Mikrostrukturna karakterizacija zavarenog spoja nehrđajućeg super dupleks čelika

Đurasek, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:235:514298

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Matija Đurasek

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mikrostrukturna karakterizacija zavarenog spoja nehrđajućeg super dupleks čelika

Mentorica:
Dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:
Matija Đurasek

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Veri Rede na pomoći i usmjeravanju pri izradi ovog rada.

Matija Đurasek

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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Matija Đurasek** Mat. br.: 0035204527

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mikrostrukturna karakterizacija zavarenog spoja nehrđajućeg super dupleks čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microstructural characterization of super duplex stainless steel welded joint**

Opis zadatka:

Dupleks čelici pripadaju skupini nehrđajućih konstrukcijskih čelika, a posebni su po tome što nemaju monofaznu već dvojnu mikrostrukturu sastavljenu od ferita i austenita u podjednakim udjelima. Takva mikrostruktura postiže se kontroliranim kemijskim sastavom i odgovarajućom toplinskom obradom. Zahvaljujući izbalansiranoj mikrostrukturi dupleks čelici posjeduju iznimna mehanička svojstva i izvrsnu korozijsku postojanost u nizu vrlo agresivnih medija. Tijekom zavarivanja, zbog velikog unosa topline, dolazi do mikrostrukturnih promjena koje se nepovoljno odražavaju na mehanička i korozijska svojstva ovih čelika.
U završnom radu potrebno je opisati dupleks nehrđajuće čelike: kemijski sastav, mikrostrukturu i svojstva te navesti kako se dijele.
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti mikrostrukturnu karakterizaciju zavarenog spoja nehrđajućeg super dupleks čelika oznake X2CrNiMoN 25-7-4 (1.4410).
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
29. studenog 2018.

Zadatak zadala:
Prof. dr. sc. Vera Rede

Rok predaje rada:
1. rok: 22. veljače 2019.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.
3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.
3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Predsjednik Povjerenstva:
Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ 1
POPIS SLIKA 2
POPIS TABLICA 4
POPIS OZNAKA I KRATICA 5
SAŽETAK 6
SUMMARY 7
1. UVOD 8
2. KOROZIJSKI POSTOJANI ČELICI 9
2.1. Dupleks nehrđajući čelici 10
2.1.1. Kemijski sastav dupleks nehrđajućih čelika 11
2.1.2. Postupak toplinske obrade dupleks nehrđajućih čelika 13
2.1.3. Svojstva i primjena dupleks nehrđajućih čelika 14
2.1.4. Zavarivanje 17
3. EKSPERIMENTALNI DIO 18
3.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja 18
3.2. Materijal za istraživanje 18
3.2.1. Izrezivanje 20
3.2.2. Zalijevanje u polimernu masu 22
3.2.3. Brušenje i poliranje 24
3.2.3.1. Brušenje 24
3.2.3.2. Poliranje 25
3.2.4. Nagrizanje 27
3.2.5. Analiza mikrostrukture 29
3.2.5.1. Analiza mikrostrukture u brušenom i poliranom stanju 30
3.2.5.2. Analiza mikrostrukture u nagriženom stanju 34
3.2.5.3. Određivanje udjela faza u zavarenom spoju 41
3.2.6. Mikrotvrdoća, HV0,2 42
4. ZAKLJUČAK 44
LITERATURA 45
PRILOZI 46

POPIS SLIKA

Slika 1. – Schaefflerov strukturni dijagram
Slika 2. – Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika
Slika 3. – CPT i CCT dupleks čelika u otopini 6% $FeCl_3$
Slika 4. – Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70% Fe
Slika 5. – Cijev od dupleks nehrđajućeg čelika
Slika 6. – Kotao od dupleks čelika
Slika 7. – Postrojenje načinjeno od dupleks čelika
Slika 8. – Prirubnice od dupleks čelika
Slika 9. – Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima
Slika 10. – Zavarena cijev od super dupleks čelika
Slika 11. – Izvedba spoja
Slika 12. – Redoslijed zavarivanja
Slika 13. – Područje zavara na cijevi
Slika 14. – Tračna pila
Slika 15. – Izrezivanje uzorka
Slika 16. – Izrezani uzorak prije zalijevanja u polimernu masu
Slika 17. – Bočna strana uzorka sa slike 16.
Slika 18. – Preša za zalijevanje uzoraka
Slika 19. – Metalografski uzorak nakon zalijevanja u polimernu masu
Slika 20. – Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka
Slika 21. – Metalografski uzorak nakon brušenja i poliranja
Slika 22. – Komora za elektrokemijsko nagrizanje uzoraka
Slika 23. – Uređaj za podešavanje parametara struje nagrizanja
Slika 24. – Metalografski uzorak nakon nagrizanja
Slika 25. – Svjetlosni mikroskop
Slika 26. – Osnovni materijal u brušenom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta
Slika 27. – Metal zavara u brušenom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta
Slika 28. – Zvareni spoj super dupleks čelika X2CrNiMoN 25-7-4
Slika 29. – Osnovni materijal u poliranom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta
Slika 30. – Metal zavara u poliranom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta

Slika 31. – Zona utjecaja topline zavara u poliranom stanju snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 32. – Makrostruktura zavarenog spoja

Slika 33. – Mikrostruktura osnovnog materijala snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 34. – Mikrostruktura u tjemenu metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 35. – Mikrostruktura u sredini metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 36. – Mikrostruktura u korijenu metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 37. – Mikrostruktura u tjemenu ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 38. – Mikrostruktura u sredini ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 39. – Mikrostruktura u korijenu ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 40. – Mikrostruktura u tjemenu ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 41. – Mikrostruktura u sredini ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 42. – Mikrostruktura u korijenu ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta

Slika 43. – Mikrotvrdomjer

POPIS TABLICA

Tablica 1. – Kemijski sastav ispitivanog čelika

Tablica 2. - Mehanička svojstva čelika

Tablica 3. – Parametri brušenja

Tablica 4. – Parametri poliranja

Tablica 5. – Postotni udjeli austenita i ferita u različitim područjima zavara

Tablica 6. – Vrijednosti mikrotvrdoće HV0,2 u zavarenom spoju

POPIS OZNAKA I KRATICA

A - austenit

CCT - kritična temperatura inicijacije korozije u procjepu

CPT - kritičnoa temperatura inicijacije pitinga

Cr_e – krom ekvivalent

DS – djelotvorna suma elemenata

F - ferit

HV – tvrdoća po Vickersu [HV]

Ni_e – nikal ekvivalent

SEM – skenirajući elektronski mikroskop

SAŽETAK

Zbog velikog unosa topline tijekom zavarivanja dupleks čelika narušava se izbalansirana mikrostruktura sastavljena od ferita i austenita u podjednakim udjelima. To može negativno utjecati na korozijsku postojanost i mehanička svojstva ovih čelika. U ovom radu provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza mikrostrukture zavarenog spoja super dupleks čelika oznake X2CrNiMoN 25-7-4. Makroanalizom je utvrđeno da zavar ima pravilan oblik i da nema nepravilnosti u zavarenom spoju. Mikrostruktura osnovnog materijala sastoji se od ferita i austenita u podjednakim udjelima. Zona utjecaja topline je izrazito uska, došlo je do raspada dupleks strukture i volumni udio ferita je porastao preko 60%. Metal zavara ima tipičnu ljevačku mikrostrukturu, a udjeli ferita i austenita su u granicama dopuštenog. Najveća mikrotvrdoća izmjerena je u osnovnom materijalu, a najniža u metalu zavara.

Ključne riječi: super dupleks čelik, mikrostruktura, zavareni spoj

SUMMARY

Because of the great input of heat during welding, the carefuly balanced microstructure, made up of ferrite and austenite in equal parts, is disturbed. This can affect the corrosion resistance and mechanical properties of these steels negatively. In this assignment, qualitative and quantitative analysis of the microstructure of the welded joint of the super-duplex steel grade X2CrNiMoN 25-7-4 was carried out. It was determined by macroanalysis that the weld has the right shape and that there are no irregularities in the welded joint. The microstructure of the base material is made up of equal parts of ferrite and austenite. The heat-affected zone is exceptionally thin, decay of the duplex structure occured and the volume ratio of ferrite increased over 60%. The weld metal has a typical cast microstructure, and the ratios of ferrite and austenite are within allowed limits. The biggest microhardness was measured in the base material, and the lowest in the weld metal.

Key words: super-duplex steel, microstructure, welded joint

1. UVOD

Dupleks nehrđajući čelici su najnovije razvijena vrsta nehrđajućih čelika. Čelici iz ove skupine imaju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s udjelom ferita od 40% do 60%.[1] Takva mikrostruktura omogućava otpornost na koroziju i dobra mehanička svojstva. Zbog dobrih mehaničkih svojstava sve više se upotrebljavaju za strojne dijelove i konstrukcije.

Velika većina današnjih čeličnih konstrukcija izrađuje se zavarivanjem. Postupak zavarivanja unosi veliku količinu topline u materijal koja može narušiti osnovnu mikrostrukturu bilo kojeg čelika. Ako se mikrostruktura konstrukcijskog materijala promijeni, mijenjaju se i njegova svojstva, najčešće u negativnom smislu. Zato zavar i područje oko zavara predstavljaju slabo mjesto u konstrukciji. Da bi se utvrdilo je li se i koliko se promijenila mikrostruktura prilikom zavarivanje potrebno je provesti kvalitativnu i kvantitativnu analizu mikrostrukture zavarenog spoja. Analizira se udio i raspored ferita i austenita, mikrotvrdoća i širina zone utjecaja topline i dr. Prema rezultatima analize zaključuje se o primjenjivosti i posljedicama postupka zavarivanja za dupleks čelik te o utjecaju istih na mehanička i korozijska svojstva zavarenog spoja.

2. KOROZIJSKI POSTOJANI ČELICI

Korozijski postojani (nehrđajući) čelici su čelici koje odlikuje visoka otpornost koroziji uz odgovarajuća mehanička svojstva. Najčešće su to čelici s visokim udjelom Cr (>12 %) i niskim sadržajem ugljika. Primjenjuju se u raznim radnim okruženjima u kojima se zahtjevaju dobra mehanička svojstva i što viša otpornost na utjecaj okolnog medija. Skupine korozijski postojanih čelika se djele prema mikrostrukturi na feritne, martenzitne, austenitne i dupleks čelike. O potonjoj skupini će biti više rečeno u daljnjem dijelu rada.

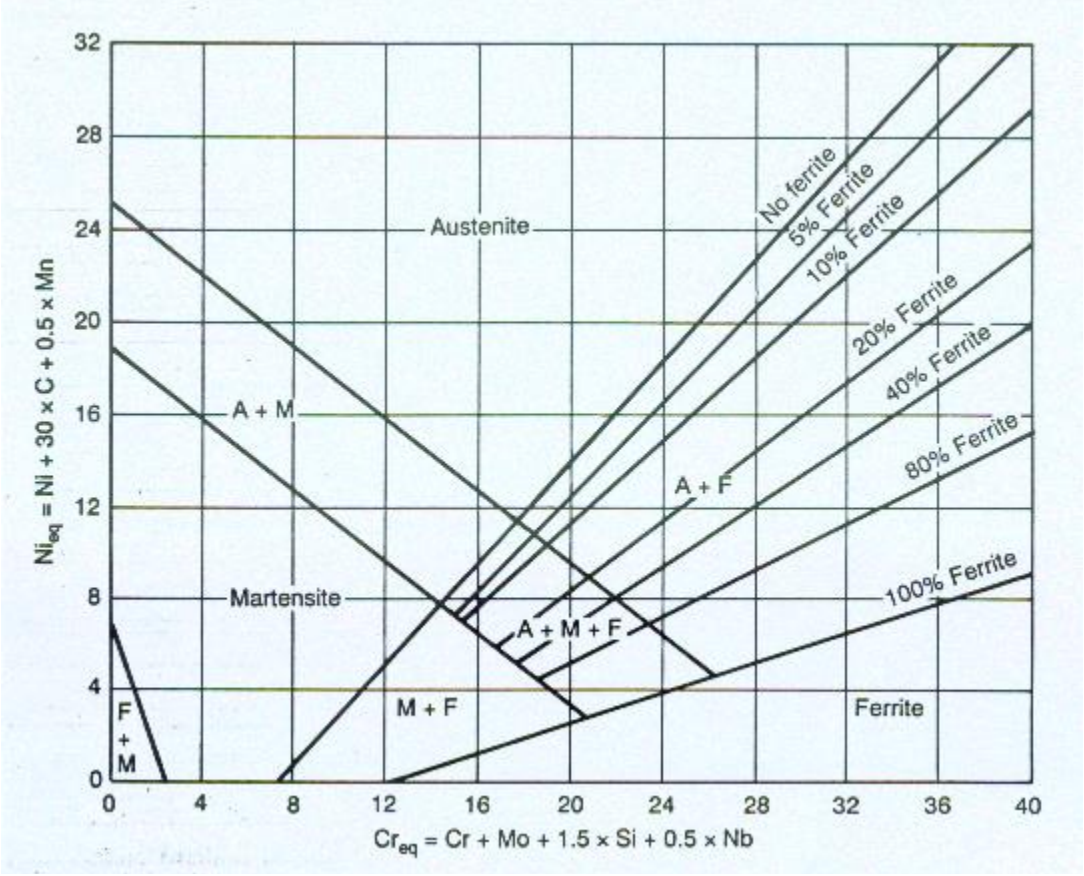
Korozija je nepoželjno razaranje materijala ili promjena mikrostrukture nastala uslijed djelovanja agresivne okoline. Da bi se spriječila korozija čelik mora biti korozijski postojan. Korozijska postojanost se definira kao otpornost čelika na djelovanje agresivnog medija. Da bi se postigla korozijska postojanost čelika njegova se površina mora pasivirati. Pasivacijom se stvara tanka zaštitna prevlaka oksida koja sprečava daljnu koroziju čelika. Na intenzitet pasivacije najviše utječe legirni element Cr, a zatim Ni, Al, W, Mo i Ti. Navedeni legirni elementi moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Poželjan je i niski udio ugljika kako bi se spriječilo stvaranje karbida sa legirnim elementima što bi osiromašilo kristal mješanac željeza i snizilo korozijsku otpornost čelika.

Uvjeti kojima se osigurava potpuna korozijska postojanost nehrđajućih čelika su barem 12%-tni udio Cr u čvrstoj otopini i homogena monofazna mikrostruktura zbog onemogućavanja stvaranja lokalnih galvanskih članaka u vodljivom mediju.

Poznavanjem kemijskog sastava može se predvidjeti mikrostrukturno stanje čelika. Nastali su mnogi dijagrami pomoću kojih se može odrediti mikrostrukturno stanje čelika poznavanjem njegovog kemijskog sastava. Primjer takvog dijagrama je Schaefflerov dijagram za gašeno stanje u ovisnosti o Cr-ekvivalentu (Cr_e) i Ni-ekvivalentu (Ni_e) (slika 1.) koji se računaju prema navedenim formulama:

$$Cr_e = \%Cr + 2\cdot(\%Si) + 1{,}5\cdot(\%Mo) + 0{,}5\cdot(\%V + \%Nb + \%Ti) + 1\cdot(\%Al)$$

$$Ni_e = \%Ni + 30\cdot(\%C) + 0{,}5\cdot(\%Mn) + 0{,}6\cdot(\%Cu) + 20\cdot(\%N) + 0{,}5\cdot(\%Co)$$

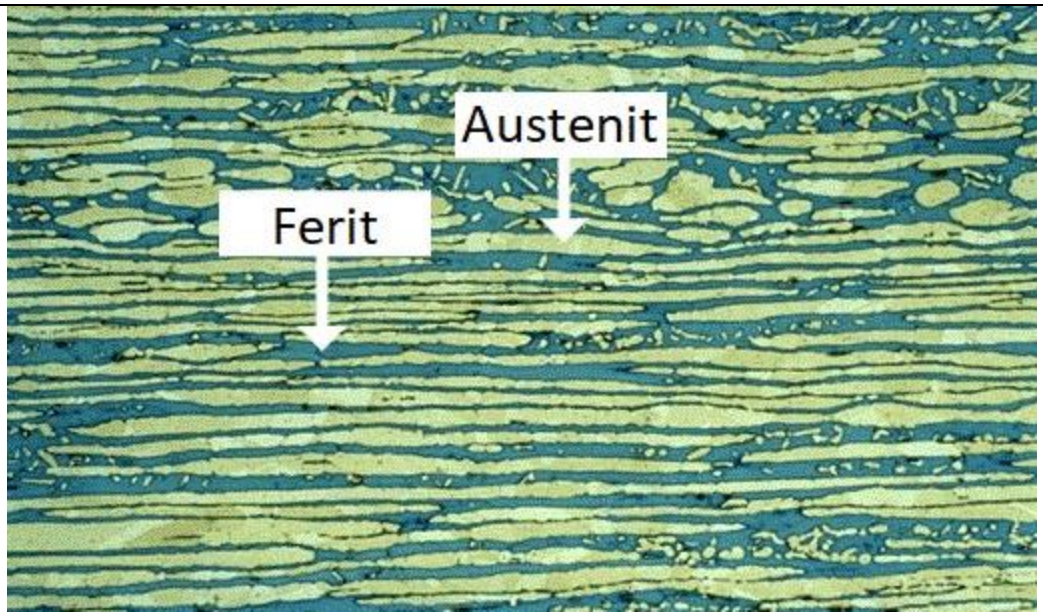


Slika 1. Schaefflerov strukturni dijagram [2]

2.1. Dupleks nehrđajući čelici

To je zadnja razvijena skupina nehrđajućih čelika. Jedina su skupina nehrđajućih čelika kod koje se odstupilo od jednofazne mikrostrukture (2. uvjet antikorozivnosti). [1] To su čelici s mikrostrukturom austenita i udjelom ferita od 40 do 60%. Idealno se teži omjeru udjela austenita i ferita od 50:50 (slika 2). Posjeduju vrlo dobra mehanička svojstva i otpornost na napetosnu koroziju u medijima sa sumporovodikom i kloridima. [1]

Razvoj dupleks čelika počeo je 1930. godine. To su bili čelici prve generacije dupleks čelika. Karakterizirala su ih lošija mehanička svojstva i korozijska postojanost u odnosu na kasnije razvijene dupleks čelike te izrazito problematična zavarljivost. Čelici druge generacije su nastali dodavanjem dušika čime se smanjila osjetljivost na feritizaciju ZUT-a pri zavarivanju te poboljšala otpornost na rupičastu koroziju.



Slika 2. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čelika [3]

2.1.1. Kemijski sastav dupleks nehrđajućih čelika

Dupleks nehrđajući čelici su primarno legure Fe, Cr i Ni. Krom (od 21 do 33%) osigurava korozijsku postojanost i stabilizira ferit. On je osnovni legirni element u svim nehrđajućim čelicima jer pasivira površinu i stabilizira feritnu mikrostrukturu. Dodavanjem nikla (od 4 do 9%) stabilizira se austenitna mikrostruktura, a njegovim dodavanjem povećava se žilavost dupleks čelika. Nikal uz to spriječava stvaranje nepoželjnih intermetalnih faza. Česti legirni elementi su N, Mo, W, Cu i Si ovisno o skupini dupleks čelika. Dušik djeluje kao gamageni element i povisuje udio austenita u mikrostrukturi, a samim tim i žilavost i zavarljivost čelika. Molibden povisuje otpornost na koroziju u medijima koji sadrže kloride dok bakar, volfram i silicij povisuju otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu. Precizni kemijski sastav osigurava željenu mikrostrukturu i mehanička svojstva dupleks čelika. Današnji dupleks čelici se mogu podijeliti u pet skupina prema djelotvornoj sumi na temelju koje se procjenjuje otpornost na rupičastu koroziju:

Fe-23Cr-4Ni-0,1N ili dupleks čelici bez Mo

Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N ili dupleks čelici s 22 %Cr (DS<40)

Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu ili dupleks čelici s 25 %Cr (DS <40)

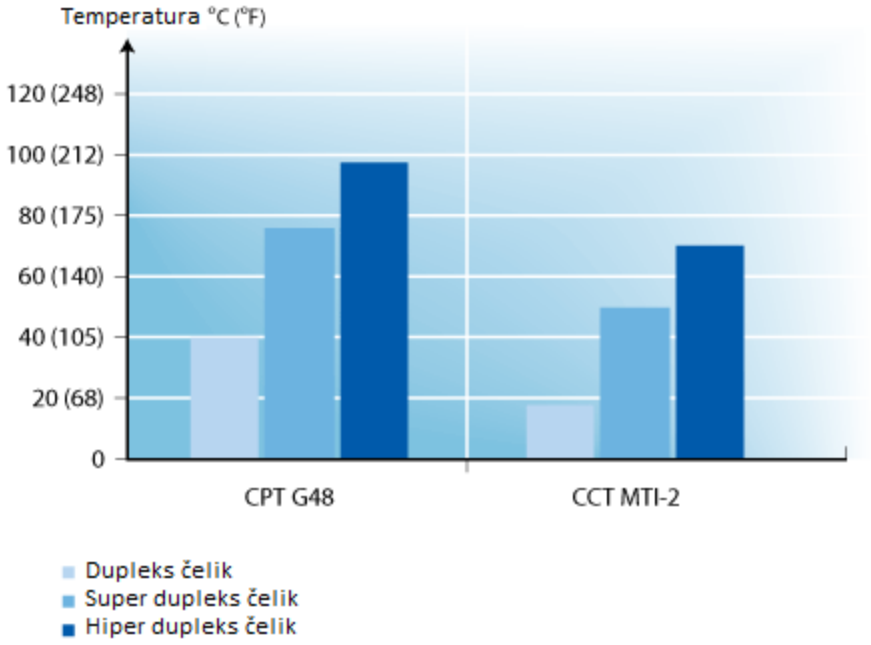
Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu ili super dupleks čelici (DS = 40 do 45)

Fe-32Cr-7Ni-4Mo-0,5N-Cu ili hiper dupleks čelici (DS >45)

Super dupleks čelici su podskupina dupleks čelika koji sadrže više legirnih elemenata uslijed čega imaju veću djelotvornu sumu ($40 < DS < 45$). Karakteriziraju ih vrlo visoka otpornost prema rupičastoj koroziji, koroziji u procjepu, napetosnoj koroziji u kloridnim medijima, izvrsna otpornost erozijskoj koroziji, vrlo visoka čvrstoća i dobra zavarljivost.

Prema kritičnoj temperaturi inicijacije pittinga (CPT) i kritičnoj temperaturi inicijacije korozije u procjepu (CCT) ova podskupina dupleks čelika dolazi između dupleks čelika i hiper dupleks čelika.

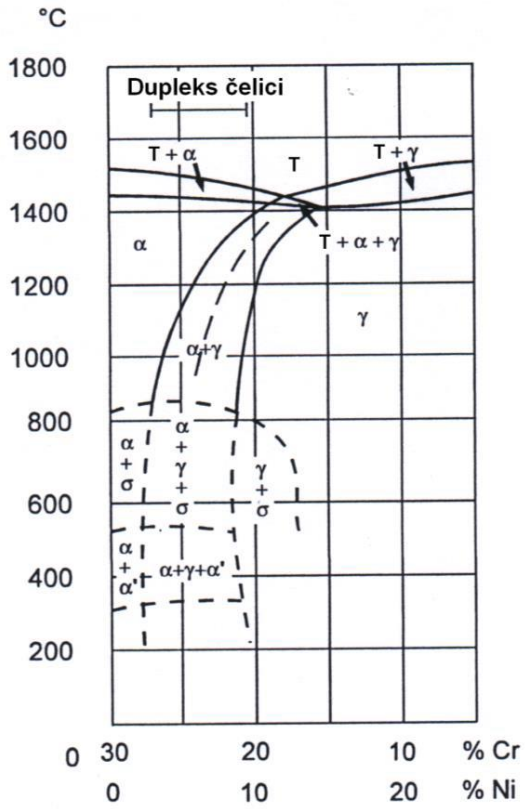
Hiper dupleks čelici imaju viši udio Cr, Mo, Ni i N od super dupleks čelika. Povišeni udio Cr, Mo i N zajedno povisuju čvrstoću, otpornost na umor i korozijsku postojanost hiper dupleks čelika. Čvrstoća hiper dupleks čelika je viša i do 20 % od super dupleks čelika što omogućuje smanjenje poprečnog presjeka strojnog ili konstrukcijskog dijela. [4] Na slici 3. prikazana je razlika u CPT i CCT dupleks, super dupleks i hiper dupleks čelika.



Slika 3. CPT i CCT dupleks čelika u otopini 6% $FeCl_3$ [5]

2.1.2. Postupak toplinske obrade dupleks nehrđajućih čelika

Dupleks čelici primarno kristaliziraju kao 100%-tni ferit. Daljnjim hlađenjem prvo po granicama zrna, a zatim i unutar feritnog zrna formira se austenitna faza. Kemijski sastav dupleks čelika balansira se tako da mikrostruktura u temperaturnom području između 1050 i 1150 ºC sadrži podjednaki udio austenita i ferita. Obradak se s te temperature gasi u vodi da bi se zadržala dupleks mikrostruktura i izbjegle štetne mikrostrukturne faze koje se mogu formirati sporim hlađenjem ispod temperature od 1000 ºC. Na slici 4 vidi se pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70% Fe iz kojeg se vide fazne transformacije dupleks čelika od područja taline do sobne temperature u ovisnosti o udjelu Cr i Ni.



Slika 4. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70% Fe [6]

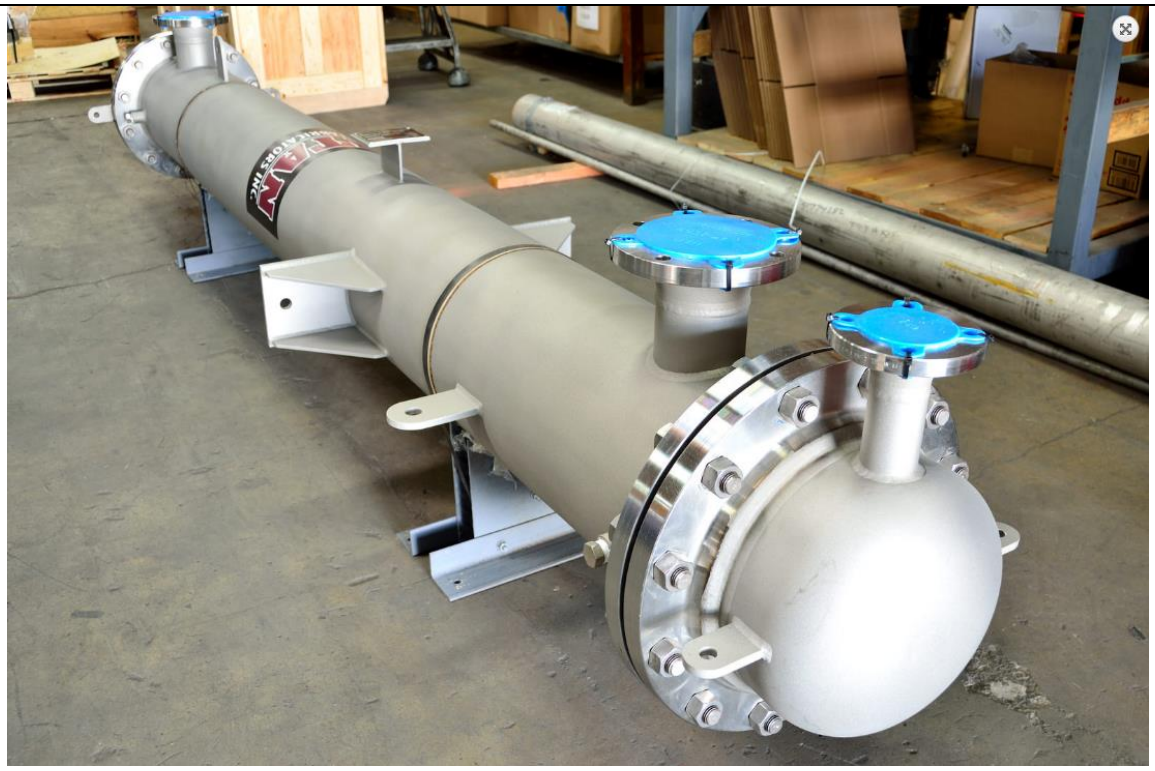
2.1.3. Svojstva i primjena dupleks nehrđajućih čelika

Dupleks nehrđajući čelici posjeduju visoku čvrstoću, dobru istezljivost, dobru žilavost i otpornost koroziji što ih čini dobrim izborom za konstrukcije izložene koroziji. Temperaturni raspon primjene dupleks nehrđajućih čelika je od -40 do 315 ºC. Ispod donje granice dupleks čelici prelaze iz žilavog u krhko područje dok iznad gornje granice dolazi do izlučivanja brojnih precipitata koji negativno utječu na mehanička svojstva i korozijsku otpornost.

Ovisno o stupnju hladne deformacije mehanička svojstva dupleks čelika mogu značajno varirati.

Dupleks čelici posjeduju izvanrednu korozijsku postojanost. Otpornost na napetosnu koroziju, osobito u kloridnom okruženju, im je puno bolja nego što je to kod austenitnih čelika. Postojani su prema rupičastoj koroziji zbog visoke vrijednosti djelotvorne sume (DS). Nepovoljno na otpornost rupičastoj koroziji mogu djelovati povišeni udio feritne faze, povišeni udio precipitata nitrida u krupnim feritnim zrnima i sigma faza. Navedeno može nastati u ZUT-u prilikom zavarivanja.

Uporabu pronalaze u industriji nafte i plina, industriji celuloze i papira, vodenim i kloridnim otopinama, kao cijevi izmjenjivača topline u rafinerijama, kemijskoj, procesnoj i drugim industrijama, u postrojenjima za desalinizaciju, kao zamjena za austenitne čelike u uvjetima pogodnim za nastanak napetosne i rupičaste korozije, itd. Na slikama 4. - 8. mogu se vidjeti neki primjeri uporabe dupleks čelika.



Slika 5. Cijev od dupleks nehrđajućeg čelika [7]

Slika 6. Kotao od dupleks čelika [8]

Slika 7. Postrojenje načinjeno od dupleks čelika [9]

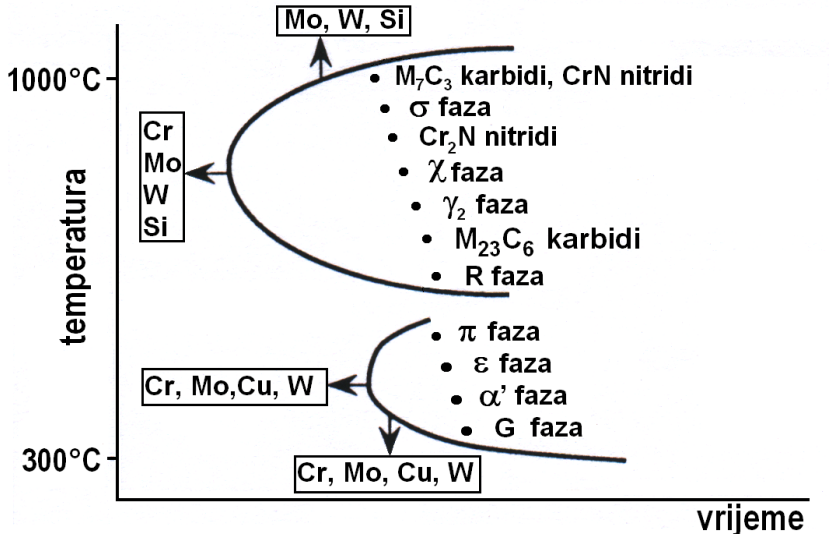
Slika 8. Prirubnice od dupleks čelika [10]

2.1.4. Zavarivanje dupleks čelika

Zavarivanje je postupak spajanja dvaju ili više materijala taljenjem ili pritiskom. Rabi se u gotovo svim granama industrije. Tijekom vremena razvijeni su mnogi postupci zavarivanja. Gotovo svi postupci zavarivanja austenitnih nehrđajućih čelika (kao što su TIG, MIG/MAG, zavarivanje plazmom, podvodno zavarivanje, itd.) primjenjivi su i na dupleks čelike. [11]. Stoga je za dupleks čelike, kao i za sve druge konstrukcijske materijale, neophodan zahtjev dobra zavarljivost. Zavarivanjem se unosi značajna količina topline u materijal obzirom da je nužan uvjet za zavarivanje taljenje osnovnog materijala. Mikrostrukturne promjene su neizbježne pri temperaturi taljenja osnovnog materijala, no i sam postupak hlađenja do okolne temperature može dovesti do neželjenih mikrostrukturnih promjena.

Neželjene mikrostrukturne promjene dupleks čelika mogu biti pogrubljenje zrna, narušavanje omjera dupleks strukture, rekristalizacija, usmjerenost mikrostrukture i izlučivanje štetnih mikrostrukturnih faza. Takve promjene su nepoželjne jer mijenjaju mehanička svojstva materijala kao i njegovu korozijsku postojanost.

Na slici 5. vide se područja nastajanja štetnih faza u dupleks čeliku u ovisnosti o temperaturi i vremenu.



Slika 9. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [12]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

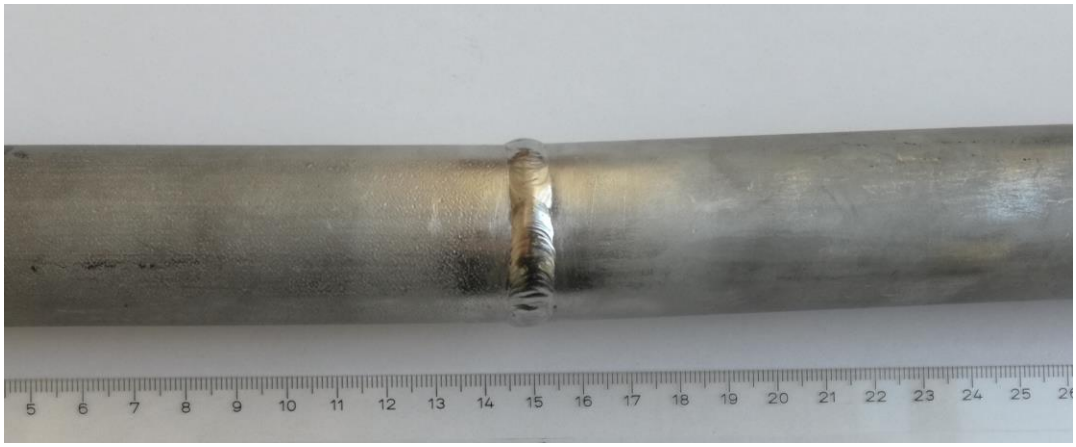
3.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja

Cilj ovog rada je analizirati utjecaj zavarivanja na mikrostrukturu i svojstva zavarenog spoja super dupleks nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMoN 25-7-4 (1.4410). Kvantitativnom i kvalitativnom analizom utvrđivale su se razlike između mikrostrukture osnovnog materijala, zone utjecaja topline i metala zavara. Ispitivanje se provodilo u prostorijama Laboratorija za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

3.2. Materijal za istraživanje

U svrhe istraživanja korištena je zavarena cijev od super dupleks čelika prikazana na slici 10. Vanjski promjer cijevi bio je 33 mm, a debljine stijenke 3 mm.

Cijev je isporučena u žarenom stanju. Završno žarenje provedeno je na 1075° C u trajanju od 5 minuta nakon čega je cijev podvrgnuta brzom hlađenju vodom.



Slika 10. Zavarena cijev od super dupleks čelika

Rezultati analize kemijskog sastava čelika prikazani su u tablici 1, a proizvođač jamči mehanička svojstva navedena u tablici 2.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanog čelika

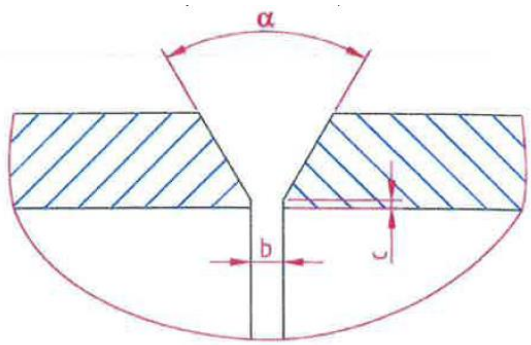
Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
%	0,016	0,27	0,39	0,021	< 0,0005	25,36	6,44	3,88	0,14	0,301	ostatak

Tablica 2. Mehanička svojstva čelika

Granica razvlačenja [N/mm^2]		Vlačna čvrstoća [N/mm^2]	Istezljivost [%]	Tvrdoća
$R_{p0,2}$	$R_{p1,0}$	R_m	A	HRC
661	715	871	37	26-28

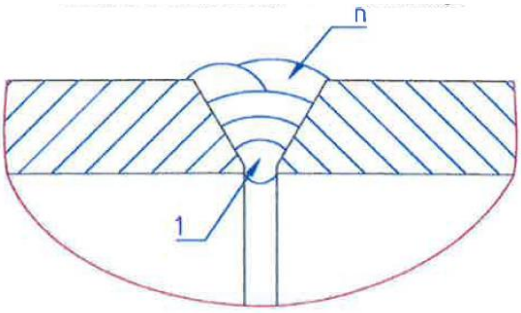
Zavarivanje cijevi provedeno je ručno, postupkom zavarivanja s oznakom 141 prema normi HRN EN 24063 [13]. Radi se o zavarivanju volframovom elektrodom u atmosferi inertnog plina (TIG postupak). Vrsta spoja prema normi HRN EN 9692-1 [14] ima oznaku BW što je kratica za sučeono zavarivanje, a simbol kojim se označava vrsta spoja prema normi HRN EN ISO 2553 [15] je Y. Zavarivanje je obavljeno u zidnom položaju čija je oznaka PH/PC, prema normi HRN EN 6947 [16]. Izvedba spoja i redoslijed zavarivanja prikazani su na slikama 11. i 12, a izgled samog zavara može se vidjeti na slici 13.

Svi parametri zavarivanja nalaze se u Prilogu 2.

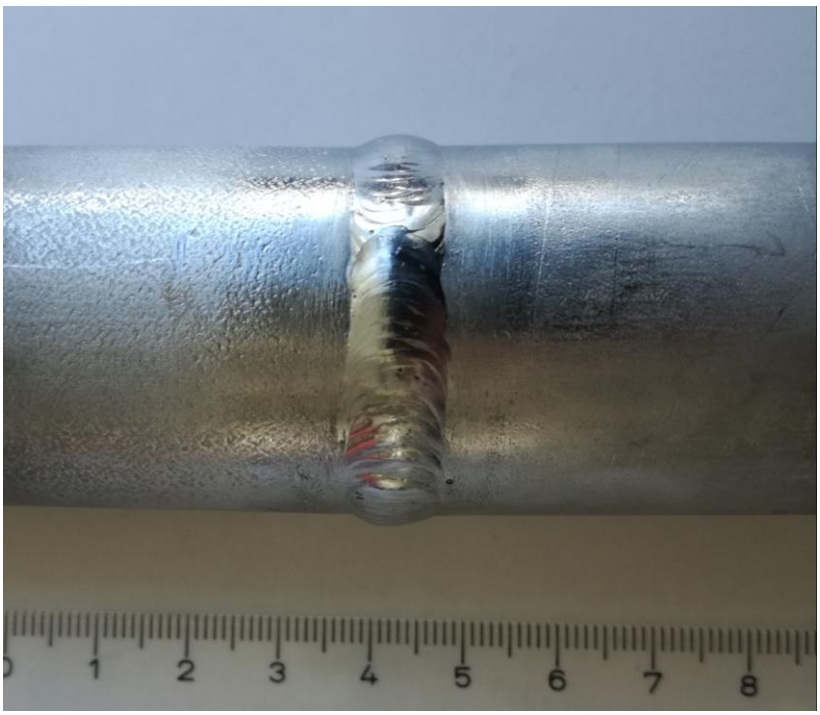


b=2-4 mm, c=0-1 mm, α=65-75°

Slika 11. Izvedba spoja



Slika 12. Redoslijed zavarivanja



Slika 13. Područje zavara na cijevi

3.2.1. Izrezivanje metalografskog uzorka

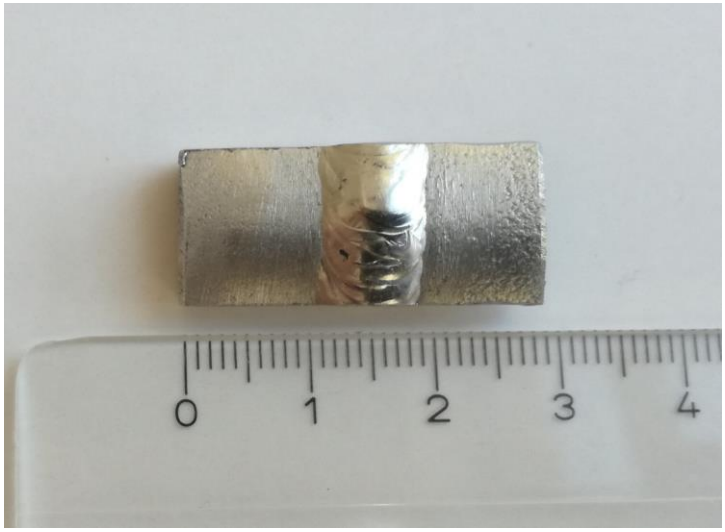
Izrezivanje uzorka za kvalitativnu i kvantitativnu analizu mikrostrukture obavljeno na tračnoj pili u Laboratoriju za alatne strojeve, Zavoda za tehnologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prilikom rezanja korišteno je sredstvo za hlađenje i podmazivanje kako ne bi došlo do promjene mikrostrukture uzorka.

Na slici 14. prikazana je tračna pila na kojoj je obavljeno rezanje dok slika 15. prikazuje uzorak u postupku izrezivanja. Iz cijevi je izrezan reprezentativan uzorak dimenzija 30 mm x 12 mm. Izrezani uzorak je ispran vodom kako bi se uklonile nečistoće i produkti rezanja te nakon toga osušen. Takav uzorak je spreman za daljnju metalografsku pripremu.

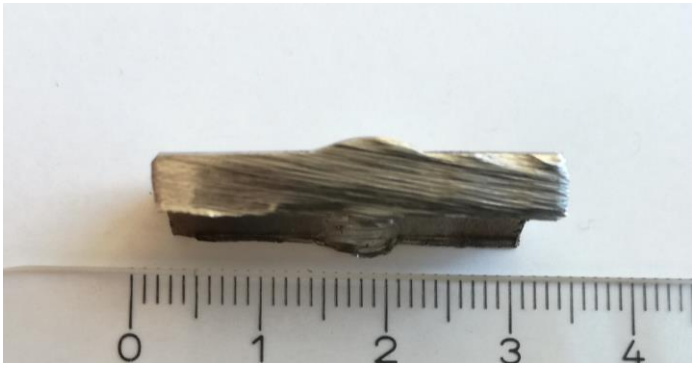
Na slikama 16. i 17. prikazan je izrezani uzorak.

Slika 14. Tračna pila

Slika 15. Izrezivanje uzorka



Slika 16. Izrezani uzorak prije zalijevanja u polimernu masu



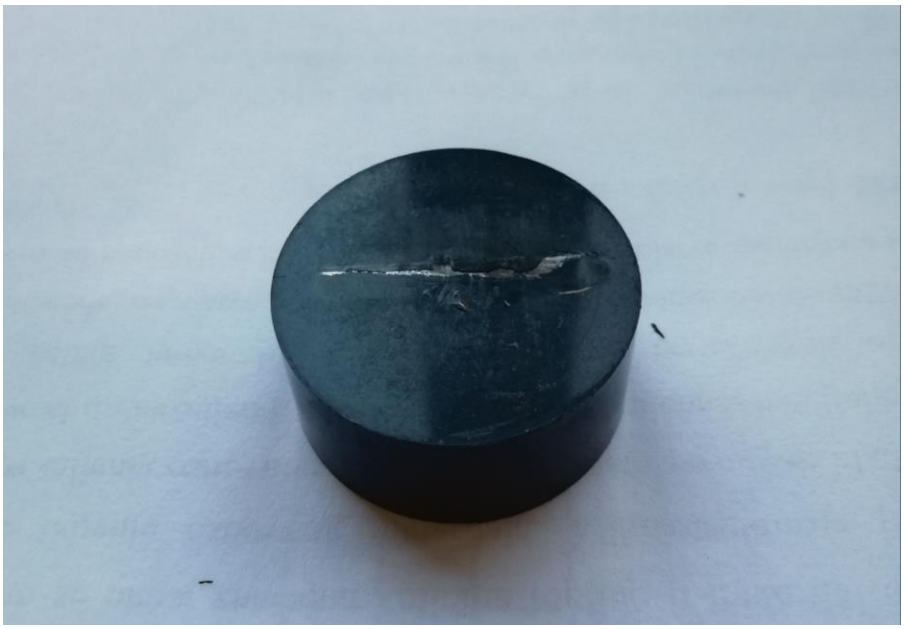
Slika 17. Bočna strana uzorka sa slike 16

3.2.2. Zalijevanje u polimernu masu

Kako bi se omogućilo pravilno brušenje i poliranje te olakšalo rukovanje, uzorak je zaliven u masu fenolne smole u Laboratoriju za materijalografiju, Zavoda za materijale i tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Masa je električki vodljiva zbog potrebe za naknadnim elektrokemijskim nagrizanjem. Masa polimerizira pri 143° C, a sama polimerizacija je provedena u preši za zalijevanje uzoraka, prikazanoj na slici 18.

Uzorak nakon zalijevanja polimernom masom, a prije brušenja, može se vidjeti na slici 19.

Slika 18. Preša za zalijevanje uzoraka



Slika 19. Metalografski uzorak nakon zalijevanja u polimernu masu

3.2.3. Brušenje i poliranje

3.2.3.1. Brušenje

Nakon zalijevanja u polimernu masu površinu uzorka potrebno je brusiti i polirati dok se ne postigne ravna i glatka površina. Brušenje se provodilo na uređaju na slici 20. Uređaj posjeduje magnetsku ploču na koju se stavlja glatka podloga, a na koju se dalje stavlja brusni papir. Brušenje se obavlja sa 6 brusnih papira različite kvalitete. Započinje se najgrubljim te završava najfinijim brusnim papirom. Svi brusni papiri rotiraju brzinom od 300 okretaja u minuti. Između izmjena brusnog papira uzorak se pere kako bi se uklonile odvojene čestice i zakreće za 90° u odnosu prethodni korak. Mlaz vode hladi i podmazuje uzorak tokom cijelog brušenja.

Svi parametri postupka brušenja navedeni su u tablici 3.

Tablica 3. Parametri brušenja

Stupanj brušenja	1. stupanj	2. stupanj	3. stupanj	4. stupanj	5. stupanj	6. stupanj
Podloga	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir
Abrazivne čestice	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC
Oznaka brusnog papira	P120	P320	P500	P1000	P2400	P4000
Finoća abrazivnih čestica [μm]	106	46,2	30,2	18,3	6,5	2,5
Sila pritiska [N]	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno
Brzina vrtnje [o/min]	300	300	300	300	300	300
Sredstvo za hlađenje i podmazivanje	voda	voda	voda	voda	voda	voda

3.2.3.2. Poliranje

Idući korak je poliranje uzorka koje se provodi na istom uređaju kao i brušenje. Fina tkanina se stavlja na rotirajući stol uređaja. Na tkaninu se nanosi dijamantna pasta za poliranje s abrazivnim zrnima promjera 3 μm. U poseban držač na uređaju ulijeva se lubrikant za podmazivanje i hlađenje uzorka prilikom poliranja. Uređaj se podešava da silom od 30 N drži uzorak na rotirajućem stolu. Poliranje se provodi 3 minute pri brzini vrtnje rotirajućeg stola od 150 okretaja u minuti.

Nakon toga uzorak se fino polira suspenzijom koloidnog silicijevog dioksida. Finoća abrazivnih čestica silicijevog dioksida je oko 0,03 μm, a svi drugi parametri su isti kao u prvom stupnju. Uzorak se nakon završnog poliranja ispire vodom i suši u struji toplog zraka.

Na slici 21. prikazan je uzorak nakon brušenja i poliranja. Tablica 4. prikazuje parametre postupka poliranja.

Tablica 4. Parametri poliranja

Stupanj poliranja	1. stupanj	2. stupanj
Podloga	Fina tkanina	Fina tkanina
Abrazivne čestice	Dijamant	Silicijev dioksid
Finoća abrazivnih čestica	3 μm	0,03 μm
Sila pritiska [N]	30	30
Sredstvo za hlađenje i podmazivanje	DP-lubrikant (zeleni)	Voda

Slika 20. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka

Slika 21. Metalografski uzorak nakon brušenja i poliranja

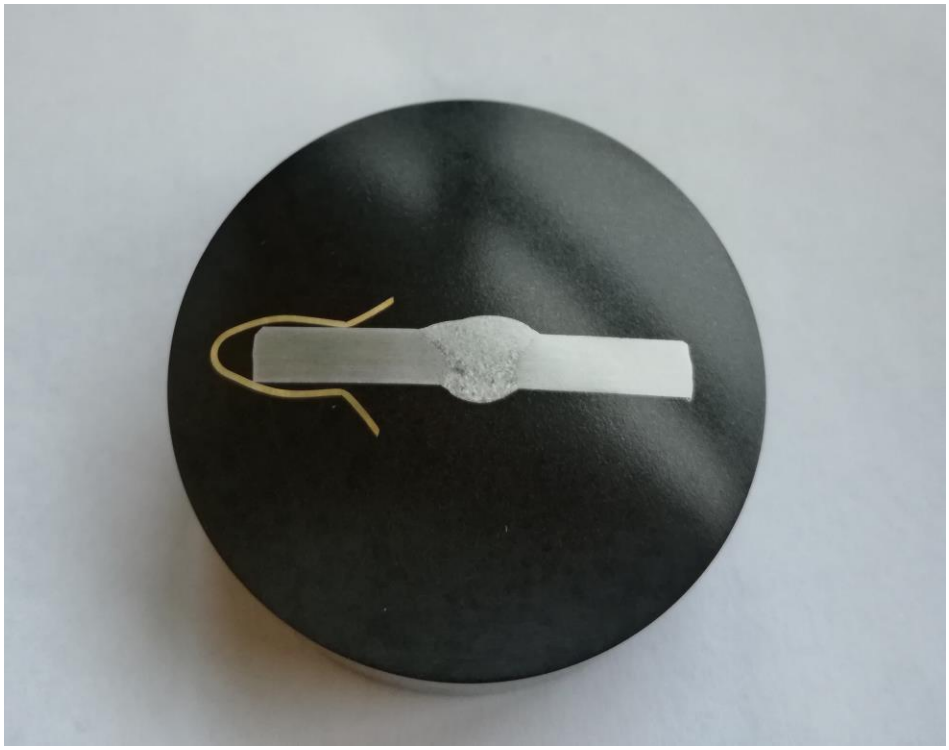
3.2.4. Nagrizanje

Da bi se bolje uočila mikrostruktura potrebno je površinu uzorka elektrokemijski nagristi. Nagrizanje se provodi stavljanjem uzorka u metalni držač. Uzorak se uranja u 10%-tnu oksalnu kiselinu. Kroz uzorak se pušta struja napona 10 V i jakosti 5 A. Uzorak se drži u kiselini 90 s, a nakon toga se vadi i ispire vodom da se zaustavi daljnje nagrizanje. Ovim postupkom se nagriza feritna faza i granice kristalnih zrna, a austenitna faza ostaje nenagrižena. Tako pripremljen uzorak spreman je za kvalitativnu i kvantitativnu analizu mikrostrukture.

Slika 22. prikazuje uzorak u komori tijekom nagrizanja. Na slici 23. je uređaj kojim se podešavaju parametari struje nagrizanja, a uzorak nakon nagrizanja prikazan je na slici 24.

Slika 22. Komora za elektrokemijsko nagrizanje uzoraka

Slika 23. Uređaj za podešavanje parametara struje nagrizanja



Slika 24. Metalografski uzorak nakon nagrizanja

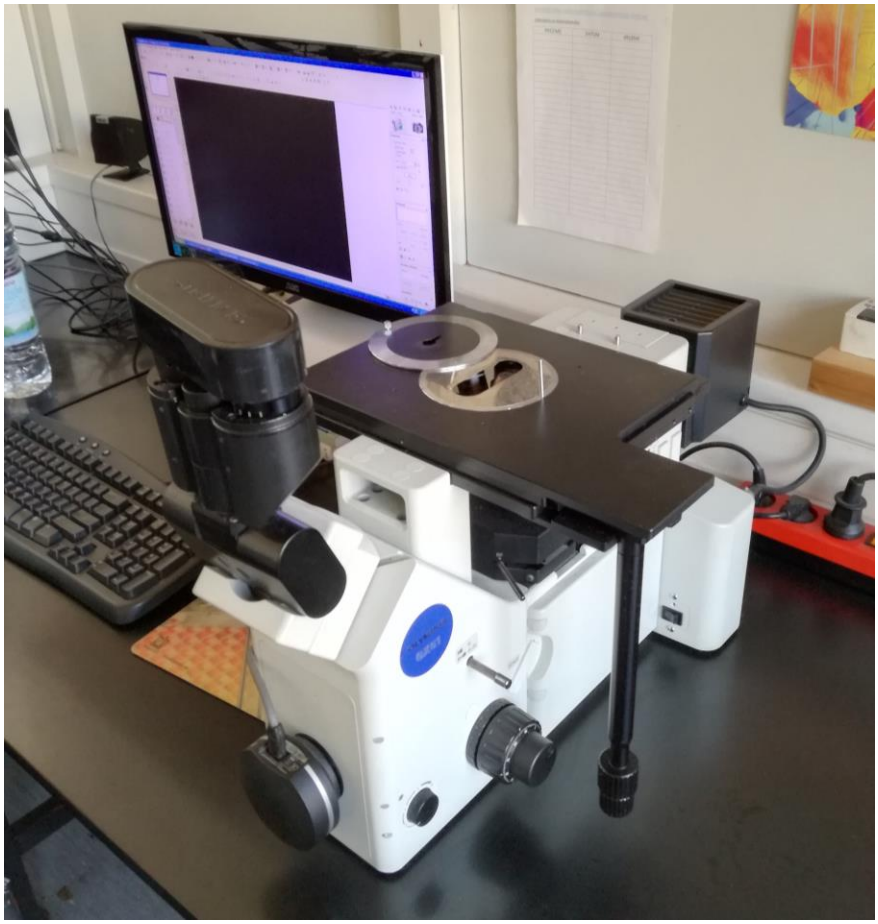
3.2.5. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provodile se u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Pomoću svjetlosnog mikroskopa modela Olympus GX51 opremljenog s digitalnom kamerom, analizirana je mikrostruktura uzorka u svakom koraku: nakon brušenja, poliranja i nagrizanja.

Svjetlosni mikroskop kojim se analizirala mikrostruktura prikazan je na slici 25.

Uzorak se prvo očisti alkoholom te se zatim postavlja okrenut prema dolje na stolić svjetlosnog mikroskopa.

Mikroskop posjeduje izmjenjive objektive na revolveru koji omogućuju povećanja od 50, 100, 200, 500 i 1000 puta.



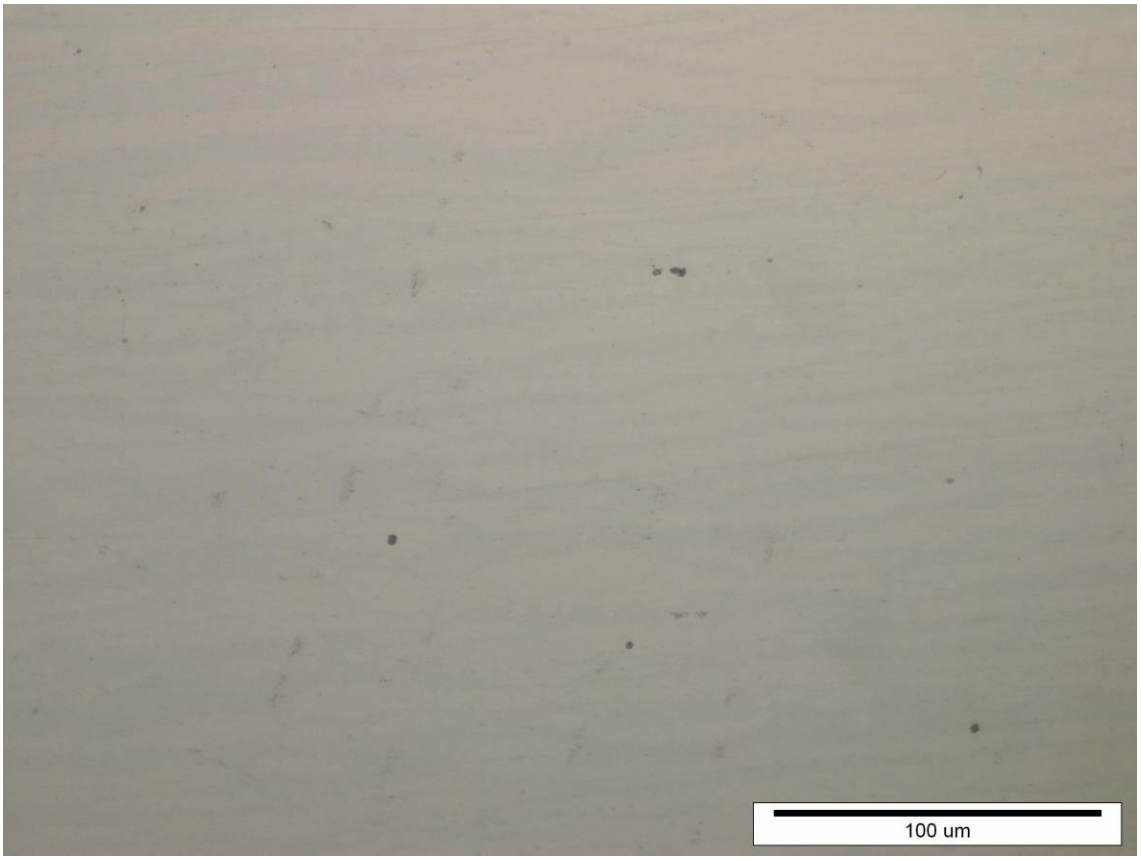
Slika 25. Svjetlosni mikroskop

3.2.5.1. Analiza mikrostrukture u brušenom i poliranom stanju

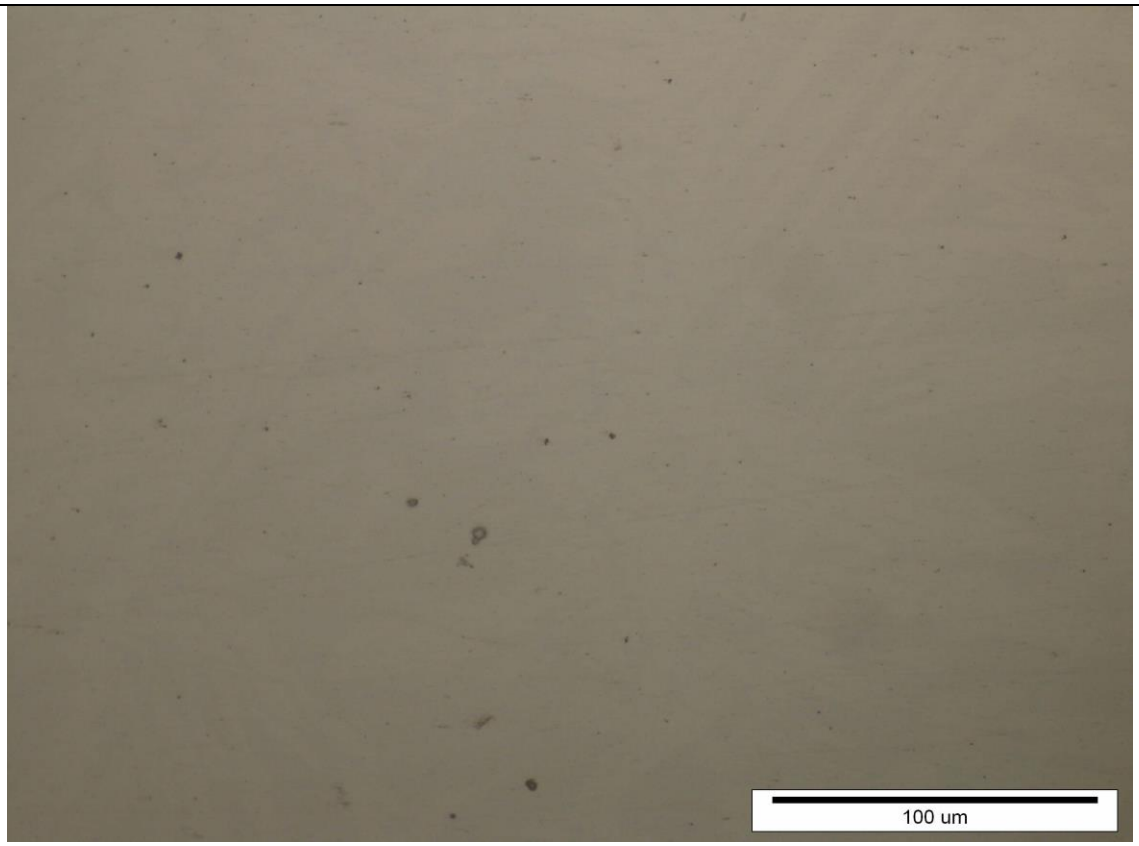
Nakon brušenja uzorak je očišćen i stavljen na svjetlosni mikroskop.

Slika 26. prikazuje osnovni materijal u brušenom stanju snimljen pri povećanju 500 puta. Iako kvaliteta brušene površine nije dovoljno dobra za kvalitetnu analizu mikrostrukture na slici se ipak nazire dupleks mikrostruktura osnovnog materijala. Tamnija područja prestavljaju feritna zrna, dok su svjetlija područja austenitna zrna. Uočava se velika usmjerenost strukture osnovnog materijala koja je posljedica intenzivne plastične deformacije pri oblikovanju cijevi.

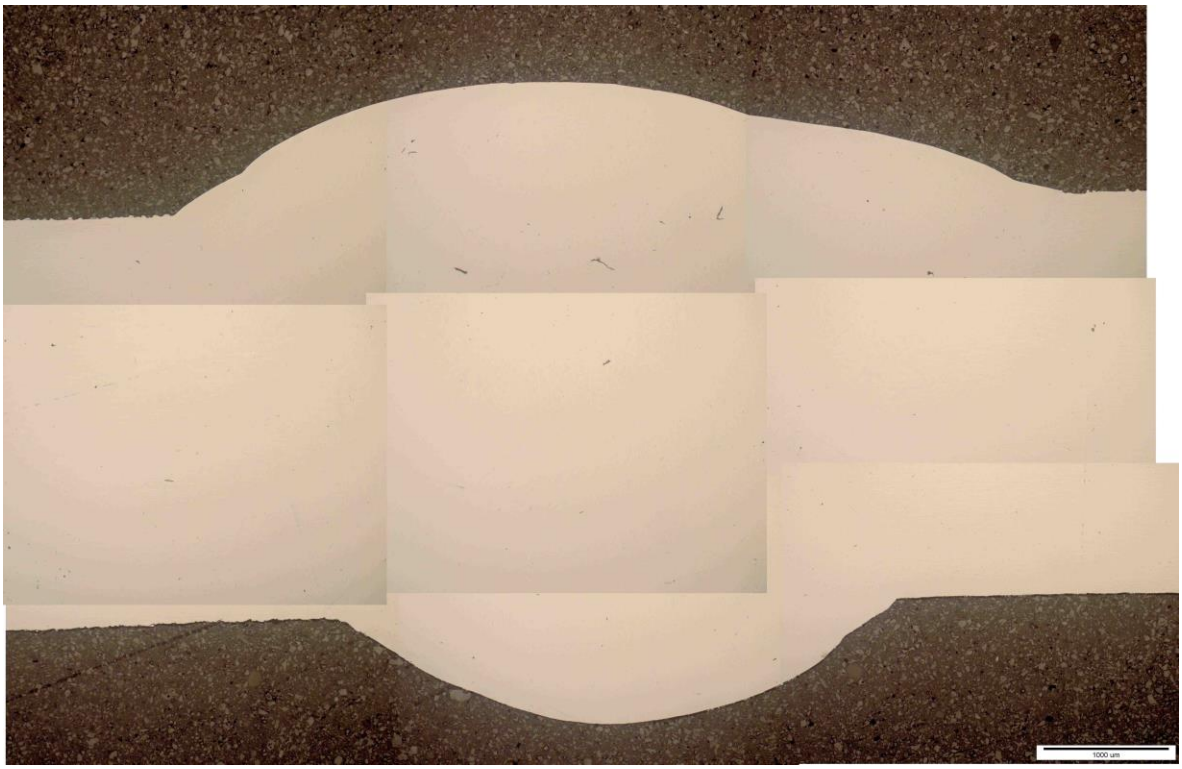
Slika 27. prikazuje metal zavara u brušenom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta. I ovdje se nazire tipična ljevačka mikrostruktura koja je karakteristična za metal zavara.



Slika 26. Osnovni materijal u brušenom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta



Slika 27. Metal zavara u brušenom stanju pri povećanju od 500 puta

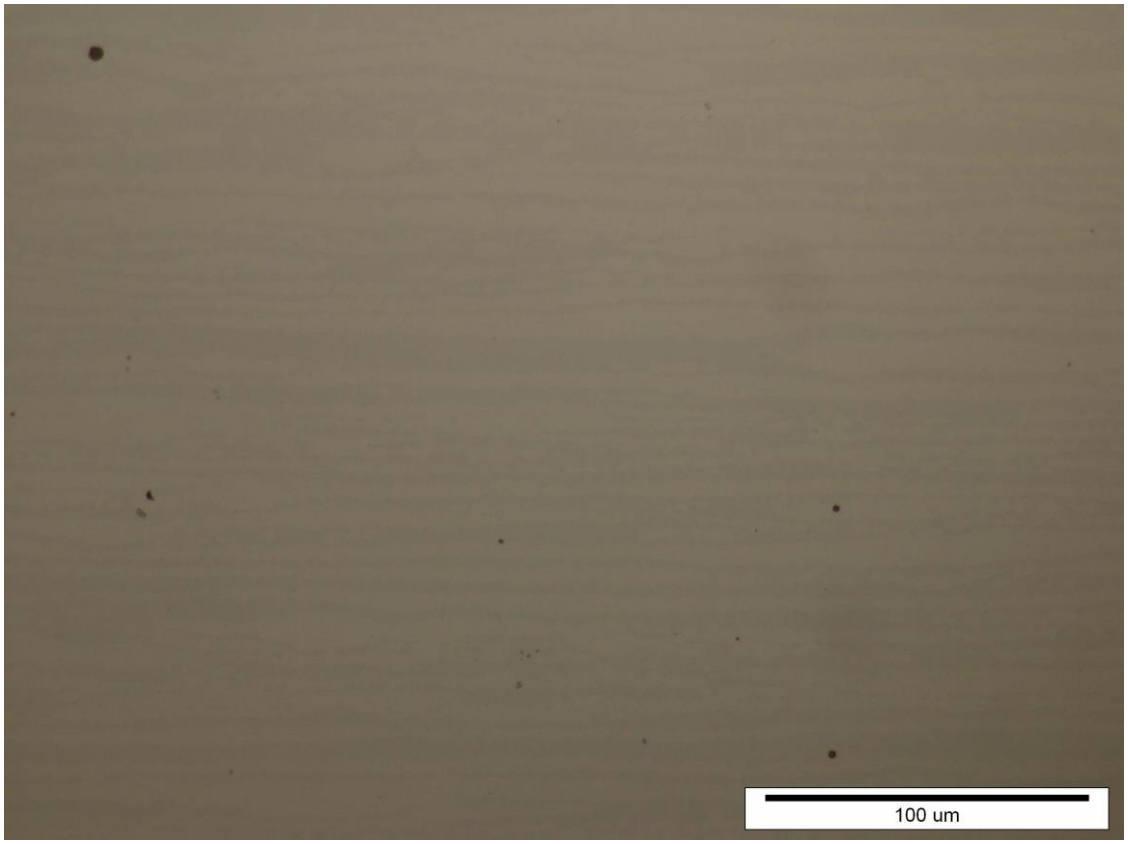


Slika 28. Zvareni spoj super dupleks čelika X2CrNiMoN 25-7-4

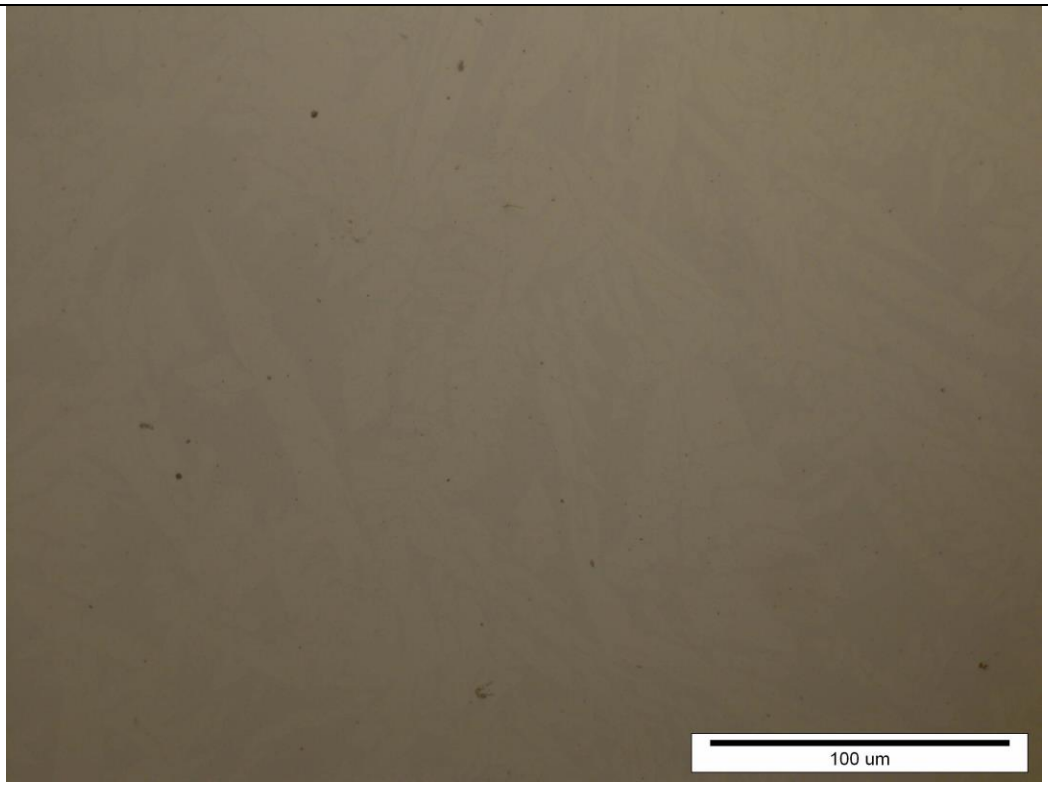
Na slici 28. prikazan je cijeli zavareni spoj u poliranom stanju, a na slikama 29., 30. i 31. vide se osnovni materijal, metal zavara i zona utjecaja topline u poliranom stanju snimljeni pri povećanju od 500 puta.

Na površini uzorka nisu uočene nikakve nepravilnosti koje su inače vidljive u poliranom stanju (šupljine, pukotine i sl.).

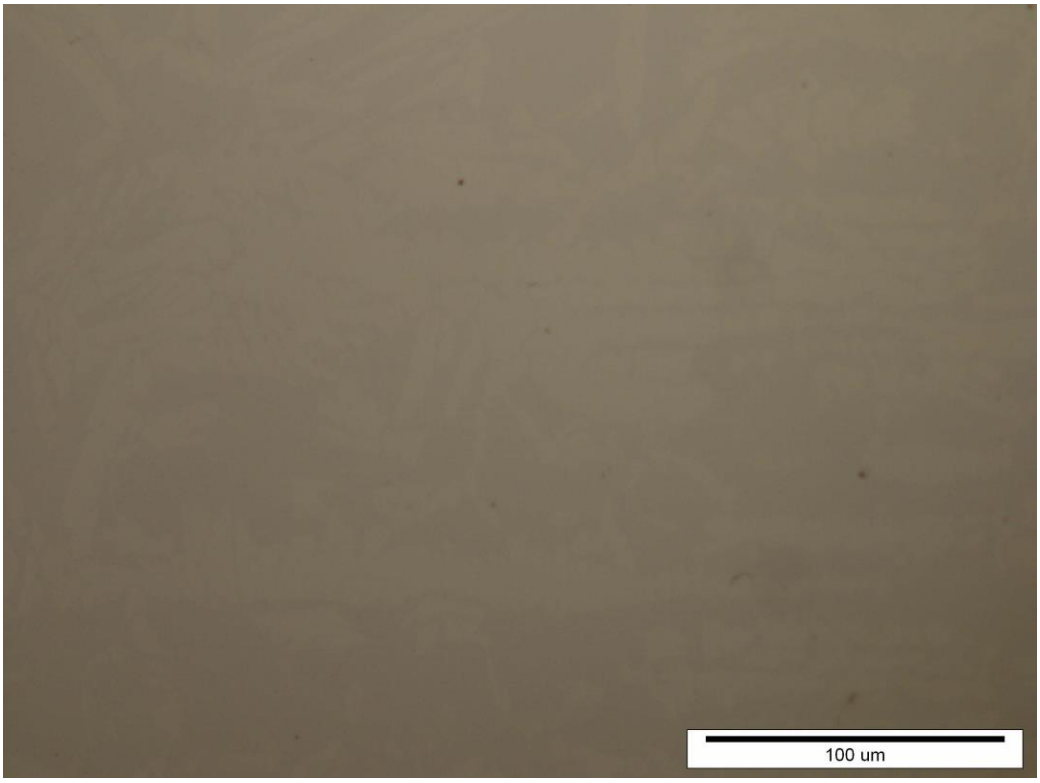
Iako nije uobičajeno da se mikrostruktura vidi na poliranim uzorcima, iz neutvrđenog razloga, na ovom uzorku se mikrostruktura nazirala u svim dijelovima zavarenog spoja.



Slika 29. Osnovni materijal u poliranom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta



Slika 30. Metal zavara u poliranom stanju snimljen pri povećanju od 500 puta

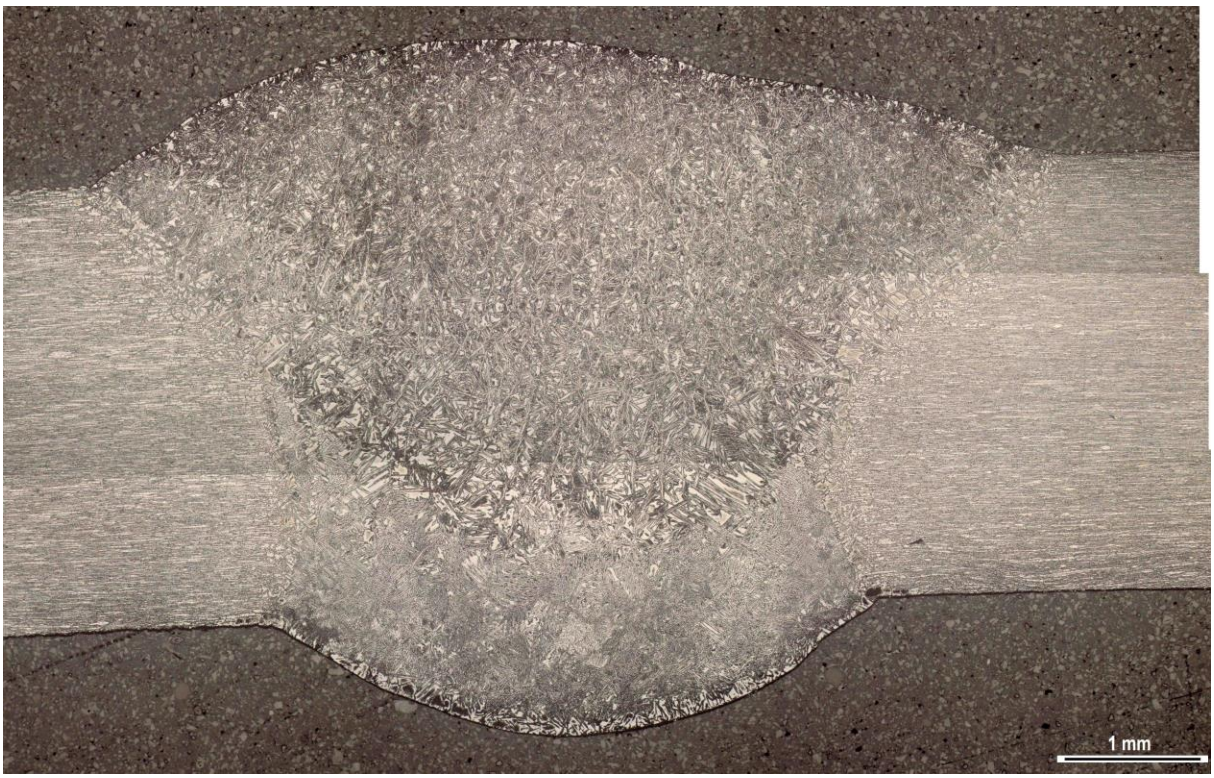


Slika 31. Zona utjecaja topline zavara u poliranom stanju snimljena pri povećanju od 500 puta

3.2.5.2. Analiza mikrostrukture u nagriženom stanju

Nagrizanjem polirane površine uzorka otkriva se postojeća mikrostruktura zavarenog spoja i razlike između pojedinih područja dolaze do izražaja.

Na slici 32. prikazana je makrostruktura zavarenog spoja super dupleks čelika X2CrNiMoN 25-7-4. U sredini slike nalazi se metal zavara, a s bočnih strana nalazi se osnovni materijal. Oblik zavara je pravilan s obzirom na vrstu zavarenog spoja (Y spoj). Pojedini prolazi su dovoljno jasno izraženi. Između metala zavara i osnovnog materijala nalazi se vrlo usko područje zone utjecaja topline. Pri ovom povećanju linija staljivanja nije jasno izražena. Metal zavara ima tipičnu ljevačku mikrostrukturu.



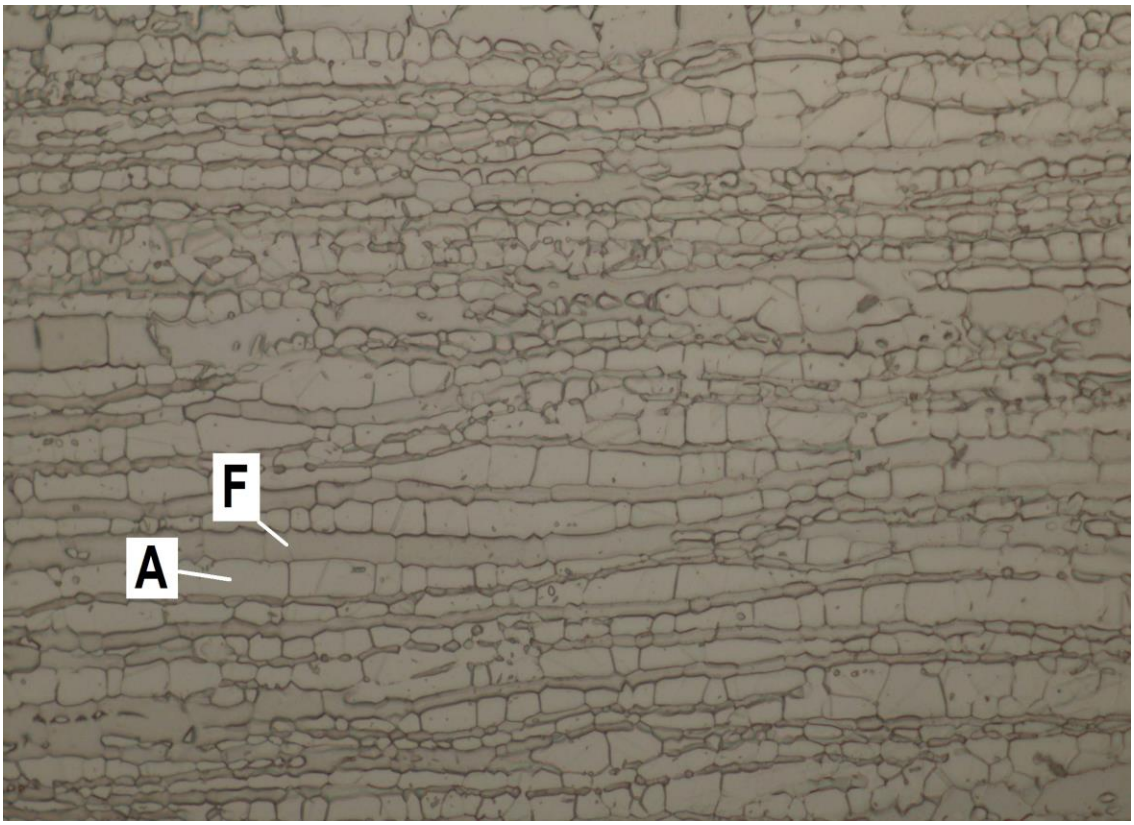
Slika 32. Makrostruktura zavarenog spoja

Analiza mikrostrukture zavarenog spoja provedena je na osnovnom materijalu te u području zone utjecaja topline (ZUT) i metalu zavara u tjemenu, sredini i korijenu zavara.

Na slici 33. prikazana je mikrostruktura osnovnog materijala u sredini poprečnog presjeka stijenke cijevi, snimljena pri povećanju od 500 puta.

Jasno se vidi tipična dupleks struktura sastavljena od podjednakih udjela austenita i ferita. S obzirom na vrstu nagrizanja austenitna zrna su svjetlija, a feritna koja su jače nagrižena su tamnija. Nagrizanje je također omogućilo da se vide granice kristalnih zrna osobito unutar austenitne faze.

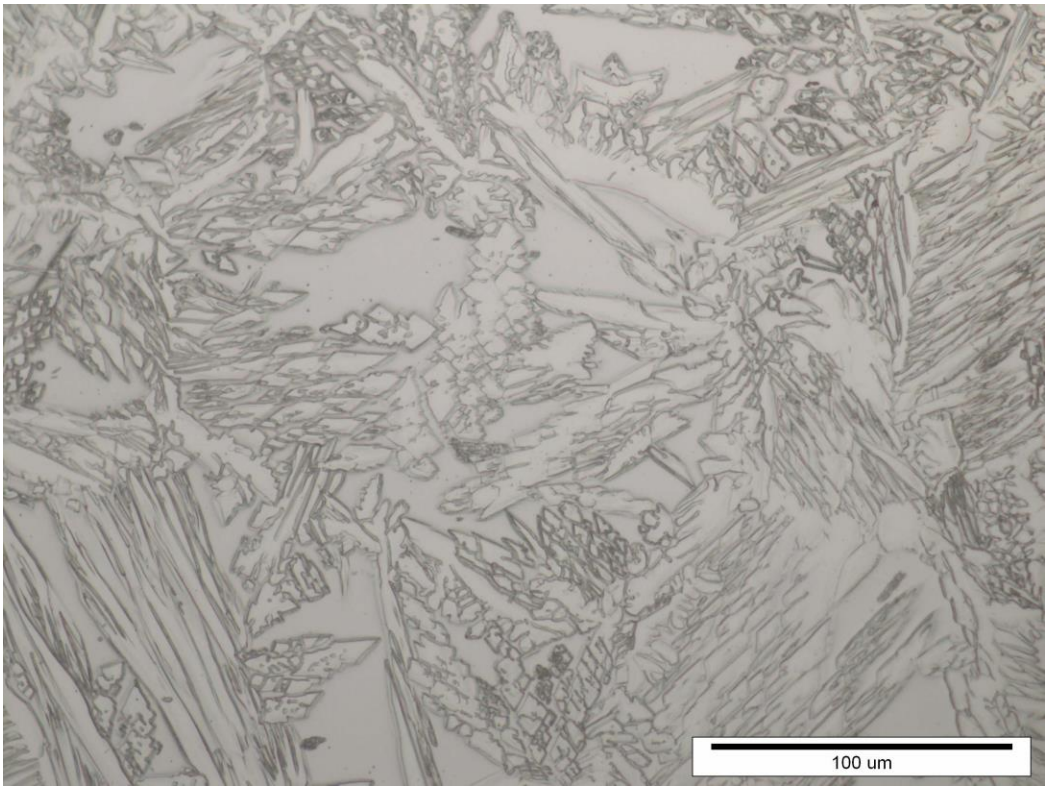
Mikrostruktura osnovnog materijala na unutarnjem i vanjskom rubu stijenke cijevi ne razlikuje se od mikrustrukture u sredini presjeka.



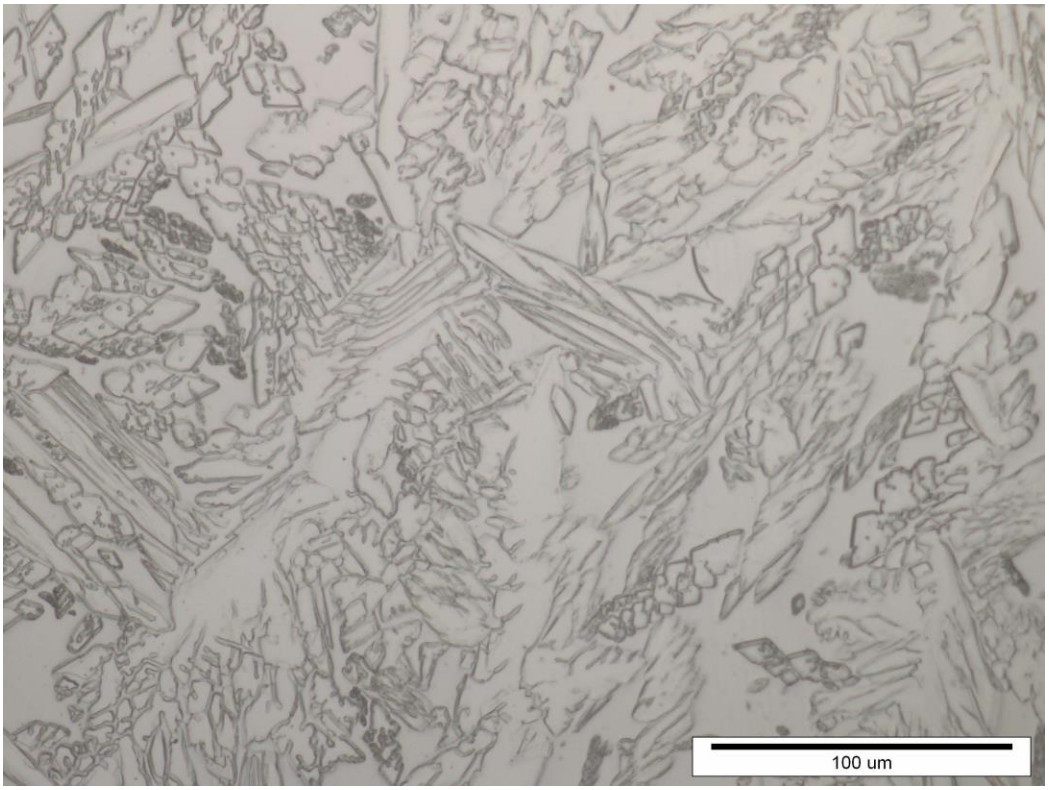
Slika 33. Mikrostruktura osnovnog materijala snimljena pri povećanju od 500 puta

Mikrostruktura metala zavara je tipična ljevačka, dendritna mikrostruktura i znatno se razlikuje od ugnječene mikrostrukture osnovnog materijala. Udjeli feritne i austenitne faze u metalu zavara su podjednaki, ali se mikrostruktura ne može okarakterizirati kao prava dupleks struktura. Pri analizi nisu uočene nikakve pogreške ili nepravilnosti u metalu zavara.

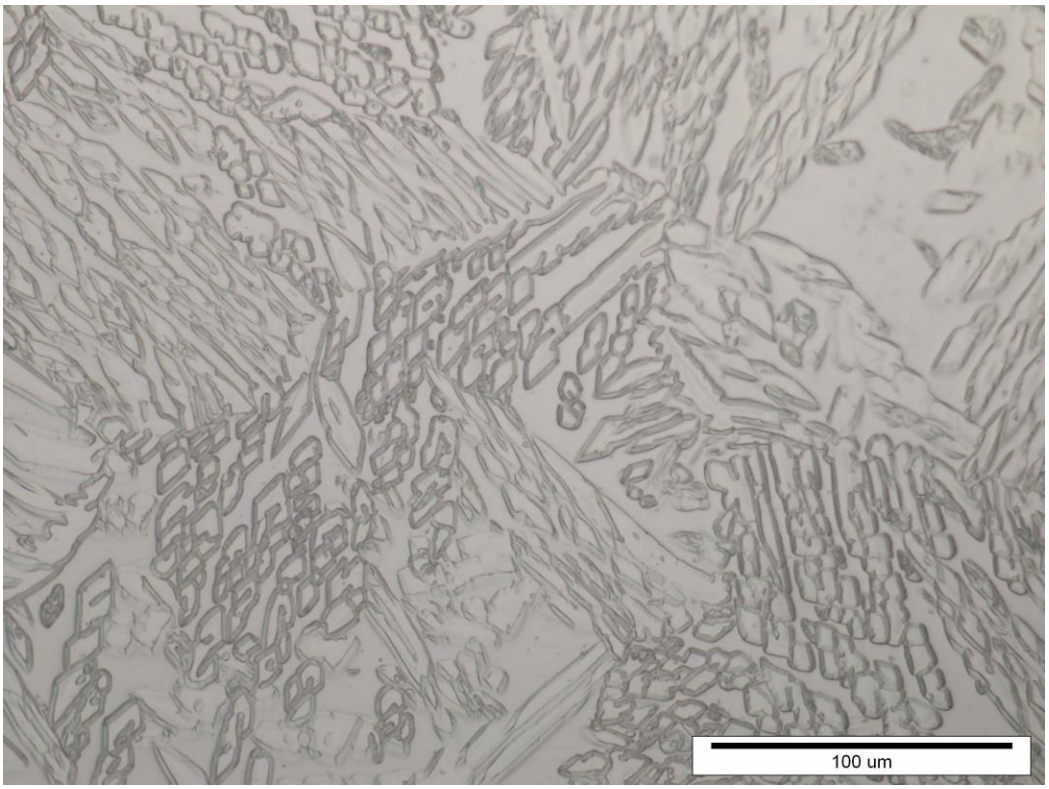
Na slici 34. prikazana je mikrostruktura u tjemenu metala zavara, a na slici 35. mikrostruktura u sredini metala zavara. Ova dva područja su gotovo identična po obliku, veličini i rasporedu zrna. Mikrostruktura u korijenu metala zavara, prikazana na slici 36., sitnozrnatija je od mikrostrukture u sredini i tjemenu.



Slika 34. Mikrostruktura u tjemenu metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta



Slika 35. Mikrostruktura u sredini metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta



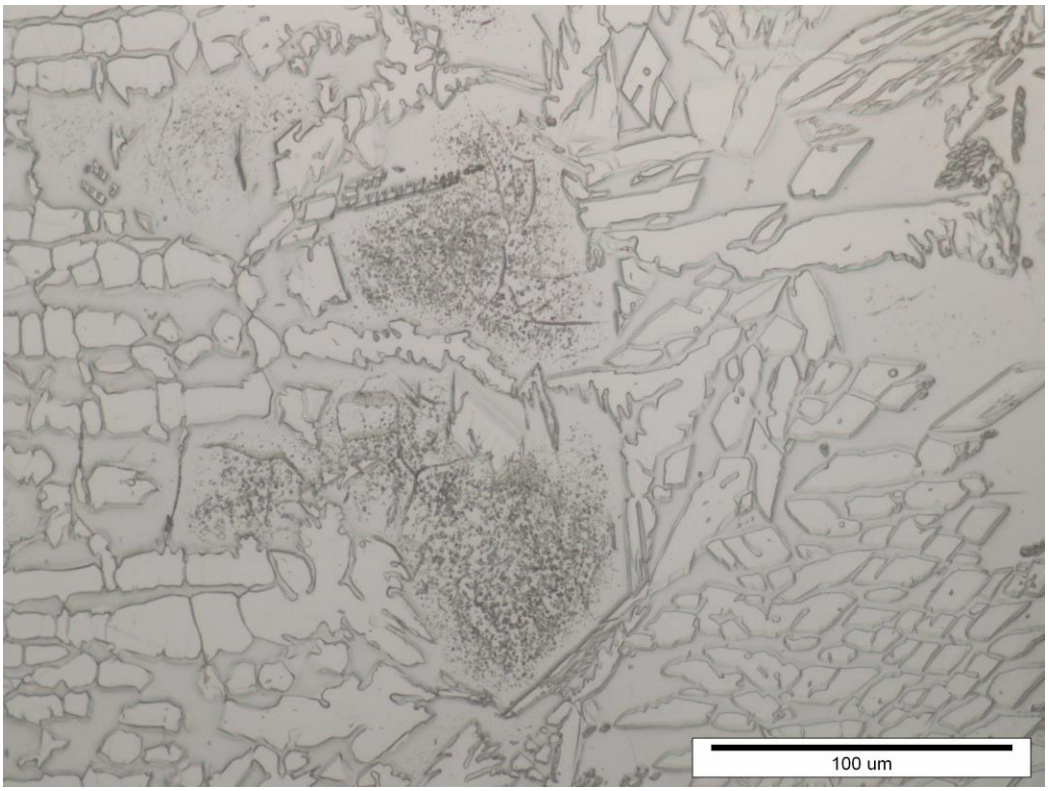
Slika 36. Mikrostruktura u korijenu metala zavara snimljena pri povećanju od 500 puta

Mikrostruktura zone utjecaja topline analizirana je u tjemenu, sredini i korijenu, s obje strane zavara i prikazana je na slikama od 37. do 42.

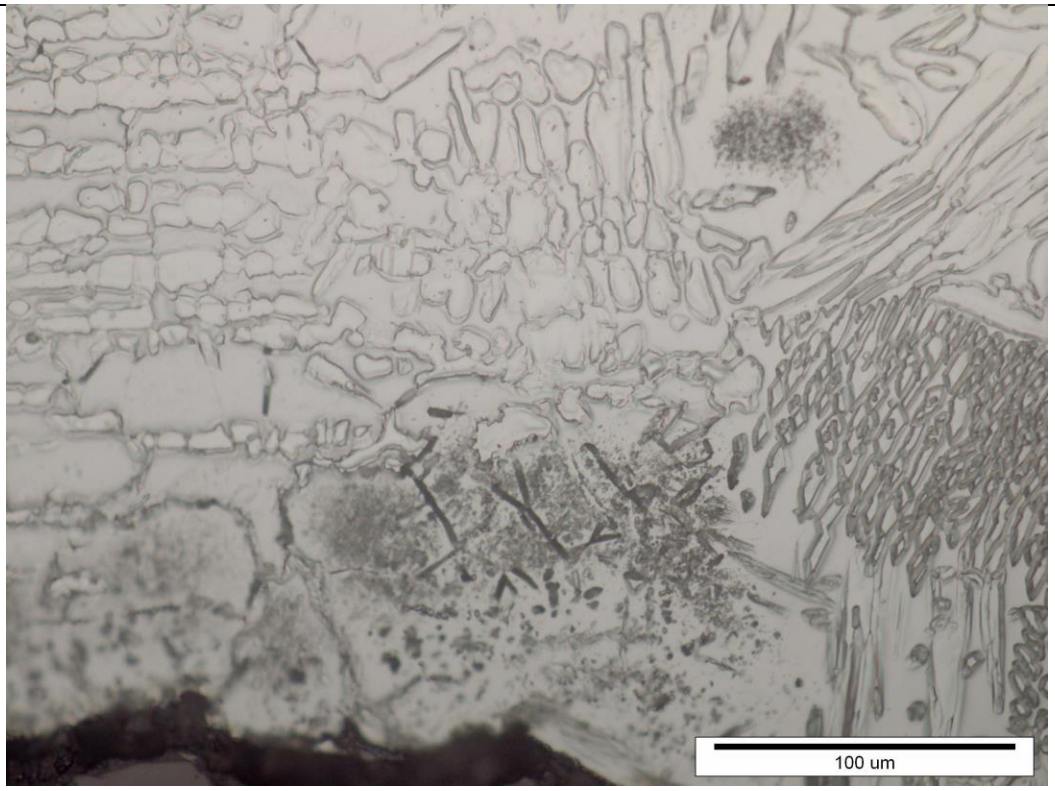
Zbog velikog unosa topline pri zavarivanju i nekontroliranog režima hlađenja mikrostruktura osnovnog materijala uz liniju staljivanja znatno se promijenila i ne može se više opisati kao dupleks mikrostruktura. Iako je ovo područje relativno usko u njemu je narušen izbalansirani omjer feritne i austenitne faze na račun austenita. Mogu se uočiti velika zrna ferita okružena austenitnom fazom. Unutar feritnih zrna vide se nakupine tamnih točkica koje su vjerojatno nastale zbog preagresivnog nagrizanja. S druge strane, moguće je da je došlo do precipitacije nitrida zbog duljeg zadržavanja čelika na visokoj temperaturi.

Da bi se sa sigurnošću utvrdilo jesu li te formacije uistinu nitridi, potrebno je analizirati uzorak skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).

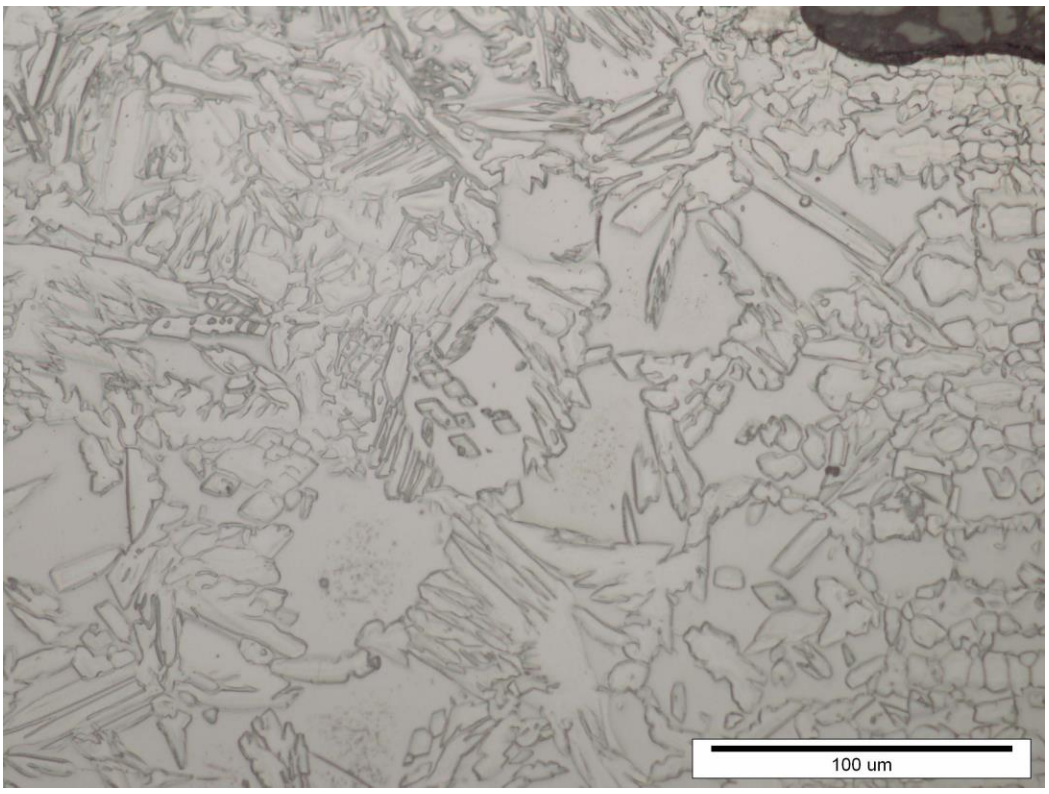
Slika 37. Mikrostruktura u tjemenu ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta



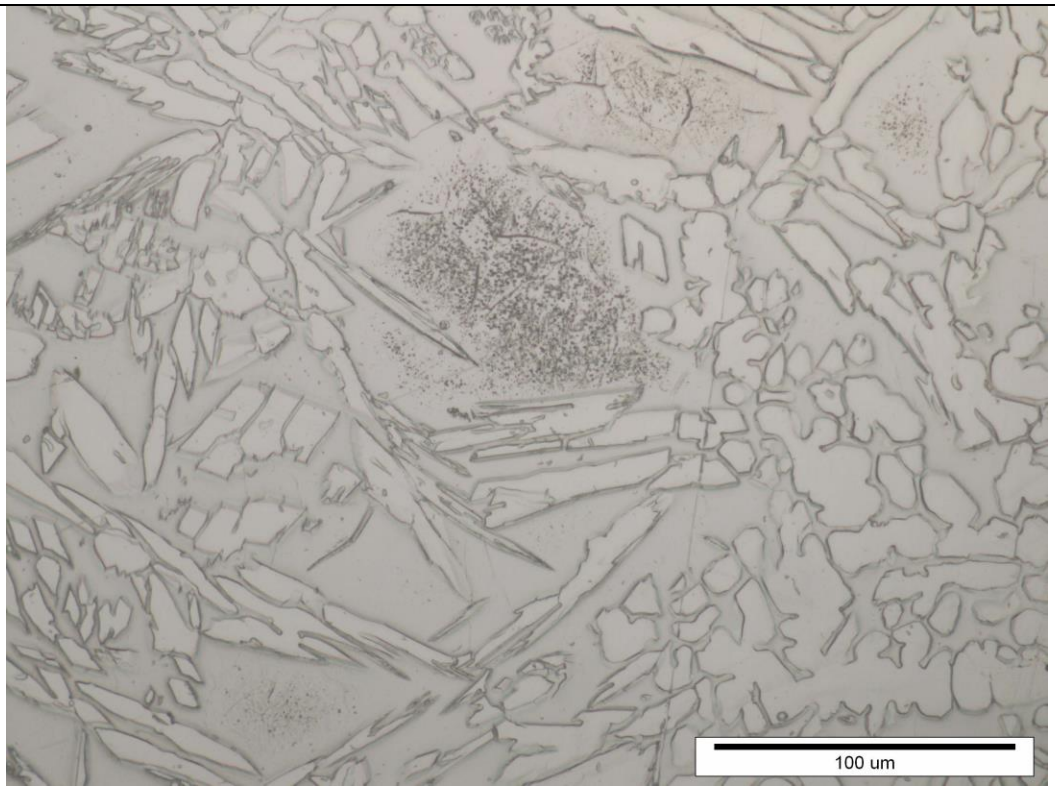
Slika 38. Mikrostruktura u sredini ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta



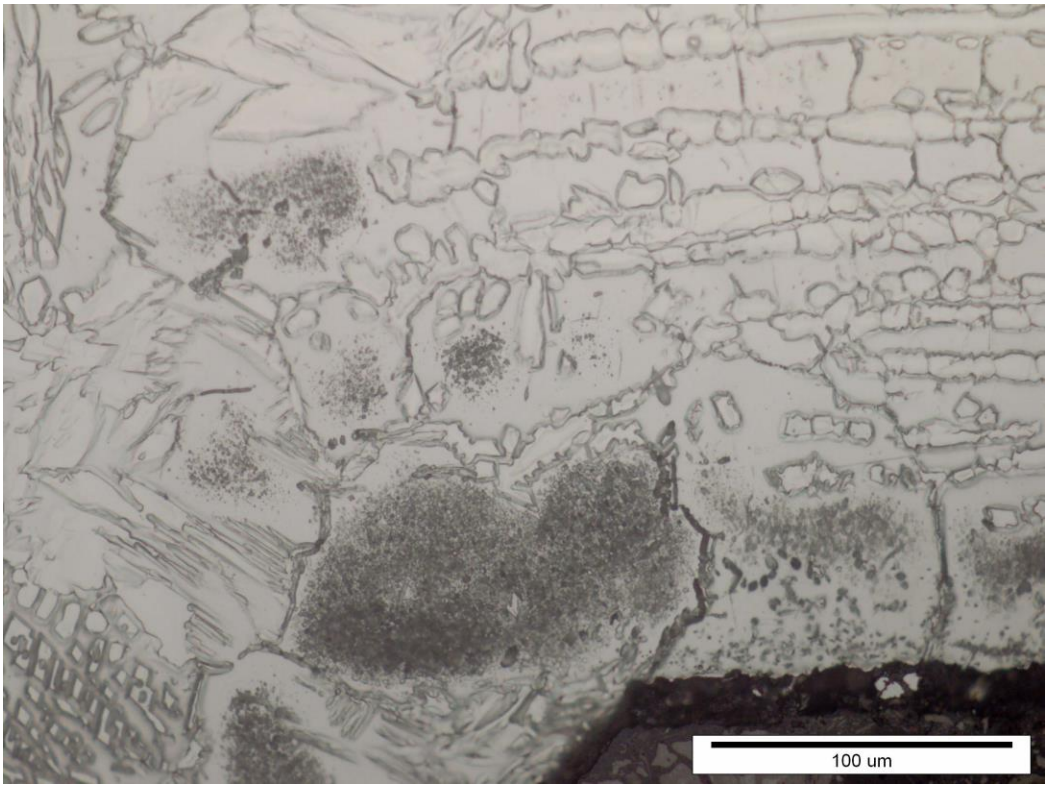
Slika 39. Mikrostruktura u korijenu ZUT-a lijevo, snimljena pri povećanju od 500 puta



Slika 40. Mikrostruktura u tjemenu ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta



Slika 41. Mikrostruktura u sredini ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta



Slika 42. Mikrostruktura u korijenu ZUT-a desno, snimljena pri povećanju od 500 puta

3.2.5.3. Određivanje udjela faza u zavarenom spoju

S obzirom da se pri zavarivanju uvijek narušava izbalansirani omjer ferita i austenita koji je kod dupleks čelika izuzetno važan za mehanička i korozijska svojstva, potrebno je odrediti udjele feritne i austenitne faze u zavarenom spoju. Navedeni udjeli mogu se odrediti na nekoliko načina. U ovom slučaju odabrana je linijska analiza.

Kod linijske analize povlači se nekoliko nasumično odabranih pravaca kroz sliku mikrostrukture. Izmjeri se i zbroji duljina svih segmenata pravca koji upadaju u jednu mikrostrukturnu fazu (npr. austenit) te se dobivena duljina podijeli s ukupnom duljinom pravca. Dobiveni rezultat množi se sa sto, što daje postotni udio mikrostrukturne faze. Isto se provodi i na drugim pravcima te izračuna srednja vrijednost. Oduzmemo li dobivenu vrijednost od 100 % dobivamo udio druge faze.

Udjeli austenita i ferita izmjereni su u osnovnom materijalu, u zoni utjecaja topline i metalu zavara. U svakom od navedenih područja obavljeno je po 5 mjerenja.

Rezultati linijske analize zajedno s izračunatom srednjom vrijednošću udjela dani su u tablici 5.

Tablica 5. Postotni udjeli austenita i ferita u različitim područjima zavara

	Udjeli faza [%]					
Broj mjerenja	Osnovni materijal		Zona utjecaja topline		Metal zavara	
	A	F	A	F	A	F
1	51,01	48,99	46,6	53,4	59	41
2	52,16	47,84	24,27	75,73	49,75	50,25
3	49,66	50,34	43,16	56,84	65,24	34,76
4	50,98	49,02	40,87	59,13	61,6	38,4
5	49,38	50,62	23,3	76,7	54,09	45,91
Srednja vrijednost	**50,64**	**49,36**	**35,64**	**64,36**	**57,94**	**42,06**

U osnovnom materijalu izmjerena je podjednaka količina austenita i ferita što je uobičajeno za dupleks čelike.

U zoni utjecaja topline izmjeren je udio ferita veći od 60 %, što može znatno narušiti korozijsku postojanost zavarenog spoja. S obzirom da je zona utjecaja topline izrazito uska (oko 150 μm) za pretpostaviti je da neće doći do većih problema tijekom primjene.

U metalu zavara udjeli ferita i austenita ostali su u dopuštenim granicama između 60 i 40 %.

3.2.6. Mikrotvrdoća, HV0,2

Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Za mjerenje mikrotvrdoće korišten je mikrotvrdomjer oznake PMT-3, prikazan na slici 39. Mjerenje se provodi metodom po Vickersu gdje se u površinu uzorka utiskuje četverostrana dijamantna piramida. Uzorak se postavlja na stolić tvrdomjera, rotira se zajedno sa stolićem na mjesto ispod indentora, opterećuje se utegom od 200 grama i drži 4-5 sekundi. Nakon rasterećenja mjeri se duljina dijagonale otiska piramide. Pomoću te duljine iz tablica je očitana mikrotvrdoća.

Slika 43. Mikrotvrdomjer

Na uzorku su provedena po 3 mjerenja u svim karakterističnim područjima:

- osnovnom materijalu
- zoni utjecaja topline u tjemenu, sredini i korijenu, s obje strane zavara
- metalu zavara.

Dobiveni rezultati zajedno s izračunatim srednjim vrijednostima nalaze se u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti mikrotvrdoće HV0,2 u zavarenom spoju

Područje zavara	Osnovni materijal	ZUT		Metal zavara
		lijevo	desno	
Tjeme		319	349	269
		298	376	293
		298	362	298
Srednja vrijednost		**305**	**362**	**287**
Sredina	319	303	283	288
	524	313	283	298
	450	308	278	260
Srednja vrijednost	**431**	**308**	**281**	**282**
Korijen		308	303	278
		298	319	240
		319	274	283
Srednja vrijednost		**308**	**299**	**267**

4. ZAKLJUČAK

Na temelju ispitivanja koja su provedena u svrhu karakterizacije mikrostrukture zavarenog spoja super dupleks čelika X2CrNiMoN 25-7-4 i pritom dobivenih rezultata, može se zaključiti slijedeće:

-Makroanalizom je utvrđeno da zavar ima pravilan oblik, da su pojedini prolazi dovoljno jasno izraženi i da nema nikakvih vidljivih nepravilnosti u zavarenom spoju.

-Analizom zavarenog spoja u poliranom stanju također nisu uočene nikakve nepravilnosti

-Nakon elektrokemijskog nagrizanja vidjelo se da mikrostrukturu osnovnog materijala čine ferit i austenit u podjednakim volumnim udjelima.

-Zona utjecaja topline s obje strane zavara je izrazito uska. Narušena je izbalansirana dupleks mikrostruktura i volumni udio ferita je značajno povišen (64 %) u odnosu na udio austenita (36 %).

-Metal zavara ima karakterističnu ljevačku mikrostrukturu sastavljenu od 58 % austenita i 42 % ferita. Mikrostruktura u korijenu zavara je malo finija u odnosu na sredinu i tjeme zavara.

-Najveća mikrotvrdoća izmjerena je u osnovnom materijalu (431 HV0,2), nešto niže vrijednosti su izmjerene u zoni utjecaja topline (281-362 HV0,2), a najniže vrijednosti u metalu zavara (267-287 HV0,2).

LITERATURA

[1] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.

[2] Schaeffler: Constitution diagram for stainless steel, Metal Progress, vol. 56, no. 11, 1949.

[3] https://www.imoa.info/images/molybdenum_uses/fig_duplex.gif?m=1435498947

[4] http://www.stainless-steel-world.net/pdf/ssw_0903_sandvik.pdf

[5] https://www.materials.sandvik/en/products/tube-pipe-fittings-and-flanges/high-performance-materials/duplex-stainless-steel/sandvik-saf-2507/

[6] Kotecki, Siewert: Constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram. Welding Research Supplement, 1992.

[7] https://www.titanmf.com/alloys/applications-of-duplex-stainless-steel/

[8] https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5055

[9] http://www.westernstainless.com.au/understanding-duplex-stainless-steel/

[10] http://www.kinnaristeel.com/special-metals/duplex-products/duplex-stainless-steel-flanges/

[11] https://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/IMOA_Shop_Sheet_105.pdf

[12] Charles: Proc Conf Duplex Stainless Steels '91, Beaune, France, 1991.

[13] HRN EN 24063 Zavarivanje, tvrdo lemljenje, meko lemljenje

[14] HRN EN 9692-1 Zavarivanje i srodni postupci -- Vrste pripreme spoja -- 1. dio: Ručno elektrolučno zavarivanje, MIG/ MAG zavarivanje, plinsko zavarivanje, TIG zavarivanje i zavarivanje čelika elektronskim snopom (ISO 9692-1:2013; EN ISO 9692-1:2013)

[15] HRN EN ISO 2553 Zavarivanje i srodni postupci -- Simboličko prikazivanje na crtežima -- Zavareni spojevi (ISO 2553:2013; EN ISO 2553:2013)

[16] HRN EN 6947 Zavarivanje i srodni postupci – Položaji pri zavarivanju (ISO 6947:2011; EN ISO 6947:2011)

PRILOZI

I. CD-R disc

II. Parametri zavarivanja