Babić, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:235:599024

Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: 2024-12-31

Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nikola Babić

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Dr. sc. Ivica Garašić, dipl. ing.

Student:

Nikola Babić

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ivici Garašiću na korisnim savjetima, pruženoj podršci i primjedbama tijekom izrade ovog rada. Svojim vodstvom i komentarima uvelike je unaprijedio kvalitetu ovog rada.

Hvala višoj asistentici dr. sc. Maji Jurica (Remenar) na velikoj pomoći, susretljivosti, strpljenju i vođenju kroz rad.

Zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za zavarivanje, Laboratorija za ispitivanje mehaničkih svojstava, Laboratorija za strojnu obradu, Laboratorija za zaštitu materijala i Laboratorija za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Za kraj, posebna zahvala mojoj obitelji te djevojci Katarini na ukazanoj podršci, odricanju i strpljenju koje su imali za mene tijekom studiranja. Od srca Vam hvala!

Nikola Babić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite



Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:

proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo

materijala i mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

NIKOLA BABIĆ

Mat. br.: 0035187198

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

A-TIG WELDING OF DUPLEX STEELS

A-TIG ZAVARIVANJE DUPLEX ČELIKA

Naslov rada na engleskom jeziku: Opis zadatka:

Na osnovu literature analizirati zavarljivost duplex čelika i izdvojiti glavna ograničenja koja se javljaju pri zavarivanju. Opisati odabir dodatnih materijala i zaštitnih plinova pri TIG zavarivanju duplex čelika. Objasniti problematiku intenzivne feritizacije u metalu zavara i mehanizme kojima je moguće povećati udio austenitne mikrostrukture. Opisati značajke aktivacijskog premaza kod TIG zavarivanja i obrazložiti način djelovanja. Dati pregled primjene A-TIG zavarivanja u proizvodnji.

U eksperimentalnom dijelu za odabrani duplex čelik odrediti sastav aktivacijskog premaza za provedbu A-TIG zavarivanja. Odabrati unose topline te uz primjenu odgovarajućih zaštitnih plinova načiniti uzorke za analizu geometrije zavarenog spoja. Posebno istražiti utjecaj topline i zaštitnog plina na udio ferita u metalu zavara. Na osnovi dobivenih rezultata zaključiti o mogućnosti primjene A-TIG zavarivanja duplex čelika.

Zadatak zadan: 29. rujna 2016.

Zadatak zadao:

age

Doc dr.sc. Ivica Garašić

Rok predaje rada: 1. prosinca 2016. Predviđeni datum obrane: 7., 8. i 9. prosinca 2016. Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjó Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS KRATICA	.VII
POPIS OZNAKA	IX
SAŽETAK	X
SUMMARY	XI
1. UVOD	1
2. NEHRÐAJUĆI AUSTENITNO-FERITNI (DUPLEX) ČELICI	2
2.1. Općenito o nehrđajućim čelicima	2
2.1.1. Podjela nehrđajućih čelika	3
2.1.1.1. Feritni nehrđajući čelici	4
2.1.1.2. Martenziun nehrdajući čelici	
2.1.1.4. Precipitacijski očvrstljivi nehrđajući čelici	8
2.1.1.5. Austenitno-feritni (duplex) nehrđajući čelici	9
2.2. Kemijski sastav austenitno-feritnih (duplex) čelika	10
2.3. Mehanička svojstva i primjena austenitno-feritnih (duplex) čelika	12
2.4. Zavarljivost austenitno-feritnih (duplex) čelika	16
2.4.1. Ograničenja prilikom zavarivanja duplex čelika	19
2.5. Korozijska postojanost austenitno-feritnih (duplex) čelika	26
3. TIG POSTUPAK ZAVARIVANJA	31
3.1. Osnove i razvoj TIG zavarivanja	31
3.2. Princip rada TIG zavarivanja	34
3.3. Oprema za TIG zavarivanje	37
3.3.1. Izvor struje	38
3.3.2. Pištolj za zavarivanje i sapnica	40
3.3.4 Rashladni sustav i sustav za dovod zaštitnog plina	42
3.4. Parametri kod TIG zavarivanja	44
3.4.1. Vrsta i jakost struje zavarivanja	44
3.4.2. Brzina zavarivanja	46
3.4.3. Protok i vrsta zaštitnog plina	47
3.4.4. Dodatni materijal	49
2.5.1 Dedetni meteriiel	49
3.5.1. Dodatni materijai	52
3.5.3. Parametri zavarivanja i tehnika	54

4. TIC	6 ZA	VARIVANJE UZ POMOĆ AKTIVACIJSKOG PREMAZA (A-TIG)	56
4.1.	Uv	bc	56
4.2.	Svo	vjstva i sastav aktivnog talila	57
4.3.	Pri	ncip rada A-TIG postupka zavarivanja	57
4.4.	Me	hanizmi utjecaja aktivnog talila na zavareni spoj	59
4.5.	Pri	njena A-TIG zavarivanja u proizvodnji	62
4.6.	Pri	njena A-TIG postupka za zavarivanje duplex nehrđajućih čelika	64
5. EK	SPEI	RIMENTALNI RAD	69
5.1.	Opi	s i ciljevi eksperimenta	69
5.2.	Osr	novni materijal	70
5.3.	Prij	prema aktivacijskog premaza	70
5.4.	Op	rema za zavarivanje	71
5.4	l.1.	Izvor struje za zavarivanje	72
5.4	1.2.	Oprema za automatiziranje postupka zavarivanja	74
5.4	1.3.	Zaštitni plin	
5.4 5.5	+.4. Dro	Netaljiva voliramova elektroda	
5.5.	Dro		75
5.0. 5.7	Dro	vedone ispitivenie	0 /
5.7.	7 1	Vizualna kontrola	
5.7	7.2.	Analiza geometrijskih značajki	
5.7	7.3.	Kvalitativna i kvantitativna analiza mikrostrukture metala navara	
5.7	7.4.	Određivanje kemijskog sastava metala navara energijski disperzivnom	
5 7	75	spektrometrijom (EDS)	
5.7	7.6.	Statičko-vlačno ispitivanje	
6 AN	ALĽ	ZA REZULTATA ISPITIVANIA	91
6.1.	Rez	zultati vizualne kontrole navarenih uzoraka	
6.2.	Rez	zultati vizualne kontrole zavarenih uzoraka	
6.3.	Rez	zultati analize geometriiskih značaiki navarenih uzoraka	
6.4.	Rez	zultati analize geometrijskih značajki zavarenih uzoraka	
6.5.	Rez	ultati kvalitativne analize mikrostrukture navarenih uzoraka	100
6.6.	Rez	zultati kvalitativne analize mikrostrukture zavarenih uzoraka	104
6.7.	Rez	zultati određivanja kemijskog sastava navarenih uzoraka energijski disperz	ivnom
	spe	ktrometrijom (EDS)	106
6.8.	Rez	zultati korozijskih ispitivanja navarenih uzoraka prema ASTM G48-03	107
6.9.	Rez	zultati statičko-vlačnog ispitivanja zavarenih uzoraka	109
7. ZA	КLЛ	UČAK	112
LITER	ATU	RA	114

POPIS SLIKA

Slika 1.	Svjetska proizvodnja nehrđajućeg čelika od 1970. do 2010. godine [1]2
Slika 2.	Mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [2]3
Slika 3.	Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [1]
Slika 4.	Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [1]
Slika 5.	Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [4]
Slika 6.	Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika [1]
Slika 7.	Mikrostruktura čelika ovisna o udjelu nikla [7]
Slika 8.	Utjecaj hladne deformacije na mehanička svojstva duplex čelika 2205 [7] 13
Slika 9.	Usporedba granica razvlačenja nekoliko duplex čelika i čelika AISI 316L u
	ovisnosti o temperaturi [7]
Slika 10.	Postrojenje kontinuiranog fermentatora sulfata i impregnacijskog tornja u mlinu
	Södra Cell Mönsterås u Švedskoj [7]15
Slika 11.	Cala Galdana most na Minorci u Španiolskoj [7]
Slika 12	Schaeffler-ov strukturni dijagram [9]
Slika 13	Makrostruktura zavarenog spoja 2205 duplex čelika s uvećanjem 18.1 [10]
Slika 14	Raspodiela tonlinskih zona u području zavara 2205 duplex čelika u
Siiku I I.	pseudobinarnom Fe-Cr-Ni faznom dijagramu (za 70 % Fe) [10]
Slika 15	Shematski prikaz tiničnih precipitacija u duplev čelicima [8]
Slika 16	Shematski prikaz sadržaja kroma preko karbida $M_{22}C_{c}$ na feritno-austenitnoj
Slika 10.	granici [6]
Slika 17	Model nastanka i rasta sigma-faze (lijevo) i sigma-faza no granicama zrna u
Slika 17.	mikrostrukturi 2205 dunley čelika (desno) [6]
Slika 18	TTT dijagram nastanka štatnih faza za 2205 duplav čalik [8]
Slika 10.	Shematski prikaz difuzija Cr. Moji Ni pri formiranju sigma faza i Chi faza [8]. 24
Slika 19.	Unperedba CDT i CCT nabrđajućih čelika prema ASTM G 48 [7]
Slika 20.	Usporedoa CFTTCCT heindajueni cenka prema ASTW 0 46 [7]
Slika 21 .	Otramast na paratany kanajiy ayatanitraa žalika AISI 216 i nalvih dunlay
SIIKa 22.	Otpornost na napetosnu koroziju austenitnog celika AISI 3161 nekin duplex
Slike 22	$\frac{1}{21}$
Slika 23 .	Shemeteli prikoz TIC postupko zovorivonio [24]
Slika 24.	Snemalski prikaz TIG posłupka zavarivanja [24]
Slika 25.	Polozaj elektrode i dodatnog materijala u odnosu na radni komad [1/]
Slika 26.	Dijelovi uredaja za HG zavarivanje [25]
Slika 27.	Strmo padajuca karakteristika izvora struje za TIG zavarivanje [26]
Slika 28.	Osnovne karakteristike različitih pravokutnih impusnih oblika [18]
Slika 29.	Presjek pištolja za TIG zavarivanje s sustavom hlađenja s rashladnom tekućinom
	[27]
Slika 30.	Ovisnost protoka plina o obliku sapnice [18]41
Slika 31.	Zaobljeni i zašiljeni vrh volframove elektrode [27]
Slika 32.	Smjer gibanja nosilaca naboja i intenzivnost zagrijavanja ovisno o vrsti i
	polaritetu struje [17]
Slika 33.	Gibanje elektrona i iona kod električnog luka istosmjerne struje zavarivanja uz
	elektrodu na minus polu [24]45
Slika 34.	Posljedica ekstrema različitih parametara na geometrijske karakteristike navara
	[27]
Slika 35.	Ovisnost duljine električnog luka o vrsti zaštitnog plina kod TIG zavarivanja [21]

Slika 36.	Povezanost udjela dušika u zaštitnom plinu i metalu zavara za duplex i super duplex čelike [30]	53
Slika 37.	Utjecaj udjela helija u zaštitnom plinu na brzinu zavarivanja i napon električnog	g 54
Slika 38.	Shematski prikaz priprave aktivnog talila, miješanja te nanošenja premaza na	57
G1'1 O O	plocu koja se zavaruje [35]	58
Slika 39.	Shema postupka A-TIG zavarivanja i FBTIG zavarivanja [36]	59
Slika 40.	Shematski prikaz Marangonijevog efekta strujanja fluida u zavaru [38]	60
Slika 41.	Mehanizam kontrakcije električnog luka [32]	61
Slika 42.	Orbitalno A-TIG zavarivanje cijevi [39]	63
Slika 43.	Utjecaj aktivacijskog premaza na izgled površine lica zavara [41]	65
Slika 44.	Geometrijske karakteristike zavara kod A-TIG (lijevo) i TIG (desno) postupka zavarivanja [36]	65
Slika 45.	Dubina penetracije ovisno o korištenom aktivacijskom premazu kod dupleks 22 čelika [42]	205 66
Slika 46.	Utjecaj aktivacijskog premaza na deformaciju uzorka (radnog komada) [41]	67
Slika 47.	Utjecaj aktivnog talila na udio ferita i austenita u dupleks 2205 čelika [41]	68
Slika 48.	Utjecaj aktivnog talila na mehanička svojstva dupleks 2205 čelika [41]	68
Slika 49.	Praškaste aktivacijske komponente korištene u ovom istraživanju	71
Slika 50.	Radno mjesto u Laboratoriju za zavarivanje	72
Slika 51.	Uređaj za TIG zavarivanje Fronius tipa MagicWave 2200 Job G/F	73
Slika 52.	Uređaj za automatiziranje procesa zavarivanja "BUGO Systems"	74
Slika 53.	Mjerenje temperature ploče nakon navarivanja	76
Slika 54.	Shematski prikaz pripreme "I" spoja	78
Slika 55.	Radni prostor prilikom pripreme zavarivanja uzorka	79
Slika 56.	Provjera i namještanje udaljenosti elektrode od radnog komada	81
Slika 57.	Postupak rezanja uzoraka na plazma rezačici	82
Slika 58.	Postupak rezanja uzoraka na tračnoj pili	83
Slika 59.	Radno mjesto s mikroskopom Leica MZ6	83
Slika 60.	Princip rada SEM-a [24]	85
Slika 61.	Tescan Vega TS5136 – pretražni elektronski mikroskop (SEM)	86
Slika 62.	Primjer izrezanog uzorka za korozijsko ispitivanje	86
Slika 63.	Uzorci pripremljeni za ispitivanje prema ASTM G48-03	87
Slika 64.	Uzorci uronjeni u agresivnu otopinu nakon 48 h ispitivanja	88
Slika 65.	Kidalica EU 40 mod	89
Slika 66.	Dimenzije epruvete za statičko-vlačni pokus	89
Slika 67.	Usporedba geometrijskih značajki navara makrouzoraka	98
Slika 68.	Makrouzorak Z1 izveden A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom 100 %	Ar 99
Slika 69.	Makrouzorak Z2 izveden A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom mješavi 2 5 % Na i 97 5 % Ar	ine
Slika 70	Mikrostruktura različitih područia zavara 71	04
Slika 70.	Mikrostruktura različitih područja zavara 72	05
Slika 72	Izgled navarenih uzoraka (1A 2A 3A 4A) nakon 48-satnog izlagania agresiyn	oi
511Ku 72.	otopini	07
Slika 73.	Izgled navarenih uzoraka (1B, 2B, 3B, 4B) nakon 48-satnog izlaganja agresivno)j
01:1. 74	otopini	108
511ка /4.	izgied straznje strane uzoraka 4А 1 4В nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini 1	09
Slika 75.	Izgled epruveta nakon statičko-vlačnog ispitivanja 1	10

Slika 76.	Dijagram sila-produljenje epruvete iz uzorka Z1	111
Slika 77.	Dijagram sila-produljenje epruvete iz uzorka Z2	111

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Oznake i kemijski sastav duplex nehrđajućih čelika [6]12	2
Tablica 2.	Mehanička svojstva nehrđajućih duplex čelika [6]12	2
Tablica 3.	Tehnike izvođenja TIG zavarivanja [21]	б
Tablica 4.	Označavanje volframovih elektroda [21]42	2
Tablica 5.	Usporedba karakteristika zavarivanja pri primjeni različitih zaštitnih plinova [21]	
		9
Tablica 6.	Primjeri pripreme spoja za zavarivanje duplex čelika TIG postupkom [7]5	1
Tablica 7.	Mehanička svojstva osnovnog materijala 1.446270	0
Tablica 8.	Kemijski sastav iskazan u masenim udjelima i PREN osnovnog materijala 70	0
Tablica 9.	Tehničke karakteristike uređaja za zavarivanje MagicWave 2200 Job G/F [43]. 72	3
Tablica 10.	Primjenjeni promjenjivi parametri prilikom navarivanja uzoraka	7
Tablica 11.	Primjenjeni parametri prilikom zavarivanja uzoraka	0
Tablica 12	Dimenzije uzoraka ispitivanih statičko-vlačnim pokusom90	0
Tablica 13.	Izgled lica i stražnje strane navarenih uzoraka sa zaštitnim plinom 100 % Ar 9	1
Tablica 14.	Izgled lica i stražnje strane navarenih uzoraka sa zaštitnom mješavinom plinova	
	97,5 % Ar + 2,5 % N ₂	3
Tablica 15.	Izgled lica i korijena zavarenih uzoraka Z1 i Z29	5
Tablica 16.	Mikrostruktura osnovnog materijala i metala taline navarenih uzoraka 10	1
Tablica 17.	Kemijski sastav navarenih uzoraka određen pomoću EDS-a 100	б
Tablica 18.	Mehanička svojstva dobivena statičko-vlačnim ispitivanjem 110	0

POPIS KRATICA

Kratica	Opis
A	Austenit
AC	Alternating Current
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	Association for Testing Materials
A-TIG	Activated Tungsten Inert Gas
BCC	Body Centered Cubic
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
ССТ	Critical Crevice Temperature
СРТ	Critical Pitting Temperature
DC	Direct Current
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDS	Energijski disperzivna spektrometrija
ELA	Extra Low Additions
EPP	Elektrolučno zavarivanje pod praškom
EWI	Edison Welding Institute
F	Ferit
FBTIG	Flux-Bonded Tungsten Inert Gas
FCAW	Flux Cored Arc Welding
FCC	Face Centered Cubic
FCGTAW	Flux Coated Gas Tungsten Arc Welding
GMAW	Gas Metal Arc Welding
GTAW	Gas Tungsten Arc Welding
HRN	HRvatska Norma
ISO	International Organization for Standardization

K-TIG	Keyhole Tungsten Inert Gas
LW	Laser Welding
MAG	Metal Active Gas
MIG	Metal Inert Gas
MMA	Manual Metal Arc
ОМ	Osnovni materijal
PAW	Plasma Arc Welding
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
PVC	Polyvinyl Chloride
PWI	Paton Welding Institute
REL	Ručno elektrolučno zavarivanje
SAW	Submerged Arc Welding
SCC	Stress Corrosion
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
TEM	Transmisijski elektronski mikroskop
TIG	Tungsten Inert Gas
TKPN	Toplinski koeficijent površinske napetosti
TTT	Temperature-Time-Transformation
WIG	Wolfram Inert Gas
WPS	Welding Procedure Specification
ZUT	Zona utjecaja topline

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	%	Istezljivost
HB	-	Tvrdoća prema Brinellu
HV0,02	-	Tvrdoća prema Vickersu
Ι	А	Jakost struje zavarivanja
<i>I</i> _d	А	Osnovna struja
Iz	А	Impulsna struja
KV	J	Udarni rad loma
L_0	mm	Početna duljina
Q	kJ/mm	Unesena toplina
Re	N/mm ²	Granica razvlačenja
<i>R</i> _m	N/mm ²	Vlačna čvrstoća
<i>R</i> _{p0,2}	N/mm ²	Konvencionalna granica razvlačenja
S_0	mm^2	Površina poprečnog presjeka
t _d	S	Trajanje osnovne struje
$T_{\rm t}$	°C	Temperatura tališta
tz	S	Trajanje impulsne struje
U	V	Napon
Vz	cm/min	Brzina zavarivanja

SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi utjecaj aktivacijskog premaza i zaštitnog plina na mehanička i korozijska svojstva te kemijski sastav duplex nehrđajućeg čelika. Za zavarivanje je odabran TIG postupak zavarivanja bez dodatnog materijala. U teorijskom dijelu rada su analizirani austenitno-feritni (duplex) nehrđajući čelici. Opisan je TIG postupak zavarivanja i razjašnjeni su problemi koji se javljaju prilikom TIG zavarivanja duplex čelika. Objašnjen je A-TIG postupak te je istražena mogućnost zavarivanja duplex čelika pomoću A-TIG postupka kako bi se povećala produktivnost i ekonomičnost zavarenih konstrukcija načinjenih od duplex čelika.

U prvom dijelu eksperimentalnog istraživanja određen je sastav aktivacijskog premaza te izvedeno navarivanje mehaniziranim A-TIG postupkom. Utvrdio se utjecaj različitog unosa topline i vrste zaštitnog plina na mehanička i korozijska svojstva duplex čelika. U drugom dijelu istraživanja je provedeno zavarivanje dvaju uzorka s parametrima određenim na temelju prethodnih rezultata ispitivanja navarenih uzoraka. Na zavarenim uzorcima su provedena ispitivanja te se na osnovu rezultata ispitivanja zaključilo o mogućnosti primjene A-TIG postupka zavarivanja za duplex čelike.

Ključne riječi: A-TIG zavarivanje, duplex čelik, aktivacijski premaz, svojstva zavarenog spoja

SUMMARY

The aim of this master's thesis was to determine the influence of activation flux and shielding gas on mechanical properties, corrosion properties and the chemical composition of duplex stainless steel. TIG without filler material was selected for welding process. In the theoretical part, duplex stainless steels were analyzed. TIG welding process was described and the problems with the TIG welding of duplex steel were clarified. A-TIG process was explained and the possibility of welding duplex steel using A-TIG process to maximize productivity and the cost-effectiveness of welded structures made of duplex steel was investigated.

In the first part of experimental research the composition of activating flux was determined and mechanized A-TIG Bead-on-Plate welding was performed. The impact of different heat input values and types of shielding gases on the mechanical and corrosion properties of duplex steel was determined. In the second part of the research the welding of two samples was carried out with process parameters based on previous test results of Bead-on-Plate welded samples. From the results of tests that were performed on welded samples, the possibility of applying A-TIG welding process for duplex steel was determined.

Key words: A-TIG welding, duplex steel, activation flux, weld properties

1. UVOD

Nehrđajući ili korozijski postojani čelici su neupitno najčešće korišteni konstrukcijski materijal u industriji. Ovi čelici nalaze svoju širu primjenu u raznim industrijskim područjima, medicini, arhitekturi, a jedno od značajnijih područja njihove primjene jest i izrada različitih zavarenih konstrukcija. Nehrđajući čelik zbog svog kemijskog sastava ima povećanu otpornost na koroziju, što mu je glavna karakteristika i po čemu je uostalom i dobio ime. Kod takvih materijala potrebno je voditi računa o tome kako imaju slabu otpornost na koroziju u okruženjima, odnosno okolišima sa slabom ili nikakvom cirkulacijom kisika. S ciljem povećanja otpornosti na visoku temperaturu i kiseline, 1930. godine je razvijena nova vrsta nehrđajućeg čelika nazvana duplex čelikom.

Duplex čelici pripadaju skupini nehrđajućih čelika zajedno s austenitnim, feritnim, martenzitnim i precipitacijski očvrsnutim čelicima. Duplex čelici su dobili ime po svojoj bifaznoj mikrostrukturi koja se sastoji od ferita (BCC) i austenita (FCC) u podjednakim volumnim udjelima. Danas se duplex čelici primjenjuju na mnogim mjestima zbog svojih superiornih korozijskih svojstava uz dobra mehanička svojstva.

TIG (eng. *Tungsten Inert Gas*) postupak se koristi za zavarivanje materijala malih debljina kada se želi postići zavareni spoj visoke kvalitete. TIG postupak zavarivanja je najčešći postupak za zavarivanje duplex čelika u industriji. Osim postupka zavarivanja važni faktori koji utječu na održavanje jednakog volumnog udjela austenita i ferita u mikrostrukturi duplex čelika su dodatni materijal, zaštitni plin i unos topline. Nedostatak TIG postupka zavarivanja je mala penetracija te stoga i mala produktivnost. Kako bi se povećala produktivnost TIG postupka počeli su se primjenjivati aktivacijski premazi, a postupak se zove A-TIG postupak zavarivanja.

A-TIG postupak zavarivanja je razvijen ponajviše kako bi se povećala dubina penetracije i reducirala širina zone taljenja zavarenog spoja. Vrlo je važno istražiti mogućnosti zavarivanja duplex čelika pomoću A-TIG postupka kako bi se povećala produktivnost i ekonomičnost zavarenih konstrukcija načinjenih od duplex nehrđajućih čelika.

2. NEHRÐAJUĆI AUSTENITNO-FERITNI (DUPLEX) ČELICI

2.1. Općenito o nehrđajućim čelicima

Nehrđajući čelik (eng. *stainless steel*) je naziv koji se koristi još od najranijih faza razvoja ovih čelika tj. početka 20. stoljeća. Obilježava ih minimalni udio kroma od 10,5 % kao i dodatak ostalih legirajućih elemenata poput nikla, molibdena, titana, dušika, kojima se modificira njihova struktura, postižu svojstva veće korozijske postojanosti, poboljšava obradivost, čvrstoća ili pak žilavost na sniženim (kriogenim) temperaturama.

Primjena nehrđajućih čelika je manja od primjene nelegiranog ugljičnog čelika, ali je proizvodnja nehrđajućeg čelika u konstantnom porastu. Slika 1 prikazuje ukupnu svjetsku proizvodnju nehrđajućih čelika u tonama u razdoblju od 1970. godine do 2010. godine. Nehrđajući čelik se primjenjuje za opremu u naftnoj, procesnoj kemijskoj i prehrambenoj industriji te za potrošačke proizvode. Najviše primjenjivan nehrđajući čelik je austenitni čelik Cr-Ni (18-8) prema standardu AISI oznake 304/304L koji zauzima više od 50 % primjene nehrđajućih čelika [1].



Slika 1. Svjetska proizvodnja nehrđajućeg čelika od 1970. do 2010. godine [1]

Nehrđajući čelici su definirani nacionalnim standardima (HRN, DIN, AISI), a vjerojatno zbog utjecaja brodogradnje u našem se okruženju ustalila upotreba oznaka za nehrđajuće čelike prema američkom standardu AISI (eng. *American Iron and Steel Institute*).

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama tj. medijima koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1 do 5 nanometara i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prianja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja – čak i kada se, npr. u postupcima mehaničke strojne obrade, ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti [2]. Slika 2 prikazuje mehanizam trenutnog samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini nehrđajućeg čelika.



Slika 2. Mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [2]

Korozijska otpornost i mehanička svojstva najviše ovise o vrsti i udjelu legirnih elemenata odnosno strukturi čelika koja se postigne legiranjem i toplinskom obadom.

2.1.1. Podjela nehrđajućih čelika

U osnovi, danas, poznate su četiri osnovne grupe (vrste) nehrđajućih čelika, pri čemu je podjela izvršena na osnovi njihovih mikrostruktrunih obilježja. Tako postoje feritni, martenzitni, austenitni i duplex (austenitno-feritni) nehrđajući čelici. Dodatno, navedena podjela može se proširiti ako se uzme u obzir i mogućnost očvršćavanja, pa tako postoji i peta skupina nehrđajućih čelika - tzv. precipitacijski očvrstivi čelici [2].

2.1.1.1. Feritni nehrđajući čelici

Legure iz ove skupine sadrže uobičajeno 11-17 % Cr, uz dodatak nekih drugih legirnih elemenata (npr. Mo, Si, Al, Ti ili Nb). Sumpor i selen mogu se dodati kako bi se poboljšala strojna obradivost, a udio austenitotvoraca tj. gamagenih elemenata (C, N i Ni) je vrlo mali. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetični i ne mogu očvrsnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju faznu pretvorbu. Takav ferit se naziva δ -ferit i ima prostorno centriranu kubičnu rešetku. Slika 3 prikazuje mikrostrukturu feritnog nehrđajućeg čelika gdje su ujednačene veličine zrna s malim uključcima Ti(CN).



Slika 3. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [1]

Svojstva feritnih nehrđajućih čelika [3]:

- relativno mekani,
- magnetični,
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 °C,
- skloni pojavi "krhkosti 475" pri duljoj izloženosti temperaturi 350 520 °C,
- skloni stvaranju krhke sigma faze (520 850 °C),
- slaba deformabilnost,
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih),
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO₃)
- loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda),
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama,
- dodatkom molibdena povećava im se otpornost na rupičastu koroziju,
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika,
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

Njihove granice razvlačenja kreću se od 275 do 350 N/mm², vlačna čvrstoća 415-585 N/mm², a duktilnost 20-35 %. Slaba čvrstoća i osjetljivost na senzibilizaciju ograničavaju njihovu obradljivost i upotrebu. Čvrstoća na povišenim temperaturama slabija je nego kod austenitnih čelika. Prednost ove skupine čelika je otpornost na koroziju i oksidaciju uz relativno nisku cijenu, pa se tako koriste npr. u uvjetima izloženosti dušičnoj kiselini, u obradi voda, preradi hrane i arhitekturi. Ugrađuju se u postrojenja u kojima je otvorena opasnost od pojave napetosne korozije, gdje ne mogu zadovoljiti austenitni čelici [2].

Znatna poboljšanja svojstava postižu se porastom čistoće feritnih čelika, tj. dobivanjem vrlo niskih udjela nečistoća i primjesa pomoću suvremenih metoda rafinacije. Zbog niskih udjela "dodataka" takvi čelici se nazivaju ELA čelici (eng. *Extra Low Additions*) ili superferitni čelici. Imaju nešto bolju zavarljivost, žilavost pri niskim temperaturama, poboljšanu korozijsku postojanost, povišeni udio kroma i vrlo niski udjel dušika i ugljika [3].

2.1.1.2. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici su najmanja skupina nehrđajućih čelika. Kako bi se kaljenjem mogla povećati čvrstoća i tvrdoća imaju veći udio ugljika u odnosu na ostale vrste nehrđajućih čelika. Martenzitni nehrđajući čelici sadrže 11-13 % Cr te do 1,2 % ugljika, feromagnetični su i mogu očvrsnuti postupcima toplinske obrade. Male količine nikla dodaju se za poboljšanje korozijske otpornosti, a sumpor i selen za obradivost [1][2].

Slika 4 prikazuje mikrostrukturu martenzitnog nehrđajućeg čelika nastalu kaljenjem iz austenita. Na slici se mogu uočiti i sitni tamniji karbidi.



Slika 4. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [1]

Svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika [3]:

- osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima,
- imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura,
- u odnosu na feritne i austenitne nehrđajuće čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje,
- mogu se kaliti, jer imaju transformaciju $\gamma \leftrightarrow \alpha$,
- imaju poboljšanu granicu razvlačenja i otpor puzanju pri povišenim temperaturama,
- obično se koriste u poboljšanom stanju.

Da bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva (kao npr. čelik X20Cr13) potrebno je povisiti sadržaj kroma na 17-18 %. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno dovodi do proširenja područja delta ferita. To se može izbjeći [4]:

- povišenjem sadržaja ugljika (nepovoljno se utječe na korozijsku postojanost);
- dodatkom određene količine nikla (1,5-2 %) koji sužava područje delta ferita.

Ukoliko se sadržaj ugljika smanji (< 0,10 %) tada nastaju tzv. mekomartenzitni nehrđajući čelici koji spadaju u visokočvrste čelike (granica razvlačenja do 1000 N/mm²). Sniženje mehaničkih svojstava (čvrstoća, granica razvlačenja) u tom slučaju nadomješta se legiranjem s kromom (13-18 %), niklom (1-6 %) i molibdenom (< 3 %) [4].

2.1.1.3. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući su najveća i najčešće korištena skupina nehrđajućih čelika. Austenitni čelici imaju dobru korozijsku postojanost, dobru obradljivost, izvrsnu zavarljivosti, mehanička svojstva te estetske karakteristike. Upotrebljavaju se u svim granama industrije, građevinarstvu, za izradu različitih upotrebnih i ukrasnih predmeta. Osnovni austenitni nehrđajući čelik je UNS S30400 (AISI 304) ili 18-8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18 % kroma i 8,5 % nikla, uključujući manje količine ugljika, dušika, mangana i silicija. Od osnovnog 18-8 austenitnog čelika razvijeno je desetak novih legura, a bazira se na dodavanju npr. molibdena i dušika radi bolje otpornosti na koroziju.

Slika 5 prikazuje mikrostrukturu austenitnog čelika s malim udjelima δ -ferita. Minimalan sadržaj delta ferita u austenitnim nehrđajućim čelicima je nužan radi osiguravanja otpornosti prema pojavi toplih pukotina. Pritom, gornja dopuštena granica delta ferita iznosi ~10 %, jer

bi kod višeg udjela delta ferita znatno porasla sklonost nastanku sekundarnih faza (npr. σ -faza) pri povišenim temperaturama [4].



Slika 5. Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [4]

Svojstva austenitnih nehrđajućih čelika [3][4]:

- nemagnetični su,
- nema mogućnosti usitnjavanja zrna,
- veće su napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika,
- odlična plastičnost, nisko naprezanje tečenja (185 225 N/mm²),
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad 600 °C,
- visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost,
- visok odnos čvrstoća/masa,
- dobra svojstva pri niskim temperaturama,
- postojana austenitna struktura od "solidus" temperature do ispod sobne temperature,
- kubično plošno centrirana kristalna rešetka (FCC) koja osigurava visoku deformabilnost,
- nisu skloni povećanju kristalnog zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja,
- visoka otpornost na rupičastu koroziju, napetosnu i interkristalnu, ali ta otpornost se može smanjiti u ZUT-u zbog visokih temperatura,

- dodavanjem Cr više od 18 % općenito se povećava otpornost prema koroziji,
- titan i niobij niski sadržaj ugljika (do 0,03 %) što sprječava interkristalnu koroziju,
- kod austenitnih čelika koeficijent toplinskog rastezanja je za oko 50 % veći s obzirom na ostale čelike, što utječe na pojavu deformacija i zaostalih napetosti tijekom i nakon zavarivanja,
- koeficijent toplinske vodljivosti je za oko 60 % manji što rezultira slabijim odvođenjem topline u području zavarivanja,
- za povećanje otpornosti prema napetosnoj i rupičastoj koroziji u leguru se dodaje molibden, dok nikal još dodatno povećava otpornost prema napetosnoj koroziji,
- specifični električni otpor je također povećan, a utječe na određene tehnološke zahtjeve kao što su jakost struje zavarivanja, slobodni kraj žice i ostalo.

Njihovu upotrebu donekle otežava mogućnost pojave senzibilizacije prilikom postupka zavarivanja što može imati za posljedicu pojavu interkristalne korozije, fenomena koji se na zavarenim konstrukcijama javljao često u početnom razdoblju korištenja ovih materijala i ograničavao njegovu širu primjenu. Senzibilizacija se može izbjeći odabirom stabiliziranih čelika niskog sadržaja ugljika. Jednako tako, ovi materijali nerijetko su podložni i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima (rupičasta, napetosna, korozija u procjepu), te odabir pojedine vrste – tj. kvalitete austenitnog nehrđajućeg čelika treba pažljivo izvršiti [2].

2.1.1.4. Precipitacijski očvrstljivi nehrđajući čelici

Precipitacijski očvrstljivi (eng. *precipitation hardening* PH) nehrđajući čelici su posebna vrsta nehrđajućih čelika čija se vlačna čvrstoća (od 850 N/mm² do 1700 N/mm²) i velika granica razvlačenja (od 520 N/mm² do 1500 N/mm²) postižu precipitacijskim očvrsnućem martenzitne ili austenitne matrice. Ovi čelici se primjenjuju u naftnoj, nuklearnoj i zrakoplovnoj industriji gdje je zahtjevana kombinacija visoke čvrstoće i dobre korozijske otpornosti uz općenito malu ali dovoljnu tvrdoću. Precipitacijsko očvršćivanje je postignuto legiranjem s bakrom, molibdenom, aluminijem i titanom. Ovi elementi pri kontroliranoj toplinskoj obradi stvaraju različite spojeve (karbide, nitride, intermetalne spojeve), koji se u obliku sitnih čestica, precipitata, izlučuju u martenzitu ili austenitu.

Precipitacijsko očvrstljivi nehrđajući čelici su podijeljeni u tri grupe: martenzitni, poluaustenitni i austenitni. Martenzitni (kao što je tip 630) i poluaustenitni (kao što je tip 631) mogu osigurati veću čvrstoću od austenitnih (kao što je tip 660) [3][5].

2.1.1.5. Austenitno-feritni (duplex) nehrđajući čelici

Duplex nehrđajući čelici dobili su ime po svojoj mikrostrukturi koja se sastoji od ferita i austenita u podjednakim volumnim udjelima. Poznati su još od 1930. godine kada su razvijeni u Švedskom gradu Avesta, ali zbog problema sa zavarivanjem, korozijskom postojanošću i krhkošću, nisu bili u široj primjeni do 80-ih godina prošlog stoljeća. Kad su navedeni problemi riješeni, uglavnom dodavanjem dušika, počinje nagli razvoj i primjena duplex čelika. Danas se duplex čelici primjenjuju na mnogim mjestima zbog svojih superiornih korozijskih i vrlo dobrih mehaničkih svojstva. Duplex čelici kombiniraju prednosti feritne i prednosti austenitne mikrostrukture. Zbog visokog udjela ferita oni su feromagnetični, imaju višu toplinsku vodljivost i nižu toplinsku rastezljivost od austenitnih čelika. Na mjestima gdje se traži visoka otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju, bolji su izbor od austenitnih čelika [6].

Slika 6 prikazuje lamelarnu mikrostrukturu duplex čelika koja se sastoji od približno 50 % austenita (svijetlija zrna) i ferita (tamnija zrna).



Slika 6. Mikrostruktura duplex nehrđajućeg čelika [1]

Svojstva austenitno-feritnih (duplex) nehrđajućih čelika [3]:

- povećana otpornost prema napetosnoj koroziji (poseban nedostatak austenitnih čelika) i utjecaju klorida,
- postojanost prema interkristalnoj koroziji je viša što je viši sadržaj ferita,
- bolja otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike,
- čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika,

- teže se stvaraju karbidi $Cr_{23}C_6$ (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu),
- intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu,
- primjena na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 350 °C zbog pojave "krhkosti 475" koja se javlja u duplex čelicima u feritnoj fazi (po istom principu kao i kod feritnih čelika).

Duplex čelici imaju puno višu granicu razvlačenja u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike. Tvrdoća im je također viša, a shodno tome i otpornost na abrazijsko trošenje. Većina novijih duplex čelika ima dobru žilavost i duktilnost. Zbog velikog udjela feritne faze, pri sniženju temperature naglo prelaze iz žilavog u krhko područje, slično kao feritni nehrđajući čelici. Donja temperatura primjene je ograničena na – 40 °C. Gornja temperatura primjene duplex čelika je oko 315 °C, zbog brojnih mikrostrukturnih precipitata koji se mogu izlučiti na relativno visokoj temperaturi, a koji loše utječu na korozijsku postojanost i mehanička svojstva [6].

Proces proizvodnje duplex čelika je vrlo sličan procesu proizvodnje austenitnog nehrđajućeg čelika, ali postoje i vrlo važne razlike. Visoki udio legirajućih elemenata i visoka čvrstoća duplex nehrđajućeg čelika zahtijevaju određene promjene u procesu proizvodnje. Visoki maseni udjeli legirnih elemenata, a osobito vrlo zahtijevan termomehanički postupak skrućivanja, čine duplex čelike puno skupljima od većine austenitnih nehrđajućih čelika [7].

2.2. Kemijski sastav austenitno-feritnih (duplex) čelika

Osnovni elementi u duplex čelicima su krom i nikal, a vrlo važnu ulogu u formiranju mikrostrukture imaju još i dušik, molibden, bakar, mangan, silicij i volfram. Međusobni utjecaj legirnih elemenata je vrlo složen pa se, zbog postizanja izbalansiranog odnosa ferita i austenita mora paziti na količinu svakog elementa [8].

Svi današnji, moderni duplex čelici mogu se podjeliti u pet skupina [8]:

- Fe-23Cr-4Ni-0,1N ili duplex čelici bez Mo,
- Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N ili duplex čelici s 22 % Cr,
- Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu ili duplex čelici s 25 % Cr (DS < 40),
- Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu ili super duplex čelici (DS = 40 do 45),
- Fe-32Cr-7Ni-4Mo-0,5N-Cu ili hiper duplex čelici (DS > 45).

Ovakva podjela duplex čelika je načinjena na osnovi postojanosti duplex čelika na rupičastu koroziju tj. prema vrijednosti djelotvorne sume DS (PREN eng. *Pitting Resistance Equivalent Number*):

$$DS (PREN) = \% Cr + 3.3 (\% Mo + 0.5 \% W) + 16 \% N$$
(1)

Minimum udjela kroma je oko 10,5 % kako bi tvorio stabilni zaštitni oksidni sloj koji bi zaštitio čelik od atmosferske korozije. Otpornost čelika na koroziju raste s porastom udjela kroma. Sadržaj kroma u duplex čelicima iznosi između 21 % i 33 %. Krom je alfageni element stoga potpomaže stvaranje i stabiliziranje feritne mikrostrukture. Ako je sadržaj kroma viši, potrebno je više nikla radi formiranja željene duplex strukture. Povećanjem sadržaja kroma povećava se i sklonost nastajanju štetnih intermetalnih faza [7][8].

Duplex čelici sadrže između 4 % i 9 % nikla. Nikal stabilizira austenitnu, plošno centriranu kubičnu strukturu koja je zaslužna za vrlo dobru žilavost i tvrdoću duplex čelika. Nikal također povećava otpornost na koroziju u kiselim medijima. Dodavanjem nikla struktura čelika se mijenja iz prostorno centrirane (BCC) u plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC). Na slici 7 su prikazane mikrostrukture čelika ovisno o udjelu nikla u strukturi [1][8].



Slika 7. Mikrostruktura čelika ovisna o udjelu nikla [7]

Dušik je jaki gamageni element i zajedno s niklom osigurava dovoljnu količinu austenita u strukturi duplex čelika, što je posebno važno kod zavarivanja. Dušik spriječava stvaranje nepoželjne sigma-faze (σ -faza) kod duplex čelika s visokim sadržajem kroma i molibdena.

Duplex čelici također sadrže oko 4 % molibdena koji povećava otpornost čelika na koroziju u medijima koji sadrže kloride, ali povećava opasnost od izlučivanja nepoželjnih intermetalnih faza. Molibden je alfageni element tako da potiče feritnu mikrostrukturu u duplex čelicima.

Bakar, volfram i silicij se dodaju duplex čelicima zbog poboljšanja otpornosti na rupičastu koroziju te koroziju u procjepu [4].

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Tablica 1 prikazuje oznake i kemijski sastav duplex čelika.

				Maseni udio ugljika i legirnih elemenata							
Oznake - HRN EN	N	Tip	UNS No	C _{max}	Cr	Ni	Мо	Ν	Mn	Cu	W
				Duplek	Dupleks čelici prve generacije						
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	329	\$32900	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	-	1,00	-	-
X2CrNiMoSi18-5-3	1.4424		S31500	0,03	18,0-19,0	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-0,1		-	-
				Dupleks	celici druge	e generacij	е				
X2CrNiN23-4	1.4362	2304	\$32304	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,60	0,05-0,20	2,5	0,05-0,60	-
X2CrNiCuN23-4	1.4655			0,03	22,0-24,0	3,5-5,5	0,1-0,6	0,05-0,20	2,0	1,0-3,0	-
				Dup	leks čelici s	22% Cr					
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	2205	S31803	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	2,0		-
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	2205	\$32205	0,03	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,20	2,0		-
				Dup	leks čelici s 2	25 % Cr					
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507		\$32520	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-4,0	0,20-0,35	1,5	0,5-2,0	-
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	255	\$32550	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,10-0,25	1,5	1,5-2,5	-
				Sı	per-dupleks	čelici					
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	2507	\$32750	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	1,20	0,5	-
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501		\$32760	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20-0,30	1,00	0,5-1,0	0,5-1,0
X2CrNiMoN29-7-4	1.4477			0,03	28,0-30,0	5,8-7,5	1,5-2,6	0,3-0,40	0,80-1,50	$\leq 0,8$	-
Hiper-dupleks čelici											
X2CrNiMoCoN28-8-5-1			S32707	0,03	26,0-29,0	5,5-9,5	4,0-5,0	0,30-0,50	1,5	1,00	
			\$33207	0,03	29,0-33,0	6,0-9,0	3,0-5,0	0,40-0,60	1,5	1,00	-

 Tablica 1.
 Oznake i kemijski sastav duplex nehrđajućih čelika [6]

2.3. Mehanička svojstva i primjena austenitno-feritnih (duplex) čelika

Duplex nehrđajući čelici imaju superiornija mehanička svojstva u odnosu na austenitne i feritne nehrđajuće čelike. Duplex čelici posjeduju visoku čvrstoću, i unatoč tomu, dobru istezljivost i dobru žilavost. Prijelaz iz žilavog u krhko područje je vrlo postupan, a dobru žilavost zadržavaju do – 40 °C [6]. U tablici 2 prikazane su minimalne vrijednosti vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i istezljivosti za neke duplex čelike.

 Tablica 2.
 Mehanička svojstva nehrđajućih duplex čelika [6]

Oznake materijala		<i>R</i> m N/mm ²	Re N/mm ²	A %
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	620	485	15,0
X2CrNiN23-4	1.4362	600	400	25,0
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	620	450	25,0
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	620	450	25,0
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	770	550	25,0
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	760	550	15,0
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	795	550	15,0
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	750	550	25,0

Za mehanička svojstva duplex čelika općenito vrijedi sljedeće [10]:

- Tvrdoća duplex čelika kreće se u rasponu od 250 do 350 HV;
- Mikrotvrdoća: austenita ~ 300 HV0,02, ferita od 300 do 550 HV0,02;
- Vlačna čvrstoća, $R_{\rm m}$: 700-1100 N/mm²;
- Konvencionalna granica razvlačenja, $R_{p0,2}$: 500-800 N/mm²;
- Udarna radnja loma, *KV*: do 170 J.

Mehanička svojstva kovanog i valjanog duplex čelika su neizotropna i ovise o orijentaciji zrna u materijalu. Duplex čelici koji su kovani ili valjani i nakon toga kaljeni kako bi se dobila austenitno-feritna mikrostruktura imaju izotropna mehanička svojstva. Čvrstoća je veća okomito na smjer valjanja, a manja u smjeru valjanja. Udarni rad loma će biti veći kada je zarez u materijalu napravljen okomito na smjer valjanja. To znači da će longitudinalno (L-T) Charpy ispitivanje dati bolje rezultate udarnog rada loma od svih drugih smjerova ispitivanja [7].

Na mehanička svojstva duplex čelika u velikoj mjeri utječe stupanj ugnječenja pri hladnoj deformaciji. Slika 8 prikazuje ovisnost mehaničkih svojstava o iznosu hladne deformacije duplex nehrđajućeg čelika oznake 2205.



Slika 8. Utjecaj hladne deformacije na mehanička svojstva duplex čelika 2205 [7]

Duplex čelici na sobnoj temperaturi imaju granicu razvlačenja više nego duplo veću od austenitnih nehrđajućih čelika. Zbog svojih boljih svojstava čvrstoće i tvrdoće, duplex čelici uglavnom zahtijevaju dulje vrijeme strojne obrade i bržu zamjenu alata. Na slici 9 su prikazane granice razvlačenja za nekoliko duplex čelika te austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L. Granice razvlačenja su prikazane u temperaturnom području od sobne temperature do temperature od 300 °C.



Slika 9. Usporedba granica razvlačenja nekoliko duplex čelika i čelika AISI 316L u ovisnosti o temperaturi [7]

Duplex nehrđajući čelici zbog svojih dobrih mehaničkih i korozijskih svojstava se primjenjuju za različite industrijske i građevinske elemente i konstrukcije. Primjena duplex čelika je za izradu: izmjenjivača topline, posuda pod tlakom, velikih spremnika za transport kemikalija (cisterne), u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u HNO₃, uređaji za H₂SO₄, sapnice), brodogradnji (osovine brodskog vijka, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača, pročišćavanje vode) [4].

Slika 10 prikazuje postrojenje koje se sastoji od kontinuiranog fermentatora sulfata i impregnacijskog tornja u mlinu Södra Cell Mönsterås u Švedskoj. Ovo postrojenje je napravljeno od 2205 duplex nehrđajućeg čelika. Slika 11 prikazuje Cala Galdana most na Minorci u Španjolskoj izrađen od 2205 duplex čelika.



Slika 10. Postrojenje kontinuiranog fermentatora sulfata i impregnacijskog tornja u mlinu Södra Cell Mönsterås u Švedskoj [7]



Slika 11. Cala Galdana most na Minorci u Španjolskoj [7]

2.4. Zavarljivost austenitno-feritnih (duplex) čelika

Zavarivanje duplex čelika je dugo vremena predstavljalo dosta velik problem. Duplex čelici prve generacije s niskim udjelom ili potpuno bez dušika, redovito su imali prevelik udio ferita u metalu zavara i zoni utjecaja topline. Zbog toga je zavareni spoj imao nisku korozijsku postojanost i nisku žilavost. Dodatnim legiranjem s dušikom se postigla ujednačenost austenitne i feritne faze te se smanjila intenzivna feritizacija koja se događala tokom hlađenja nakon postupka zavarivanja [11].

Generalno, svaki postupak zavarivanja koji se koristi za zavarivanje austenitnih nehrđajućih čelika se može koristiti za zavarivanje duplex čelika. Ovisno o situaciji i prilikama, za zavarivanje duplex čelika mogu se primijeniti sljedeći postupci zavarivanja:

- GTAW (eng. Gas Tungsten Arc Welding) ili TIG odnosno WIG,
- SMAW (eng. Shielded Metal Arc Welding) ili MMA odnosno REL,
- GMAW (eng. Gas Metal Arc Welding) ili MIG, MAG,
- FCAW (eng. Flux Cored Arc Welding) ili zavarivanje praškom punjenom žicom,
- SAW (eng. Submerged Arc Welding) ili EPP,
- PAW (eng. Plasma Arc Welding) ili plazma zavarivanje,
- LW (eng. Laser Welding) ili zavarivanje laserom.

Dominantni postupci zavarivanja duplex čelika su TIG i REL, ali se sve češće koristi i GMAW (MIG) [12].

Predgrijavanje duplex čelika općenito nije potrebno dapače može biti štetno. Treba ga primijeniti samo kod čelika s niskim udjelom nikla i malih debljina dijelova koji se zavaruju osobito ako je unos topline nizak, jer postoji opasnost od prebrzog hlađenja i visokog udjela ferita u zoni utjecaja topline. Predgrijavanje se može provesti kako bi se eliminirala nepoželjna vlaga s osnovnog materijala, ali tada je potrebno ujednačeno predgrijati radni komad do maksimalno 100 °C. Za visokolegirane duplex čelike predgrijavanje može biti izrazito nepoželjno jer može smanjiti korozijsku postojanost i mehanička svojstva [10][13].

Naknadna toplinska obradba provodi se samo kod plinskog zavarivanja ili kod zavarivanja s dodatnim materijalom u kome nema dovoljno nikla. Ako se pri zavarivanju koristi dodatni materijal s dovoljnom količinom nikla (~ 9 %), u metalu zavara i ZUT-u će se postići odgovarajuća količina austenita i ferita, a neželjeni uključci se neće pojaviti. Toplinska obradba se sastoji od zagrijavanja na temperaturu od 1050-1100 °C, zadržavanja na toj temperaturi kroz određeno vrijeme i naglog hlađenja, (najčešće u vodi). Grijanje i naglo hlađenje omogućit će podjednaku količinu austenita i ferita u mikrostrukturi zavara i spriječiti nastanak štetnih faza [10].

Prilikom zavarivanja duplex čelika najviše pažnje se posvećuje očuvanju jednakih udjela austenitne i feritne strukture. Očuvanje jednakih udjela se ostvaruje preciznom kontrolom brzine hlađenja, kontrolom unosa topline te kontrolom kemijskog sastava metala zavara. Kemijski sastav metala zavara se kontrolira pravilnim izborom dodatnog materijala i zaštitnog plina [14]. Utjecaj dodatnog materijala na kemijski sastav metala zavara te udio faza austenita i ferita se može okvirno predvidjeti pomoću Schaeffler DeLong dijagrama. Pomoću dijagrama se određuje mikrostruktura metala zavara u ovisnosti od osnovnog materijala i dodatnog materijala. Dijagram je baziran na činjenici da se legirni elementi mogu podjeliti na feritotvorce i austenitotvorce. Feritotvorci ili alfageni elementi su legirni elementi koji stabiliziraju feritnu mikrostrukturu, a to su: Cr, Si, Al, Mo, Nb, Ti, V. Austenitotvorci ili gamageni elementi su legirni elementi koji stabiliziraju austenitnu mikrostrukturu, a to su: Ni, Mn, Co, Cu, N. Udio feritotvoraca se računa pomoću formule za ekvivalent kroma, dok se udio austenitotvoraca računa pomoću formule za ekvivalent nikla [1]. Schaeffler-ov dijagram



Slika 12. Schaeffler-ov strukturni dijagram [9]

Za razliku od austenitnih nehrđajućih čelika, duplex čelici su otporni na stvaranje toplih pukotina zbog velikog udjela ferita. Problemi kod zavarivanja duplex čelika se najčešće javljaju u zoni utjecaja topline (ZUT-u). Neki od problema koji se mogu pojaviti u ZUT-u su gubitak otpornosti na koroziju, smanjenje čvrstoće ili hladne pukotine. Kako bi se izbjegli ovi problemi prilikom zavarivanja treba obratiti pažnju na minimiziranje ili izbjegavanje temperaturnih područja 300 - 550 °C i 600 - 1300 °C [7].

Slika 13 prikazuje makrostrukturu zavarenog spoja duplex čelika 2205 s uvećanjem 18:1. Na slici se mogu primjetiti makrostrukture četiri različita područja:

- I. Makrostruktura osnovnog materijala;
- II. Makrostruktura niskotemperaturnog područja ZUT-a;
- III. Makrostruktura visokotemperaturnog područja ZUT-a;
- IV. Makrostruktura tjemena zavara.



Slika 13. Makrostruktura zavarenog spoja 2205 duplex čelika s uvećanjem 18:1 [10]

2.4.1. Ograničenja prilikom zavarivanja duplex čelika

Ograničenja prilikom zavarivanja duplex nehrđajućih čelika uzrokuje intenzivna feritizacija prilikom naglog hlađenja nakon zavarivanja. Povećani udio ferita uzrokuje smanjenje mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti u metalu zavara i ZUT-u. Osim feritizacije problem mogu predstavljati i različite pojave nepoželjnih strukturnih faza u različitim temperaturnim intervalima [7].

Shematski prikaz rasporeda temperaturnih zona u zavarenom spoju duplex čelika 2205 dan je na slici 14. Temperaturne zone u zavarenom spoju povezane su s odgovarajućim točkama u pseudobinarnom faznom dijagramu trojnog sustava Fe-Cr-Ni za 70 % Fe. Dodatni materijal Thermanit 22/9 upotrijebljen pri zavarivanju sadrži 22 % Cr i 9 % Ni. Vrsta i intenzitet strukturnih transformacija u zoni utjecaja topline ovise o maksimalno dostignutoj temperaturi i brzini hlađenja.

U zoni utjecaja topline, na temperaturama višim od temperature pretvorbe ferita u austenit (> 1150 °C), dolazi do porasta udjela ferita tj. do feritizacije strukture. Naglim ohlađivanjem onemogućena je ili znatno smanjena pretvorba δ -ferita u austenit. Transformacija δ -ferita u austenit je difuzijski proces ovisan o vremenu i temperaturi. Temperaturni interval unutar kojeg ferit prelazi u austenit ovisi o sastavu osnovnog materijala i najčešće je između 800 i 1200 °C. Zato se vrijeme potrebno za hlađenje s 1200 na 800 °C, t_{12/8}, koristi za definiranje toplinskog ciklusa pri zavarivanju duplex čelika. Na temperaturama iznad krivulje $\alpha/\alpha+\gamma$ dolazi do intenzivnog rasta feritnih zrna što ima negativan utjecaj na svojstva.

Osim zadržavanja feritne strukture koje je karakteristično za više temperature, pri hlađenju materijala na nešto nižim temperaturama dolazi do izlučivanja niza mikrostrukturnih tvorevina, bitnih za kvalitetu zavarenog spoja. Zato se za definiranje toplinskog ciklusa pri zavarivanju, osim vremena $t_{12/5}$, koristi i vrijeme potrebno za hlađenje s 800 na 500 °C ($t_{8/5}$) [10].



Slika 14. Raspodjela toplinskih zona u području zavara 2205 duplex čelika u pseudobinarnom Fe-Cr-Ni faznom dijagramu (za 70 % Fe) [10]

Slika 15 prikazuje nepoželjne strukturne tvorevine (izlučevine ili precipitate) koji su razvrstani u dva temperaturna područja. U temperaturnom intervalu od 600 °C do 1300 °C nastaju karbidi, nitridi, sigma-faza (σ), Chi-faza (χ), Lavesova faza (η), R-faza te sekundarni austenit (γ_2). Na temperaturama između 300 i 550 °C dolazi do izlučivanja π -faze, bakrom bogate ε -faze, G-faze te, najvažnije u ovom području, α '-faze [8].


Slika 15. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u duplex čelicima [8]

Karbidi

Noviji duplex čelici imaju sniženi udio ugljika pa je izlučivanje karbida i pojava senzibilizacije kod njih svedeno na najmanju moguću mjeru. Karbidi nastaju sporim ohlađivanjem ili zadržavanjem na temperaturi između 820 i 480 °C. Najveći tehnički značaj ima karbid tipa $M_{23}C_6$ koji nastaje na granici između feritnog i austenitnog zrna. Nastankom kromom bogatih karbida, u okolini se smanjuje koncentracija kroma. Ovo osiromašenje je jače izraženo u feritu nego u austenitu. Slika 16 prikazuje profil sadržaja kroma preko karbida na feritno-austenitnoj granici. Područje osiromašeno kromom na strani austenitnog zrna je duboko i usko, a na strani feritnog zrna plitko i široko. Kako je difuzija kroma u feritu oko 100 puta brža nego u austenitu, karbid puno brže raste u feritno zrno. Ako se karbidi izluče na kristalnim granicama austenit-austenit, vjerojatnost nastanka interkristalne korozije je znatno veća [6].



Slika 16. Shematski prikaz sadržaja kroma preko karbida $M_{23}C_6$ na feritno-austenitnoj granici [6]

Nitridi

Kromov nitrid tipa Cr_2N precipitira u krupnim feritnim zrnima pri naglom hlađenju s temperature od oko 1200 °C. Nastaje zbog prezasićenja feritne faze dušikom. Uzrokuje smanjenje žilavosti i otpornosti na rupičastu koroziju. U feritu mogu nastati i nitridi tipa CrN ali oni nemaju gotovo nikakav utjecaj na svojstva [8].

Sigma faza (σ -faza)

Sigma-faza (σ -faza) je kromom bogata, tvrda i krhka, nemagnetična intermetalna faza koja nastaje zadržavanjem duplex čelika na temperaturi između 560 i 980 °C. Sklonost nastanku sigma-faze raste s povećanjem sadržaja kroma i molibdena, pri čemu molibden ima 4 do 5 puta veći utjecaj od kroma. I svi drugi α -geni elementi potiču stvaranje sigma-faze. Sigma faza nastaje eutektoidnom pretvorbom ferita, ferit prekristalizira u sigma-fazu i austenit. Sigma-faza primarno se formira na faznim granicama ferit/austenit i odatle se dalje širi u ferit. Model nastanka i rasta sigma-faze prikazan je na slici 17 (lijevo), dok je na desnoj strani slike prikazana fotografija mikrostrukture duplex čelika 2205 žarenog na 800 °C u trajanju od 60 min. U mikrostrukturi se izlučila sigma faza, smanjio se udio ferita i povećao udio austenita u odnosu na osnovno stanje [6][8].





Slika 17. Model nastanka i rasta sigma-faze (lijevo) i sigma-faza po granicama zrna u mikrostrukturi 2205 duplex čelika (desno) [6]

Tvrdoća sigma faze je oko 940 HV (68 HRC). Već vrlo male količine izlučene σ -faze značajno utječu na pad žilavosti i istezljivosti. Korozijska postojanost duplex čelika značajno se smanjuje nastankom sigma faze.

Chi-faza (x-faza)

Chi-faza (χ-faza) je kompleksna, kubična, Fe-Ni-Cr-Mo intermetalna faza, koja može nastati na temperaturama između 730 i 1010 °C samo ako u čeliku ima molibdena. Nominalni sastav Chi-faze u čelicima bez volframa najčešće je 20-28 % Cr, 3-5,5 % Ni, 9-22 % Mo. U duplex čelicima s volframom Chi-faza sadrži uz Cr i Ni još i 4-17 % Mo i 3-16 % W. Negativno djeluje na žilavost. Slika 18 prikazuje vrijeme inkubacije za sigma-fazu i Chi-fazu ovisno o temperaturi za standardni 2205 duplex čelik. Chi-faza se otkriva i proučava korištenjem elektronskog mikroskopa TEM ili BS SEM (eng. *BackScattered Scaning Electron Microscope*) [8][15].



Slika 18. TTT-dijagram nastanka štetnih faza za 2205 duplex čelik [8]

Slika 19 prikazuje difuziju kroma, molibdena i nikla pri nastanku ovih faza na granici između feritnog i austenitnog zrna. Chi-faza nastaje brže i često predstavlja nukleus nastanka sigma-faze u koju se potpuno pretvara duljim zadržavanjem na povišenim temperaturama.



Slika 19. Shematski prikaz difuzije Cr, Mo i Ni pri formiranju sigma-faze i Chi-faze [8]

α'-faza

 α '-faza je precipitat koji nastaje u Fe-Cr legurama s 13 do 90 % Cr, kada se duže vrijeme nalaze u temperaturnom području između 400 i 520 °C. α '-faza ima istu kristalnu strukturu (BCC rešetka) kao α -faza uz neznatno veći parametar rešetke:

 α '-faza: a = 0,289 nm α -faza: a = 0,286 nm

Unatoč istoj kristalnoj strukturi α' i α faza imaju potpuno različit kemijski sastav. α' -faza je bogata kromom (sadrži oko 80 % Cr), a α -faza je bogata željezom. α' -faza je nemagnetična i ekstremno sitna, promjera oko 15 do 30 nm. Zbog toga se vrlo teško detektira optičkim mikroskopom. Sitni precipitati α' -faze u mikrostrukturi se mogu uočiti kao nešto šire granice i tamnija unutrašnjost feritnog zrna.

Pojava ove faze izaziva povećanje tvrdoće feritne faze koje se može registrirati mjerenjem mikrotvrdoće i nanotvrdoće. Također se povisuje vlačna čvrstoća a drastično padaju žilavost, istezljivost i korozijska postojanost. Pad žilavosti i istezljivosti najjače je izražen grijanjem na oko 475 °C pa se ova pojava naziva "krhkost 475 °C". Količina α'-faze raste s povećanjem sadržaja kroma. Na isti način djeluje molibden, vanadij, titan i niobij. Na povećanje krhkosti 475 °C utječe i povećanje masenog udjela ugljika te dušika [8][11].

Sekundarni austenit (γ_2)

Sekundarni austenit (γ_2) formira se na temperaturi između 700 i 900 °C. Sadrži manje N, Cr, i Mo u odnosu na austenit formiran na višim temperaturama. Oblik sekundarnog austenita može biti Widmannstättenovog ili globularnog tipa što ovisi o transformacijskom mehanizmu i mjestu nastanka. Widmannstättenov tip je najčešće prisutan u metalu zavara. Potpomaže izlučivanje faza bogatih kromom i smanjuje otpornost na rupičastu koroziju [8].

R-faza

R-faza se formira na temperaturama između 550 i 800 °C i bogata je molibdenom. Kao i druge intermetalne faze, R-faza smanjuje udarnu žilavost i korozijsku postojanost duplex čelika. R-faza se jako brzo stvara između 550 i 650 °C, a na višim temperaturama se pretvara u sigma fazu u vrlo kratko vrijeme [15].

π-faza

 π -faza je identificirana kao nitrid koji se formira na interkristalnim mjestima u duplex nehrđajućem čeliku nakon izotermalne toplinske obrade na 600 °C u trajanju od nekoliko sati. Radi velikog udjela Cr i Mo često ju se miješalo sa sigma fazom. Djeluje negativno na žilavost i otpornost na rupičastu koroziju. Za otkrivanje π – faze koriste se metode kao i za χ – fazu [15].

ε-faza

Epsilon faza stvorit će se jedino kod duplex nehrđajućih čelika koji sadrže bakar kao legirni element. Epsilon faza se formira nakon 100-satnog izlaganja temperaturi od 500 °C radi zasićenja feritne matrice i pada topivosti na nižim temperaturama. Epsilon faza pokazala je svojstvo poboljšanja mikrostrukture, no utjecaj na žilavost i korozijsku postojanost nisu adekvatno dokumentirani [15].

2.5. Korozijska postojanost austenitno-feritnih (duplex) čelika

Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija - plina, kapljevine ili krutih agresivnih čestica, zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa. Prema ovoj općoj definiciji korozije, korodirati mogu ne samo metali, nego i drugi materijali kao keramika, staklo, polimerni materijali i beton.

Nehrđajući čelici svoju intenzivnu primjenu i razvoj zahvaljuju prvenstveno dobrim antikorozivnim svojstvima odnosno mogučnošću pasivacije u mnogim sredinama. Prava pasivnost nehrđajućih čelika dolazi do izražaja u vlažnoj atmosferi i u različitim vođenim otopinama koje su aerirane ili sadrže oksidanse (npr. slatka vođa, razrijeđene otopine soli, vodik-peroksid, nitratna kiselina i druge oksidativne kiseline, razrijeđena i koncentrirana sulfatna kiselina pri niskim temperaturama, octena kiselina i mnoge druge organske kiseline, lužine i dr.). Ipak, nehrđajući čelici ne mogu se smatrati "neuništivima". Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se, pod određenim uvjetima, razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena. Posebno je važno naglasiti da zavareni spojevi od nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati vrlo ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima poput korozije u procjepu, napetosne korozije, mikorobiološke korozije, interkristalne korozije, itd. Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, a osim, kako je ranije navedeno, pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja (postupak, parametri, dodatni materijali, tehnološka disciplina itd.) [2][15].

Duplex čelici iskazuju veliku otpornost u korozijskim medijima u kojima se primjenjuju i drugi nehrđajući čelici, no u nekima od njih duplex čelici su se pokazali značajno superiorniji u odnosu na druge nehrđajuće čelike. Ta superiornost proizlazi iz strukture koja sadrži velik udio kroma koji daje otpornost na oksidirajuće kiseline, te dovoljan postotak molibdena i kroma za otpornost u umjereno reducirajućim kiselinama. Takva mikrostruktura pruža relativno dobru otpornost na rupičastu koroziju i na koroziju u procjepu. Njihova dvofazna struktura, s najmanje 40 % ferita, i visoka čvrstoća razlog su otpornosti na napetosnu koroziju izazvanu kloridima, koja je daleko veća od otpornosti austenitnih nehrđajućih čelika. Feritna faza je međutim osjetljiva na vodikovu krhkost. Zato duplex čelici nemaju dobru otpornost u okolinama gdje može doći do reakcije s vodikom. Zbog niskog sadržaja ugljika, interkristalna korozija je rijetko problem. Općenito s povećanjem udjela nikla, kroma i dušika raste i korozijska otpornost [15][7].

Rupičasta (pitting) korozija je jedan od najčešćih oblika razaranja materijala uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala (nehrđajućih čelika). Rupičasta korozija je izrazito lokalizirani oblik korozije pri kojem na površini metala nastaju oštećenja promjenjivog kružnog presjeka i relativno velike dubine, a jednostavnije ih se naziva rupicama odnosno jamicama. Kloridni ioni u vodenim otopinama posebno su agresivni čimbenici koji uzrokuju ovu vrstu korozije, a slično djelovanje imaju i fluorovi i bromovi ioni. Otpornost duplex čelika u ovakvim medijima je vezana uz udjele Cr, Mo i Ni. Koliko će neki duplex čelik biti otporan na rupičastu koroziju uvelike ovisi o njegovoj mikrostrukturi, zbog toga da bi se postigla maksimalna otpornost mora se razumjeti metalurgija zavarivanja i fizikalna metalurgija duplex nehrđajućeg čelika.

Kako bi se postigla otpornost duplex čelika na rupičastu koroziju treba obratiti pažnju na sljedeća područja [7][15]:

- Feritno-austenitnu ravnotežu: nitridi (Cr₂N) ili neke druge intermetalne faze mogu biti uzrok povećanoj količini ferita, dok povećanje austenita će smanjiti koncentraciju dušika u austenitnoj strukturi i može izazvati odvajanje Cr i Mo u austenitu,
- kontrola nikla: veće koncentracije nikla rezultiraju povećanom austenitnom fazom i stabilizacijom sigma faze, dok manje koncentracije nikla uzrokuju povećanu feritnu fazu,
- pravi odabir temperature za toplinski tretman: temperatura popuštanja ima veliki utjecaj na feritno-austenitnu ravnotežu kod duplex nehrđajućih čelika, uz udio dušika potrebna je veća temperatura popuštanja koja može uzrokovati povećani udio ferita,
- pravilan odabir procedura zavarivanja: parametri zavarivanja, priprema spojnih mjesta, količina unesene topline, dodatni materijal i zaštitni plin, također treba uzeti u obzir. Prebrzo i presporo hlađenje treba izbjegavati.

Za razmatranje ove korozije važna je još jedna veličina. Za određeni kloridni okoliš svaki čelik se može okarakterizirati temperaturom iznad koje dolazi do procesa rupičaste korozije i njegovog širenja unutar 24 sata. Ispod te temperature neće doći do rupičaste korozije na neodređeno dugo vrijeme. Ta temperatura se naziva kritična temperatura rupičaste korozije ili CPT (eng. *Critical Pitting Temperature*). Za koroziju u procjepu također postoji kritična temperatura, CCT (eng. *Critical Crevice Temperature*), koja ovisi o određenom čeliku, okolišu, ali i karakteristikama ove korozije (dubini i širini korozije u procjepu). Općenito će CCT biti 15 do 20 °C niža od CPT za isti korozivni okoliš [7].

Slika 20 prikazuje dijagram usporedbi kritičnih temperatura rupičaste korozije (CPT) i korozije u procjepu (CCT) za ne zavarivane austenitne nehrđajuće čelike (lijevo) i za duplex nehrđajuće čelike (desno) određene prema normi ASTM G 48.



Slika 20. Usporedba CPT i CCT nehrđajućih čelika prema ASTM G 48 [7]

Napetosna korozija (eng. *stress corrosion*, SCC) je korozijski mehanizam u kojem kombinacija metala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu (slika 21).



Slika 21. Mehanizam napetosne korozije [16]

Napetosna korozija kod duplex čelika je rijetko problem zbog austenitno-feritne mikrostrukture, što je vrlo važna činjenica za primjenu duplex čelika za nosive kostrukcije i ostale opterećene strukture. U usporedbi s austenitnim čelicima slične otpornosti na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu, duplex čelici iskazuju značajno bolju otpornost na napetosnu koroziju. Veliki postotak duplex čelika u kemijskoj industriji zamijenio je austenitnu skupinu u primjeni gdje je velik rizik od pojave ove vrste korozije. Slika 22 prikazuje otpornost na napetosnu koroziju nekih duplex čelika u odnosu na austenitni čelik AISI 316. Na slici je naprezanje koje izaziva pukotine prikazano na ordinati kao granica razvlačenja izražena

Fakultet strojarstva i brodogradnje

postotkom. Ipak, ne treba zanemariti činjenicu da će u određenim uvjetima i duplex čelici postati podložni napetosnoj koroziji.



Slika 22. Otpornost na napetosnu koroziju austenitnog čelika AISI 316 i nekih duplex čelika [7]

3. TIG POSTUPAK ZAVARIVANJA

3.1. Osnove i razvoj TIG zavarivanja

TIG (eng. *Tungsten Inert Gas*) postupak zavarivanja je elektrolučni postupak pri kojem se električni luk uspostavlja i održava između netaljive elektrode izrađene od volframa ili volframovih legura i osnovnog materijala [1]. TIG tehnologija zavarivanja je poznata i pod imenima GTAW (eng. *Gas Tungsten Arc Welding*) i WIG (eng. *Wolfram Inert Gas*). Mjesto zavarivanja tj. zagrijana zona, rastaljeni osnovni materijal te dodatni materijal se tijekom procesa štite od štetnog djelovanja okolne atmosfere na način da se neaktivni (inertni) plinovi upuhuju kroz keramičku sapnicu koaksijalno smještenu oko netaljive volframove elektrode. Inertni zaštitni plin je najčešće argon (Ar), helij (He) ili rijeđe mješavina argona i helija.

TIG postupak zavarivanja je najčešće ručni postupak zavarivanja iako se u zadnje vrijeme teži ka poluautomatizaciji i potpunoj automatizaciji (robotizaciji) samog procesa. Kod ručnog postupka zavarivač pomiče pištolj i u prednji rub taline u pravilnim vremenskim razmacima dodaje dodatni materijal. Poluautomatizirani postupak je vrlo sličan ručnom postupku osim što se u ovom slučaju dodatni materijal dodaje iz dodavača žice uz pomoć elektromotora. Automatizirani TIG postupak se primjenjuje u serijskoj proizvodnji. Pištolj poluautomata se stavlja na robotsku ruku koja je numerički programirana i upravljiva pomoću adekvatnog CAD/CAM sučelja koje je instalirano na upravljačko računalo. Preko upravljačkog računala može se nadzirati proces zavarivanja i mijenjati ključne parametre tijekom samog procesa (brzina dodavanja žice, jakost struje zavarivanja i sl.) [18]. Slika 23 prikazuje izvođenje ručnog TIG postupka



Slika 23. Ručno TIG zavarivanje [19]

Proces je razvijen u kasnim 1930-ima za zavarivanje nemagnetskih materijala, prvenstveno magnezija i aluminija i za metale koji se teško zavaruju. Zbog visoke kvalitete zavara, TIG zavarivanje je postalo neophodan postupak za mnoge proizvođače, uključujući one u zrakoplovnoj, nuklearnoj, petrokemijskoj, vojnoj, poluvodičkoj industriji itd. Ovaj proces doživljava stalne napretke tako da su razvijeni uređaji samo za ovaj postupak koji imaju mogućnost kontrole impulsa struje. Razvijeni su sustavi hlađenja na bazi vode i zraka za gorionike. Razvoj plinova za zavarivanje poboljšava performanse zavarivanja. Koriste se aktivatori i praškom punjene žice kao dodatni materijali koji utječu na veću penetraciju i olakšavaju zavarivanje. Daljnji napredak ovih postupaka ide u pravcu automatske kontrole, opreme, parametara, kvalitete zavara, sigurnosnih zahtjeva itd [20].

Osnovne prednosti TIG postupka zavarivanja su [17][21]:

- koncentriranost električnog luka i time smanjena zona utjecaja topline (ZUT),
- nema rasprskanja kapljica, nema troske,
- minimalna količina štetnih plinova,
- zavarivanje širokog spektra metala i njihovih legura,
- mogućnost zavarivanja raznorodnih materijala,
- mogućnost izvođenja zavarivanja u svim položajima,
- mogućnost zavarivanja materijala malih debljina,
- pogodno za izvođenje reparaturnih radova,
- pravilno izveden zavareni spoj spada u najkvalitetnije zavarene spojeve izvedene elektrolučnim postupkom,
- brzina dodavanja dodatnog materijala je nezavisna o energiji električnog luka,
- zavarivanje u radionici i na terenu,
- mogućnost automatizacije,
- odličan izgled zavarenog spoja.

Nedostaci TIG postupka zavarivanja su [17][21]:

- mala brzina zavarivanja i mali depozit dodatnog materijala,
- neekonomičnost u zavarivanju debljih materijala (iznad 6 mm),
- zahtjeva se precizna priprema zavarenog spoja,

- visoka cijena opreme za zavarivanje i zaštitnih plinova,
- zahtjevnost izvođenja ručnog TIG zavarivanja, duga i skupa izobrazba zavarivača,
- otežanost izvođenja zavarivanja na otvorenim prostorima,
- zahtjeva se visoka čistoća površina koje se zavaruju,
- potreba za prisilnom ventilacijom zraka kod izvođenja zavarivanja u skučenim prostorima.

Prema ISO 4063 : 2009. definirane su vrste (varijante) TIG zavarivanja [22]:

- 141 TIG zavarivanje punom žicom ili šipkom
- 142 TIG zavarivanje bez dodatnog materijala
- 143 TIG zavarivanje s praškom punjenom žicom ili šipkom
- 145 TIG zavarivanje primjenom reducirajućeg plina i pune žice ili šipke
- 146 TIG zavarivanje primjenom reducirajućeg plina i praškom punjene žice ili šipke
- 147 Elektrolučno zavarivanje netaljivom volframovom elektrodom primjenom aktivnog plina (TAG zavarivanje)

Uz uvođenje novih oznaka u ovu grupu zavarivačkih postupaka po prvi puta se može naznačiti opcija hladna/vruća žica ako se koristi dodatni materijal. Hladna žica ima oznaku C, a vruća žica ima oznaku H [22].

Trendovi u razvoju TIG postupaka zavarivanja su sljedeći [23]:

- uspostava el. luka i razvoj elektroda (lantanov oksid zamjena za torij),
- dodatni materijali (praškom punjene žice),
- A-TIG primjena aktivacijskih premaza,
- K-TIG visoko penetracijski postupak- "keyhole",
- automatsko dodavanje materijala,
- vruća i hladna žica,
- impulsna struja kvadratnog oblika,
- visoke frekvencije impulsnog zavarivanja,
- "dual-gas" sustav.

3.2. Princip rada TIG zavarivanja

Energija potrebna za taljenje metala dovodi se pomoću električnog luka koji se održava između volframove elektrode i radnog komada pod zaštitom inertnog plina (slika 24). Električni luk se uspostavlja pritiskom na prekidač kada se pištolj nalazi na točno određenom razmaku od osnovnog materijala (2 do 5 mm). Tada upravljačka elektronika šalje visokofrekventnu struju pomoću visokofrekventnog (VF) generatora koja u inertnoj struji plinova lako ionizira takvu atmosferu te omogućuje jednostavnu uspostavu električnog luka. Električni luk doseže temperaturu u rasponu 3000 – 10000 °C kojom tali osnovni materijal. Nehrđajući čelici se uvijek zavaruju s istosmjernom strujom (DC) s elektrodom na minus polu. U ovakvim uvjetima radni komad je na udaru elektrona, dok je elektroda, obično od volframa legiranog s torijevim oksidom (2 % ThO₂), otporna na trošenje. Dodatni materijal je obično u obliku šipke, za ručne, ili u obliku namotane žice, za automatizirane postupke. Inertni plin, koji štiti ZUT od atmosferskih utjecaja, omogućuje jako stabilan električni luk. Ovisno o osnovnom materijalu zaštitni plin je argon (Ar), helij (He), te njihove kombinacije s vodikom (H) i dušikom (N). Prestankom pritiska na prekidač pištolja prekida se električni luk, a zaštitni plin ostaje istjecati iz sapnice još neko vrijeme štiteći tako vrh elektrode i talinu od naglog hlađenja [18][24].



Slika 24. Shematski prikaz TIG postupka zavarivanja [24]

Slika 25 prikazuje točno definirani, pravilan, položaj elektrode i dodatnog materijala. Ovako prikazan položaj elektrode i dodatnog materijala je karakterističan za lijevu tehniku rada. Prilikom lijeve tehnike rada pištolj se nalazi u desnoj ruci, a dodatni materijal u lijevoj ruci zavarivača te je smjer zavarivanja s desna u lijevo. Kut pištolja za optimalno zavarivanje treba biti od 75° do 80°. Dodatni materijal se mora dodavati pod kutem od 10° do 20°. Ono što je specifično kod ovog postupka za razliku od ostalih elektrolučnih postupaka zavarivanja je to da se prijenos kapljice metala ne odvija kroz električni luk već se dodatni materijal (žica ili šipka) dodaje u prednji rub taline gdje se potom tali pod električnim lukom i spaja s talinom zavara prvenstveno zbog mehanizma površinske napetosti. Vrh volframove elektrode istaknut je iznad keramičke sapnice 3 do 5 mm. Propisani razmak između vrha elektrode i radnog komada je 6 do 10 mm.



Slika 25. Položaj elektrode i dodatnog materijala u odnosu na radni komad [17]

Uvijet pravilne tehnike rada je da ima dovoljno taline jer će inače doći do naljepljivanja i puno grešaka. Na početnom mjestu zavarivanja se uspostavi električni luk i njime se zagrijava osnovni materijal sve do stvaranja taline. Tada se u određenom trenutku pištolj vuče natrag, ali tek toliko da toplina luka djeluje na talinu, koja treba biti dobro zaštićena plinom. Istodobno, s povlačenjem pištolja, vrh žice se dodaje u prednji rub taline. Žica se od topline taline i blizine električnog luka trenutno rastali. Potom se žica povuče natrag, izvan taline i električnog luka, ali ne i iz zone djelovanja zaštitnog plina. Istodobno s povlačenjem žice kreće se s pištoljem naprijed u daljnje zagrijavanje i pretaljivanje osnovnog materijala na spoju i tako se proces ponavlja [17].

Tablica 3 prikazuje osnovne tehnike rada tj. izvođenja TIG zavarivanja.



3.3. Oprema za TIG zavarivanje

Slika 26 prikazuje osnovne dijelove uređaja za TIG postupak zavarivanja. Kontrolni ormarić u kojem se nalazi transformatorsko napajanje, strujni ispravljač, upravljačka elektronika i sistem za rashlađivanje pištolja su priključeni na električnu mrežu. Izvori struje za TIG zavarivanje mogu biti transformatori, ispravljači i inverteri. Izvori imaju konstantnu strujnu karakteristiku i mogu obavljati impulsno TIG zavarivanje [18]. Ovisno o materijalu koji se zavaruje, mora se pripaziti na koji je pol (- / + / AC) priključena elektroda. Drugi kraj se spaja na radni komad uz pomoć steznih kliješta kako bi se zatvorio strujni krug. Zaštitni inertni plin se nalazi u atestiranoj čeličnoj boci s regulatorom protoka na koji se nadovezuju mjerni instrumenti. Zaštitni plin (Ar, He) izlazi iz sapnice pištolja te tako štiti područje zavara i volframovu elektrodu od kontaminacije okolnim plinovima iz atmosfere. Moderni uređaji imaju integrirani sustav hlađenja pištolja pomoću tekućine za hlađenje. Svi uređaji su spojeni s pištoljem pomoću polikabla i preko njega se provodi kontrola procesa. Danas postoje i bežični prekidači koji olakšavaju rad.



Slika 26. Dijelovi uređaja za TIG zavarivanje [25]

3.3.1. Izvor struje

Za TIG zavarivanje primjenjuju se istosmjerni, izmjenični i kombinirani izvori struje. Za potrebe ručnog TIG zavarivanja izvor treba imati strmo padajuću karakteristiku da se osigura približno konstantna struja zavarivanja neovisno o promjenama dužine luka uslijed pomicanja ruke zavarivača (slika 27). Za potrebe mehaniziranog TIG zavarivanja koriste se izvori struje s ravnom karakteristikom jer je osigurana konstantna dužina luka.



Slika 27. Strmo padajuća karakteristika izvora struje za TIG zavarivanje [26]

Izvori struje za TIG zavarivanje su opremljeni visokonaponskim, visokofrekventnim transformatorima pomoću kojih se uspostavlja električni luk bez dodira vrha elektrode s radnim komadom. Transformator proizvodi električnu struju visokog napona od nekoliko tisuća volti, te se ugrađuje na izvore izmjenične i istosmjerne struje zavarivanja. Budući da je frekvencija struje jako visoka (20 do 50 kHz), ne postoji opasnosti po život. Uspostavljanje električnog luka kratkim spojem se kod TIG zavarivanja izbjegava. Kratak spoj volframove elektrode i radnog komada, s jedne strane oštećuje vrh elektrode pa je smanjena stabilnost luka, a s druge strane dolazi do uključivanja volframa u osnovni materijal s nepovoljnim posljedicama po mehanička svojstva spoja [17].

Za potrebe zavarivanja tankih limova, osjetljivih materijala te u prisilnim položajima koriste se izvori struje za impulsno TIG zavarivanje. Impulsno TIG zavarivanje je način zavarivanja kojim se jakost električne struje ritmički mijenja u dvije razine (slika 28). U određenom vremenskom intervalu (t_z), čija dužina se može namjestit, prolazi električna struja veće jakosti (I_z) s kojom se tali i protaljuje, a potom slijedi struja manje jakosti (I_d) , opet u određenom vremenskom intervalu (t_d) , koja dopušta skrućivanje pretaljenog mjesta, ali ne i hlađenje. Tako se u određenim vremenskim razmacima ponavlja zavarivanje jačom i slabijom električnom strujom, a zavareni spoj sastavljen je od niza točkica protaljivanja koje se preklapaju [17].



Slika 28. Osnovne karakteristike različitih pravokutnih impusnih oblika [18]

3.3.2. Pištolj za zavarivanje i sapnica

Pištolj za zavarivanje sadrži volfram elektrodu koja dovodi električnu struju za uspostavljanje električnog luka te usmjerava zaštitni plin. Pištolji se mogu podjeliti u dvije osnovne grupe: sa i bez hlađenja rashladnom tekućinom (voda ili antifriz). Pištolji koji nemaju hlađenje rashladnom tekućinom, nego samo zrakom, primjenjuju se za manje jakosti struje zavarivanja (150-200 A) i kraća vremenska opterećenja. Presjek tipičnog pištolja za ručno TIG zavarivanje s hlađenjem pomoću rashladne tekućine prikazan je na slici 29. Pištolj se sastoji od držača za ruku, čahure za stezanje elektrode, sapnice za plin, volframove elektrode i zaštitne kape na volframovoj elektrodi. U držaču za ruku završavaju svi provodnici (provodnici električne struje za zavarivanje, provodnici električne struje za komande, dovod i odvod vode, dovod plina). Na držaču se nalazi prekidač za uključivanje električnih komandi, a na sami pištolj spojen je snop provodnika ("polikabel") dužine 5-8 m koji je priključen na komandni ormarić ili na izvor struje zavarivanja [18][27].



Slika 29. Presjek pištolja za TIG zavarivanje s sustavom hlađenja s rashladnom tekućinom [27]

Sapnica služi za usmjeravanje protoka zaštitnog plina tokom zavarivanja, a može biti od različitog materijala, različitih oblika i veličina, ovisno o jakosti struje na mjestu zavarivanja. Mogu biti izrađene od keramike, metala i kvarcnog stakla. Keramička sapnica je najjeftinija i najčešće korištena, ali je vrlo krhka te lako može puknuti. Keramička sapnica je najbolja za korištenje pri visokofrekventnim strujama. Najčešće izvedbe sapnica su sapnice konusnog, cilindričnog ili profiliranog oblika. Općenito pravilo za veličinu sapnice je da unutarnji promjer sapnice bude tri puta veći od promjera volframove elektrode. O samom obliku i veličini sapnice ovisit će količina i kvaliteta protoka zaštinog plina. Slika 30 prikazuje ovisnost protoka plina o obliku sapnice. Lijeva konusno sužena sapnica uzrokuje turbulentno strujanje plina, a kod desne ravne sapnice izraženo je fokusirano laminirano strujanje [18][27].



Slika 30. Ovisnost protoka plina o obliku sapnice [18]

3.3.3. Netaljiva volframova elektroda

Volframova netaljiva elektroda je provodnik električne struje s pištolja (gorionika) na radni komad. Ona je netaljiva, ali uslijed erozije vrha, te zbog njegovog prljanja u slučaju nehotičnog kontakta s radnim komadom, što se brušenjem mora ukloniti, ona se ipak postupno troši. Prosječni vijek trajanja netaljive elektrode dužine 200 mm iznosi 30 sati. Volfram (eng. *tungsten*) je metal velike gustoće s talištem $T_t = 3422$ °C. Izrađuju se iz čistog volframa ili volframa s dodacima torijevog oksida (ThO₂), cirkonijevog oksida (ZrO₂), lantanovog oksida (La₂O₃) ili cerijevog oksida (CeO₂). Elektrode su klasificirane po legirnim elementima te se identificiraju pomoću boja (tablica 4) [21].

Oznaka (ISO)	Boja	Dodatak oksida (%)	Legirni oksid	Legirni element	
W	Zelena				
WC 20	Siva	1,8 – 2,2	CeO ₂	Cerij	
WL 10	Crna	0,9 – 1,2	La_2O_3	Lantan	
WZ 4	Smeđa	0,3 – 0,5	ZrO ₂	Cirkonij	
WT 10	Žuta	0,8 – 1,2	ThO ₂	Torij	
WT 40	Narančasta	3,8 - 4,2	ThO ₂	Torij	

Tablica 4.Označavanje volframovih elektroda [21]

Elektrode legirane s torijem mogu provoditi 20 % jaču električnu struju nego čiste volfram elektrode. Lakše je paljenje luka i luk je stabilniji, a koristi se s izvorima istosmjerne struje (DC). Elektrode legirane s cerijevim oksidom (CeO₂) i s lantanovim oksidom (La₂O₃) su se pojavile '80-ih godina u SAD-u jer za razliku od torija nisu radioaktivne (α zračenje). Obje se koriste s izvorima izmjenične i istosmjerne struje. Elektrode legirane s cirkonijevim oksidom (ZrO₂) po svojstvima su između čistih i elektroda legiranih s torijevim oksidom. Vrsta i promjer volframovih elektroda bira se prema debljini i prema vrsti metala koji se zavaruje.

Elektrode se izrađuju u promjerima 0,5; 1,0; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 6,4 i 8,0 mm, a duljine najčešće 150 mm (postoje i manje standardne duljine). Osim pravilnog izbora legirane elektrode, jednako je važna i priprema iste. Priprema se sastoji od zaobljenja ili zašiljenja vrha (slika 31) prilikom čega valja imati na umu da geometrija netaljive elektrode direktno utječe na

Fakultet strojarstva i brodogradnje

geometriju električnog luka. Zaobljeni vrh elektrode koristi se uglavnom kod zavarivanja Al, Mg i njihovih legura. Ostali materijali zahtijevaju šiljastu geometriju vrha elektrode (oblik stošca i visina stošca ovisi o zahtjevima geometrije luka). Prilikom izrade geometrije elektrode pravilnom tehnologijom brušenja izbjegavaju se nestabilnosti luka ili kontaminacija drugim metalima [21].



Slika 31. Zaobljeni i zašiljeni vrh volframove elektrode [27]

3.3.4. Rashladni sustav i sustav za dovod zaštitnog plina

Rashladni sustav se upotrebljava za hlađenje pištolja, a rashladna sredstva koja se koriste su voda (destilirana) i/ili antifriz, te različite primjese antikorozivnih dodataka. Rashladni sustav je ugrađen u sklop aparature za TIG zavarivanje, a može biti u tri različite verzije: otvoreni, zatvoreni centralni i zatvoreni pojedinačni. Kada se crijevo priključuje direktno na vodovod radi se o otvorenoj verziji rashladnog sustava. Zatvoreni centralni sustav se sastoji od velikog spremnika za vodu i crpke koja služi za pogon vode po dijelovima aparature. Zatvoreni pojedinačni se sastoji od malog spremnika, hladnjaka, elektromotora i crpke [20].

Sustav za dovod zaštitnog plina služi za dovod zaštitnog plina do mjesta zavarivanja u točno određenoj količini tj. protoku.

Sustav za dovod zaštitnog plina se sastoji od [20]:

- čelične boce ili spremnika plina,
- redukcijskog ventila s mjeračem protoka plina,
- crijeva za dovod plina s magnetskog ventila na pištolj,
- magnetskog ventila (služi za uključivanje/isključivanje protoka plina na pištolju),
- crijeva za dovod plina s pištolja.

3.4. Parametri kod TIG zavarivanja

Parametri zavarivanja kod TIG postupka su: vrsta električne struje, jakost struje zavarivanja, napon struje zavarivanja, protok zaštitnog plina, brzina zavarivanja i dodatni materijal. Veliku pozornost treba obratiti na određivanje optimalnih parametara jer oni određuju kakva će biti kvaliteta zavara nakon zavarivanja.

3.4.1. Vrsta i jakost struje zavarivanja

Zavarivanje TIG postupkom se može izvesti istosmjernom električnom strujom kada je elektroda spojena na minus pol (DC – *Electrode Negative*), te kada je elektroda spojena na plus pol (DC – *Electrode Positive*) i izmjeničnom električnom strujom (AC). Slika 32 prikazuje sva tri slučaja te raspodjelu topline Q za dane uvjete polarizacije.



Slika 32. Smjer gibanja nosilaca naboja i intenzivnost zagrijavanja ovisno o vrsti i polaritetu struje [17]

a) Električni luk istosmjerne struje zavarivanja uz elektrodu na minus polu primjenjuje se za zavarivanje svih metala osim magnezija, aluminija i njihovih legura. U ovom slučaju elektroni se gibaju s negativne elektrode (katode) na pozitivni radni komad (anodu), a pozitivni ioni se gibaju prema negativnoj elektrodi (slika 33). Između elektrona s većom kinetičkom energijom i iona dolazi do kolizije zbog koje dolazi do razvijanja toplinske energije. Isto tako se elektroni s velikom kinetičkom energijom zabijaju u radni komad te dolazi do generiranja toplinske energije, Q. Ioni koji udaraju u elektrodu zbog manje kinetičke energije proizvode manju toplinu. Na radnom komadu generira se 70 % ukupne topline dok na elektrodi 30 % ukupne topline [24]. Budući da se vrh elektrode manje zagrijava može biti zašiljen kako bi se dobio koncentrirani električni luk koji utječe na dublje protaljivanje.



Slika 33. Gibanje elektrona i iona kod električnog luka istosmjerne struje zavarivanja uz elektrodu na minus polu [24]

- b) Električni luk istosmjerne struje zavarivanja s elektrodom na plus polu se koristi vrlo rijetko i u posebnim slučajevima kada je potrebno razaranje površinskih oksida na aluminiju i ostalim lakim metalima. Ovaj slučaj se ne upotrebljava jer je elektroda jako opterećena i električni luk je nestabilan.
- c) Električni luk izmjenične struje zavarivanja se primjenjuje kod zavarivanja aluminija, magnezija i njihovih legura. Ovo je najbolji način za zavarivanje metala s oksidnim slojevima s većim talištem od samog metala zato što kod toka elektrona prema elektrodi dolazi do razaranja oksidnog površinskog sloja, a kod toka na radni komad stvaraju duboko protaljivanje i tako se dobiva čisti zavareni spoj.

Jakost električne struje ima najveći utjecaj na oblik zavarenog spoja. Jakost struje je najbolji parametar za kontroliranje dubine penetracije i depozita.

Jakost struje se određuje na temelju sljedećih faktora [27]:

- Vrsta i promjer elektrode,
- Vrsta električne struje,
- Položaj zavarivanja,
- Priprema spoja,
- Debljina osnovnog materijala,
- Raspon jakosti struje uređaja.

Kod ručnog TIG zavarivanja nehrđajućih čelika za sučeljeni spoj u vodoravnom položaju jakost struje iznosi približno 30 A za svaki milimetar debljine lima. Prilikom zavarivanja u prisilnom položaju jakost struje zavarivanja je 25 % manja. Kod mehaniziranog TIG zavarivanja jakost struje zavarivanja je veća nego kod ručnog zavarivanja, i to za onoliko koliko se mogu povećati brzine zavarivanja.

Napon zavarivanja proporcionalan je visini električnog luka (visina električnog luka iznosi približno promjer elektrode, ili manje) prilikom zavarivanja, a kod TIG zavarivanja iznosi od 15 do 35 V. Povezan je s jačinom struje prilikom zavarivanja preko strme statičke karakteristike izvora [20].

3.4.2. Brzina zavarivanja

Brzina zavarivanja je put koji električni luk prođe po radnom komadu u određenom vremenu. Uz napon i jakost struje, brzina zavarivanja određuje unos topline u radni komad. Promjena brzine zavarivanja ima veliki utjecaj na oblik zavara i dubinu penetracije. Prilikom ručnog zavarivanja brzinu zavarivanja određuje i postiže zavarivač, dok se kod mehaniziranog zavarivanja ona postiže pomoću opreme. Ako se drugi parametri ne mijenjaju, povećanje brzine zavarivanja će uzrokovati smanjenje depozita i dubine penetracije. Ako se struja i brzina zavarivanja propocionalno povećavaju ili smanjuju dubina penetracije i širina zavara se neće mijenjati [27]. Slika 34 prikazuje posljedice ekstrema različitih parametara na geometrijske karakteristike navara.



Slika 34. Posljedica ekstrema različitih parametara na geometrijske karakteristike navara [27]

3.4.3. Protok i vrsta zaštitnog plina

Zadatak zaštitnog plina je da osigura prikladnu atmosferu, koja se što lakše da ionizirati, te štiti vrh elektrode i talinu od kontaminacije kisikom i drugim plinovima iz okoline. Zaštitni plin direktno utječe i na stabilnost te kvalitetu električnog luka, geometrijske karakteristike zavarenog spoja, estetski izgled zavarenog spoja kao i na količinu para koje se oslobađaju tijekom procesa zavarivanja. Najčešći zaštitni plinovi koji se koriste u primjeni TIG postupka zavarivanja su plemeniti plinovi helij i argon. Iako se u izvornom obliku TIG postupka koristio helij, danas je argon dominantan u primjeni. Oba plina su inertna te daju zaštitnu atmosferu u kojoj ne dolazi do kemijskih reakcija između zaštitnog plina i osnovnog materijala. Argon je najjeftiniji inertni plin koji se koristi kod TIG zavarivanja, ali to nije jedina njegova prednost. Ima niski ionizacijski potencijal (energija potrebna za uzimanje jednog elektrona atoma plina da ga pretvori u ion), 15,7 eV, što olakšava uspostavu i stabilnost električnog luka. Također je 1,4 puta teži od zraka te izlaskom iz sapnice potiskuje zrak i dobro štiti rastaljeni metal, a ista karakteristika doprinosi i potrebi za manjim protokom prilikom zavarivanja. Argon u odnosu na helij ima nižu toplinsku vodljivost što rezultira kompaktnijim električnim lukom čime se dobiva manja penetracija i protaljivanje. Minimalna potrebna čistoća argona iznosi 99,95 %, iznimno 99,997 %. Helij je plin s višim ionizacijskim potencijalom (24,5 eV) što otežava uspostavu električnog luka. Male je mase (10 puta manje nego argon), zbog čega protoci helija moraju biti i do tri puta veći, nego što je slučaj s argonom. Dobra strana helija kao zaštitnog plina je vrlo dobra toplinska vodljivost te daje širi električni luk. Toplina iz električnog luka brže se prenosi na radni komad, daje veću penetraciju i unos topline (napon električnog luka sa zaštitnim plinom helijem je značajno veći nego kod argona pri istim strujama). Slika 35 prikazuje ovisnost duljine električnog luka o vrsti zažtinog plina kod TIG zavarivanja. Ova karakteristika posebno dolazi do izražaja prilikom zavarivanja materijala velike toplinske vodljivosti (npr. bakra) te zavarivanja radnih komada većih debljina. Također, iz slike 35 je vidljivo povećavanje napona električnog luka pri nižim strujama (kod helija je to između 50 i 100 A što je nepovoljno kod zavarivanja tanjih materijala koje se upravo i zavaruju u ovom rasponu struja. Minimalna potrebna čistoća helija kao zaštitnog plina iznosi 99,99 % [21].



Slika 35. Ovisnost duljine električnog luka o vrsti zaštitnog plina kod TIG zavarivanja [21]

Osim čistog inertnog plina argona i helija, česta je primjena njihovih međusobnih mješavina u različitim omjerima. Tablica 5 prikazuje usporedbu karakteristika zavarivanja kod korištenja različitih zaštitnih plinova. Osim argona i helija, za zavarivanje duplex i austenitnih nehrđajućih čelika te nikal legura koristi se mješavina argona i dušika s udjelom (1-3 %).

Karakteristika	Ar	Mješavina Ar/He	Не	
Brzina zavarivanja	smanjena	veća nego kod 100% Ar	veća	
Penetracija	smanjena	veća nego kod 100% Ar	povećana	
Čišćenje oksida	dobro	sličnije kao kod 100% Ar	loše	
Uspostava luka	laka	bolja nego kod 100% He	otežana	
Stabilnost luka	dobra	bolja nego kod 100% He	niža kod manjih struja	
Oblik luka	uži, fokusiran	uži nego kod 100% He	širi	
Napon luka	manji	srednja	veći	
Protok	manji	veći nego kod 100% Ar	povećan	
Cijena	niža	veća nego 100% Ar	veća nego 100% Ar	

Tablica 5.Usporedba karakteristika zavarivanja pri primjeni različitih zaštitnih plinova[21]

3.4.4. Dodatni materijal

Izvođenje TIG postupka zavarivanja moguće je sa ili bez dodatnog materijala. Zavarivanje bez dodatnog materijala, pretaljivanje, upotrebljava se najčešće do debljina osnovnog materijala od 3 mm. Ukoliko postoji potreba za dodatnim materijalom on se dodaje ručno ili automatizirano. Kod ručnog dodavanja materijala u zavareni spoj radi se s šipkama različitih promjera i duljine oko 915 mm. Kod automatiziranog dodavanja se dodatni materijal mehanizirano dovodi do rastaljenog osnovnog materijala u "hladnom" ("*cold wire*") ili predgrijanom stanju ("*hot wire*"). Osnovna prednost ovakvog načina dovođenja dodatnog materijala kod TIG zavarivanja je znatno povećanje produktivnosti procesa (veća količina depozita) čime se umanjuje najveći nedostatak TIG postupka zavarivanja.

3.5. Proces TIG zavarivanja duplex čelika

U nastavku će biti navedene općenite upute i savjeti na koje treba obratiti pažnju prilikom TIG zavarivanja duplex čelika. Na održavanje optimalnog omjera austenitne i feritne strukture utječe mnogo faktora kao što su kemijski sastav dodatnog materijala, zaštitni plin, unos topline i brzina hlađenja. Iskustvo i eksperimenti su pokazali da su duplex čelici otporni na koroziju sve dok se udio ferita nalazi u intervalu od 35 do 60 % poslije zavarivanja. Najvažniji faktor za uspješno zavarivanje je edukacija i iskustvo zavarivača (operatera).

Zavarivač treba biti aktivno uključen u izradu procedure zavarivanja (WPS-a) kako bi mogao napraviti kvalitetan zavar znajući važnost omjera udjela austenitne i feritne strukture [28].

Priprema prije zavarivanja

Prije zavarivanja je potrebno očistiti sve površine osnovnog metala na koje će utjecati toplina prilikom zavarivanja. Ovo se odnosi na sve nehrđajuće čelike jer osnovni i dodatni materijali su razvijeni pretpostavljajući da nema dodatnih izvora kontaminacije kemijskog sastava. Nečistoće, masnoće, okujina ili hrđa će utjecati na proces zavarivanja i smanjiti korozijsku otpornost i mehanička svojstva zavarenog spoja [7].

Neki duplex čelici su osjetljivi na kontaminaciju željezom koji može ući u materijal s površine galvanskom reakcijom prilikom uspostavljanja električnog luka. Proizvođači čelika bi trebali obaviti ispitivanja prema standardu ASTM A380 kako bi se izbjegla kontaminacija željezom [28].

Priprema spoja duplex čelika mora biti ujednačena i precizna kako bi se postigla potpuna penetracija i jednolika struktura taline zavara cijelom dužinom zavara. Prilikom zavarivanja austenitnih čelika zavarivač može popraviti eventualne nepravilnosti pripreme spoja manipulacijom sapnice. Zavarivanjem duplex čelika povećava se opasnost izlučivanja štetnih percipitata jer se npr. njihanjem produžuje izlaganje opasnim temperaturnim područjima. Duplex nehrđajući čelici zahtijevaju nešto veći korijenski razmak i širi kut kod pripreme spoja jer dodatni materijal za duplex čelike ne penetrira duboko kao kod austenitnih čelika. Prilikom zavarivanja korijena preporučeno je korištenje keramičke zaštitne podloške. Predgrijavanje prije zavarivanja duplex čelika nije preporučeno [28]. U tablici 6 su prikazani primjeri pripreme spoja prilikom TIG postupka zavarivanja duplex čelika.

Oblik spoja	Debljina, t (mm)	Razmak, d (mm)	Visina korijena, k (mm)	Kut, α (°)
d t	3 - 5	1 - 3	-	-
α	3 - 8	1 - 3	1 - 2	55 - 65
α r d	> 8	1 - 2	1 - 2	10 - 15

Tablica 6. Primjeri pripreme spoja za zavarivanje duplex čelika TIG postupkom [7]

Tijekom procesa zavarivanja

Za vrijeme zavarivanja potrebno je kontrolirati unos topline koji je povezan s debljinom osnovnog materijala i postupkom zavarivanja. Duplex nehrđajući čelici mogu tolerirati relativno visoki unos topline jer je struktura duplex čelika otpornija na tople pukotine, nego što je struktura austenitnih čelika. Mali unos topline može rezultirati u metalu zavara i zoni utjecaja topline (ZUT-u) padom čvrstoće i smanjenjem otpornosti na koroziju. Preveliki unos topline povećava opasnost od forimiranja intermetalnih faza. Kako bi se izbjegli problemi u zoni utjecaja topline potrebno je osigurati brzo hlađenje nakon zavarivanja. Temperatura radnog komada je važna jer ona najviše utječe na brzinu hlađenja ZUT-a. Općenito, vrijedi da je maksimalna dozvoljena temperatura međuprolaza 150 °C za duplex čelike i 100 °C za super duplex čelike [7][28].

Duplex nehrđajući čelici se zavaruju s netaljivom volframovom elektrodom legiranom s 2 % torijem (AWS EW-Th2), legiranom s 2 % lantanom (EWG-La2) ili legiranom s 2 % cerijem (EW-Ce2) [7].

3.5.1. Dodatni materijal

Zanimljivo je da su dva tipa dodatnog materijala dovoljna za kvalitetno zavarivanje svih duplex čelika [8]:

- Prvi je standardni dodatni materijal kemijskog sastava 22 % Cr 9 % Ni 3 % Mo 0,15 % N, a koristi se pri zavarivanju grupe duplex čelika s 23 % Cr bez molibdena i grupe s 22 % Cr;
- Drugi standardni dodatni materijal ima kemijski sastav 25 % Cr 9 % Ni 4 % Mo 0,25 % N, a koristi se kod zavarivanja grupe s 22 % kroma i ostalih grupa duplex čelika s većim sadržajem legirnih elemenata.

Dodatni materijal koji se koristi za zavarivanje duplex čelika je legiran s oko 2 - 4 % nikla više nego osnovni metal. Sadržaj dušika je uobičajeno nešto manji u dodatnom materijalu nego li u osnovnom metalu. Općenito je prihvaćeno da se s više legiranim dodatnim materijalom može zavarivati manje legirani duplex čelik.

Dodatni materijal oznake W 22 9 3 NL prema standardu EN 12072: 1999 je dizajniran za zavarivanje austenitno-feritnih duplex čelika kao što je čelik oznake 1.4462 / UNS 31803. Dodatni materijal ove oznake se može naći u ponudi proizvođača Bohler pod imenom CN 22/9 N-IG. Radi se o šipki za TIG zavarivanje čiji depozit osim što ima veliku čvrstoću također ima veliku otpornost na rupičastu i napetosnu koroziju. Radna temperatura na kojoj se može koristiti ovaj materijal je od - 60 °C do 250 °C. Ovaj materijal općenito daje zavareni spoj visoke kvalitete s dobrim mehaničkim svojstvima uz jednostavnost primjene prilikom zavarivanja [29].

Za zavarivanje superduplex čelika može se koristiti dodatni materijal oznake W 25 9 4 NL prema standardu EN 12072: 1999. Ovaj materijal je otporan na interkristalnu, rupičastu i napetosnu koroziju zahvaljujući velikom udjelu kroma i molibdena. Radna temperatura na kojoj se može koristiti je od -50 °C do 220 °C [29].

3.5.2. Zaštitni plin

Prilikom zavarivanja TIG postupkom kao i kod ostalih postupaka zavarivanja sa zaštitnim plinom je važno da talina zavara bude zaštićena od atmosfere kako bi se spriječila oksidacija i kontaminacija zavara. Najčešće se postiže zaštita pomoću inertnog plina, argona, s čistoćom od 99.95 % Ar ili višom. Bitno je da sustav za dobavu i pohranu zaštitnog plina bude ispravan i čist. Protok plina se treba upaliti nekoliko sekundi prije uspostavljanja električnog luka i zaustaviti nekoliko sekundi poslje gašenja električnog luka tj. kada se metal zavara ohladi na temperaturu na kojoj nema opasnosti od oksidacije. Obično se namjesti protok zaštitnog plina od 9 do 18 l/min. Prilikom zavarivanja duplex nehrđajućih čelika potrebno je koristiti zaštitni plin korijena za što se također koristi argon [7].

Zaštitni plin uz dodatni materijal i parametre zavarivanja utječe na kemijski sastav i udio faza u metalu zavara i zoni utjecaja topline. Kada se koristi čisti argon kao zaštitni plin dolazi do smanjenja udjela dušika u metalu zavara. Dušik je legirni element koji potiče stvaranje austenitne mikrostrukture. U duplex čelicima se nalazi od 0,15 do 0,18 % dušika, dok se u super duplex čelicima nalazi od 0,22 do 0,28 % dušika. Do pada udjela dušika u metalu zavara dolazi zbog razlike u parcijalnim tlakovima dušika iz taline zavara i plina neposredno iznad taline. Pad udijela dušika se može spriječiti korištenjem zaštitne mješavine plinova argona i dušika. Udio dušika u zaštitnom plinu se određuje prema vrsti osnovnog metala i željenom udjelu dušika u metalu zavara. Slika 36 prikazuje povezanost udjela dušika u zaštitnom plinu i metalu zavara za duplex i super duplex čelike [30].



Slika 36. Povezanost udjela dušika u zaštitnom plinu i metalu zavara za duplex i super duplex čelike [30]

Kako bi se povećala produktivnost tj. brzina zavarivanja može se koristiti zaštitna mješavina plinova argona i helija. Helij u zaštitnom plinu povećava energiju električnog luka tako što se povećava napon. Povećavanjem energije električnog luka povećava se udio austenitne mikrostrukture. Slika 37 prikazuje utjecaj udjela helija u zaštitnom plinu na brzinu zavarivanja i napon električnog luka.



Slika 37. Utjecaj udjela helija u zaštitnom plinu na brzinu zavarivanja i napon električnog luka [30]

Prisustvom dušika u mješavini zaštitnih plinova povećava se brzina trošenja elektrode, dok dodavanjem helija brzina trošenja se smanjuje. Kisik i ugljikov dioksid se ne koriste kao zaštitni plinovi prilikom zavarivanja duplex čelika jer smanjuju otpornost na koroziju [7][30].

3.5.3. Parametri zavarivanja i tehnika

Prilikom zavarivanja duplex čelika ne preporučaju se koristiti tehnike njihanja jer se povećava vrijeme na rizičnim temperaturama i unos topline. Zbog toga je važna precizna i kvalitetna priprema spoja prije zavarivanja. Bilo koje uspostavljanje električnog luka izvan zone koja se zavaruje rezultira točkama koje imaju veliku brzinu hlađenja gdje dolazi do lokalnog povišenja udjela ferita i pada otpornosti na koroziju.

Kako bi se održavao jednaki udio austenitne i feritne mikrostrukture potrebno je kontrolirati unos topline. Općeniti pokazatelj koliki treba biti unos topline se odredi iz dijagrama. Ako je unos topline premali biti će velika brzina hlađenja metala zavara i ZUT-a gdje će doći do velikog porasta udjela ferita. Ako je unos topline preveliki mikrostruktura zavara će

sadržavati veliki udio austenita. Unos topline se uglavnom kreće od 0,5 do 2,5 kJ/mm. Unos topline ne bi trebao prelaziti 1 kJ/mm kada se zavaruju tanke ploče. Unos topline ovisi o naponu i struji zavarivanja te brzini zavarivanja [7][30].

Nakon zavarivanja

Nakon zavarivanja je potrebno kvalitetno čišćenje kako bi se očuvala otpornost na koroziju. Sva troska i oksidi oko zavarenog spoja trebaju se odstraniti. Četkanje se treba obaviti ručno i samo s četkama od nehrđajućeg čelika. Naknadna toplinska obrada nije potrebna kod duplex čelika. Ispravljanje deformiranih ploča uz pomoć plamena se može provesti prema proceduri koju navodi proizvođač materijala.

4. TIG ZAVARIVANJE UZ POMOĆ AKTIVACIJSKOG PREMAZA (A-TIG)

4.1. Uvod

Konvencionalni TIG postupak zavarivanja ima određene nedostatke poput male penetracije i malog depozita, a posljedica toga je smanjena produktivnost u usporedbi s ostalim postupcima zavarivanja koji se koriste u proizvodnji. Debljine materijala veće od 3 mm potrebno je zavarivati u više prolaza i to jako smanjuje proizvodnost postupka. Pokušaji da se poveća produktivnost pomoću povećanja jakosti struje zavarivanja i smanjivanja brzine zavarivanja su se pokazali neuspjelim. Zbog tih razloga su se tražili alternativni načini poboljšavanja produktivnosti TIG postupka [24].

1960-ih godina Paton Welding Institute u Ukrajini je počeo razvijati TIG zavarivanje uz pomoć aktivnog talila tj. A-TIG postupak zavarivanja [31]. U literaturi se može naći i skraćenica FCGTAW za originalni naziv eng. *Flux Coated Gas Tungsten Arc Welding* [32]. A-TIG postupak zavarivanja je postupak u kojem se tanki sloj premaza aktivnog talila nanese na osnovni materijal i to samo na područje koje će se naknadno zavarivati. Sloj premaza aktivnog talila će povećati penetraciju s dobrim mehaničkim svojstvima. Iako su provedena ispitivanja utjecaja aktivnog talila i dobili se pozitivni rezultati, primjena A-TIG postupka je rijetka praksa u industriji zapadnoeuropskih zemalja dok je u Hrvatskoj gotovo nema. Neki od razloga rijetke primjene modificiranoga A-TIG postupka su nedostatak informacija o sastavu aktivnog talila, nedostatak informacija o njegovom utjecaju na formiranje zavara, mogućnost loše kvalitete zavara i utjecaj debljine premaza aktivnog talila na stabilnost električnog luka [33].

Prednosti A-TIG postupka zavarivanja s aktivnim talilom prema istraživanjima i teorijskim informacijama su mogućnost zavarivanja bez pripreme spoja (rubovi se ne trebaju čistiti) i veća penetracija što omogućuje manji broj prolaza (na taj način se povećava produktivnost). Zbog navedenih prednosti tvrtka Elektroda Zagreb d.d. u suradnji s Fakultetom strojarstva i brodogradnje u Zagrebu počela je istraživati utjecaj i sastav aktivnog talila kod A-TIG postupka zavarivanja s ciljem stvaranja novog proizvoda [24].
4.2. Svojstva i sastav aktivnog talila

Postoji malo informacija o svojstvima i sastavu aktivnog talila u dostupnoj stručnoj literaturi. Aktivno talilo se sastoji od različitih komponenata u prahu koje se naknadno miješaju s acetonom ili etanolom. Takvo talilo tj. aktivacijski premaz ima odlična svojstva kvašenja površine što utječe na oblik taline, a sastav talila se mijenja ovisno o površini gdje se namjerava primjeniti. Kako bi talilo utjecalo na povećanje gustoće energije u električnom luku te samim time na povećanje penetracije, talila moraju sadržavati velike elektrone poput oksida, halida i fluorida. Prema teorijskim osnovama jedan od zahtjeva za efektivnost aktivnog talila je da temperatura tališta aktivnog talila bude približno slična temperaturi tališta osnovnog materijala. Isto tako talilo ne smije tvoriti stabilne čvrste faze s talinom zavara koje bi štetile kozmetici zavara i svojstvima zavarenog spoja [33].

Komponente koje mogu činiti sastav aktivnog talila za A-TIG zavarivanje nehrđajućih čelika su [34]:

- Titanijev(IV) oksid (TiO₂),
- Silicijev(IV) oksid (SiO₂),
- Kromov(III) oksid (Cr₂O₃),
- Niklov(II) oksid (NiO),
- Bakrov(II) oksid (CuO).

4.3. Princip rada A-TIG postupka zavarivanja

Slika 38 prikazuje shematski postupak određivanja sastava aktivnog talila, miješanja te nanošenja talila na ploču koja se zavaruje.

Postupak se sastoji od sljedećih koraka koji su prikazani na slici 38 [24][35]:

- a) Određivanje udjela praškastih komponenti;
- b) Usitnjavanje i homogenizacija praškastih komponenti;
- c) Mješanje prškastih komponenti s acetonom kako bi se omogućilo kvašenje;
- Nanošenje dobivenog aktivnog talila pomoću kista tj. manualno ili automatski. Pri nanošenju se mora paziti da premaz ne curi unutar spoja i da je debljina premaza što više ujednačena kako bi se osigurala optimalna stabilnost procesa.



Slika 38. Shematski prikaz priprave aktivnog talila, miješanja te nanošenja premaza na ploču koja se zavaruje [35]

Nakon navedenog postupka TIG pištoljem se prolazi preko premazane površine. Slika 39 prikazuje shemu zavarivanja kod A-TIG postupka i kod FBTIG postupka. FBTIG je skraćenica za inačicu A-TIG postupka zavarivanja čiji je originalni naziv eng. *Flux – Bonded TIG*. Razlika između ova dva postupka je jedino u području u kojem se nanosi premaz. Dok se kod A-TIG postupka premaz nanosi preko cijele površine koja se zavaruje, kod FBTIG postupka se ostavlja određena praznina po kojoj se vrši zavarivanje. FBTIG je postupak koji ima određene prednosti u odnosu na A-TIG kod ručnog izvođenja zbog manje ovisnosti stabilnosti procesa o debljini premaza [36].



Slika 39. Shema postupka A-TIG zavarivanja i FBTIG zavarivanja [36]

4.4. Mehanizmi utjecaja aktivnog talila na zavareni spoj

U literaturi nije potpuno objašnjeno kako aktivno talilo utječe na oblik taline zavara. Mnogi istraživači su se složili da postoje tri glavna mehanizma utjecaja aktivnog talila. Prvi mehanizam su objasnili pomoću Marangonijevog efekta strujanja fluida u kombinaciji s Lorentz-ovim silama, drugim mehanizmom se smatra kontrakcija električnog luka čija je posljedica treći mehanizam, a to je povećanje energije, a samim time i temperature električnog luka [31][37].

Marangonijev efekt

Marangonijev efekt strujanja fluida je iskorišten za objašnjavanje različitih profila taline kod TIG i A-TIG postupaka zavarivanja. Marangonijev efekt se odnosi na Toplinski Koeficijent Površinske Napetosti – TKPN taline.

Kada se koristi TIG proces bez aktivnog talila TKPN poprima negativnu vrijednost. To znači da hladnija periferna strana taline ima veću površinsku napetost od same sredine. Zbog takve raspodjele površinskih napetosti generira se cenrifugalni Marangonijev efekt u talini zavara (slika 40a). U takvim uvjetima, tok taline se lakše odvija od centra taline zavara prema rubovima tvoreći široki i plitki profil zavara [38].

Kada se koristi aktivno talilo tj. A-TIG postupak zavarivanja, TKPN se mijenja iz negativne u pozitivnu vrijednost. Stoga su površinske napetosti veće u centru taline zavara nego na rubovima. Posljedica takvih raspodjela površinskih napetosti je smjer strujanja taline iz rubnih krajeva taline prema sredini tj. centripetalni Marangonijev efekt (slika 40b). Zbog toga će profil zavara imati znatno veću penetraciju i suženi oblik [31][38].



Slika 40. Shematski prikaz Marangonijevog efekta strujanja fluida u zavaru [38]

Kontrakcija električnog luka

Kontrakcija električnog luka (slika 41) je izravna posljedica ionizacije i disocijacije komponenti aktivnog talila. Zbog suženja električnog luka povećava se gustoća toplinske energije u središtu taline zavara zbog većeg broja elektrona koji većim brzinama udaraju u talinu zavara generirajući toplinsku energiju. Druga posljedica kontrakcije je povećanje temperature električnog luka. Korištenje aktivnog talila s fluoridima, kloridima i oksidima pospješuje se mehanizam kontrakcije električnog luka. Disocirani fluoridi imaju afinitet prema elektronima. Prisustvo oksida uzrokuje kontrakciju plazmenog stupa i povećanje temperature luka. Kontrakcija električnog luka ovisi o efektu apsorpcije elektrona koja se odvija tako da se elektroni vežu uz isparavajuće molekule i disocirane atome tvoreći tako negativno nabijene čestice. Tako pričvršćeni elektroni mogu zauzeti mjesta samo u "hladnijem" perifernom dijelu električnog snopa gdje imaju znatno manju energiju. U samom centru elektrona. Prema tome ograničava struju u središnjem dijelu luka što povećava gustoću struje i rezultira užim lukom na anodi/radnom komadu. Kao posljedica ostvarena je veća penetracija i uži zavar [37].





4.5. Primjena A-TIG zavarivanja u proizvodnji

Nakon što je institut zavarivanja PWI (eng. *Paton Welding Institute*) u Ukrajini 1960. godine objavio povećanje produktivnosti TIG postupka pomoću aktivacijskih premaza mnogi su počeli istraživati i razvijati A-TIG postupak za primjenu u industriji. Jedan od njih je Institut zavarivanja EWI (eng. *Edison Welding Institute*) koji je razvio i patentirao nekoliko vrsta aktivnih talila za različite primjene i materijale. Komercijalno dostupna aktivna talila mogu se naći u obliku spreja koji se pošprica po željenoj površini ili u obliku paste (premaza) koja se nanosi kistom [39].

Neki od komercijalno dostupnih premaza su [39][40]:

- PATIG-S-A: koristi se za sve nehrđajuće čelike, za manganske čelike i niskolegirane čelike;
- PATIG-N-A: koristi se za niklene čelike i legure nikla;
- FASTIGTMSS-7 CS-325: koristi se za sve nehrđajuće čelike, za manganske čelike i niskolegirane čelike;
- Fi-600: koristi se za niklene čelike i legure nikla;
- QUICK TIG: koristi se za sve nehrđajuće čelike.

A-TIG postupak se može primjenjivati za zavarivanje limova i ploča. Ako se primjenjuje mehanizirani A-TIG postupak u uspravnom položaju (PA prema EN ISO 6947:2011) može se u jednom prolazu zavariti materijal do debljine 12 mm. Ako se koristi ručno A-TIG zavarivanje, debljina materijala koja se može zavariti u jednom prolazu je ograničena na 6 mm. A-TIG postupak se također može koristiti za zavarivanje cijevi. Ako se cijev zavaruje u PC položaju prema EN ISO 6947:2011 tada se može koristiti konvencionalna oprema za orbitalno TIG zavarivanje. Prilikom ovakvog zavarivanja debljina materijala koji se može zavariti je maksimalno 5 mm kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva zavarenog spoja [39]. Slika 42 prikazuje orbitalno A-TIG zavarivanje cijevi s nanesenim premazom na cijev.



Slika 42. Orbitalno A-TIG zavarivanje cijevi [39]

Prema svim istraživanjima koja su provedena može se zaključiti da primjena aktivacijskih premaza smanjuje troškove proizvodnje odnosno povećava produktivnost. Međutim, aktivacijski premaz je dodatan potrošni materijal, a samim time i dodatni trošak. Uz to korištenje aktivacijskog premaza zahtijeva i dodatne radnje poput nanošenja, odstranjivanja nakon zavarivanja i sl. Zbog ovih razloga jako sporo raste primjena A-TIG postupka u industrijskoj proizvodnji. Međutim, neke tvrtke su prepoznale prednosti A-TIG postupka zavarivanja i uvele ga u primjenu.

Akrapovič d.d. je vodeći proizvođač ispušnih sustava za motorna vozila. Akrapovič d.d. koristi A-TIG postupak za zavarivanje titanovih limova debljine 3,5 mm. Prednost korištenja A-TIG postupka za ovu svrhu je to što nema pripreme spoja te se tako ostvaruju velike uštede vremena i materijala. Brzina zavarivanja je jednaka kao i kod konvencionalnog TIG postupka, dok je penetracija puno veća i bolje su geometrijske karakteristike zavara. Ušteda je oko 10 % [40].

Numip d.o.o. je tvrtka čija je djelatnost projektiranje, izgradnja i održavanje nuklearnih elektrana. Numip d.o.o. smanji do 40 % vrijeme zavarivanja i proizvodnje koristeći A-TIG postupak koji im omogućuje ručno zavarivanje cijevi debljine iznad 2 mm u jednom prolazu bez pripreme spoja [40].

Enoop d.o.o. je proizvođač opreme za prehrambenu, kemijsku i farmaceutsku industriju. A-TIG postupak je značajno smanjio troškove zavarivanja pošto se u prehrambenoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji u velikoj mjeri primjenjuju ploče debljine 5 mm ili veće [40].

4.6. Primjena A-TIG postupka za zavarivanje duplex nehrđajućih čelika

Istraživanja primjene A-TIG postupka zavarivanja su provedena na dupleks čeliku oznake 2205 (UNS S32205/S31803) koji je najviše upotrebljavani dupleks čelik u industriji. Aktivacijski premazi (aktivna talila) koja su se koristila prilikom istraživanja A-TIG postupka zavarivanja dupleks 2205 čelika su: TiO₂, MnO₂, SiO₂, MoO₃ i Cr₂O₃.

U objavljenim radovima se istraživao utjecaj aktivacijskog premaza kod A-TIG postupka zavarivanja na:

- izgled lica zavarenog spoja,
- penetraciju i širinu zavara,
- deformaciju uzorka,
- udio ferita i austenita,
- mehanička svojstva zavarenog spoja.

Slika 43 prikazuje površinu lica zavarenog spoja bez premaza i s pojedinim premazima. TIG zavarivanje bez premaza je dalo čistu i glatku površinu. Sa slike 43 b) se može uočiti kako je premaz s TiO₂ dao dosta troske po površini lica zavara. Slika 43 d) prikazuje kako je površina lica zavara zadovoljavajuća prilikom korištenja aktivnog talila sa SiO₂, dok kod ostalih premaza postoji troska i čak ponegdje kapljice metala od štrcanja.



Slika 43. Utjecaj aktivacijskog premaza na izgled površine lica zavara [41]

Karakterisične geometrijske značajke zavara su širina zavara kod korijena i lica (RW eng. *root width*, CW eng. *crown width*), visina zavara (H), penetracija (P) i kut ugibanja zavara (φ). Ove značajke su prikazane na slici 44 gdje su prikazani zavari kod A-TIG postupka zavarivanja (lijevo) i TIG postupka zavarivanja (desno) duplex čelika oznake 2205 [36].



Slika 44. Geometrijske karakteristike zavara kod A-TIG (lijevo) i TIG (desno) postupka zavarivanja [36]

Slika 45 prikazuje dijagram dubine penetracije ovisno o aktivacijskom premazu (aktivnom talilu) prilikom A-TIG postupka zavarivanja dupleks 2205 čelika. S dijagrama je uočljivo da aktivacijski prema sa SiO₂ daje najveću penetraciju.



Slika 45. Dubina penetracije ovisno o korištenom aktivacijskom premazu kod dupleks 2205 čelika [42]

Slika 46 prikazuje utjecaj TIG zavarivanja na deformaciju (distorziju) uzorka prilikom zavarivanja bez aktivacijskog premaza i s pojedinim aktivacijskim premazima. Na slici se može uočiti kako prilikom korištenja aktivacijskog premaza dolazi do smanjenja deformacije uzorka. Deformacija uzorka je povezana s omjerom dubine penetracije i širine zavara te što je omjer veći to će biti manja deformacija uzorka.



Slika 46. Utjecaj aktivacijskog premaza na deformaciju uzorka (radnog komada) [41]

Na slici 47 je prikazan udio austenita i ferita u dupleks 2205 čeliku nakon A-TIG postupka zavarivanja s različitim aktivnim talilima te kod konvencionalnog TIG postupka bez aktivnog talila. Sadržaj ferita prije zavarivanja je iznosio 45,9 % dok je udio austenita iznosio 54,1 %. Nakon zavarivanja TIG postupkom udio ferita je porastao na 63,4 %. To je posljedica nedovršene transformacije σ -ferita u austenit. Korištenjem aktivnih talila udio ferita se povećao do 52,3 - 57,3 %. Udio ferita se manje povećao kod A-TIG postupka nego kod TIG postupka što je rezultat većeg unosa topline kod A-TIG postupka zavarivanja [41].



Slika 47. Utjecaj aktivnog talila na udio ferita i austenita u dupleks 2205 čelika [41]

Slika 48 prikazuje utjecaj različitih aktivnih talila na vlačnu čvrstoću i produljenje. Sa slike se može uočiti da je jako mali utjecaj aktivnog talila na vlačnu čvrstoću, dok korištenje talila smanjuje produljenje.



Slika 48. Utjecaj aktivnog talila na mehanička svojstva dupleks 2205 čelika [41]

5. EKSPERIMENTALNI RAD

5.1. Opis i ciljevi eksperimenta

Eksperimentalni rad je proveden u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Općeniti cilj ovog istraživanja bio je razjasniti poboljšanje učinkovitosti i produktivnosti TIG postupka zavarivanja korištenjem aktivacijskog premaza u svrhu zavarivanja austenitno-feritnih (duplex) nehrđajućih čelika.

U tu svrhu je u prvom dijelu istraživanja određen sastav aktivacijskog premaza te izvedeno navarivanje mehaniziranim A-TIG postupkom. Utvrdio se utjecaj različitog unosa topline i vrste zaštitnog plina na mehanička i korozijska svojstva austenitno-feritnog (duplex) nehrđajućeg čelika oznake 1.4462. U okviru planiranog istraživanja na navarenim uzorcima su provedena sljedeća ispitivanja:

- vizualna kontrola navara,
- analiza geometrijskih značajki navara,
- kvalitativna analiza mikrostrukture metala navara,
- određivanje kemijskog sastava metala navara energijski disperzivnom spektrometrijom (EDS),
- korozijska ispitivanja prema ASTM G48-03 (metoda A).

U drugom dijelu istraživanja je provedeno zavarivanje dvaju uzoraka s određenim parametrima na temelju prethodnih rezultata ispitivanja navarenih uzoraka. Na zavarenim uzorcima su provedena ispitivanja te se na osnovu rezultata ispitivanja zaključilo o mogućnosti primjene A-TIG postupka zavarivanja za duplex čelike.

Na zavarenim uzorcima su provedena sljedeća ispitivanja:

- vizualna kontrola zavara,
- analiza geometrijskih značajki zavara,
- kvalitativna analiza mikrostrukture metala zavara,
- statičko vlačno ispitivanje.

5.2. Osnovni materijal

Kao osnovni materijal korišten je nehrđajući duplex čelik oznake X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) prema EN 10028-7:2007 tj. oznake UNS S31803 prema ASTM A 240/A 240M - 03. Osnovni materijal je u obliku ploča debljine 7 mm. Mehanička svojstva osnovnog materijala su prikazana u tablici 7. Radi se o austenitno-feritnom čeliku koji kombinira prednosti austenitne i prednosti feritne mikrostrukture te je vrlo otporan na opću i lokalnu koroziju. Tablica 8 prikazuje kemijski sastav osnovnog materijala i vrijednost PREN-a (eng. *Pitting Resistance Equivalent Number*).

Oznaka	Mehanička svojstva					
EN 10028-7:2007	ASTM A 240/A 240M - 03	$R_{\rm m}$, min N/mm ²	$R_{p0,2}$, min N/mm ²	A5, min %	<i>KU</i> , min J	HB 10, max
X2CrNiMoN22-5-3	UNS S31803	752	559	30	146	243

Tablica 8.	Kemijski sastav iskazan	u masenim udjelima i PREN	osnovnog materijala
	9	9	

С	Mn	Р	S	Si	Ni	Cr	Мо	Ν	PREN
0,014	1,903	0,026	0,0002	0,278	5,005	22,421	2,559	0,1690	33,6

5.3. Priprema aktivacijskog premaza

Komponente premaza su u obliku sitnog praška koji se primjenjuju u izradi obloženih elektroda za REL zavarivanje. Za istraživanje je određena mješavina dvije praškaste komponente jer je aktivacijski premaz ovakog sastava pokazao najbolje rezultate u prethodnom istraživanju na nehrđajućem austenitnom čeliku AISI 304 [24].

Dvije praškaste komponente aktivacijskog premaza su (slika 49):

- SiO₂ Silicijev(IV) oksid-Kvarc,
- $Cr_2O_3 Kromov(III)$ oksid.



Slika 49. Praškaste aktivacijske komponente korištene u ovom istraživanju

Nakon što se odredio udio pojedinih praškastih aktivacijskih komponenti u premazu koji je iznosio 50 % SiO₂ i 50 % Cr_2O_3 , potrebno je bilo prirediti aktivacijsku pastu tj. premaz. Aktivacijska pasta je pripremljena u obliku visoko koncentrirane suspenzije praškastih komponenata u etilnom alkoholu. Omjer čvrste faze (praškastih komponenti) i tekuće (etilni alkohol) u premazu je 1:2. Dakle, 10 g svake praškaste mješavine (ukupno 20g) dodano je u 40 ml 96 %-tnog etilnog alkohola u čistu plastičnu bočicu te promješano.

5.4. Oprema za zavarivanje

Slika 50 prikazuje radno mjesto u Laboratoriju za zavarivanje, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu gdje je izvršeno navarivanje i zavarivanje uzoraka za potrebe istraživanja. Na slici se može vidjeti sva oprema koja je potrebna za automatizirani proces zavarivanja TIG postupkom. Oprema sa slike je u nastavku navedena i opisana.



Slika 50. Radno mjesto u Laboratoriju za zavarivanje

5.4.1. Izvor struje za zavarivanje

Kao izvor struje za TIG zavarivanje korišten je uređaj tipa "MagicWave 2200 Job G/F" proizvođača Fronius, a prikazan je na slici 51. Uređaj sa slike se nalazi u Laboratoriju za zavarivanje Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ovaj tip izvora je potpuno digitalno upravljiv AC/DC TIG izvor za zavarivanje koji se može koristiti i za REL zavarivanje. Najveća jakost struje zavarivanja koju ovaj uređaj može postići je 220 A pri intermitenciji od 35 %. Uređaj ima mogućnost TIG zavarivanja impulsnom strujom. Ovaj se uređaj s težinom od 17,4 kg nalazi među najlakšim izvorima za zavarivanje na svijetu te je zbog toga vrlo mobilan. Po potrebi, za maksimalna opterećenja, uređaj se dodatno oprema modularnim hladnjakom i TIG-gorionikom s vodenim hlađenjem [43]. Tehničke karakteristike navedenog uređaja za zavarivanje prikazane su u tablici 9.



Slika 51. Uređaj za TIG zavarivanje Fronius tipa MagicWave 2200 Job G/F

Tip izvora struje	MagicWave 2200 Job G/F
Priključni napon	230 V (-20 %/ +15%), 50 Hz
Strujni opseg TIG - AC/DC	3 - 220 A
Strujni opseg REL	10 - 180 A
Struja zavarivanja	max 220 A
Intermitencija	35 %
Napon praznog hoda	88 V
Stupanj zaštite	IP 23
Dimenzije	485 x 180 x 390 mm
Težina	17,4 kg

 Tablica 9.
 Tehničke karakteristike uređaja za zavarivanje MagicWave 2200 Job G/F [43]

5.4.2. Oprema za automatiziranje postupka zavarivanja

Visoki zahtjevi poput visoke kvalitete, preciznosti, produktivnosti, ekonomičnosti i sl. su razlozi za ubrzanom automatizacijom pojedinih tehnologija zavarivanja. Zbog navedenih nedostataka ručnog TIG postupka koji se žele izbjeći, automatizirani i poluautomatizirani TIG postupak postaje pravilo u specijaliziranoj i visokoserijskoj proizvodnji. Zbog ovih razloga kao i zbog eliminacije ljudskog utjecaja eksperimentalni rad je izveden pomoću automatiziranog TIG postupka.

Kako bi se proces zavarivanja automatizirao, pištolj za TIG zavarivanje pričvršćen je na sustav za automatsko upravljanje "BUGO Systems" prikazan na slici 52. Ovaj uređaj za automatiziranje procesa zavarivanja ima mogućnosti gibanja preko nosača paralelno uz radno mjesto, te mogućnost namještanja željene udaljenosti pištolja od radnog komada i upravljanje brzinama zavarivanja.



Slika 52. Uređaj za automatiziranje procesa zavarivanja "BUGO Systems"

5.4.3. Zaštitni plin

U ovom istraživanju vrsta zaštitnog plina je bila promjenjivi parametar. Za potrebe istraživanja se vršilo navarivanje i zavarivanje s dvije vrste zaštitnog plina.

Prvi zaštitni plin koji je korišten je 100 % argon naziva Argon 4.8 proizvođača Messer. Ovaj plin pripada grupi I1 prema normi ISO 14175. Ovaj zaštitni plin se koristi prilikom TIG/MIG zavarivanja aluminija, visokolegiranih čelika i čelika na bazi nikla.

Drugi zažtitni plin koji se koristio u istraživanju je mješavina 2,5 % dušika i 97,5 % argona proizvođača Messer. Dušik potiče stvaranje austenitne faze te tako spriječava pojavu feritizacije. Potrebno je bilo istražiti utjecaj udjela dušika u zaštitnom plinu na svojstva navara i zavarenog spoja.

Protok zaštitnog plina prilikom izvođenja svih pokusa iznosio je 9 l/min.

5.4.4. Netaljiva volframova elektroda

Za potrebe istraživanja prema debljini materijala i jačini struje odabrana je volframova elektroda legirana s torijevim oksidima. Ove elektrode odlikuju se dugim vijekom trajanja, otporne su na veće vrijednosti struje i imaju stabilan luk kod istosmjerne (DC) struje. Promjer elektrode iznosi d = 2,4 mm što je pogodno za zavarivanje u rasponu jakosti struje 150-250 A, a dodatni materijal se ne koristi. Električni luk dobiven ovom elektrodom ima karakteristike uske i duboke penetracije u osnovni materijal. Razmak između vrha elektrode i radnog komada iznosi 3 mm. Vrh elektrode je zašiljeni konus kao što je vidljivo na slici 31 (poglavlje 3.3.3).

5.5. Proces navarivanja

Navarivanje je provedeno na dvije ploče dimenzija 200 X 200 X 7 mm. Na svakoj ploči su provedena 4 prolaza. Sve ploče u eksperimentu su izrezane iz iste šarže kako bi se isključio utjecaj promjenjenog kemijskog sastava kod usporedbe rezultata. Sve ploče korištene u eksperimentu su prije procesa navarivanja i nanošenja premaza očišćene s etanolom.

Navarivanje je izvedeno neutralnom tehnikom (nagib pištolja pod 90°) s pištoljem pričvršćenim na sistem za automatiziranje postupka kako bi se osigurali isti uvjeti zavarivanja kod svih uzoraka. Udaljenost elektrode od radnog komada iznosio je 3 mm. Prilikom navarivanja nije potrebna zaštita stražnje strane ploče tj. korijena navara. Na uzorcima koji su se navarivali s aktivacijskim premazom potrebno je bilo prije samog procesa navarivanja nanijeti aktivacijski premaz na željenu liniju navara. Aktivacijski premaz se nanosio kistom u tri sloja (poteza). Kod konvencionalnog postupka navarivanja je proces isti, samo što se uzorak ne premazuje aktivacijskim premazom.

Pošto se radilo više prolaza na jednoj ploči, potrebno je bilo paziti da temperatura ploče prije navarivanja ne bude viša od 50 °C. Slika 53 prikazuje mjerenje temperature ploče pomoću infracrvenog termometra.



Slika 53. Mjerenje temperature ploče nakon navarivanja

Promjenjivi parametri

Promjenjivi parametri prilikom izvođenja navarivanja su:

- Vrsta zaštitnog plina: za uzorke označene sa slovom A korišten je 100 % argon, dok je drugi korišteni plin za uzorke označene sa slovom B mješavina 2,5 % dušika i 97,5 % argona.
- Unos topline: unos topline je reguliran s dva promjenjiva parametra, a to su jakost struje zavarivanja i brzina zavarivanja. Unos topline je izračunat prema sljedećoj formuli:

$$Q = \frac{k \times U \times I \times 60}{v \times 1000} \tag{2}$$

gdje je:

Q = unos topline, kJ/mm

U = napon, V

- I = jakost struje zavarivanja, A
- v = brzina zavarivanja, mm/min
- k = koeficijent toplinske iskoristivosti postupka zavarivanja (k = 0,6 za TIG postupak)

 Primjena aktivacijskog premaza: za svaku razinu topline i vrstu zaštitnog plina napravljen je navar s A-TIG postupkom i s konvencionalnim TIG postupkom tj. sa i bez aktivacijskog premaza.

Konstantni parametri

Konstantni parametri prilikom izvođenja navarivanja su sljedeći:

- Protok plina: 9 l/min;
- Udaljenost vrha elektrode od uzorka: l = 3 mm;
- Promjer elektrode: d = 2,4 mm;
- Polaritet i vrsta struje: DC (-);
- Neutralna tehnika rada (nagib pištolja od 90°).

U tablici 10 su prikazani primjenjeni promjenjivi parametri za svaki pojedini uzorak koji se navarivao.

Uzorak	Premaz	Zaštitni plin	Brzina navarivanja, cm/min	Struja, A	Napon, V	Unos topline, kJ/mm
1A	NE	100 % Ar	10,2	160	11,8	0,666
2A	NE	100 % Ar	7,8	200	13,1	1,209
3A	DA	100 % Ar	10,2	160	13,5	0,762
4 A	DA	100 % Ar	7,8	200	14,2	1,310
1 B	NE	Ar + 2,5 % N ₂	10,2	160	13,6	0,768
2 B	NE	Ar + 2,5 % N ₂	7,8	200	14,3	1,320
3 B	DA	Ar + 2,5 % N ₂	10,2	160	13,7	0,774
4 B	DA	Ar + 2,5 % N ₂	7,8	200	14,8	1,366

 Tablica 10.
 Primjenjeni promjenjivi parametri prilikom navarivanja uzoraka

5.6. Proces zavarivanja

Nakon navarivanja izvedeno je zavarivanje dvaju uzorka sa sučeljenim spojem s "I" pripremom kao što je prikazano na slici 54. Površine žlijeba moraju biti bez nečistoća i grešaka. Potrebno je voditi računa o obliku spoja, što znači da stranice moraju biti idealno izrezane pod kutem od 90° kako bi se postigla što manja zračnost.



Slika 54. Shematski prikaz pripreme "I" spoja

Oba uzorka su zavarena s A-TIG postupkom uz primjenu aktivacijskog premaza. Također su oba uzorka zavarena u jednom prolazu istosmjernom (DC) strujom s elektrodom na (-) polu. Prije samog zavarivanja ploče su očišćene etanolom i nanešen je aktivacijski premaz kistom u 3 sloja (poteza). Nakon nanošenja premaza uzorak se postavlja na bakrenu podlošku s plosnatim utorom dimenzija 20 X 1 mm kako bi se mogao oblikovati korijen zavarenog spoja. Debljina bakrene podloške iznosi 10 mm. Pištolj za zavarivanje je bilo potrebno učvrstiti na mehanizam za prihvat tako da tvori kut od 90° s ravninom uzorka. Slika 55 prikazuje pripremljeni radni prostor prilikom zavarivanja uzorka.



Slika 55. Radni prostor prilikom pripreme zavarivanja uzorka

Glavni problem kod zavarivanja je pronaći optimalne parametre zavarivanja, odnosno optimalnu brzinu i struju zavarivanja pri kojoj će kod A-TIG postupka za odabrani osnovni materijal debljine 7 mm doći do provara u jednom prolazu. Iz tog razloga se prvo vršilo navarivanje kako bi se bolje mogli utvrditi brzina i struja zavarivanja.

Promjenjivi parametar

Promjenjivi parametar prilikom zavarivanja je bio zaštitni plin. Zavarivanje prvog uzorka (Z1) je provedeno pod zaštitnom atmosferom plina 100 % argona. Zavarivanje drugog uzorka (Z2) je provedeno pod zaštitnom atmosferom mješavine plinova 2,5 % dušika i 97,5 % argona.

Konstantni parametri

Konstantni parametri korišteni kod zavarivanja su:

- Protok plina: 9 l/min;
- Brzina zavarivanja: *v* = 9,1 cm/min;
- Jakost struje zavarivanja: I = 200 A;
- Udaljenost vrha elektrode od uzorka: l = 3 mm;
- Promjer elektrode: d = 2,4 mm;

- Broj prolaza: 1;
- Bakrena podloga debljine 10 mm s plosnatim utorom dimenzija 20 X 1 mm;
- Neutralna tehnika rada (nagib pištolja od 90°).

U tablici 11 su prikazani primjenjeni promjenjivi parametri za oba uzorka koja su se zavarila.

Tablica 11.Primjenjeni parametri prilikom zavarivanja uzoraka

Uzorak	Premaz	Zaštitni plin	Brzina navarivanja, cm/min	Struja, A	Napon, V	Unos topline, kJ/mm
Z1	DA	100 % Ar	9,1	200	14,7	1,163
Z2	DA	Ar + 2,5 % N ₂	9,1	200	15,4	1,218

5.7. Provedena ispitivanja

5.7.1. Vizualna kontrola

Vizualna metoda (VK) je jednostavna metoda za osiguravanje kvalitete zavara, ali ne daje podatke o poprečnom presjeku zavara ili navara. Nositelj "signala" kod vizualne metode je svjetlost. Vizualna kontrola daje prvi dojam o izgledu navara (zavara). Ako se vizualnom kontrolom primjete određene nepravilnosti poput površinskih pukotina, nadvišenja/ulegnuća, štrcanja, obojenja površine zavara i sl. zavari se mogu odbaciti i daljnja ispitivanja nisu potrebna. Ispitivanje može biti sa ili bez pomoćnih uređaja i opreme. Najvažnija je primjena vizualne kontrole golim okom i to, prije zavarivanja (centriranost, zazor između ploča koje se zavaruju, udaljenost elektrode od radnog komada...), tijekom zavarivanja (proučavanje ponašanja taline i električnog luka), te nakon zavarivanja. Slika 56 prikazuje provjeru i namještanje udaljenosti elektrode od radnog komada prilikom pripreme za zavarivanje.

Prije bilo koje druge metode kontrole zavara, primjenjuje se vizualna kontrola. Ta metoda kontrole relativno je jeftina, ne oduzima puno vremena, a može dati vrlo korisne informacije o kvaliteti zavarenih spojeva, a isto tako i o nastavku kontrole nekom drugom metodom.



Slika 56. Provjera i namještanje udaljenosti elektrode od radnog komada

5.7.2. Analiza geometrijskih značajki

Za ispitivanje geometrijskih značajki navara izrađeni su makroizbrusci poprečnog presjeka slijedom tehnoloških operacija:

- 1. Izrezivanje uzoraka je izvršeno na zračnoj plazma rezačici i tračnoj pili. Rezanje je izvršeno sa sapnicom promjera $\phi = 1,1$ mm; jakost struje je iznosila 70 A, a brzina rezanja $v_r = 90$ cm/min.
- Površina makrouzoraka očišćena je od srhova i grubo izbrušena na rotirajućoj ploči (300 okretaja/min) s vodenim hlađenjem gradijentnim nizom brusnih papira P320, P500, P1000, P2000, P4000.
- Strojno poliranje makrouzoraka se vršilo pri brzini od 150 okretaja/min uz korištenje lubrikanta za hlađenje (alkohol+voda). Poliranje se vršilo s dijamantnom pastom sa zrncima veličine 3 μm te 1 μm.

 Elektrokemijsko nagrizanje se obavljalo u 40 % natrijevom hidroksidu NaOH + H₂O u vremenskom razdoblju od 40 s, pri naponu 2 V. Prekid reakcije nagrizanja nakon 40 s izvršen je ispiranjem uzoraka u toploj vodi.

Slika 57 prikazuje postupak rezanja uzoraka na plazma rezačici, a slika 58 postupak rezanja na tračnoj pili.



Slika 57. Postupak rezanja uzoraka na plazma rezačici



Slika 58. Postupak rezanja uzoraka na tračnoj pili

Nakon nagrizanja makrouzoraka do izražaja su došla područja zahvaćena utjecajem električnog luka tj. područje navara, zona staljivanja i zona utjecaja topline. Uloga makroizbrusaka je da ukaže i jasno predoči promjene u širini i penetraciji navara/zavara kod različitih parametara. Fotografiranje makrouzoraka se obavljalo na mikroskopu Leica MZ6 uz pomoć programskog paketa eng. *Leica Application suite version 3.2.0 software*. Slika 59 prikazuje radno mjesto u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na kojem su fotografirani uzorci u svrhu analize geometrijskih značajki.



Slika 59. Radno mjesto s mikroskopom Leica MZ6

5.7.3. Kvalitativna i kvantitativna analiza mikrostrukture metala navara

Analiza mikrostrukture svih uzoraka koji su uključeni u istraživanje obavljena je u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Analiza je provedena na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51 s digitalnom kamerom CCD koja ima mogućnost povećanja 50, 100, 200, 500 i 1000 puta. Kod navarenih uzoraka izvršila se analiza mikrostrukture metala zavara u usporedbi s mikrostrukturom osnovnog materijala. Kod zavarenih uzoraka se izvršila analiza osnovnog materijala, zone utjecaja topline (prijelazno područje) i područja metala zavara.

5.7.4. Određivanje kemijskog sastava metala navara energijski disperzivnom spektrometrijom (EDS)

Određivanje kemijskog sastava u metalu navara je izvedeno za sve navarene uzorke kako bi se odredio utjecaj aktivacijskog premaza i zaštitnog plina na kemijski sastav metala navara. Određivanje kemijskog sastava je izvršeno pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM - eng. *Scanning Electrone Microscope*) jedna je od najčešće korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na povećanjima od 10 do preko 500000, pa osim morfologije mogu poslužiti i za saznavanje informacija o kemijskom sastavu materijala blizu njegove površine. U standardnom SEM ispitivanju generira se snop primarnih elektrona fokusiran u točku promjera oko 5 nm, s energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. U slučaju neelastičnog rasipanja primarni elektroni predaju dio svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uvjeti za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Dio neelastično predane energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno stanje (snopom fotona X zračenja). Dio elastično rasutih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu (s vjerojatnošću proporcionalnoj atomskom broju). Slika 60 prikazuje princip rada SEM-a.



Slika 60. Princip rada SEM-a [24]

Određivanje kvantitativnog i kvalitativnog kemijskog sastava SEM-om se postiže uz pomoć energetsko disperzivnog spektrometra (EDS). Energijska disperzivna spektrometrija (EDS - eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) je analitička metoda koja se koristi za analizu kemijskih elemenata prisutnih u nekom uzorku ili kemijsku karakterizaciju uzorka. Princip rada zasniva se na činjenici da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja daje jedinstvenu kombinaciju vrhova za njegov rendgenski spektar. Kako bi se potaknula emisija karakterističnih rendgenskih zraka iz uzorka, rendgenska zraka visoke energije se upućuje na uzorak [24]. EDS analiza kemijskog sastava uzoraka obavljena je s Tescan Vega TS5136 modelom skenirajućeg elektronskog mikroskopa koji se nalazi u Laboratoriju za tribologiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Slika 61 prikazuje Tescan Vega TS5136 SEM i radno mjesto gdje je obavljena kemijska analiza uzoraka.



Slika 61. Tescan Vega TS5136 – pretražni elektronski mikroskop (SEM)

5.7.5. Korozijska ispitivanja prema ASTM G48-03 (metoda A)

Na navarenim uzorcima provedeno je ispitivanje na otpornost rupičastoj koroziji prema standardu ASTM G48-03 prema metodi A. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za ispitivanje su se izrezali uzorci dimenzija 100 X 45 mm plazma postupkom koji su sadržavali po dva navara, prema tome bilo je sveukupno četiri uzorka. Uzorci se prije ispitivanja čiste toplom vodom kako bi se uklonili ostaci premaza i prisutne masnoće. Primjer izrezanog uzorka pripremljenog za ispitivanje je prikazan na slici 62.





Ispitivanje je provedeno uranjanjem uzoraka u 10 % - tnu otopinu željezovog (III) kloridheksahidrata (FeCl₃ x $6H_2O$) na temperaturi ispitivanja od 50 °C u vremenu trajanja od 48 h. Ispitivanje se zbog povišene temperature propisane normom provodilo u sušioniku ST-06 proizvođača Instrumentaria. Slika 63 prikazuje uzorke uronjene u otopinu i postavljene u sušionik kako bi se provelo ispitivanje.



Slika 63. Uzorci pripremljeni za ispitivanje prema ASTM G48-03

Nakon 48 sati ispitivanja uzorci su izvađeni iz otopine željeznog klorida i isprani pod mlazom mlake vode. Nastale rupice na uzorcima čiste se iglom pod mlazom vode kako kasnije ne bi došlo do iscjeđivanja korozijskih produkata iz istih. Na kraju je potrebno uzorke dobro osušiti kako bi se dalje mogla vršiti ispitivanja. Prilikom čišćenja rupica (pitova) potrebno je paziti da se ne grebe površina uzorka kako prilikom ocjenjivanja izgleda površine ne bi došlo do zabune pa se neka ogrebotina proglasila korozijskim oštećenjem. Vizualnim promatranjem se moglo utvrditi da je došlo do reakcije uzoraka s agresivnom otopinom koja je promjenila boju iz zlatno-žute u crnu. Slika 64 prikazuje uzorke uronjene u agresivnu otopinu nakon 48 h ispitivanja.



Slika 64. Uzorci uronjeni u agresivnu otopinu nakon 48 h ispitivanja

5.7.6. Statičko-vlačno ispitivanje

Statičko-vlačni pokus je proveden na zavarenim uzorcima. Statičko-vlačni test je postupak ispitivanja mehaničkih svojstava materijala na kidalici, kojim se utvrđuju glavna svojstva koja karakteriziraju mehaničku otpornost materijala, ali i njihovu deformabilnost. Jedno od najvažnijih i najčešće ispitivanih svojstava je čvrstoća. Prema definiciji, čvrstoća je sposobnost materijala da podnese naprezanja uzrokovana vanjskim silama. Zajedničko je svojstvo svih konstrukcijskih materijala, ali i drugih. Pored nje, važna svojstva za konstrukcijske materijale su tvrdoća i žilavost. Ispitivanje se provodi na uređajima koji se zovu kidalice, na kojima se epruvete kontinuirano opterećuju sve dok ne dođe do loma.

Statičko-vlačni pokus izveden je na kidalici EU 40 mod, u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu prema normi EN 1002. Prije samog ispitivanja potrebno je unijeti parametre ispitivanja poput brzine ispitivanja, poprečnog presjeka epruvete, temperature... Parametri se unose u računalni program koji upravlja kidalicom. Navedena kidalica je prikazana na slici 65. Ova kidalica ima mogućnost opterećenja epruvete do maksimalno 400 kN. Iznos brzine ispitivanja (kidanja) iznosio je 5 mm/min.



Slika 65. Kidalica EU 40 mod

Uzorci su izrezani iz zavarenih uzoraka Z1 i Z2 prema normi HRN EN ISO 15614-1. Nakon što su uzorci izrezani tračnom pilom iz zavarenih ploča, dani su na strojnu obradu. Iz izrezanih uzoraka se na strojnoj obradi obrađuju plosnate epruvete dimenzija određenih prema normi EN 895:1995 kao što je prikazano na slici 66. Na nacrtu sa slike je kotirana i dimenzija L_0 koja iznosi 80 mm i označava referentnu dužinu uzorka. Dimenzije uzoraka koji su se ispitivali su prikazani u tablici 12. Dimenzija *a* označava debljinu presjeka uzorka dok dimenzija *b* označava širinu poprečnog presjeka uzorka.





Uzorak	<i>a</i> , mm	b, mm	Površina presjeka S ₀ , mm2	L_0 , mm
Z1	7,04	25,1	176,70	80
Z2	7,1	25,15	178,57	80

 Tablica 12
 Dimenzije uzoraka ispitivanih statičko-vlačnim pokusom

6. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

6.1. Rezultati vizualne kontrole navarenih uzoraka

Prilikom izvođenja samog procesa navarivanja pratilo se vizualnom kontrolom ponašanje taline. Prilikom konvencionalnog TIG navarivanja, ali i prilikom A-TIG navarivanja uzoraka talina se ponašala "mirno" i karakteristično za TIG postupak bez pojave štrcanja.

U tablici 13 je prikazan izgled navarenih uzoraka (lice i stražnja strana navara) gdje se prilikom navarivanja koristio 100 % argon kao zaštitni plin. Širina navara uzorka koji je izveden s konvencionalnim TIG postupkom je nešto veća od širine navara uzorka kod kojeg se koristio aktivacijski premaz s istim parametrima. Tako uzorak 1A ima veću širinu navara i obojenje na licu od uzorka 3A kod kojeg se koristio aktivacijski premaz te isti parametri navarivanja. Međutim, sa stražnje strane se pojavilo šire obojenje kod uzorka 3A nego kod uzorka 1A. Prilikom navarivanja s većom razinom unosa topline tj. većom jakosti struje i manjom brzinom navarivanja povećala se širina navara i širina obojenja (uzorci 2A i 4A, tablica 13). Sa stražnje strane se može jasno vidjeti da kod uzorka 2A nije došlo do protaljivanja, dok je kod uzorka 4A navarivanim A-TIG postupkom s istim parametrima došlo do protaljivanja navara kroz osnovni materijal debljine 7 mm.



Tablica 13. Izgled lica i stražnje strane navarenih uzoraka sa zaštitnim plinom 100 % Ar

(nastavak tablice 13)


Tablica 14 prikazuje izgled lica i stražnje strane navarenih uzoraka pod zaštitnom atmosferom mješavine plinova 2,5 % dušika i 97,5 % argona. Uzorci navareni pod ovakvom zaštitnom atmosferom daju približno jednake rezultate vizualnog ispitivanja lica i stražnje strane navara kao i kod navarivanja s zaštitnim plinom 100 % argona. Lica navara svih uzoraka su vrlo pravilna osim kod uzorka 4B gdje je na početku navara došlo do nešto većeg nadvišenja, a na kraju do udubljenja. Kod uzorka 4B je došlo do protaljivanja osnovnog materijala i to u nešto većoj mjeri, nego li kod uzorka 4A.

Tablica 14.Izgled lica i stražnje strane navarenih uzoraka sa zaštitnom mješavinom plinova 97,5 % Ar + 2,5 % N_2



(nastavak tablice 14)

3B	Lice	
	Stražnja strana	
4B	Lice	
	Stražnja strana	

Metal navara je svijetliji kod uzoraka navarenim u zaštitnoj atmosferi plina 100 % argon. Na završetku svih uzoraka koji su navarivani A-TIG postupkom je jače izraženo udubljenje metala taline. Navedena opažanja i svojstva proizlaze iz primjene aktivacijskog premaza koji, iako daje veći unos topline, dovodi do koncentriranijeg (užeg) električnog luka te tako sužava područje metala navara i zone utjecaja topline (područja obojenja tj. stvaranja oksida).

6.2. Rezultati vizualne kontrole zavarenih uzoraka

Tablica 15 prikazuje izgled lica i korijena zavarenih uzoraka koji su zavareni A-TIG postupkom u jednom prolazu gdje su se koristili parametri zavarivanja navedeni u tablici 11. Prilikom zavarivanja oba uzorka bili su namješteni jednaki parametri osim što se zavarivanje uzorka Z1 provelo pod zaštitom inertnog plina 100 % argona, dok se za zavarivanje uzorka Z2 koristila mješavina 2,5 % dušika i 97,5 % argona.

Lice zavara kod oba uzorka je estetski zadovoljavajuće. Na licu zavara uzorka Z1 se može vidjeti da se metal taline prilikom procesa zavarivanja ponašao kontroliranije nego kod uzorka Z2. Na kraju zavara kod oba uzorka postoji izraženo udubljenje karakteristično za A-TIG postupak. Na stražnjoj strani uzorka Z1 se može primjetiti da je na prvoj polovici došlo do provara korijena, međutim na drugoj polovici nije došlo do provara korijena. Može se zaključiti da vrh netaljive elektrode nije cijelom dužinom pratio liniju pripreme spoja ili je došlo do promjene udaljenosti elektrode od radnog komada pa zbog toga nije došlo do potpunog provara korijena po cijeloj dužini uzorka Z1. Na stražnjoj strani uzorka Z2 se može vidjeti da je korijen zavara cijelom dužinom provaren.





(nastavak tablice 15)



6.3. Rezultati analize geometrijskih značajki navarenih uzoraka

Izradom makroizbrusaka dobiva se uvid u geometriju zavarenog spoja (navara), zonu taljenja materijala te intenzitet taljenja osnovnog materijala. Ispitivanje se sastoji od vizualnog ispitivanja pregleda poprečnih presjeka uzoraka sa ili bez mikroskopa s manjim povećanjem.

Slika 67 prikazuje usporedbu makroizbrusaka svih navarenih uzoraka s kotiranim karakteristikama navara (dubina penetracije i širina navara). S lijeve strane slike su navari izvedeni pod zaštitnom atmosferom plina 100 % argona (uzorci označeni s A), dok su s desne strane uzorci koji su navarivani s istim parametrima pod zaštitnom atmosferom mješavine 2,5 % N_2 i 97,5 % Ar (uzorci označeni s B). Parametri korišteni prilikom svakog pojedinog uzorka se mogu vidjeti u tablici 10 u poglavlju 5.5.

Uspoređujući uzorke 1A i 1B gdje se pri navarivanju koristila jakost struje 160 A i brzina zavarivanja 10,2 cm/min može se zaključiti sljedeće:

- Namještena jakost struje i brzina navarivanja ostvaruju premali unos topline te penetracija metala navara iznosi tek oko 2 mm;
- Korištenjem zaštitnog plina s udijelom od 2,5 % N₂ ostvaruje se veća širina navara, ali ne i dubina, u usporedbi s plinom 100 % Ar.

Uspoređujući uzorke 2A i 2B gdje se pri navarivanju koristila jakost struje 200 A i brzina zavarivanja 7,8 cm/min s uzorcima 1A i 1B može se zaključiti da povećanje unosa topline ne rezultira dovoljno velikom penetracijom da bi se ostvario provar osnovnog materijala debljine 7 mm.

Prilikom navarivanja uzoraka 3A i 3B gdje se koristio aktivacijski premaz, jakost struje 160 A i brzina navarivanja 10,2 cm/min postigla se penetracija navara od oko 4,8 mm kod oba uzorka, što je više nego duplo od penetracije kod uzoraka 1A i 1B koji su navarivani konvencionalnim TIG postupkom s istim parametrima.

Kod uzoraka 4A i 4B se jasno vidi da je pri A-TIG navarivanju s jakosti struje 200 A i brzinom navarivanja 7,8 cm/min došlo do provara materijala debljine 7 mm. Može se primjetiti da je omjer širine lica navara i korijena navara nešto veći kod uzorka 4A nego kod uzorka 4B.





6.4. Rezultati analize geometrijskih značajki zavarenih uzoraka

Slika 68 prikazuje makroizbrusak uzorka Z1 zavarenog A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom plina 100 % Ar, jakost struje 200 A i brzina zavarivanja 9,1 cm/min. Sa slike se može vidjeti da nema niti nadvišenja niti udubljenja lica zavara, dok postoji nadvišenje korijena zavara od 0,3 mm. Razlika između širine šava zavara na licu i korijenu iznosi 2,8 mm. Na makroizbrosku se mogu jasno razaznati i promjene u mikrostrukturi jer se jasno vidi prijelaz valjane mikrostrukture osnovnog materijala u umreženu mikrostrukturu metala zavara. Također se mogu razabrati obrisi prolaska taline s vanjske strane vertikalno u sredinu metala zavara što je u teoriji objašnjeno Marangonijevim efektom.

Slika 69 prikazuje makroizbrusak uzorka Z2 zavarenog A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom mješavine 2,5 % N_2 i 97,5 % Ar, jakost struje 200 A i brzine zavarivanja 9,1 cm/min. Kod ovog uzorka također nema značajnog nadvišenja ili udubljenja lica zavara, dok nadvišenje korijena iznosi 0,3 mm. Razlika između širine šava zavara na licu i korijenu iznosi 2 mm.



Slika 68. Makrouzorak Z1 izveden A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom 100 % Ar



Slika 69. Makrouzorak Z2 izveden A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom mješavine 2.5 % N2 i 97,5 % Ar

6.5. Rezultati kvalitativne analize mikrostrukture navarenih uzoraka

Tablica 16 prikazuje mikrostrukturu osnovnog materijala i metala navara svih navarenih uzoraka. Prva slika u tablici prikazuje mikrostrukturu osnovnog materijala koji je korišten u eksperimentu. Mikrostruktura osnovnog materijala se sastoji od podjednakih udjela faza ferita i austenita koje se jasno razaznaju na slici. Mikrostrukture uzoraka 1A, 2A i 3A se razlikuju od strukture osnovnog materijala jer se austenit jedva nazire u obliku otoka/šiljaka, dok je evidentan prirast feritne faze. Na slikama mikrostrukture uzoraka 1B, 2B i 4A se mogu razaznati manji udjeli austenita po granicama feritnih zrna, a mikrostruktura je prešla u umreženi tip mikrostrukture. Uzorci 3B i 4A imaju mikrostrukturu koja sadrži znatan udio austenita tj. nije došlo do intenzivne feritizacije u metalu navara ovih uzoraka. Oblik zrna u ovim uzorcima je prešao iz izduženih (karakterističnih za ploče proizvedene valjanjem) u umreženi tip.



Fakultet strojarstva i brodogradnje





6.6. Rezultati kvalitativne analize mikrostrukture zavarenih uzoraka

Slika 70 prikazuje mikrostrukturu osnovnog materijala, prijelaznog područja (područje zone utjecaja topline) i metala zavara uzorka Z1 koji je zavarivan pod zaštitnom atmosferom plina 100 % Ar. Na prijelaznom području se jasno vidi prijelaz karakteristične duplex mikrostrukture u umreženi tip mikrostrukture. Struktura metala zavara se sastoji uglavnom od ferita i tek nešto malo austenita po granicama zrna što ukazuje na intenzivnu feritizaciju nakon procesa zavarivanja.





Fakultet strojarstva i brodogradnje

Slika 71 prikazuje mikrostrukturu osnovnog materijala, prijelaznog područja (područje zone utjecaja topline) i metala zavara uzorka Z2 koji je zavarivan pod zaštitnom atmosferom mješavine plinova 2,5 % N₂ i 97,5 % Ar. Također se na prijelaznom području jasno vidi prijelaz karakteristične dupleks mikrostrukture u umreženi tip mikrostrukture. Međutim, u strukturi metala zavara ima znatan udio austenita.



Slika 71. Mikrostruktura različitih područja zavara Z2

6.7. Rezultati određivanja kemijskog sastava navarenih uzoraka energijski disperzivnom spektrometrijom (EDS)

Tablica 17 prikazuje masene udjele pojedinih kemijskih elemenata u navarenim uzorcima. Kemijski sastav je određen pomoću energetski disperzivne spektrometrije (EDS) i glavni cilj je bio istražiti utjecaj sastava zaštitnog plina i aktivacijskog premaza na kemijski sastav metala navara. Uspoređujući udjele dušika uzoraka zavarenih pod zaštitnom atmosferom bez udjela dušika i s dušikom može se zaključiti da dušik iz zaštitne atmosfere ne povećava udio dušika u metalu navara. Isto tako aktivacijski premaz koji se sastoji od jednakih udjela SiO₂ i Cr_2O_3 ne utječe na masene udjele Cr i Si u metalu navara.

 Tablica 17.
 Kemijski sastav navarenih uzoraka određen pomoću EDS-a

Element	Uzorak							
Maseni udio, %	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4 A	4 B
Ν	1,16	-	0,88	-	-	0,84	-	-
Si	0,69	0,67	0,33	0,72	0,77	0,32	0,37	0,29
Cr	22,72	23,69	23,77	23,98	23,30	23,24	22,82	21,30
Mn	2,34	2,19	1,19	1,70	-	-	2,11	2,37
Fe	64,48	64,72	65,30	64,69	64,76	61,79	63,00	59,43
Ni	5,48	5,79	5,26	4,52	5,11	5,63	4,73	4,55
Мо	3,11	3,36	3,28	4,90	3,21	2,84	3,58	3,30

6.8. Rezultati korozijskih ispitivanja navarenih uzoraka prema ASTM G48-03

Slika 72 prikazuje izgled uzoraka navarivanih u zaštitnoj atmosferi plina 100 % argona nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini željezovog klorid-heksahidrata (FeCl₃ x 6H₂O) na temperaturi od 50 °C. Sa slike se može vidjeti da se najviše rupica tj. pitova pojavilo na samom šavu navara (metalu navara) na uzorcima 1A, 3A, 4A. Kod uzorka 2A se nije pojavio piting niti na metalu navara niti u zoni utjecaja topline, već se manji broj pitova pojavilo na osnovnom materijalu. Uspoređujući uzorak 1A s uzorcima 3A i 4A može se vidjeti da se puno više pitova pojavilo na uzorku 1A koji je zavarivan konvencionalnim TIG postupkom zavarivanja.



Slika 72. Izgled navarenih uzoraka (1A, 2A, 3A, 4A) nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini

Slika 73 prikazuje izgled uzoraka navarivanih u zaštitnoj atmosferi mješavine 2,5 % N₂ i 97,5 % Ar nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini željezovog klorid-heksahidrata (FeCl₃ x 6H₂O) na temperaturi od 50 °C. Sa slike je vidljivo da se niti na jednom uzorku nije pojavio piting niti na metalu navara niti u zoni utjecaja topline, već su se rupice pojavile u osnovnom materijalu nekoliko milimetara dalje od samog navara. Također se može primjetiti da se manji broj pitova pojavio na uzorcima 3B i 4B koji su zavarivani A-TIG postupkom, nego kod uzoraka 1B i 2B koji su zavarivani klasičnim TIG postupkom zavarivanja.



Slika 73. Izgled navarenih uzoraka (1B, 2B, 3B, 4B) nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini

Slika 74 prikazuje stražnju stranu uzoraka 4A i 4B kod kojih je došlo do provara osnovnog materijala. Sa slike se može vidjeti kako je korijen navara kod uzorka 4A korodirao, dok je korijen kod uzorka 4B pokazao izrazitu otpornost na koroziju pri ovom ispitivanju.



Slika 74. Izgled stražnje strane uzoraka 4A i 4B nakon 48-satnog izlaganja agresivnoj otopini

Prema dobivenim rezultatima korozijskog ispitivanja može se doći do zaključka kako primjena zaštitne mješavine plinova 2,5 % N_2 i 97,5 % Ar uvelike utječe i poboljšava otpornost na rupičastu koroziju duplex čelika. Također, navar dobiven primjenom aktivacijskog premaza s A-TIG postupkom ima nešto veću otpornost prema nastanku rupičaste korozije, od onog koji je navaren konvencionalnim TIG postupkom.

6.9. Rezultati statičko-vlačnog ispitivanja zavarenih uzoraka

Statičko-vlačnim pokusom ispitane su dvije epruvete izrezane i obrađene iz zavarenih uzoraka Z1 i Z2 prema normi EN 10002. Ispitivanje je provedeno na sobnoj temperaturi iznosa približno 25 °C. Izgled epruveta nakon provedenog ispitivanja je prikazan na slici 75. Iz slike je vidljivo kako je epruveta izrezana iz uzorka Z1 koji je zavaren A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom 100 % Ar pukla na samom rubu metala zavara. Epruveta izrezana iz uzorka Z2 koji je zavaren A-TIG postupkom pod zaštitnom atmosferom mješavine plinova 2,5 % N₂ i 97,5 % Ar je pukla u osnovnom materijalu otprilike 40 mm dalje od metala zavara.

Ovakvi rezultati dovode do zaključka da zavareni spoj uzorka Z2 ima višu čvrstoću od čvrstoće osnovnog materijala.



Slika 75. Izgled epruveta nakon statičko-vlačnog ispitivanja

Tablica 18 prikazuje mehanička svojstva oba uzorka utvrđena statičko-vlačnim ispitivanjem. Iz tablice se može vidjeti kako su vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja za oba uzorka podjednake. Vrijednost vlačne čvrstoće dobivene statičko-vlačnim ispitivanjem za uzorak Z1 iznosi 773,23 N/mm², a za uzorak Z2 iznosi 776,45 N/mm².

Tablica 18.	Mehanička svojstva dobivena statičko-vlačnim ispitivanjem							
Uzorak	R _m , N/mm ²	F _m , kN	R _{p0,2%} , N/mm ²	F _e , kN	S ₀ , mm ²	F _b , kN		
Z1	773,23	136,63	679,12	120	176,70	70,27		
Z2	776,45	138,65	683,21	122	178,57	85,29		

Mehanička	svojstva	dobivena	statičko	vlačnim-	ispitivan	jem

Slika 76 prikazuje dijagram sila-produljenje uzorka Z1, dok slika 77 prikazuje dijagram silaproduljenje uzorka Z2. Prvi dio dijagrama gdje sila nije počela rasti se odbacuje jer je došlo do klizanja epruvete u čeljustima kidalice. Sa slika se može vidjeti da oba dijagrama imaju približno jednak oblik. Kod epruvete uzorka Z1 je došlo do pucanja kod sile F_b iznosa 70,27 kN, dok je kod epruvete uzorka Z2 došlo do pucanja kod sile F_b iznosa 85,29.

Iz dobivenih rezultata statičko-vlačnog ispitivanja proizlazi da oba zavarena spoja imaju zadovoljavajuća mehanička svojstva.



Slika 76. Dijagram sila-produljenje epruvete iz uzorka Z1



Slika 77. Dijagram sila-produljenje epruvete iz uzorka Z2

7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj aktivacijskog premaza i zaštitnog plina na duplex nehrđajući čelik pri automatiziranom A-TIG navarivanju i zavarivanju. Automatizacijom postupka se eliminirao ljudski utjecaj na kvalitetu procesa. Analizom dobivenih podataka, parametara i rezultata utvrdio se utjecaj aktivacijskog premaza, zaštitnog plina i razine unosa topline na svojstva navara i zavara te tehnološku primjenjivost A-TIG postupka za zavarivanje duplex čelika u industrijskoj proizvodnji. Za potrebe istraživanja koristio se aktivacijski premaz s mješavinom komponenti 50 % SiO₂ i 50 % Cr₂O₃ jer je ovakav sastav dao najbolje rezultate u prethodnom istraživanju na nehrđajućem čeliku AISI 304. U istraživanju su korišteni zaštitni plin 100 % argon te zaštitna mješavina sastava 2,5 % dušika i 97,5 % argona.

Na temelju provedenih ispitivanja moguće je zaključiti sljedeće:

- Vizualna kontrola navarenih i zavarenih uzoraka je pokazala da se talina tijekom svih procesa ponašala "mirno" i estetski izgleda dobro. Vizualnom kontrolom je utvrđeno djelovanje aktivacijskog premaza prilikom A-TIG navarivanja duplex čelika jer je zbog koncentriranijeg (užeg) električnog luka na licu navara suženo područje metala navara i područje zone utjecaja topline (područje obojenja tj. stvaranja oksida).
- Analizom geometrijskih značajki navarenih uzoraka se došlo do zaključka da aktivacijski premaz povećava dubinu penetracije, dok vrsta zaštitnog plina nema velikog utjecaja na izgled metala navara. Prilikom navarivanja uzoraka 3A i 3B koristio se aktivacijski premaz te jakost struje od 160 A i brzina navarivanja iznosa 10,2 cm/min, pri čemu se postigla penetracija navara od oko 4,8 mm kod oba uzorka, što je više nego duplo od penetracije kod uzoraka 1A i 1B koji su navarivani konvencionalnim TIG postupkom s istim parametrima. Kod uzoraka 4A i 4B se jasno vidi da je pri A-TIG navarivanju s jačinom struje zavarivanja od 200 A i brzinom navarivanja 7,8 cm/min došlo do provara materijala debljine 7 mm.
- Kvalitativnom analizom mikrostrukture navarenih i zavarenih uzoraka se može vidjeti prijelaz karakteristične valjane dupleks mikrostrukture u umreženi tip mikrostrukture. Zaštitna mješavina plinova s 2,5 % dušika i 97,5 % argona povoljno djeluje na udio faza ferita i austenita jer dušik kao gamageni element smanjuje intenzivnu feritizaciju prilikom hlađenja te tako potiče stvaranje austenita i održava podjednake udjele ferita i austenita.

- Rezultati određivanja kemijskog sastava navarenih uzoraka energijski disperzivnom spektrometrijom (EDS) su pokazali da nema utjecaja sastava aktivacijskog premaza i zaštitnog plina na kemijski sastav metala navara.
- Rezultati korozijskih ispitivanja navarenih uzoraka prema ASTM G48-03 su pokazali kako sastav zaštitnog plina ima veliki utjecaj na korozijsku otpornost navarenih uzoraka. Primjena zaštitne mješavine plinova 2,5 % N₂ i 97,5 % Ar uvelike utječe i poboljšava otpornost na rupičastu koroziju duplex čelika. Niti na jednom uzorku navarenim pod zaštitnom atmosferom mješavine plinova 2,5 % N₂ i 97,5 % Ar se nije pojavio piting niti na metalu navara niti u zoni utjecaja topline, već su se rupice pojavile u osnovnom materijalu nekoliko milimetara dalje od samog navara. Također, navar dobiven primjenom aktivacijskog premaza s A-TIG postupkom ima nešto veću otpornost prema nastanku rupičaste korozije, od onog koji je navaren konvencionalnim TIG postupkom.
- Vrijednost vlačne čvrstoće dobivene statičko-vlačnim ispitivanjem za uzorak Z1 iznosi 773,23 N/mm², a za uzorak Z2 iznosi 776,45 N/mm². Uzorak Z2 je prilikom statičko-vlačnog ispitivanja pukao u osnovnom materijalu čime je dokazano da je čvrstoća zavarenog spoja veća od čvrstoće osnovnog materijala.

Na kraju se može donijeti zaključak da je A-TIG postupak primjenjiv za zavarivanje duplex čelika. U ovom istraživanju je uspješno zavaren "I" spoj debljine osnovnog materijala 7 mm A-TIG postupkom u jednom prolazu. Zaštitna mješavina plinova s 2,5 % dušika i 97,5 % argona povoljno utječe na mikrostrukturu zavarenog spoja duplex čelika i tako povećava korozijsku otpornost i mehanička svojstva duplex čelika. Smatram da se daljnjim istraživanjima mogu odrediti optimalni parametri A-TIG zavarivanja i sastav aktivacijskog premaza pomoću kojih bi se postigao ujednačeni udio ferita i austenita u zavarenom spoju te poboljšala učinkovitost i produktivnost TIG zavarivanja duplex čelika, pogotovo u veliko serijskoj proizvodnji.

LITERATURA

- Otokumpu Stainless AB: Handbook of Stainless Steel, Avesta Resarch Centre, Avesta, Sweden, 2013.
- [2] Juraga I., Šimunović V.; Stojanović I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje", Pula, 2007
- [3] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011.
- [4] Kožuh, S.: Skripta Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [5] ...:<u>http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/precipitation-hardening-stainless-steels-102/</u> dostupno 28.09.2016.
- [6] ...:<u>https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf</u> dostupno 28.09.2016.
- [7] International Molybdenum Association (IMOA): Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel, Third Edition, London, UK, 2014.
- [8] Rede, V.: *Mikrostrukturne promjene u zavarenom spoju dupleks čelika*, časopis Zavarivanje, 55(2012) 5/6, str. 155-163, 2012.
- [9] ...:<u>http://www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/TechnicalPublications/Duplex_Maa</u> <u>stricht_EN-22p-7064Ko.pdf</u> dostupno 28.09.2016.
- [10] Rede, V.: Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju, Doktorska disertacija, FSB, Zagreb, 2004.
- [11] Davis, J.R. & Associates: ASM Specialty Handbook Stainless Steels, SMInternational, Materials Park, 1994.
- [12] Pettersson, C.-O.: The MIG/MAG Process, A Good Choice When Welding Duplex Stainless Steels, 6th World Conference Duplex Stainless Steels, 513-520, 2000.
- [13] ...: <u>http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/IMOA_Shop_Sheet_105.pdf</u> dostupno 2.10.2016.
- [14] ...:https://app.aws.org/w/r/mwf/attachments/71/55471/TIGstainless32bcxtvmarfdpxydgj ol.pdf dostupno 2.10.2016.
- [15] Kreković, D.: Korozijska otpornost zavarenih spojeva dupleks čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

- [16] Alar, V.: Nastavni materijali iz kolegija "Površinska zaštita", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [17] Kralj, Slobodan: Skripta za učenje iz kolegija Zavarivanje 1, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- [18] Čolić, Luka: Robotizirano zavarivanje nehrđajućih čelika A TIG postupkom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [19] ...: <u>http://www.weldingtypes.net/category/tig-welding/</u> dostupno 6.10.2010.
- [20] Pongrac, D.: Utjecaj aktivacijskog premaza na mehanička i korozijska svojstva zavarenog spoja, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [21] Horvat, Marko; Kondić, Veljko; Brezovečki, Dražen: Teorijske i praktične osnove TIG postupka zavarivanja, Technical journal 8, 4(2014), 426-432, 2014.
- [22] ISO 4063 : 2009 Welding and allied processes Nomenclature of processes and reference numbers, BSI, 2009.
- [23] Podloge iz kolegija: Strojevi i oprema za zavarivanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [24] Babić, N.: Utjecaj sastava aktivacijskog premaza na svojstva navara pri robotiziranom
 A TIG navarivanju čelika AISI 304, Zagreb, 2015.
- [25] ...: <u>http://www.millerwelds.com/resources/TIGhandbook/</u>, dostupno 8.10.2016.
- [26] Handbook for GTAW Gas Tungsten Arc Welding, AWS, 1987.
- [27] ...: <u>http://navybmr.com/study%20material/14250a/14250A_ch9.pdf</u>,dostupno 9.10.2016.
- [28] Messer, B., Oprea, V., Wright, A.: Dupleks stainess steel welding: best practices, Fluor Canada Ltd., Canada
- [29] ...: <u>http://www.bohlerwelding.ru/files/cat/full_catalog.pdf</u> dostupno 12.10.2016.
- [30] ...:https://app.aws.org/w/r/mwf/attachments/71/55471/TIGstainless32bcxtvmarfdpxydgj ol.pdf dostupno 12.10.2016.
- [31] Berthier, A.; Paillard, P.; Carin, M.; F. Valensi, F.; Pellerin S.: TIG and A-TIG welding experimental investigations and comparison to simulation Part 1: Identification of Marangoni effect, Science nad Technology of Welding and joining, Vol. 17, No. 8, 2012.
- [32] Zuber, M.; Chaudhri, V.; Suri, V. K.; Patil, S. B.: *Effect of Flux Coated Gas Tungsten Arc Welding on 304L*, IACSIT, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 6, No. 3, June 2014.

- [33] Ruckert, Guillaume; Perry, Nicolas; Sire, Stephane; Marya, Surendar: Enhanced Weld Penetrations In GTA Welding with Activating Fluxes Case studies: Plain Carbon & Stainless Steels, Titanium and Aluminum, THERMEC 2013, United States., pp-202, 2013.
- [34] Muthukumaran, Vasudevan; Nadu, Tamil; Bhaduri, Arun Kumar: Penetration enhancing Flux formulation for Tungsten Inert Gas (Tig) Welding of Austenitic Stainless Steel and its Application, United States Patent, Patent No.: US 8,097,826 B2, Jan. 17, 2012.
- [35] Huang, H. Y.; Shyu, S. W.; K. H. Tseng, K. H.; Chou, C. P.: Evaluation of TIG flux welding on the characteristics of stainless steel, Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 10, No. 5, 2005.
- [36] Sandor, Tamas; Dobransky, Janos; Nagy Hinst, Adrian: Weld pool characteristics of the ATIG – welded joints, ESAB Hungary Ltd., Hungary
- [37] Berthier, A.; Paillard, P.;Carin, M.; F. Valensi, F.; Pellerin S.: *TIG and A-TIG welding experimental investigations and comparison to simulation Part 2: arc constriction and arc temperature*; Science nad Technology of Welding and joining, Vol. 17, No. 8, 2012.
- [38] Tseng, Kuang-Hung; Hsu, Chih-Yu: *Performance of activated TIG process in austenitic stainless steel welds*, Journal of Materials Processing Technology, 211 (2011), 503–512, 2011.
- [39] ...:<u>http://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/activating-flux-</u> improving-the-performance-of-the-tig-process-february-2000/ dostupno 14.10.2016.
- [40] ...: <u>http://quicktig.com/testimonials/</u> dostupno 14.10.2016.
- [41] Chern, T., Tseng, K., Tsai, H.: Study of the characteristics of duplex stainless steel activated tungsten inert gas welds, Materials and Design 32, str. 255-263, 2011.
- [42] Tathgir, S., Bhattacharya, A.: Activated TIG Welding of Different Steels: Influence of Various Flux and Shielding Gas, Materials and Manufacturing Processes, 31, str 335 -342, 2016.
- [43] ...:<u>http://www.fronius.com/cps/rde/xchg/fronius_international/hs.xsl/79_7406_ENG_H</u>
 <u>TML.htm#.WAifif196M8</u> dostupno 20.10.2016.