

# Korozijska otpornost superaustenitnih nehrđajućih čelika

---

**Udovičić, Dora**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:235:523040>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Dora Udovičić**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:

Dora Udovičić

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem mentoru doc.dr.sc. Vinku Šimunoviću na pomoći i vođenju kroz pisanje rada, te cijeloj Katedri za zaštitu materijala.

Dora Udovičić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

|                                                              |         |
|--------------------------------------------------------------|---------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |         |
| Datum:                                                       | Prilog: |
| Klasa: 602-04/21-6/1                                         |         |
| Ur. broj: 15-1703-21                                         |         |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DORA UDOVIČIĆ** Mat. br.: 0035200580

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska otpornost superaustenitnih nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion resistance of superaustenitic stainless steels**

Opis zadatka:

Konstrukcije od visokolegiranih nehrđajućih čelika najčešće se izvede u zavarenoj izvedbi. Kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja dolazi do metalurških i površinskih promjena u području zavarenog spoja koje mogu štetno djelovati na korozijsku otpornost. Osim tradicionalnih vrsta austenitnih nehrđajućih čelika s oko 18 % kroma i 10 % nikla u posljednje vrijeme sve se više koriste za zahtjevnije uvjete eksploatacije superaustenitni nehrđajući čelici bitno boljih svojstava korozijske otpornosti.

U radu je potrebno obraditi podjelu i svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika te probleme koji se mogu javiti kao posljedica zavarivanja ovih čelika. Opisati korozijske pojave u području zavarenih spojeva. Detaljno izučiti svojstva i područja primjene superaustenitnih nehrđajućih čelika te njihovu korozijsku otpornost.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijska korozijska ispitivanja korozijske otpornosti superaustenitnih nehrđajućih čelika, analizirati rezultate te izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:  
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:  
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao:  
doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:  
prof. dr. sc. Miroslava Runje

## SADRŽAJ

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| SADRŽAJ .....                                                    | I    |
| POPIS SLIKA .....                                                | III  |
| POPIS TABLICA.....                                               | V    |
| POPIS OZNAKA .....                                               | VI   |
| POPIS KRATICA .....                                              | VII  |
| SAŽETAK.....                                                     | VIII |
| SUMMARY .....                                                    | IX   |
| 1. UVOD.....                                                     | 1    |
| 1.1. Austenitni čelici .....                                     | 4    |
| 1.1.1. Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika .....   | 5    |
| 1.1.2. Austenitni čelici legirani dušikom .....                  | 5    |
| 1.1.3. Superaustenitni nehrđajući čelici .....                   | 6    |
| 1.2. Martenzitni čelici .....                                    | 6    |
| 1.2.1. Mekomartenzitni čelici .....                              | 7    |
| 1.3. Feritni čelici .....                                        | 8    |
| 1.3.1. Superferitni čelici .....                                 | 8    |
| 1.4. Austenitno-feritni (dupleks) čelici .....                   | 9    |
| 1.5. Precipitacijski očvrsnuti čelici .....                      | 10   |
| 2. KOROZIJSKA OTPORNOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....                 | 11   |
| 2.1. Općenito o koroziji.....                                    | 11   |
| 2.2. Svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika.....      | 14   |
| 3. KOROZIJSKA OŠTEĆENJA ZAVARENIH SPOJEVA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA ... | 15   |
| 3.1. Galvanski parovi .....                                      | 16   |
| 3.2. Raspad zavora .....                                         | 17   |
| 3.3. Utjecaj delta ferita na zavar od nehrđajućeg čelika .....   | 19   |
| 3.4. Rupičasta (pitting) korozija.....                           | 20   |
| 3.5. Napetosna korozija.....                                     | 21   |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6. Mikrobiološki poticana korozija .....                                            | 22 |
| 3.7. Formiranje oksida zagrijavanjem.....                                             | 23 |
| 4. SUPERAUSTENITNI ČELICI I NJIHOVA KOROZIJSKA SVOJSTVA .....                         | 26 |
| 4.1. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva superaustenitnih nehrđajućih čelika ..... | 26 |
| 4.1.1. Krom .....                                                                     | 26 |
| 4.1.2. Nikal.....                                                                     | 26 |
| 4.1.3. Molibden .....                                                                 | 27 |
| 4.1.4. Dušik .....                                                                    | 27 |
| 4.2. Superaustenitni nehrđajući čelik EN 1.4539 (AISI 904L).....                      | 27 |
| 4.2.1. Otpornost na interkristalnu koroziju .....                                     | 28 |
| 4.2.2. Otpornost na rupičastu koroziju.....                                           | 29 |
| 4.2.3. Otpornost na napetosnu koroziju .....                                          | 29 |
| 4.3. Superaustenitni nehrđajući čelik EN 1.4547 (254 SMO) .....                       | 29 |
| 4.4. Rupičasta korozija na zavarima superaustenitnih nehrđajućih čelika.....          | 30 |
| 4.4.1. Utjecaj legirnih elemenata na pojavu rupičaste korozije .....                  | 31 |
| 4.4.2. PREN .....                                                                     | 31 |
| 5. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                          | 33 |
| 5.1. Priprema ispitnih uzoraka .....                                                  | 33 |
| 5.2. Korozijsko ispitivanje .....                                                     | 39 |
| 5.3. Analiza dobivenih rezultata .....                                                | 49 |
| 6. ZAKLJUČAK.....                                                                     | 52 |
| LITERATURA.....                                                                       | 53 |

## POPIS SLIKA

|           |                                                                                                                                                                          |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1.  | Schaefflerov strukturni dijagram [5] .....                                                                                                                               | 2  |
| Slika 2.  | Prikaz prostorno i plošno centrirane kubične rešetke [7] .....                                                                                                           | 4  |
| Slika 3.  | Mikrostruktura austenitnog čelika [8] .....                                                                                                                              | 5  |
| Slika 4.  | Mikrostruktura martenzitnog čelika [11] .....                                                                                                                            | 7  |
| Slika 5.  | Mikrostruktura feritnog čelika [8] .....                                                                                                                                 | 8  |
| Slika 6.  | Mikrostruktura dupleks čelika [8] .....                                                                                                                                  | 9  |
| Slika 7.  | Mikrostruktura precipitacijski očvrnutog nehrđajućeg čelika [12].....                                                                                                    | 10 |
| Slika 8.  | Havarija tankera Erika uslijed korozije [14] .....                                                                                                                       | 11 |
| Slika 9.  | Interkristalna korozija (raspad zavara) na zavarenom spoju od nehrđajućeg čelika [24] .....                                                                              | 17 |
| Slika 10. | Dijagram osjetljivosti na senzibilizaciju u ovisnosti o vremenu i temperaturi [24] .....                                                                                 | 18 |
| Slika 11. | Mikrostruktura osnovnog metala oznake AISI 316 zavarenog dupleks elektrodom s pojavom pukotina uslijed napetosne korozije uzrokovane formiranjem delta ferita [25] ..... | 19 |
| Slika 12. | Pojava rupičaste korozije u ZUT-u oko zavara od nehrđajućeg čelika [26] .....                                                                                            | 20 |
| Slika 13. | Pojava pukotina zbog napetosne korozije na zavaru cijevi od nehrđajućeg čelika [27] .....                                                                                | 21 |
| Slika 14. | Korozijska oštećenja na zavarenom dijelu cijevi uzrokovana mikroorganizmima [28] .....                                                                                   | 22 |
| Slika 15. | Različiti stupnjevi oštećenja nastalih zbog formiranja oksida zagrijavanjem na zavarima cijevi od austenitnog čelika [29] .....                                          | 23 |
| Slika 16. | Zavareni spoj prije i poslije čišćenja površine od oksida [32] .....                                                                                                     | 25 |
| Slika 17. | Prikaz zavarenog spoja na cijevi od čelika EN 1.4539 (AISI 904L) - lijevo i EN 1.4547 (254 SMO) - desno .....                                                            | 33 |
| Slika 18. | Nagrizanje uzoraka u otopini HF + HNO <sub>3</sub> .....                                                                                                                 | 35 |
| Slika 19. | XRF ispitivanje kemijskog sastava .....                                                                                                                                  | 35 |
| Slika 20. | Oprema za stereomikroskopsko ispitivanje – stereomikroskop Leica MZ6 .....                                                                                               | 36 |
| Slika 21. | Ispitivanje uzoraka na rupičastu koroziju u otopini željeznog klorida.....                                                                                               | 40 |

|           |                                                                                                                                                                        |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 22. | Usporedba površine austenitnog čelika EN 1.4404 (AISI 316L) i superaustenitnog čelika EN 1.4539 (AISI 904L) nakon korozijskog ispitivanja na 20 °C .....               | 49 |
| Slika 23. | Svi uzorci čelika EN 1.4547 (254 SMO) nakon korozijskog ispitivanja .....                                                                                              | 50 |
| Slika 24. | Usporedba osnovnog metala čelika EN 1.4539 (AISI 904L) sa zavarenim spojem (lijevo) i uzorka istog čelika bez zavarenog spoja (desno) nakon ispitivanja na 50 °C ..... | 50 |

## POPIS TABLICA

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablica 1. Udjeli legirnih elemenata za osnovne skupine nehrđajućih čelika [6] .....                                                                        | 3  |
| Tablica 2. Udjeli legirnih elemenata u superaustenitnim nehrđajućim čelicima [10] .....                                                                     | 6  |
| Tablica 3. Podjela i glavni čimbenici osnovnih oblika korozije [13], [16], [17], [18], [19],<br>[20], [21], [22] .....                                      | 13 |
| Tablica 4. Površinski defekti nakon čišćenja površine, njihovi uzroci i postupci ispravljanja<br>[31] .....                                                 | 25 |
| Tablica 5. Mehanička svojstva čelika EN 1.4539 (AISI 904L) na temperaturi 20 °C [35] ...                                                                    | 28 |
| Tablica 6. Fizikalna svojstva čelika EN 1.4539 (AISI 904L) na temperaturi 20 °C [35] .....                                                                  | 28 |
| Tablica 7. Mehanička svojstva čelika EN 1.4547 (254 SMO) [36] .....                                                                                         | 29 |
| Tablica 8. Fizikalna svojstva čelika EN 1.4547 (254 SMO) [36] .....                                                                                         | 30 |
| Tablica 9. Usporedba PREN brojeva superaustenitnih i austenitnih čelika [4], [34] .....                                                                     | 32 |
| Tablica 10. Pripremljeni uzorci prije ispitivanja .....                                                                                                     | 34 |
| Tablica 11. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u čeliku EN 1.4539 (AISI 904L) .....                                                                        | 35 |
| Tablica 12. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u čeliku EN 1.4547 (254 SMO) .....                                                                          | 36 |
| Tablica 13. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u austenitnim čelicima EN 1.4301 (AISI 304)<br>i EN 1.4404 (AISI 316L) .....                                | 36 |
| Tablica 14. Stereomikroskopske snimke prije korozijskog ispitivanja uzoraka .....                                                                           | 37 |
| Tablica 15. Opis ispitivanih uzoraka .....                                                                                                                  | 39 |
| Tablica 16. Prikaz uzoraka nakon ispitivanja .....                                                                                                          | 41 |
| Tablica 17. Stereomikroskopske snimke zavarenih spojeva superaustenitnih čelika nakon<br>korozijskog ispitivanja .....                                      | 43 |
| Tablica 18. Stereomikroskopske snimke područja osnovnog metala na uzorcima zavarenih<br>spojeva superaustenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja ..... | 45 |
| Tablica 19. Stereomikroskopske snimke uzoraka osnovnog metala superaustenitnih čelika<br>nakon korozijskog ispitivanja .....                                | 46 |
| Tablica 20. Stereomikroskopske snimke uzoraka osnovnog metala austenitnih čelika nakon<br>korozijskog ispitivanja .....                                     | 47 |
| Tablica 21. Usporedba masa uzoraka prije i poslije ispitivanja .....                                                                                        | 48 |
| Tablica 22. Usporedba PREN brojeva te rezultata korozijskog ispitivanja svih uzoraka<br>osnovnog materijala .....                                           | 51 |

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b>  | <b>Mjerna jedinica</b> | <b>Opis oznake</b>               |
|----------------|------------------------|----------------------------------|
| $A_5$          | %                      | Elongacija                       |
| $C$            | J/K                    | Toplinski kapacitet              |
| $E$            | N/mm <sup>2</sup>      | Modul elastičnosti               |
| $HB$           |                        | Tvrdoća                          |
| $KV$           | J                      | Udarni rad loma                  |
| $m$            | G                      | Masa                             |
| $t$            | S                      | Vrijeme                          |
| $\alpha_V$     | 10 <sup>-6</sup> /°C   | Koeficijent toplinskog istezanja |
| $\lambda$      | W/m °C                 | Toplinska provodljivost          |
| $\rho$         | g/cm <sup>2</sup>      | Gustoća                          |
| $\rho$         | $\Omega$ m             | Električna otpornost             |
| $\sigma_M$     | N/mm <sup>2</sup>      | Vlačna čvrstoća                  |
| $\sigma_{0,2}$ | N/mm <sup>2</sup>      | Granica razvlačenja              |
| $\vartheta$    | °C                     | Temperatura                      |

## POPIS KRATICA

| Kratika | Opis                                                                                            |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BCC     | <i>Body-centered cubic</i> – Prostorno centrirana kubična rešetka                               |
| ELC     | <i>Extra low carbon</i> – Vrlo nizak udio ugljika (oznaka uz čelik)                             |
| FCC     | <i>Face-centered cubic</i> – Plošno centrirana kubična rešetka                                  |
| OM      | Osnovni metal                                                                                   |
| PREN    | <i>Pitting resistance equivalent number</i> – Djelotvorna suma otpornosti na rupičastu koroziju |
| XRF     | <i>X-ray fluorescence analysis</i> – Rentgenska fluorescentna analiza                           |
| ZUT     | Zona utjecaja topline                                                                           |

## **SAŽETAK**

U ovom diplomskom radu opisani su nehrđajući čelici i njihova korozijska svojstva, a poseban naglasak stavljen je na koroziju zavarenih spojeva. Opisani su korozijski procesi do kojih može doći u zavarenim spojevima te načini kako se oni mogu spriječiti ili barem umanjiti. Posebno su opisani superaustenitni nehrđajući čelici, njihove karakteristike te njihova korozijska svojstva i najčešći problemi koji se kod tih čelika mogu pojaviti. Opisana su dva često korištena superaustenitna čelika oznaka EN 1.4539 (AISI 904L) i EN 1.4547 (254 SMO). U eksperimentalnom dijelu rada, uzorci ova dva superaustenitna nehrđajuća čelika te dva austenitna nehrđajuća čelika oznaka EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4404 (AISI 316L) ispitivani su na rupičastu koroziju te su uspoređeni rezultati ispitivanja. Također su ispitivani uzorci sa zavarenim spojem te uzorci osnovnog materijala i provedena je analiza rezultata dobivenih korozijskim ispitivanjem te su izneseni zaključci.

Ključne riječi: superaustenitni nehrđajući čelik, zavareni spoj, rupičasta korozija

## **SUMMARY**

In this thesis, stainless steels and their corrosion characteristics are described, but special emphasis is given to corrosion of welded joints. Corrosion processes that can occur in welded joints and solutions for reducing or preventing them are described. Superaustenitic stainless steels are described in their own chapter, as well as their characteristics, corrosion behavior and the most common corrosion problems that can occur in these steels. Two mostly used superaustenitic steels are described, EN 1.4539 (AISI 904L) and EN 1.4547 (254 SMO). In the experimental part of the thesis, the two superaustenitic stainless steels and two austenitic stainless steels, EN 1.4301 (AISI 304) and EN 1.4404 (AISI 316L) are tested for pitting corrosion and the test results are compared. Also, samples with welded joints and samples of base metal are both tested, result analysis is made and conclusions are introduced.

Key words: superaustenitic stainless steel, welded joint, pitting corrosion

## 1. UVOD

Nehrđajući čelici su vrsta čelika s visokom korozijskom postojanošću. Počeci pojave i korištenja nehrđajućih čelika rezultirali su iz eksperimentalnog legiranja željeza kromom, te su se takve legure pokazale kao otpornije na koroziju u raznim kiselinama nego obično željezo. 1911. godine, H. Brearly je u Engleskoj otkrio bolju korozijsku postojanost ovakvih legura te im je dao naziv nehrđajući čelici. U slično vrijeme, u Njemačkoj su se počele istraživati i Fe-Cr-Ni legure. Pokazalo se kako čelici s 8 % nikla imaju dobru otpornost na kiseline, ali tijekom bilo kakvih obrada bili su skloni pucanju. Stoga su razvijene i metode kaljenja i brzog gašenja čelika. Od ovih početaka pa do danas, nehrđajuće čelike sve se više koristi te se sve više razvijaju nove legure kako bi se postizala što bolja korozijska svojstva [1].

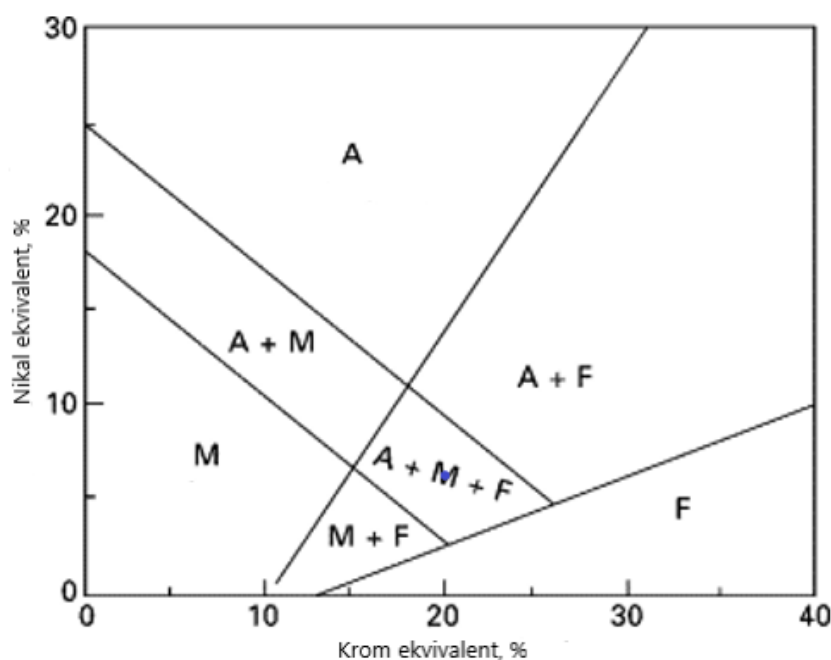
Bez obzira na visoku otpornost na koroziju, na nehrđajućim čelicima svejedno može doći do korozijskih oštećenja, a najčešći razlozi za to su odabir pogrešnog čelika za određeno okruženje, neispravna obrada, zavarivanje i slično, ili loša priprema površine čelika. Zbog toga je potrebno poznavati različite tipove nehrđajućih čelika te znati odabrati čelik za određenu primjenu i uvjete u kojima će se nalaziti u eksploataciji. Svaki nehrđajući čelik štiti se od korozije na način da stvara pasivni oksidni film, stoga će oštećenjem pasivnog filma čelik postati osjetljiv na koroziju. Nehrđajuće čelike najviše se preporuča koristiti u okruženjima gdje postoje oksidacijski uvjeti, a time im se omogućava da se oksidni film samostalno konstantno regenerira. Također, nehrđajući čelici posebno su osjetljivi na koroziju uzrokovanu kloridima, pa tako do najvećih korozijskih oštećenja može doći zbog nedostatka kisika ili prisutnosti klorida. Izloženost kloridu u prisutnosti morske vode može uzrokovati pojavu rupičaste korozije u nehrđajućem čeliku. Otprilike 90 % korozijskih oštećenja na nehrđajućim čelicima događa se zbog izlaganja tekućinama koje sadrže kloride, čak i u vrlo malim količinama. Vrlo često se ovakva oštećenja ne mogu primijetiti na vrijeme te prije detektiranja opasnosti već može doći do ozbiljne štete [2].

Kako bi čelik bio korozijski postojan, mora ispunjavati dva uvjeta. Prvi uvjet je da čelik sadrži minimalno 12 %Cr u čvrstoj otopini, a današnji nehrđajući čelici mogu sadržavati čak i do 30 %Cr. Uloga kroma kao legirnog elementa je stvaranje pasivnog zaštitnog filma, što daje nehrđajućem čeliku visoku otpornost na koroziju. Zbog toga se nehrđajući čelici danas najčešće koriste, pogotovo u primjenama gdje se zahtijeva visoka kvaliteta. Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Nehrđajući čelici trebali bi imati potpuno feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu bez karbida, oksida i drugih intermetalnih faza kako bi se izbjegla opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi čelika. Monofazna feritna mikrostruktura dobiva se legiranjem čelika s alfagenim elementima od kojih je najjači Cr, a osim njega mogu se koristiti i Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamagenim elementima postiže se monofazna austenitna mikrostruktura, a to su: Ni, koji je najjači, te Mn, Co, Cu i N [3], [4].

Strukturnim dijagramima može se utvrditi postiziva mikrostruktura na osnovi kemijskog sastava. Jedan od poznatijih strukturnih dijagrama je Schaefflerov dijagram za gašeno stanje, prikazan na slici 1. Ovim dijagramom može se definirati strukturno stanje čelika na osnovi Cr-ekvivalenta (1) te Ni-ekvivalenta (2) [3], [4].

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

$$Ni_e = \%Ni + 30 \cdot (\%C) + 0,5 \cdot (\%Mn) + 0,6 \cdot (\%Cu) + 20 \cdot (\%N) + 0,5 \cdot (\%Co) \quad (2)$$



Slika 1. Schaefflerov strukturni dijagram [5]

Postoje brojne vrste nehrđajućih čelika, svaka sa svojim posebnim svojstvima, a svima im je zajedničko da sadrže željezo kao glavni element, te minimalno 10,5 %Cr i maksimalno 1,2 %C. Bez obzira na njihovu odličnu korozivsku postojanost, i ovi čelici mogu korodirati u određenim uvjetima, stoga je vrlo važno pažljivo birati vrstu nehrđajućeg čelika za određenu primjenu, a tako i postupak zavarivanja, završne obrade i slične postupke koji također mogu utjecati na otpornost koroziji [4].

Nehrđajući čelici se prema mikrostrukтури mogu podijeliti u pet osnovnih skupina, a to su [4]:

1. austenitni
2. martenzitni
3. feritni
4. dupleks
5. precipitacijski očvrnuti čelici.

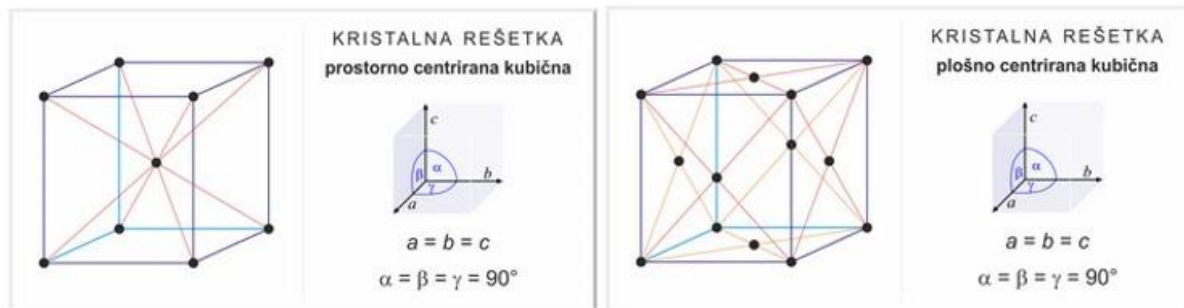
**Tablica 1. Udjeli legirnih elemenata za osnovne skupine nehrđajućih čelika [6]**

|                                 | %C         | %Cr      | %Ni     | %Mo    | %Cu    |
|---------------------------------|------------|----------|---------|--------|--------|
| Austenitni čelici               | ≤ 0,08     | 16 do 20 | 8 do 25 | 0 do 6 | -      |
| Martenzitni čelici              | 0,2 do 1,2 | 11 do 15 | -       | -      | -      |
| Feritni čelici                  | ≤ 0,03     | 11 do 19 | 0       | 0 do 2 | -      |
| Dupleks čelici                  | ≤ 0,03     | 22 do 25 | 2 do 7  | 0 do 5 | -      |
| Precipitacijski očvrnuti čelici | ≤ 0,07     | 14 do 17 | 3 do 5  | -      | 3 do 5 |

Za svaku od ovih skupina, u tablici 1 prikazani su njihovi tipični udjeli legirnih elemenata. Svaka grupa čelika ima svoje posebne karakteristike po kojima se razlikuje od ostalih. Tako na primjer, kao što se može i vidjeti iz tablice 1, austenitni čelici jedini sadrže minimalno 8 %Ni, martenzitni sadrže velik postotak ugljika uz vrlo mali udio Cr i Ni, dok feritni čelici imaju vrlo visok udio kroma. Također se može vidjeti kako dupleks čelici imaju najviši udio kroma od svih, a precipitacijski očvrnuti jedini u svojem sastavu imaju i bakar [6].

Tri alotropske modifikacije željeza, alfa, gama i delta, pojavljuju se pri različitim temperaturama, a variraju ovisno o svojoj mogućnosti otapanja ugljika. Tako, na primjer, ferit ima prostorno centriranu (BCC) kubičnu rešetku te ima vrlo ograničenu mogućnost otapanja ugljika, dok austenit ima plošno centriranu (FCC) kubičnu rešetku [Slika 2] te visok kapacitet

otapanja ugljika. Ferit prelazi u austenit pri temperaturama od otprilike 910 °C, a povećanjem udjela ugljika i sporim hlađenjem postupno se vraća natrag u ferit. Ukoliko se austenit nakon žarenja vrlo brzo hladi, odnosno zakali, stvara se martenzit, koji ima vrlo visoku tvrdoću [1].



Slika 2. Prikaz prostorno i plošno centrirane kubične rešetke [7]

### 1.1. Austenitni čelici

Austenitni čelici su visokolegirani čelici s Cr i Ni ili Mn, a ovi elementi mogu proširiti austenitno područje sve do normalnih temperatura. Najčešće su korištena skupina nehrđajućih čelika te imaju plošno centriranu kubičnu rešetku, zbog čega se legiraju s barem 8 %Ni. Ovakvim čelicima maseni udio ugljika je što manji ( $< 0,15\%$  C), čime se smanjuje opasnost od stvaranja karbida  $Cr_{23}C_6$ , dok bi maseni udio Cr trebao biti što viši ( $> 18\%$ ), kako bi se ispunili uvjeti antikorozivnosti. Maseni udio Ni također bi trebao biti viši ( $> 8\%$ ), budući da je Ni gamageni element te bi trebao prevladati alfa-geno djelovanje Cr kako bi se postigla austenitna mikrostruktura. Ove čelike moguće je dodatno legirati s Mo, Ti, Nb, ili Ta, koji pospješuju pojavu ferita u mikrostrukтури te povećavaju otpornost na interkristalnu koroziju. Osim toga, uz povišen maseni udio dušika (0,2 % do 0,4 %) može se povisiti čvrstoća čelika te otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju [3].

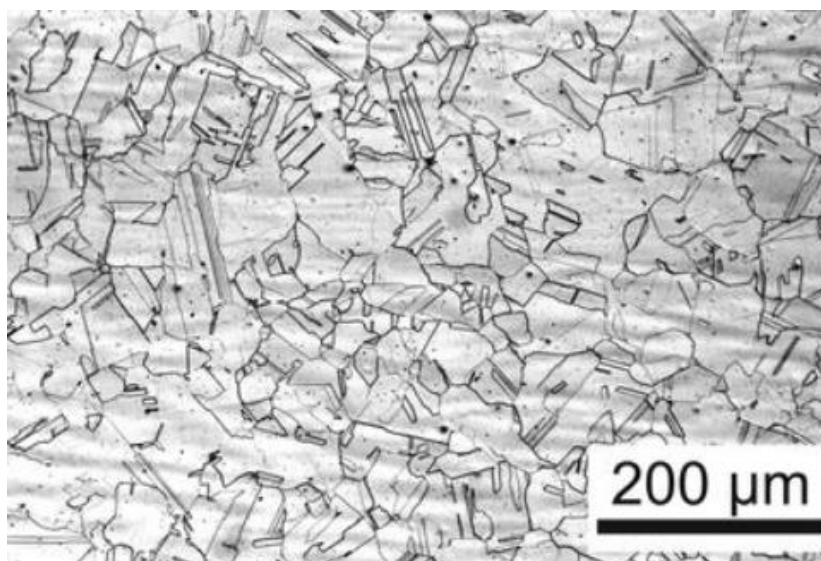
Osnovna svojstva austenitnih čelika su [3]:

- nemagnetičnost
- dobra oblikovljivost u hladnom stanju, a hladnom deformacijom mogu i očvrnuti
- dodatnim legiranjem s Mo, W i V povećava im se otpornost na puzanje pri temperaturama iznad 600 °C
- zadovoljavajuća žilavost pri sniženim temperaturama, a time i mogućnost primjene do -273 °C
- otpornost na anorganske i organske kiseline, lužine i soli

- u nekim uvjetima mogu biti podložni interkristalnoj koroziji.

Austenitni nehrđajući čelici imaju vrlo visoku elongaciju, što im daje i visoku čvrstoću. Uz to su jedina skupina nehrđajućeg čelika koja ne postaje krta na niskim temperaturama, a i na povišenim temperaturama su postojaniji od ostalih. Otporni su na razne vrste korozijskih oštećenja, no iznimka je napetosna korozija, na koju mogu biti vrlo osjetljivi. U današnje vrijeme sve se više proizvode austenitni čelici sa vrlo malim udjelom ugljika, čime je gotovo potpuno isključena mogućnost pojave interkristalne korozije, zbog manje vjerojatnosti stvaranja kromovih karbida koji bi ju mogli uzrokovati [3], [4], [6].

Slika 3 prikazuje mikrostrukturu austenitnog čelika.



**Slika 3. Mikrostruktura austenitnog čelika [8]**

#### **1.1.1. Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika**

Ovi čelici prema američkim AISI normama imaju oznaku ELC (eng. *Extra Low Carbon*), jer imaju snižen udio ugljika ( $< 0,03\%$ ). Ovime se povećava otpornost na pojavu interkristalne korozije zbog manje mogućnosti stvaranja Cr-karbida, ali se i smanjuje čvrstoća i otpornost puzanju. Zavarljivost i oblikovljivost bolja je nego kod tipičnih austenitnih čelika [3].

#### **1.1.2. Austenitni čelici legirani dušikom**

Dušik kao gamageni element može zamijeniti nikal, te smanjuje alfabeno djelovanje molibdena. Stvara intersticijske mješance sa željezom i nitride, a time se povisuje granica razvlačenja i čvrstoća, koje su kod klasičnih austenitnih čelika niske. Ovime se ujedno

poboljšava i otpornost napetosnoj i jamičastoj koroziji. Zbog malog masenog udjela ugljika i duljeg vremena inkubacije stvaranja karbida i krhkih faza, zavarljivost im je dobra [3].

### 1.1.3. Superaustenitni nehrđajući čelici

Cr-Ni-Mo čelici, poznati i pod nazivom superaustenitni čelici su visokolegirani čelici kromom, niklom i molibdenom (do 6 %), a u nekim slučajevima i dušikom. U tablici 2 prikazani su tipični udjeli legiranih elemenata u superaustenitnim nehrđajućim čelicima. Ovakvim legiranjem postiže se visoka strukturna stabilnost te odlična korozijska postojanost, a uz to su im poboljšana i svojstva čvrstoće u odnosu na uobičajene austenitne nehrđajuće čelike. Ovi čelici puno su otporniji na jako korozivnu okolinu od ostalih, te im je bolja otpornost na rupičastu, napetosnu i koroziju u procjepu nego kod standardnih austenitnih čelika. Zbog toga su i puno skuplji od austenitnih čelika, a uobičajeno se koriste za primjene u slanoj atmosferi te u kemijskim i petrokemijskim postrojenjima. Zavarljivost ovih čelika vrlo je slična zavarljivosti ostalih austenitnih čelika. Zavari im poprimaju potpuno austenitnu strukturu i sadrže minimalnu količinu nečistoća, što dodatno smanjuje vjerojatnost pojave pukotina [9], [10].

**Tablica 2. Udjeli legiranih elemenata u superaustenitnim nehrđajućim čelicima [10]**

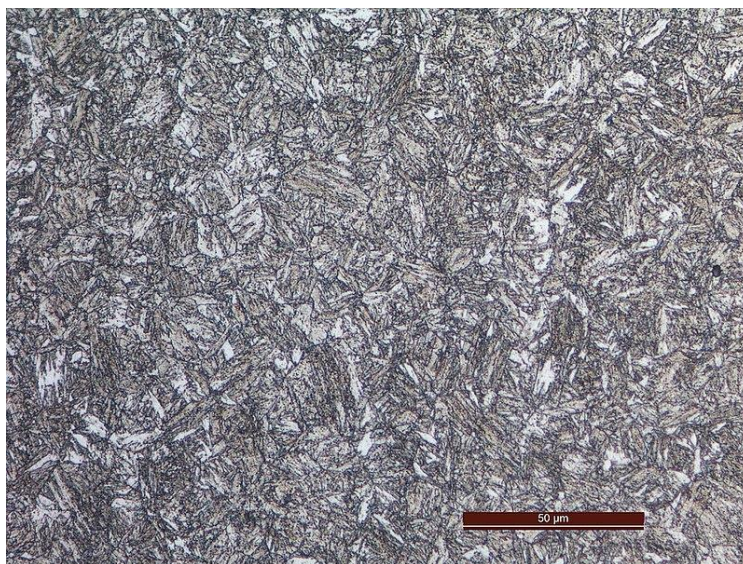
| Element  | Udio / %       |
|----------|----------------|
| Krom     | 20 do 26       |
| Nikal    | 18 do 26       |
| Molibden | 5 do 7         |
| Bakar    | 0,5 do 4,0     |
| Dušik    | 0,10 do 0,25   |
| Ugljik   | 0,020 do 0,035 |

## 1.2. Martenzitni čelici

Kako bi se dobili martenzitni čelici, potrebno ih je kaliti, te zbog toga imaju povišen maseni udio ugljika (0,15 % do 1,0 %), a uz to najčešće i minimalno 13 %Cr. Najbolja mehanička svojstva i otpornost koroziji postižu kaljenjem na zraku ili u ulju te naknadnim popuštanjem. Imaju nisku toplinsku vodljivost, zbog čega ih je potrebno postepeno zagrijavati do temperature austenitizacije, a zatim gasiti u ulju ili vakuumu. Što je viši udio C i Cr, viša je i

potrebna temperatura austenitizacije kako bi se otopilo što više ugljika i kroma, zbog dobre zakaljivosti i korozijske postojanosti. U usporedbi s feritnim i austenitnim čelicima, martenzitni čelici imaju višu čvrstoću i tvrdoću te bolju otpornost na trošenje, ali se zato ne mogu savijati te se vrlo teško mogu zavarivati, što ih ograničava za brojne primjene, stoga se za razliku od austenitnih, u proizvodnji koriste vrlo rijetko. Jedna od najvećih slabosti martenzitnih čelika je osjetljivost na apsorpciju vodika, zbog koje često dolazi do pukotina uzrokovanih vodikom, posebno u sulfidnom okruženju. Također, otpornost na udar im je loša pri niskim temperaturama te su osjetljivi na interkristalnu koroziju kada se naglo hlade s visokih temperatura [1], [3], [4].

Mikrostruktura martenzitnog čelika prikazana je na slici 4.



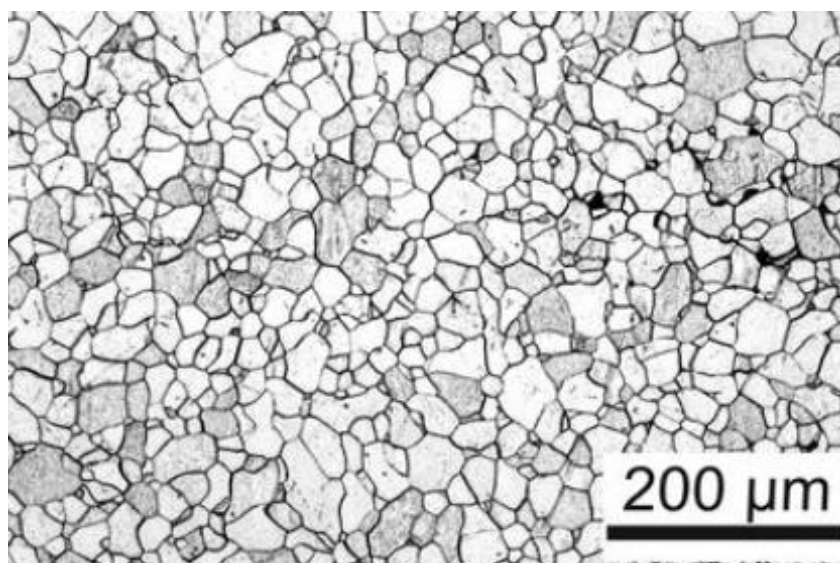
**Slika 4. Mikrostruktura martenzitnog čelika [11]**

#### **1.2.1. Mekomartenzitni čelici**

Mekomartenzitni čelici su niskougljični martenzitni čelici s do 0,10 %C, kod kojih se smanjenje mehaničkih svojstava zbog manjeg masenog udjela ugljika nadomješta legiranjem s Cr, Ni i Mo. Ovi čelici popuštaju se pri temperaturi od 450 °C do 700 °C. Odabire se ili temperatura kojom će se ostvariti maksimalna čvrstoća, ili maksimalna žilavost. Najčešća temperatura popuštanja je oko 600 °C. Mekomartenzitni čelici vrlo su otporni na opću koroziju, no slabo su postojani na jamičastu koroziju. Primjenjuju se za dijelove koji su izloženi nečistom zraku i vodi, kao na primjer lopatice vodenih turbina, dijelovi pumpe, valjci za papir i slično [3].

### 1.3. Feritni čelici

Feritni čelici su čelici koji uglavnom sadrže 11 % do 19 %Cr, te vrlo mali udio Ni i C, zbog čega imaju feritnu mikrostrukturu [Slika 5] pri gotovo svim temperaturama pa se ne mogu zakaliti. Primjenjuju se u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju. Feritni čelici relativno su mekani i magnetični su. Slabo su zavarljivi, jer su grijanjem na temperature iznad 900 °C skloni pogrubljenju zrna, a pri duljem držanju na temperaturama između 350 °C i 520 °C postoji i opasnost od krhkosti. Slabo su oblikovljivi deformiranjem, ali su bolje obradivi odvajanjem čestica nego austenitni čelici. Postojani su prema oksidirajućim kiselinama i nisu osjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, no manje su postojani prema kloridnim otopinama, kao što je na primjer morska voda. Ovi čelici nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije te na oksidaciju pri visokim temperaturama, a ukoliko sadrže Mo, postojani su na jamičasta oštećenja. Niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika, a pri niskim temperaturama skloni su lomljivosti [3], [6].



Slika 5. Mikrostruktura feritnog čelika [8]

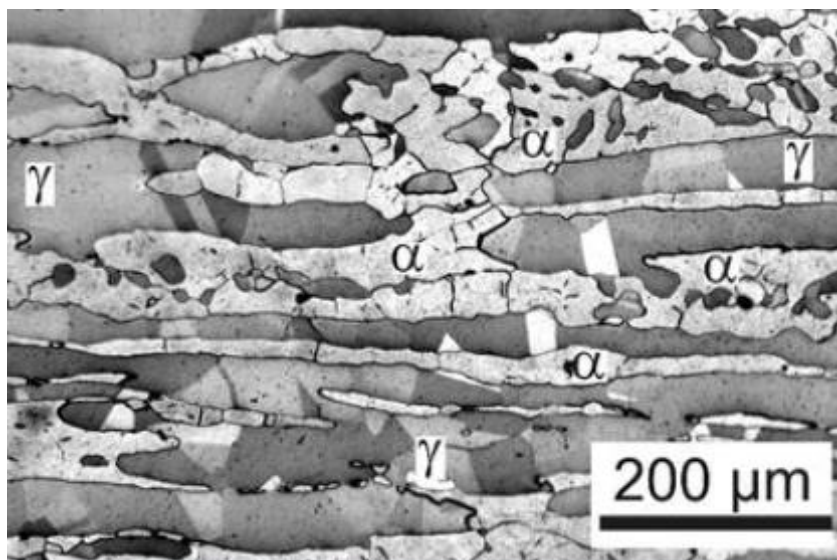
#### 1.3.1. Superferitni čelici

Neka od loših svojstava feritnih čelika mogu se poboljšati na više načina, kao na primjer pročišćavanjem čelika u vakuumskoj peći i elektronskom mlazu, čime se povisuje čistoća sastava, ili sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo i Ni, Ti, ili Nb. Ovim postupcima dobivaju se tzv. superferitni čelici, koji imaju povišenu otpornost na kloridnu napetosnu koroziju i interkristalnu koroziju, kao i žilavost na niskim temperaturama te

granicu razvlačenja. Zbog navedenih svojstava i niže cijene ovog čelika, često ga se koristi umjesto austenitnih čelika, koji su puno skuplji. [3]

#### 1.4. Austenitno-feritni (dupleks) čelici

Ovi čelici nemaju monofaznu mikrostrukturu, već dvofaznu austenitno-feritnu s 40 % do 60 % ferita [Slika 6]. Time odstupaju od uvjeta postojanosti na opću koroziju, no zato imaju povećanu postojanost na napetosnu koroziju u kloridnom okolišu. Također, vrlo im je visoka otpornost i na jamičastu koroziju. Kombinacija austenita i ferita daje dupleks čelicima iznimnu čvrstoću, a obradivost i zavarljivost su im također dobri, iako su kod austenitnih čelika ova svojstva još uvijek bolja. Zbog dvofaznosti čelika može doći do poteškoća pri zavarivanju, jer je ferit sklon krhkosti te postoji mogućnost izlučivanja po granicama zrna između ferita i austenita. Dupleks čelici sve češće se upotrebljavaju u industriji nafte i plina, papira, petrokemijskoj i kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji, za cisterne na vozilima, i slično. Najčešće se koriste u primjenama gdje je potrebna otpornost na rupičastu ili napetosnu koroziju, te otpornost na pojavu pukotina, jer su im često ta svojstva bolja nego kod nekih austenitnih čelika. Bez obzira na to, austenitni čelici se ipak još uvijek puno više koriste zbog jednostavnijeg zavarivanja i oblikovanja [3], [6].

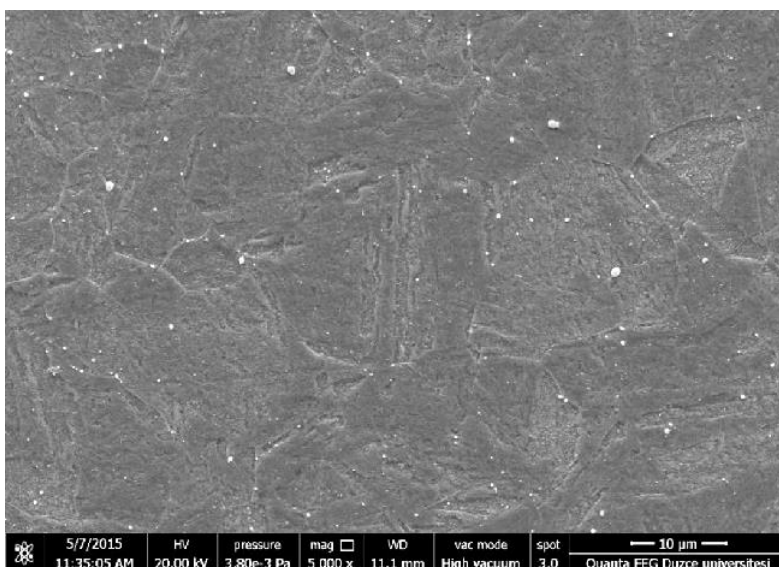


Slika 6. Mikrostruktura dupleks čelika [8]

### 1.5. Precipitacijski očvrsnuti čelici

Precipitacijski očvrsnuti čelici su najrjeđe korištena skupina nehrđajućih čelika. Sadrže uglavnom oko 14 % do 17 %Cr, 3 % do 5 %Ni te 3 % do 5 %Cu. Bakar se koristi jer kada se čelik precipitacijski očvršćuje na temperaturi od 500 °C do 600 °C, atomi bakra povezuju se u mikročestice te omogućuju da struktura ostane nepromijenjena. Precipitacijsko očvršćivanje također poboljšava i tvrdoću i otpornost na trošenje čelika. Mikrostruktura precipitacijski očvrsnutog čelika prikazana je na slici 7.

Primjena ovih čelika vrlo je ograničena, a neki od poznatijih primjera gdje se često koriste su palice za golf, te lanci ili osovine, odnosno predmeti kod kojih se zahtijeva vrlo visoka čvrstoća, pa tako ovi čelici nalaze primjenu, na primjer, u zrakoplovnoj i automobilske industriji [1], [6].



Slika 7. Mikrostruktura precipitacijski očvrsnutog nehrđajućeg čelika [12]

## 2. KOROZIJSKA OTPORNOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

### 2.1. Općenito o koroziji

Korozija je nepoželjno trošenje materijala djelovanjem okoline. Može biti kemijska, kada se odvija kemijski proces između jedne ili više komponenti metala te njegove okoline (u plinovima i raznim tekućinama koje nisu provodljiva), ili elektrokemijska, gdje atom metala gubi elektrone i pretvara se u slobodni ion te dolazi do oksidacije metala (u prirodnoj i tehničkoj vodi, otopinama kiselina, lužina i soli, tlu, atmosferi, itd.) [13].

Djelovanjem korozije može doći do velikih šteta, kao što su na primjer zagađenje opreme korozijskim produktima u prehrambenoj ili farmaceutskoj industriji, propuštanje cjevovoda u kemijskoj ili procesnoj industriji, ili čak narušavanje konstrukcije, odnosno njezinih mehaničkih i fizikalnih svojstava, gdje može doći i do havarije, na primjer kod brodova, mostova, platformi i slično. Na slici 8 prikazan je tanker Erika, koji se 1999. godine zbog korozije prepolovio na pola i potonuo, a time uzrokovao i veliko zagađenje u moru, ispustivši oko 20000 tona nafte. Ovime se zagađilo oko 400 km francuske obale, uništio okoliš te je uginulo oko 10000 ptica [3], [14].



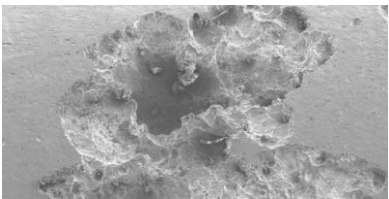
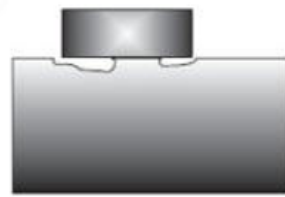
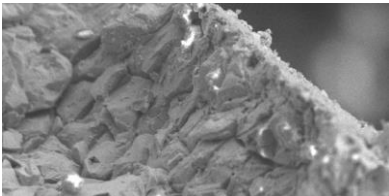
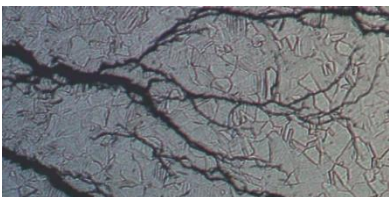
Slika 8. Havarija tankera Erika uslijed korozije [14]

Korozija ima veliku ulogu po pitanju svjetske krize materijala i energije te uzrokuje velike gubitke u gospodarstvu svake zemlje. Prema istraživanjima u SAD-u iz 2003. godine, direktni troškovi korozije iznose 3,1 % BDP-a, što je 276 milijardi dolara, odnosno 1000 dolara godišnje po stanovniku. Pod direktnim troškovima podrazumijevaju se zamjena, održavanje te zaštita opreme. Također, postoje i indirektni troškovi, što mogu biti npr. zaustavljanje pogona, gubitak proizvoda curenjem iz spremnika i cjevovoda, smanjenje stupnja iskoristivosti, onečišćenje proizvoda, onečišćenje okoliša, predimenzioniranje konstrukcija, itd [15].

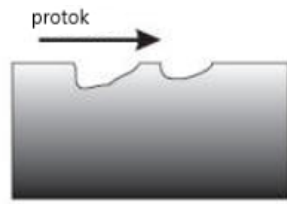
Prema geometriji, korozija se dijeli na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu.

Opća korozija je tip korozije koji zahvaća čitavu površinu materijala koja je izložena te može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ovakav tip korozije je manje opasan jer se u većini slučajeva može primijetiti na vrijeme, pogotovo ukoliko se radi o ravnomjernoj općoj koroziji. Lokalna korozija dijeli se na pjegastu i točkastu, gdje pjegasta zahvaća veće dijelove površine, dok je točkasta usko lokalizirana na žarišta kružnog presjeka, a dubina korozijskog oštećenja nekoliko je puta veća od njihovog promjera. Ova vrsta korozije puno je opasnija od opće, jer je teže kontrolirati i predvidjeti korozijski proces. Poseban oblik pjegaste i točkaste korozije je galvanska korozija, do koje dolazi u kontaktu dvaju elemenata od različitih materijala u elektrolitu te neplemenitiji metal korodira. Kada su u dodiru dva elementa od istog materijala, tada dolazi do korozije u procijepu. Do selektivne korozije dolazi najčešće kod legura, a može se uništiti jedna faza višefazne legure ili jedna komponenta dvofazne legure. Interkristalna korozija širi se po granicama kristalnog zrna u dubinu metala, stoga je najopasniji oblik korozije, jer može dugo ostati neprimijećena, a time dolazi i do naglog smanjenja čvrstoće elemenata. Na kraju može doći i do loma ili potpunog raspada metala [13]. Tablica 3 prikazuje podjelu i čimbenike navedenih oblika korozije.

**Tablica 3. Podjela i glavni čimbenici osnovnih oblika korozije [13], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22]**

| Shematski prikaz                                                                    | Slika                                                                               | Oblik korozije/ mehanizam/<br>utjecajni čimbenici                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    | <b>OPĆA KOROZIJA</b><br>Ravnomjeran gubitak materijala u g/m <sup>2</sup> ili mm/god.<br>Čimbenici: okoliš, koncentracija, temperatura                                                                       |
|    |    | <b>RUPIČASTA KOROZIJA</b><br>Nastanak rupica u obliku kratera ili jamica uslijed depasivacije zbog klorida.<br>Čimbenici: kloridi, brzina strujanja, temperatura, pH                                         |
|   |   | <b>KOROZIJA U PROCJEPU</b><br>Lokalni oblik korozije na mjestima gdje postoji procjep (brtve, vijci i matice, ispod nakupina).<br>Čimbenici: koncentracija klorida, temperatura, brzina strujanja, pH        |
|  |  | <b>GALVANSKA KOROZIJA</b><br>U dodiru dva različita metala u elektrolitu, onaj metal koji je manje plemenit postaje anoda i korodira.<br>Čimbenici: razlika potencijala, vodljivost elektrolita, temperatura |
|  |  | <b>INTERKRISTALNA KOROZIJA</b><br>Korozija u području granica zrna ili u njihovoj neposrednoj blizini uzrokovana precipitacijom.<br>Čimbenici: medij, unos topline, temp.                                    |
|  |  | <b>NAPETOSNA KOROZIJA</b><br>Zbog visokih mehaničkih te zaostalih unutarnjih naprezanja nastaju pukotine.<br>Čimbenici: medij, naprezanje, temperatura                                                       |

**Tablica 3. Podjela i glavni čimbenici osnovnih oblika korozije [13], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22] (nastavak)**

| Shematski prikaz                                                                  | Slika                                                                             | Oblik korozije/ mehanizam/ utjecajni čimbenici                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  | <b>KOROZIJSKI ZAMOR</b><br>Zamor materijala u korozivnim uvjetima.<br>Čimbenici: frekvencija, naprezanje, koncentracije, temperatura                                                         |
|  |  | <b>EROZIJSKA KOROZIJA</b><br>Korozija do koje najčešće dolazi u cijevima zbog velikih brzina protoka fluida, oštih zavoja i drugih nepravilnosti.<br>Čimbenici: brzina protoka, turbulencije |

## 2.2. Svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika

Način na koji se nehrđajući čelici štite od korozije razlikuje se od korozijskog ponašanja ugljičnih čelika ili većine drugih metala. Većinu metala štiti tanak oksidni sloj koji ih razdvaja od korozivnog okoliša, što je vrlo slično i kod nehrđajućih čelika, ali samo na visokim temperaturama. Na nižim temperaturama nehrđajući čelici ne stvaraju takav oksidni sloj, već se formira pasivni film. Pasivnost se može postići samo u određenim okolinama i uvjetima, a ovisi i o sastavu nehrđajućeg čelika. Kada su svi uvjeti pogodni za održavanje stanja pasivnosti, tada će čelik imati visoku korozijsku postojanost. Ukoliko se pasivni film uništi na način da se ne može obnoviti, nehrđajući čelik može korodirati u istoj mjeri kao i obični ugljični čelici ili niskolegirani čelici [10].

Prisutnost kisika vrlo je bitna za korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika. Korozijska postojanost je najbolja kada je čelik izložen okolišu i površina je slobodna. Kada se pokrije dio površine, na primjer bojom, brtvom i slično, stvara se područje osiromašeno kisikom na tom dijelu. Pokriveni dio čelika postaje anoda u odnosu na ostatak izložene površine i lako može korodirati, stoga su za ovakve slučajeve potrebni nehrđajući čelici sa većim udjelom legiranih elemenata. Odabirom ispravnog čelika za određene uvjete rada i okolinu, bilo koji nehrđajući čelik moći će dulje vrijeme proći bez korozivnih oštećenja, no ukoliko se ispravno ne odabere čelik za neku primjenu, može korodirati i brže od običnog nelegiranog čelika [10].

### 3. KOROZIJSKA OŠTEĆENJA ZAVARENIH SPOJEVA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Korozijska postojanost nehrđajućeg čelika ovisi o zaštitnom pasivnom filmu koji se formira na površini čelika kada je izložen okolišu. Zavarivanje čelika dovodi do lokalnih varijacija u sastavu materijala, što može značajno promijeniti stabilnost pasivnog sloja, a time i korozijsku postojanost. Postoje tri osnovna čimbenika na koje je potrebno obratiti pozornost kako ne bi došlo do heterogenog sastava čelika, a time i do smanjenja stabilnosti na nekim dijelovima pasivnog filma. Najprije je potrebno proučiti posljedice izdvajanja legirnih elemenata tijekom solidifikacije zavarenog metala i formaciju zvara. Zatim se uzima u obzir element koji stvara pregradu zbog promjene faze u krutom stanju, posebno kod dupleks čelika. Nakon toga, proučavaju se efekti precipitacije čestica karbida i intermetalnih faza, koji rezultiraju pojavom područja osiromašenih legirnim elementima. Kroz ove provjere proučavaju se različite vrste nehrđajućeg čelika koji se koriste u industriji u pogledu sastava i mikrostrukture. Ovo je potrebno kako bi se osiguralo da je korozijska postojanost zavarenih spojeva nehrđajućeg čelika adekvatna za korištenje u različitim medijima. Zbog toga su definirane razne kontrole bitnih faktora te su utvrđene za svaki tip nehrđajućeg čelika, a također postoje i preporuke za optimalne postupke zavarivanja za svaki čelik kako bi se dodatno spriječili navedeni problemi [23].

Međutim, korozijska oštećenja na zavarima mogu se pojaviti bez obzira na to što su izabrani odgovarajući osnovni metal i dodatni materijal, praćene sve upute i norme i izveden zavareni spoj ispravnog oblika. Bez obzira na to što je osnovni metal ili legura otporan na koroziju u određenom okolišu, metal zvara i zona oko njega ne moraju biti. Zavareni spojevi mogu se izvesti dodavanjem dodatnog materijala ili autogeno (bez dodatnog materijala). Također, postoje i brojni slučajevi gdje zavareni spoj posjeduje bolju korozijsku postojanost nego osnovni metal. Uz to, postoje i situacije gdje se zavar ponaša nepravilno, uz pojavu i otpornosti i osjetljivosti na koroziju [24].

Često je teško odrediti zašto zavareni spoj korodira, a najčešći faktori koji utječu na koroziju su sljedeći [24]:

- dizajn zvara (vrsta spoja)
- način konstruiranja

- izvedba postupka zavarivanja
- kontaminacija vlagom
- organske ili anorganske kemijske vrste
- oksidni film
- šljaka i prskanje zavara
- nepotpuna penetracija zavara ili nepotpuno protaljivanje
- poroznost
- pukotine
- visoka zaostala naprezanja
- neadekvatan dodatni materijal
- završna obrada površine.

Ciklusi zagrijavanja i hlađenja koji se odvijaju tijekom postupka zavarivanja utječu na mikrostrukturu i sastav površine zavarenog spoja i osnovnog materijala u njegovoj blizini. Stoga, korozijska otpornost autogenih zavara i zavara s istim dodatnim i osnovnim metalom može biti lošija nego kod osnovnog metala zbog [24]:

- mikrosegregacija
- precipitacije sekundarnih faza
- formacije zona koje nisu izmiješane
- rekristalizacije i rasta zrna u zoni utjecaja topline
- hlapljenja legiranih elemenata iz otopljenog dijela metala
- kontaminacije otopljenog dijela pri solidifikaciji.

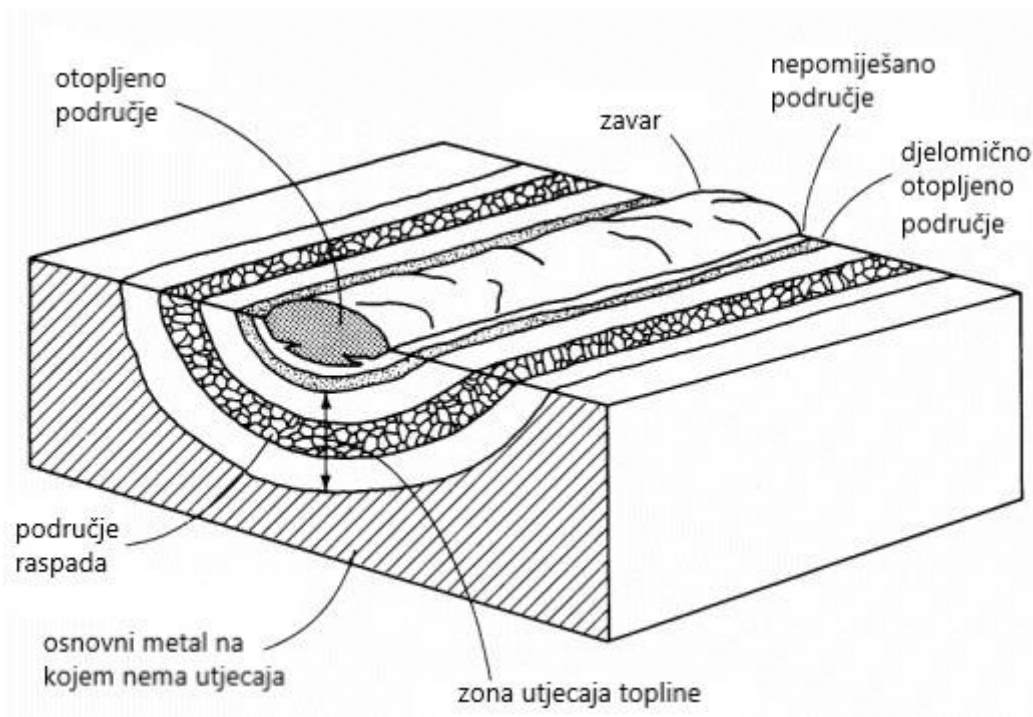
### 3.1. Galvanski parovi

Austenitni nehrđajući čelici vrlo se često koriste kao dodatni materijal za popravke velikih strojeva na terenu, pogotovo onih koji su izrađeni od niskolegiranih čelika visoke čvrstoće. Ovakvom primjenom često dolazi do toga da zavareni spoj od nehrđajućeg čelika u električnom kontaktu s drugim čelikom postaje katoda. U prisutnosti korozivnog okruženja, na austenitnom zavarenom spoju (katodi) generira se vodik, te se održava visok udio vodika bez pojave pukotina. Međutim, zavar od austenitnog nehrđajućeg čelika u ovakvom kontaktu

može povećati osjetljivost na napetosnu koroziju u zoni utjecaja topline osnovnog materijala. Velika neusklađenost toplinske ekspanzije između austenitnog nehrđajućeg čelika i feritnog osnovnog čelika uzrok je značajnih zaostalih naprežanja u zavaru; to područje sa zaostalim naprežanjima također pridonosi i osjetljivosti na pojavu pukotina. Slično ponašanje, iako više lokalizirano, može se vidjeti i kod zavarenih spojeva kod kojih je prisutan zaostali austenit u čeliku visoke čvrstoće [24].

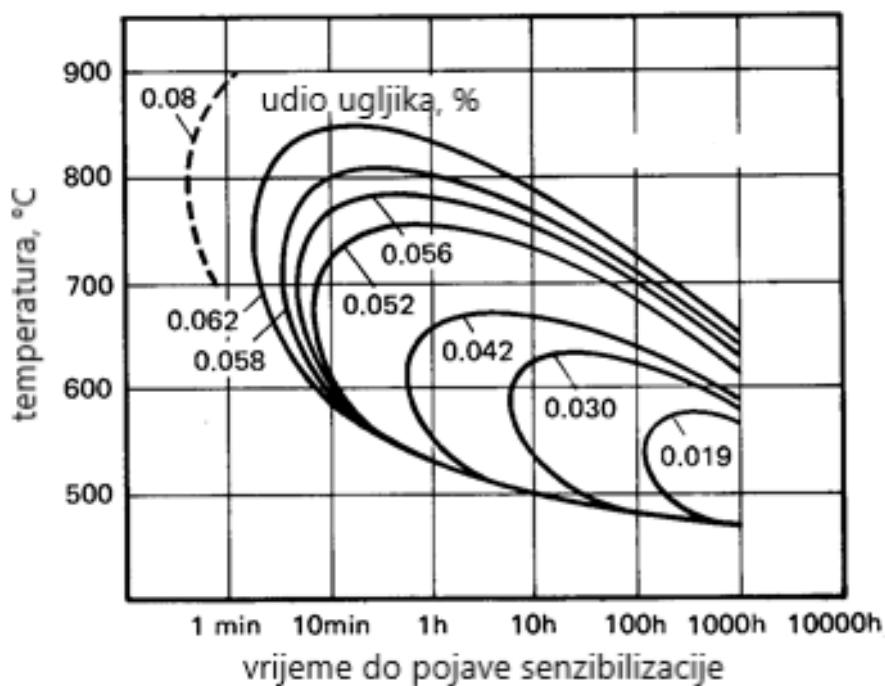
### 3.2. Raspad zavara

Tijekom zavarivanja nehrđajućeg čelika, često nastaju lokalne senzibilizirane zone (zone osjetljive na koroziju). Do senzibilizacije dolazi zbog formiranja kromovih karbida uzduž granica zrna, što rezultira smanjenjem udjela kroma u području u neposrednoj blizini granica zrna. Gubitak kroma na tim područjima dovodi do pojave lokaliziranih galvanskih ćelija. Ukoliko se udio kroma smanji ispod potrebnih 12 %, što se zahtijeva kako bi se mogao održati zaštitni pasivni film, područje će postati osjetljivo na koroziju, što najčešće rezultira pojavom interkristalne korozije. Ovakva vrsta korozije najčešće se događa u zoni utjecaja topline te uzrokuje gubitak metala u području uz sami zavareni spoj. Ova pojava naziva se raspad zavara i prikazana je na slici 9 [24].



**Slika 9. Interkristalna korozija (raspad zavara) na zavarenom spoju od nehrđajućeg čelika [24]**

Kada se formira dovoljno kromovog karbida koji može uzrokovati senzibilizaciju, to se može opisati pomoću krivulja u obliku slova C na dijagramu kontinuiranog hlađenja, što je prikazano na slici 10. Na dijagramu je prikazana osjetljivost na senzibilizaciju kao funkcija temperature, vremena i udjela ugljika. Ukoliko je razina hlađenja vrlo visoka kao na krivulji A, krivulja hlađenja čelika neće presijecati krivulju kromovog karbida, što znači da čelik nije senzibiliziran. Smanjenjem razine hlađenja (krivulja B), krivulja hlađenja će u nekom trenutku presjeći krivulju nukleacije, što označava da bi moglo doći do senzibilizacije. Pri vrlo niskim razinama hlađenja, do formiranja kromovih karbida dolazi na višim temperaturama te im dozvoljava veći rast, što rezultira puno širim područjem u kojem će ponestati kroma. Iz dijagrama se može primijetiti kako se krivulje nukleacije karbida spuštaju sve niže sa smanjenjem udjela ugljika, što otežava formiranje karbida [24].



Slika 10. Dijagram osjetljivosti na senzibilizaciju u ovisnosti o vremenu i temperaturi [24]

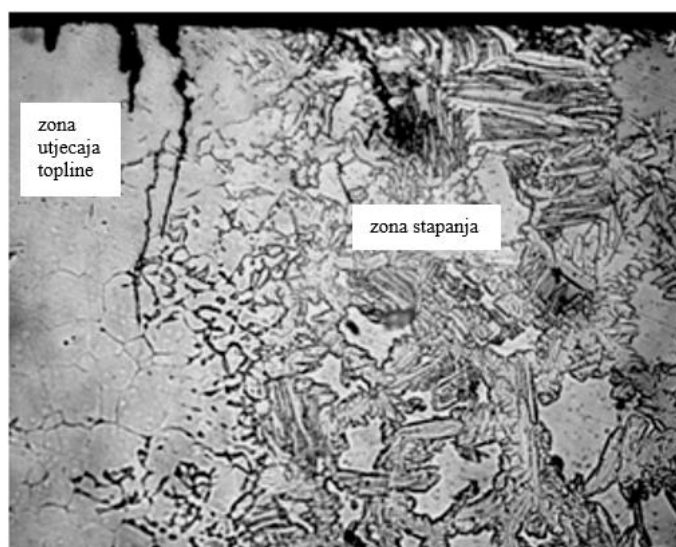
Kontrola senzibilizacije nehrđajućeg čelika može se ostvariti korištenjem [24]:

- postupaka visokotemperaturnog žarenja i brzog gašenja nakon zavarivanja kako bi se krom ponovno rastvorio na granicama zrna i spriječilo formiranje kromovih karbida

- nehrđajućeg čelika koji sadrži titan ili niobij, koji preferencijalno formiraju karbide i ostavljaju krom u otopini, no ovdje postoji mogućnost oštećenja po liniji zavora (eng. *knife-line attack*)
- legure s visokim udjelom kroma
- čelika s vrlo niskim udjelom ugljika.

### 3.3. Utjecaj delta ferita na zavar od nehrđajućeg čelika

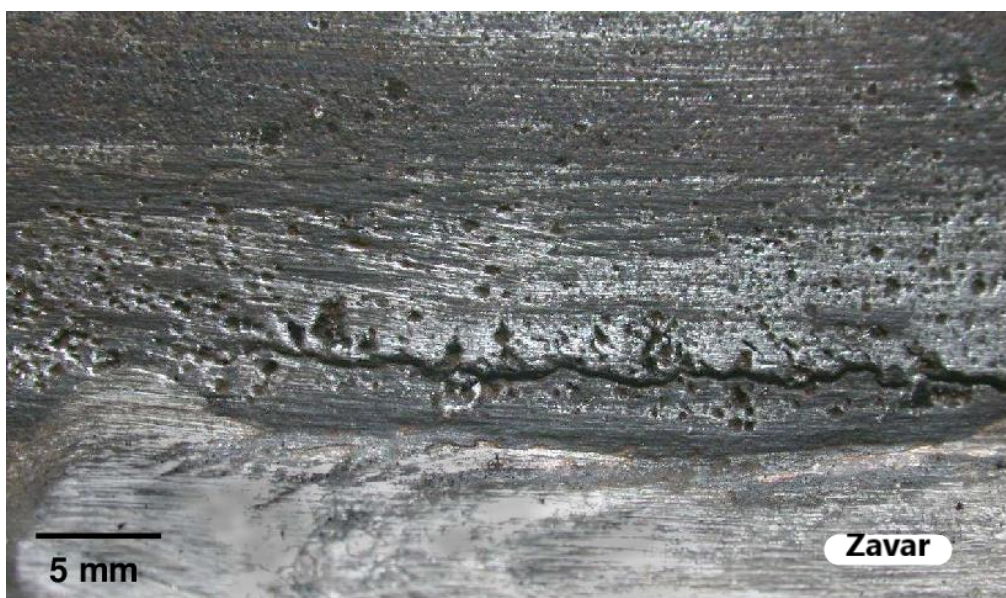
Austenitni čelici često se koriste kao dodatni materijal pri zavarivanju različitih željeznih legura. Utvrđeno je kako je potrebno da se austenitni čelik solidificira kao primarni ferit, koji je još poznat pod nazivom  $\delta$  ferit, a time se minimizira vjerojatnost da dođe do toplih pukotina. Količina i oblik ferita u metalu zavora može se kontrolirati odabirom ispune s odgovarajućim krom i nikla ekvivalentom. Visok omjer kroma i nikla omogućuje stvaranje  $\delta$  ferita, dok se niskim omjerom dobiva primarni austenit. Optimalno stanje može se postići udjelom ferita između 3 % i 8 % u zavaru. Udio iznad 3 % osigurava formaciju primarnog ferita, a time i smanjuje osjetljivost na vruće pukotine. Međutim, udio ferita iznad 10 % može pogoršati mehanička svojstva na niskim ili visokim temperaturama. Na niskim temperaturama, višak ferita može uzrokovati pukotine [Slika 11] ukoliko je to između temperatura prijelaza duktilnosti i krhkosti. Pri visokim temperaturama, kontinuirana krhka  $\sigma$  faza može se formirati na području spoja austenita i ferita. Udio ferita može se utvrditi korištenjem magnetne opreme za mjerenje [24].



**Slika 11. Mikrostruktura osnovnog metala oznake AISI 316 zavarenog dupleks elektrodom s pojavom pukotina uslijed napetosne korozije uzrokovane formiranjem delta ferita [25]**

### 3.4. Rupičasta (pitting) korozija

Rupičasta korozija je vrsta lokalizirane korozije do koje dolazi ukoliko se tanki oksidni film koji štiti materijal ošteti. Rupice se pojavljuju zbog različitih varijacija u sastavu otopine koja je u kontaktu s legiranim materijalom. Kada se rupica pojavi, ona se ponaša kao anoda, okružena velikim katodnim područjem. Najčešće se pojavljuje pod određenim mikrostrukturnim uvjetima u području oko zavarenog spoja. Kada kombinacija materijala i otopine postigne određeni potencijal s kritičnom vrijednošću, tada dolazi do pitinga. Rupičasta korozija najčešće se pojavljuje kod heterogenih materijala. Na primjer, kada se austenitni čelik zagrijava na temperaturu senzibilizacije, područje osiromašeno kromom postaje osjetljivo na rupičastu koroziju. Osim toga, do ovoga često dolazi i kada se spajaju austenitni i feritni čelici [24]. Na slici 12 prikazan je primjer pojave piting korozije u zoni utjecaja topline (ZUT).



Slika 12. Pojava rupičaste korozije u ZUT-u oko zavara od nehrđajućeg čelika [26]

Iako osnovni materijal ima veću vjerojatnost pojave pitinga, danas su sve više dostupni dodatni materijali koji su otporni na ovu vrstu korozije. Međutim, čak i korištenjem takvog dodatnog materijala potrebno je voditi računa jer bi u nepomiješanom području i dalje moglo doći do korozije.

Dupleks nehrđajući čelici s udjelom ferita od 40 % do 50 % se često koriste kako bi se smanjila osjetljivost na koroziju. Manji udio ugljika pomaže u izbjegavanju pojave senzibilizacije, dok dodatak dušika usporava precipitaciju. Dušik također i poboljšava

formiranje austenita u zoni utjecaja topline te u samom osnovnom metalu tijekom hlađenja. Kada je udio ferita oko 50 %, najmanja je vjerojatnost pojave pitinga [24].

### 3.5. Napetosna korozija

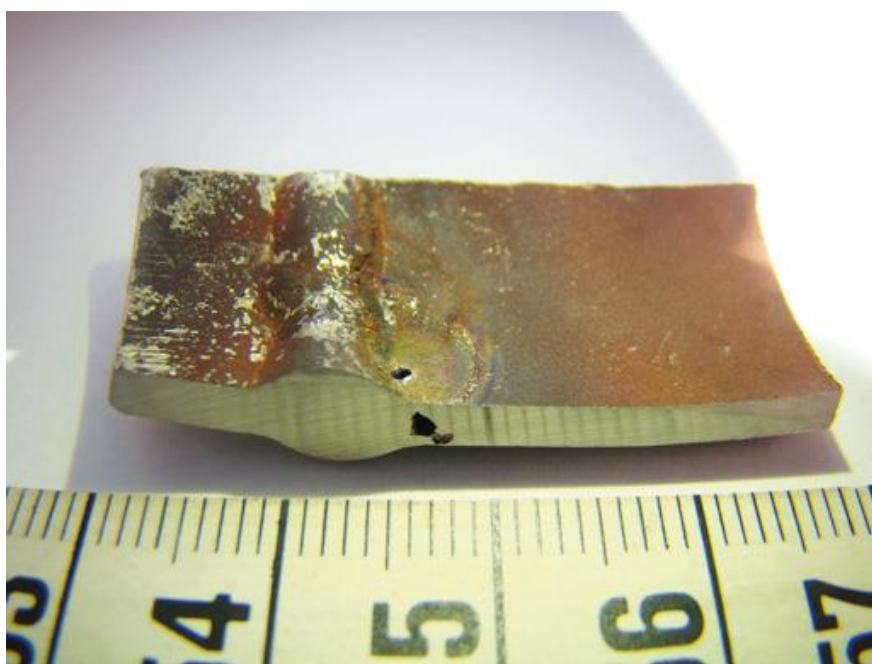
Zavari mogu biti osjetljivi na napetosnu koroziju u određenim okolišnim uvjetima. Do ove pojave dolazi zbog kombinacije korozivnog medija, osjetljive mikrostrukture i vlačnih naprezanja. Pukotine nastale zaostalim naprezanjima često ostavljaju korozijske produkte po svojoj dužini, te do njih ne dolazi odmah, već se iniciraju pojavom rupica (piting) te tek nakon toga počinje nastajati pukotina [Slika 13]. Ovdje se može smanjiti osjetljivost na koroziju povećanjem udjela ferita u nehrđajućem čeliku, također na otprilike 50 %. Parametri zavarivanja su vrlo važni jer u velikoj mjeri utječu na količinu i raspodjelu zaostalih naprezanja, budući da je širina područja gdje dolazi do naprezanja proporcionalna širini zavora. Korištenjem što manjih zavora smanjuju se naprezanja, a time i vjerojatnost pojave pukotina. Također je poznato da se toplinskom obradom nakon zavarivanja može umanjiti osjetljivost na napetosnu koroziju, jer se preraspodjeljuje lokalizirano opterećenje i smanjuje jačina zaostalih vlačnih naprezanja [24].



Slika 13. Pojava pukotina zbog napetosne korozije na zavaru cijevi od nehrđajućeg čelika [27]

### 3.6. Mikrobiološki poticana korozija

Mikroorganizmi koji se koloniziraju na čeliku mogu inicirati ili ubrzati proces korozije. Na primjer, voda ili organski mediji mogu sadržavati određene mikroorganizme koji mogu stvoriti biofilm kada su izloženi metalnoj površini. Rezultat toga je neujednačen sloj koji bi mogao pokrenuti pojavu korozijskih oštećenja. Dodatno, metabolički procesi mikroorganizama mogu stvoriti lokalizirani kiseli okoliš koji mijenja korozijsko ponašanje izloženog metala, izmjenama anodnih i katodnih reakcija, uništavanjem zaštitnog filma ili stvaranjem korozivnih naslaga. Ova vrsta korozije najčešće se pojavljuje u sustavima za hlađenje vodom, pri obradi otpadnih voda ili u uređajima i cijevima gdje se zadržavaju podzemne vode [Slika 14], iz čega se može zaključiti kako je vodeni okoliš pogodan za mikroorganizme te je u takvom okolišu najveća vjerojatnost da će se oni i pojaviti te da će doći do korozije. U većini slučajeva mikrobiološki potaknute korozije pokazalo se kako je koroziju uzrokovala prirodna, neobrađena voda koja sadrži jednu ili više vrsta mikroorganizama [10], [24].



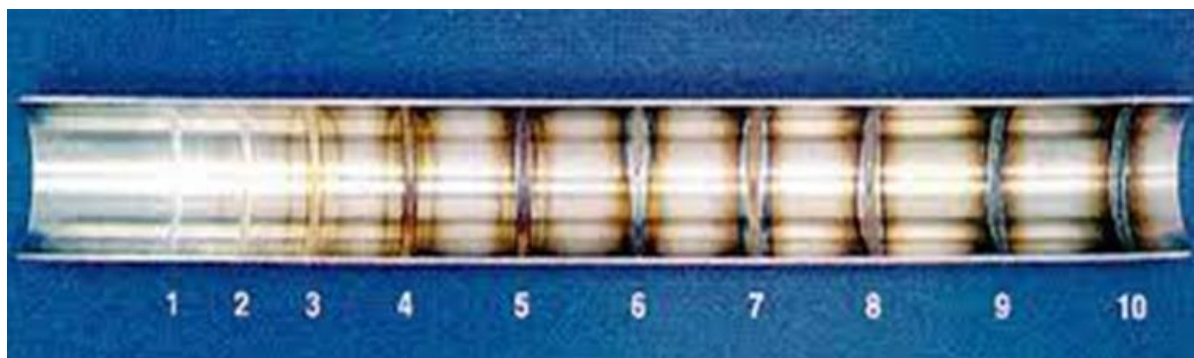
Slika 14. Korozijska oštećenja na zavarenom dijelu cijevi uzrokovana mikroorganizmima [28]

U zavarima od austenitnog nehrđajućeg čelika, mikrobiološki poticana korozija najčešće se pojavljuje u obliku pitinga, odnosno površinskih šupljina. Ovaj tip korozije najčešće napada  $\gamma$  ili  $\alpha$  faze u čeliku, a ponekad se u rupicama mogu pronaći i kloridi, čak i kada voda ima vrlo nizak udio klorida. Rupice se u najvećoj mjeri pojavljuju u zoni utjecaja topline te u

osnovnom materijalu u blizini zavora. Često se događa i da se mikrobiološki poticana korozija pojavljuje zajedno s napetosnom korozijom u zavarima od austenitnih nehrđajućih čelika. Korozija uzrokovana mikroorganizmima može se umanjiti ili čak izbjeći odabirom odgovarajućeg dizajna zavora i tehnologije zavarivanja, a najviše izbjegavanjem okoliša pogodnog za mikroorganizme [24].

### 3.7. Formiranje oksida zagrijavanjem

Postupak zavarivanja sa lošim zaštitnim plinom može uzrokovati varijacije u debljini pasivnog oksida. Te varijacije rezultiraju povećanjem stupnja osiromašenja kromom neposredno uz zavareni spoj nehrđajućeg čelika, a to uzrokuje tendenciju lokalnoj koroziji. Ovaj problem može se primijetiti kada se zbog formiranja oksida pojave zone toplinskih oksida, odnosno promjene u boji čelika [24]. Različiti stupnjevi obojenja oko zavora prikazani su na slici 15.



**Slika 15. Različiti stupnjevi oštećenja nastalih zbog formiranja oksida zagrijavanjem na zavarima cijevi od austenitnog čelika [29]**

Ova vrsta korozije pojavljuje se kod postupaka zavarivanja pod električnim lukom na način da neki elementi iz osnovnog metala oksidiraju. Područje u blizini površine oksidiranog nehrđajućeg čelika postaje osiromašeno tim elementima. Razina oksidacije i gubitka elemenata ovisi o kemijskom sastavu legure. Površina zavarenog spoja nehrđajućeg čelika sastoji se od heterogenog oksida koji uglavnom sadrži željezo i krom i osnovnog metala koji je osiromašen kromom. Karakteristike te površine ovise o [24]:

- temperaturi kojoj je čelik izložen i trajanju izloženosti toj temperaturi
- sastavu okoliša koji je u kontaktu s vrućom metalnom površinom
- kemijskom sastavu osnovnog materijala

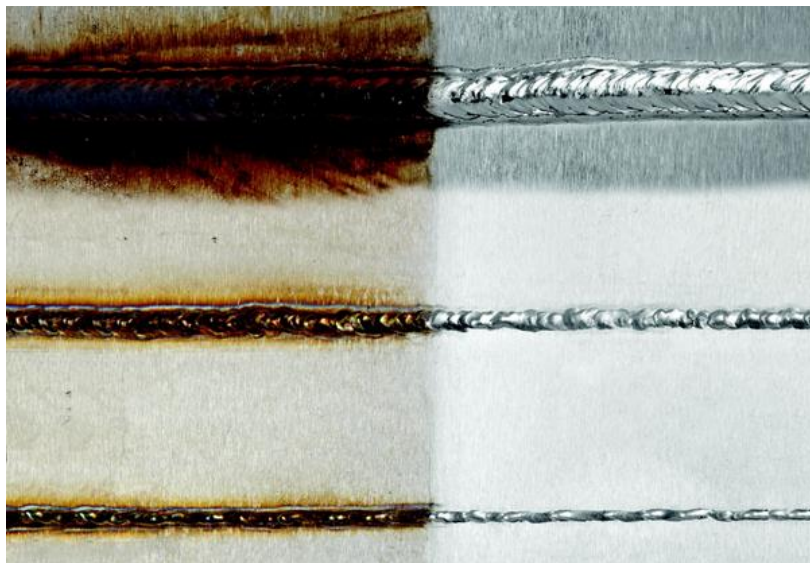
- stanju površine (kontaminacije, hrapavost površine, prethodne toplinske obrade) prije nego što je došlo do pojave oksida
- prijanjanja toplinskih oštećenja na osnovni materijal.

Zbog strukturnih promjena u zavarenom spoju i ZUT-u uzrokovanim unosom topline te procesa oksidacije površine na temperaturama iznad 300 °C, formiraju se toplinski oksidi. Ovi oksidi imaju veću debljinu od pasivnog oksidnog filma koji čelik već ima na sebi. Ovaj deblji sloj je heterogen te je kontaminiran raznim česticama, a ispod njega se nalazi zona osiromašena kromom koja postaje osjetljiva na pojavu korozije. Područja gdje dolazi do obojenja su zapravo područja gdje može doći do daljnjih korozijskih oštećenja te se najčešće radi o rupičastoj koroziji [30].

Ukoliko se zaštitnom plinu doda vodik, može se umanjiti štetnost kisika tijekom zavarivanja, jer vodik veže kisik pa nastaje vodena para pri visokim temperaturama. Zbog toga se često u praksi koristi npr. argon sa 10 % vodika kao zaštitni plin.

Vrlo je važno ukloniti obojenja koja se pojavljuju na čeliku prilikom formiranja oksida, jer to sprječava pojavu korozije u eksploataciji zavarene konstrukcije. Obojenja se mogu ukloniti korištenjem paste, gela, spreja ili uranjanjem u otapala za nagrivanje. Postupak čišćenja provodi se u tri faze. Prva faza je brušenje ili četkanje područja gdje su se pojavila obojenja. Nakon toga, u drugoj fazi koristi se otopina kiseline ili pasta za nagrivanje, te se time uklanjaju nečistoće na površini i ubrzava se proces obnavljanja pasivnog sloja čelika. U trećoj fazi otopina kiseline ili pasta koja je ostala na površini temeljito se ispiri vodom. Ukoliko se čelik samo brusi ili četka, uklonit će se dio obojenja, no takav čelik imat će puno lošiju otpornost koroziji nego onaj koji je naknadno i nagriven. Samim brušenjem vrlo je lako moguće da će se samo smanjiti debljina oksida, no dio može ostati na površini čelika.

Prednosti mehaničkih postupaka (brušenje, četkanje) je u tome što se njima izbjegava interkristalna korozija, piting, pukotine i krtost u zavarenom spoju, no cijena im je visoka i korištenjem tih postupaka može se dogoditi da površinski defekti postanu neprimjetni. Nagrivanjem u otopinama kiselina uklanjaju se sve čestice metala, toplinski oksidi te obojenja. Nakon nagrivanja, površina se obavezno mora ispirati kako bi se uklonila zaostala kiselina s površine [31]. Slika 16 prikazuje površinu zavarenog spoja nehrđajućeg čelika prije i poslije uklanjanja obojenja, a u tablici 4 navedene su najčešće greške do kojih može doći pri čišćenju površine te postupci za ispravljanje tih grešaka.



**Slika 16. Zavareni spoj prije i poslije čišćenja površine od oksida [32]**

**Tablica 4. Površinski defekti nakon čišćenja površine, njihovi uzroci i postupci ispravljanja [31]**

| Površinski defekti                   | Uzrok                       | Postupak                                   |
|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| Neuklonjeni oksidi                   | Nepotpuno čišćenje površine | Mehanička obrada i intenzivnije nagrivanje |
| Hrapava površina                     | Predugo nagrivanje          | Mehanička obrada i ponovno nagrivanje      |
|                                      | Interkristalna korozija     | Poliranje                                  |
| Neujednačen izgled                   | Organske nečistoće          | Odmašćivanje i ponovno nagrivanje          |
|                                      | Neravnomjerna primjena      | Ponovno nagrivanje                         |
|                                      | Osjetljiva površina         | Poliranje                                  |
|                                      | Interkristalna korozija     | Poliranje                                  |
| Promjena boje čelika - diskoloracija | Površinske nečistoće        | Pasivacija ili ponovno nagrivanje          |
|                                      | Nepotpuno čišćenje površine | Uklanjanje nečistoća                       |
|                                      | Prljava voda za ispiranje   | Pasivacija i ispiranje vodenim mlazom      |
|                                      | Nepotpuno ispiranje         | Uklanjanje nečistoća i ispiranje           |
| Mrlje na površini nakon ispiranja    | Prljava voda za ispiranje   | Ispiranje čistom vodom, ponovno nagrivanje |
|                                      | Prašina                     | Ispiranje čistom vodom                     |

## 4. SUPERAUSTENITNI ČELICI I NJHOVA KOROZIJSKA SVOJSTVA

Superaustenitni nehrđajući čelici su čelici koji imaju vrlo dobre performanse u raznim korozivnim okruženjima. Razlikuju se od konvencionalnih austenitnih čelika najviše u pogledu korozijske postojanosti, a u nekim slučajevima i po svojim mehaničkim i fizikalnim karakteristikama. Te karakteristike imaju zbog visokog udjela kroma, nikla, molibdena i dušika. Ovi čelici također imaju odličnu zavarljivost i obradljivost. Poznatiji primjeri superaustenitnih čelika su čelici oznake EN 1.4539 (AISI 904L), EN 1.4547 (254 SMO) i EN 1.4652 (654 SMO) [33].

### 4.1. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva superaustenitnih nehrđajućih čelika

#### 4.1.1. Krom

Krom je najvažniji legirni element u sastavu nehrđajućih čelika, jer on pomaže stvaranju zaštitnog pasivnog filma, te im time daje osnovnu otpornost na koroziju. Ostali elementi mogu dodatno poboljšati, ili čak i pogoršati ovo svojstvo, no krom je jedini element koji samostalno može dati nehrđajućem čeliku njegova karakteristična svojstva korozijske postojanosti. Zbog toga svaki nehrđajući čelik ima u svom sastavu minimalno 10,5 % kroma, a korozijska postojanost je bolja što je veći udio kroma u čeliku, pa tako superaustenitni čelici tipično sadrže 20 %Cr ili više. S druge strane, previsok udio kroma ponekad može loše utjecati na mehanička svojstva, obradivost, zavarljivost, ili mogućnost izlaganja nekim temperaturama, pa je često bolje rješenje dodati i druge elemente koji će u kombinaciji s kromom dodatno poboljšati korozijsku postojanost čelika. Osim korozijske postojanosti, krom čeliku također omogućava i visoku otpornost oksidaciji na visokim temperaturama [10], [34].

#### 4.1.2. Nikal

Glavni razlog dodavanja nikla je postizanje austenitne mikrostrukture, te ju u određenim količinama i stabilizira, što poboljšava mehanička svojstva i mogućnosti obrade čelika. Također, nikal povećava duktilnost i čvrstoću čelika te povećava korozijsku postojanost u kiselim okolinama. Povećanjem udjela nikla na 8 % do 10 % smanjuje otpornost na napetosnu koroziju, no daljnjim povećavanjem udjela ona se može ponovno poboljšati, pa se tako s

otprilike 30 %Ni može postići otpornost na različite okoline koje su pogodne za pojavu napetosne korozije [10], [34].

#### **4.1.3. Molibden**

Dodavanjem molibdena značajno se poboljšava otpornost čelika na opću i lokalnu koroziju te na pojavu rupičaste korozije i raznih pukotina. U kombinaciji s kromom vrlo je učinkovit u stabiliziranju pasivnog filma. No, potrebno je pažljivo ga dodavati, jer molibden također može i povećati rizik od formiranja sekundarnih faza u čeliku [10].

#### **4.1.4. Dušik**

Dušik pomaže formiranju austenita i u velikoj mjeri povećava mehaničku čvrstoću čelika. Povećava otpornost na lokalnu koroziju, a pogotovo kada je u kombinaciji s molibdenom. Također, dušik povećava i otpornost na rupičastu koroziju i usporava formiranje krom-molibden faza [10], [34].

### **4.2. Superaustenitni nehrđajući čelik EN 1.4539 (AISI 904L)**

EN 1.4539 (AISI 904L) je visoko legirani superaustenitni čelik s niskim udjelom ugljika. Koristi se već dugi niz godina te se najčešće upotrebljava za primjenu u sumpornim kiselinama i u primjenama gdje su visoki zahtjevi na otpornost na pukotine uzrokovane napetosnom korozijom. Zbog visokih udjela kroma, nikla, molibdena i bakra, jako je otporan na opću koroziju, a posebno u sumpornim kiselinama. Također ima visoku otpornost i na piting, napetosnu i interkristalnu koroziju i na pojavu pukotina, te dobru oblikovljivost i zavarljivost.

Ovaj čelik potpuno je austenitni te je manje osjetljiv na precipitaciju ferita i sigma faza nego konvencionalni austenitni čelici [35]. Mehanička i fizikalna svojstva ovog čelika prikazana su u tablicama 5 i 6.

**Tablica 5. Mehanička svojstva čelika EN 1.4539 (AISI 904L) na temperaturi 20 °C [35]**

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| Granica razvlačenja / N/mm <sup>2</sup>  | 220 |
| Vlačna čvrstoća / N/mm <sup>2</sup>      | 500 |
| Elongacija / %                           | 35  |
| Tvrdoća (HB)                             | 180 |
| Udarni rad loma (KV) / J/cm <sup>2</sup> | 120 |

**Tablica 6. Fizikalna svojstva čelika EN 1.4539 (AISI 904L) na temperaturi 20 °C [35]**

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| Gustoća / g/cm <sup>3</sup>                             | 8   |
| Modul elastičnosti / kN/mm <sup>2</sup>                 | 200 |
| Koeficijent toplinske ekspanzije / 10 <sup>-6</sup> /°C | 15  |
| Toplinska provodljivost / W/m °C                        | 13  |
| Toplinski kapacitet / J/kg °C                           | 500 |
| Električna otpornost / nΩ m                             | 850 |

Zavarivanje ovog čelika potrebno je provoditi pažljivo budući da je potpuno austenitan. U normalnim uvjetima tijekom zavarivanja, nema visok rizik od pojave pukotina, međutim, taj rizik ipak može biti veći nego kod uobičajenih austenitnih čelika. Zbog većeg koeficijenta toplinske ekspanzije, ima i veću tendenciju deformaciji pri zavarivanju. U nastavku su ukratko opisana svojstva postojanosti ovog čelika na interkristalnu, rupičastu i napetosnu koroziju [35].

#### **4.2.1. Otpornost na interkristalnu koroziju**

Budući da čelik EN 1.4539 ima nizak udio ugljika (maksimalno 0,02 %), ne dolazi do precipitacije karbida prilikom zavarivanja ili toplinskih obrada. Korištenjem ovog čelika eliminira se opasnost od pojave interkristalne korozije, stoga je pogodan za takve primjene [35].

#### 4.2.2. *Otpornost na rupičastu koroziju*

Ovaj čelik ima višu kritičnu temperaturu pojave rupičaste korozije nego uobičajeni austenitni čelici, te zbog toga ima puno bolju otpornost na ovu vrstu korozije. Također mu je dobra i otpornost na pojavu pukotina. Zbog visokog udjela nikla, puno je manja vjerojatnost da će se rupice i pukotine uopće pojaviti. Bez obzira na to, u primjenama gdje su visoki zahtjevi za otpornost na rupičastu koroziju ipak se radije preporuča čelik EN 1.4547 (254 SMO) ili EN 1.4652 (654 SMO), budući da je njihova otpornost još bolja [35].

#### 4.2.3. *Otpornost na napetosnu koroziju*

Obični austenitni čelici osjetljivi su na pojavu pukotina uslijed napetosne korozije u kloridnoj okolini na temperaturama iznad 60 °C. Ta osjetljivost može se umanjiti dodatnim legiranjem niklom. Budući da ovaj čelik sadrži visoke udjele nikla, ima odličnu otpornost na pojavu napetosne korozije u kloridnim otopinama, hidroksidnim otopinama i okolišu koji sadrži sumpor i vodik [35].

#### 4.3. **Superaustenitni nehrđajući čelik EN 1.4547 (254 SMO)**

Superaustenitni čelik oznake EN 1.4547, poznatiji pod nazivom 254 SMO, je čelik legiran molibdenom (6 %) i dušikom. Dodatak dušika omogućuje mu veću čvrstoću i vlačnu čvrstoću. Ima vrlo visoku otpornost na opću i lokalnu koroziju, a prvenstveno je proizveden za offshore platforme te za korištenje u proizvodnji papira. Tipične primjene za ovaj čelik su okruženja koja zahtijevaju visoku otpornost na morsku vodu, kod čišćenja dimnjaka, opreme za izbjeljivanje u proizvodnji papira, priрубnice i ventile [36]. Mehanička i fizikalna svojstva ovog čelika opisana su u tablicama 7 i 8.

**Tablica 7. Mehanička svojstva čelika EN 1.4547 (254 SMO) [36]**

|                                         |            |
|-----------------------------------------|------------|
| Granica razvlačenja / N/mm <sup>2</sup> | 310 do 320 |
| Vlačna čvrstoća / N/mm <sup>2</sup>     | 650 do 850 |
| Elongacija / %                          | 35 do 40   |
| Tvrdoća (HB)                            | ≤ 223      |

**Tablica 8. Fizikalna svojstva čelika EN 1.4547 (254 SMO) [36]**

|                                                         |      |
|---------------------------------------------------------|------|
| Gustoća / g/cm <sup>3</sup>                             | 8    |
| Modul elastičnosti / kN/mm <sup>2</sup>                 | 195  |
| Koeficijent toplinske ekspanzije / 10 <sup>-6</sup> /°C | 16,5 |
| Toplinska provodljivost / W/m °C                        | 14   |
| Toplinski kapacitet / J/kg °C                           | 500  |
| Električna otpornost / nΩ m                             | 850  |

Što se tiče zavarivanja, ovaj čelik vrlo je pogodan za sve metode koje su uobičajene za primjenu kod austenitnih čelika. Međutim, ima stabilnu austenitnu mikrostrukturu pa stoga može doći do vrućih pukotina, pa bi se trebao zavarivati uz niski unos topline. Pri solidifikaciji, legirni se elementi preraspoređuju po cijeloj površini, pa teže nastaju područja osiromašena nekim elementom, što poboljšava korozijsku postojanost i nakon postupka zavarivanja.

Visok udio legirnih elemenata daje ovom čeliku odličnu otpornost na opću koroziju, te se zbog toga može koristiti u raznim kiselinama. Otpornost na rupičastu koroziju najviše ovisi o udjelu kroma, molibdena i dušika te je stoga vrlo postojan i na ovu vrstu korozije, a time i prigodan za korištenje u morskoj vodi. Također, otpornost na napetosnu koroziju mu je odlična zahvaljujući visokom udjelu nikla i molibdena [36].

#### **4.4. Rupičasta korozija na zavarima superaustenitnih nehrđajućih čelika**

Kod zavarivanja superaustenitnih nehrđajućih čelika postoji jedan specifičan problem s korozijom do kojeg može doći kada se koriste dodatni materijali od istog čelika, a to je mikrosegregacija tijekom hlađenja zavora. Molibden u zavaru ima tendenciju izdvajanja tijekom solidifikacije, što rezultira time da neka područja strukture čelika imaju viši udio molibdena, a neka manji, te time dio s manjim udjelom molibdena postaje sklon pojavi piting korozije. Zbog ovoga se za superaustenitne čelike najčešće preporučuje koristiti dodatne materijale koji imaju viši udio molibdena od osnovnog materijala. Time se kompenzira gubitak molibdena do kojeg dolazi tijekom solidifikacije.

Ukoliko se koristi dodatni materijal istog tipa, otpornost na rupičastu koroziju može se poboljšati dodatnim žarenjem nakon zavarivanja te se na taj način molibden ponovno ravnomjernije rasporedi. Ovaj način nije toliko praktičan jer je potrebno dulje vrijeme kako bi

se izveo, te se radije preporuča koristiti dodatne materijale s višim udjelom molibdena. Također, ovo se preporuča i u vrlo korozivnim okruženjima, gdje bi zavar tada bio otporniji na koroziju te bi tako kompenzirao slabiju otpornost osnovnog metala [37].

#### **4.4.1. Utjecaj legirnih elemenata na pojavu rupičaste korozije**

Otpornost na rupičastu koroziju najviše je određena kemijskim sastavom čelika, a povećava se [6]:

- povišenjem udjela kroma
- povišenjem udjela molibdena
- povišenjem udjela dušika
- što manjim udjelom nemetalnih nečistoća, kao što su sumpor i fosfor.

Utjecaj nikla na otpornost rupičastoj koroziji manji je nego utjecaj drugih legirnih elemenata, a njegova glavna uloga je stabilizacija austenitne faze. Također je vrlo važno paziti na udjele nečistoća, koje mogu u velikoj mjeri naštetiti korozijskoj postojanosti čelika.

#### **4.4.2. PREN**

PREN (eng. *Pitting Resistance Equivalent Number*) je broj prema kojem se može odrediti koliku neki čelik ima postojanost na rupičastu koroziju, a računa se prema jednadžbi (3).

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 16 \cdot \% \text{N} \quad (3)$$

Što je PREN veći, veća je i otpornost čelika na rupičastu koroziju. Jednadžba (3) u sebi sadrži udjele elemenata koji imaju najvažniju ulogu u poboljšavanju korozijske postojanosti, a budući da su superaustenitni nehrđajući čelici visoko legirani upravo ovim elementima, može se zaključiti kako je i njihov PREN veći nego kod uobičajenih austenitnih čelika, a time im je veća i postojanost na rupičastu koroziju [6]. Radi usporedbe, u tablici 9 prikazani su tipični udjeli ovih elemenata te PREN brojevi za dva superaustenitna čelika oznaka EN 1.4539 (AISI 904L) i EN 1.4547 (254 SMO), te za dva najčešće korištena austenitna čelika oznaka EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4404 (AISI 316L).

**Tablica 9. Usporedba PREN brojeva superaustenitnih i austenitnih čelika [4], [34]**

| EN     | AISI     | %Cr  | %Mo | %N   | PREN |
|--------|----------|------|-----|------|------|
| 1.4539 | 904L     | 19,1 | 4,5 | -    | 34   |
| 1.4547 | 254 SMO* | 19,5 | 6,0 | 0,18 | 42,2 |
| 1.4301 | 304      | 17,5 | -   | -    | 17,5 |
| 1.4404 | 316L     | 16,5 | 2,0 | -    | 23,1 |

\*oznaka tvrtke Outokumpu

Iz tablice 9 može se zaključiti kako je otpornost na rupičastu koroziju superaustenitnih čelika puno bolja nego otpornost austenitnih čelika, jer su im PREN brojevi gotovo dvostruko veći. Također se vidi i kako je čelik EN 1.4547 (254 SMO) bolji za ovu primjenu nego EN 1.4539 (AISI 904L), kao što je i spomenuto u ranijem poglavlju. Usporedbom se može i vidjeti koliko legiranje određenim elementima značajno može utjecati na svojstva nehrđajućeg čelika i na njegovu korozijsku postojanost.

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja na rupičastu koroziju prema normi ASTM G-48, metoda A. Ispitivanje je provedeno na zavarenim spojevima dijelova cijevi od superaustenitnih čelika oznake EN 1.4539 (AISI 904L) i EN 1.4547 (254 SMO) [Slika 17] te na osnovnom metalu ova dva čelika, i na dva najčešće korištena austenitna čelika, oznake EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4404 (AISI 316L), radi usporedbe. Za svaki od superaustenitnih čelika pripremljena su po četiri uzorka sa zavarenim spojem te dva uzorka osnovnog metala, a od austenitnih čelika odrezana su po dva uzorka iz lima debljine 1,5 mm. Kod uzoraka superaustenitnih čelika sa zavarenim spojem, od četiri uzorka dva su ispitivana na temperaturi od 20 °C te dva na 50 °C, te je na svakoj temperaturi jedan uzorak ispitivan na strani korijena zavora, a drugi na licu zavora. Kod ispitivanja osnovnog materijala, kao i kod uzoraka od austenitnog čelika, jedan uzorak je ispitivan na temperaturi 20 °C, a drugi na 50 °C.



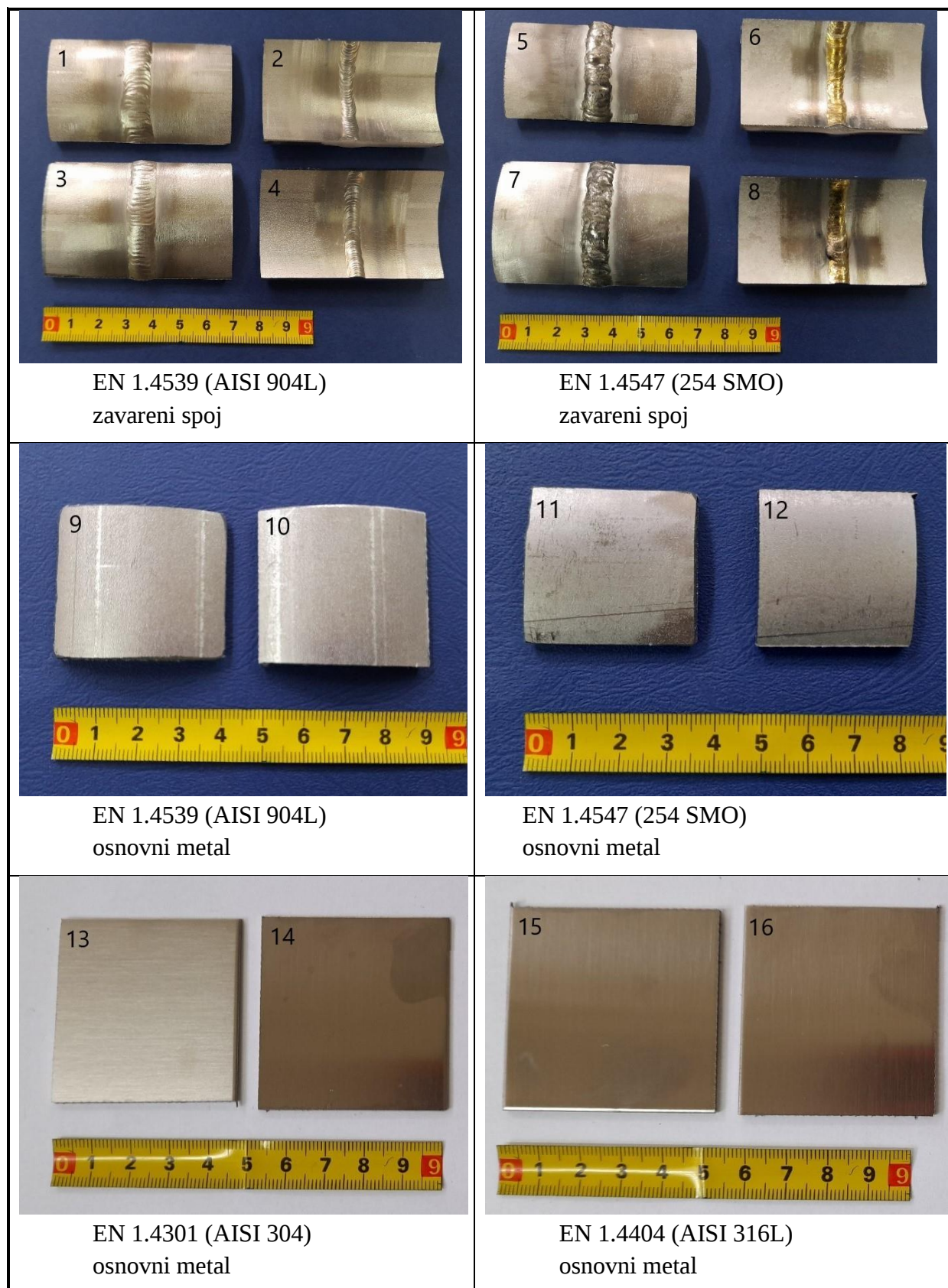
**Slika 17. Prikaz zavarenog spoja na cijevi od čelika EN 1.4539 (AISI 904L) - lijevo i EN 1.4547 (254 SMO) - desno**

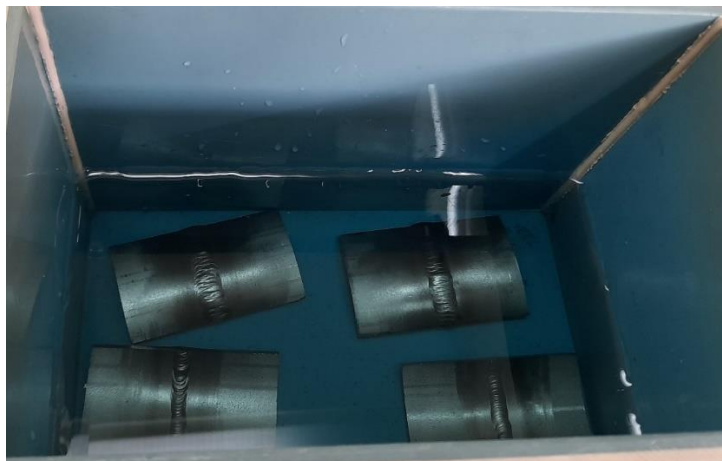
### 5.1. Priprema ispitnih uzoraka

Zavarivanje cijevi od čelika EN 1.4547 (254 SMO) izvedeno je TIG postupkom u „V“ spoju. Zavareni spoj izveden je u dva prolaza, korištenjem NiCr22Mo9Nb kao dodatnog materijala. Cijev od čelika EN 1.4539 (AISI 904L) također je zavarena TIG postupkom zavarivanja u „V“ spoju, s dodatnim materijalom od istog čelika kao što je i osnovni.

Iz tako zavarenih cijevi izrezani su ispitni uzorci [Tablica 10]. Nakon toga, provedena je priprema površine, odnosno odmašćivanje uzoraka etilnim alkoholom i nagrizanje u otopini HF + HNO<sub>3</sub> u trajanju od 30 minuta [Slika 18].

Tablica 10. Pripremljeni uzorci prije ispitivanja





Slika 18. Nagrizanje uzoraka u otopini HF + HNO<sub>3</sub>

Kada su uzorci očišćeni, provedeno je određivanje kemijskog sastava pomoću XRF uređaja (eng. *X-ray fluorescence analysis*) [Slika 19]. XRF metodom mogu se brzo i lako dobiti informacije o udjelima legirnih elemenata u čeliku. Za svaki uzorak određeni su kemijski sastavi ovom metodom te su dani u tablicama 11, 12 i 13.



Slika 19. XRF ispitivanje kemijskog sastava

Tablica 11. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u čeliku EN 1.4539 (AISI 904L)

|                | %Cr   | %Ni   | %Mo  | %Mn  | %Cu  | %Si  | %V   | %Nb   | %P    | %Fe     |
|----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|---------|
| Osnovni metal  | 19,69 | 24,38 | 4,30 | 1,33 | 1,50 | 0,30 | 0,11 | 0,039 | 0,011 | ostatak |
| Lice zavara    | 20,33 | 24,49 | 4,28 | 1,73 | 1,49 | 0,25 | 0,10 | -     | 0,017 | ostatak |
| Korijen zavara | 20,33 | 24,68 | 4,54 | 2,01 | 1,61 | 0,44 | -    | -     | 0,013 | ostatak |

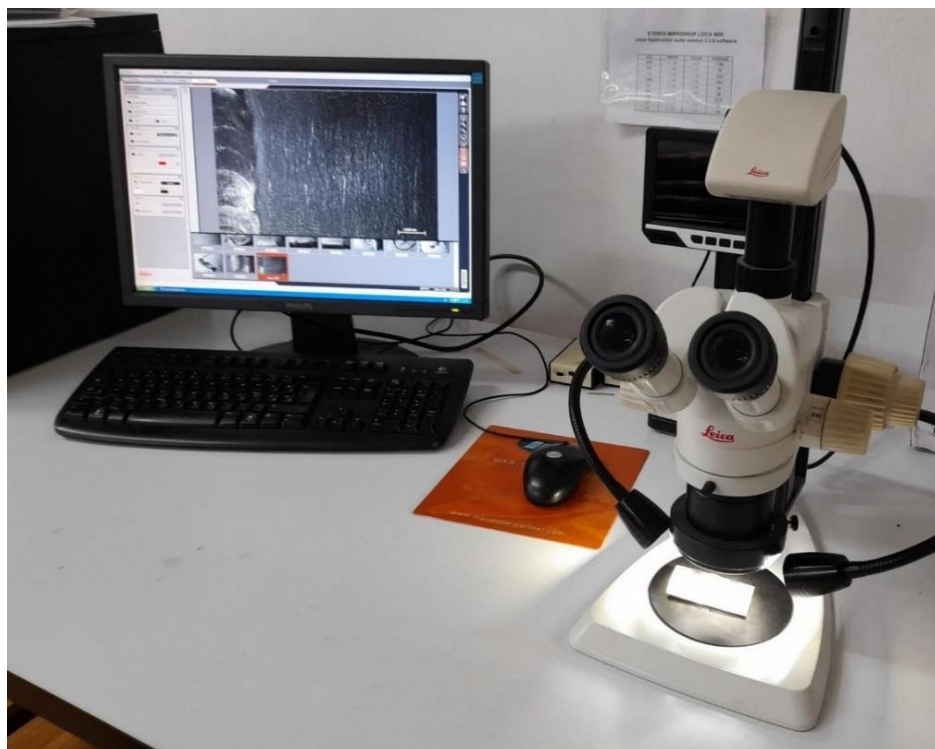
**Tablica 12. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u čeliku EN 1.4547 (254 SMO)**

|                | %Cr   | %Ni   | %Mo  | %Mn  | %Cu  | %Si  | %V   | %Al  | %Ti  | %Nb  | %P    | %Fe     |
|----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|---------|
| Osnovni metal  | 19,94 | 18,05 | 6,11 | 0,58 | 0,83 | 0,14 | 0,13 | -    | -    | -    | 0,020 | ostatak |
| Lice zavara    | 20,13 | 32,74 | 6,36 | 0,55 | 0,57 | 0,23 | -    | 4,36 | 0,24 | 0,88 | 0,038 | ostatak |
| Korijen zavara | 21,29 | 44,79 | 7,70 | 0,49 | 0,54 | 0,26 | -    | -    | 1,85 | 2,28 | 0,129 | ostatak |

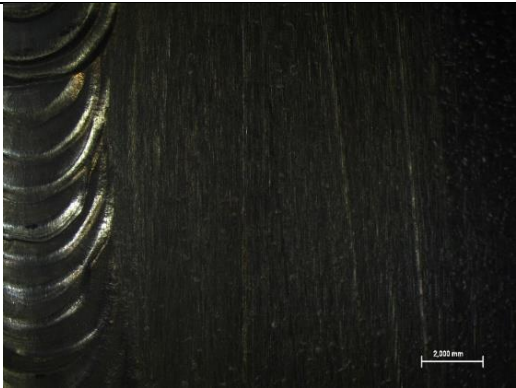
**Tablica 13. Udjeli legirnih elemenata izmjereni u austenitnim čelicima EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4404 (AISI 316L)**

|           | %Cr   | %Ni  | %Mo   | %Mn  | %Cu  | %Si  | %V   | %P    | %Fe     |
|-----------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|---------|
| EN 1.4301 | 17,73 | 8,20 | 0,321 | 1,51 | 0,33 | 0,25 | 0,11 | -     | ostatak |
| EN 1.4404 | 17,02 | 9,85 | 2,08  | 1,00 | 0,37 | 0,34 | 0,09 | 0,007 | ostatak |

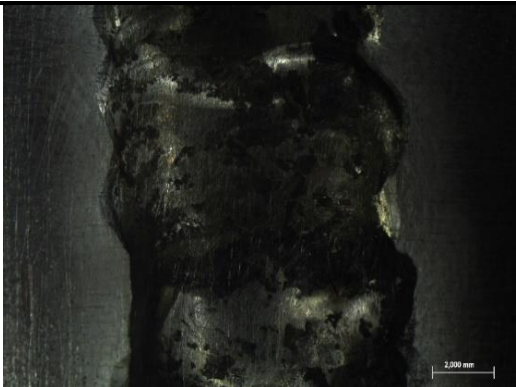
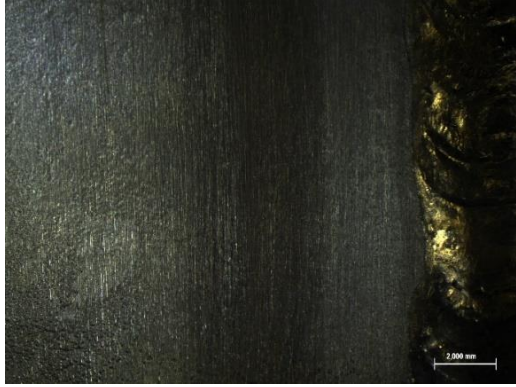
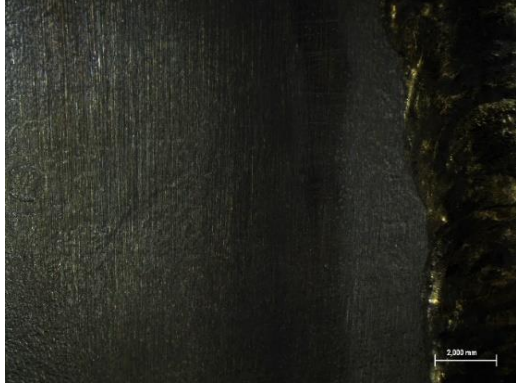
Nakon određivanja kemijskog sastava, provedeno je stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka [Slika 20] na području zavarenog spoja, osnovnog metala te u zoni utjecaja topline. Rezultati stereomikroskopskog ispitivanja prikazani su u tablici 14.

**Slika 20. Oprema za stereomikroskopsko ispitivanje – stereomikroskop Leica MZ6**

Tablica 14. Stereomikroskopske snimke prije korozijskog ispitivanja uzoraka

|                |                                                                                     |                                                                                      |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Lice zavara    |    |    |
|                | EN 1.4539 - uzorak 1 – zavareni spoj                                                | EN 1.4539 - uzorak 1 – ZUT                                                           |
|                |   |   |
|                | EN 1.4539 - uzorak 3 – zavareni spoj                                                | EN 1.4539 - uzorak 3 – ZUT                                                           |
| Korijen zavara |  |  |
|                | EN 1.4539 - uzorak 2 – zavareni spoj                                                | EN 1.4539 - uzorak 2 – ZUT                                                           |
| Korijen zavara |  |  |
|                | EN 1.4539 - uzorak 4 – zavareni spoj                                                | EN 1.4539 – uzorak 4 – ZUT                                                           |

Tablica 14. Stereomikroskopske snimke prije korozijskog ispitivanja uzoraka (nastavak)

|                |                                                                                     |                                                                                      |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Lice zavara    |    |    |
|                | EN 1.4547 - uzorak 5 – zavareni spoj                                                | EN 1.4547 - uzorak 5 - ZUT                                                           |
|                |   |   |
|                | EN 1.4547 - uzorak 7 – zavareni spoj                                                | EN 1.4547 - uzorak 7 - ZUT                                                           |
| Korijen zavara |  |  |
|                | EN 1.4547 - uzorak 6 – zavareni spoj                                                | EN 1.4547 - uzorak 6 - ZUT                                                           |
| Korijen zavara |  |  |
|                | EN 1.4547 - uzorak 8 – zavareni spoj                                                | EN 1.4547 - uzorak 8 - ZUT                                                           |

## 5.2. Korozijsko ispitivanje

Korozijsko ispitivanje provedeno je prema normi ASTM G-48, metoda A, gdje se uzorci ispituju na rupičastu koroziju uranjanjem u otopinu željeznog klorida. Zbog jednostavnijeg praćenja ispitivanja, svakom uzorku dodijeljen je broj, kao što je već naznačeno u tablici 10, a u tablici 15 navedeni su svi uzorci sa pripadajućim oznakama.

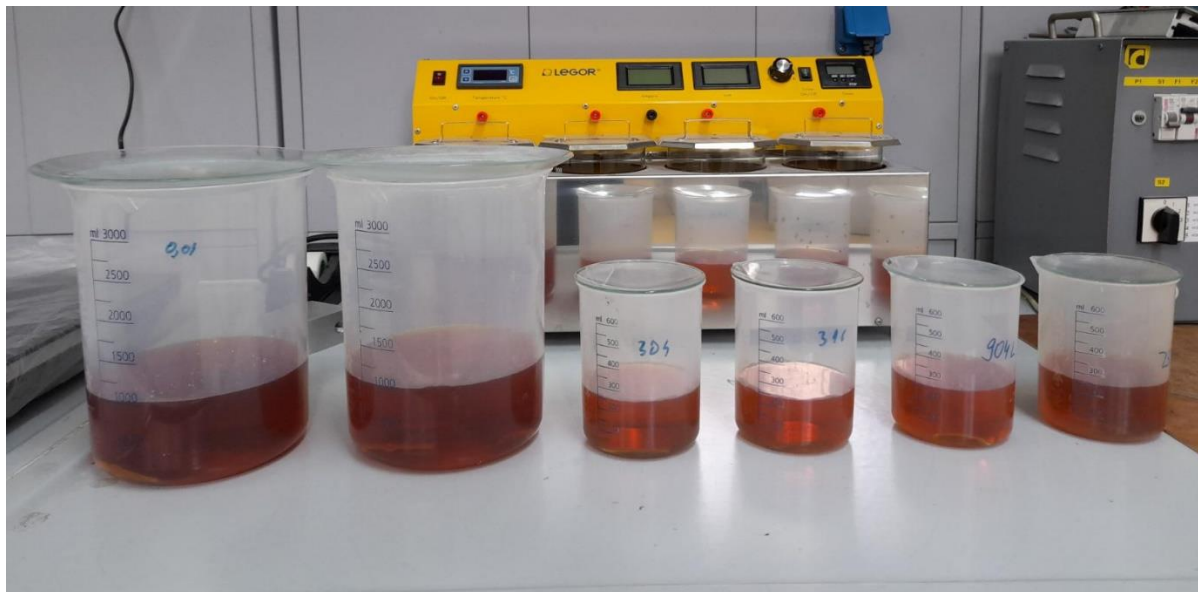
**Tablica 15. Opis ispitivanih uzoraka**

| Uzorak | EN     | AISI     | Ispitivana površina | Temperatura ispitivanja |
|--------|--------|----------|---------------------|-------------------------|
| 1      | 1.4539 | 904L     | Lice zavora         | 20 °C                   |
| 2      | 1.4539 | 904L     | Korijen zavora      | 20 °C                   |
| 3      | 1.4539 | 904L     | Lice zavora         | 50 °C                   |
| 4      | 1.4539 | 904L     | Korijen zavora      | 50 °C                   |
| 5      | 1.4547 | 254 SMO* | Lice zavora         | 20 °C                   |
| 6      | 1.4547 | 254 SMO* | Korijen zavora      | 20 °C                   |
| 7      | 1.4547 | 254 SMO* | Lice zavora         | 50 °C                   |
| 8      | 1.4547 | 254 SMO* | Korijen zavora      | 50 °C                   |
| 9      | 1.4539 | 904L     | Osnovni metal       | 20 °C                   |
| 10     | 1.4539 | 904L     | Osnovni metal       | 50 °C                   |
| 11     | 1.4547 | 254 SMO* | Osnovni metal       | 20 °C                   |
| 12     | 1.4547 | 254 SMO* | Osnovni metal       | 50 °C                   |
| 13     | 1.4301 | 304      | Osnovni metal       | 20 °C                   |
| 14     | 1.4301 | 304      | Osnovni metal       | 50 °C                   |
| 15     | 1.4404 | 316L     | Osnovni metal       | 20 °C                   |
| 16     | 1.4404 | 316L     | Osnovni metal       | 50 °C                   |

\*oznaka tvrtke Outokumpu

Prije samog ispitivanja uzoraka, izmjerena im je masa kako bi se kasnije mogli usporediti te da bi se utvrdili gubici mase.

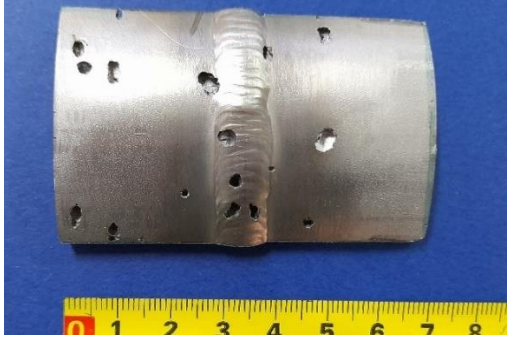
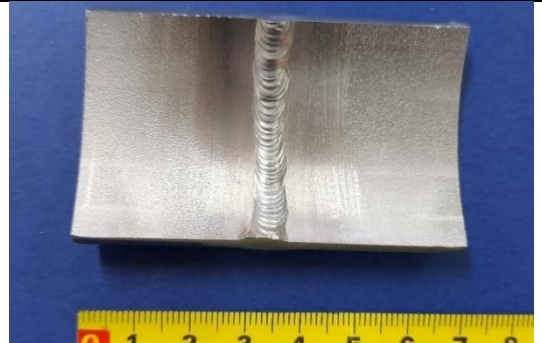
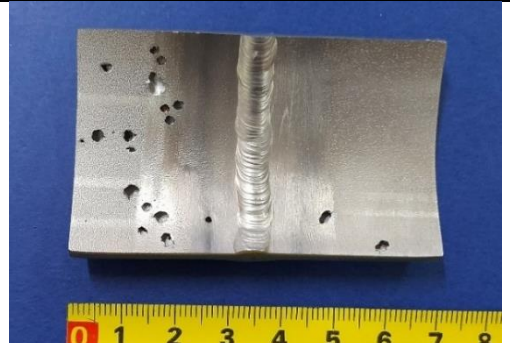
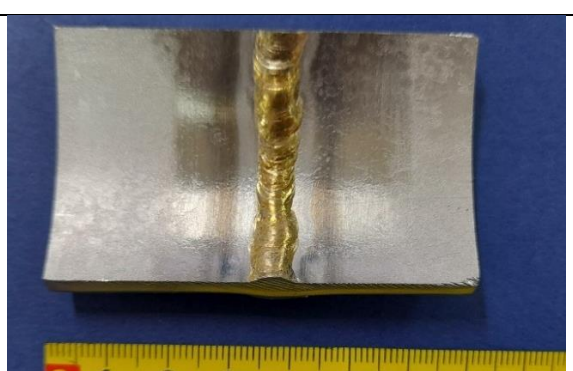
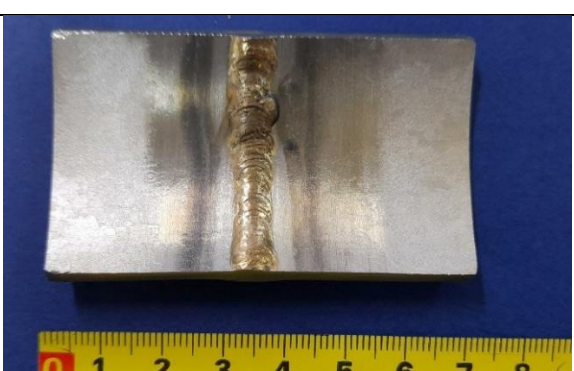
Ispitivanje metodom A iz norme provodi se na način da se u menzure ulije 600 mL otopine željeznog klorida te se uzorci postavljaju unutra [Slika 21]. Preporučeno vrijeme držanja uzoraka u otopini je 72 h, te je važno da se menzure drže na konstantnoj temperaturi ispitivanja. U ovom slučaju dio uzoraka ispitivan je na 20 °C, a drugi dio na 50 °C.



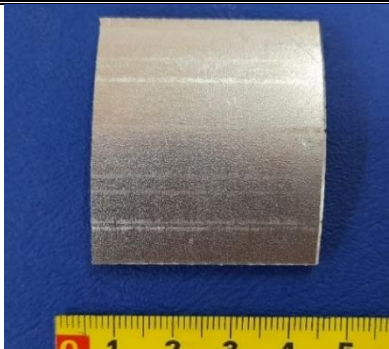
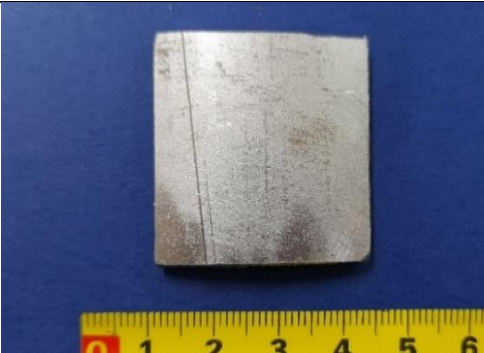
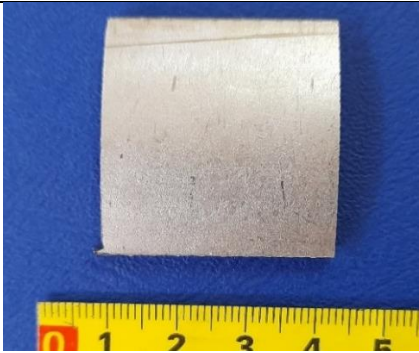
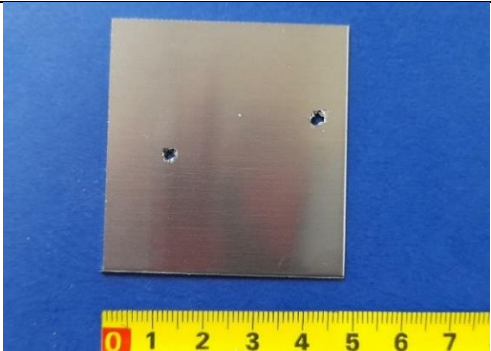
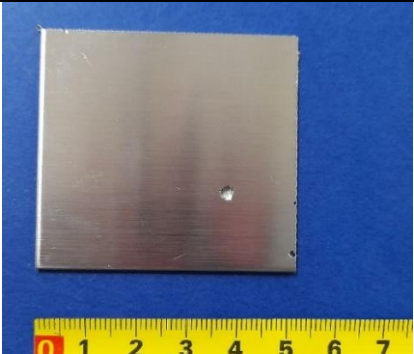
**Slika 21. Ispitivanje uzoraka na rupičastu koroziju u otopini željeznog klorida**

Nakon 72 h, uzorci su izvađeni iz otopine te su isprani kako bi se uklonili korozijski produkti. Nakon sušenja, stanje uzoraka uspoređeno je sa stanjem prije ispitivanja. Na uzorcima gdje je došlo do rupičaste korozije već se i vizualnom kontrolom mogu vidjeti promjene, a također su i ponovno snimljeni stereomikroskopom kako bi se dobio još bolji uvid. U tablici 16 prikazani su uzorci nakon što su izvađeni iz otopine. U tablicama 17, 18, 19 i 20 prikazane su 3 skupine uzoraka (superaustenitni čelici – zavareni spoj, superaustenitni čelici – osnovni metal te austenitni čelici) snimljene stereomikroskopom nakon ispitivanja.

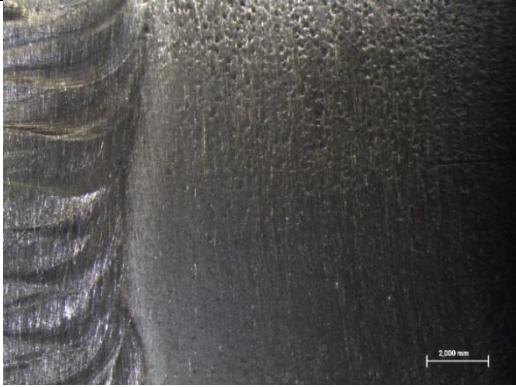
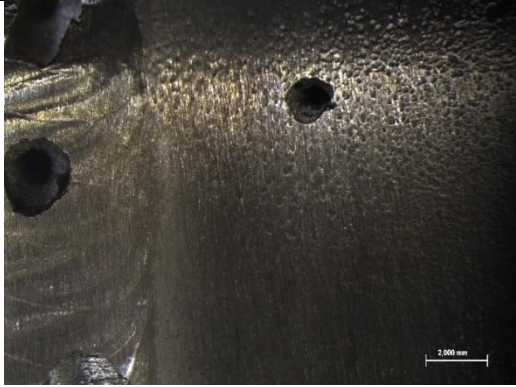
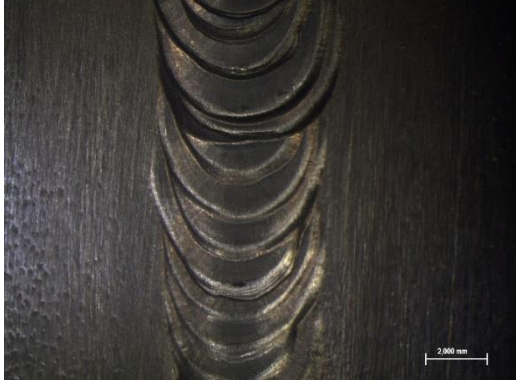
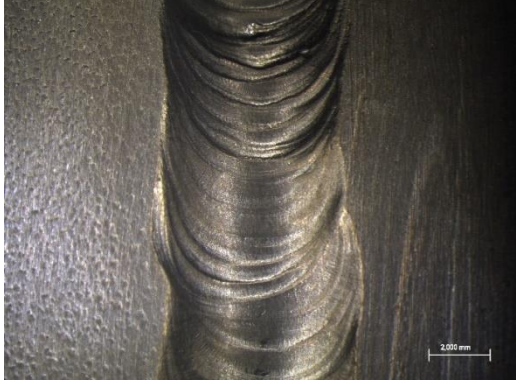
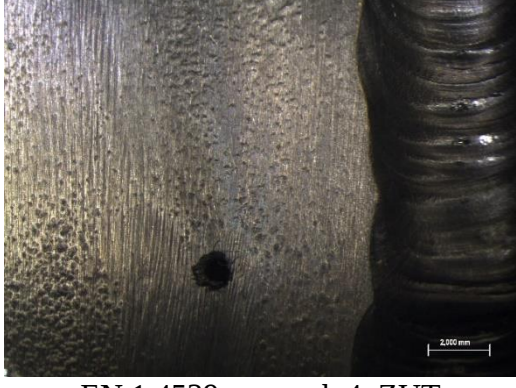
Tablica 16. Prikaz uzoraka nakon ispitivanja

| 20 °C                                                                                                                                         | 50 °C                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p data-bbox="343 689 630 728">EN 1.4539 – uzorak 1</p>     |  <p data-bbox="965 689 1252 728">EN 1.4539 – uzorak 3</p>     |
|  <p data-bbox="343 1108 630 1146">EN 1.4539 – uzorak 2</p>  |  <p data-bbox="965 1108 1252 1146">EN 1.4539 – uzorak 4</p>  |
|  <p data-bbox="343 1527 630 1565">EN 1.4547 – uzorak 5</p> |  <p data-bbox="965 1527 1252 1565">EN 1.4547 – uzorak 7</p> |
|  <p data-bbox="343 1960 630 1998">EN 1.4547 – uzorak 6</p> |  <p data-bbox="965 1960 1252 1998">EN 1.4547 – uzorak 8</p> |

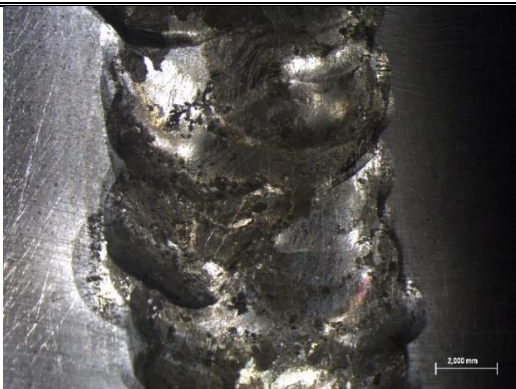
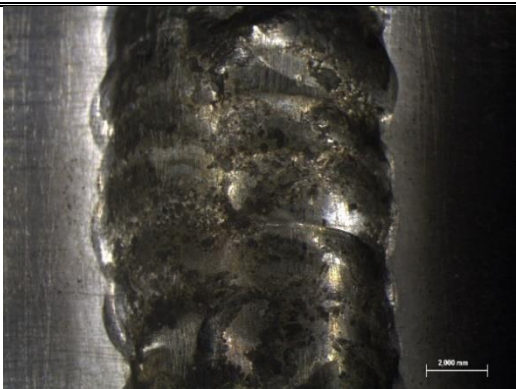
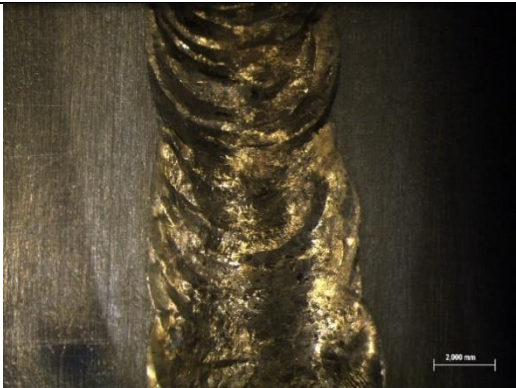
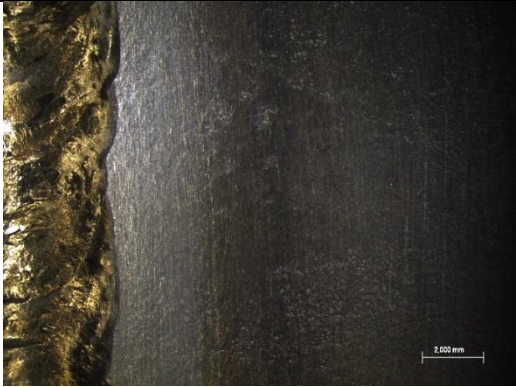
Tablica 16. Prikaz uzoraka nakon ispitivanja (nastavak)

| 20 °C                                                                                                                  | 50 °C                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>EN 1.4539 – uzorak 9 – o.m.</p>   |  <p>EN 1.4539 – uzorak 10 – o.m.</p>  |
|  <p>EN 1.4547 – uzorak 11 – o.m.</p> |  <p>EN 1.4547 – uzorak 12 – o.m.</p> |
|  <p>EN 1.4301 – uzorak 13</p>       |  <p>EN 1.4301 – uzorak 14</p>       |
|  <p>EN 1.4404 – uzorak 15</p>       |  <p>EN 1.4404 – uzorak 16</p>       |

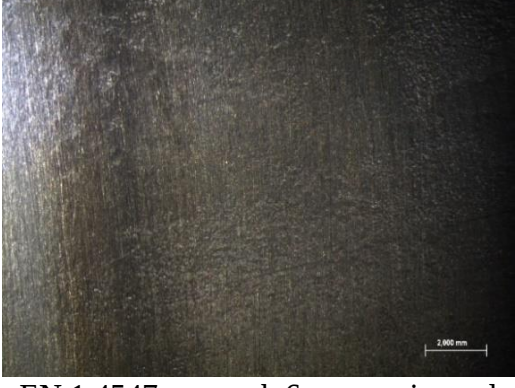
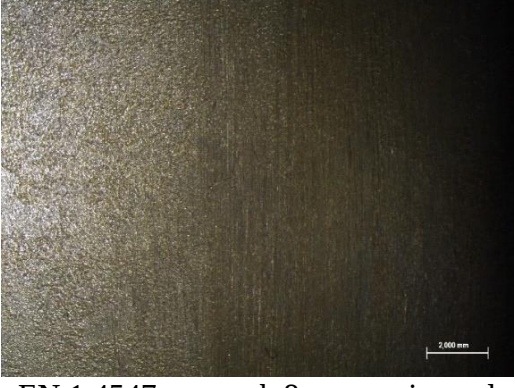
**Tablica 17. Stereomikroskopske snimke zavarenih spojeva superaustenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja**

|                | 20 °C                                                                                                                          | 50 °C                                                                                                                           |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lice zavara    |  <p>EN 1.4539 – uzorak 1, zavareni spoj</p>   |  <p>EN 1.4539 – uzorak 3, zavareni spoj</p>   |
|                |  <p>EN 1.4539 – uzorak 1, ZUT</p>            |  <p>EN 1.4539 – uzorak 3, ZUT</p>            |
| Korijen zavara |  <p>EN 1.4539 – uzorak 2, zavareni spoj</p> |  <p>EN 1.4539 – uzorak 4, zavareni spoj</p> |
|                |  <p>EN 1.4539 – uzorak 2, ZUT</p>           |  <p>EN 1.4539 – uzorak 4, ZUT</p>           |

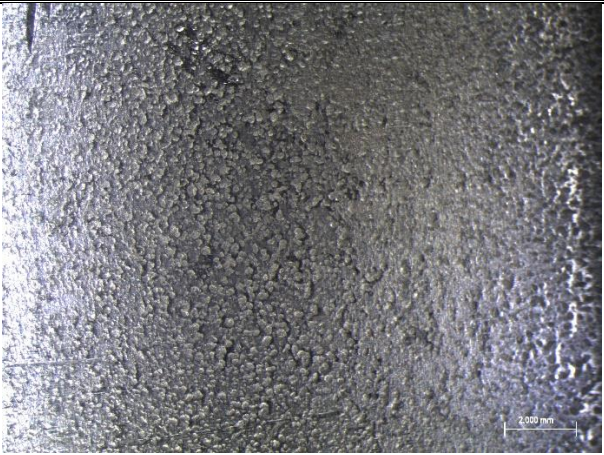
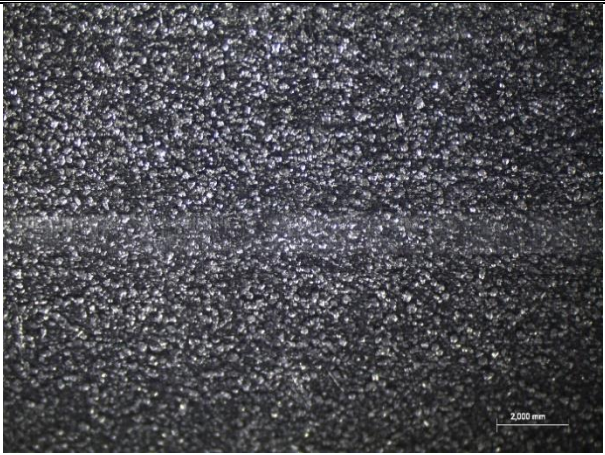
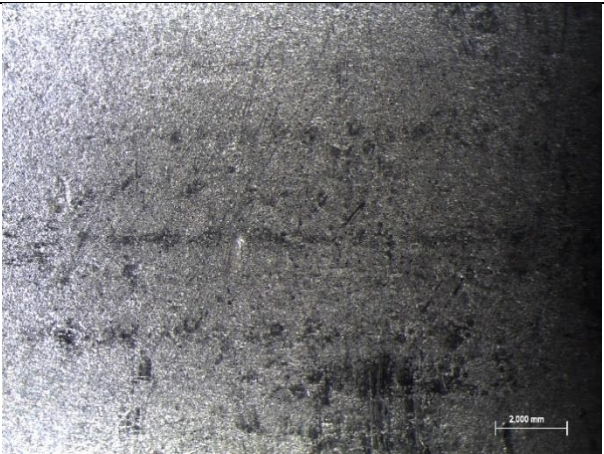
**Tablica 17. Stereomikroskopske snimke zavarenih spojeva superaustenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja (nastavak)**

|                | 20 °C                                                                                                                          | 50 °C                                                                                                                           |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lice zavara    |  <p>EN 1.4547 – uzorak 5, zavareni spoj</p>   |  <p>EN 1.4547 – uzorak 7, zavareni spoj</p>   |
|                |  <p>EN 1.4547 – uzorak 5, ZUT</p>            |  <p>EN 1.4547 – uzorak 7, ZUT</p>            |
| Korijen zavara |  <p>EN 1.4547 – uzorak 6, zavareni spoj</p> |  <p>EN 1.4547 – uzorak 8, zavareni spoj</p> |
|                |  <p>EN 1.4547 – uzorak 6, ZUT</p>           |  <p>EN 1.4547 – uzorak 8, ZUT</p>           |

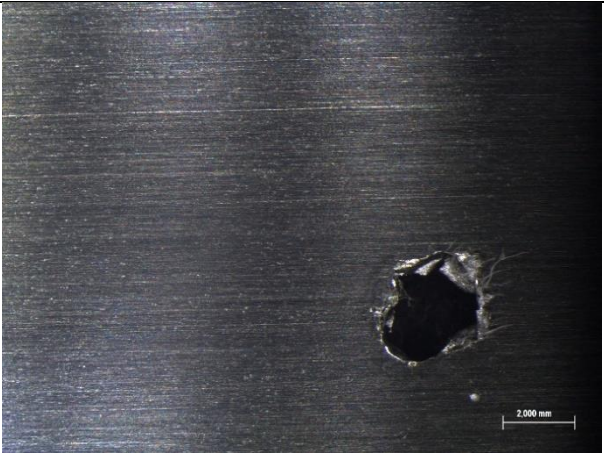
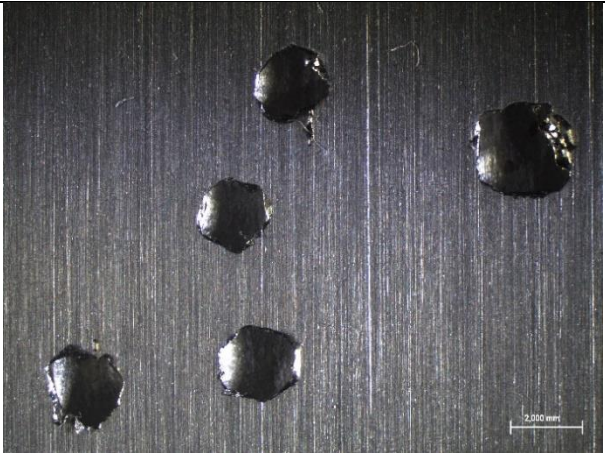
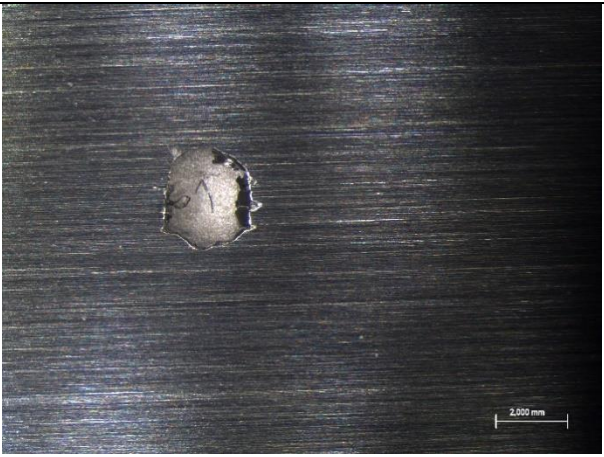
**Tablica 18. Stereomikroskopske snimke područja osnovnog metala na uzorcima zavarenih spojeva superaustenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja**

|                | 20 °C                                                                               | 50 °C                                                                                |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Lice zavara    |    |    |
|                | EN 1.4539 – uzorak 1, osnovni metal                                                 | EN 1.4539 – uzorak 3, osnovni metal                                                  |
|                |   |   |
|                | EN 1.4547 – uzorak 5, osnovni metal                                                 | EN 1.4547 – uzorak 7, osnovni metal                                                  |
| Korijen zavara |  |  |
|                | EN 1.4539 – uzorak 2, osnovni metal                                                 | EN 1.4539 – uzorak 4, osnovni metal                                                  |
|                |  |  |
|                | EN 1.4547 – uzorak 6, osnovni metal                                                 | EN 1.4547 – uzorak 8, osnovni metal                                                  |

**Tablica 19. Stereomikroskopske snimke uzoraka osnovnog metala superaustenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja**

| 20 °C                                                                                                           | 50 °C                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>EN 1.4539 – uzorak 9</p>   |  <p>EN 1.4539 – uzorak 10</p>  |
|  <p>EN 1.4547 – uzorak 11</p> |  <p>EN 1.4547 – uzorak 12</p> |

**Tablica 20. Stereomikroskopske snimke uzoraka osnovnog metala austenitnih čelika nakon korozijskog ispitivanja**

| 20 °C                                                                                                           | 50 °C                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>EN 1.4301 – uzorak 13</p>  |  <p>EN 1.4301 – uzorak 14</p>  |
|  <p>EN 1.4404 – uzorak 15</p> |  <p>EN 1.4404 – uzorak 16</p> |

Kao što se može vidjeti iz tablica, a također i vizualnom kontrolom [Tablica 16], oba superaustenitna čelika imaju odličnu otpornost na rupičastu koroziju pri 20 °C, no zavareni čelik oznake EN 1.4539 (AISI 904L) na temperaturi od 50 °C gubi svoju otpornost te se može zaključiti kako je čelik EN 1.4547 (254 SMO) otporniji. Međutim, na svim superaustenitnim uzorcima koji nisu zavareni nije došlo do korozije, stoga se može zaključiti kako se čelik EN 1.4539 može koristiti i na višim temperaturama ukoliko nije zavaren, dok je sa zavarom ipak ograničen na niže temperature. Također, važno je istaknuti kako je ispitivanje u otopini željeznog klorida pri 50 °C izuzetno agresivno, tako da u realnim uvjetima i ovaj čelik ima vrlo visoku korozijsku otpornost. Što se tiče običnih austenitnih čelika, iz slika se može

vidjeti kako oni ni na temperaturi od 20 °C nisu pokazali dobru otpornost na ovu vrstu korozije, stoga je potrebno voditi računa o tome da se koriste superaustenitni čelici u primjenama gdje može doći do pojave rupičaste korozije.

Nakon stereomikroskopskog ispitivanja, uzorcima je ponovno izmjerena masa, a mase prije i poslije ispitivanja te gubici mase svakog uzorka prikazani su u tablici 21.

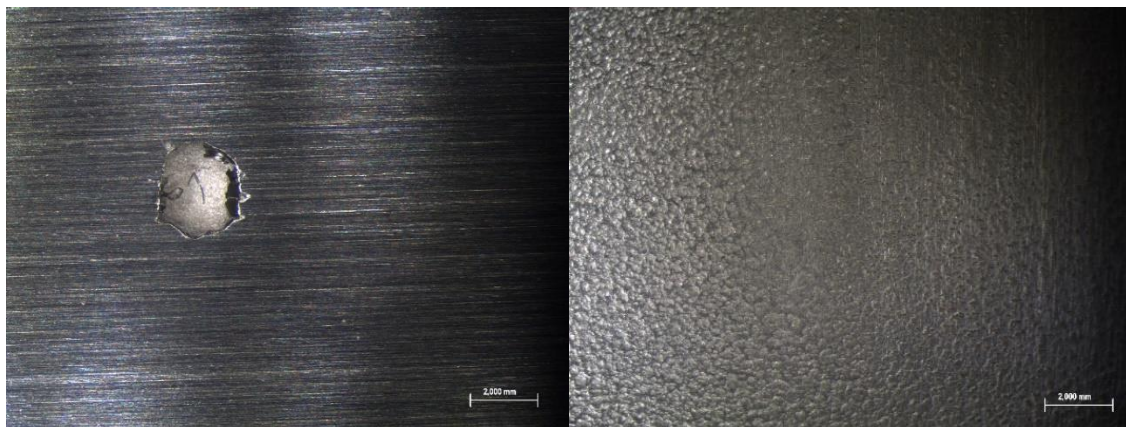
**Tablica 21. Usporedba masa uzoraka prije i poslije ispitivanja**

| Uzorak                                   | Masa prije ispitivanja / g | Masa nakon ispitivanja / g | Gubitak mase / g |
|------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 1          | 70,2255                    | 70,2231                    | 0,0024           |
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 2          | 73,7600                    | 73,7580                    | 0,0020           |
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 3          | 77,4482                    | 74,2075                    | 3,2407           |
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 4          | 74,4199                    | 71,8407                    | 2,5792           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 5            | 67,2016                    | 67,1997                    | 0,0019           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 6            | 82,0096                    | 82,0073                    | 0,0023           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 7            | 80,4291                    | 80,4281                    | 0,0010           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 8            | 75,6498                    | 75,6492                    | 0,0006           |
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 9 – o.m.   | 36,2563                    | 36,2555                    | 0,0008           |
| EN 1.4539 (AISI 904L), uzorak 10 – o.m.  | 38,4016                    | 38,1744                    | 0,2272           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 11 – o.m.    | 29,4661                    | 29,4653                    | 0,0008           |
| EN 1.4547 (254 SMO), uzorak 12 – o.m.    | 28,2546                    | 28,2539                    | 0,0007           |
| EN 1.4301 (AISI 304), uzorak 13 – 20 °C  | 28,4204                    | 27,7682                    | 0,6522           |
| EN 1.4301 (AISI 304), uzorak 14 – 50 °C  | 29,5896                    | 27,2939                    | 2,2957           |
| EN 1.4404 (AISI 316L), uzorak 15 – 20 °C | 29,3008                    | 29,0577                    | 0,2431           |
| EN 1.4404 (AISI 316L), uzorak 16 – 50 °C | 30,7217                    | 28,6170                    | 2,1047           |

Iz ove tablice još se jednom može zaključiti kako su austenitni čelici puno manje otporni na rupičastu koroziju nego superaustenitni, kao što se i vidi jer imaju najveće gubitke u masi. Također, ovakvi gubitci se vide i kod uzoraka čelika EN 1.4539 (AISI 904L) sa zavarom koji su bili ispitivani na temperaturi od 50 °C. Najmanji gubici mase pokazali su se kod čelika EN 1.4547 (254 SMO).

### 5.3. Analiza dobivenih rezultata

Nakon provedenog ispitivanja i analize rezultata dobivenih nakon ispitivanja, može se donijeti nekoliko zaključaka. Glavni zaključak ovog ispitivanja je velika razlika u korozijskom ponašanju superaustenitnih nehrđajućih čelika u odnosu na konvencionalne austenitne nehrđajuće čelike. Bolja postojanost superaustenitnih čelika na rupičastu koroziju već se može utvrditi većim PREN brojem, kao što je ranije prikazano u tablici 9, a na kraju je i potvrđeno u eksperimentalnom dijelu rada. Austenitni čelici pokazali su lošu otpornost na piting koroziju već pri ispitivanju na temperaturi od 20 °C, dok nijedan uzorak superaustenitnog čelika nije korodirao na ovoj temperaturi [Slika 22]. Ovo se također može primijetiti u tablici 21, gdje su najveće gubitke u masi pokazali upravo austenitni čelici.



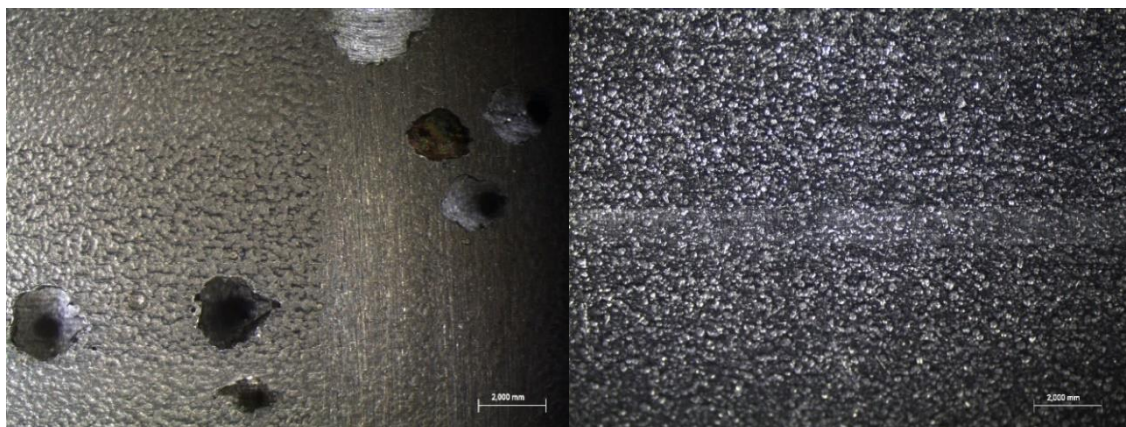
**Slika 22. Usporedba površine austenitnog čelika EN 1.4404 (AISI 316L) i superaustenitnog čelika EN 1.4539 (AISI 904L) nakon korozijskog ispitivanja na 20 °C**

Što se tiče superaustenitnih čelika, čelik EN 1.4547 (254 SMO) pokazao se kao najprikladniji za primjene gdje postoji opasnost od rupičaste korozije, budući da se svaki uzorak ovog čelika, i sa zavarenim spojem i bez njega, pokazao kao otporan na ovu vrstu korozije i to na obje temperature u kojima je ispitivanje provedeno [Slika 23]. Ovo se također poklapa s tablicama 9 i 21, odnosno ovaj čelik doista ima najveći PREN te je imao minimalne gubitke mase u odnosu na ostale uzorke.



**Slika 23. Svi uzorci čelika EN 1.4547 (254 SMO) nakon korozijskog ispitivanja**

Čelik oznake EN 1.4539 (AISI 904L) pokazao je vrlo slične rezultate, osim što se kod uzoraka sa zavarenim spojem na temperaturi od 50 °C ipak pojavila korozija. Međutim, na uzorku od istog čelika koji nije bio zavaren, na istoj temperaturi nije došlo do nikakvih oštećenja [Slika 24], stoga se može zaključiti kako je za ovaj čelik opasnost od rupičaste korozije povišena samo ukoliko je zavaren te ako se radi o višim temperaturama.



**Slika 24. Usporedba osnovnog metala čelika EN 1.4539 (AISI 904L) sa zavarenim spojem (lijevo) i uzorka istog čelika bez zavarenog spoja (desno) nakon ispitivanja na 50 °C**

U tablici 22 prikazana je još jedna usporedba svih ispitivanih čelika te su navedeni njihovi PREN brojevi i slike uzoraka osnovnog materijala svakog ispitivanog čelika pri 20 °C i pri 50 °C.

**Tablica 22. Usporedba PREN brojeva te rezultata korozijskog ispitivanja svih uzoraka osnovnog materijala**

| EN     | AISI        | PREN | 20 °C                                                                               | 50 °C                                                                                 |
|--------|-------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.4301 | 304         | 17,5 |    |    |
| 1.4404 | 316L        | 23,1 |    |    |
| 1.4539 | 904L        | 34   |  |  |
| 1.4547 | 254<br>SMO* | 42,2 |  |  |

\*oznaka tvrtke Outokumpu

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu opisane su glavne vrste nehrđajućih čelika sa svojim osnovnim karakteristikama i korozijskim ponašanjem, a nakon toga objašnjeni su i osnovni korozijski procesi sa svojim karakteristikama i najčešćim uzrocima. Poseban naglasak rada je na korozijskim oštećenjima zavarenih spojeva od nehrđajućeg čelika, stoga su navedeni oblici korozije do kojih može doći u zavarenom spoju ili njegovoj blizini. Objašnjeno je do kakvih sve oštećenja može doći i zašto, te kako se ona mogu spriječiti ili barem umanjiti. Posebno su navedeni superaustenitni nehrđajući čelici. Ovo su visokolegirani čelici kojima se dodaje povišen udio kroma, nikla i molibdena, a zbog toga posjeduju odlična korozijska svojstva te su puno otporniji od ostalih vrsta nehrđajućih čelika. Najčešći korozijski problem do kojeg može doći kod ovih čelika je rupičasta (pitting) korozija, no ukoliko se ispravno odaberu za određenu primjenu, i ova pojava se može izbjeći.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivani su uzorci dvaju superaustenitnih čelika, EN 1.4539 (AISI 904L) i EN 1.4547 (254 SMO), te dvaju najčešće korištenih austenitnih čelika, EN 1.4301 (AISI 304) i EN 1.4404 (AISI 316L) na rupičastu koroziju prema normi ASTM G-48 metoda A. Uzorci su ispitivani u otopini željeznog klorida u trajanju od 72 h te je dio uzoraka ispitivan na temperaturi od 20 °C, a dio na 50 °C. Nakon korozijskog ispitivanja, uzorci su uspoređeni vizualnom kontrolom, a zatim i stereomikroskopskim ispitivanjem te su im određeni gubici mase. Usporedbom dobivenih rezultata može se zaključiti kako su superaustenitni čelici puno otporniji na koroziju, jer kod njih nije došlo do korozijskih oštećenja prilikom ispitivanja, za razliku od austenitnih čelika, kod kojih se korozija pojavila pri obje temperature ispitivanja. Također su kod superaustenitnih čelika ispitivani uzorci koji imaju zavareni spoj te uzorci osnovnog metala te se za čelik EN 1.4539 (AISI 904L) pokazalo kako je sa zavarenim spojem na višim temperaturama (50 °C) osjetljiviji na pojavu pitinga, dok je čelik EN 1.4547 (254 SMO) otporan i na nižim i višim temperaturama, i sa zavarom i bez njega. Ovi čelici skuplji su od običnih austenitnih nehrđajućih čelika, no za primjene s visokim zahtjevima za korozijsku otpornost su isplativiji, jer ukoliko se izabere odgovarajuća vrsta čelika te ispravno provedu postupci zavarivanja i obrade, ovi čelici mogu osigurati visoku korozijsku postojanost.

## LITERATURA

- [1] Dillon CP. Corrosion resistance of stainless steels. New York: Marcel Dekker Inc.; 1995.
- [2] Cronin K, Cocker R. Materials and Finishes for Plant and Equipment. Elsevier Ltd.; 2011.
- [3] Filetin T, Kovačiček F, Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2013.
- [4] Jessen CQ. Stainless Steel and Corrosion. Damstahl; 2011.
- [5] Kain V. Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels. Woodhead Publishing Limited; 2011.
- [6] Jessen CQ. Stainless steel – Handbook for the curious. Damstahl; 2018.
- [7] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php>; Pristupljeno: 10. listopada 2021.
- [8] Knyazeva M, Pohl M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. 2013., dostupno online: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13632-013-0066-8>
- [9] Grubić K, Juraga I, Šimunović V. Zavarivanje i korozijska postojanost visokolegiranih nehrđajućih čelika. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2003.
- [10] Skupina autora. Stainless Steels. Ohio: ASM International; 1994.
- [11] Opiela M. Thermomechanical treatment of Ti-Nb-V-B micro-alloyed steel forgings. Gliwice, Poljska: Silesian University of Technology; 2014., dostupno online: <https://businessdocbox.com/Metals/128461314-Thermomechanical-treatment-of-ti-nb-v-b-micro-alloyed-steel-forgings.html>
- [12] Cetin S, Kivak T. Optimization of the machining parameters for the turning of 15-5 PH stainless steels using the Taguchi method. ResearchGate; 2017.
- [13] Alar V, Šimunović V, Juraga I. Skripta iz kolegija Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2012.
- [14] <https://www.euractiv.com/section/climate-environment/news/erika-oil-slick-trial-sets-ecological-prejudice-precedent/>; Pristupljeno: 03. studenog 2021.
- [15] Alar V. Kemijska postojanost metala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.
- [16] Frank AM. Functionalization of Steels and other Metallic Materials with Hydrophobic Layers – Influence on Wetting and Corrosion Resistance. ResearchGate; 2017.

- [17] <http://chemblinks.blogspot.com/2014/04/corrosion-forms.html>; Pristupljeno: 11. studenog 2021.
- [18] <https://www.swagelok.com/en/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types#uniform>; Pristupljeno: 11. studenog 2021.
- [19] Nanani K. What's the Inside Scoop on Crevice Corrosion?. Corrosionpedia Inc.; 2018.
- [20] <https://feoinc.com/learning-center/understanding-preventing-galvanic-corrosion>; Pristupljeno: 11. studenog 2021.
- [21] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=103>; Pristupljeno: 11. studenog 2021.
- [22] Nicklin A. Sulzer comments on corrosion and erosion. Palladian Publications Ltd; 2017.
- [23] Gooch TG. Corrosion behavior of welded stainless steel. The welding journal; 1996.
- [24] ASM International. Basic understanding of weld corrosion; 2006.
- [25] Material Science & Engineering International Journal. Effect of weld metal chemistry on stress corrosion cracking susceptibility of austenitic AISI 316 2304 duplex stainless steels dissimilar weldment; dostupno online: <https://medcraveonline.com/MSEIJ/effect-of-weld-metal-chemistry-on-stress-corrosion-cracking-susceptibility-of-austenitic-aisi-316-2304-duplex-stainless-steels-dissimilar-weldment.html>
- [26] Du Toit M, van Rooyen GT. Heat-Affected Zone Sensitization and Stress Corrosion Cracking in 12 % Chromium Type 1.4003 Ferritic Stainless Steel; 2007.
- [27] Wensley A. Corrosion of Flash Tanks. 2001.
- [28] Van der Kolk F. Micro-organisms Destroyed Stainless Steel Installation. Maintworld magazine; 2015.; dostupno online: <https://www.maintworld.com/Applications/Micro-organisms-Destroyed-Stainless-Steel-Installation>
- [29] Powell C, Jordan D. Fabricating Stainless Steels for the Water Industry. Nickel Institute; 2005.
- [30] Brajković T, Juraga I, Šimunović V. Influence of surface treatment on corrosion resistance of Cr-Ni steel. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2013.
- [31] Jegdić BV, Bobić BM. Sprečavanje i uklanjanje termičkog oksida (heat tint). Srbija, Beograd: Univerzitet u Beogradu; 2014.
- [32] <https://cogatron.com/blog/heat-tint-removal/> , Pristupljeno: 20.11.2021.
- [33] Corrosion Handbook. Finska, Espoo: Outokumpu Oy; 2009.
- [34] Handbook of Stainless Steel. Finska, Espoo: Outokumpu Oy; 2013.
- [35] Avesta Sheffield. 904L [brošura]
- [36] Outokumpu. Ultra 254 SMO [brošura]; 2021.

[37] Lamb S. Stainless Steels & Nickel Alloys. Casti Publishing Inc.; 2002.