelici postoje u dvije pozicije. Jedna pozicija predstavlja aktivno dok druga pasivno stanje. Bitno je imati na umu kako su nehrđajući čelici uvijek u pasivnom stanju, tj. niže u galvanskom nizu. Uparivanje nehrđajućih čelika s elektronegativnijim elementima, poput bakra ili nikom bogatih legura, u vodenom mediju neće, u pravilu, izazvati štetnu galvansku koroziju ni na jednoj komponenti [2].

Tablica 2. Galvanski niz materijala u morskoj vodi [2].

Materijal	**Korozijski potencijal E_{kor}, V**	**Materijal**	**Korozijski potencijal E_{kor}, V**
Magnezij	-1,45 do -1,36	Bakar	0,10 do 0,28
Cink	-0,83 do -0,76	CuNi - legura sa 70% Cu	0,08 do 0,32
Aluminij s 99% Al	-0,66 do -0,53	Krom	~ 0,23
Ugljični čelik	-0,48 do -0,21	Bronca s 88% Cu, 10% Sn i 2% Zn	0,13 do 0,36
Sivi lijev	-0,42 do -0,18	Srebro	~ 0,30
SnPb - legura sa 60% Sn	~ -0,30	Monel	0,14 do 0,48
Olovo	-0,31 do -0,26	Titan	~0,37
Kositar	-0,25 do -0,21	Austenitni Cr-Ni čelik u pasivnom stanju	~ 0,60
Austenitni Cr-Ni čelik u aktivnom stanju	~ -0,10	Grafit	~ 0,70
Nikal	~ 0,02	Zlato	~ 0,70
Mjed sa 60% Cu	0,05 do 0,27	Platina	~ 0,80

Rupičasta korozija

Rupičasta korozija ili pitting je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput nehrđajućih čelika. Kloridi se smatraju najvažnijim uzročnikom lokalnih procesa razaranja. Kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava pasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita. Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine tzv. zona toplinskih nijansi [13]. Slika 9. prikazuje osnovnu razliku između opće i rupičaste korozije, dok opća korozija uzrokuje najveći gubitak materijala, rupičasta uzrokuje najveću penetraciju.

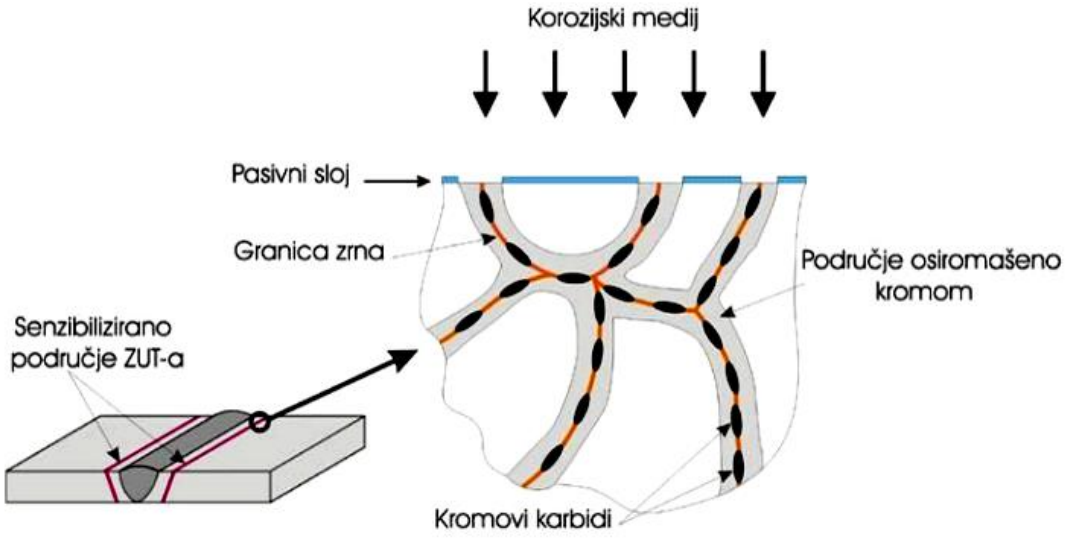


Slika 9. Usporedba opće i rupičaste korozije nehrđajućeg čelika [1].

Interkristalna korozija

Ovaj oblik korozije je vrlo čest u nehrđajućim čelicima uslijed precipitacije kromovih karbida na granicama zrna. Ovaj korozijski fenomen je povezan s pojavom senzibilizacije uslijed unosa topline. Područje senzibilizacije može biti veliko uslijed neadekvatne toplinske obrade cijele komponente ili lokalizirano kod npr. zavarivanja [2].

Interkristalna korozija (slika 10.) posebno je česta kod austenitnih nehrđajućih čelika jer uslijed difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema kromu, pri temperaturama od 400 do 800 °C, na granicama zrna kod ovih materijala formiraju se kromovi karbidi ($Cr_{23}C_6$). Nastali kromovi karbidi imaju u sebi visoki sadržaj kroma (iznad 70%), a okružuju ih područja s niskim udjelom kroma (manje od 12%). To za posljedicu ima nastanak lokaliteta uz granice zrna koji su osiromašeni kromom nužnim za osiguranje korozijske otpornosti [13].



Slika 10. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [13].

Senzibilizacija se izbjegava snižavanjem udjela ugljika (<0,03% C) i stabilizacijom (legiranjem s Ti ili Nb). Ugljik ima velik afinitet prema Ti i Nb te pritom dolazi do stvaranja Ti i Nb karbida pri čemu krom ostaje netaknut na razini 18%. Manja kiselost i slabiji oksidativni uvjeti pogoduju smanjuju pojave interkristalne korozije [13].

Napetosna korozija

Korozijski mehanizam u kojem kombinacija osjetljivog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu. Posljedica napetosne korozije je krhki lom materijala koji su inače žilavi u okolišu koji uzrokuje minimalne opće korozijske pojave. Naprezanja koja dovode do pojave napetosne korozije (engl. *Stress Corrosion Cracking* - SCC) redovito su mala, uobičajeno ispod granice razvlačenja i vlačna su i statična po svoj prirodi, a mogu biti bilo narinuta izvana ili pak posljedica unutrašnjih zaostalih napetost [13].

Feritni nehrđajući čelici su u pravilu otporni na napetosnu koroziju. Dupleks čelici se smatraju neotpornima na napetosnu koroziju u kloridnom okruženju, ali u usporedbi s austenitnim 18-8 čelikom, imaju daleko superiorniju postojanost [2]. Slika 11. prikazuje pukotinu uzrokovanu napetosnom korozijom na izmjenjivaču topline korištenom u prehrambenoj industriji. Ovaj primjer pokazuje utjecaja povećanih toplinskih naprezanja i agresivnog kloridnog medija na korozijski mehanizam.

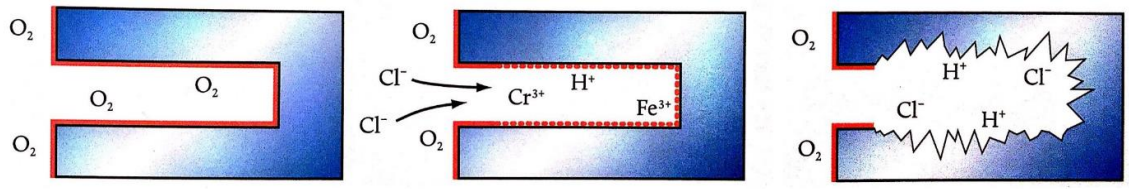


Slika 11. Prikaz napetosne korozije na izmjenjivaču topline korištenom u prehrambenoj industriji [1].

Korozija u procjepu

Korozija u procijepu javlja se u blizini pukotina, procjepa ili razmaka između površina, a može biti inicirana i zadržavanjem (nakupljanjem) korozijskog medija u toj pukotini premda je okolna površina uglavnom suha. Ako je komponenta čitava u otopini, onda se kao rezultat elektrokemijske reakcije u unutarnjem dijelu pukotine mijenjaju uvjeti, povećava se kiselost otopine, smanjuje se *pH* vrijednost, povećava se koncentracija agresivnih čimbenika.

Unutarnji dio procjepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija odvija na vanjskom dijelu procjepa [13]. Slika 12. pokazuje koroziju u procjepu u tri stadija. Slika lijevo prikazuje procjep prije iniciranja procesa korozije. U sredini je prikazan započeta elektrokemijska reakcija u procjepu, dok je na slici desno vidljiva aktivna korozija u procjepu.



Slika 12. Prikaz korozije u procjepu [1].

Mikrobiološka korozija

Podrazumijeva proces korozijskog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama u samom poticanju korozije. Pritom je potrebno naglasiti da mikrobiološki poticana korozija (MIC) nije novi zasebni oblik korozije, već proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje „klasičnih" korozijskih procesa. Najčešće MIC procesi imaju karakter nekog od lokalnih korozijskih fenomena poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu, a mogu nastati kao rezultat metaboličkih procesa raznovrsnih mikroorganizama i to najčešće različitih vrsta bakterija. Pritom, mikroorganizmi najčešće tvore kompleksne zajednice u kojima mogu egzistirati i bitno različite vrste mikroorganizama koji se uobičajeno nazivaju biofilmom. Nastankom biofilma se stoga značajno mijenja granična faza između metala i okoliša koji ga okružuje i u kome najčešće ne bi došlo do pojave nikakvih značajnijih korozijskih oštećenja. Biološkom aktivnošću mogu nastati elektrokemijski članci ili nastaju uslijed lokalne promjene u sastavu elektrolita ili *pH* vrijednosti. Osim toga, uslijed metaboličkih procesa može doći do nastanka vrlo korozivnog medija (poput npr. sulfatne kiseline, organskih kiselina ili dušične kiseline) u kojima pojedini metali nisu korozijski otporni [13].

2. TEHNOLOGIJA ZAVARIVANJA DUPLEKS NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

2.1. Postupci zavarivanja

Tehnologija zavarivanja nehrđajućih čelika obuhvaća niz postupaka zavarivanja, a najčešće se koriste [15]:

- Ručno elektrolučno zavarivanje (REL)
- Zavarivanje pod zaštitom inertnog plina (MIG, engl. *Metal Inert Gas*)
- Zavarivanje netaljivom elektrodom pod zaštitom inertnog plina (TIG, engl. *Tungsten Inert Gas*)

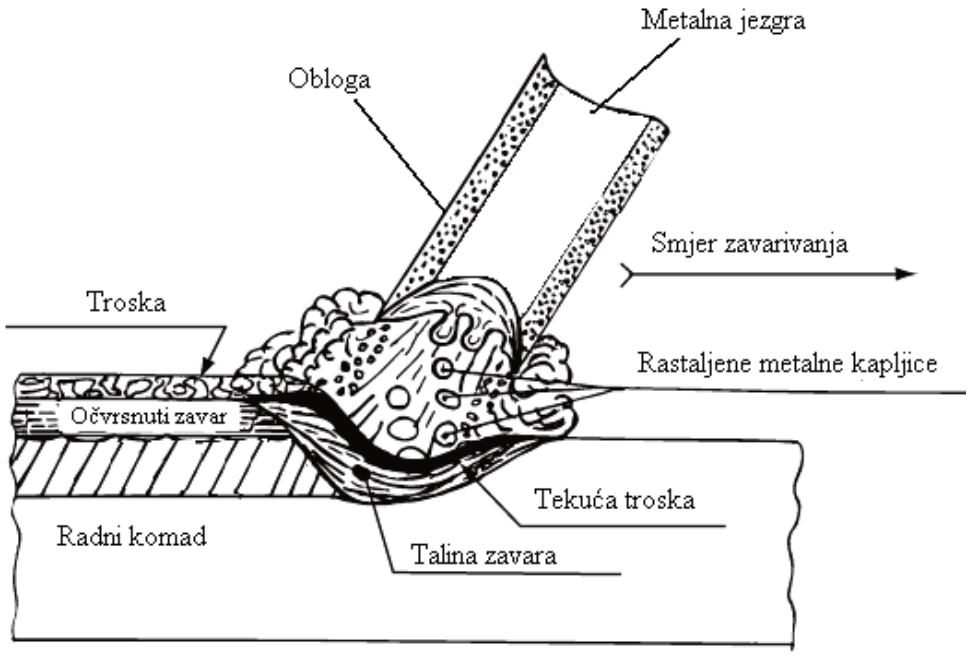
Nehrđajuće čelike je, izuzev navedenim postupcima, moguće zavariti postupcima poput zavarivanjem praškom punjenom žicom, elektrolučnim zavarivanjem pod praškom, plazma zavarivanjem i zavarivanjem laserom [15].

Ručno elektrolučno zavarivanje

Ručno elektrolučno zavarivanje je postupak zavarivanja kod koje izgaranjem obložene elektrode nastaje zaštitna atmosfera koja štiti od penetracije kisika (O_2) i dušika (N_2) u materijal zavara (slika 13.).

Glavni parametri kod ručnog elektrolučnog zavarivanja su [16]:

- napon zavarivanja (U), koji se tijekom zavarivanja orijentacijski kreće od 18 do 26 V, napon praznog hoda je najčešće 60 V,
- jakost struje zavarivanja (I), koja se pri zavarivanju kreće ovisno o promjeru elektrode (orijentacijske vrijednosti od 30 do 40 x promjer elektrode [mm] = jakost struje [A]),
- brzina zavarivanja (v_{zav}), koja se kreće ovisno o primijenjenoj tehnici zavarivanja (povlačenje ili njihanje elektrode), promjeru elektrode i parametrima zavarivanja, orijentacijski od 1,5 do 2,5 mm/s, relativno male brzine zavarivanja orijentacijski 1,5 do 2 kg/sat.
- kut elektrode, odnosno tehnika zavarivanja.



Slika 13. Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [18].

Kod zavarivanja nehrđajućih čelika REL postupkom bitan je odgovarajuć izbor obložene elektrode. Obložena elektroda je sastavljena od metalne jezgre i obloge. Jezgra je šipka ili žica izrađena iz materijala prema namjeni. Funkcija obloge u procesu zavarivanja je trojaka [17]:

- električna, osigurava dobro uspostavljanje i stabilan električni luk.
- fizikalna, omogućivanje i olakšavanje zavarivanja u prisilnom položaju te zaštita kapljice u prijelazu i taline zavara od prenaglog hlađenja,
- metalurška, djelovanje obloge na metalurška svojstva zavarenog spoja u toku procesa zavarivanja. Razlikujemo legiranje, dezoksidaciju i rafinaciju.

Jezgra obložene elektrode za zavarivanje nehrđajućih čelika je najčešće odgovara osnovnom zavarivanom materijalu. Obloga sadrži određenu količinu kalcijevog karbonata ($CaCO_3$) koji disocira u električnom luku pri temperaturi od 900 °C tvoreći kalcijev oksid CaO i ugljikov dioksid CO_2 koji osigurava zaštitu zone električnog luka [18].

Odabir obloge je najčešće vezan za poziciju u kojoj se izvodi postupak ručnog elektrolučnog zavarivanja [19].

Najčešće primjenjivane obloge elektroda su:

- rutilna (titania) elektroda: Glavni mehanizam zaštite ove vrste obloge je stvaranje troske, moguće ih je koristiti pri istosmjernoj (DC) i izmjeničnoj struji (AC), ali preferira se upotreba istosmjerne struje kada je to moguće. Jednostavne su za rukovanje, omogućuju stabilan električni luk te lijep izgled zavara. Preporučuje se za upotrebu u horizontalnoj poziciji te za vertikalnu i nadglavnu upotrebu kada nije moguća upotreba bazične elektrode [19],
- bazična (vapno) elektroda: Glavni sastojak je vapnenac koji stabilizira uspostavu električnog luka te metalurške karakteristike. Glavni nedostatak vapnenca je visoka temperatura taljenja te njihova hidroskopnost. Ti se nedostatci reduciraju dodavanjem kalcijevim fluorid i sušenjem u pećima od 1 h pri temperaturama od 150 do 250 °C. Koriste se isključivo pri istosmjernoj struji (DC). Preporučena je upotreba za vertikalne, nadglavne pozicije, cijevi, korijenske prolaze kod debelih stijenki, horizontalne pozicije te za potpuno austenitne nehrđajuće čelike [19].

MIG zavarivanje

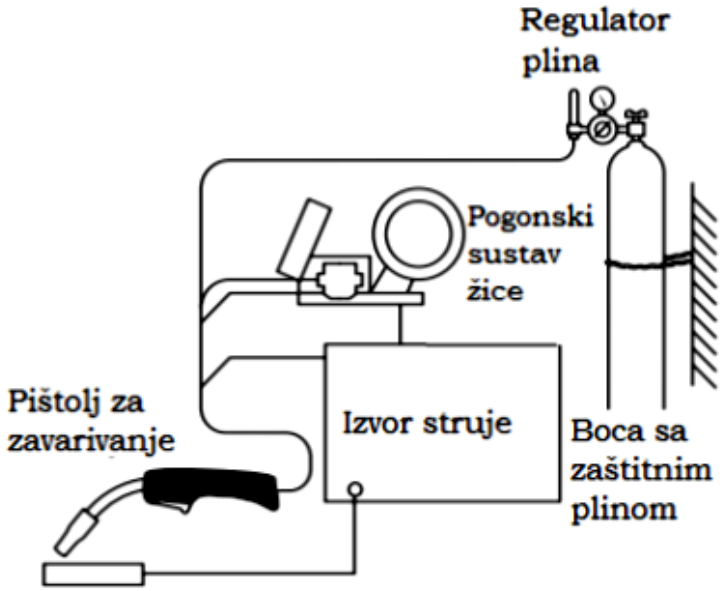
MIG je postupak kod kojeg se električni luk održava između taljive, kontinuirane elektrode u obliku žice, u pravilu spojene na pozitivan pol istosmjernog izvora struje. Proces se odvija u zaštitnoj atmosferi koju osiguravaju inertni plinovi (Ar ili He). [17]

Osnovni industrijski MIG/MAG sustav se sastoji od četiri komponente (slika 14.) [20]:

- izvor struje
- pogonski sustav žice
- pištolj za zavarivanje i polikabel
- boca sa zaštitnim plinom i regulator plina

Zaštitni plinovi koji se koriste kod ovog postupka štite rastaljeni metal od utjecaja okolne atmosfere, a dovode se na mjesto zavarivanja kroz posebnu sapnicu na pištolju. U slučaju primjene inertnog plina (Ar, He ili njihove mješavine) nema reakcije rastaljenog metala s plinom pa se takvi koriste za zavarivanje osjetljivijih materijala na utjecaj plinova iz atmosfere, poput aluminijevih legura (Cu i njegove legure, Cr-Ni čelici. Ti i slično) [17].

Pogonski sustav dodaje žicu konstantnom brzinom kroz cijevni paket i pištolj u električni luk. Žica je istovremeno i elektroda i dodatni materijal, njenim se taljenjem popunjava pripremljeni žlijeb. Zaštitni plinovi koji se koriste kod ovog postupka štite rastaljeni metal od utjecaja okolne atmosfere, a dovode se na mjesto zavarivanja kroz posebnu sapnicu na pištolju [17].



Slika 14. Prikaz osnovne opreme za MIG zavarivanje [19].

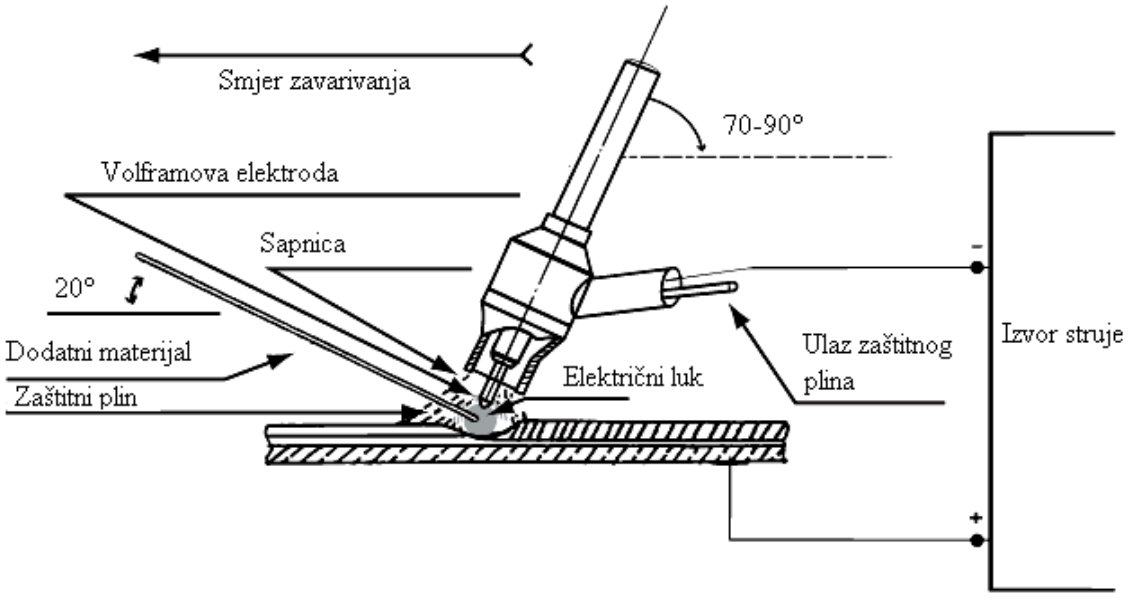
Zavarivanje nehrđajućih čelika MIG postupkom moguće je izvesti koristeći štrcajući luk, kratkim spojevima te impulsnim prijenosom metala. Elektrode promjera do 2,4 mm, ali najčešće 1,6 mm, se koriste uz visoku jakost struje od 300 do 350 A kako bi se stvorio štrcajući luk. Karakteristike štrcanja su definirane sastavom i protokom zaštitnog plina, brzinom dobave žice te statičkom karakteristikom izvora struje. Prijenos metala kratkim spojevima, u usporedbi sa štrcajućim lukom, je znatno ekonomičniji kod zavarivanja tanjih materijala u horizontalnom i nadglavnom položaju, posebice za korijenski i prvi prolaz [19].
Impulsni prijenos metala karakterizira prijenos metala slobodnim letom kapljice bez kratkih spojeva. Kod kratkih spojeva dolazi do znatnog štrcanja metala u trenutku kratkog spoja između žice i taline. Impulsni postupka izvor struje generira promjenljiv oblik struje (impuls) koji omogućava otkidanje samo jedne kapljice tijekom impulsa, a količina prijenosa materijala se regulira promjerom žice i frekvencijom. Ovakav prijenos omogućava kvalitetno zavarivanja materijala s kontroliranim unosom energije bez rasprskavanja i odličnu mogućnost automatizacije [19].

Najčešće korištene mješavine zaštitnih plinova su argon s 1 do 2% O_2 ili 3% CO_2, dok se u određenoj literaturi za prijenos kratkim spojevima preporučuje korištenje mješavine 90% He, 7,5% Ar i 2,5% CO_2 [20].

Polikabel, pištolj za zavarivanje odnosno elektroda se spaja na pozitivan (+) pol istosmjerne struje. Najčešće se koristi desna tehnika pri zavarivanju kutnih zavara dok se lijevoj tehnici daje prednost pri zavarivanju sučeljenih zavara [19].

TIG zavarivanje

TIG zavarivanje je naziv za elektrolučni postupak zavarivanja gdje se toplinom oslobođenom u električnom luku koji se uspostavlja između elektrode načinjene od volframa i radnog komada tali osnovni, a po potrebi i dodatni materijal (slika 15.). Mjesto zavarivanja (rastaljeni osnovni metal, dodatni materijal, zagrijani vrh elektrode) štiti se od štetnog djelovanja okolne atmosfere inertnim plinovima. Volframova elektroda kod ovog postupka služi isključivo za uspostavljanje i održavanje električnog luka. Elektrode se izrađuju od čistog volframa (danas rjeđe) ili volframa legiranog s malim dodacima (1 do 2%) torijevog ili cirkonijevog oksida ili nekih drugih elemenata. Ovi dodatci olakšavaju uspostavljanje luka, stabiliziraju luk, osobito pri malim strujama, smanjuju eroziju vrha elektrode te povećavaju dozvoljeno strujno opterećenje [17].



Slika 15. Shematski prikaz TIG postupka zavarivanja [18].

Kao zaštitni plin se najčešće koristi argon te ponekad mješavine argona i helija. Prednosti argona su potreba za manjim protokom, omogućuje stabilni električni luk te zahtjeva manje napone u usporedbi s helijem što mu omogućuje primjenu na komponentama vrlo male debljine bez pojave „burn-through“. Za zavarivanje nehrđajućih čelika se preporučuje upotreba HF (high frequency) generatora koji omogućava beskontaktnu uspostavu električnog luka time znatno umanjuje opasnost od kontaminacije površine nehrđajućeg čelika pri uspostavi luka [19].

Nehrđajući čelici se uvijek zavaruju volframovom elektrodom spojenom na negativan pol (-) istosmjerne struje. Glavne prednosti TIG postupka zavarivanja su [18]:

- koncentrirani unos topline
- stabilan električni luk
- nema štrcanja, troske, dima i isparavanja
- mogućnost zavarivanja u svim položajima
- visoka kvaliteta
- mogućnost automatizacije.

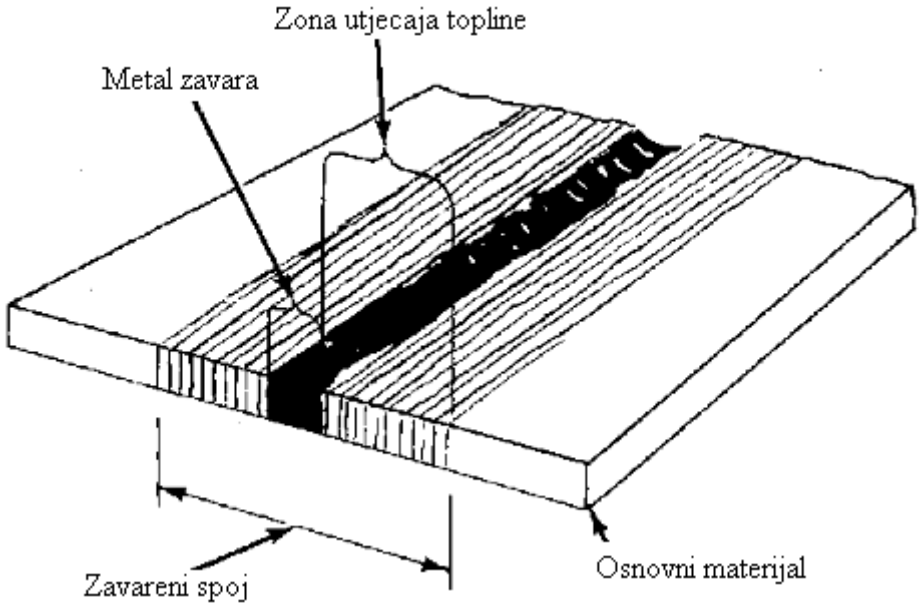
2.2. Zavarljivost

Pojam zavarljivost označava lakoću postizanja kontinuiteta metalnog materijala određenim postupkom zavarivanja uz odgovarajuću proceduru zavarivanja. Nužno je da zavarljivost obuhvati kako mehaničke aspekte poput čvrstoće, žilavosti, tvrdoće tako i aspekte korozijske otpornosti [9].

Tijekom zavarivanja nehrđajućih čelika temperatura zone utjecaja topline postiže razinu kod koje dolazi do mikrostrukturne transformacije. Stupanj te transformacije te time povezana korozijska i mehanička svojstva zavara ovise o sadržaju legirnih elemenata, debljini osnovnog materijala, vrsti dodatnog materijala, pripremi spoja, postupku zavarivanja te vještini zavarivača [20].

Zavareni spoj (slika 16.) određene komponente moguće je pojednostavljeno podijeliti na tri distinktivna područja [20]:

- osnovni materijal, koji se ovisno o blizini zoni utjecaja topline umjereno ili nimalo zagrijava
- metal zavara
- zona utjecaja topline, koja se zagrijava do visokih temperatura nižih od temperature taljenja osnovnog materijala



Slika 16. Područja utjecaja topline u metalu nastala uslijed zavarivanja [20].

Osnovne razlike između nehrđajućih i nelegiranih čelika su u koeficijentu toplinskog širenja, toplinskoj vodljivosti, električnoj vodljivosti. Nehrđajući čelici (austenitni nehrđajući čelik) imaju oko 50% veći koeficijent toplinskog širenja od nelegiranih čelika, što znači da kod zagrijavanja nastaju viša unutarnja naprezanja i lake deformacije. Koeficijent toplinske vodljivosti nehrđajućih čelika je oko 3 puta manji u odnosu na ugljične čelike, što znači da toplina dulje ostaje u zavarenom spoju i što može prouzročiti daljnje probleme. Električna vodljivost kod nehrđajućeg čelika je manja što znači sa se materijal više zagrijava pri protoku električne struje. Niže toplinska i električna vodljivost daju pozitivan efekt zavarljivosti nehrđajućih čelika jer to uvjetuje potrebu za manjim unosom topline [19].

Zavarivanjem martenzitnog nehrđajućeg čelika u području metala zavara i zone utjecaja topline, koje se zagrijavaju na temperaturu višu od temperature austenitizacije, se pri hlađenju na sobnu temperaturu odvija transformacija u krhku i neprokaljenu mikrostrukturnu fazu martenzita [9]. Neke od legura feritnih nehrđajućih čelika su podložne toplinskom očvršćivanju i stvaranju neželjenih intermetalnih faza pri određenim temperaturama [9].

Postoji opasnost od povećanja kristalnih zrna u zavaru feritnog nehrđajućeg čelika i zoni utjecaja topline te s time povezanim padom žilavosti materijala [19]. Fizikalna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika utječu na njihovo ponašanju pri zavarivanju. Tako je npr. toplinska vodljivost tipičnih austenitnih upola manja od feritnih nehrđajućih čelika. Stoga je, kako bi se postigla ista penetracija u austenitnom i feritnom čeliku, unos topline pri zavarivanju austenitnih čelika značajno reduciran [9]. Svi precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici su zavarljivi istorodnim dodatnim materijalom ili austenitnim dodatnim materijalom [2].

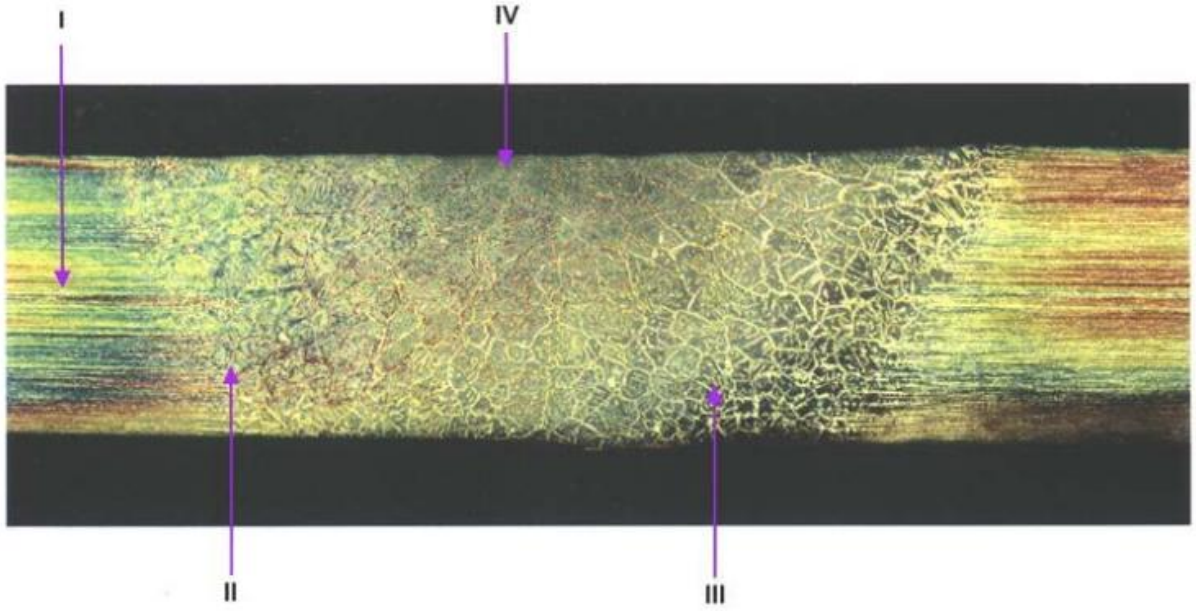
2.2.1. Zavarljivost dupleks nehrđajućih čelika

Na ponašanje dupleks nehrđajućih čelika može jako utjecati proces zavarivanja. Gubitak svojstava dupleks nehrđajućeg čelika je neizbježan dok god postoji velik utjecaj toplinskog ciklusa zavarivanja na promjenu udjela mikrostrukturnih faza ferita i austenita. Svojstva dupleks čelika vežu se za svojstva njegove obje sastavne faze [9].

U osnovi, dupleks čelici, imaju dobru zavarljivost, niskim udjelom ugljika (<0,03% C) eliminirana je opasnost od interkristalne korozije. Uslijed visoke topivosti vodika u austenitu dupleks čelike odlikuje velika otpornost na hladne pukotine. Nizak udio fosfora u kombinaciji s feritnom fazom smanjuje opasnost od toplih pukotina [9]. Najveći problem kod zavarivanja dupleks nehrđajućeg čelika nije materijal zavara već zona utjecaja topline u kojoj može doći do smanjenja korozijske otpornosti, smanjenja žilavosti ili pojave pukotina nakon zavarivanja. Kako bi se izbjegli ti problemi potrebno je definirati tehnologiju zavarivanja tako da se smanji vrijeme zadržavanja u kritičnom temperaturnom rasponu te je potrebno kontrolirati unos topline za svaki prolaz [8].

Bitno je napomenuti utjecaj varijacija kemijskog sastava osnovnog i dodatnog materijala dupleks nehrđajućeg čelika na uspješnost postupka zavarivanja. Od presudne je važnosti je jednakost metalurških i kemijskih svojstva materijala kako u projektnim specifikacijama tako i u proizvodnji i pri kvalifikaciji postupka zavarivanja [8]. Slika 17. prikazuje makrostrukturu zavarenog spoja dupleks čelika 2205. Na slici 17. se mogu primijetiti makrostrukture četiri različita područja:

I. makrostruktura osnovnog materijala,
II. makrostruktura niskotemperaturnog područja ZUT-a,
III. makrostruktura visokotemperaturnog područja ZUT-a,
IV. makrostruktura lica zavara.



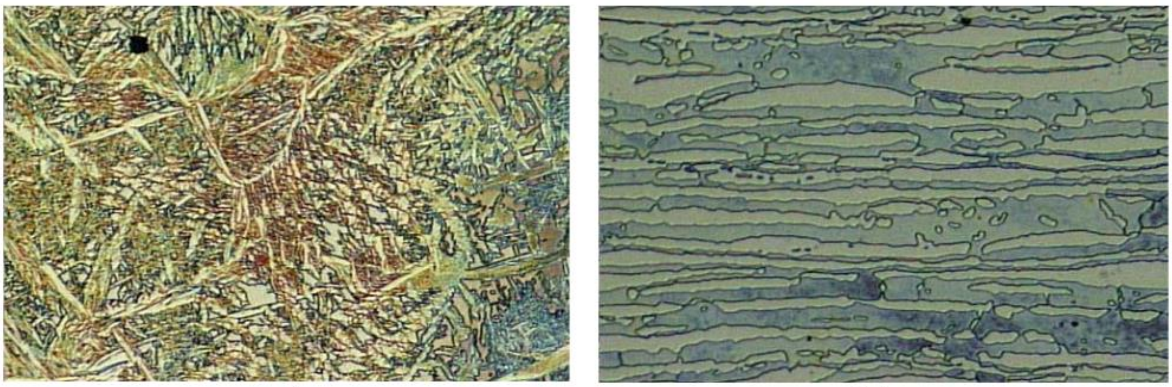
Slika 17. Makrostruktura zavarenog spoja 2205 dupleks čelika s povećanjem 20× [10].

Predgrijavanje se iznimno preporučuje za komponente većih debljina dupleks nehrđajuće čelike s niskim udjelom dušika dok upotreba predgrijavanja kod visokolegiranih dupleks čelika narušava njihovu korozijsku otpornost i mehanička svojstva. Toplinska obrada nije uobičajena izuzev kod zavara izvedenih plinskim zavarivanjem ili zavara izvedenih istorodnim dodatnim materijalom. Toplinska obrada izvodi se na temperaturama između 1050 do 1100 °C, a kao medij hlađenja se preferira voda [9].

Kao dodatni materijal se koristi istorodni metal ili metal s nekoliko postotaka nikla više u odnosu na osnovni materijal [9].

2.2.2. Metalurgija zavarenih spojeva dupleks nehrđajućih čelika

Zavari i zona utjecaja topline brzo se hlade i zbog toga postoji težnja za stvaranje više ferita u metalu zavara i zoni utjecaja topline nego u osnovnom metalu dupleks čelika. Zbog balansa faza kod dupleks čelika kvaliteta zavara jako je ovisna o difuziji dušika. Dušik je ključni element pri smanjenju temperature gašenja tako da materijal u zoni utjecaja topline može postići ravnotežu mikrostrukture približnu osnovnom materijalu [22]. Na slici 18., a) je vidljiv prikaz mikrostrukture zavara dupleks nehrđajućeg čelika s vidljivim fazama austenita, ferita i σ faze dok je na slici 18., b) vidljiva mikrostruktura osnovnog materijala dupleks čelika s vidljivim fazama austenita, prikazanim kao svjetlija područja te ferita prikazanim kao tamnija područja.



Slika 18. Usporedba mikrostrukture zavara (a) i mikrostrukture osnovnog materijala (b) dupleks nehrđajućeg čelika 2205 (EN 1.4462) [6].

Tople pukotine se najčešće javljaju pred kraj procesa hlađenja. Mogu se pojaviti ispod ili na površini zavarenog spoja. Tople pukotine nastaju zbog pothlađivanja taline, stezanja kristala dendrita i potrebi da se šupljine popune talinom niske viskoznosti. Zbog niskotaljivih faza - eutektika koje popunjavaju te šupljine i vlačnih naprezanja nastalih stezanjem taline u procesu hlađenja. Prilikom tog procesa dolazi do odvajanja, to jest stvaraju se pukotine, u zadnjoj fazi kristalizacije [22]. U suštini svi dupleks čelici solidificiraju kao ferit i samim time su osjetljiviji na tople pukotine nego austenitne legure koje solidificiraju kao mješavna austenita i ferita. No, općenito, dupleks čelici imaju sasvim dobru otpornost na tople pukotine [22].

Dupleks nehrđajući čelici smatraju se otpornima na hladne pukotine, ali do njihove pojave može doći pri velikim količinama vodika i povećanom naprezanju. Preporučuje se pri zavarivanju REL i EPP postupcima u vlažnim atmosferama pripaziti na tehnologiju zavarivanja. Najbolje osiguranje od hladnih pukotina je kontrola udjela ferita u mikrostrukturi. S većim udjelom austenita sprječava se difuzija vodika u mikrostrukturu i eventualno širenje pukotina. Uslijed visokih udjela kroma i molibdena, njihova precipitacija je moguća u odgovarajućim temperaturnim rasponima. Radna temperatura dupleks čelika ograničena je na 280 °C uslijed navedenih razloga. Postupci zavarivanja ne bi smjeli imati utjecaja na očvrsnuće osnovnog metala, ali su metal zavara i zona utjecaja topline izloženi stvaranju intermetalnih spojeva [22].

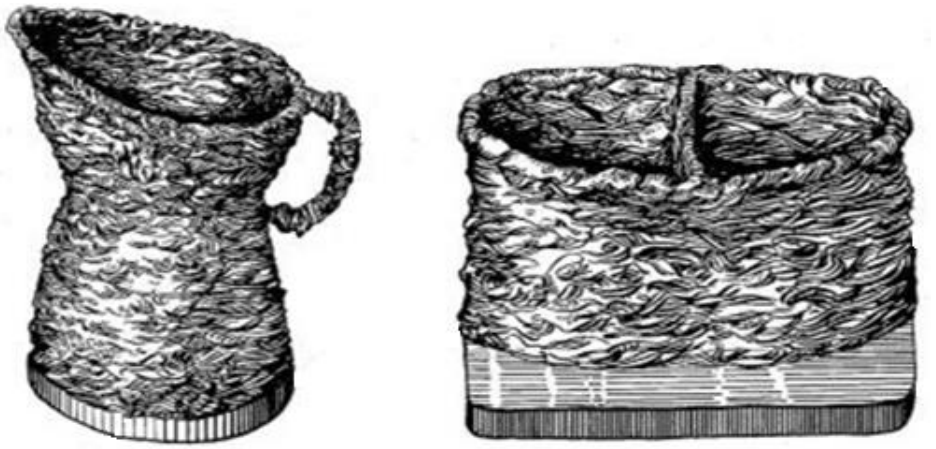
3. ADITIVNA PROIZVODNJA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM – WAAM

3.1. Aditivna proizvodnja

Suvremeni postupci aditivne proizvodnje prošli su nekoliko faza s obzirom na njihovu primjenu, a time i terminologiju. U početku primjene ti su se postupci uglavnom koristili za brzu proizvodnju prototipova (engl. *Rapid Prototyping*). Pojam treba shvatiti uvjetno, jer je za proizvodnju potrebno od nekoliko minuta do nekoliko dana što i nije tako brzo. Međutim, uspoređujući s klasičnom proizvodnjom, aditivna proizvodnja je ipak brža. Proizvodi načinjeni tim postupcima s kraja prošlog stoljeća uglavnom su se rabili za unaprjeđivanje procesa razvoja proizvoda [23]. Brza proizvodnja prototipova počela se razvijati 1980-ih godina i tada se upotrebljavala samo za izradu prototipova. Usporedno se razvijala i brza proizvodnja kalupa/alata (engl. *Rapid Tooling*). Brza proizvodnja kalupa/alata omogućuje proizvodnju polimernih, keramičkih ili metalnih alata i kalupa zbog načela slojevite gradnje. Primjena brze proizvodnje kalupa/alata dovodi do skraćenja vremena proizvodnje geometrijski najsloženijih dijelova alata i kalupa. Brza proizvodnja kalupa/alata zajedno s brzom proizvodnjom prototipova čine brzu proizvodnju (engl. *Rapid Manufacturing*). Takav način proizvodnje omogućuje izradu bez primjene dodatnih alata te je moguće izraditi dijelove relativno komplicirane geometrije na temelju računalnog 3D modela tvorevine [23]. Glavna je prednost aditivnih postupaka to što izrađuju tvorevinu u jednom koraku, izravno iz modela. Aditivni postupci ne zahtijevaju planiranje toka procesa, izradu kalupa, specifičnu opremu za rad s materijalima, transport između radnih mjesta itd. [24]. Kod aditivne proizvodnje je moguće dobiti direktno iz 3D CAD modela gotov proizvod što minimizira broj grešaka tijekom proizvodnje [23]. Međutim, glavni je nedostatak ograničenje samo na određene materijale. Moguće je skratiti vrijeme i sniziti trošak potreban da se napravi nova tvorevina od početnoga koncepta do proizvodnje. Međutim, dijelovi načinjeni aditivnom proizvodnjom nisu jeftini. No kako se sami aditivni postupci sve više nastoje poboljšati, današnji se prototipovi mogu upotrijebiti kao funkcionalne gotove tvorevine. Postupci izrade tvorevina mogu se općenito podijeliti na postupke koji upotrebljavaju materijal u čvrstom stanju (npr. žica, papir, folija…), kapljevinu i prah [24].

3.2. Osnovne značajke WAAM postupka

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom koju se najčešće naziva engleskom skraćenicom WAAM što označava Wire and Arc Additive Manufacturing. WAAM postupak je nova tehnologija u aditivnoj proizvodnji koji pruža značajne pogodnosti. Komponenta se dobiva taloženjem materijala sloj po sloj što je potpuno različito u odnosu na klasične postupke [25]. Postupak WAAM prvi je patentirao Baker još 1926. godine. On je koristio elektrolučno zavarivanje za izradu 3D modela taloženjem taline materijala i nanašanjem sloj po sloj (slika 19.) [26].



Slika 19. Prikaz proizvoda izrađenih taloženjem sloj po sloj – Baker, 1926. god. [26].

Kombinacijom elektrolučnog zavarivanja i dodavanja žice, ova tehnologija omogućuje slobodu u dizajnu komponente, omjer mase sirovca i gotovog proizvoda od 1,2, mogućnost izrade proizvoda različitih veličina te kratko vrijeme izrade. Navedene karakteristike čine postupak pogodnim za izradu funkcionalnih dijelova po narudžbi od vrlo skupih materijala (tablica 3.) [25]. Ova tehnologija koristi izvor struje za zavarivanje, dodavač žice i robota koji se koriste i za ostale vrste zavarivanja, tako da nije potrebno posjedovati opremu predviđenu posebno za WAAM, nego je moguće s osnovnom opremom za robotizirano zavarivanje započeti proizvodnju. Za upravljanje izvorom i dodavačem žice može se koristiti robot ili modificirani CNC stroj [27].

Tablica 3. Prednosti i nedostatci WAAM postupka [27].

Prednosti	**Nedostatci**
izrada komponenti od skupih materijala (titan, nikal i njihove legure)	velika zaostala naprezanja
mogućnost automatizacije proizvodnog procesa	nedostatak iskustva s ovakvom tehnologijom
proizvodnja komponenti složene geometrije	teško praćenje parametara zavarivanja
smanjenje gubitka materijala	ograničeno samo na jednostavne konstrukcije
velika količina depozita materijala	deformacije komponenti
mnogo niži troškovi proizvodnje nego kod procesa baziranih na prašku	potrebna naknadna obrada
potencijalno nema ograničenja u veličini dijela	nedostatak iskustva s kontrolom bez razaranja ovakvim konstrukcijama
mogućnost strojne obrade tijekom procesa	-
otvorena struktura sustava omogućuje primjenu bilo kojeg proizvođača izvora struje i manipulatora	

Komponente dobivene WAAM postupkom zbog visokog unosa topline rezultiraju pojavom [25]:

- zaostalih naprezanja
- deformacija

Značajni unos topline povezan je s izvorom električnog luka te dovodi do zaostalih naprezanja. Zaostala naprezanja su povezana sa skupljanjem tijekom procesa hlađenja te su najveća u smjeru taloženja.

Suvremene metode koje se primjenjuju za ublažavanje ovog problema su [27]:

- simetrično slaganje - ravnina simetrije je uspostavljenja u skladu s volumenom zadanog dijela. Pomoću rotacijskog alata taloženje materijala je ravnomjerno i odvija se naizmjenično sa svake strane u odnosu na ravninu simetrije. Prednost ovog postupka je bolje upravljanje unosom topline. Dok se na jedan dio nanosi novi sloj depozita, drugi dio se hladi. Problem ovog postupka je taj što ponekad dijelovi zahtijevaju dodatnu obradu.
- „back to back“ slaganje – omogućava vrlo dobro upravljanje unosom topline. Koristi se kod izrade dva simetrična dijela. Prije razdvajanja dijelova cijeli proizvod ide na toplinsku obradu radi smanjenja zaostalih naprezanja.
- optimiranje orijentacije dijelova - dijelove se pozicioniraju kako bi se dobili što kraći slojevi taloženja, jer kraći slojevi imaju manja zaostala naprezanja i deformacije.
- visoko tlačno valjanje - daje bolju mikrostrukturu i uklanja zaostala naprezanja



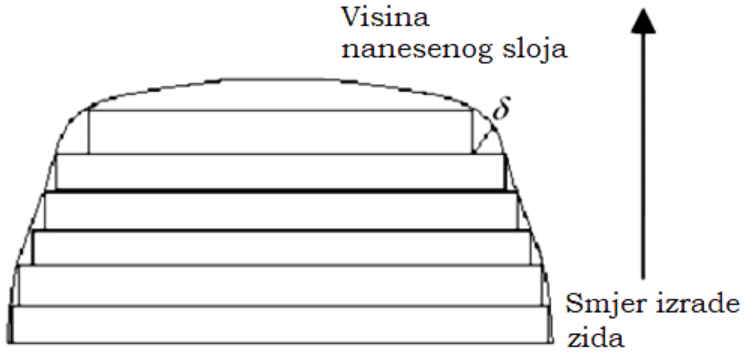
Slika 20. Primjer zida izrađenog WAAM tehnologijom [28].

Osim deformacija izazvanih zaostalim naprezanjima, drugi važan čimbenik koji ima utjecaja na točnost oblika proizvoda je rezanje na slojeve što ima za posljedicu stepeničasti efekt i višak materijala. Kod rezanja na konstantne debljine dobiva se višak materijala. Problem se može riješiti pomoću prilagodljive strategije rezanja koja uključuje rezanje modela u slojeve različite debljine. Takva strategija omogućava automatsko podešavanje debljine sloja u određenom rasponu kako bi se dobio točan oblik. Oblik stepenica se pojavljuje prilikom taloženja slojeva jednake debljine čime se ne može dobiti zakrivljeni oblik profila zida. Što je veća debljina nanesenog sloja veća će biti greška proizvedenog dijela.

Točnost dijelova proizvedenih s WAAM tehnologijom je oko 10 puta lošija u odnosu na one napravljene tehnologijom praška [28]. Prilikom izrade dijelova WAAM postupkom razlikujemo [25]:

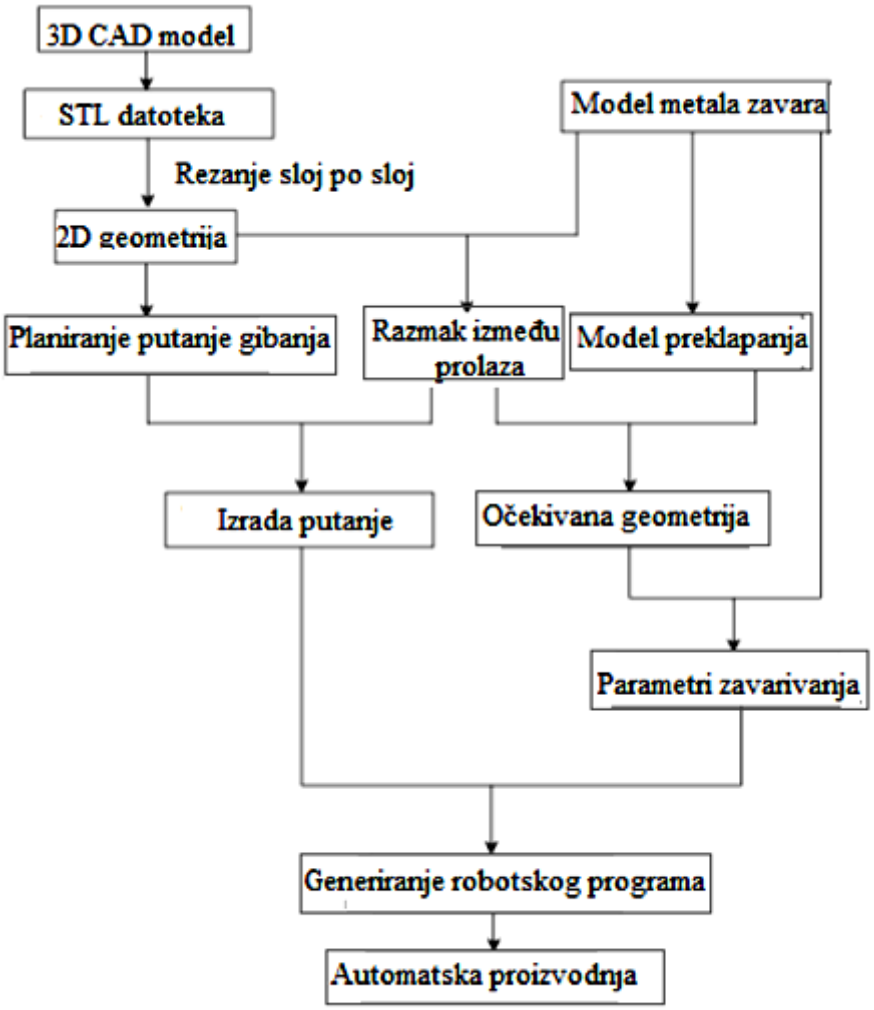
- radnje prije taloženja - optimiranje parametara, učvršćivanje podloge i optimizacija taloženja metala sloj po sloj
- radnje za vrijeme taloženja - najučinkovitije za smanjenje deformacija i naprezanja
- radnje nakon taloženja - klasični postupci toplinske obrade nakon nanesenog posljednjeg sloja.

Prilikom taloženja slojeva jednake debljine pojavljuje se ″efekt stepenica″. Dimenzionalne greške normalna su pojava kod taloženja prikazane su slikom 21. Što je veća debljina nanesenog sloja, veća će biti i greška izrađene komponente. Iz toga proizlazi da je točnost komponenti proizvedenih s WAAM postupkom lošija od onih izrađenih postupkom kod kojeg se koristi prašak. WAAM postupak je efikasan za jednostavnije geometrije jer ima veću količinu depozita. Kada je potrebna visoka točnost, dijelovi napravljeni WAAM postupkom zahtijevaju naknadnu strojnu obradu [28].



Slika 21. Prikaz „efekta stepenica“ prilikom izrade zida [28].

Općenito, princip rada u aditivnoj proizvodnji zasniva se na generiranju 3D CAD modela. Tako dobiveni 3D modeli režu se u slojeve s pomoću matematičkih metoda i dobivaju se 2D slojevi [29]. Slijedi generiranje putanje gibanja za svaki 2D sloj, postavljanje parametara taloženja za svaki sloj te generiranje operacijskog koda za opremu i konačno automatska proizvodnja. Slikom 22. su prikazani osnovni koraci kod WAAM procesa, od inicijalnog 3D modela do konačnog procesa proizvodnje [29]



Slika 22. Prikaz osnovnih koraka WAAM postupka [29].

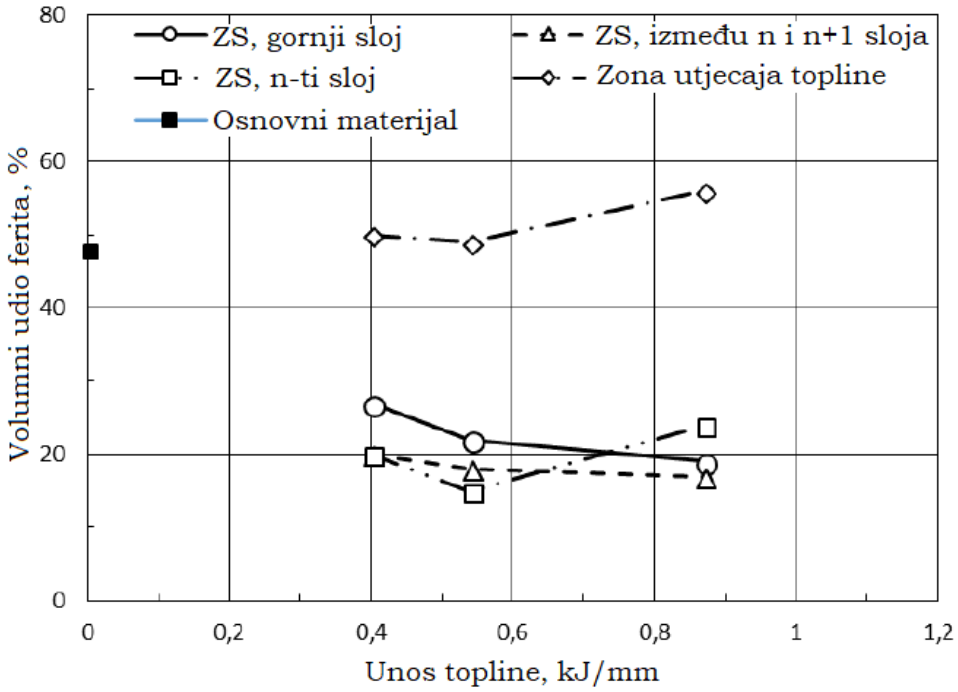
STL datoteka se obično koristi za predstavljanje 3D modela u procesu planiranja. To je prikaz geometrije trodimenzionalnih površina u obliku trokuta [30]. Danas gotovo svi CAD sustavi imaju mogućnost eksportiranja STL datoteke [30].

Nakon učitavanja i prebacivanja 3D modela u STL datoteku, algoritam za rezanje reže model u slojeve određene visine. Sljedeći korak je planiranje putanje gibanja za svaki sloj 2D konture. Ovisno o karakteristikama te 2D geometrije (deblji ili tanji sloj), koriste se različite putanje gibanja. Proces kreiranja putanje je posebno važan kod WAAM-a [29].

3.3. WAAM postupak i dupleks nehrđajućih čelici

Kod WAAM postupka sloj metala se taloži na prethodni sloj što rezultira kompleksnim mikrostrukturnim promjenama izazvanim temperaturnim gradijentom unutar proizvedenog dijela. Rezultat je taj da legura prolazi kroz višekratnu transformaciju čvrstog stanja i tekuće-krute faze. Kod WAAM postupka izrade komponenti od dupleks nehrđajućih čelika, zabrinutost oko mikrostrukturih transformacija mogu postojati zbog određenog rizika formiranja intermetalnih spojeva. Visoki toplinski unosi s duljim izlaganje temperaturama između 650 i 950 °C mogu uzrokovati precipitaciju krhkih intermetalnih faza kao što su σ, χ, Cr_2N ili γ_2 (sekundarni austenit). Od svih navedenih, σ faza je daleko najutjecajnija u smislu smanjenja duktilnosti i otpornosti na koroziju [31].

Tijekom hlađenje feritna faza može se preoblikovati u austenit, ovisno o brzini hlađenja. U blizini difuzijske linije na strani zone utjecaja topline pretvorba austenitne u feritnu fazu se nastavlja stoga na slici 23. vidimo povišen udio u odnosu na udjele ferita pojedinih slojeva. S druge strane, obnavljanje austenita iz δ-ferita također je češće zbog većeg udjela dušika. Volumni udio ferita varira ovisno o poziciji odnosno sloju (slika 23.), tako je u početnim slojevima udio ferita znatno niži (15 do 30%) u odnosu na osnovni materijal i zonu utjecaja topline. Udio ferita je najveći u gornjem sloju, gdje nema novih zagrijavanja te samim time niti preoblikovanja ferita u austenit [31].



Slika 23. Utjecaj unosa topline na volumni udio ferita za pojedine pozicije kod WAAM postupka dupleks nehrđajućeg čelika [31].

Kako je od presudne važnosti održati uravnoteženu mikrostrukturu te izbjeći neželjene metalurške faze, parametri zavarivanja i dodatni materijal moraju biti točno specificirani te pažljivo praćeni [9]. Dobro je poznato da udarni rad loma zavarenih spojeva dupleks nehrđajućih čelika pada s povećanjem volumnog udjela δ-ferita unutar zone utjecaja topline. Zavarljivost dupleks nehrđajućih čelika poboljšana je dodavanjem dušika za stabilizaciju austenita pri povišenim temperaturama uz poboljšanjem mehaničkih i korozijskih svojstava [31].

4. KOROZIJSKA POSTOJANOST ZAVARENIH SPOJEVA DUPLEKS NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

4.1. Korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika

Zavareni spojevi pokazuju posebne mikrostrukturne karakteristike koje moraju biti prepoznate i shvaćene kako bismo predvidjeli korozijski životni vijek zavarene konstrukcije. Ponekad je teško utvrditi zašto zavareni spojevi korodiraju, međutim moguće je pretpostaviti da neki od sljedećih faktora djeluje na proces korozije [9]:

- priprema zavarenog spoja i tehnologija zavarivanja
- kontaminacija vlagom
- prisutnost organske ili anorganske vrste
- zaostali oksidni sloj ili ostrugani oksidni sloj
- troska i prskanje
- nedovoljna penetracija i difuzija
- poroznost, pukotine, procjepi
- visoka zaostala naprezanja
- loš izbor dodatnog materijala
- završne površinske obrade.

Kako je već spomenuto zavareni spoj određene komponente moguće je podijeliti na tri distinktivna područja [32]:

- osnovni materijal, najčešće metalurški nepromijenjen, ali potencijalno u stanju visokih zaostalih naprezanja
- metal zavara je rezultat taljenja osnovnog materijala i dodatnog materijala, najčešće je različite mikrostrukture u odnosu na osnovni materijal. Mikrostrukturne razlike uzrokuju stvaranje galvanskih parova koji mogu biti izvor korozijskog procesa u blizini metala zavara.

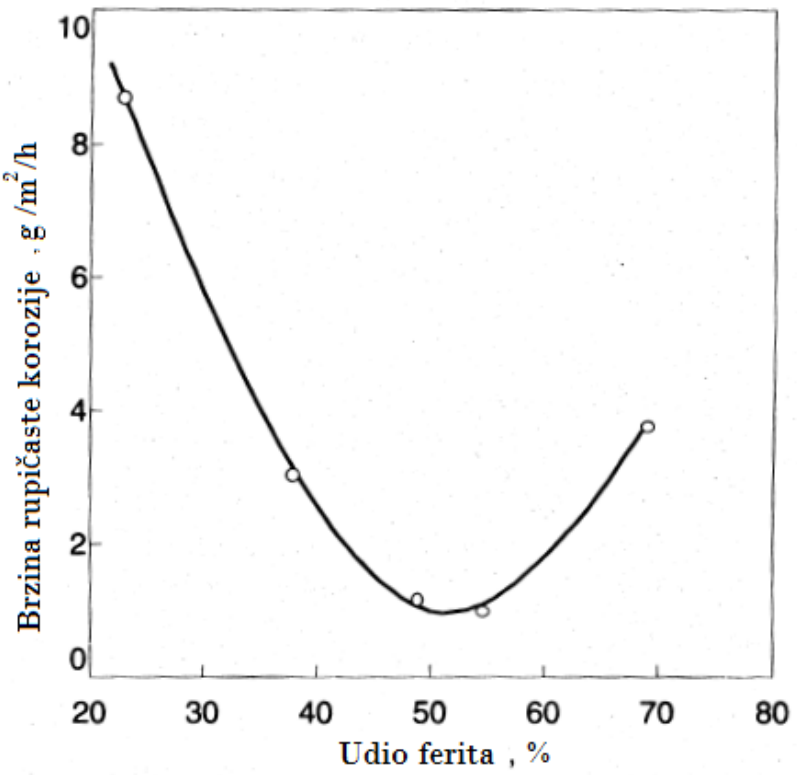
- zona utjecaja topline je pod utjecajem dovoljno visokih temperatura pri kojima dolazi do mikrostrukturnih promjena. Na mikro razini postoji mikrostrukturni gradijent uslijed različitih ciklusa izloženosti temperaturi i vremenu pojedinih lokaliteta u zoni utjecaja topline.

Zavari martenzitnih nehrđajućih čelika koji nisu odgovarajuće kaljeni postaju suspektibilni na pojavu hladnih pukotina u prisutnosti vodika i sulfidnu napetosnu koroziju [2].

Primarno pucanje u području zavara martenzitnih nehrđajućih čelika je povezano s prisutnošću vodika. Hladne pukotine u zavarenom spoju se formiraju kada je njegova temperatura niža od 150 °C [32]. Korozija u zavarenom spoju feritnih nehrđajućih čelika je najčešće popraćena i korozijom u zoni utjecaja topline. Interkristalna korozija je najčešća pogreška kod zavara feritnih nehrđajućih čelika. Mehanizam nastanka interkristalne korozije je jednak kod feritnih kao i kod austenitnih nehrđajućih čelika. Osnovna razlika je u temperaturama relativne topivosti ugljika i dušika u austenitu (425 - 810 °C) i feritu (>925 °C) [20]. Korozijski problemi najčešće povezani sa zavarivanjem austenitnih nehrđajućih čelika su precipitacija, kemijska segregacija te pojava rupičaste korozije, korozije u procjepu, interkristalne i napetosne korozije [32].

4.2. Korozijska postojanost zavarenih spojeva dupleks nehrđajućih čelika

Korozijske karakteristike zavara dupleks nehrđajućih čelika su kompleksne. Kao najkritičnija zona zavarenog spoja dupleks čelika smatra se zona utjecaja topline zbog neuravnoteženog sadržaja austenita i ferita. Upravo ta neravnoteža utječe na gubitak korozijske sposobnosti u zavaru ili zoni utjecaja topline dupleks nehrđajućeg čelika. Slika 24. prikazuje utjecaj te neravnoteže na brzinu rupičaste korozije, tako je npr. upotrebom dodatnog materijala koji nije obogaćen niklom moguće proizvesti zavareni spoj koji sadrži više od 80% ferita, takvu mikrostrukturu odlikuje niska žilavost i reducirana korozijska postojanost [20].



Slika 24. Utjecaj ravnoteže sadržaja ferita i austenita na brzinu rupičaste korozije Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,12N dupleks čelika [20].

Kako bi se postigla ravnoteža austenita i ferita u mikrostrukturi dupleks čelika, osnovni materijal mora sadržavati oko 0,02% ugljika te dodatak od 0,1 do 0,2% dušika. Mali sadržaj ugljika minimizira efekt senzibilizacije materijala dok dušik usporava precipitaciju kroma te potiče stvaranje austenita u zavaru i zoni utjecaja topline tijekom hlađenja.

Suspektibilnost pojavi hladnih pukotina u prisustvu vodika je ograničena na zonu zavara. Mikrostruktura dupleks čelika je kombinacija ferita, u kojem je brzina difuzije vodika relativno brza, te austenita gdje je ta brzina značajno sporija. Stoga austenit ima ulogu barijere difuzije te zbog tog razloga vodik ostaje zarobljen u feritnoj fazi mikrostrukture. Hoće li doći do razvoja pukotina ovisi o brojnim čimbenicima, uključujući i ukupnu količinu zarobljenog vodika, primijenjenog naprezanja i ravnoteže sadržaja ferita i austenita u mikrostrukturi [20].

4.2.1. Rupičasta korozija

Dupleks čelici su odlično postojani prema rupičastoj koroziji zbog toga što su legirani visokim udjelom kroma, volframa, molibdena i dušika. Otpornost na ovaj tip korozije može se odrediti prema kemijskom sastavu, preko vrijednosti djelotvorne sume. Najveći utjecaj na vrijednost djelotvorne sume ima dušik, a nešto manji utjecaj imaju molibden, volfram i krom [33].

Postojanost na rupičastu koroziju dupleks čelika (slika 25.) je pod utjecajem raznih čimbenika procesa zavarivanja, poput [32]:

- lokalizirane segregacije legirnih elemenata u mikrostrukturi čime se stvaraju lokaliteti osiromašeni molibdenom i kromom,
- neravnotežni sadržaj austenita i ferita,
- formiranje nitrida ili intermetalnih spojeva,
- gubitak dušika iz lokaliteta korijenskog prolaza,
- postojanje oksidirane površine na površini korijena zavara.



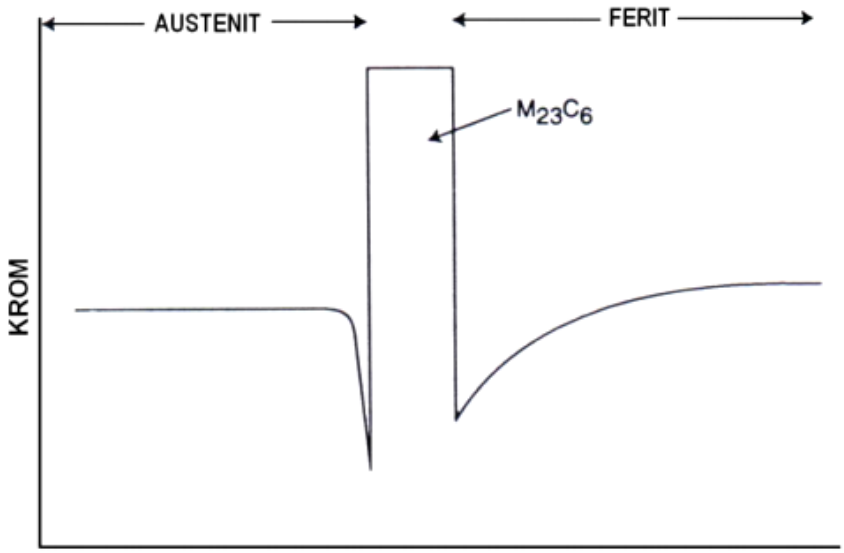
Slika 25. Rupičasta korozija zavarenog spoja dupleks nehrđajućeg čelika - korozijsko ispitivanje prema ASTM G48 – slikano u Laboratoriju za zaštitu materijala.

Mikrostruktura također ima određeni utjecaj na otpornost na rupičastu koroziju. Zavar i zona utjecaja topline s vrlo visokim sadržajem ferita su manje otporni na rupičastu koroziju nego što su uravnotežene strukture. Razlog tome je zbog veća podložnost feritnih struktura na precipitaciju kromovih nitrida, koji lokalno smanjuju koncentraciju kroma i smanjuju otpornost na rupičastu koroziju [32].

4.2.2. Interkristalna korozija

Noviji dupleks čelici imaju sniženi udio ugljika pa je izlučivanje karbida i pojava senzibilizacije kod njih svedeno na najmanju moguću mjeru. Ako se ipak dogodi, izlučeni karbidi su tipa $M_{23}C_6$, M_7C_3, M_6C, i M_3C kao i monokarbidi tipa MC te karbonitridi tipa M(C,N) (slika 25.). Karbidi nastaju sporim ohlađivanjem ili zadržavanjem na temperaturi između 820 °C i 480 °C [33].

Najveći tehnički značaj ima karbid tipa $M_{23}C_6$ koji nastaje na granici između feritnog i austenitnog zrna. Nastankom kromom bogatih karbida, u okolini se smanjuje koncentracija kroma. Ovo osiromašenje je jače izraženo u feritu nego u austenitu.



Slika 26. Shematski prikaz sadržaja kroma preko karbida $M_{23}C_6$ na feritno - austenitnoj granici [33].

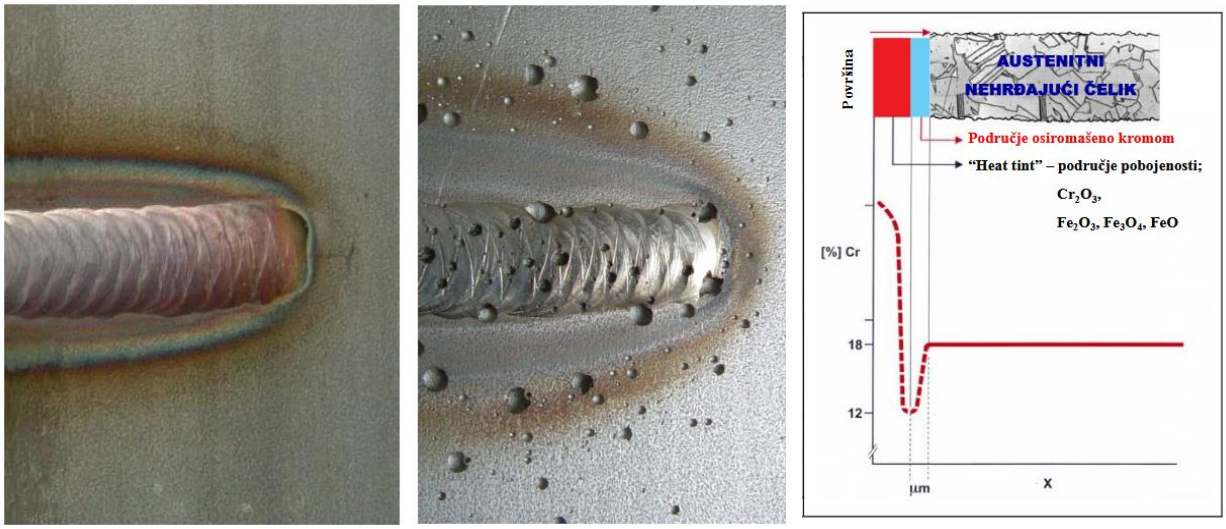
Kako je difuzija kroma u feritu oko 100 puta brža nego u austenitu, karbid puno brže raste u feritnom zrnu. Obratnom difuzijom kroma brzo se eliminira osiromašenje uskog područja u austenitu. Iako je maseni udio kroma u feritu nastankom karbida smanjen, to smanjenje nije dovoljno da se izazove interkristalna korozija. Ako se karbidi izluče na kristalnim granicama austenita, vjerojatnost nastanka interkristalne korozije je znatno veća [33].

4.2.3. Napetosna korozija

Korozijska postojanost zavara dupleks nehrđajućeg čelika na napetosnu koroziju u kloridnom okolišu osigurava sadržajem minimalno 25% ferita u zavarenom spoju. Dupleks nehrđajući čelici imaju puno bolju korozijsku postojanost prema napetosnoj koroziji od austenitnih nehrđajućih čelika. Zbog visokog masenog udjela kroma i nižeg udjela nikla osobito su otporni prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju. Veliki postotak dupleks čelika u kemijskoj industriji zamijenio je austenitnu skupinu u primjeni gdje je velik rizik od pojave ove vrste korozije [33].

4.2.4. Toplinski oksidi uz zavareni spoj

Posljedica unosa topline i nedostatne zaštite taline plinom kod nehrđajućih čelika dovodi do pojave područja toplinskih oksida uz zavareni spoj ("heat tints"). Područja toplinskih oksida (slika 27.) različitog kemijskog sastava i debljine, karakterizira sniženi udio kroma (Cr) osnovnog elementa koji nehrđajućem čeliku daje dobru korozijsku otpornost, čime se povećava opasnost od lokalne korozije [13].



Slika 27. Zone toplinskih oksida (lijevo), distribucija korozijskih oštećenja u toj zoni (sredina) nakon korozijskog ispitivanja prema ASTM G48 te prikaz (desno) raspodjele kroma u području toplinskih obojenja [13].

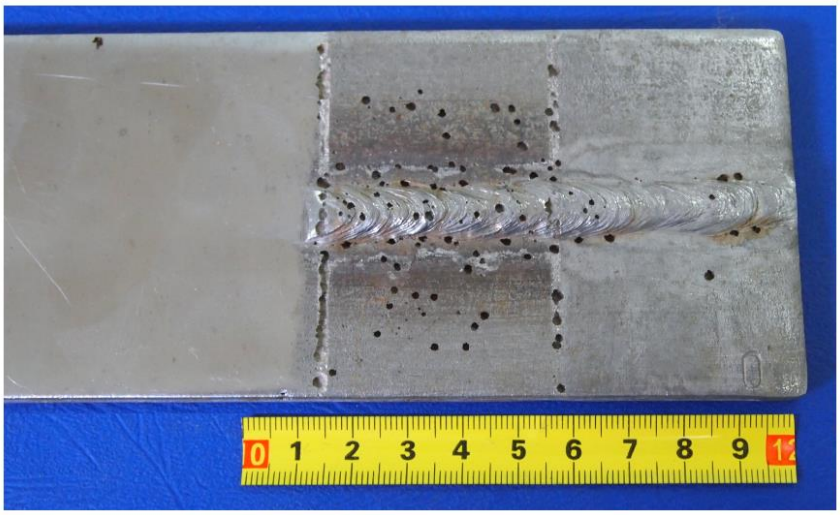
Bitno je napomenuti da površinski sloj toplinskih oksida zavara (slika 27.) može sadržavati preko 30% kroma, ispod njega nalazi se sloj debljine 1 do 2 µm kojeg karakterizira smanjen udio kroma koji je suspektibilan na koroziju (posebice rupičastu) uslijed poroznosti površinskog sloja [13]. S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti nehrđajućih čelika, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja pobojenosti, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja. Nužno je navesti u tom smislu da je obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan utjecajni čimbenik koji djeluje na korozijsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukcije u cjelini [12].

4.3. Naknadne obrade dupleks nehrđajućih čelika

4.3.1. Obrada površine zavara nehrđajućih čelika

Obrade površine zavarenog spoja obuhvaćaju metode pomoću kojih se s površine nehrđajućih čelika mogu ukloniti nastale nehomogenosti kako bi se uspostavila prvotna svojstva korozijske postojanosti (slika 28.). Tehnike obrade površine su [14]:

- mehanička, zahtjeva prvotno uklanjanje nečistoća, masnoća i ostale prljavštine s površine koja će se mehanički obrađivati. Taj se postupak koristi kako bi se s površine zavarenog spoja uklonile pogreške nastale prilikom zavarivanja. U postupak mehaničke obrade ubrajaju se i čišćenje površine četama od nehrđajućeg čelika, pjeskarenje čistim pijeskom, brušenje različitim abrazivnim sredstvima, čišćenje posebnim spužvama koje u sebi sadrže abraziv itd. Najčešće se koristi kao predobrada za naknadnu kemijsku ili elektrokemijsku obradu.
- kemijska obrada se temelji na kontroliranom otapanju nehomogenih površinskih slojeva. To se postiže najčešće sredstvima za nagrizanje koja sadržavaju dušičnu kiselinu (6 do 25%) i fluorovodičnu (0,5 do 8%) kiselinu. Nakon kemijske obrade potrebno je dobro isprati tretiranu površinu deioniziranom ili pročišćenom vodom.



Slika 28. Usporedba utjecaja mehaničke obrade (lijevo), kemijske obrade (desno) te neobrađene površine (sredina) na rezultate laboratorijskog korozijskog ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju – slikano u Laboratoriju za zaštitu materijala.

- elektrokemijska obrada je tehnika slična kemijskoj obradi. Moguća je upotreba istosmjernog ili izmjeničnog elektrouređaja. Izmjeničnom se s površine otapaju u prvom redu debeli oksidi (pobojenost) dok se istosmjernom strujom tretirana površina može obraditi do visokog sjaja. Elektrokemijska obrada je efikasna i koristi se tek nakon obavljene mehaničke obrade. Za različite vrste metala koriste se različite vrste elektrolita. Za elektrolitičko poliranje nehrđajućih čelika koristi se elektrolit sastava 40% H_2SO_4 i 60% H_3PO_4. Elektroliti su izrazito agresivni te se po završetku korištenja zahtjeva njihova neutralizacija. Nakon elektrokemijske obrade nužno je isprati površinu deioniziranom ili pročišćenom vodom. Elektrokemijska obrada je najkvalitetnija, ali i najskuplja.

4.3.2. Pasivacija površine nehrđajućih čelika

Pod pojmom pasivacije smatra se stvaranje tanke anorganske prevlake koja štiti nehrđajući čelik od korozije. Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivacije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivacije. Pojavu pasivacije najbolje tumači teorija prevlake i adsorpcije. 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 [14]. Bitno je naglasiti da procesom pasivacije nije moguće ukloniti pobojenosti i reducirati slojeve s manjim udjelom kroma. Stoga praktična upotreba pasivacije slijedi nakon nekog od oblika obrade površine zavarenog spoja. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Prevlaku čini kromov oksid (Cr_2O_3) čija temperatura tališta je oko 1970 °C. Tijekom zavarivanja, rezanja, brušenja ta pasivna prevlaka lokalno nestaje s mjesta obrade [14].

Postoji više različitih tehnika pasivacije, poput [14]:

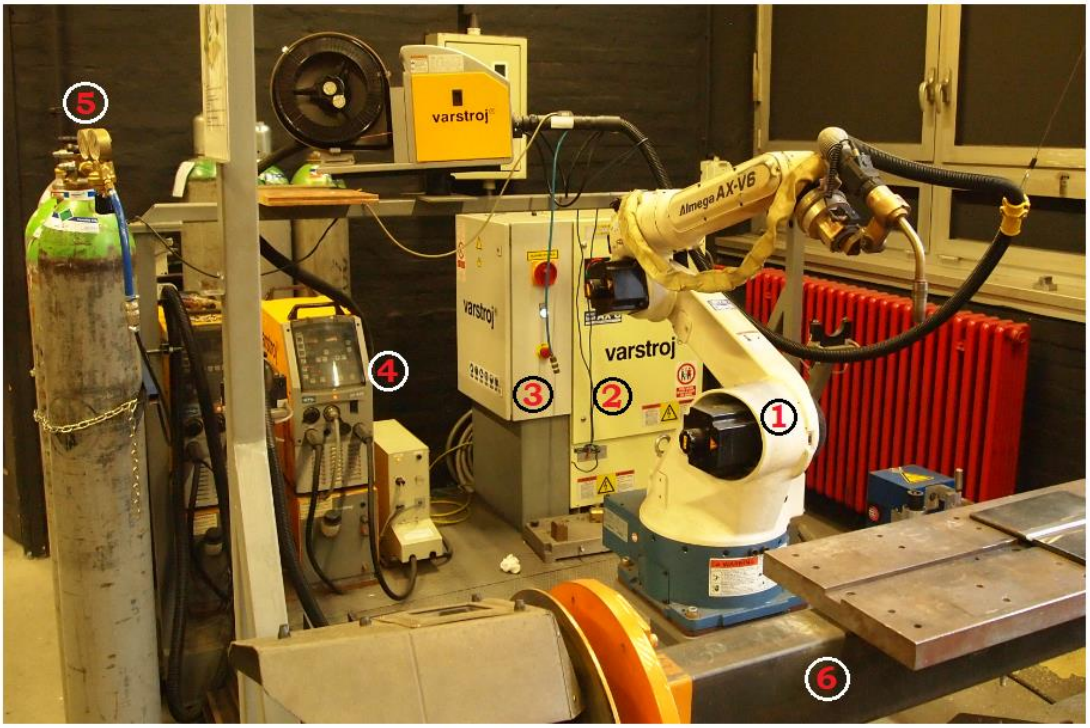
- pasivacija dušičnom kiselinom (HNO_3) je jedan od najboljih postupaka pasivacije. Otopina dušične kiseline je dosta agresivna i opasna za ljude. Koncentracija dušične kiseline kreće se od 15 do 30%, a kontakt s površinom nehrđajućeg čelika potrebno je osigurati u trajanju od 30 minuta. Priprema postupak se sastoji od ispiranja površine deioniziranom vodom, odmašćivanja etilnim alkoholom (30 do 40%), ponovnog ispiranja deioniziranom vodom. Zatim se nanosi dušična kiselina (15 do 30%), za manje površine, najčešće kistom. U konačnici se pasivirani lokalitet ponovno ispire deioniziranom vodom te se suši na zraku bez brisanja i ispuhivanja. Opisani postupak je postupak hladne pasivacije dok se koriste i topli postupci pri temperaturama od 50 do 60 °C s različitim koncentracijama dušične kiseline.
- pasivacija limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom je primjer kompromisa između ekologije, sigurnosti i efikasnosti pasiviranja. Postupak pasivacije limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom zahtjeva odmašćivanje površine 10% etilnim alkoholom temperature 60 °C, ispiranje deioniziranom vodom. Nakon čega se na površinu nanosi otopina limunske kiseline (2%) i amonijevog monocitrata (5%), temperature 80 °C, kojom je površina tretirana minimalno 30 minuta.
- prirodna pasivacija, zahtjeva prethodno odmašćivanje, kemijsko čišćenje, ispiranje površine deioniziranom vodom te sušenje na zraku. U razdoblju od 12 do 24 sata spontano se pasivira nehrđajući čelik [14].

5. EKSPERIMENTALNI RAD

Eksperimentalni rad proveden je u dvije faze, prva je uključivala izradu uzorka WAAM postupkom u Laboratoriju za zavarivanje te prateće pripreme površina za drugu fazu koja je obuhvaćala korozijska ispitivanja u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

5.1. Izrada i priprema uzorka

Postupak izrade uzorka zida proveden je na robotskoj stanici Almega OTC AX V6 (slika 29.) u Laboratoriju za zavarivanje Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Robotska stanica je opremljena privjeskom za učenje pomoću kojeg se izvršava on-line programiranje, odnosno definiraju se putanje i tehnoloških parametri zavarivanja. Tablica 4. prikazuje osnovne karakteristike uređaja za zavarivanje korištenog za izradu uzorka zida.



1 – robot, 2 – izvor struje robotske ruke, 3 – upravljačka jedinica, 4 – izvor struje DP 400, 5 – boca zaštitnog plin, 6 – pozicioner.

Slika 29. Prikaz robotske stanice Almega OTC AX V6.

Tablica 4. Karakteristike izvora struje za zavarivanje DP 400 [34].

Izvor struje		**DP 400**
Priključni napon, V, Hz		400, 50
Područje struja zavarivanje, A		30 - 400
Područje napona zavarivanja, V		15,5 - 34
Intermitencija	100%	283
	50%	400
Promjer žice za zavarivanje, mm		0,8 – 1,2
Masa, kg		46
Dimenzije, D x Š x V, mm		653 x 300 x 595

5.1.1. Podloga i dodatni materijal

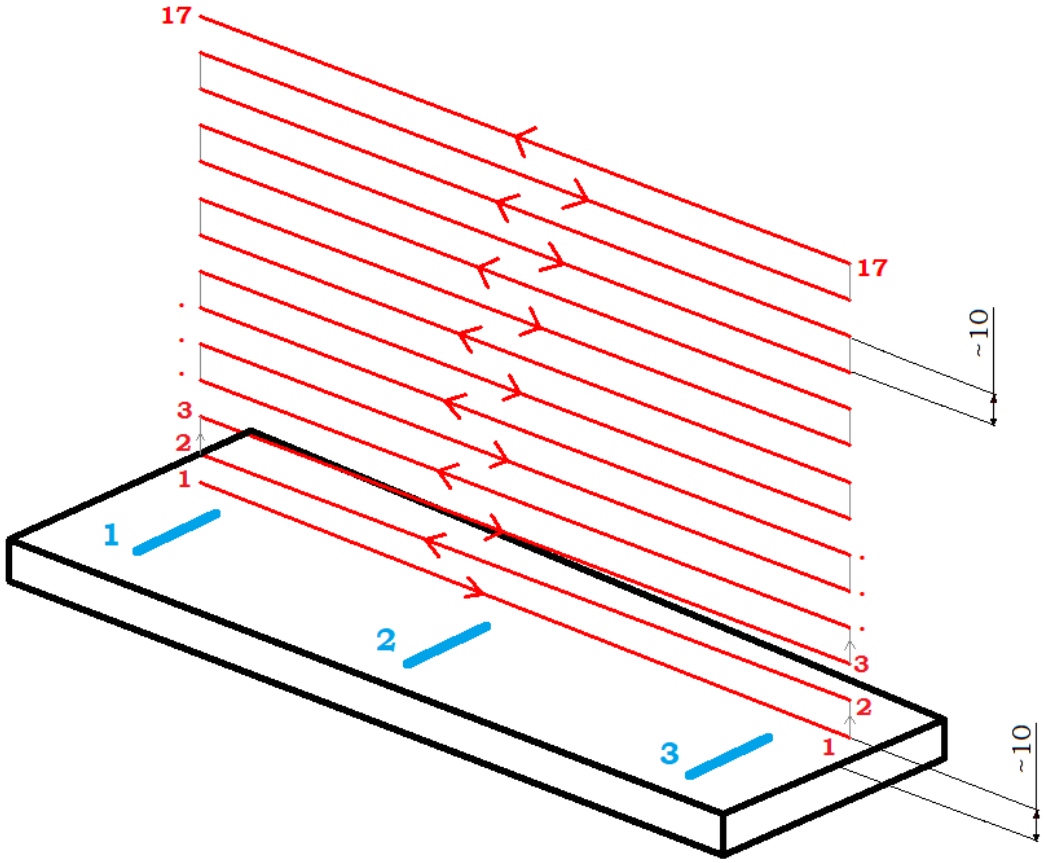
Podloga je nehrđajući čelik UNS S32205 (EN 1.4462) dok je dodatni materijal UNS S32209 (HRN EN ISO G22-9-3NL). Podloga je pripojena na ploču od konstrukcijskog čelika (slika 30.) debljine 12 mm kako bi se smanjio utjecaj deformacija uzrokovan unosom topline te kako bi se olakšalo stezanje ploče na radni stol. Prije početka zavarivanja površina podloge je iščetkana i odmašćena. Kemijski sastav detaljnije je analiziran i uspoređen u poglavlju 5.2.



Slika 30. Pripojena podloga za ploču od konstrukcijskog čelika.

5.1.2. Izrada uzorka zida WAAM postupkom

Kao zaštitni plin korištena je mješavina od 98% argona i 2% dušika protoka 17 l/min. Putanje pištolja za zavarivanje su naizmjenične (slika 31.), prvi prolaz s lijeva u desno, sljedeći s desna u lijevo te definiran iznos udaljenosti sapnice od radnog komada iznosi 10 mm. Na ploči su zabilježene tri pozicije mjerenja visine (plave oznake na slici 31.) nakon svakog prolaza, dvije na krajevima (1,3) te jedna u sredini zida (2). Visina je mjerena pomičnim mjerilom. Nakon svakog sloja očišćena je površina četkom od nehrđajućeg čelika te su izmjerene visine na zabilježenim pozicijama. Prije početka izrade svakog idućeg sloja izmjerena je temperatura uređajem Temps Fluke 568 IR (slika 32.) te je definirano hlađenje ispod temperature od 100 °C prije nastavka izrade idućeg sloja. Brzina zavarivanja je konstantna za svaki sloj te iznosi 20 cm/min, ostali parametri za pojedine slojeve prikazani su u tablici 5.



Slika 31. Prikaz putanje gibanja pištolja za zavarivanje pri izradi zida.



Slika 32. Mjerenje temperature prije izrade idućeg sloja – uređaj Temps Fluke 568 IR.

Način izračuna unosa topline (tablica 5.) definiran je u normi HRN EN 1011-1:2009 te se računa prema sljedećem izrazu [35]:

$$Q = \frac{k \times U \times I}{v_z} \times \frac{60}{1000} \text{ [kJ/cm], gdje je:} \quad (1)$$

Q – unos topline u zavareni spoj, kJ/cm

k – stupanj iskorištenja postupka zavarivanja (kod MIG postupka iznosi 0,8)

U – napon zavarivanja, V

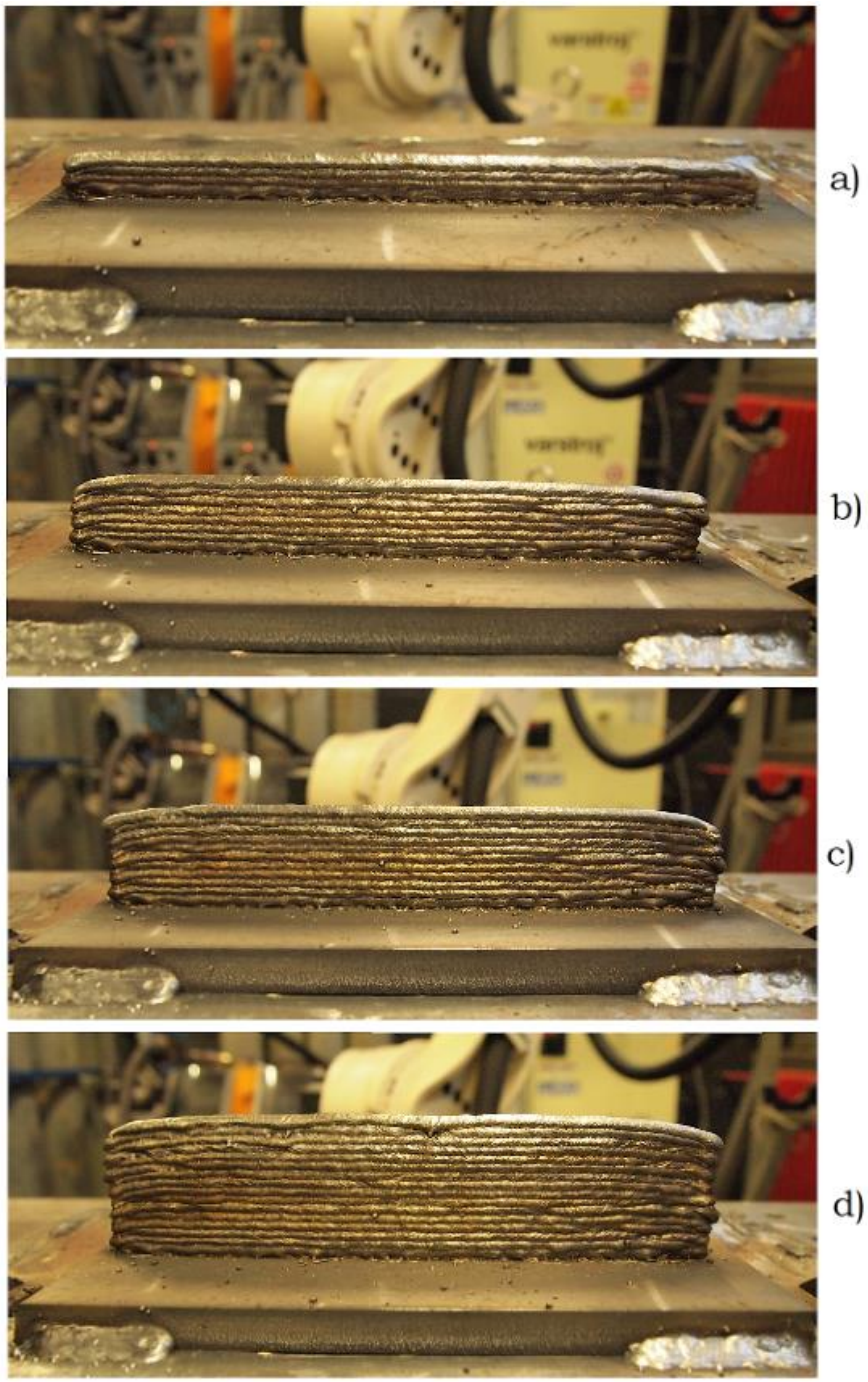
I – jakost struje zavarivanja, A

v_z – brzina zavarivanja, cm/min.

Tablica 5. Parametri zavarivanja.

Sloj	**Struja, A**	**Napon, V**	**Prirast visine, mm**			**Unos topline, kJ/cm**
			1	**2**	**3**	
1	144	14,2	2,8	2,1	1,85	4,91
2	146	14,4	2,95	3,85	3,25	5,05
3	153	13,8	2,75	2,6	2,85	5,07
4	151	14,1	2,5	2,2	2,85	5,11
5	145	15	2,75	3,15	2,6	5,22
6	148	14,2	3,1	2,8	3,10	5,04
7	140	14,6	3,05	3,05	3,5	4,91
8	138	14,5	2,8	3,05	2,6	4,80
9	141	14,2	2,55	2,4	2,5	4,81
10	144	14,2	3,35	3,55	2,55	4,91
11	138	14,6	2,5	2,85	2,45	4,84
12	136	14,7	1,95	2,2	2,55	4,80
13	149	13,8	3	3,25	2,95	4,94
14	137	14,5	3,15	3,2	3,15	4,77
15	140	13,9	3,05	2,8	2,95	4,67
16	137	14,8	1,85	3,6	2,75	4,87
17	138	14,5	1,95	2,5	2,8	4,80

Slikom 33. prikazana je izrada zida WAAM postupkom s vidljivim nastankom slojeva.



Slika 33. Prikaz izrade uzorka zida WAAM postupkom: a) nakon 5 slojeva, b) nakon 9 slojeva, c) nakon 12 slojeva, d) nakon 17 slojeva.

5.1.3. Priprema uzoraka za provedbu ispitivanja

Kao početni korak u pripremi uzorka uklonjena je ploča konstrukcijskog čelika rezanjem pripoja. Pritom su uočena značajna zaostala naprezanja što se manifestiralo pucanjem pripoja prilikom rezanja. Slikom 34. prikazan je zid nakon uklanjanja ploče.



Slika 34. Zid odvojen od ploče konstrukcijskog čelika sa naznačenim pozicijama mjerenja visine.

Dobivene ukupne vrijednosti visine zida su na:

poziciji 1 = 46,05 mm

poziciji 2 = 49,15 mm

poziciji 3 = 47,25 mm

Najveća duljina zida je 217 mm, a najveća širina 7 mm.

Zidu (slika 34.) je odrezan komad podloge CNC strojem za plazma rezanje Vanad Proxima 10/20. Tračnom pilom, GBS 185 Eco AutoCut u Laboratoriju za zavarivanje, odrezan je jedan kraj za potrebe provedbe makro i mikrostrukturne analize (slika 35.). Brušenjem je uklonjena nepravilna tekstura rubova nastala rezanjem. Tračnom pilom GBS 185 Eco AutoCut odrezana je podloga od zida (slika 36.) kako bi se dobio uzorak prikazan slikom 37. Od ostatka dužine zida odrezan je uzorak koji će neobrađen poslužiti za korozijska ispitivanja (slika 38.). Iz osnovnog materijala dupleks nehrđajućeg čelika UNS S32205 odrezana su tračnom pilom dva uzorka.



Slika 35. Rezanje tračnom pilom uzorka za makro i mikrostrukturnu analizu.



Slika 36. Rezanje podloge tračnom pilom.

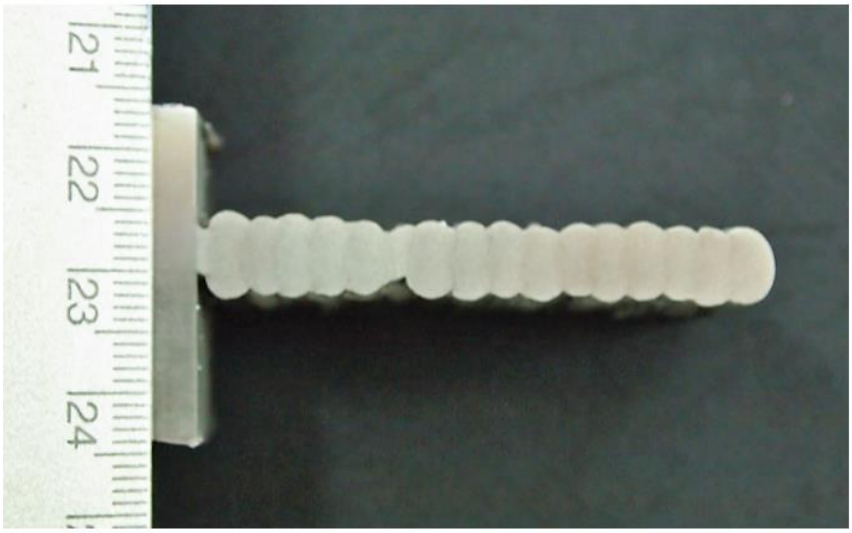


Slika 37. Uzorak zida nakon odvajanja od podloge i uklanjanja jednog kraja.

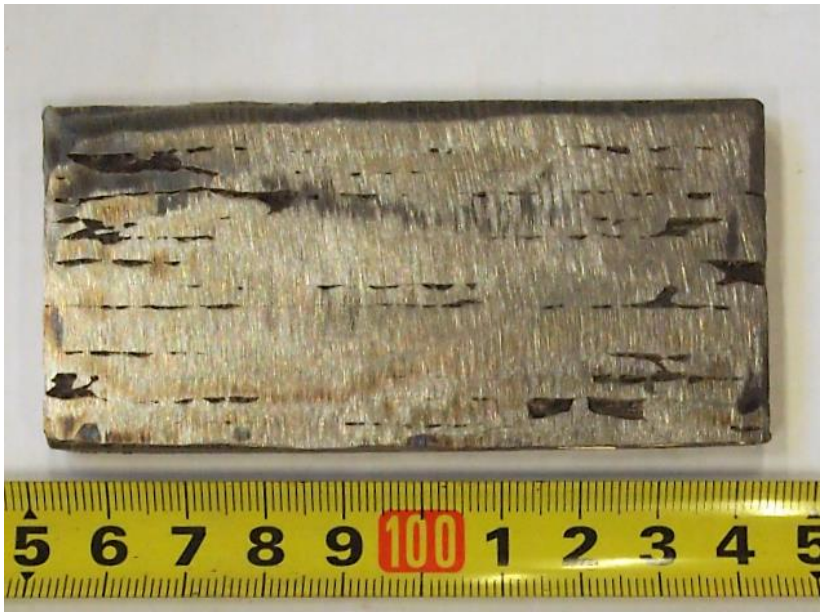


Slika 38. Prikaz uzorka neobrađenog komada zida.

Uzorak za makrostrukturna ispitivanja ručno je brušen papirima finoće P80, P180, P240, P320 i P400 te je poliran na uređaju Phoenix Alpha Grinder Polisher u Laboratoriju za materijalografiju. Naknadno je nagrizan u 10% oksalnoj kiselini u Laboratoriju za zaštitu materijala. Dobiven uzorak za analizu prikazan je na slici 39. Uzorak zida je obostrano mehanički grubo obrađen (slika 40.) ručnim brušenjem kako bi se uklonili vidljivi površinski oksidi.



Slika 39. Uzorak zida za makrostrukturnu analizu.



Slika 40. Uzorak zida obrađen ručnim brušenjem.

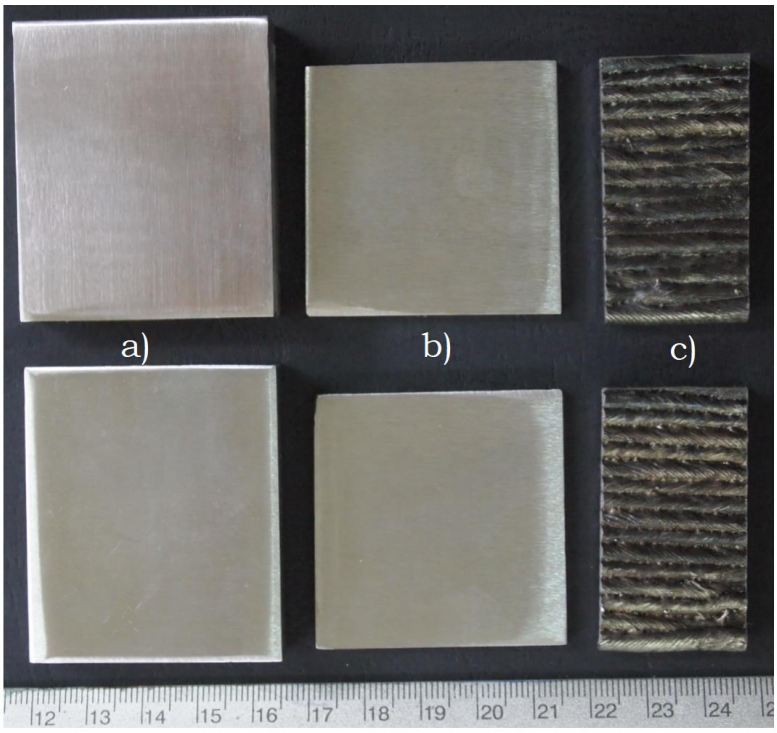
Uzorak je obrađen glodanjem u Laboratoriju za alatne strojeve tako da su u potpunosti uklonjeni površinski oksidi i neravna tekstura. Takav je uzorak ponovno tračnom pilom odrezan na dva jednaka dijela te je uz dva uzorka osnovnog materijala obostrano ručno brušen papirima finoće P80, P180, P240, P320 i P400 te je završno mehanički obrađen 3M Trizact brusnom trakom finoće P2500 (slika 41.)



Slika 41. Prikaz električne brusilice s 3M Trizact brusnom trakom.

Na opisani način pripreme dobivena su:

- dva mehanički obrađena uzorka osnovnog materijala (slika 42a)
- dva mehanički obrađena uzorka zida (slika 42b),
- dva neobrađena uzorka zida (slika 42c),



Slika 42. Pripremljeni uzorci prije provedbe ispitivanja: a) uzorak osnovnog materijala, b) uzorak obrađenog zida, c) uzorak neobrađenog zida

5.2. Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava provedena je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje pomoću XRF-analizatora (slika 43.) proizvođača Innov-X Systems.



Slika 43. XRF – analizator za laboratorijska ispitivanja Innov-X Systems.

Ovaj analizator sadrži univerzalnu hardversku platformu za jednostavno rukovanje i korištenje. Računalni software je fleksibilan, pruža jednostavno grafičko korisničko sučelje na više jezika. Cijeli sustav provodi brzu i preciznu kemijsku analizu kako bi se identificirao, razlikovao i kvantificirao širok raspon materijala iz periodičkog sustava elemenata. Slika 44. prikazuje način određivanja kemijskog sastava analizatorom i računalom.



Slika 44. Prikaz rezultata kemijskog sastava na monitoru (lijevo) i postavljanje uzoraka u analizator (desno),

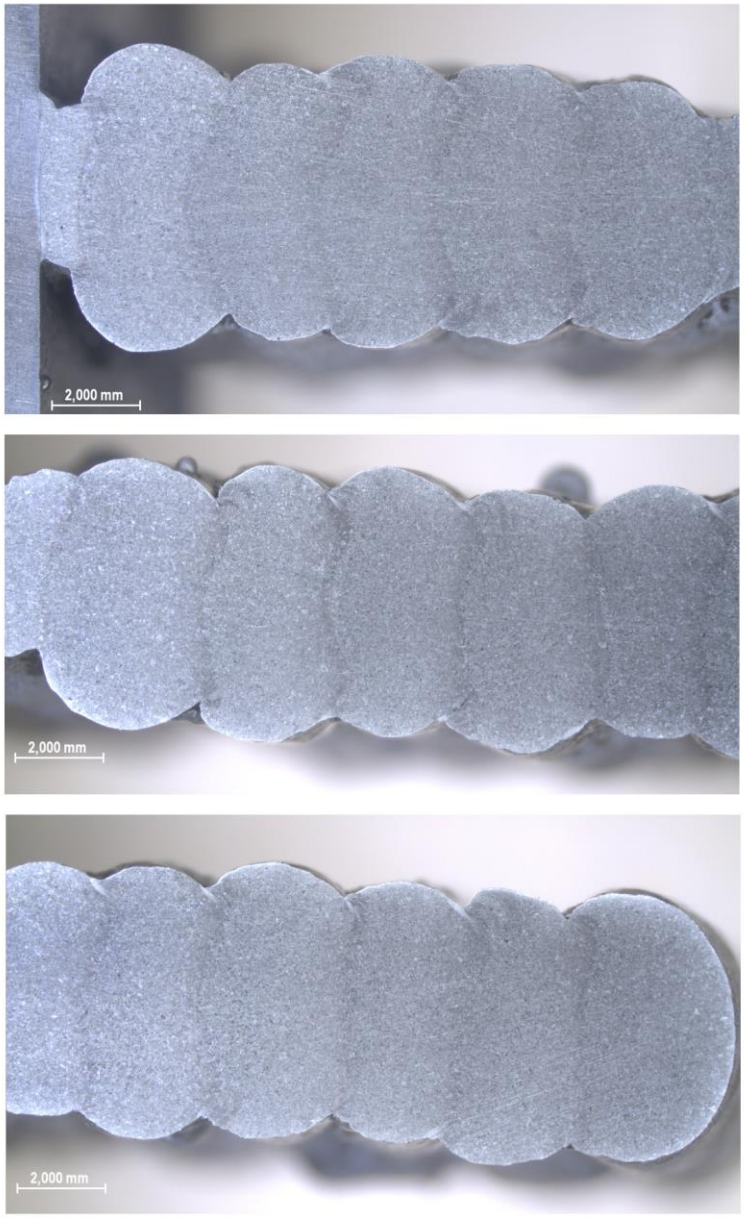
U tablici 6. su prikazani normirani rasponi i ispitani kemijski sastavi dodatnog materijala, osnovnog materijala, obrađenog uzorka zida i neobrađenog uzorka zida. Ispitivanja kemijskog sastava dodatnog materijala poklapaju se sa specificiranim kemijskim sastavom dodatnog materijala G22-9-3NL proizvođača Elektroda Zagreb. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava osnovnog materijala potvrdili su da se radi o dupleks nehrđajućem čeliku UNS S32205 (EN 1.4462). Kemijski sastav obrađenog materijala zida pokazuje poklapanja sa super dupleks UNS S32750 (EN 1.4410) i dupleks UNS S32205 (EN 1.4462) nehrđajućim čelicima. Udjeli kroma i mangana uzorka obrađenog zida poklapaju se s normiranim rasponom za dupleks nehrđajući čelik UNS S32205 dok se povećani udio nikla može objasniti povećanim udjelom nikla u dodatnom materijalu. Vrijednosti ispitivanja neobrađenog uzorka zida slični su vrijednostima udjela obrađenog uzorka zida.

Tablica 6. Kemijski sastav normiranih raspona i ispitivanih materijala.

Elementi	**Normirani raponi, %**			**Sastav ispitanih uzoraka, %**			
	UNS S32205 [36]	**UNS S32750** [37]	**G22-9-3NL** [38]	**Dodatni materijal**	**Osnovni materijal**	**Obrađeni uzorak zida**	**Neobrađeni uzorak zida**
Si	0,75 max.	0,80 max.	0,9 max.	0,88	0,36	0,42	0,35
P	0,03 max.	-	0,03 max.	-	0,01	0,011	0,011
Cr	21,00 – 23,00	24,00 – 26,00	21,50 – 23,50	22,14	22,35	23,06	22,95
Mn	2,00 max.	1,25 max.	0,50 - 2,00	1,84	1,87	1,59	1,60
Ni	4,50 – 6,50	6,00 – 8,00	7,50 – 9,50	8,68	5,6	8,66	8,91
Mo	3,00 – 3,50	3,00 – 5,00	2,50 – 3,50	3,04	2,83	3,1	3,09
S	-	0,035 max	-	0,36	-	-	-
Fe	ostatak	ostatak	ostatak	ostatak	ostatak	ostatak	ostatak

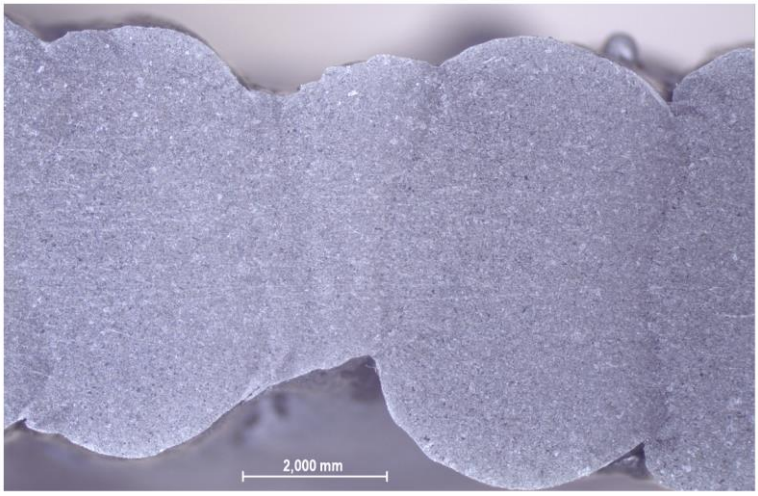
5.3. Analiza makrostrukture

Uzorak pripremljen za analizu makrostrukture snimljen je na stereomikroskopu Leica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala. Mikroskop je povezan na računalo koje sadrži software Leica Application Suit koji omogućuje izradu i obradu slika. Na slici 45. prikazan je presjek svih 17 slojeva izrađenog uzorka zida.



Slika 45. Prikaz makrostrukture uzorka zida: a) 6 slojeva, b) slojevi od 7 do 12, c) od 12 do 17 sloja.

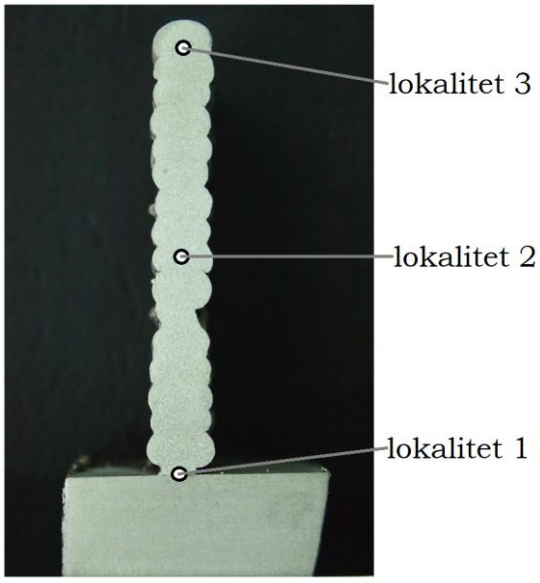
Utvrđeno je nepostojanje vidljivih pogreški u strukturi, ali su vidljive geometrijske varijacije u vidu smanjenja širine pojedinih slojeva poput 1. i 7. sloja (slika 46.)



Slika 46. Detalj geometrije 7. sloja s vidljivom varijacijom širine sloja.

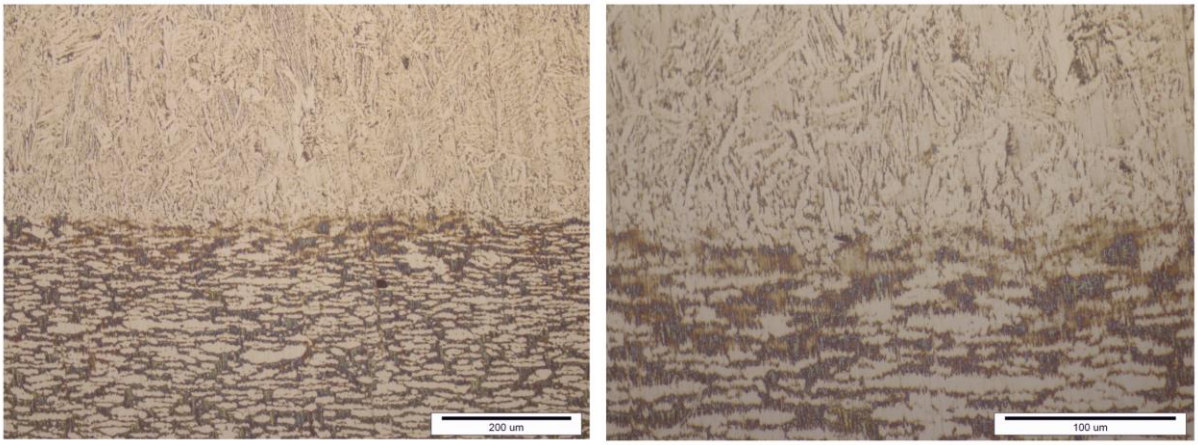
5.4. Analiza mikrostrukture

Uzorak zida je poliran u Laboratoriju za materijalografiju te je nagrižen u Laboratoriju za zaštitu materijala u otopini 40 g NaOH na 100 ml vode 35 sekundi pri 2 V. Ispitivanje mikrostrukture provedeno je u Laboratoriju za materijalografiju na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 na tri lokaliteta prikazana slikom 47.



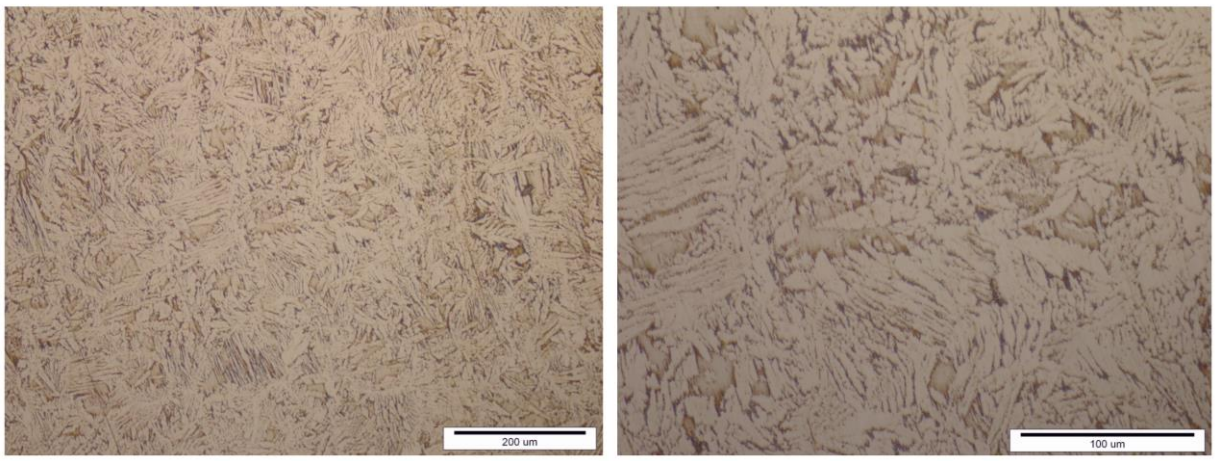
Slika 47. Prikaz lokaliteta snimanja mikrostrukture.

Na slici 48. prikazana je mikrostruktura na lokalitetu 1. Vidljiva je jasna granica između osnovnog materijala podloge i prvog sloja zida što ukazuje na manjak penetracije. U osnovnom materijalu jasno je vidljiva feritno-austenitna mikrostruktura dok je u prvom sloju zida vidljiva karakteristična struktura metala navara.

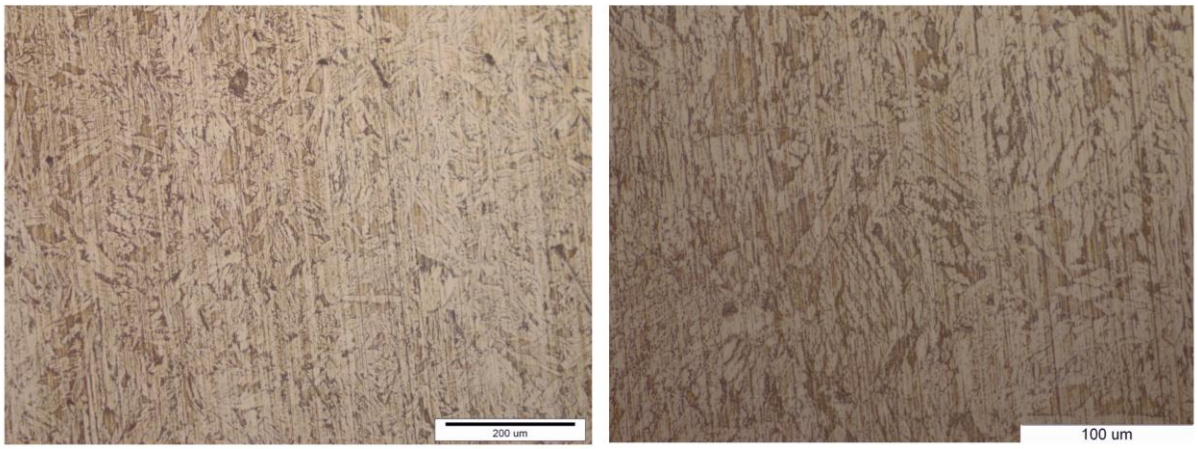


Slika 48. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 1 pri različitim povećanjima.

Na slikama 49. i 50. prikazan je karakterističan oblik zrna za metal navara na lokalitetu 2 (slika 49.) i lokalitetu 3 (slika 50.).

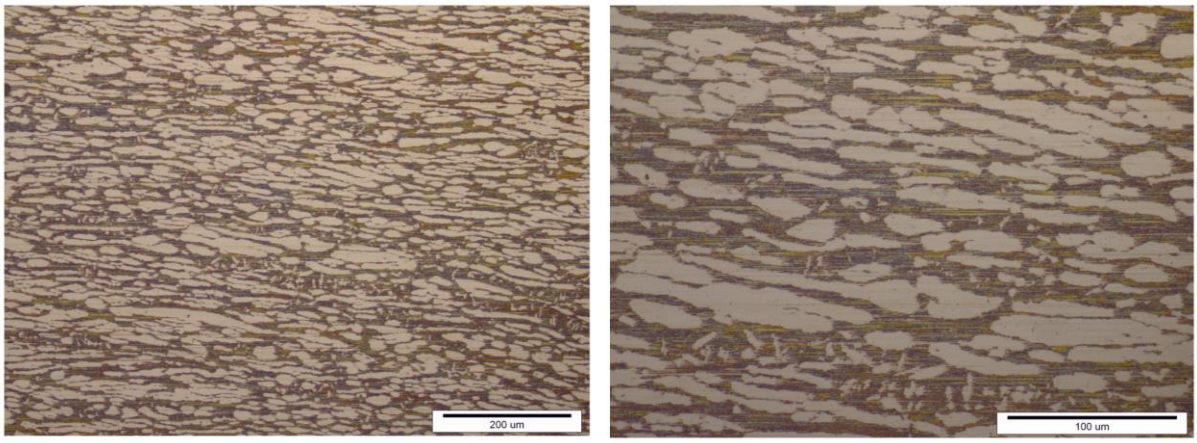


Slika 49. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 2 pri različitim povećanjima.



Slika 50. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na lokalitetu 3 pri različitim povećanjima.

Uzorak osnovnog materijala je nagrizan u 10 % oksalnoj kiselini 20 sekundi u Laboratoriju za zaštitu materijala. Slika 51. prikazuje austenitno-feritnu strukturu osnovnog materijala te je u usporedbi sa strukturom na lokalitetima zida (slika 48., 49., 50.) jasno vidljiva orijentacija i granice između austenitnih i feritnih faza.



Slika 51. Prikaz rezultata provedenog mikrostrukturnog ispitivanja na osnovnom materijalu pri različitim povećanjima.

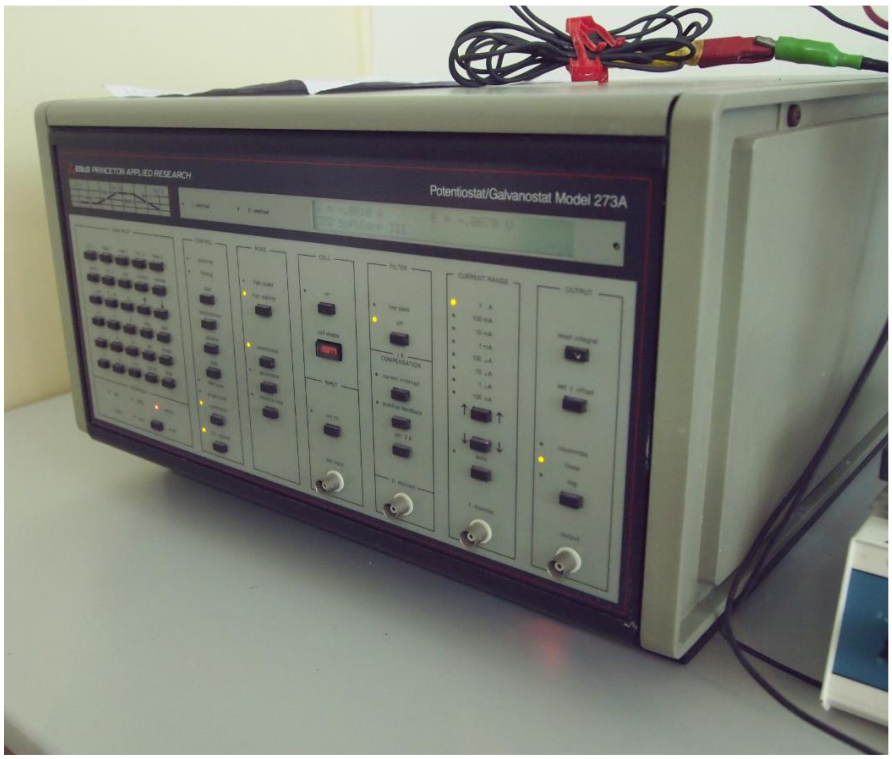
5.5. Korozijska ispitivanja

5.5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja osnovnog materijala

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike [39]:

- istosmjernom strujom (DC tehnika)
- izmjeničnom strujom (AC tehnika).

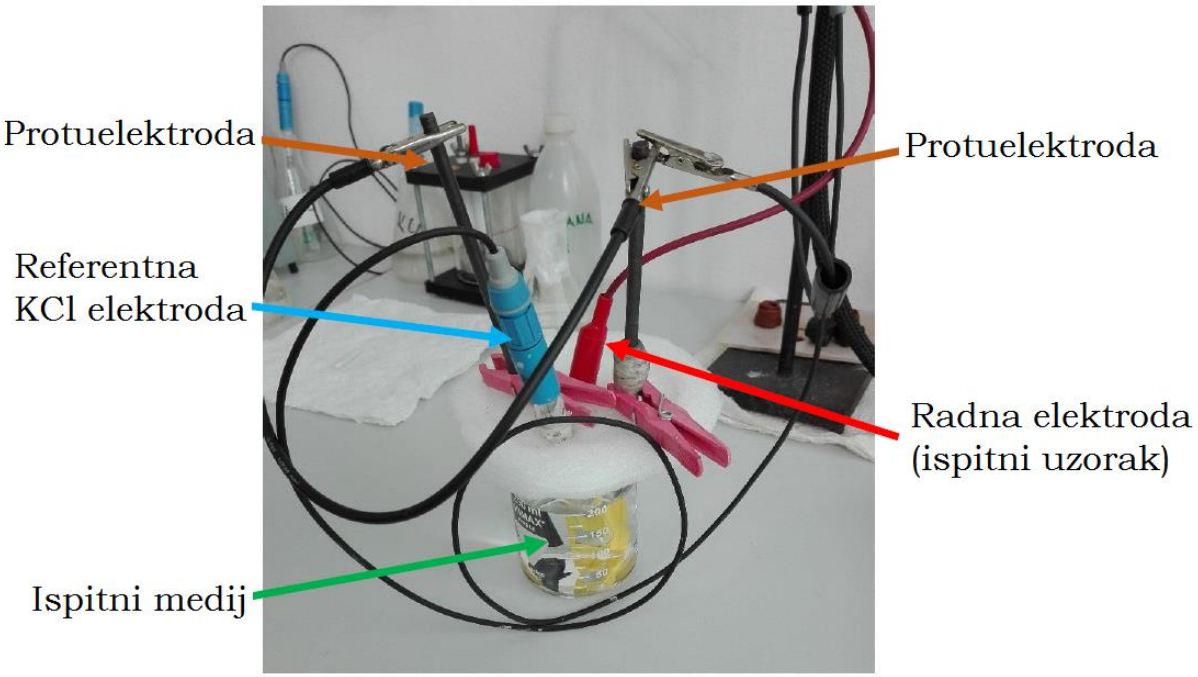
Za elektrokemijsko ispitivanje procesa korozije korištena je DC tehnika te je korištena polarizacijska metoda mjerenja – potenciostatička polarizacija. Mjerenjem je dobivena krivulja polarizacije struja – napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju materijala u ispitnom mediju. Potenciostatska polarizacija je provedena uporabom posebnog uređaja – potenciostata (slika 52.) uz primjenu programa SoftCorr III. Potenciostat na mjernoj elektrodi uspostavlja potencijal, a mjeri se struja odziva sustava [40].



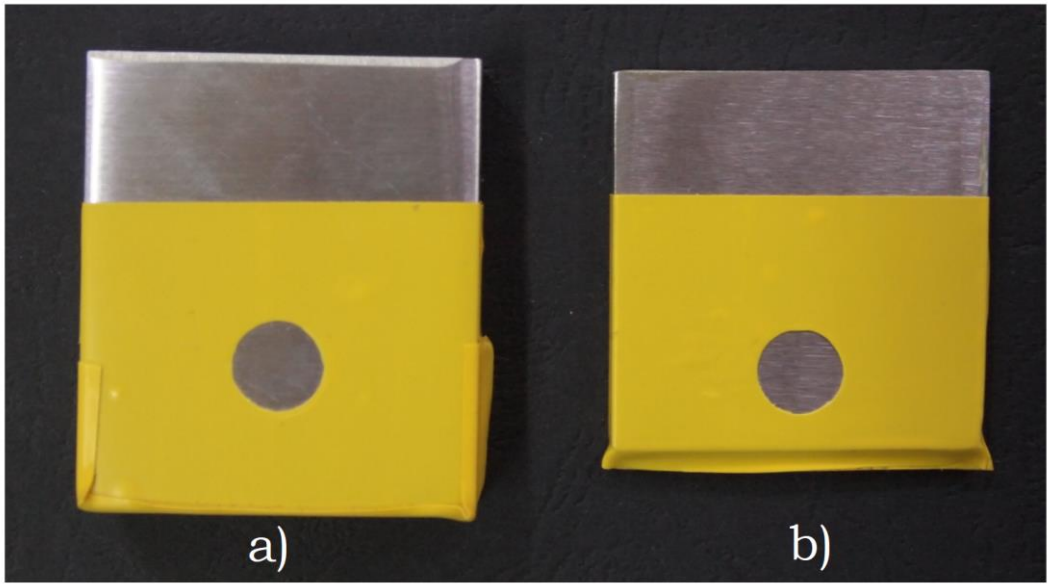
Slika 52. Potenciostat Model 273A korišten za elektrokemijska ispitivanja.

Elektrokemijska ispitivanja uzorka osnovnog materijala i uzorka obrađenog zida su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala u vodi (s udjelom 50 ppm Cl^-). Elektrokemijska mjerenja provedena su na elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode (slika 53.):

- referentne (KCl elektroda - kalomel) - poznatog je potencijala i ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Za ispitivanje je primijenjena zasićena kalomel elektroda, standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu.
- protuelektrode (grafit) - vodič koji zatvara strujni krug. Izrađena je od grafita, korozijski postojanog materijala koji ima dobru vodljivost. U strujnom krugu sudjeluju dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda.
- radne elektrode (ispitni uzorak) - uzorak je oblijepljen samoljepljivom trakom te je u traci izrezana ispitna površina veličine 1 cm^2 (slika 54.).

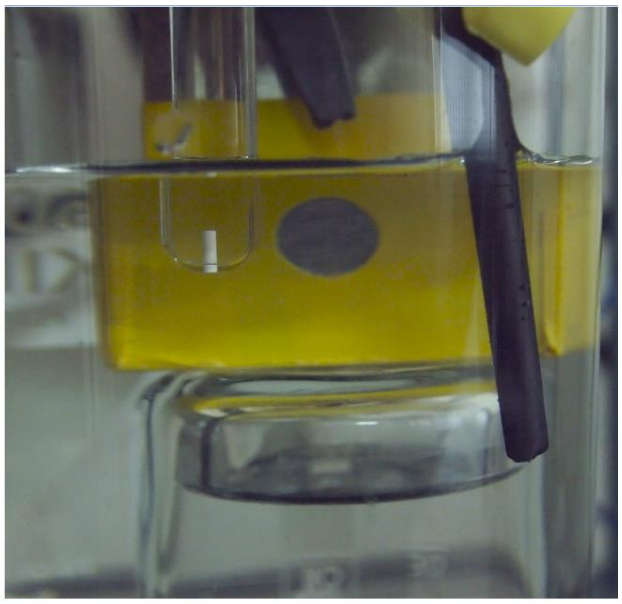


Slika 53. Prikaz elektrokemijske ćelije.



Slika 54. Uzorci za provedbu elektrokemijskih ispitivanja: a) osnovni materijal, b) obrađen uzorak zida.

Na slici 55. je prikazan detalj ispitnog uzorka uronjenog u ispitni medij, a vidljive su protuelektroda i referentna KCl elektroda.



Slika 55. Detaljni prikaz provedbe elektrokemijskog korozijskog ispitivanja.

Prije početka elektrokemijskih ispitivanja izračunata je ekvivalentna masa (E_w) za osmovni materijal ($E_{w,OM}$) i uzorak obrađenog zida ($E_{w,OZ}$) prema formuli (2). Ekvivalentna masa za osnovni materijal je računata prema kemijskom sastavu prikazanom u tablici 11.

$$E_w = \sum \frac{A_r \times x}{z}, \text{ gdje je:} \qquad (2)$$

E_w – ekvivalentna masa

A_r – relativna atomska masa

x – maseni udio određen određenog elementa, %

z – broj elektrona određenog elementa

Tablica 7. Osnovni podatci za izračun ekvivalentne mase osnovnog materijala.

Element	A_r	x_{OM}, %	x_{OZ}, %	**z**
Cr	51,996	22,35	23,06	3
Mn	54,938	1,87	1,59	4
Fe	55,845	66,98	63,04	2
Ni	58,693	5,60	8,66	2
Mo	95,960	2,83	3,10	3

$$E_{w,OM} = \frac{51,996 \times 0,2235}{3} + \frac{54,938 \times 0,0187}{4} + \frac{55,845 \times 0,6698}{2} + \frac{58,693 \times 0,056}{2} + \frac{95,960 \times 0,0283}{3}$$

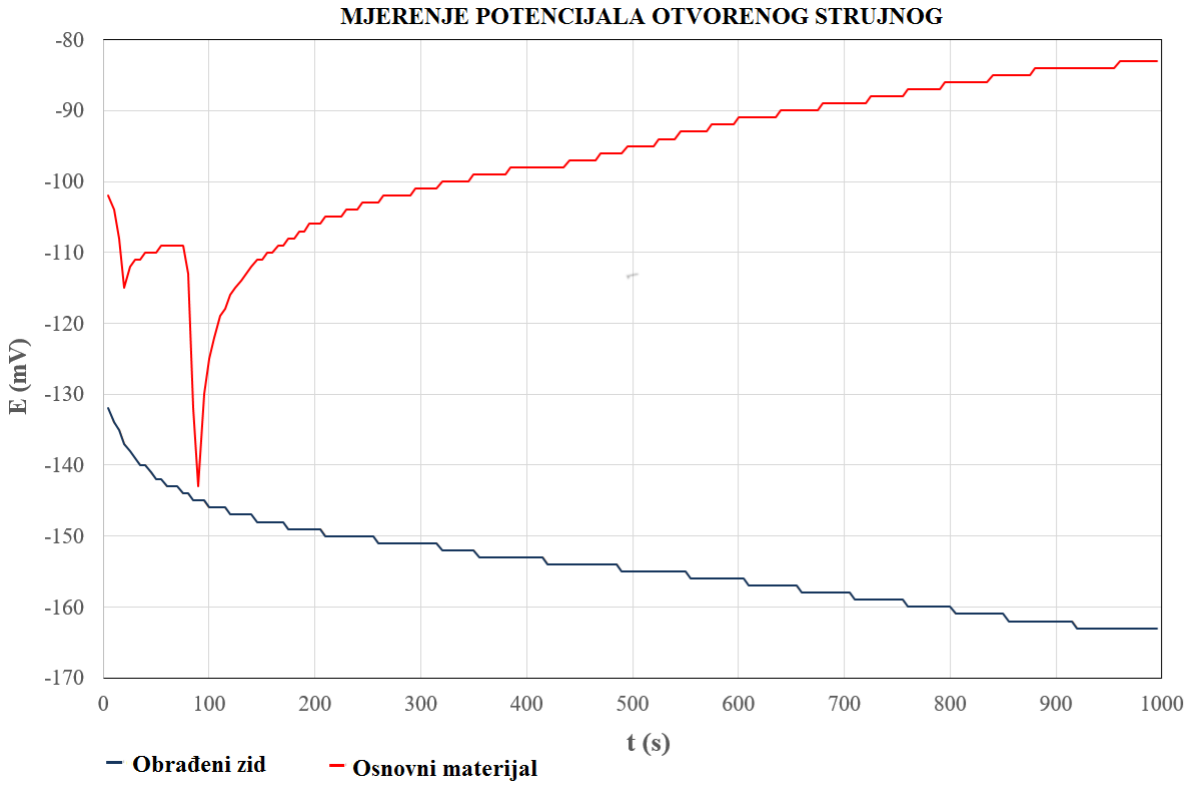
$$E_{w,OM} = 25,381$$

$$E_{w,OZ} = \frac{51,996 \times 0,2306}{3} + \frac{54,938 \times 0,0159}{4} + \frac{55,845 \times 0,6304}{2} + \frac{58,693 \times 0,0866}{2} + \frac{95,960 \times 0,0310}{3}$$

$$E_{w,OZ} = 25,351$$

5.5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav je potrebno stabilizirati. To je postignuto uranjanjem elektroda u elektrolit, te mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga između radne i protuelektrode. Razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena u trajanju od 1000 sekundi. Na slici 56. prikazani su rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga.



Slika 56. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida.

U tablici 13. prikazani su rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga. Usporedbom dobivenih rezultata vidljivo je da je potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) osnovnog materijala pozitivniji od potencijala obrađenog zida.

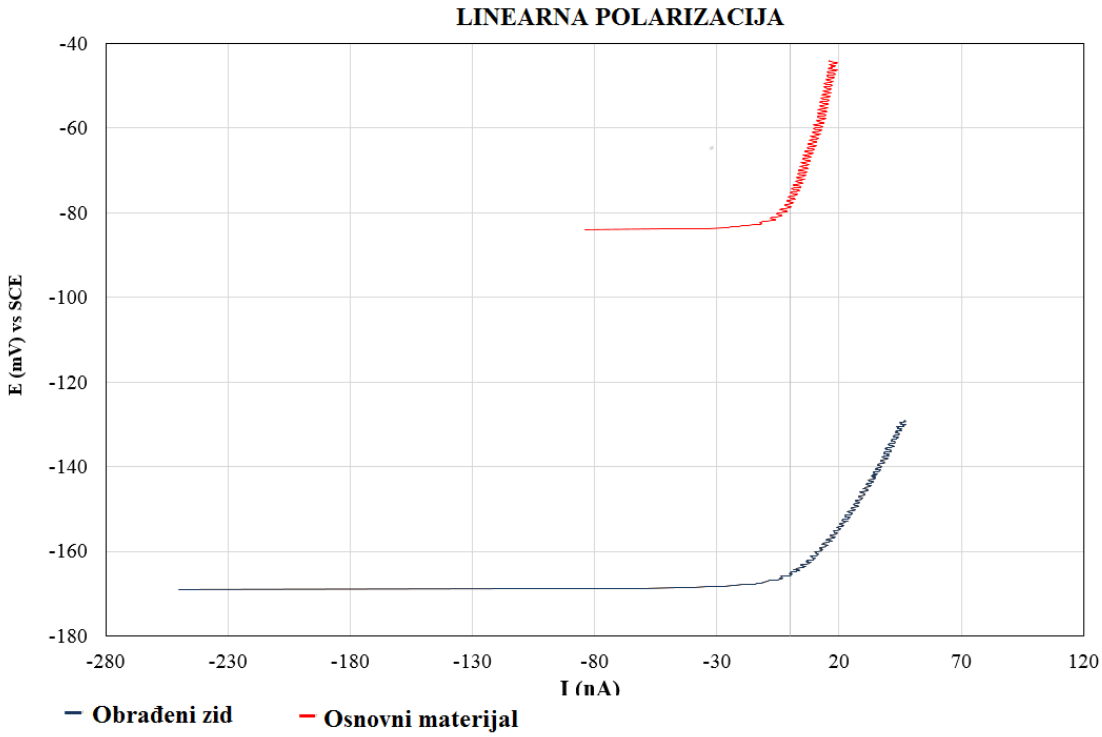
Oba potencijala su negativna što ukazuje na pojavu otapanja, ali potencijal osnovnog materijala s vremenom postaje pozitivniji što ukazuje na spontanu pasivaciju.

Tablica 8. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga.

Potencijal otvorenog strujnog kruga, E_{ok}, mV	
Osnovni materijal	Obrađeni zid
-83	-163

5.5.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora (R_p)

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obratno. Određuje se u odnosu prema potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) u području polarizacije ± 20 mV. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala prema mediju u kojem se nalazi. Na slici 57. prikazani su rezultati linearne polarizacije za ispitivane uzorke.



Slika 57. Rezultati linearne polarizacije za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida.

Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor (R_p) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (3) [40].

$$R_p = \frac{S \times \Delta E}{\Delta I}, \text{ gdje je:} \qquad (3)$$

R_p – polarizacijski otpor, kΩ cm^2

S – površina radne elektrode, cm^2

E – potencijal, mV

I – jakost struje, A

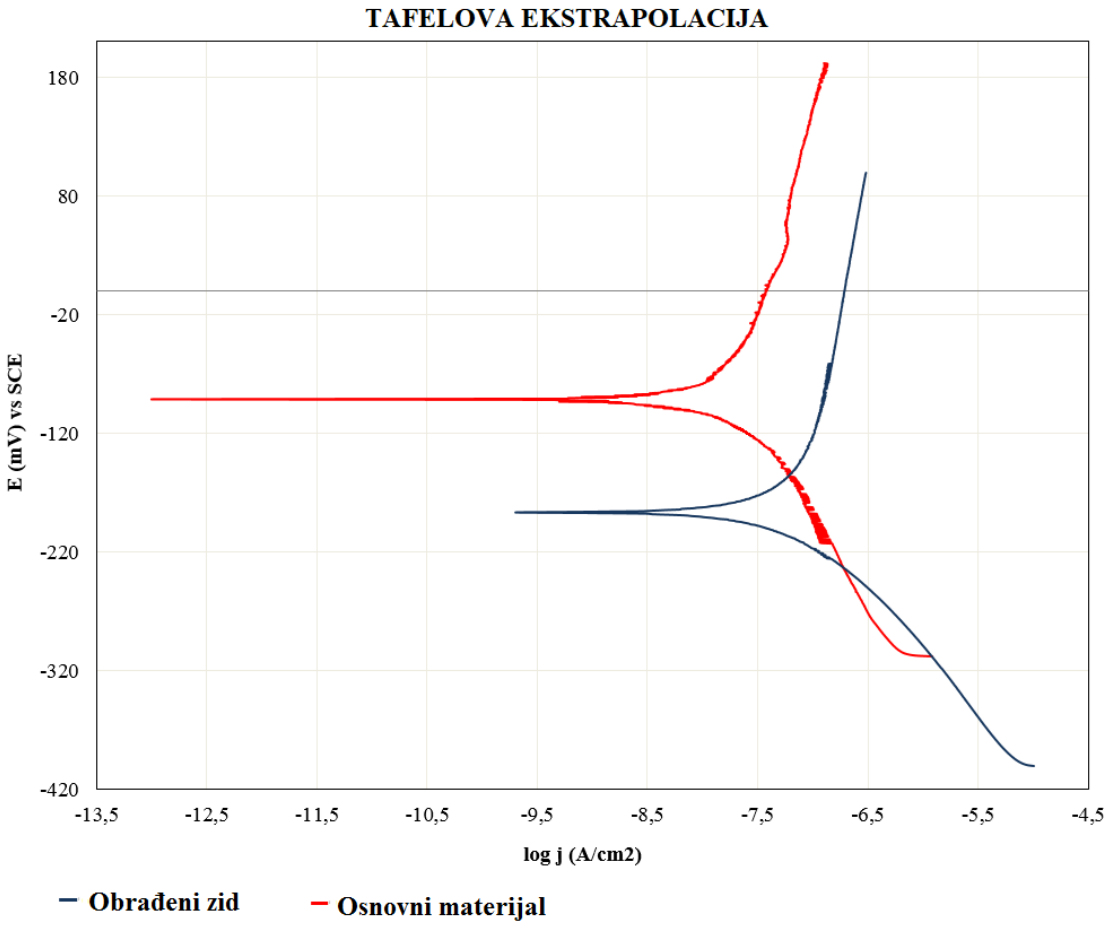
U tablici 14. prikazani su rezultati polarizacijskog otpora dobiveni linearnom polarizacijom. Rezultati pokazuju veći polarizacijski otpor uzorka osnovnog materijala u usporedbi s otporom uzorka obrađenog zida. Iz toga je vidljivo da osnovni materijal ima veću otpornost prema ispitnom mediju u kojem se nalazi.

Tablica 9. Iznos polarizacijskog otpora.

Polarizacijski otpor, R_p, kΩ cm^2	
Osnovni materijal	Obrađeni zid
766,6	368,6

5.5.1.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazani su grafički u polulogaritamskom obliku (E – log j). Eksptrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određena je vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala E_{kor} [40]. Slika 58. prikazuje rezultate Tafelove eksploatacije za ispitivane uzorke.



Slika 58. Tafelova ekstrapolacija za uzorke osnovnog materijala i obrađenog zida.

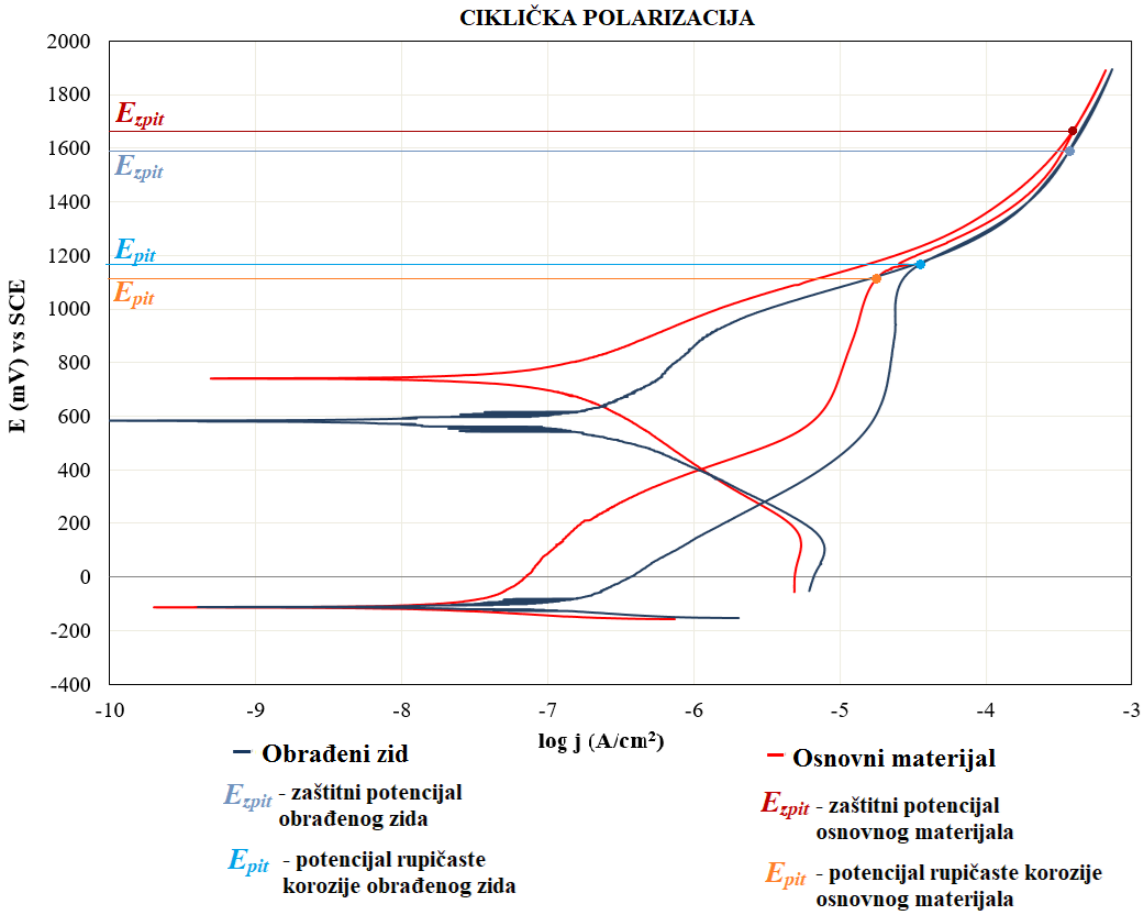
U tablici 14. prikazane su vrijednosti brzine korozije za uzorke osnovnog materijal i obrađenog zida. Brzina korozije osnovnog materijala je tri puta manja od brzine korozije uzorka obrađenog zida.

Tablica 10. Brzina korozije.

Brzina korozije, v_{kor}, mm/god	
Osnovni materijal	Obrađeni zid
$376{,}9 \times 10^{-6}$	1162×10^{-6}

5.5.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u određenom ispitnom mediju. Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti prema rupičastoj koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni rupičastoj koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu [40]. Na slici 59. prikazani su rezultati cikličke polarizacije provedeni na oba ispitna uzorka.

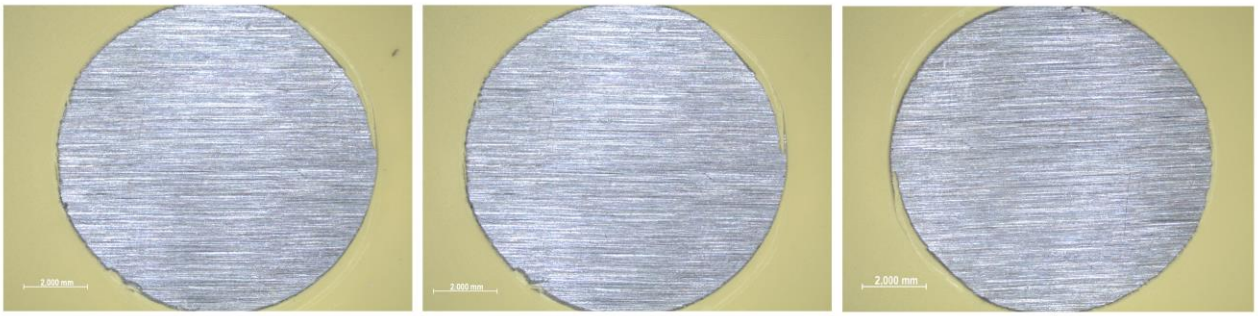


Slika 59. Ciklička polarizacija ispitanih uzoraka sa prikazanim potencijalima.

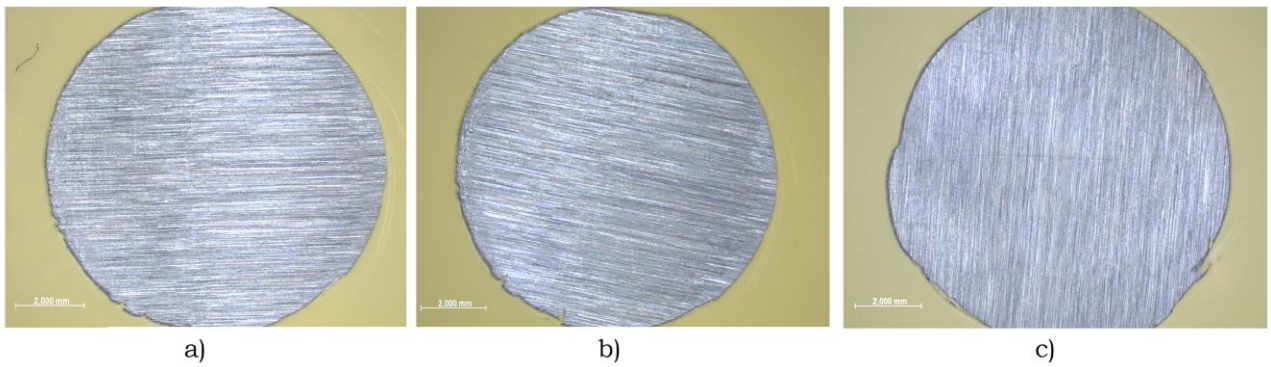
Iz tablice 11. vidljivo je da su zaštitni potencijali oba uzorka (E_{zpit}) veći od potencijala rupičaste korozije (E_{pit}), a na temelju toga se može zaključiti da se na oba ispitana uzoraka uronjena u vodu s udjelom 50 ppm klorida neće pojaviti rupičasta korozija. Kao što je vidljivo na slikama 60. i 61. niti na jednom od uzoraka nisu vidljiva oštećenja nakon elektrokemijskih ispitivanja.

Tablica 11. Rezultati cikličke polarizacije.

	Osnovni materijal	**Obrađeni zid**
E_{zpit}, mV	1710	1575
E_{pit}, mV	1131	1156



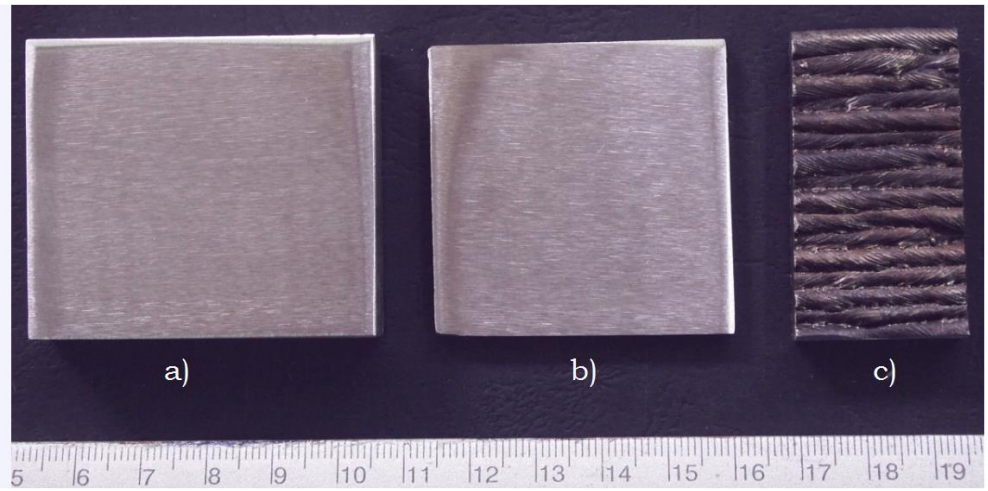
Slika 60. Prikaz uzorka osnovnog materijala: a) prije elektrokemijskih ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije.



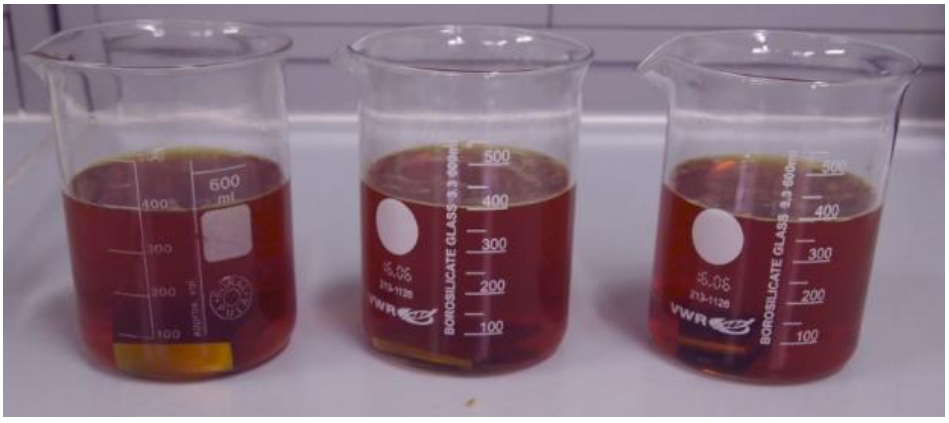
Slika 61. Prikaz uzorka obrađenog zida: a) prije elektrokemijskih ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije.

5.5.2. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju

Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju provedeno je prema ASTM 48–92–a u Laboratoriju za zaštitu materijala. Temperature za evaluaciju uzoraka propisane normom su 22±2 °C i 50±2 °C u trajanje ispitivanja od 72 sata. Ispitivanja su provedema na šest uzoraka, dva osnovnog materijala (slika 62a), dva uzorka obrađenog zida (slika 62b) te dva uzorka neobrađenog zida (slika 62c). Ispitivanje za svaki pojedini uzorak je provedeno u 400 mL otopine 6% $FeCl_3$ (slika 63.).



Slika 62. Uzorci pripremljeni za ispitivanje: a) uzorak osnovnog materijala, b) uzorak obrađenog zida, c) uzorak neobrađenog zida.



Slika 63. Prikaz ispitivanja pri 22±2 °C.

Prema formuli (3) izračunata je otpornost na rupičastu koroziju računanjem djelotvorne sume - DS ili PREN (Pitting Resistance Equivalent Number):

$$PREN = \%Cr + 3{,}3 \times \%Mo + 16 \times \%N \qquad (3)$$

Tablica 12. Sadržaj pojedinih elemenata za izračun PREN-a.

Element	**x_{OM}**	**x_{OZ}**	**x_{NZ}**
Cr, %	22,35	23,06	23,57
Mo, %	2,83	3,10	3,09
N [36], [37], %	0,17	0,28	0.28

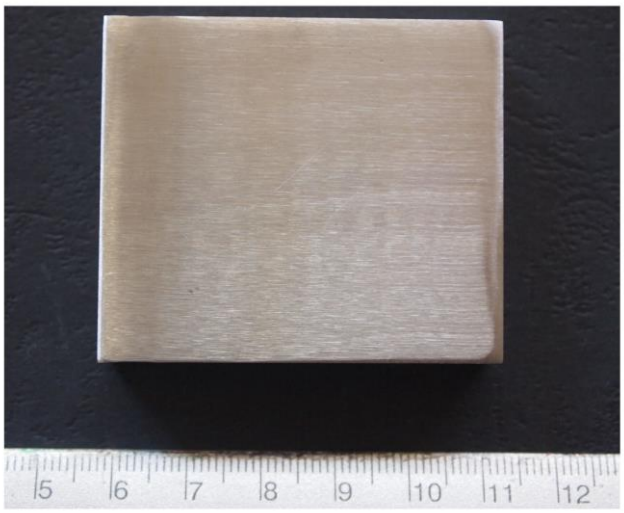
$$PREN_{OM} = 34{,}41$$

$$PREN_{OZ} = 37{,}77$$

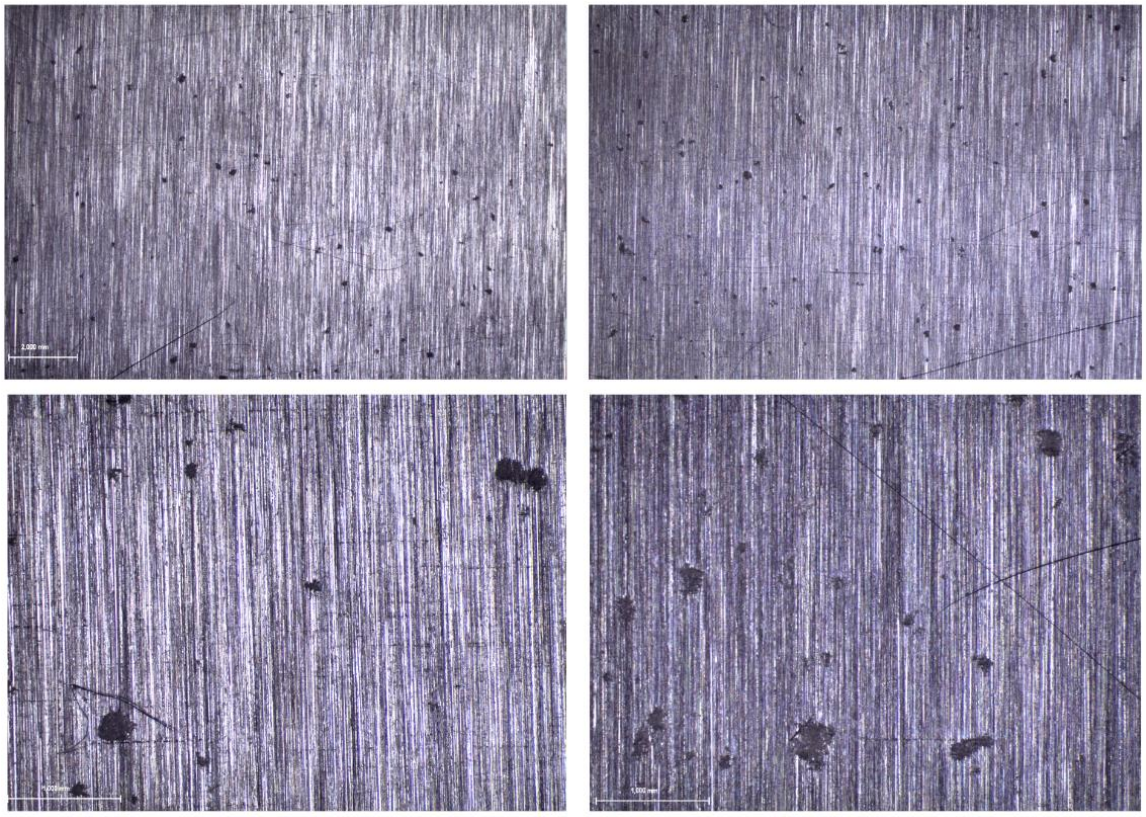
$$PREN_{NZ} = 38{,}25$$

Što je veći iznos PREN broja to je veća otpornost nehrđajućeg čelika prema rupičastoj koroziji u kloridnom okruženju. Usporedbom rezultata dobivenih iz podataka sakupljenih kemijskom analizom vidljivo da je otpornost uzorka neobrađenog zida ($PREN_{NZ}$) veća od otpornosti uzorka obrađenog uzorka zida ($PREN_{OZ}$) te od otpornosti osnovnog materijala ($PREN_{OM}$) prema pojavi rupičaste korozije.

Nakon korozijskog ispitivanja pri 22±2 °C uzorci su pregledani i snimljeni na stereomikroskopu Leica MZ6. Na uzorku osnovnog materijala (slika 64.) utvrđeno je postojanje velikog broja korozijskih žarišta (rupica) (slika 65.). Rupice karakterizira velik broj, mala površina i mali intenzitet propagacije.

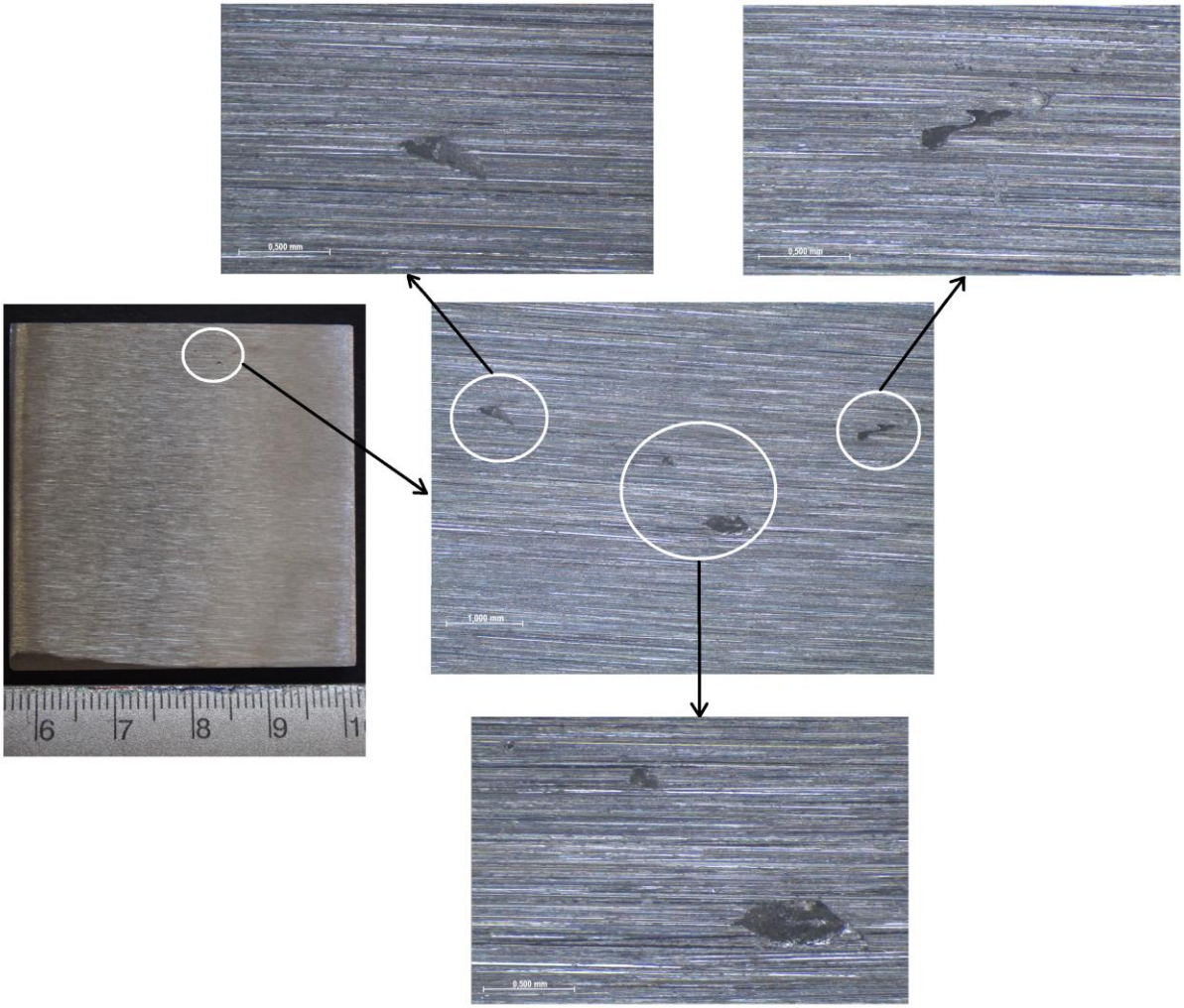


Slika 64. Uzorak osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 22±2 °C.



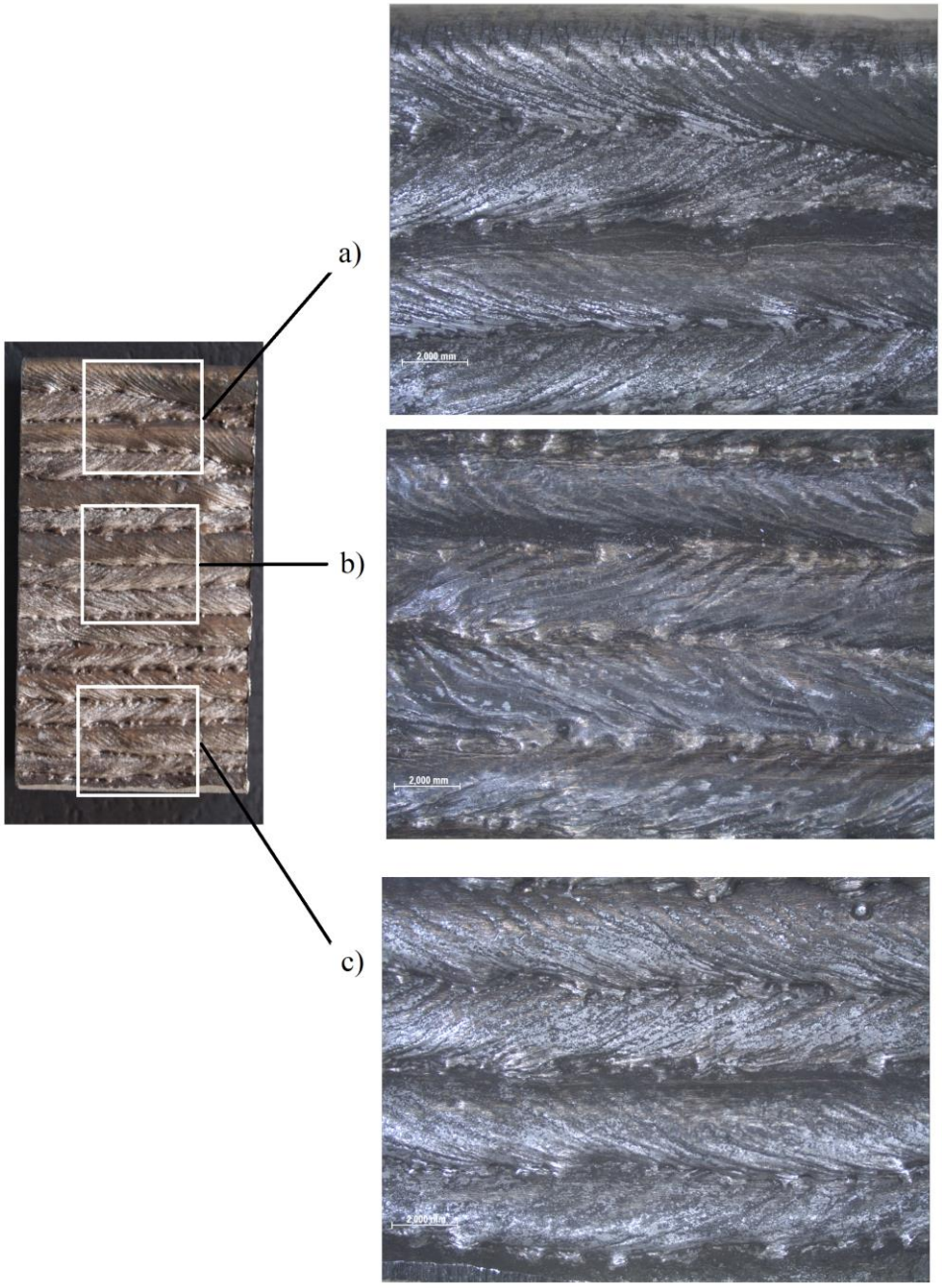
Slika 65. Prikaz detalja najizraženije napadnutih lokaliteta površine osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 22±2 °C, uz različita povećanja.

Uzorak obrađenog zida (slika 66.) je nakon ispitivanja pri 22±2 °C pregledan i snimljen na stereomikroskopu Leica MZ6 te je utvrđeno postojanje rupičate korozije. Pojava rupičaste korozije vidljiva je na jednom lokalitetu površine uzorka. Rupice su veće površine i većeg intenziteta propagacije u usporedbi s oštećenjima površine (slika 65.) osnovnog materijala.



Slika 66. Prikaz najizraženije napadnutih lokaliteta površine uzorka obrađenog zida nakon ispitivanja pri 22±2 °C.

Uzorak neobrađenog zida (slika 67.) je nakon ispitivanja pri 22±2 °C pokazao otpornost na rupičastu koroziju.



Slika 67. Prikaz površine neobrađenog zida nakon ispitivanja pri 22±2 °C, a) vrh zida, b) sredina zida, c) dno zida.

Ispitivanje pri 50±2 °C provedeno je u vodenoj kupelji kojom je održavana temperatura u normom zadanom rasponu. Prikaz provedbe ispitivanja dan je slikom 68a, dok je na slici 68b prikazana promjena boje otopine $FeCl_3$ nakon ispitivanja što ukazuje na postojanje otapanja u procesu ispitivanja.

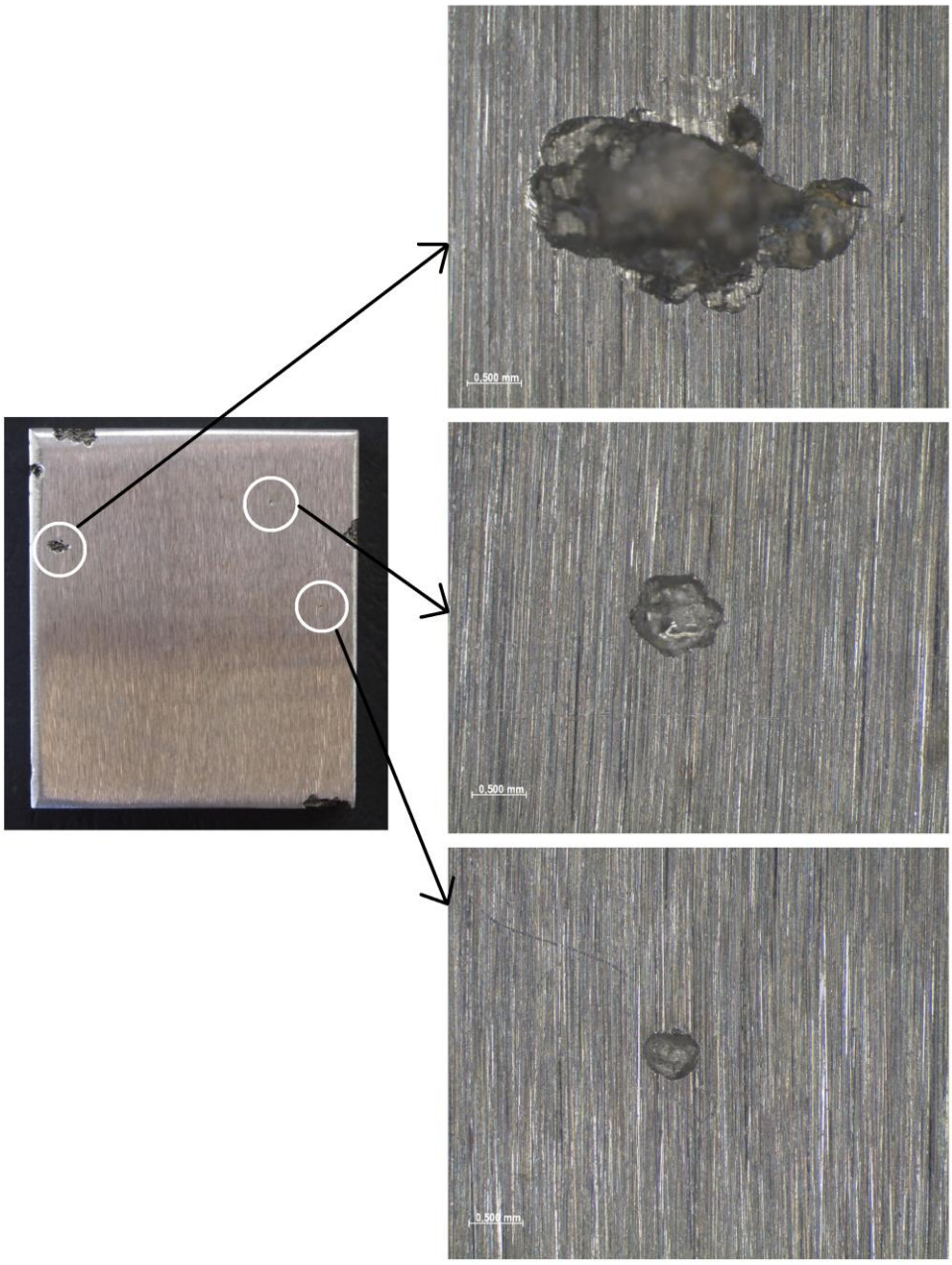


a) b)

Slika 68. Prikaz provedbe korozijskog ispitivanja pri 50±2 °C: a) uzorak uronjen u otopinu $FeCl_3$ u vodenoj kupelji, b) vidljiva promjena boje otopine $FeCl_3$ nakon ispitivanja.

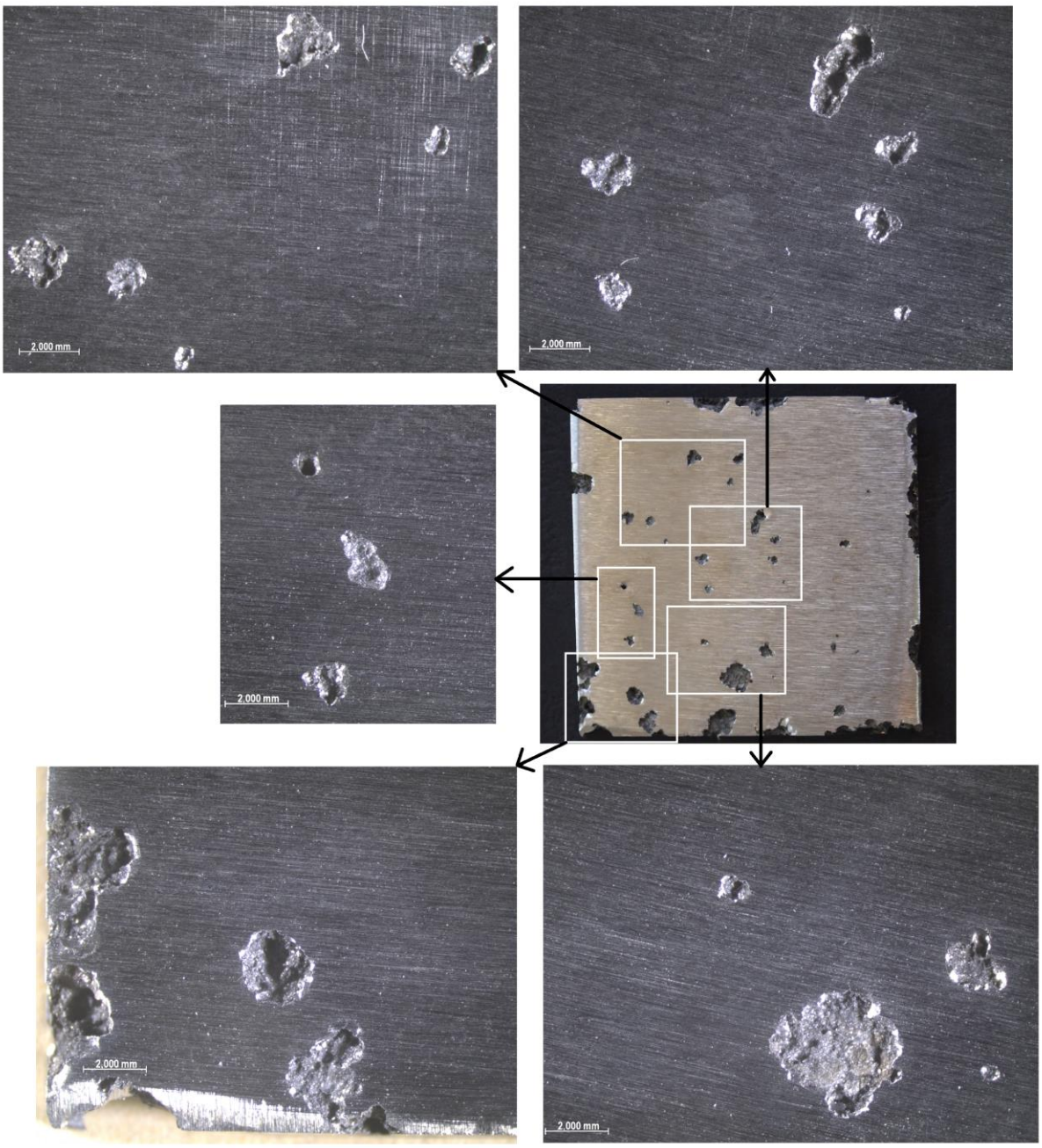
Bitno je napomenuti da je na ispitnim uzorcima nakon ispitivanja vidljiva pojava korozije koja se javlja na rubnim dijelovima uzoraka (engl. *end-grain corrosion*) uslijed manje korozijske otpornosti strukture izloženog poprečnog presjeka uzorka. Ta oštećenja izuzeta su iz analize rezultata ispitivanja u skladu s ispitnom normom.

Uzorak osnovnog materijala je nakon ispitivanja pregledan te je vizualno utvrđeno postojanje lokaliteta napadnutih rupičastom korozijom. Na mikroskopu Leica MZ6 su pobliže pregledani napadnuti lokaliteti (slika 69.). Zapažena su tri napadnuta lokaliteta, jedan s rupicom izraženije površine i dubine te dva s manjim rupicama.



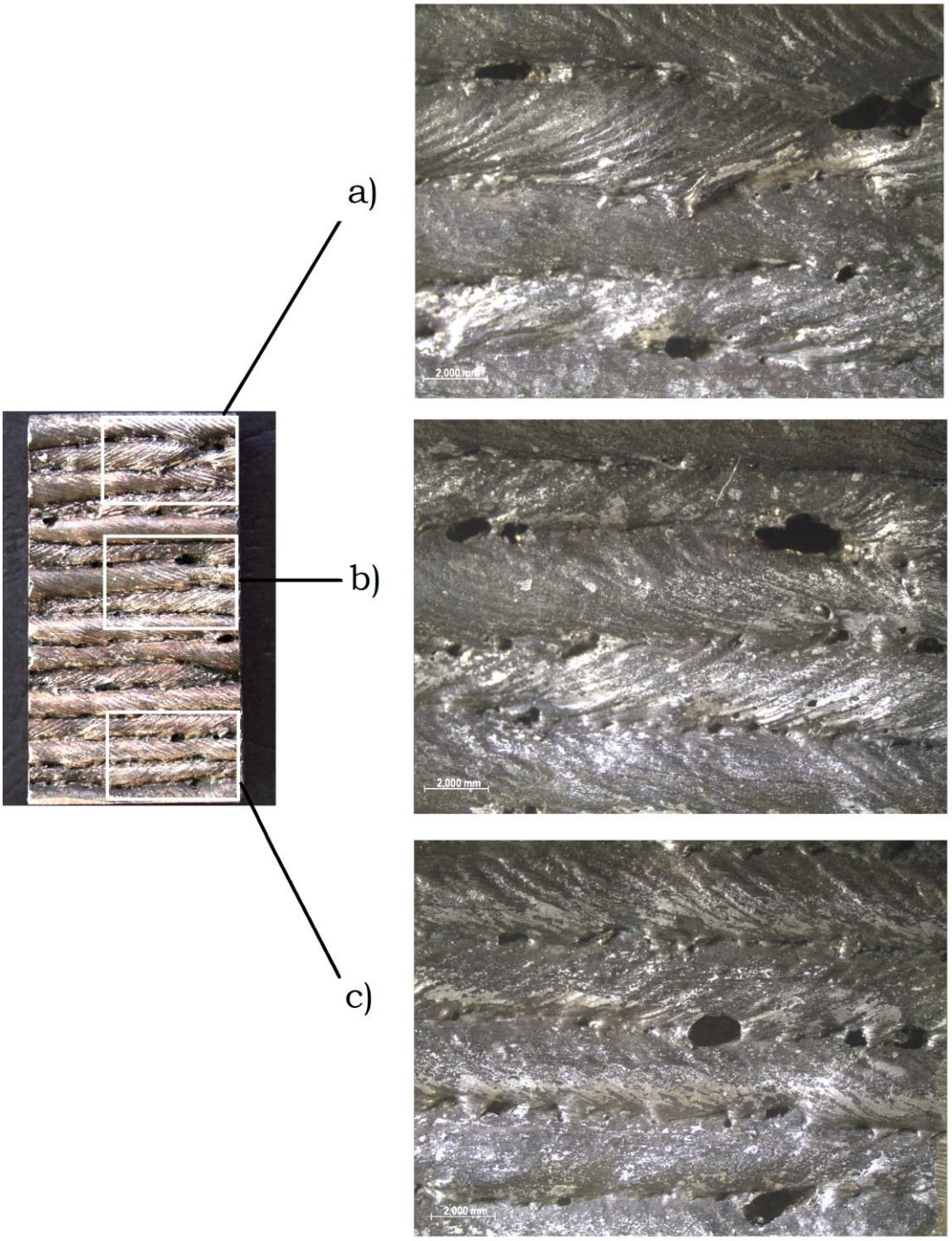
Slika 69. Prikaz napadnutih lokaliteta površine osnovnog materijala nakon ispitivanja pri 50±2 °C.

Nakon korozijskog ispitivanja pri 50±2 °C na uzorku obrađenog zida (slika 70.) je vizualnim pregledom utvrđeno da je velik dio površine uzorka napadnut rupičastom korozijom. Snimkom na stereomikroskopu Leica MZ6 su detaljnije pregledane nastale rupice. U usporedbi s oštećenjima uzorka osnovnog materijala, nakon ispitivanja pri 50±2 °C, kod uzorka obrađenog zida vidljiva je znatno veća količina rupica, većih površina i na određenim lokalitetima veće dubine.



Slika 70. Prikaz najizraženije napadnutih lokaliteta površine obrađenog zida nakon ispitivanja pri 50±2 °C.

Na uzorku neobrađenog zida je nakon ispitivanja pri 50±2 °C vidljivo postojanje rupičaste korozije. Na slici 71. vidljiva je nekolicina rupica različite veličine i dubine. Pojava rupica je lokalizirana na međuslojnim udubinama neobrađenog zida te se može povezati s djelovanjem mehanizma korozije u procjepu.



Slika 71. Prikaz površine neobrađenog zida nakon ispitivanja pri 50±2 °C: a) detalj na vrh zida, b) detalj na sredina zida, c) detalj na dnu zida.

U tablici 13. prikazane su izačunate PREN vrijednosti i komentari rezultata ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju. Ispitivanja su provedena na dva uzorka osnovnog materijala, dva uzorka obrađenog zida te dva uzorka neobrađenog zida. Vrijednosti PREN rezultata pokazuju da najveću otpornost na rupičastu koroziju ima uzorak neobrađenog zida, zatim slijedi uzorak obrađenog zida te kao relativno najslabije otporan uzorak osnovnog materijala. Usporedbom rezultata ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju pri 22±2 °C vidljivo je da uzorak neobrađenog zida ima relativno najveću otpornost jer nije došlo do pojave rupičaste korozije, dok je kod uzorka obrađenog zida vidljiva lokalizirana pojava četiri rupice. Površina uzorka osnovnog materijala se nakon ispitivanja pri 22±2 °C vizualnim pregledom doimala neoštećeno, ali ispitivanjem na stereomikroskopu je utvrđeno postojanje velikog broja površinski malih rupica, malog intenziteta propagacije, rasprostranjenih po cijeloj površini uzorka. Intenzitet propagacije i površina rupica uzorka obrađenog zida je veća u usporedbi s rupicama kod uzorka osnovnog materijala. Pri ispitivanjanju otpornosti na rupičastu koroziju pri 50±2 °C na sva tri uzorka vidljiva je pojava rupičaste korozije. Najveća oštećenja su vidljiva na uzorku obrađenog zida s dvadeset pet rupica relativno najvećeg intenziteta propagacije, dok na uzorku neobrađenog zida vidljivo četrnaest rupica. Usporedbom otpornosti uzoraka obrađenog zida i neobrađenog zida nakon ispitivanja pri 50±2 °C moguće je vidjeti sljedivost s rezultatima ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju pri 22±2 °C. Uzorak osnovnog materijala pokazao je najveću otpornost nakon ispitivanja pri 50±2 °C.

Tablica 13. Sinteza rezultata ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju.

Uzorci	**PREN**	**Ispitivanje pri 22±2 °C**	**Ispitivanje pri 50±2 °C**
Osnovni materijal	34,41	- velik broj izuzetno malih rupica po čitavoj površini - mala površina i intenzitet rupica	- tri veće rupice, - različite veličine i intenziteta
Obrađeni zid	37,77	- četiri lokalizirane rupice - veća površina i intenzitet	- dvadeset pet rupica po čitavoj površini - velika površina i intenzitet
Neobrađeni zid	38,25	- nema pojave rupičaste korozije	- četrnaest rupica

6. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici čine veliku skupinu najvažnijih korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. Primjenu pronalaze u svim granama industrije, građevinarstvu, strojarstvu, brodogradnji, kemijskoj, naftnoj, prehrambenoj industriji, itd. Sam naziv „nehrđajući“ je uvjetan te je produkt nevidljivog, tankog i samoobnovljivog sloja oksida koji nastaje kao posljedica legiranja čelika kromom. Uvjetnost te korozijske postojanosti je usko vezana za sadržaj legirnih elemenata te ispravnost rukovanja nehrđajućim čelikom. Nehrđajući čelik, po svojoj prirodi, često se koristi u agresivnim medijima gdje posljedice gubitka njegove otpornosti može biti kobna. Mnoge izvanredne karakteristike koje nude nehrđajući čelici čine ih pogodnim za izbor materijala u raznim okolinama. Inženjeri i projektanti često podcjenjuju ili zanemaruju te karakteristike zbog većeg početnog troška nehrđajućeg čelika. Međutim, gledajući kroz trajnost projekta, izbor nehrđajućeg čelika najčešće je najbolja opcija. Zanimljivost primjene nehrđajućih čelika u aditivnoj proizvodnji, konkretno kod aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM) je velika, ali potrebno je osigurati odgovarajuća mehanička i korozijska svojstva izrađenih komponenti. Osnovni princip WAAM postupka je usko vezan za proces zavarivanja te je ključno razumijevanje temeljnih načela zavarivanja nehrđajućih čelika. Posebnu pažnju je potrebno obratiti na velike unose topline i s tim povezane mikrostrukturne promjene. Kontrolom unosa topline te time umanjivanjem izobličenja u mikrostrukturi slojeva zida od nehrđajućeg čelika moguće je osigurati željena mehanička i korozijska svojstva koja „nehrđajuće“ čelike čine nehrđajućim. Korozijska postojanost nehrđajućeg čelika, male potrebe za održavanjem, relativno mala cijena te estetska privlačnost čine ga savršenim osnovnim materijalom za različite primjene. Sve pozitivne karakteristike nehrđajućih čelika moguće je poništiti neadekvatnom tehnologijom obrade.

Prva faza eksperimentalnog rada je uključivala izradu uzorka WAAM postupkom uz prateće postupke pripreme površina. Uz zid izrađen od dupleks nehrđajućeg čelik WAAM postupkom pripremljeni su i uzorci osnovnog materijala kako bi se ispitivanjem mogla provesti komparacija.

Kemijska analiza osnovnog materijala potvrdila je da se radi o dupleks nehrđajućem čeliku UNS S32205, dok kemijski sastav obrađenog i neobrađenog uzorka zida pokazuje poklapanja sa super dupleks UNS S32750 i dupleks UNS S32205 nehrđajućim čelicima.

Makrostrukturna analiza pokazala je nepostojanje pogreški u strukturi uzorka zida, ali vidljive su varijacije u širini pojedinih slojeva. Mikrostrukturnom analizom uzorka zida utvrđeno je postojanje karakteristične strukture za navar dupleks nehrđajućeg čelika.

Za elektrokemijsko ispitivanje procesa korozije korištena je tehnika istosmjerne struje te je korištena polarizacijska metoda mjerenja. Provedena su elektrokemijska ispitivanja određivanja polarizacijskog otpora, određivanje brzine korozije i ciklička polarizacija u vodi s udjelom 50 ppm Cl^-. Rezultati elektrokemijskog ispitivanja određivanja polarizacijskog otpora pokazala su veći polarizacijski otpor uzorka osnovnog materijala u usporedbi s otporom uzorka obrađenog zida. Tafelovom ekstrapolacijom dobivena brzina korozije osnovnog materijala je tri puta manja od brzine korozije uzorka obrađenog zida. Ciklička polarizacija je pokazala da se na oba ispitana uzorka uronjena u vodu s udjelom 50 ppm Cl^- neće pojaviti rupičasta korozija.

Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju provedeno je prema normi ASTM 48–92–a pri temperaturi 22±2 °C i 50±2 °C u trajanje ispitivanja od 72 sata. Ispitivanja su provedena na dva uzorka osnovnog materijala, dva uzorka obrađenog zida te dva uzorka neobrađenog zida. Uzimajući u obzir intenzitet propagacije rupičaste korozije kao najopasniji parametar, kod ispitivanja na otpornost prema rupičastoj koroziji pri 22±2 °C kao najotporniji uzorak se pokazao uzorak neobrađenog zida, zatim uzorak osnovnog materijala i kao uzorak najmanje otpornosti uzorak obrađenog zida. Kod ispitivanja otpornosti prema rupičastoj koroziji pri 50±2 °C kao relativno najotporniji pokazao se uzorak osnovnog materijala, zatim uzorak neobrađenog zida te ponovno kao najmanje otporan uzorak obrađenog zida.

Ispitivanja su pokazala da je WAAM postupak uvjetno primjenjiv za izradu komponenti od dupleks nehrđajućih čelika sa stanovišta korozijske otpornosti. Pritom je potrebno posebnu pažnju obratiti na dizajn komponente i parametre izrade kako bi se izbjeglo stvaranje štetnih intermetalnih faza i neuravnoteženosti sadržaja austenita i ferita što utječe na gubitak korozijske otpornosti. Izuzev mikrostrukturnih čimbenika, okolišni uvjeti poput vrste medija, njegove temperature i udjela klorida te stanja površine komponente će uvelike utjecati na njenu korozijsku postojanost.

LITERATURA

[1] Jessen, C., Q.: Stainless Steel and Corrosion, Damstahl, 2011.

[2] Dillon, C., P.: Corrosion resistance of stainless steels, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

[3] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J. : Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2006.

[4] The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels, Atlas Steels Technical Department, August 2013.

[5] Handbook of stainless steels, Outokumpu, Avesta Research Centre, Sweden, 2013.

[6] http://www.corrosionlab.com/met.htm - dostupno 14.10.2018.

[7] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I. : Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. seminar, Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007

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

[9] Davis, J., R.: Stainless Steels, ASM Specialty Handbook, USA, Ohio, prosinac, 1994.

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

[11] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357913914-0-ssnc_11_pred_tekst.pdf - dostupno 16.10.2018.

[12] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Alar, V.: Mehanizmi zaštite od korozije, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

[13] Alar, V.: Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[14] Brkić, S.: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, priručnik, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.

[15] The Avesta Welding Manual, Avesta Welding AB, Sweden, 2004.

[16] https://www.wilhelmsen.com/globalassets/marine-products/welding/documents/wilhelmsen-ships-service---unitor-welding-handbook.pdf - dostupno 15.10.2017.

[17] Kralj, S., Kožuh, Z., Andrić, Š.: Zavarivački i srodni postupci, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[18] Cunat, J., P.: The Welding of Stainless Steels, Materials and Applications Series, Volume 3, Euro Inox, Luxembourg, 2007.

[19] http://www.lincolnelectric.com/assets/global/Products/Consumable_StainlessNickelandHighAlloy-BlueMax-BlueMaxMIG316LSi/c64000.pdf - dostupno 19.10.2018.

[20] https://www.nickelinstitute.org/~/Media/Files/TechnicalLiterature/WeldingofStainlesssSteelandotherJoiningMethods_9002_.pdf - dostupno 19.10.2018.

[21] www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf - dostupno 19.10.2018.

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

[23] Godec D., Šercer M.: Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[24] Pilipović A.: Aditivna proizvodnja; Polimeri, Volumen 33, Svezak 3, 2012.

[25] Busachi A., Erkoyuncu A., J., Martina F., Ding J.: Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications, Elsevier, 2015.

[26] Wiliams S.: Large Scale Metal Wire + Arc Additive Manufacturing of Structural Engineering Parts, Welding Engineering And Laser Processing Centre, Cranfield University, 2016.

[27] S. W. Williams, S., W., Martina, F., Addison, A., C., Ding, J., Pardal, G., Colegrove, P.: Wire+Arc Additive Manufacturing; Materials Science and Technology; 2016.

[28] Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H.: Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, International Journal Advanced Manufacturing Technology, 2015.

[29] Ding D., Pan Z., Cuiri D., Li H.: Process Planning Strategy for Wire and Arc Additive Manufacturing, University of Wollongong, 2014.

[30] Pilipović A.: Aditivne tehnologije za mala i srednja velika poduzeća, Additive Technologies for the SMEs, Zagreb, 2013.

[31] Eriksson, M., Lervåg, M., Sørensen, C., Robertstad, A., Brønstad, B.M., Nyhus, B., Aune, R., Ren, X., Akselsen, O.M.: Additive manufacture of superduplex stainless steel using WAAM

[32] Davis, J.,R.: Corrosion of Weldments, ASM International, USA, Ohio, prosinac, 2006.

[33] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf - dostupno 19.10.2018.

[34] http://www.varstroj.si/welding-machines_ang/mig-mag-welding_ang/vs_eng/vps-4000-digit-eng.html - dostupno 25.10.2018.

[35] HRN EN 1011-1: 2009: Preporuke za zavarivanje metalnih materijala – 1. dio: Opće smjernice za elektrolučno zavarivanje, 2009.

[36] https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=958 - dostupno 28.10.2018.

[37] https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9185 - dostupno 28.10.2018.

[38] https://www.ezg.hr/proizvodi/wire/EZMIG2209.html - dostupno 28.10.2018.

[39] Juraga I., Alar V., Stojanović I.: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[40] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.