

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Josip Kranželić

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:

Josip Kranželić

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj diplomski rad izradio u potpunosti samostalno, služeći se stečenim znanjima i stručnom literaturom koja je navedena u sadržaju rada.

Zahvaljujem se svima koji su mi pomogli prilikom pisanja ovoga rada i studiranja, a posebno:

- mentoru docentu dr.sc. Vinku Šimunoviću te docentu dr.sc. Ivanu Stojanoviću, prof.dr.sc. Vesni Alar i prof.dr.sc. Ivanu Juragi na opsežnom pruženom znanju, ljubaznosti, pristupačnosti, savjetima i suradnji tijekom pisanja i izrađivanja diplomskog rada,

- asistentu Marinu Kurteli, dipl.ing. i tehničkoj suradnici Dubravki Ulagi s Katedre za zaštitu materijala koji su mi pomogli tijekom izvođenja eksperimentalnog rada,

- tvrtkama Tin – objekt d.o.o. i Pireko d.o.o. na pomoći tijekom eksperimentalnog rada,

- roditeljima Dragutinu i Ines, te braći Mateju i Tinu na ukazanoj podršci, enormnom odricanju i strpljenju koje su imali za mene tijekom studiranja,

- djevojci Petri, koja je svojom strpljivošću i motivacijom pomogla da lakše prebrodim sve probleme i uspješno položim sve fakultetske obveze.

Od srca Vam hvala!

Josip Kranželić



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 te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Josip Kranželić**

Mat. br.:0035187226

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Napetosna korozija zavarenih spojeva visokolegiranih Cr-Ni čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Stress Corrosion Cracking of High Alloyed Cr-Ni Steels Welded Joints**

Opis zadatka:

Visokolegirani Cr-Ni čelici važna su skupina konstrukcijskih materijala, a na njihovoj primjeni temelje se mnoge od suvremenih proizvodnih tehnologija poput na primjer prehrambene i farmaceutske industrije. Razlog tome njihova je visoka korozijska otpornost. Ona se temelji na tankom pasivnom filmu kromovih oksida koji je učinkovita barijera štetnom korozijskom djelovanju mnogobrojnih medija. Iako su ovi čelici otporni na procese općeg korozijskog oštećivanja, oni mogu biti skloni lokalnim korozijskim procesima. Posebno opasna može biti napetosna korozija koja može dovesti do krhkog loma u medijima koji nisu toliko agresivni da bi uzrokovali neke druge korozijske pojave poput rupičaste ili korozije u procjepu. Ovom obliku korozije podložni su austenitni Cr-Ni čelici i to pogotovo u području zavarenih spojeva.

U teorijskom dijelu rada potrebno je izučiti i opisati svojstva korozijske otpornosti Cr-Ni čelika i detaljno opisati procese napetosne korozije ovih materijala. Potrebno je opisati utjecajne čimbenike i mogućnosti sprečavanja, dati osvrt na utjecaj zavarivanja na pojavu napetosne korozije i prikazati oštećenja izazvana napetosnom korozijom. Potrebno je proučiti metode ispitivanja otpornosti na napetosnu koroziju.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti laboratorijsko ispitivanje otpornosti različitih vrsta visokolegiranih Cr-Ni čelika na pojavu napetosne korozije s ciljem utvrđivanja utjecaja kemijskog sastava materijala, zavarivanja i naprezanja. Analizom dobivenih rezultata izvesti zaključke o osjetljivosti ispitivanih čelika na napetosnu koroziju, kao i o mogućnostima izbjegavanja ovog korozijskog fenomena.

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

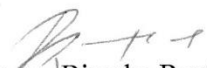
Zadatak zadan:
11. svibnja 2017.

Rok predaje rada:
13. srpnja 2017.

Predvideni datum obrane:
19., 20. i 21. srpnja 2017.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	X
1. Uvod	1
2. Nehrđajući čelici.....	5
2.1. Feritni nehrđajući čelici	8
2.2. Austenitni nehrđajući čelici	9
2.3. Dupleks nehrđajući čelici	11
2.4. Martenzitni nehrđajući čelici	12
2.5. Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici	13
3. Napetosna korozija	14
3.1. Utjecaj naprezanja	16
3.2. Utjecaj okoline.....	18
3.3. Utjecaj materijala.....	19
3.4. Drugi utjecajni čimbenici i mehanizmi nastanka napetosne korozije	21
3.4.1. Utjecaj elektrodnog potencijala	22
3.4.2. Aktivno područje razaranja	23
3.4.3. Raspucavanje površinskog sloja	24
3.4.4. Vodikova krhkost	25
3.4.5. Mehanizam tunelskog razaranja	25
4. Napetosna korozija nehrđajućih čelika.....	26
4.1. Vrste napetosne korozije nehrđajućih čelika	27
4.1.1. Kloridna napetosna korozija.....	27
4.1.2. Kaustična napetosna korozija.....	29

4.1.3. Politijska napetosna korozija.....	30
4.2. Utjecaj zavarivanja na pojavu napetosne korozije	31
4.3. Metode ispitivanja napetosne korozije	32
4.4. Sprečavanje napetosne korozije	35
5. Prikaz slučajeva iz prakse.....	37
5.1. Interkristalna napetosna korozija na izmjenjivaču topline	37
5.2. Transkristalna napetosna korozija kotla za dogrijavanje vode.....	38
6. Eksperimentalni rad.....	39
6.1. Priprema ispitnih uzoraka.....	40
6.1.1. Zavarivanje.....	40
6.1.2. Ispitivanje kemijskog sastava.....	41
6.1.3. Uklanjanje toplinskih oksida i izrezivanje ispitnih uzoraka.....	42
6.1.4. Ispitivanje mikrostrukture	44
6.1.5. Savijanje	46
6.2. Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema normi ASTM G 36 - 94.....	48
6.2.1. Provedba ispitivanja	48
6.2.2. Rezultati ispitivanja.....	49
6.2.2.1. Vizualni pregled i stereomikroskopsko ispitivanje	49
6.2.2.2. Mikrostrukturna ispitivanja	51
6.2.2.3. Prelomne površine.....	54
6.2.2.4. Ispitivanje na pretražnom elektronskom mikroskopu	56
6.2.2.5. Dodatno uočeni fenomen – lom vijka	58
6.2.2.6. Analiza rezultata ispitivanja otpornosti prema ASTM G 36.....	59
6.3. Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema normi ASTM G 123 – 96.....	60
6.3.1. Provedba ispitivanja	60
6.3.2. Rezultati ispitivanja.....	61
6.3.2.1. Vizualna kontrola i stereomikroskopsko ispitivanje	61

6.3.2.2. Ispitivanje na pretražnom elektronskom mikroskopu	65
6.3.2.3. Analiza rezultata ispitivanja provedenih prema ASTM G 123	66
6.3.2.4. Usporedba rezultata ispitivanja prema normama ASTM G 36 i ASTM G123	66
7. Zaključak	67
8. Literatura	69

POPIS SLIKA

Slika 1: Česti oblici korozijskih procesa [2]	1
Slika 2: Neki od oblika korozije nehrđajućih čelika [3].....	2
Slika 3: Pucanje žice u Roberts Austenovom eksperimentu - početak istraživanja fenomena napetosne korozije [5]	3
Slika 4: Samoobnavljanje pasivnog filma kromovih oksida na nehrđajućem čeliku [1]	6
Slika 5: Schaefflerov strukturni dijagram [9].....	6
Slika 6: Mikrostruktura feritnog čelika [10]	8
Slika 7: Mikrostruktura austenitnog čelika kvalitete AISI – 316 (EN 1.4401) [10]	10
Slika 8: Odnos austenita i ferita u dupleks čeliku pri različitim temperaturama [12].....	11
Slika 9: Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika AISI 410 (EN 1.4003) [10].....	12
Slika 10: Uvjeti za nastanak napetosne korozije [14]	14
Slika 11: Lijevo - površina u kasnom stadiju napetosne korozije, desno – karakteristična transkristalna pukotina [15].....	14
Slika 12: Tijek napredovanja pukotine, K_{ISCC} - faktor intenziteta graničnog naprezanja, K_{IC} - faktor intenziteta kritičnog naprezanja [17]	15
Slika 13: Interkristalno i transkristalno širenje pukotina [18].....	16
Slika 14: SEM prikaz prijelomnih površina izazvanih napetosnom korozijom - interkristalna korozija (lijevo), transkristalna korozija (desno) [14].....	16
Slika 15: Dijagram utjecaja naprezanja na pojavu napetosne korozije - vidljivo je da nema loma ispod graničnog naprezanja [19]	17
Slika 16: Brzina širenja pukotine u odnosu na faktor intenziteta naprezanja [19].....	18
Slika 17: Utjecaj udjela bakra u materijalu na brzinu širenja pukotine [19].....	20
Slika 18: Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetosnoj koroziji [13].....	22
Slika 19: Otapanje osnovnog metala u aktivnom području razaranja [21]	23
Slika 20: Raspucavanje površinskog sloja [22].....	24
Slika 21: Mehanizam tunelskog razaranja [13].....	25
Slika 22: Kloridna napetosna korozija (transkristalni lom) na lopatici od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316 [3].....	27
Slika 23: Kloridna napetosna korozija na čeliku 304L [24].....	27
Slika 24: Utjecaj koncentracije klorida na vrelište otopine [13].....	28

Slika 25: Kaustična napetosna korozija na cijevovodu lužnate vodene pare od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 304 [3]	29
Slika 26: Politionska napetosna korozija na nehrđajućem čeliku kvalitete AISI 304 H [3]	30
Slika 27: Napetosna korozija uzrokovana zavarivanjem [27].....	31
Slika 28: Zaostala naprezanja na zavarenim cjevima (AISI 304) različitih promjera [13].....	32
Slika 29: Ultrazvučno ispitivanje s dvije kutne sonde [13].....	33
Slika 30: Učinak Ni na pojavu SCC kod čelika s 18 Cr u otopini MgCl ₂ pri 154 °C [22]	36
Slika 31: Prikaz oštećenja cijevi izmjenjivača topline [34]	37
Slika 32: Uznapredovala transkristalna napetosna korozija [34]	38
Slika 33: Transkristalna pukotina snimljena elektronskim pretražnim mikroskopom [34].....	38
Slika 34: Shematski prikaz skupine uzoraka za ispitivanje.....	39
Slika 35: Zavareni ispitni uzorak napregnut vijkom	39
Slika 36: Prikaz provedbe TIG zavarivanja limova iz kojih su izrezani ispitni uzorci	40
Slika 37: Ispitivanje kemijskog sastava XRF metodom.....	41
Slika 38: Toplinski oksidi nastali tijekom zavarivanja TIG postupkom	42
Slika 39: Uzorci tijekom i nakon nagrizanja – uklanjanja toplinskih oksida s površine.....	42
Slika 40: Ispitni uzorci (AISI 304L) tijekom i nakon izrezivanja na tračnoj pili.....	43
Slika 41: Dimenzije izrezanih uzoraka.....	43
Slika 42: Mikroskop Olympus GX51	44
Slika 43: Uzorci pripremljeni za metalografsko ispitivanje – uočljivo je da zavareni spojevi nisu potpuno protaljeni.....	44
Slika 44: Prikaz savijanja uzoraka.....	46
Slika 45: Matica kvalitete A2-70	46
Slika 46: Uzorak napregnut vijkom	47
Slika 47: Skupina uzoraka za korozijsko ispitivanje.....	47
Slika 48: Ispitivanje uzoraka u ključajućoj 45 % otopini MgCl ₂	48
Slika 49: Uzorci nakon ispitivanja i pripreme površine za stereomikroskopsko ispitivanje - vidljivo je da je na pojedinim ispitnim uzorcima došlo do potpunog loma	49
Slika 50: Mikrostrukturne snimke uzoraka čelika AISI 304L sa zavarom i narinutim naprezanjima s vidljivim interkristalnim karakterom napredovanja pukotine (gore) i uzorka od čelika AISI 316L sa zavarom s uočljivim transkristalnim mehanizmom razaranja (dolje).....	53

Slika 51: Stereomikroskopske snimke površine preloma – vidljiv je krhki lom materijala i brojne pukotine u strukturi	55
Slika 52: SEM snimke površine prijeloma – uzorak AISI 304L sa zavarom dodatno napregnut vijkom – vidljivo je da se pukotine šire interkristalno	56
Slika 53: SEM snimke površine prijeloma – uzorak osnovnog materijala AISI 304L bez narinutog naprezanja – vidljive su mnogobrojne pukotine na površini koje se šire u dubinu materijala transkristalno	57
Slika 54: Slomljeni vijak	58
Slika 55: SEM snimke slomljenog vijka – transkristalni karakter oštećivanja	58
Slika 56: Ispitivanje uzoraka u 25 % otopini NaCl	60
Slika 57: Dodavanje fosforne kiseline u otopinu radi postizanja tražene pH vrijednosti	61
Slika 58: Uzorci nakon ispitivanja u ključajućoj otopini natrijeva klorida	61
Slika 59: Vizualna kontrola uzoraka čelika kvalitete AISI 316L	63
Slika 60: Mehanizam tunelskog razaranja	64
Slika 61: SEM snimka pukotine na uzorku čelika kvalitete AISI 304L bez dodatnih narinutih naprezanja	65
Slika 62: Usporedba uzorka AISI 316L nakon izlaganju ključajućoj otopini magnezijeva klorida (lijevo) i ključajućoj otopini natrijeva klorida (desno)	66

POPIS TABLICA

Tablica 1: Legirni elementi i njihove karakteristike pri dodavanju čeliku [8].....	7
Tablica 2: Kombinacija medija i materijala koji dovode do napetosne korozije [19]	21
Tablica 3: Utjecaj pojedinih elemenata na pojavu kloridne napetosne korozije na austenitnom nehrđajućem čeliku [26].....	29
Tablica 4: Pogodne nerazorne metode ispitivanja na napetosnu koroziju [13].....	33
Tablica 5: Ispitivanje nehrđajućih čelika u različitim uvjetima [29].....	34
Tablica 6: Parametri zavarivanja.....	40
Tablica 7: Kemijski sastav osnovnog materijala i metala zavara.....	41
Tablica 8: Mikrostruktura OM-a, ZUT-a i MZ-a.....	45
Tablica 9: Stereomikroskopske snimke savinutog dijela uzoraka	50
Tablica 10: Mikrostrukturno ispitivanje savinutog dijela uzoraka.....	51
Tablica 11: Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom	52
Tablica 12: Prikaz prelomnih površina	54
Tablica 13: Korozijska oštećenja na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L	62
Tablica 14: Korozijska oštećenja na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L	63

POPIS OZNAKA

Oznaka	Opis	Mjerna jedinica
SCC	Napetosna korozija (Stress Corrosion Cracking)	-
ELC	Dodatno snižen udio ugljika (Extra Low Carbon)	-
ELA	Dodatno snižen udio legirnih elemenata (Extra Low Additions)	-
$R_{p0,2}$	Konvencionalna granica razvlačenja	N/mm^2
K_{ISCC}	Faktor intenziteta graničnog naprezanja	$MPa \times m^{1/2}$
K_{IC}	Faktor intenziteta kritičnog naprezanja	$MPa \times m^{1/2}$
PREN	Djelotvorna suma otpornosti (Pitting Resistance Equivalent Number)	-
OM	Osnovni materijal	-
ZUT	Zona utjecaja topline	-
MZ	Metal zavara	-
AISI	American Iron and Steel Institute	-
ASTM	American Society for Testing and Materials	-
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop	-
UT	Ultrazvučno ispitivanje	-
MT	Ispitivanje magnetskim česticama	-
PT	Penetrantsko ispitivanje	-
RT	Radiografsko ispitivanje	-
VT	Vizaulna kontrola	-

SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti uzroke, mehanizme, posljedice i načine zaštite od napetosne korozije. Napetosna korozija je vrlo podmukli oblik korozije, čije posljedice nerijetko zaustavljaju čitave pogone, jer se teško uočava zbog svoje potpovršinske naravi, tj. izostanka tragova korozije na površini materijala. Iako na površini nema znakova korozije, istodobno mehanička svojstva materijala značajno opadaju, sve dok ne dođe do krhkog loma.

U teorijskom dijelu rada su detaljno opisani mehanizmi nastajanja napetosne korozije na nehrđajućim čelicima te različiti oblici napetosne korozije i podložni materijali za ovaj oblik korozije. Također su opisani različiti načini ispitivanja i sprječavanja napetosne korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada je ispitivan utjecaj zavarivanja, vrste nehrđajućeg čelika, različitih agresivnih medija i vrste naprezanja na nastanak i intenzitet napetosne korozije. Rezultati provedenih ispitivanja ukazuju na značajan utjecaj svih navedenih čimbenika na pojavu napetosne korozije ispitivanih nehrđajućih čelika.

Ključne riječi: napetosna korozija, nehrđajući čelici, zavarivanje, kloridi

ABSTRACT

The aim of this graduate thesis is to explore the causes, mechanisms, consequences and ways of protection from stress corrosion cracking (SCC). SCC is a very serious form of corrosion and is often the cause of stoppings of entire production process. It is difficult to discover because of its subsurface nature, i.e. lack of corrosion marks on the surfaces of the material. Although there are no signs of corrosion on the surface, at the same time, the mechanical properties of the material significantly decrease until a brittle fracture occurs.

The theoretical part describes the mechanisms of the formation of SSC, various forms of it and the susceptible materials for this type of corrosion. Different ways of testing and preventing SSC are also described.

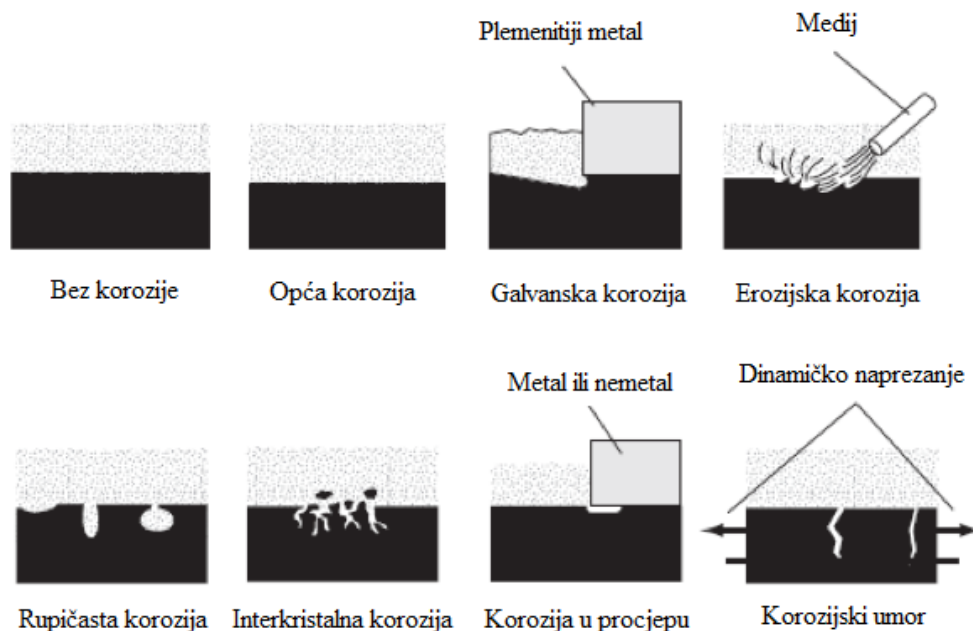
In the experimental part the effect of heat input during welding, the type of stainless steel, various aggressive media and type of stress on the formation and mechanisms SSC was investigated. The results of conducted testings show great influence of all mentioned factors on SCC of tested stainless steels.

Keywords: stress corrosion cracking, stainless steel, welding, chlorides

1. Uvod

Korozija je prirodni proces pretvaranja prerađenog metala u stabilniji kemijski oblik, kao što su oksidi, hidroksidi ili sulfidi, tj. pretvaranje prerađenog metala u njegov izvorni oblik kakav nalazimo u prirodi. Razlog tome je što se entropija cijelog svemira konstantno povećava (konstatirao Rudolf Clausius, 1865.), tj. sve uređene strukture teže k neuređenosti što dovodi do zaključka da se sva energija koja je uložena u nešto nastoji osloboditi. Jednako tako energija koja je uložena tijekom prerade rude u tehnički metal ili kovinu, konstantno izlazi iz tog materijala i uzrokuje koroziju i vraćanje tog materijala u njegov prirodni oblik. Prema normi HRN EN ISO 8044 korozija je fizikalno – kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu upotrebnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji on čini [1].

Na slici 1 su prikazani česti oblici korozije, ali osim tih vrsta korozije, postoje i posebni oblici korozije koji su uzrokovani specifičnim procesima kao što su: napetosna korozija, tarna korozija (tribokorozija), kavitacijska korozija, korozija uslijed lutajućih struja, fotokemijska i mikrobiološki poticana korozija.



Slika 1: Česti oblici korozijskih procesa [2]

Izračunato je da godišnji troškovi uzrokovani korozijom mogu iznositi i do 4,5% bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja, a izborom pravilnog sustava zaštite od korozije se može uštediti i do 30% od ukupnih troškova uzrokovanih korozijom. Stoga su razvijeni brojni različiti sustavi zaštite od korozije koji se primjenjuju ovisno o vrsti metala, okolišu i drugim uvjetima. Neke od metoda antikorozivne zaštite su: nanošenje prevlaka, najčešće premaza, legiranje materijala, korištenje inhibitora korozije, elektrokemijske metode zaštite kao i različite konstrukcijsko tehnološke mjere za sprečavanje oštećivanja. Jedan od važnijih načina je legiranje čelika s kromom i niklom, čime se dobiva nehrđajući čelik. Takav čelik je veoma otporan na atmosfersku koroziju kao i brojne druge medije, ali je zato ponekad vrlo podložan za razvijanje nekih specifičnih vrsta korozije kao što su interkristalna, korozija u procjepu, jamičasta, mikrobiološka ili napetosna korozija (slika 2) [1].



Interkristalna korozija

Mikrobiološka korozija



Napetosna korozija



Korozija u procjepu

Slika 2: Neki od oblika korozije nehrđajućih čelika [3]

Napetosna korozija (Stress Corrosion Cracking - SCC) je podmukli oblik korozije, koji se često ne prepoznaje na vrijeme i uzrokuje fatalne nesreće ili katastrofe, od kojih su mnoge zabilježene u povijesti, kao što su to npr.: pucanje plinovoda 1965. u Natchitoches, Louisiana, SAD, koje je uzrokovalo pogibelj 17-ero ljudi, urušavanje mosta Silver Bridge 1967, sezonsko urušavanje mostova u Indiji tijekom kišnih mjeseci, urušavanje konstrukcija bazena u Usteru, Švicarska, 1985. i u Steenwijk, Nizozemska, 2001 [4].

Razlog tome je što su pukotine uzrokovane napetosnom korozijom često teško uočljive vizualnim pregledom i ne uzrokuju značajan gubitak mase ili promjenu volumena, a istovremeno uzrokuju značajan pad mehaničkih svojstava. Takve pukotine imaju sličan tijek nastanka i loma kao pukotine uzrokovane umorom materijala. One nastaju postepeno, ali u određenom trenutku dovode do iznenadnog i neočekivanog krhkog loma i potpunog otkazivanja konstrukcije. Srećom, pojava napetosne korozije nije toliko česta jer su potrebna tri faktora da bi do nje došlo: materijal podložan napetosnoj koroziji, korozivni okoliš specifičan za taj materijal i naprezanja u materijalu [5].

Napetosna korozija je poznata čovjeku od davnina. Čak i u eri prije Krista su se ljudi susretali s napetosnom korozijom. Prvi oblici napetosne korozije su se pojavljivali na bakrenom i mjedenom posuđu, oruđu ili oružju u dodiru s amonijakom. U 19. stoljeću je fenomen napetosne korozije postao poznat u cijelom svijetu zbog široke upotrebe mjedenih konstrukcija u npr. parnim kotlovima. Upravo je tijekom tog vremena nastao pojam „sezonsko pucanje“, koji je opisivao učestalu pojavu napetosne korozije. Roberts Austen je 1865. dokazao da izvučena žica od 13-karatnog zlata (33,3% Cu i 12,5% Ag) u dodiru s otopinom željeznog klorida ako je vlačno napregnuta puca prilično brzo, kao što je prikazano na slici 3 [5].



Slika 3: Pucanje žice u Roberts Austenovom eksperimentu - početak istraživanja fenomena napetosne korozije [5]

Tijekom 1930-ih, napetosna korozija je zabilježena na austenitnim nehrđajućim čelicima u petrokemijskoj i grafičkoj industriji. U 1950-ima je napetosna korozija uočena i na visoko čvrstim čelicima te zabilježena kao opasna pojava na raketnim i mlaznim motorima. Tijekom 1960-ih je otkriveno da su i titanove legure sklone napetosnoj koroziji [5].

Stoga je ustanovljeno da napetosna korozija napada gotovo sve poznate legure, a ne samo određen manji broj legura kako se mislilo ranije u 20. stoljeću. Zanimljivo je da napetosna korozija rijetko napada čiste metale, no takvi metali nemaju veliku važnost za konstrukcije zbog svojih slabih mehaničkih svojstava [5].

2. Nehrđajući čelici

Nehrđajući ili korozijski postojani visokolegirani čelici su važna skupina metalnih materijala koji se koriste u raznim industrijama, od strojarških i građevinskih konstrukcija do raznih svakodnevnih predmeta. Neke grane industrije kao što su farmaceutska, petrokemijska i prehrambena gotovo su nezamislive bez primjene ovih čelika. Zbog svoje izvrsne zavarljivosti, pogotovo austenitni nehrđajući čelici, najvažnije područje primjene im je u izradi različitih zavarenih konstrukcija i cjevovoda u doticaju sa različitim, vrlo često agresivnim kemikalijama. Godišnja potrošnja nehrđajućih čelika konstantno raste, te je zabilježena stopa rasta od 5% u zadnjih 20 godina, čime su ovi čelici višestruko nadmašili većinu drugih tehničkih materijala. Nehrđajući čelik ima povećanu otpornost na koroziju zbog svojeg kemijskog sastava, što mu je glavna karakteristika i po čemu je uostalom i dobio ime. Nehrđajući čelici su legure željeza s najmanje 10,5% masenog udjela kroma, a taj udio može ići i do 30%. Uz ugljik i krom, nehrđajući čelici također sadrže i nikal, a mogu sadržavati i molibden, titan, mangan, silicij, wolfram, kobalt, itd [6,7].

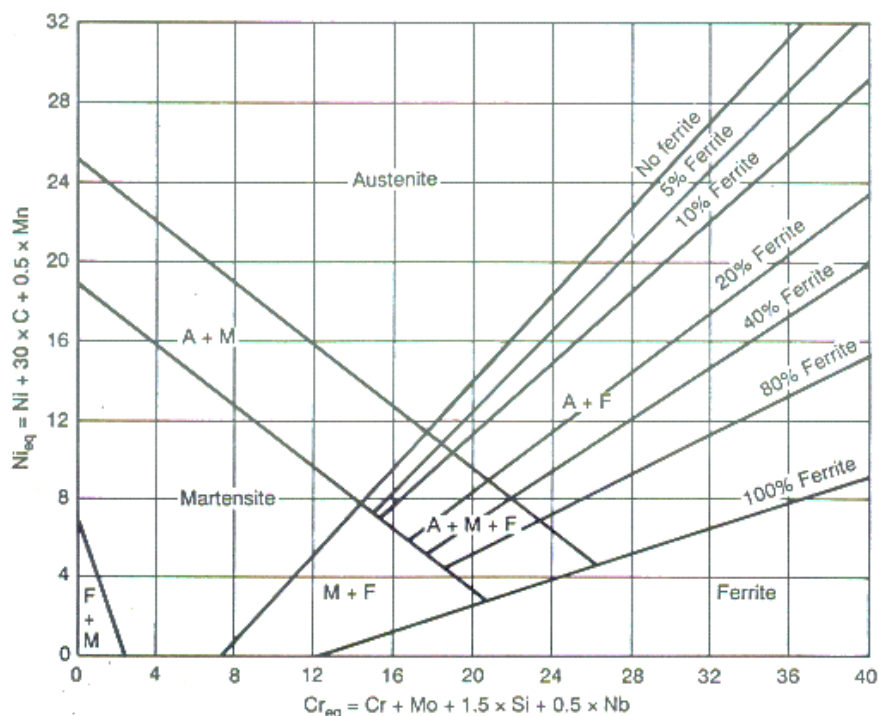
Osim prvog uvjeta za korozijsku postojanost čelika da ima barem 10,5% Cr, postoji i drugi uvjet. Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektrodni potencijal različit od ostatka čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi čelika [8].

Najvažniji legirni element nehrđajućih čelika je svakako krom, koji im daje otpornost na hrđanje. Krom se u čeliku spaja s kisikom iz atmosfere i formira kromove okside Cr_2O_3 , tanak, oku nevidljivi sloj nazvan pasivni film koji onemogućava doticaj samog čelika s okolnom atmosferom i tako sprječava opću koroziju. Pasivni sloj ima debljinu od svega 1 do 5 nanometara, i iako je tanak, vrlo dobro prijanja na čelik i stabilan je u okolini običnog zraka. Nastaje potpuno spontano i ima važnu karakteristiku samoobnavljanja, koja omogućava nehrđajućem čeliku, da i prilikom oštećenja tijekom obrade odvajanjem čestica ili neke druge mehaničke obrade ponovno spontano formira zaštitni pasivni sloj i štiti čelik. Važno je napomenuti da bi uopće došlo do stvaranja kromovih oksida, potrebno je da se u atmosferi nalazi kisik, koji se zatim spaja s kromom iz čelika, kao što je prikazano na slici 4 [8].



Slika 4: Samoobnavljanje pasivnog filma kromovih oksida na nehrđajućem čeliku [1]

Ipak, pod određenim uvjetima nehrđajući čelici su skloni posebnim oblicima korozije, koji uglavnom napadaju lokalno, i puno su opasniji od opće korozije jer ih je teže uočiti i sanirati. Najčešći tipovi korozije koji napadaju nehrđajuće čelike su napetosna korozija, rupičasta korozija, korozija u procjepu, galvanska, interkristalna korozija, itd. Posebno je važno istaknuti da se čelik nepravilnom toplinskom obradom ili zavarivanjem može senzibilirati i dovesti u nepogodno stanje, tj. može postati podložan interkristalnoj i napetosnoj koroziji. Da bi se točno odredila mikrostruktura nehrđajućeg čelika s obzirom na njegov kemijski sastav, koriste se tkz. strukturni dijagrami. Schaefflerov dijagram (slika 5) pomaže u definiranju strukturnog stanja čelika na osnovi poznavanja Cr-ekvivalenta i Ni-ekvivalenta.



Slika 5: Schaefflerov strukturni dijagram [9]

Krom i određeni elementi doprinose stvaranju feritne faze, a nikal i određeni elementi doprinose stvaranju austenitne faze. Schaefflerov dijagram se posebno koristi kod zavarivanja nehrđajućih

čelika zbog unosa dodatnog materijala koji može značajno promjeniti mikrostrukturu metala zavara [8].

U cilju očuvanja svojstava i sprječavanja senzibilizacije tijekom zavarivanja i toplinske obrade, proizvedeno je mnogo raznih vrsta nehrđajućih čelika koji su pogodni za različite namjene u različitim uvjetima. Da bi se to postiglo, čelici su legirani s raznim elementima od kojih svaki daje specifična svojstva. Potrebno je legirati čelik u pravilnim omjerima, jer je dokazano da previše legiranih elemenata može izazvati i brojne neželjene kontraefekte. U tablici 1 su navedeni najčešći legirni elementi i njihove karakteristike [8].

Tablica 1: Legirni elementi i njihove karakteristike pri dodavanju čeliku [8]

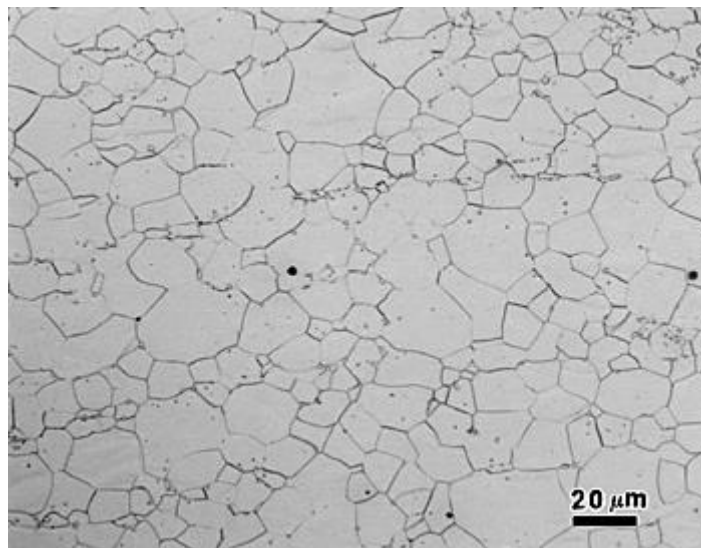
Element	Tvori strukturu	Karakteristike
C	Austenit	Povišuje čvrstoću, tvrdoću, snižava žilavost i isteljivost, u velikim količinama može biti problematičan i stvarati $Cr_{23}C_6$ te uzrokovati interkristalnu koroziju
Cr	Ferit	Poboljšava otpornost koroziji i oksidaciji, povišuje čvrstoću, smanjuje žilavost i istezljivost
Ni	Austenit	Poboljšava čvrstoću pri povišenim temperaturama i korozijsku otpornost, povišuje žilavost, smanjuje otpornost na napetosnu koroziju
Co	Austenit	Povećava čvrstoću pri povišenim temperaturama, usporava rast zrna pri povišenim temperaturama
Nb	Ferit	Dodaje se čeliku zato što uzrokuje stvaranje finog zrna i povećanje čvrstoće
Mn	Austenit	Spriječava vruće pukotine stvaranjem MnS, dodaje se zbog dezoksidacije, poboljšava mehanička svojstva
Mo	Ferit	Poboljšava čvrstoću pri povišenim temperaturama, poboljšava antikorozivnost pri djelovanju reducirajućih medija, Poboljšava otpornost prema rupičastoj koroziji
P, S, Se	-	Olakšava obradu ovajanjem čestica, pogoršava zavarljivost i antikorozivnost
Si	Ferit	Poboljšava vatrootpornost (otpor oksidaciji), dodaje se zbog dezoksidacije
Ti	Ferit	Veže se za ugljik (najjači karbidotvorac) i sprječava interkristalnu koroziju, usitnjuje zrno

Prema mikrostrukтури nehrđajuće čelike možemo podijeliti u slijedeće osnovne grupe [6]:

1. feritni nehrđajući čelici
2. austenitni nehrđajući čelici
3. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici
4. martenzitni nehrđajući čelici i
5. precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici.

2.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici sadrže manje od 0,1 % ugljika i 13 – 17 % kroma i zbog toga zadržavaju feritnu mikrostrukturu (slika 6) pri gotovo svim temperaturama, tj. nemaju sposobnost fazne transformacije i usitnjenja kristalnog zrna, što znači da ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade ili se zakaliti [8].



Slika 6: Mikrostruktura feritnog čelika [10]

Glavna svojstva feritnih nehrđajućih čelika su [8]:

- relativno su slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 °C, te opasnosti od krhkosti „475“ pri duljem držanju pri 350 – 520 °C, kao i zbog mogućeg nastanka krhke σ –faze (FeCr) pri dugom držanju od 520 do 850 °C
- relativno su mekani
- magnetični su, za razliku od austenitnih nehrđajućih čelika
- teško se oblikuju deformiranjem

- bolje su obradivi odvajanjem čestici od austenitnih čelika
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO_3) i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika
- slabo su postojani prema kloridnim otopinama (kao što je morska voda)
- relativno su otporni na napetosnu koroziju, čak i u kloridnim otopinama
- uz dodatak Mo su umjereno postojani na pojavu rupičaste korozije
- nisu otporni na rastaljene metale – Al, Sb i Pb, soli i reducirajuće medije
- niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika
- skloni su lomljivosti pri niskim temperaturama.

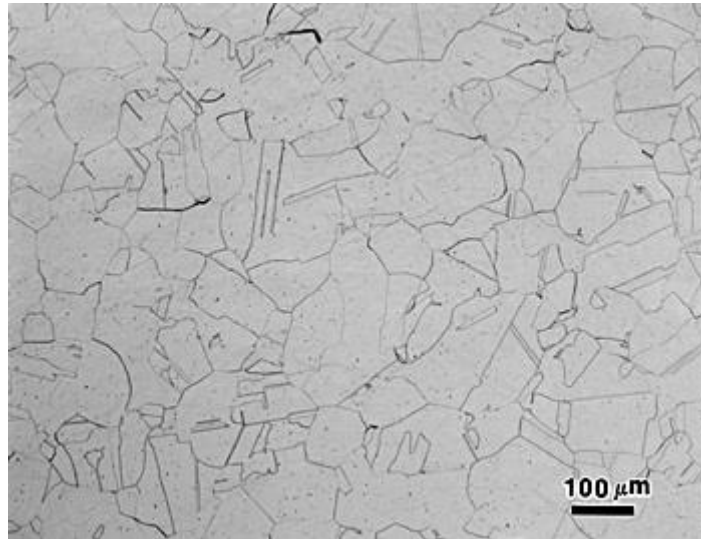
Postoje i takozvani superferitni čelici (ELA- Extra Low Additions) koji se dobivaju povišenjem čistoće sastava, pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, kao i sniženjem % C, povišenjem % Cr te legiranjem s Mo, Ni i Ti ili Nb. Na taj način se povisuje otpornost na kloridnu napetosnu koroziju (Chloride Stress Corrosion Cracking - CSCC) i interkristalnu koroziju, povisuje žilavost pri niskim temperaturama kao i granica razvlačenja [8].

Feritni nehrđajući čelici se najčešće primjenjuju u proizvodnji pribora za jelo, za dijelove kućanskih aparata, komponente vodenih turbina, kirurške instrumente, te se zbog svoje odlične korozijske otpornosti na djelovanje dušične kiseline, koriste u petrokemijskoj industriji, industriji automobilskih dijelova, itd. Također je važno napomenuti da su spram napetosne korozije feritni nehrđajući čelici mnogo otporniji od austenitnih nehrđajućih čelika, te se iz tog razloga češće koriste u izradi konstrukcija izloženih specifičnim korozivnim medijima koji dovode do pojave napetosne korozije [8].

2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici najčešće sadrže jako malo ugljika ($< 0,15\%$), te puno nikla i kroma – više od 18% Cr i 8% Ni, čime se ostvaruje prošireno austenitno područje sve do sobnih i nižih temperatura. Moguće je dodatno legiranje s Mo, Ti, Nb, Ta koji iako pospješuju nastanak ferita, djeluju stabilizirajuće i umanjuju opasnost od interkristalne korozije. Povišeni maseni udio dušika izrazito povećava čvrstoću i otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju, međutim izrazito snižava deformabilnost i žilavost, tako da se pokušava ograničiti udio dušika

na maksimalno 0,4 %. Na slici 7 je prikazana karakteristična mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [8].



Slika 7: Mikrostruktura austenitnog čelika kvalitete AISI – 316 (EN 1.4401) [10]

Osnovna svojstva austenitnih čelika su [8]:

- visoka oksidacijska i korozivna otpornost
- nemagnetičnost zbog austenitne strukture
- niska granica razvlačenja
- dobra oblikovljivost u hladnom stanju (zbog FCC rešetke) i dobra mogućnost očvrnuća deformacijom
- uz dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuju vrlo dobru otpornost na puzanje pri temperaturama $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- visoka žilavost pri niskim temperaturama
- otpornost na lužine i soli, te organske i anorganske kiseline
- podložnost interkristalnoj i napetosnoj koroziji u određenim uvjetima
- nisu sklone povećanju kristalnog zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja.

Postoje i tzv. ELC austenitni čelici, tj. čelici sniženog masenog udjela ugljika ($< 0,03\text{ }\%C$). Takvi čelici imaju povećanu otpornost na pojavu interkristalne korozije zbog manje mogućnosti pojave Cr – karbida, ali im je nešto snižena čvrstoća i otpornost na puzanje. Zbog sniženog udjela ugljika, svojstva zavarljivosti i oblikovljivosti su bitno poboljšana takvim čelicima [8].

Zbog svojih iznimno dobrih svojstva zavarljivosti, korozijske otpornosti, kao i dobrih mehaničkih svojstava u odnosu na cijenu, austenitni čelici su najčešće upotrebljavani nehrđajući čelici u industriji. Neki od najčešće korištenih čelika prema AISI klasifikaciji su: 304, 304L, 316, 316L, 316LC, itd. [8].

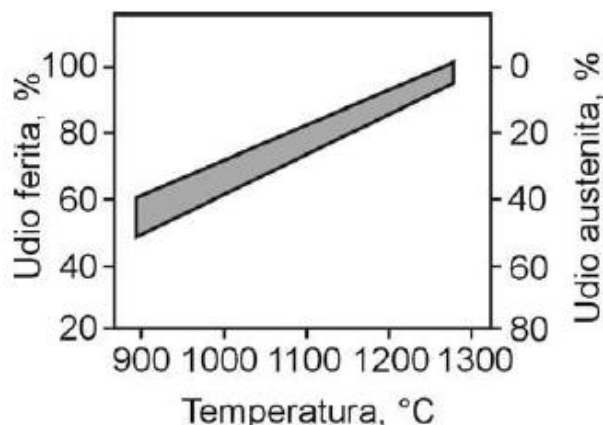
Karakteristična područja primjene austenitnih čelika su [11]:

- Cr-Ni-N čelik: uređaji u mljekarama i pivovarama
- Cr-Ni-Mo-N čelici: uređaji u industriji celuloze, boja, tekstila, tlačne posude povišene postojanosti na koroziju, povišeno postojani uređaji na više koncentracije klora i do 400°C
- Cr-Ni-Mo-N čelici s 25% Cr i 25% Ni: sumporno kiseli mediji i reducirajući uvjeti primjene
- Cr-Ni-Mn-Mo-N čelici: uređaji u kontaktu s morskom vodom.

2.3. Dupleks nehrđajući čelici

Čelici iz ove skupine nemaju monofaznu mikrostrukturu, nego dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 do 60 % ferita. Na taj se način odstupilo od nužnog uvjeta postojanosti na opću koroziju, ali je zato povećana postojanost na napetosnu i rupičastu koroziju i djelovanje sulfida [8].

Dupleks čelici sadrže između 22 i 24 % kroma te 6 do 8 % nikla. Zbog svoje specifične mikrostrukture, dupleks čelici su nešto problematičniji za zavarivanje. Najveći problem kod zavarivanja je preveliki unos topline i pretvorba austenita u ferit, čime čelik može postati iznimno krhak. Na slici 8 je prikazan dijagram pretvorbe austenita u ferit u odnosu na temperaturu [11].



Slika 8: Odnos austenita i ferita u dupleks čeliku pri različitim temperaturama [12]

Povišenjem temperature prilikom zavarivanja iznad 500° C raste udio ferita, a smanjuje se udio austenita tako da čelik s 22% kroma i 8% nikla pri 1350 °C posjeduje jednofaznu feritnu mikrostrukturu [8].

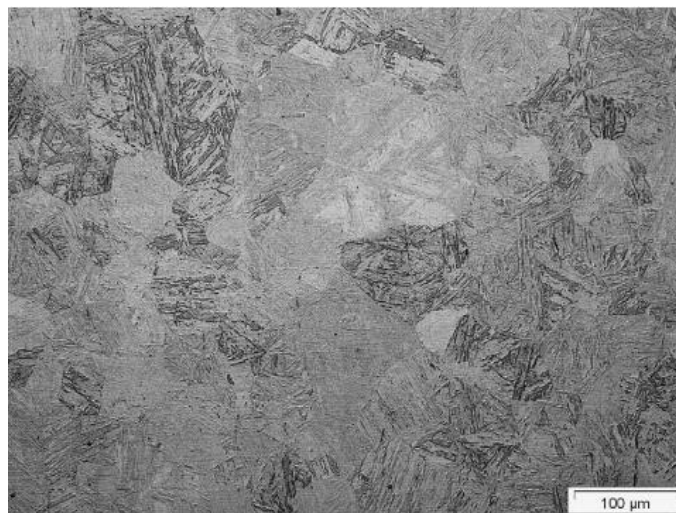
Osnovna svojstva dupleks nehrđajućih čelika su [13]:

- dobra otpornost na interkristalnu koroziju zbog dvofazne mikrostrukture, tj. otežanog stvaranja kromovih karbida
- povećana otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju izazvanu kloridima
- primjena je moguća do maksimalno 350 °C zbog kthkosti 475
- visoka čvrstoća.

Najčešća primjena ovih čelika je u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj industriji, industriji papira, brodogradnji, za cisterne na vozilima i sl. [8].

2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Da bi se mogli zakaliti, martenzitni čelici moraju imati povišeni udio ugljika, u pravilu između 0,15 do 1,0 % ugljika, te preko 13 % kroma. Mogu uz to sadžavati i do 2,5 % nikla i 1,3 % molibdena. Na slici 9 je prikazana karakteristična mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 9: Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika AISI 410 (EN 1.4003) [10]

Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost ove skupine čelika postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni nehrđajući čelici dijele se u dvije skupine [8]:

- konstrukcijski čelici koji sadrže do 0,3 % ugljika i popuštaju se pri višim temperaturama, tj. poboljšavaju se i imaju odličnu korozijsku otpornost
- alatni čelici koji sadrže iznad 0,3 % ugljika i nakon kaljenja se popuštaju na niskim temperaturama i imaju veliku otpornost na abrazivno trošenje. Da bi se to postiglo, alatni martenzitni čelici imaju u svojoj mikrostrukturi i karbide, koji znatno doprinose tvrdoći i otpornosti na trošenje. Međutim to uzrokuje slabiju korozijsku postojanost od konstrukcijskih martenzitnih nehrđajućih čelika.

U odnosu na feritne i austenitne čelike, martenzitni nehrđajući čelici imaju znatno višu čvrstoću i tvrdoću, a samim time otpornost na trošenje. Upotrebljavaju se za kirurške instrumente, noževe, skalpele, ležajeve, savnice, pribor za jelo i različite strojne dijelove.

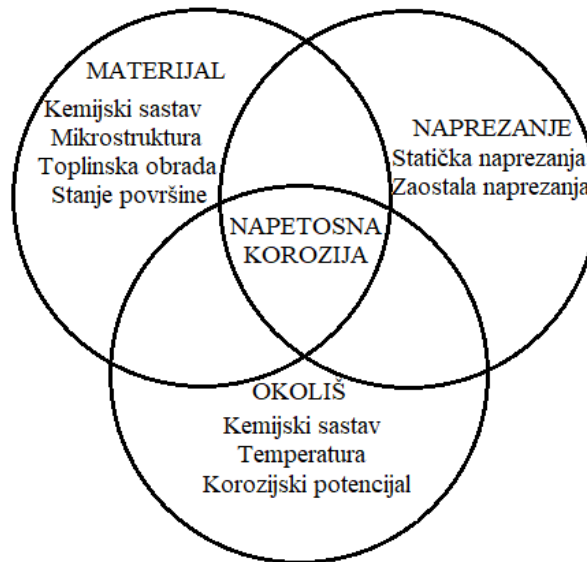
Mekomartenzitni čelici su posebna skupina martenzitnih čelika, s niskim udjelom ugljika, obično ispod 0,1 % C, a u praksi najčešće od 0,03 do 0,05 % C. Popuštaju se pri temperaturama oko 500 °C ukoliko se traži veća tvrdoća, ili pri 700 °C ukoliko se traži veća žilavost. Pripadaju u visokočvrste čelike jer im $R_{p0,2}$ iznosi i do 1000 N/mm². Imaju dobru postojanost na opću koroziju, ali slabu na rupičastu koroziju. Najčešće se upotrebljavaju za dijelove izložene agresiji nečistog zraka i vode – lopatice vodenih turbina, dijelovi pumpa, valjci za papir, itd. [8].

2.5. Precipitacijski očvrtnuti nehrđajući čelici

Ovi čelici uz korozijsku otpornost istovremeno imaju visoku granicu razvlačenja. Imaju nizak udio ugljika i visok stupanj legiranosti, a očvrtnuće se u osnovi postiže preko precipitacije intermetalnih spojeva. S obzirom na mikrostrukturu mogu biti martenzitni, austenitni ili poluaustenitni. Austenitni precipitacijski očvrtnuti nehrđajući čelici su podložni stvaranju napetosne korozije i imaju relativno malu granicu razvlačenja u odnosu na druge tipove precipitacijski očvrtnutih nehrđajućih čelika [8].

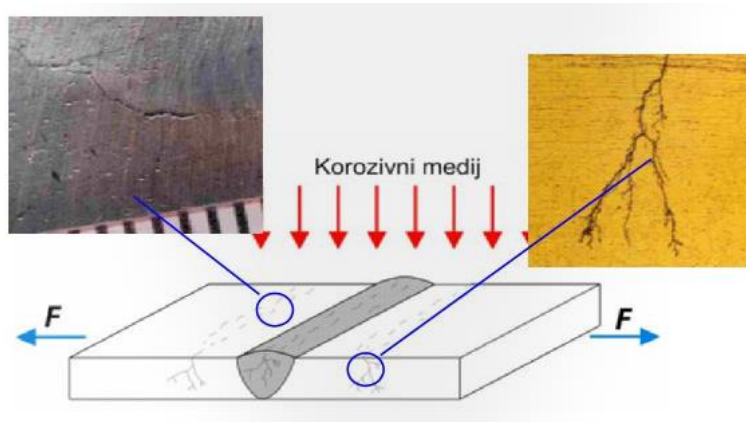
3. Napetosna korozija

Napetosna korozija nastaje zbog istodobnog djelovanja okoline i mehaničkih naprezanja, te materijala koji je osjetljiv na ovu korozivnu pojavu. Na slici 10 su prikazani uvjeti za nastanak napetosne korozije [14].



Slika 10: Uvjeti za nastanak napetosne korozije [14]

Na slici 11 je prikazan tipičan primjer razvoja napetosne korozije – zavareni spoj koji je vlačno napregnut te se nalazi u korozivnom mediju. U samom metalu zavara i zoni utjecaja topline može biti i zaostalih naprezanja, što dodatno pospješuje nastanak napetosne korozije. Također je neophodno da je osnovni materijal podložan napetosnoj koroziji. Izuzetno male količine specifičnog korozivnog medija su dovoljne da dođe do napetosne korozije.

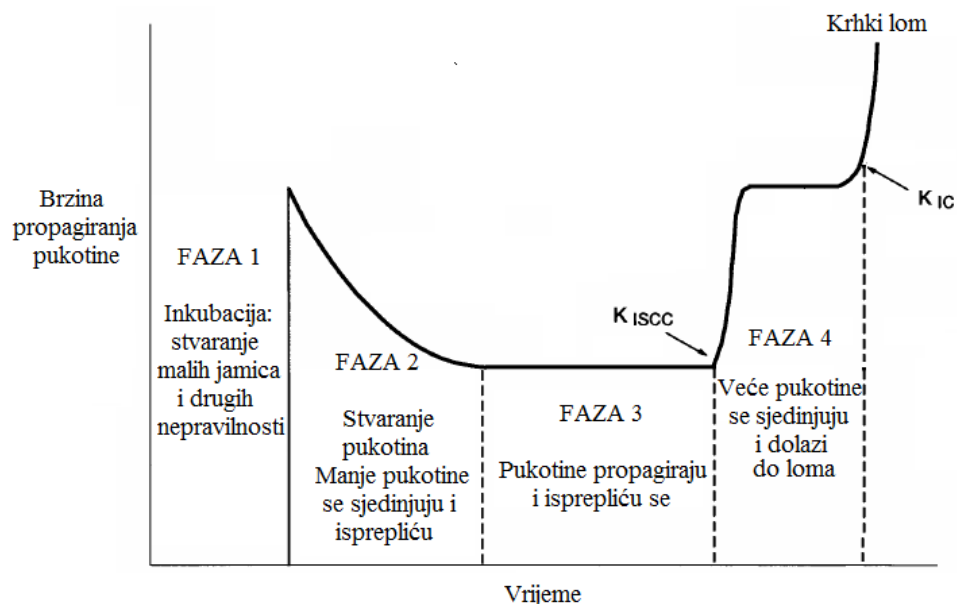


Slika 11: Lijevo - površina u kasnom stadiju napetosne korozije, desno – karakteristična transkristalna pukotina [15]

Mehanizmi koji uzrokuju nastanak napetosne korozije mogu se podijeliti na katodne i anodne. Kod napetosne korozije su prisutni mehanizmi obje skupine, a najodgovorniji mehanizmi za lom su: adsorpcija medija u materijal, reakcije površine materijala, reakcija u korijenu pukotine materijala i površinski filmovi materijala. Ti procesi nisu dovoljni sami za sebe da bi napetosna korozija stvorila pukotine i napredovala, pa uz te mehanizme djeluje i niz drugih mehanizama i faktora kao što su: reakcije s otopinom u blizini pukotine, površinska adsorpcija, površinska difuzija, volumenska adsorpcija, volumenska difuzija u plastičnoj zoni prije nastanka pukotine, itd. [13].

Korozijski procesi koji izazivaju napetosnu koroziju relativno su teško uočljivi vizualnom kontrolom i najčešće pritom ne uzrokuju druge vrste korozije koje bi bile lako uočljive i dovele do većeg gubitka mase materijala. Naprotiv, napetosna korozija ne dovodi do značajnog gubitka mase materijala, ali dovodi do gubitka mehaničkih svojstava, poglavito čvrstoće i žilavosti, što uzrokuje lom ukoliko se ne uoči na vrijeme. Proces napetosne korozije može se podijeliti u četiri glavne faze kako je prikazano na slici 12 [16,17]:

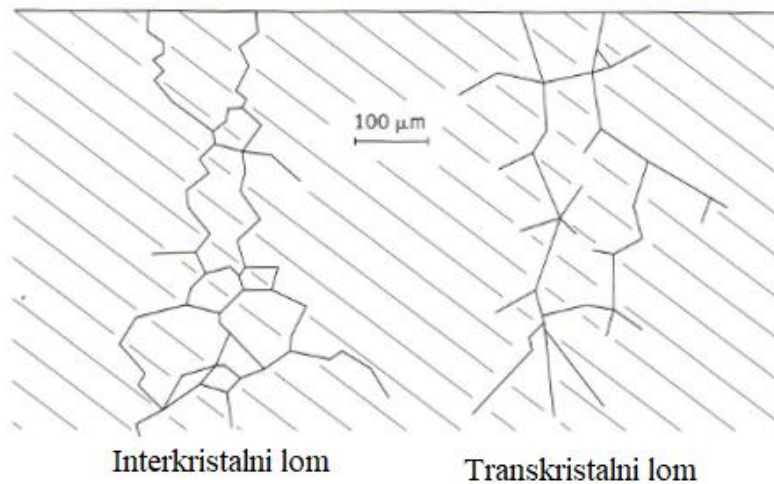
- a) Inkubacija
- b) Stvaranje pukotine
- c) Propagacija pukotine
- d) Krhki lom



Slika 12: Tijek napredovanja pukotine, K_{ISCC} - faktor intenziteta graničnog naprežanja, K_{IC} - faktor intenziteta kritičnog naprežanja [17]

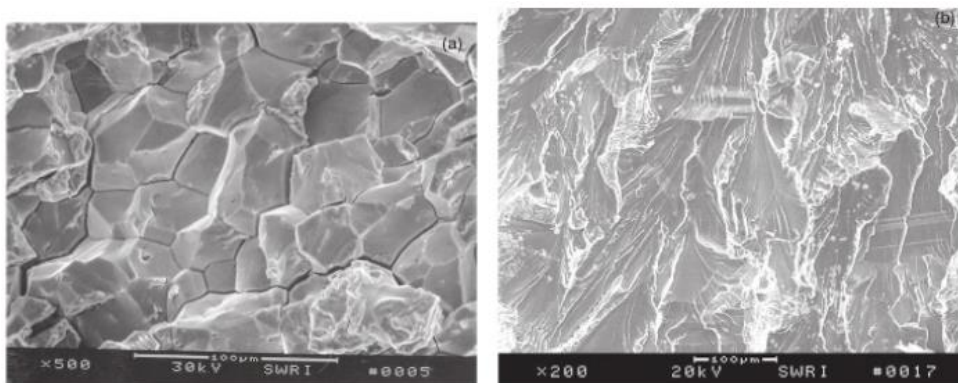
3.1. Utjecaj naprezanja

Naprezanja koja uzrokuju napetosnu koroziju su statična i vlačna. Najčešće su to zaostala naprezanja od hladne deformacije, zavarivanja i sl., ali mogu biti i narinuta vanjska naprezanja. Pukotine nastale zbog napetosne korozije (slika 13) propagiraju okomito na smjer naprezanja, a mogu se širiti interkristalno, transkristalno ili istovremeno interkristalno i transkristalno [13].



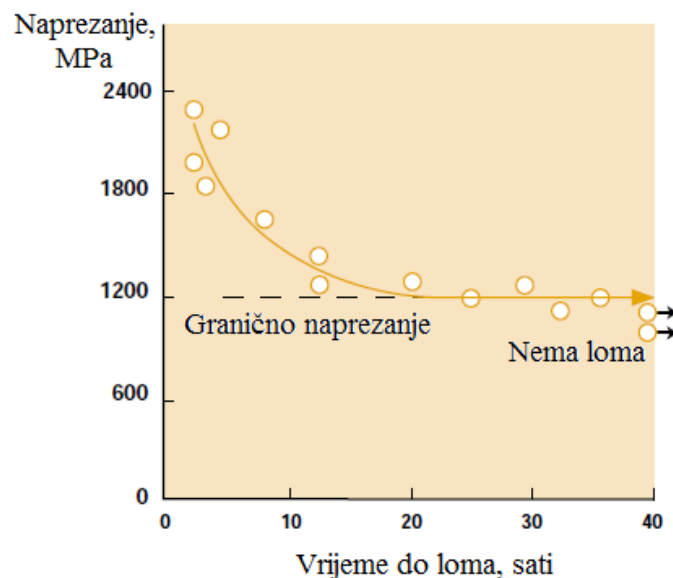
Slika 13: Interkristalno i transkristalno širenje pukotina [18]

Na slici 14 su prikazane interkristalne i transkristalne pukotine snimljene elektronskim pretražnim mikroskopom (SEM). Pukotine su izazvane napetosnom korozijom na nehrđajućem austenitnom čeliku AISI 316L u vrućoj otopini $MgCl_2$.



Slika 14: SEM prikaz prijelomnih površina izazvanih napetosnom korozijom - interkristalna korozija (lijevo), transkristalna korozija (desno) [14]

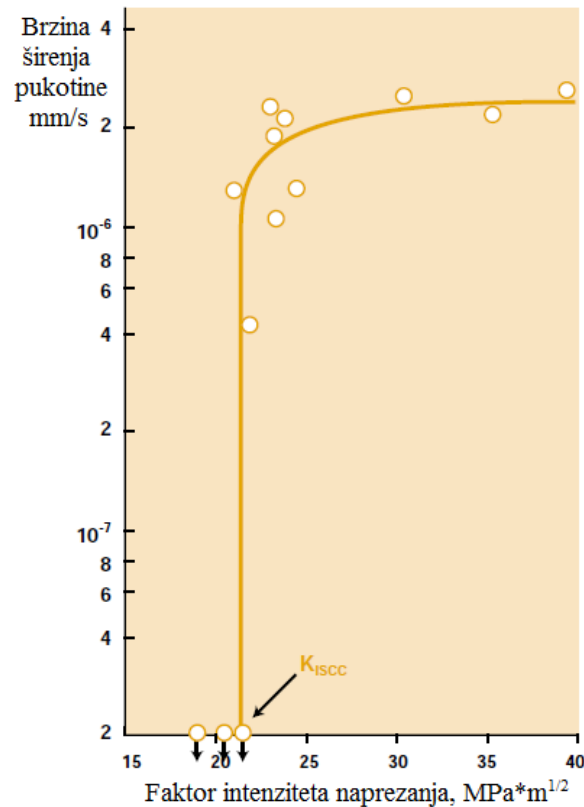
Mnogobrojnim ispitivanjima utvrđeno je da najčešće postoji neko granično naprezanje iznad kojeg proces sigurno ulazi u zonu krhkog loma i pucanja. Ispod razine tog graničnog naprezanja proces je toliko usporen da u realnom vremenu neće doći do krhkog loma. Na slici 15 je prikazan dijagram utjecaja naprezanja na pojavu napetosne korozije visoko čvrstog čelika u otopini soli. U dva slučaja naprezanje je bilo ispod graničnog te nije došlo do loma uzoraka. U stvarnosti, dijelovi najčešće imaju neke nepravilnosti, zareze, oštre rubove, zavare, jamice uzrokovane korozijom, itd., koje lokalno snižavaju granično naprezanje i time ugrožavaju sigurnost konstrukcije. Nadalje, zaostala naprezanja od zavarivanja i deformiranja mogu biti prilično visoka, čak i blizu vrijednosti granice razvlačenja, tako da i relativno malo vanjsko naprezanje može biti dovoljno da se prijeđe granično naprezanje [19].



Slika 15: Dijagram utjecaja naprezanja na pojavu napetosne korozije - vidljivo je da nema loma ispod graničnog naprezanja [19]

Na slici 16 je prikazano da se umjesto mjerenja vremena do loma, može mjeriti i brzina širenja pukotine u odnosu na faktor intenziteta graničnog naprezanja (K_{ISCC}). Jednom kada faktor intenziteta naprezanja pređe razinu K_{ISCC} , brzina širenja pukotine naglo raste i zaustavlja se na razini poznatoj kao stropna brzina širenja pukotine. Ako se faktor intenziteta naprezanja i dalje povećava, brzina širenja pukotine nakon nekog vremena opet počinje rasti sve dok faktor intenziteta naprezanja ne dođe do K_{IC} , tj. područja krhkog loma. U tom području je dovoljno samo naprezanje da dođe do loma, tj. više nije potreban korozivni medij kao jedan od uvjeta napetosne korozije [19].

U načelu faktor K_{ISCC} pruža dobru osnovu za kontrolu napetosne korozije. Osiguravajući da faktor intenziteta napreznja ne prelazi K_{ISCC} rast pukotine se onemogućava, a time se i napetosna korozija stavlja pod kontrolu. Međutim, valja imati na umu da K_{ISCC} nije nepromjenjiva konstanta, već varijabla na koju će utjecati svi okolišni korozijski čimbenici i različiti defekti u materijalu te je stoga važno osigurati da se za proračune koristiti pravilno odabran K_{ISCC} [19].



Slika 16: Brzina širenja pukotine u odnosu na faktor intenziteta napreznja [19]

3.2. Utjecaj okoline

Godine 1969. Truman [20,25] je utvrdio da kombinacija varijabli koja utječe na pojavu iniciranja napetosne korozije uključuje: kemijski sastav okoliša, temperaturu, katione, sadržaj kisika i pH otopine.

Utjecaj okoline je vrlo važan faktor kod nastanka napetosne korozije jer ima utjecaj na pojedine mehanizme stvaranja pukotina, posebno na aktivno područje razaranja i raspucavanje površinskog sloja. Nastajanje i širenje napetosne korozije direktno ovisi o specifičnim

reakcijama okoline u samom vrhu pukotine i reakcijama unutar pukotine. Koliko je važan utjecaj okoline govori činjenica da se sa samo malom promjenom okoline, kao što je npr. koncentracija otopine, udio agresivnih tvari u otopini i sl., ovi mehanizmi mogu potpuno izbjeći ili pak usporiti, te tako onemogućiti nastanak ili širenje napetosne korozije [13,16].

Zanimljivo je i da je materijal na kojem je u specifičnom okolišu nastala napetosna korozija najčešće inertan na taj isti medij. Primjer za to je npr. ugljični čelik sa zaostalim napreznjima uronjen u dvije različite otopine: natrijev klorid i natrijev nitrat. U prvom slučaju će doći do opće korozije i korodiranja cjelokupne površine, a u drugom slučaju neće biti vidljive korozije na površini, međutim doći će do napetosne korozije [5].

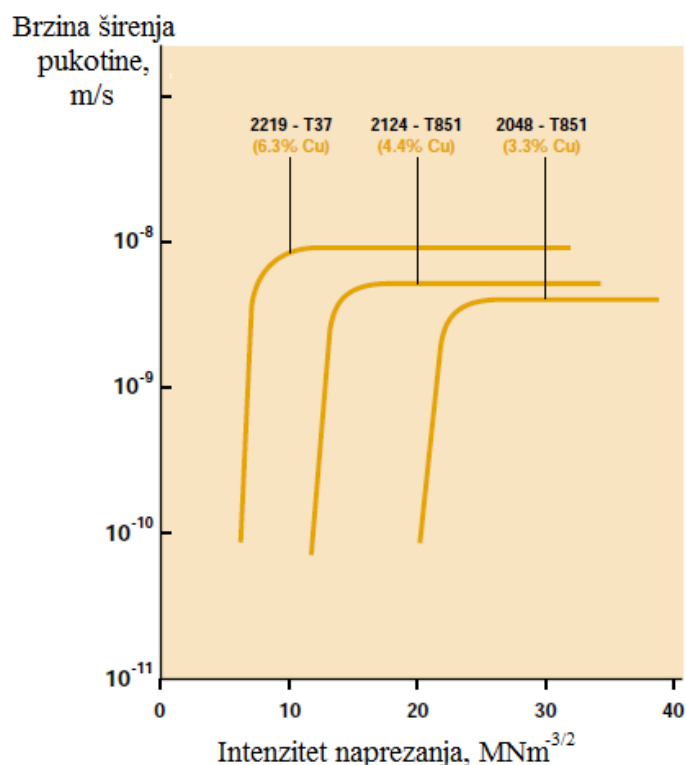
Može se zaključiti dakle, da na pojavu napetosne korozije utječu mnogi okolišni čimbenici, kao što su: temperatura, tlak, pH vrijednost medija, vrsta otopine, koncentracija otopine i njena aktivnost, elektrodni potencijal, viskoznost otopine, miješanje, itd.

3.3. Utjecaj materijala

Bez podložnosti materijala, nema ni napetosne korozije. Iako su i neki čisti metali podložni ovoj vrsti korozije, legure su osjetljivije, a i zanimljivije s tehničkog stajališta, jer se puno češće upotrebljavaju za strojarne konstrukcije nego čisti metali [5].

Kemijski sastav materijala, eventualna toplinska obrada materijala i mikrostruktura uz još mnoge čimbenike utječu na podložnost razvijanju napetosne korozije. Mehanička svojstva, među kojima se posebno ističe čvrstoća, također su povezana s osjetljivošću na napetosnu koroziju. Kada je mehanizam nastanka napetosne korozije vodikova krhkost, tada s povećanjem čvrstoće materijala raste i osjetljivost na ovu vrstu napetosne korozije. S druge strane, na materijalima koji se hladno deformiraju, osjetljivost na napetosnu koroziju je veća ako je čvrstoća materijala manja, zato jer su zaostala napreznja u tom slučaju bliže iznosu granice razvlačenja samog materijala. Već i male promjene u kemijskom sastavu materijala mogu imati velik utjecaj na podložnost materijala prema napetosnoj koroziji. Slika 17 prikazuje utjecaj bakra (Cu) na brzinu rasta pukotine u Al-Cu-Mg leguri. Male promjene u postotku

koncentracije bakra imat će za posljedicu promjenu osjetljivosti legure prema napetosnoj koroziji. [13,16, 19]



Slika 17: Utjecaj udjela bakra u materijalu na brzinu širenja pukotine [19]

Kod legiranja materijala je potreban poseban oprez zbog svojstava koje legirni elementi doprinose materijalu. Iako neki legirni elementi doprinose boljoj otpornosti na napetosnu koroziju, istodobno mogu doprinijeti lošijoj otpornosti na neki drugi tip korozije. Isto tako, dok neki elementi uzrokuju bolju otpornost na pojedini tip napetosne korozije, istodobno mogu uzrokovati lošiju otpornost na neki drugi tip napetosne korozije. Npr. legiranjem molibdenom niskolegiranih čelika smanjuje se podložnost prema karbonatnoj i bikarbonatnoj napetosnoj koroziji, dok se istovremeno povećava podložnost prema kaustičnoj napetosnoj koroziji [13,16,19].

Toplinska obrada materijala također ima značajan utjecaj na sklonost prema napetosnoj koroziji. Npr. nehrđajući čelik koji je prošao različite postupke toplinske obrade, imati će različitu prirodu loma zbog napetosne korozije. Ukoliko je nehrđajući čelik zavarivan, te je unos topline bio razmjerno velik, može se očekivati senzibilizacija i interkristalna napetosna korozija. Ukoliko je isti taj čelik nakon zavarivanja prošao toplinsku obradu (npr. žarenje) radi

smanjenja zaostalih naprezanja i otapanja kromovih karbida, osjetljivost na napetosnu koroziju bi se smanjila [13,16,19].

U tablici 2 su prikazani različiti materijali koji su podložni napetosnoj koroziji u ovisnosti o medijima, njihovim koncentracijama i temperaturama potrebnim da uzrokuju napetosnu koroziju, te tip pukotine koji će se razviti.

Tablica 2: Kombinacija medija i materijala koji dovode do napetosne korozije [19]

MATERIJAL	MEDIJ / OKOLINA	KONCENTRACIJA	TEMPERATURA	TIP PUKOTINE
Ugljični čelik	Hidroksidi Nitrati Karbonati/bikarbonati Tekući amonijak CO / CO ₂ H ₂ O	Visoka Umjerena Niska	Visoka Umjerena Umjerena Niska Niska Vrlo visoka	Interkristalna Interkristalna Interkristalna Transkristalna Transkristalna Transkristalna
Čelici povišene čvrstoće	Voda Kloridi Sulfidi		Niska Niska Niska	Mješovita Mješovita Mješovita
Austenitni nehrđajući čelici	Kloridi Hidroksidi	Visoka Vrlo visoka	Visoka Visoka	Transkristalna Mješovita
Duplex nehrđajući čelici	Kloridi	Visoka	Vrlo visoka	Transkristalna
Martenzitni nehrđajući čelici	Kloridi + H ₂ S	Visoka	Umjerena	Transkristalna
Legure aluminija	Kloridi	Niska	Niska	Interkristalna
Legure titana	Kloridi	Visoka	Niska	Transkristalna
Legure bakra (izuzev CuNi)	N ₂ O ₄ Amonijak	/ Niska	Niska Niska	Transkristalna Interkristalna

3.4. Drugi utjecajni čimbenici i mehanizmi nastanka napetosne korozije

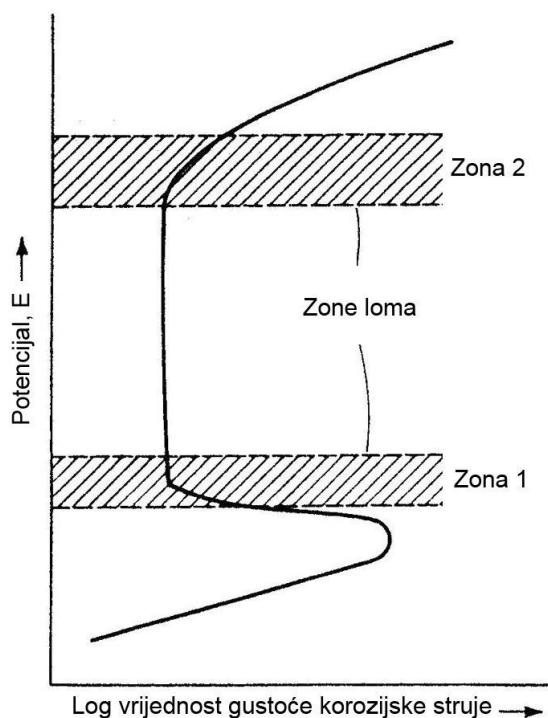
Osim utjecaja materijala, naprezanja i okoline, na napetosnu koroziju utječe i niz drugih čimbenika i mehanizama. Neki od najutjecajnijih čimbenika su elektrodni potencijal, adsorpcija

medija (posebno vodika) u materijal, reakcije na površini i u pukotini materijala, raspucavanje površinskog filma, aktivno područje razaranja, vodikova krhkost, itd [19].

3.4.1. Utjecaj elektrodnog potencijala

Elektrodni potencijal ima značajan utjecaj na nastanak i razvijanje napetosne korozije. Elektrodnog potencijal koji je značajno veći ili manji od tipičnog slobodnog korozijskog potencijala uzrokuje veću topljivost vodika u osnovni materijal, što dovodi do vodikove krhkosti, koja dalje stvara preduvjete za nastanak napetosne korozije [16,19].

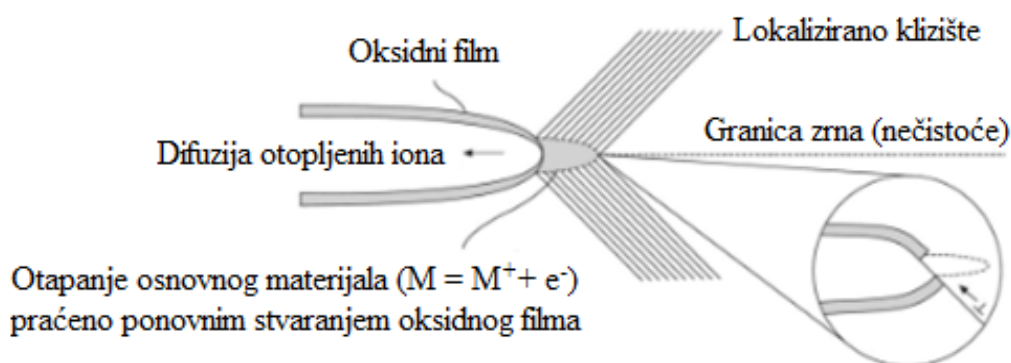
Kod materijala koji se pasiviraju, tj. sami spontano stvaraju zaštitni film, elektrodnog potencijal ima značajniji utjecaj nego kod materijala koji se ne pasiviraju. Na slici 18 je prikazana osjetljivost materijala na napetosnu koroziju u ovisnosti od elektrodnog potencijala. Između zona 1 i 2 je zona pasivacije, ispod zone 1 je zona aktivnog otapanja metala, a iznad zone 2 je zona nastanka rupičastih korozijskih oštećenja. U prijelaznim zonama 1 i 2 materijal se nalazi u području dijelomične pasivacije i stoga veoma pogodnom za razvijanje određenih oblika korozije kao što su rupičasta korozija, korozija u procjepu, itd. Među ostalim oblicima korozije, u području zona 1 i 2 se može razviti i transkristalna napetosna korozija [13,19].



Slika 18: Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetosnoj koroziji [13]

3.4.2. Aktivno područje razaranja

Aktivno područje razaranja je jedan od najčešće prisutnih mehanizama kod nastanka napetosne korozije. Ovaj iznimno brzi proces razaranja materijala nastaje kao rezultat naprezanja, koje je uzrokovano klizanjem u materijalu i pucanjem oksidnog filma, te razlike potencijala između osnovnog materijala i nečistoća koje se nakupljaju na površini pukotine i duž granice kristalnog zrna. Osim što uključuje naprezanje i razliku potencijala, uključuje i niz drugih procesa koji istovremeno ubrzavaju koroziju, kao što je onemogućavanje pasivacije zbog adsorpcije produkata korozije u vrhu pukotine, raspucavanje površinskog sloja, i dr. Također važan mehanizam koji se udružuje s aktivnim područjem razaranja je i senzibilizacija nehrđajućih čelika, tj. stvaranje i izlučivanje kromovih karbida te osiromašenje osnovnog materijala kromom duž granice zrna koje uzrokuje nemogućnost pasivacije te ubranu interkristalnu napetosnu koroziju. Na slici 19 je prikazan mehanizam aktivnog područja razaranja [13].

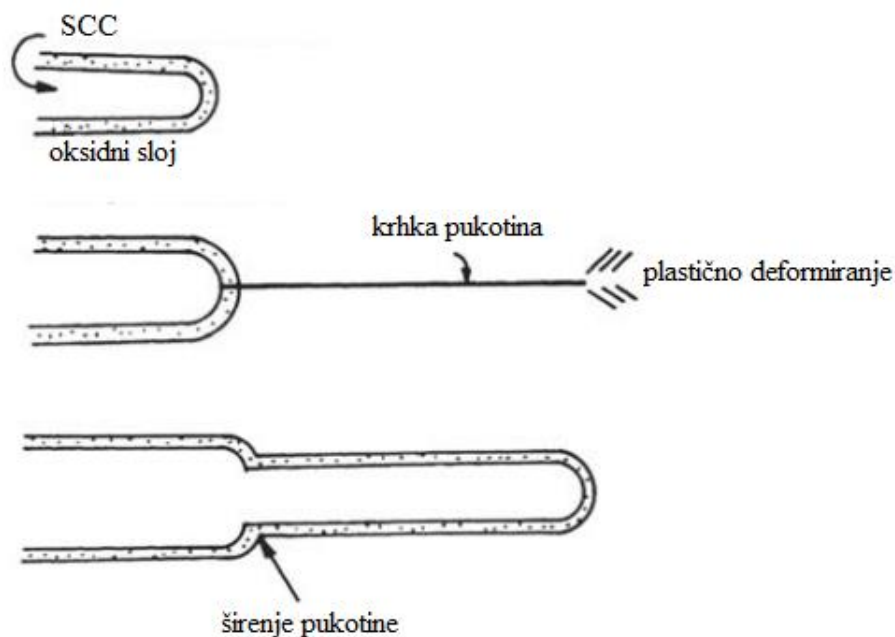


Slika 19: Otapanje osnovnog metala u aktivnom području razaranja [21]

Pukotina se stvara na lokaliziranom anodnom dijelu materijala (konstrukcije), a prekrivena je oksidnim zaštitnim slojem. Zbog naprezanja u osnovnom materijalu, oksidni sloj puca u samom vrhu pukotine te se uslijed otapanja osnovnog materijala pukotina širi u unutrašnjost materijala. Nakon toga se ponovno formira zaštitni oksidni sloj i tijekom naprezanja on ponovno puca, te se proces ciklički ponavlja [13,16,21].

3.4.3. Raspucavanje površinskog sloja

Raspucavanje površinskog sloja je važan mehanizam nastanka napetosne korozije. Direktno je povezan sa svim glavnim utjecajnim čimbenicima napetosne korozije: okolinom, naprezanjem i stanjem materijala. Zbog izlučivanja legirnih elemenata iz materijala ili velikog broja dislokacija, površinski oksidni sloj može krhko puknuti te pukotina može propagirati u osnovni materijal i plastično ga deformirati. Nakon ponovnog formiranja oksidnog sloja, pukotina će nakon nekog vremena formirati tup oblik, te se nakon toga proces može ciklički ponavljati. Pukotine uzrokovane raspucavanjem površinskog sloja najčešće su i nekoliko desetaka puta dulje od debljine oksidnog sloja. Pukotina nastala raspucavanjem površinskog sloja je izrazito podložno mjesto za širenje napetosne korozije zbog zareznog djelovanja i koncentracije naprezanja koje povećava sklonost napetosnoj koroziji. Ovim mehanizmom pukotine se najčešće šire transkristalno. Na slici 20 je prikazano raspucavanje površinskog sloja [13].



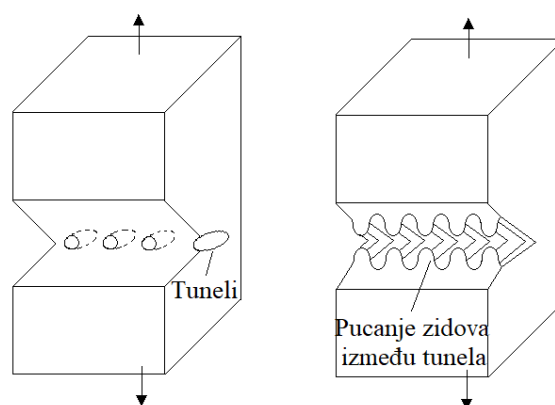
Slika 20: Raspucavanje površinskog sloja [22]

3.4.4. Vodikova krhkost

Napetosna korozija je u nekim slučajevima posljedica vodikove krhkosti, tj. ulaska atoma vodika u osnovni materijal. Vodik je najmanji atom, najčešće i do nekoliko puta manji u promjeru od promjera atoma većine metala. Zbog toga u dodiru s metalom, vodikovi atomi izuzetno lagano ulaze u kristalne rešetke metala i izazivaju krhkost. Na vodikovu krhkost su izuzetno osjetljivi metali s BCC kristalnom rešetkom (feritni čelici, niklove i aluminijske legure) zbog velikog prostora između atoma metala, za razliku od metala s FCC kristalnom rešetkom (austenitni čelici) koji imaju gušći raspored atoma i malo prostora između samih atoma, što otežava kretanje vodika, a samim time i otežava vodikovu krhkost. Posebna pozornost se treba obratiti pri zavarivanju, jer zbog povišene temperature i eventualnih uključaka u zavaru može doći do velike penetracije vodika u metal [13].

3.4.5. Mehanizam tunelskog razaranja

Ovaj mehanizam uzrokuje nastanak malih tunela (slika 21) na mjestima podložnim napetosnoj koroziji. Ti tuneli rastu u širinu i dubinu prilikom čega raste i naprezanje jer se napregnuta površina smanjuje. Naprezanje raste sve dok ne dođe do pucanja međuzidova tunela i širenja malih tunela u veliku pukotinu, a nakon toga i pucanja materijala po čitavom presjeku. Tuneli su na početku veoma mali, na atomskoj razini, i da bi se počeli širiti potrebno je dovoljno veliko naprezanje i izlučivanje legirnih elemenata iz osnovnog materijala. Ovaj mehanizam najčešće uzrokuje transkristalnu napetosnu koroziju [13].



Slika 21: Mehanizam tunelskog razaranja [13]

4. Napetosna korozija nehrđajućih čelika

Napetosna korozija je definitivno najzanimljivija u pogledu nehrđajućih čelika zbog njihove široke upotrebe u modernom svijetu. To je jedan od češćih oblika korozije kod nehrđajućih čelika, koji zahvaća čelike lokalno i ukoliko ga se ne uoči na vrijeme, izaziva lomove čitavih konstrukcija i havarije.

Iako nehrđajući čelici imaju izvanrednu otpornost na većinu oblika korozije, prilično su osjetljivi na napetosnu koroziju. Među nehrđajućim čelicima, najosjetljiviji su austenitni nehrđajući čelici koji se i najčešće koriste, dok feritni i dupleks nehrđajući čelici pokazuju relativnu otpornost na napetosnu koroziju, iako su podložni nekim specifičnim mehanizmima napetosne korozije, kao što je vodikova krhkost i sl. Razlog podložnosti austenitnih nehrđajućih čelika prema napetosnoj koroziji je osjetljivost prema kloridima i mehanizam senzibilizacije, tj. stvaranje preduvjeta za interkristalnu napetosnu koroziju. Senzibilizacija uključuje izlučivanje kromovih karbida Cr_2C_6 u okolini granice zrna. Time se iz nehrđajućeg čelika izlučuje krom, osnovni legirni element koji nehrđajućem čeliku pruža sposobnost pasivacije i otpornosti na koroziju. Posljedica toga je raspadanje čelika po granici kristalnog zrna gdje su izlučeni kromovi karbidi [13].

Najčešći okolišni uzročnici napetosne korozije kod nehrđajućih čelika su elektroliti koji sadrže kloride (MgCl_2 , NaCl), sulfidi (H_2S) ili hidroksidi. Najčešći mehanički uzročnici napetosne korozije su zaostala naprezanja uslijed zavarivanja ili hladne deformacije. Važno je napomenuti da s povećanjem koncentracije opasnih elektrolita opada potrebna vrijednost naprezanja za pojavu napetosne korozije. Osim ovih faktora, važnu ulogu u pojavi napetosne korozije ima i temperatura [13,16].

Napetosna korozija je specifičan tip korozije jer se može nadovezati na neke druge oblike korozije kao što su rupičasta korozija, korozija u procjepu, interkristalna korozija, itd. Također postoje specifični podtipovi napetosne korozije, ovisno o tome u kakvom mediju se nalazi čelik. Tako postoje: kloridna napetosna korozija, lužnata (kaustična) napetosna korozija, politionska (sulfidna) napetosna korozija, itd. [13]

4.1. Vrste napetosne korozije nehrđajućih čelika

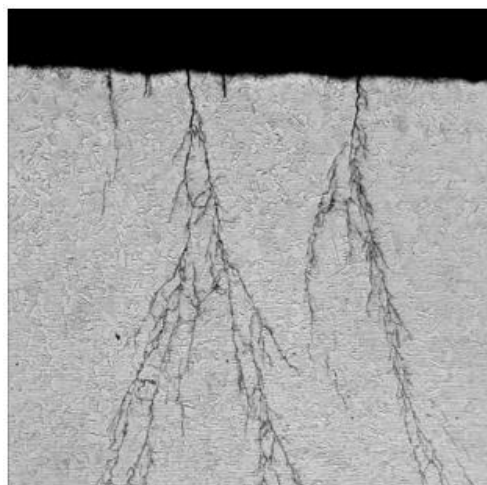
4.1.1. Kloridna napetosna korozija

Na ovaj tip napetosne korozije su najosjetljiviji austenitni nehrđajući čelici (slika 22), stoga se za rad u okolini klorida preporučuje neki drugi tip nehrđajućeg čelika, kao što su: duplex, feritni ili superaustenitni nehrđajući čelici.



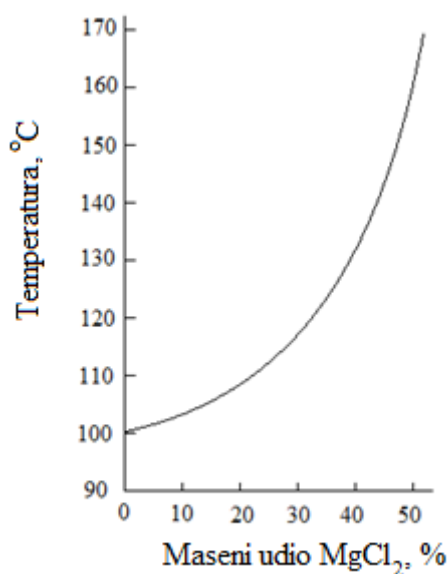
Slika 22: Kloridna napetosna korozija (transkristalni lom) na lopatici od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316 [3]

Kloridna napetosna korozija je među prvim zabilježenim i promatranim slučajevima napetosne korozije, a također je i najčešći oblik napetosne korozije među nehrđajućim čelicima. Prvo je uočena kod dijelova od austenitnog nehrđajućeg čelika (slika 23) u parnim elektranama, naftnoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji [23].



Slika 23: Kloridna napetosna korozija na čeliku 304L [24]

Kloridna napetosna korozija napada materijale koji su u doticaju s medijima povišene temperature ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) u kojima su prisutni kloridi. Ioni klorida mogu doći do metalne konstrukcije iz mnogobrojnih različitih izvora, pošto su kloridi često upotrebljavani spojevi i prisutnim u raznim medijima. Neki od izvora mogu biti vruće kloridne otopine: otopine magnezijeva klorida, otopine natrijeva klorida, morska voda, i sl. Važno je napomenuti da koncentracija klorida u otopini ima ključnu ulogu za nastanak napetosne korozije. S obzirom na to, dolazi se do zaključka da su najopasnije vruće otopine, kod kojih voda ili drugo otapalo može ispariti, čime dolazi do povećanja koncentracije otopine kloridom. Na slici 24 je prikazan utjecaj koncentracije magnezijeva klorida na vrelište otopine. Može se zaključiti dakle da visoke temperature osim što ubrzavaju koroziju općenito, povećavaju koncentraciju otopine i dodatno ubrzavaju napetosnu koroziju. Nadalje, veća koncentracija klorida uzrokuje pad iznosa faktora intenziteta graničnog naprezanja, što dovodi do lakše pojave napetosne korozije jer su i manja naprezanja dovoljna za stvaranje pukotine [25].



Slika 24: Utjecaj koncentracije klorida na vrelište otopine [13]

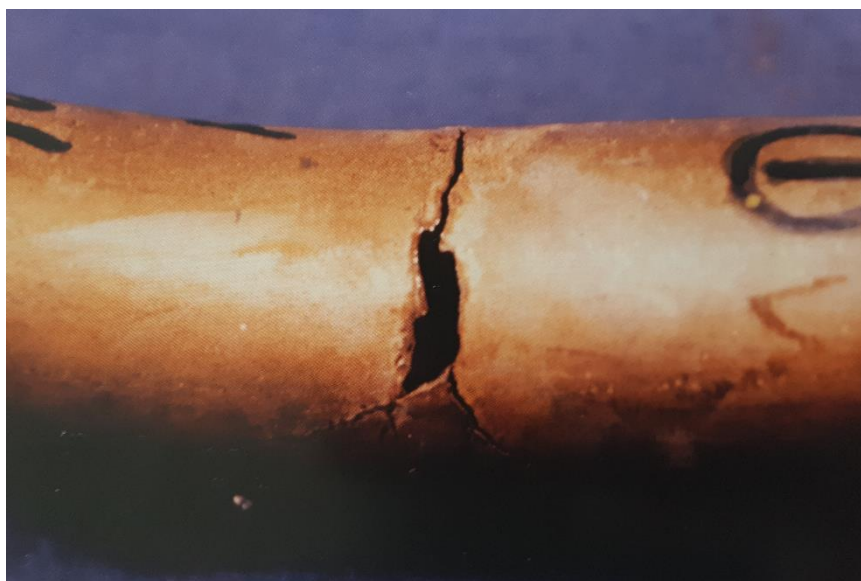
Osim koncentracije klorida i temperature otopine, na napetosnu koroziju utječu i drugi faktori kao što su: kvaliteta nehrđajućeg čelika, koncentracija kisika, pH otopine i legirni elementi. U tablici 3 su prikazani učinci pojedinih legirnih elemenata na pojavu kloridne napetosne korozije [25].

Tablica 3: Utjecaj pojedinih elemenata na pojavu kloridne napetosne korozije na austenitnom nehrđajućem čeliku [26]

										B Δ	C Δ	N x
						Be ▪	Se -	Te -	S Δ	Al Δ	Si ▪	p x
Ti x	V x	Cr Δ	Mn Δ	Fe baza	Co Δ	Ni ▪	Cu ▪	Zn ▪	Ga -	Ge -	As x	
Zr x	Cb x	Mo Δ	Tc -	Ru x	Rh x	Pd x	Ag -	Cd ▪	In -	Sn Δ	Sb x	
Hf -	Ta -	W x	Re x	Os x	Ir x	Pt x	Au x	Hg -	Tl -	Pb x	Bi x	
Dobar utjecaj ▪	Promjenjiv utjecaj Δ	Nema utjecaja □	Loš utjecaj x	Ne zna se utjecaj -						Rijetki materijali		
										Gd -	Ce □	

4.1.2. Kaustična napetosna korozija

Kaustična napetosna korozija je korozijski proces koji se pojavljuje u lužnatom okruženju, odnosno mediju s visokom pH vrijednošću. Kod kaustične napetosne korozije pukotina se najčešće širi interkristalno, kao što je prikazano na slučaju sa slike 25.



Slika 25: Kaustična napetosna korozija na cijevovodu lužnate vodene pare od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 304 [3]

Agresivni medij koji uzrokuje kaustičnu napetosnu koroziju je najčešće otopina natrijeva hidroksida, povišene temperature ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Izuzetno je važno provesti žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja kod čelika koji se koriste u lužnatim uvjetima jer su i mala naprezanja dovoljna za stvaranje napetosne korozije [13].

4.1.3. Politionska napetosna korozija

Politionska napetosna korozija nastaje u okruženju otopine sulfida. Najčešće se pojavljuje u petrokemijskoj i naftnoj industriji. Da bi došlo do razvijanja politionske napetosne korozije materijal mora biti senzibiliziran, što uzrokuje interkristalnu pukotinu. Na slici 26 se vidi puno malih pukotina i hrapava površina uzrokovana raspadanjem kristalnih zrna [13].



Slika 26: Politionska napetosna korozija na nehrđajućem čeliku kvalitete AISI 304 H [3]

Da bi se izbjega ovaj oblik napetosne korozije, preporuča se koristiti čelike s niskim sadržajem ugljika na temperaturama do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ili stabilizirati čelike s titanom, niobijem ili tantalom. Na taj način se onemogućuje senzibilizacija materijala, tj. izlučivanje kromovih karbida [13].

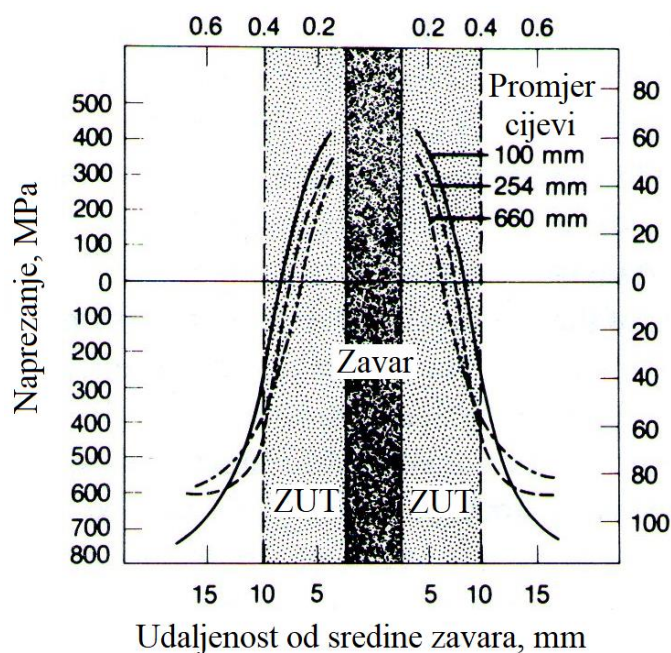
4.2. Utjecaj zavarivanja na pojavu napetosne korozije

Zaostala naprezanja nastala tijekom zavarivanja su čest uzrok napetosne korozije u praksi. Longitudinalna naprezanja kod uzdužnog zavarenog spoja koji se sastoji od manjeg broja prolaza najčešće ne uzrokuju dovoljno velika naprezanja za nastanak napetosne korozije. Međutim ukoliko se zavar sastoji od većeg broja prolaza tijekom zavarivanja, složenog oblika (kružnog) ili se više zavara preklapa u različitim smjerovima, zaostala naprezanja naglo rastu i predstavljaju veliki problem u vidu napetosne korozije (slika 27). Plastično deformirani zavari također uzrokuju velika zaostala naprezanja koja mogu izazvati napetosnu koroziju. Stoga svako nepotrebno gomilanje zavara treba izbjegavati [13].



Slika 27: Napetosna korozija uzrokovana zavarivanjem [27]

Promjer cijevi koja se zavaruje također ima značajnu ulogu u nastajanju zaostalih naprezanja. Uočeno je da cijevi većeg promjera imaju manja zaostala naprezanja nego cijevi manjih promjera (slika 28). Osim toga veliki utjecaj na razvoj napetosne korozije imaju i tehnologija zavarivanja, vrsta dodatnog materijala, parametri zavarivanja, udio ferita u nehrđajućem čeliku, itd. U praksi je potvrđeno da je TIG postupak zavarivanja najpovoljniji s obzirom na opasnost od napetosne korozije. Također je utvrđeno da s porastom udjela ferita, raste i otpornost na većinu oblika napetosne korozije. Važan utjecaj na zaostala naprezanja ima i priprema zavarenog spoja. Što se više primjenjuje strojna obrada za pripremu, pogotovo velike posmične brzine koje uzrokuju velike sile na obradak, to su uočena i veća zaostala naprezanja i posljedično veća sklonost napetosnoj koroziji [13].



Slika 28: Zaostala naprežanja na zavarenim cjevima (AISI 304) različitih promjera [13]

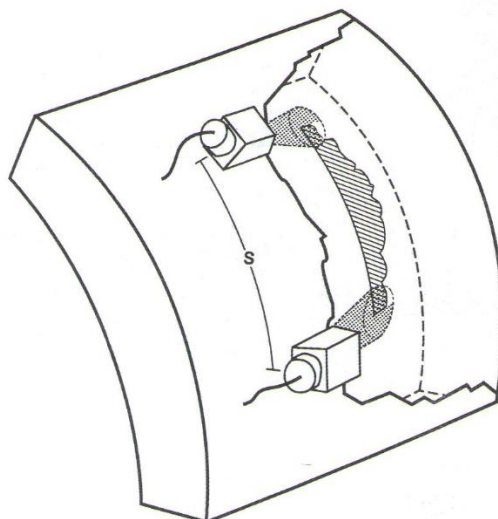
Senzibilizacija je još jedna vrlo važna pojava za napetosnu koroziju koja je izravno povezana sa zavarivanjem. Zbog povećanog unosa toplina prilikom zavarivanja, dolazi do lakšeg izlučivanja kromovih karbida po granicama zrna, što omogućuje interkristalnu napetosnu koroziju materijala koji su skloni senzibilizaciji [13].

4.3. Metode ispitivanja napetosne korozije

Metode ispitivanja napetosne korozije dijele se na razorne i nerazorne. Nerazorne metode ispitivanja služe za provjeru uređaja, cijevi i drugih konstrukcija koje su u datom trenutku u eksploataciji, dok razorne metode ispitivanja služe uglavnom za laboratorijsko ispitivanje.

Najčešće nerazorne metode ispitivanja su ultrazvučno, radiografsko, magnetsko i penetrantsko ispitivanje. Problem kod ultrazvučnog ispitivanja napetosne korozije može biti neprepoznavanje opasnosti indikacija koje se uočavaju zbog izrazito malih nepravilnosti, kao npr. kod interkristalne napetosne korozije. Takve indikacije operater može pripisati nekim beznačajnim nepravilnostima, dok u stvarnosti mnogo međusobno malih povezanih pukotina može uzrokovati lom konstrukcije. Zbog toga se ispitivanje na napetosnu koroziju provodi točno određenim načinom: na ultrazvučnoj frekvenciji od 1,5 MHz koja najbolje detektira specifične sitne pukotine uzrokovane napetosnom korozijom, istovremeno ispitivanje s dvije

kutne sonde, za razliku od većine drugih postupaka gdje se najčešće koristi samo jedna sonda (slika 29), te poseban trening i školovanje za ispitivača na napetosnu koroziju [13]. U tablici 4 su opisane pogodne nerazorne metode ispitivanja za napetosnu koroziju.



Slika 29: Ultrazvučno ispitivanje s dvije kutne sonde [13]

Tablica 4: Pogodne nerazorne metode ispitivanja na napetosnu koroziju [13]

Materijal	Nerazorne metode ispitivanja									
	UT - transverzalni val	UT – longitudinalni val	UT - površinski val	MT	MT - fluorescentne čestice	PT	PT - fluorescentne čestice	RT - gamma zrake	RT - x zrake	VT
Austenitni nehrđajući čelik	L	L	Z	NP	NP	D	I	Z	D	Z
Martenzitni nehrđajući čelik.	L	L	Z	L	I	D	I	Z	D	L
Feritni nehrđajući čelik	L	L	Z	L	I	D	I	Z	D	L
NP - nije prihvatljivo za ovaj materijal				I - izvrsno	D - dobro	Z - zadovoljavajuće			L - loše	

UT – ultrazvučno ispitivanje, MT – ispitivanje magnetskim česticama, PT – ispitivanje penetrantima, RT – radiografsko ispitivanje, VT – vizualna kontrola

S druge strane, razorne metode ispitivanja služe za provjeru utjecaja raznih parametara na napetosnu koroziju. Tako se mjeri utjecaj sastava legure, utjecaj okolišnog faktora, utjecaj napreznjanja, zavarivanja, deformiranja i strojne obrade, itd. Također se procjenjuje zaštita od napetosne korozije i vijek trajanja određene konstrukcije u različitim uvjetima. Razorne metode ispitivanja dijele se na: statičko i promjenjivo napreznjanje, napreznjanje glatkih uzoraka i uzoraka s zarezima i pukotinama, konstantno i promjenjivo opterećenje i sl. [28]

U tablici 5 su dani primjeri često korištenih nehrđajućih čelika u industriji, te njihovo ponašanje prilikom ispitivanja u različitim uvjetima. U prva tri ispitivanja su uzorci savinuti u oblik slova U.

Tablica 5: Ispitivanje nehrđajućih čelika u različitim uvjetima [29]

Vrsta nehrđajućeg čelika prema AISI normi	Vrsta otopine, temperatura i trajanje napreznjanja			
	45 % MgCl ₂ 155 °C U-savijanje 24 h	40 % CaCl ₂ 100 °C U-savijanje 500 h	25 % NaCl, pH 1,5 106 °C U-savijanje 1000 h	1500 ppm Cl ⁻ 100 °C R _{p0.2} 672 h
410L (Feritni)				
430 (Feritni)				
441 (Feritni)				
304L (Austenitni)				
444 (Feritni)				
316L (Austenitni)				
904L (Austenitni)				
254 SMO (Austenitni)				
	Napetosna korozija	Mogućnost napetosne korozije	Nema napetosne korozije	

Prema ASTM standardima, za ispitivanje napetosne korozije postoji niz normi, od kojih su najčešće korištene: G 36, G 44, G 58 i G 123.

Norma ASTM G 36 služi za standardiziranje postupka ispitivanja otpornosti metala i legura u vreloj otopini magnezijevog klorida na napetosnu koroziju. Ova norma propisuje proceduru poticanja i stvaranja napetosne korozije na uzorcima radi ispitivanja otpornosti na istu. Ova

metoda se koristi za ispitivanje utjecaja kemijskog sastava, stanja površine, toplinske obrade, mikrostrukture i naprezanja na pojavu napetosne korozije [30].

Norma ASTM G 44 služi za standardiziranje postupka ispitivanja otpornosti metala i legura na napetosnu koroziju pri naizmjeničnom uranjanju u 3,5 % otopinu NaCl. Uzorak se 10 minuta drži u otopini, a 50 minuta izvan otopine u atmosferskim uvjetima. Takav ciklus se ponavlja više dana ili tjedana, ovisno o materijalu, te se nakon toga ispituje i procjenjuje stanje uzoraka [31].

Norma ASTM G 58 služi za standardiziranje ispitnih uzoraka za postupke ispitivanja otpornosti metala i legura na napetosnu koroziju. Ova norma propisuje oblik, veličinu, zavare i druge parametre ispitnih uzoraka [32].

Norma ASTM G 123 služi za standardiziranje postupka ispitivanja otpornosti nehrđajućih legura s različitim udjelom nikla u vreloj otopini natrijevog klorida na napetosnu koroziju. Ispitivanje se vrši u 25 % otopini NaCl, zakiseljenoj do pH 1,5 (s fosfornom kiselinom). Ovakvo ispitivanje daje realnije rezultate nego ispitivanje koje propisuje norma ASTM G 36 -94, zato jer se ispitivanje vrši u otopini koja je često prisutna u industriji [33].

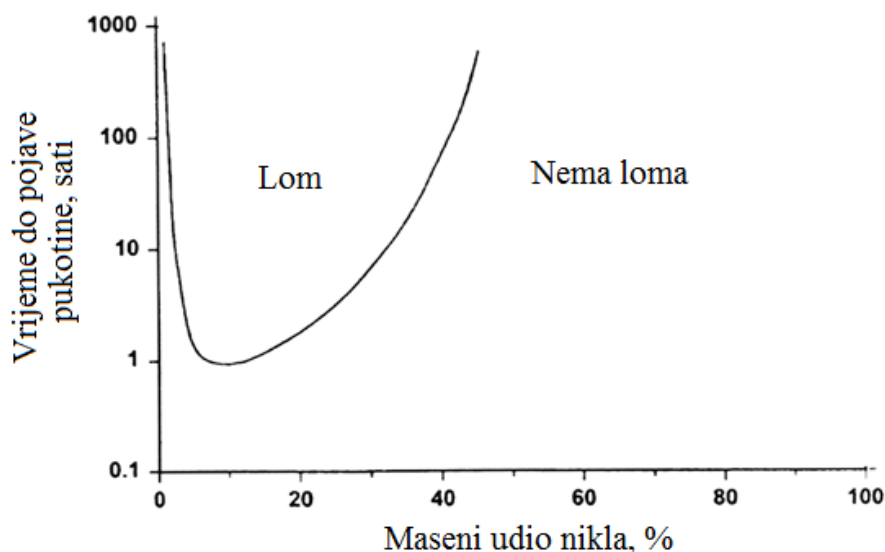
4.4. Sprečavanje napetosne korozije

U idealnom slučaju, sprečavanje napetosne korozije se provodi već u fazi projektiranja, pravilnim odabirom materijala, i drugim konstrukcijskim rješenjima (izbjegavanje procjepa, dodira materijala s agresivnim medijima, itd.). Također je preporučljivo provesti žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja ukoliko je prije toga provedeno zavarivanje ili hladno deformiranje. Međutim kod austenitnih čelika ova metoda nije veoma efikasna jer su i mala naprezanja dovoljna za razvijanje napetosne korozije. Dobar pokazatelj otpornosti na lokalnu koroziju, uključujući i napetosnu koroziju je PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) koji se dobiva preko formule:

$$PREN = \%Cr + 3,3 * \%Mo + 16 * \%N \quad (1)$$

Što je PREN veći, to je i otpornost na lokalnu koroziju veća, tako da se pravilnim odabirom materijala može izbjeći osjetljivost na napetosnu koroziju [28].

Kod nehrđajućih čelika je utvrđeno da nikal kao legirni element pruža najveću otpornost prema nastanku napetosne korozije. Na slici 30 se vidi da legure s više od 45 % nikla imaju odličnu otpornost prema napetosnoj koroziji [22].



Slika 30: Učinak Ni na pojavu SCC kod čelika s 18 Cr u otopini $MgCl_2$ pri $154\text{ }^{\circ}C$ [22]

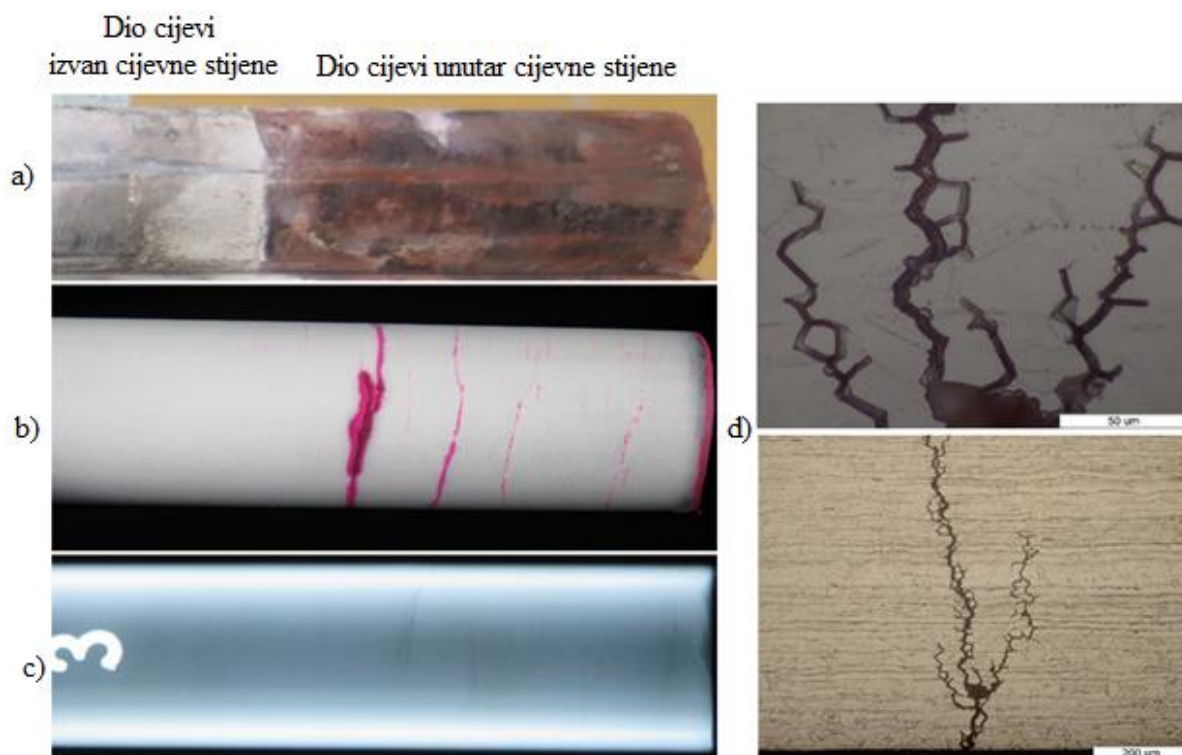
S obzirom da je udio nikla kod nehrđajućeg čelika ipak značajno niži od 45 %, znači da su ovi materijali uglavnom osjetljivi na pojavu napetosne korozije. Međutim, ispitivanjima je utvrđeno da feritni i dupleks nehrđajući čelici imaju veću otpornost na napetosnu koroziju od austenitnih nehrđajućih čelika. Stoga se u konstrukcijama koje su u dodiru s agresivnim medijima, pretežno kloridima, preporuča korištenje feritnih i dupleks nehrđajućih čelika. Stabiliziranje čelika s titanom, niobijem ili tantalom također povoljno utječe na otpornost prema napetosnoj koroziji, jer onemogućuje izlučivanje kromovih karbida i interkristalni lom [13].

Zadnji stupanj obrane protiv napetosne korozije je kontrola okoliša u kojem se nalazi čelik. Moguće je ponekad čelik držati izvan doticaja sa specifičnim agresivnim medijima koji uzrokuju napetosnu koroziju ili ga zaštititi pomoću inhibitora i katodne zaštite [13].

5. Prikaz slučajeva iz prakse

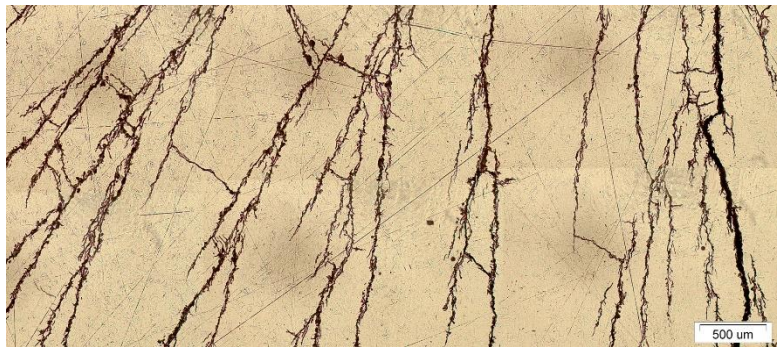
5.1. Interkristalna napetosna korozija na izmjenjivaču topline

Na izmjenjivaču topline u sklopu generatora pare je ustanovljeno da je došlo do propuštanja medija. Izmjenjivačem topline od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316L (EN 1.4404) protjecala je suhozasićena para ($p=9$ bara, $T=180$ °C) kojom je zagrijavana omekšana voda (~ 36 °C) da bi se proizvela čista para ($p=5,5$ bara, $T=152$ °C). Utvrđeno je da se napetosna korozija pojavila isključivo na dijelovima cijevi koji su bili unutar cijevne stijene (u procjepu), dok na dijelovima izvan cijevne stijene nisu uočene pukotine (slika 31). Dugotrajna izloženost visokim temperaturama tijekom zavarivanja cijevi u cijevnu stijenu, nakupljanje agresivnih medija, uglavnom klorida i prisustvo toplinskih oksida u prostoru procjepa, kao i manjak kisika neophodnog za stvaranje i stabilnost pasivnog filma na nehrđajućim čelicima u toj zoni u kombinaciji s prisutnim vlačnim i zaostalim naprezanjima rezultiralo je interkristalnom napetosnom korozijom [34].

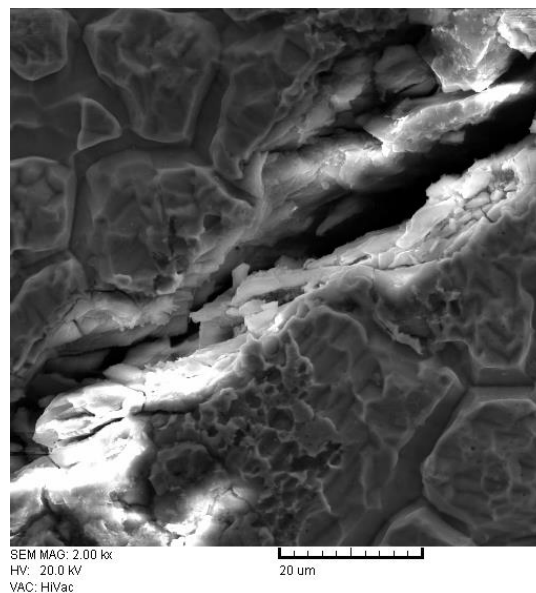


5.2. Transkristalna napetosna korozija kotla za dogrijavanje vode

Na kotlu za dogrijavanje vode ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) u pogonu pekare izrađenom od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 304L nastala su u manje od jedne godine eksploatacije intenzivna oštećenja – brojne pukotine kroz koje je propuštala voda. Provedenim ispitivanjima utvrđeno je da je nastupila transkristalna napetosna korozija (slike 32 i 33), fenomen kojem su jako skloni austenitni nehrđajući čelici pri povišenim temperaturama pogotovo ako su, kao u ovom slučaju, bila prisutna zaostala naprezanja nastala tijekom izrade same konstrukcije [34].



Slika 32: Uznepredovala transkristalna napetosna korozija [34]



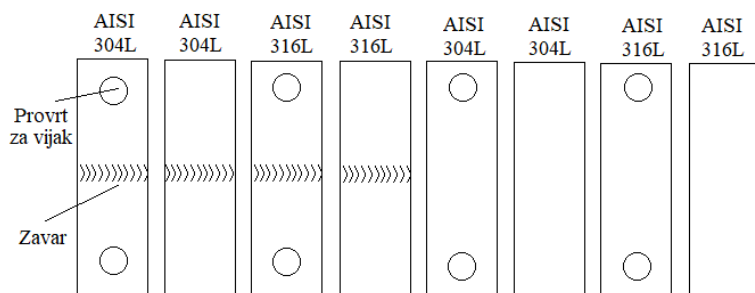
Slika 33: Transkristalna pukotina snimljena elektronskim pretražnim mikroskopom [34]

6. Eksperimentalni rad

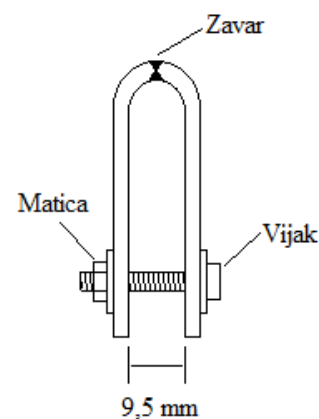
U eksperimentalnom dijelu rada je provedeno laboratorijsko korozijsko ispitivanje različitih vrsta nehrđajućih čelika na pojavu napetosne korozije s ciljem utvrđivanja utjecaja kemijskog sastava materijala, zavarivanja i vrste napreznja na otpornost prema koroziji.

Ispitivanje je provedeno na skupinama uzoraka po normama: ASTM G 36 – 94: Ispitivanje u vreloj otopini magnezijeva klorida u trajanju od 20 sati i ASTM G 123 – 96: Ispitivanje u vreloj kiseloj otopini natrijeva klorida u trajanju od 7 dana. Skupina uzoraka se sastoji od 8 uzoraka shematski prikazanih na slici 34. Prije korozijskog ispitivanja svi uzorci su savinuti preko trna promjera 9,5 mm (slika 35). Savijanje i zavarivanje je uzrokovalo zaostala napreznja, a s vijcima i maticama je narinuto dodatno vanjsko napreznje na pojedinim uzorcima. Skupina uzoraka se sastoji od četiri uzorka čelika kvalitete 304L i četiri uzorka čelika kvalitete 316L s različitim narinutim i zaostalim napreznjima:

- uzorci zavarenih spojeva sa zaostalim napreznjima izazvanim zavarivanjem i savijanjem s i bez dodatnog narinutog napreznja
- uzorci osnovnog materijala sa zaostalim napreznjima izazvanim savijanjem s i bez dodatnog narinutog napreznja.



Slika 34: Shematski prikaz skupine uzoraka za ispitivanje



Slika 35: Zavareni ispitni uzorak napregnut vijkom

6.1. Priprema ispitnih uzoraka

6.1.1. Zavarivanje

Osnovni materijal uzoraka su dvije vrste austenitnog nehrđajućeg čelika: AISI 304L i AISI 316L. Zavareni spojevi iz kojih su kasnije izrezani ispitni uzorci izvedeni su na limovima debljine 3 mm TIG postupkom zavarivanja (slika 36) koje je provedeno u tvrtki Pireko d.o.o.. Pri izvođenju zavarivanja korišten je dodatni materijal – žica kvalitete ER 318 (19 12 3 Nb), promjera 2.0 mm, a prije zavarivanja korišteni osnovni materijali su odmašćeni benzinom za čišćenje. Za zaštitni plin je korišten 100 % argon, te je protok plina iznosio 8 l/min. Korišteni parametri za zavarivanje ispitnih uzoraka izvedenih TIG postupkom dani su u tablici 6. Uzorci su zavareni obostrano u sučeljenom I – spoju, korištenjem izvora uređajem Fronius - TransTig 2200.



Slika 36: Prikaz provedbe TIG zavarivanja limova iz kojih su izrezani ispitni uzorci

Tablica 6: Parametri zavarivanja

ZAVARIVANJE					
Čelik	Opis / vrsta spoja	Struja zavarivanja, A	Napon zavarivanja, V	Vrijeme zavarivanja, s	Duljina zavara, mm
304L	Sučeljeni I spoj	135	12,5	120	230
316L	Sučeljeni I spoj	135	12,5	120	230

6.1.2. Ispitivanje kemijskog sastava

Kemijski sastav osnovnog materijala i metala zavara (tablica 7) je ispitan pomoću uređaja XRF Olympus (slika 37) koji radi na principu rendgenske fluorescentne spektroskopije - XRF. To je nerazorna metoda ispitivanja kemijskog sastava materijala u realnom vremenu pomoću prijenosnog uređaja.



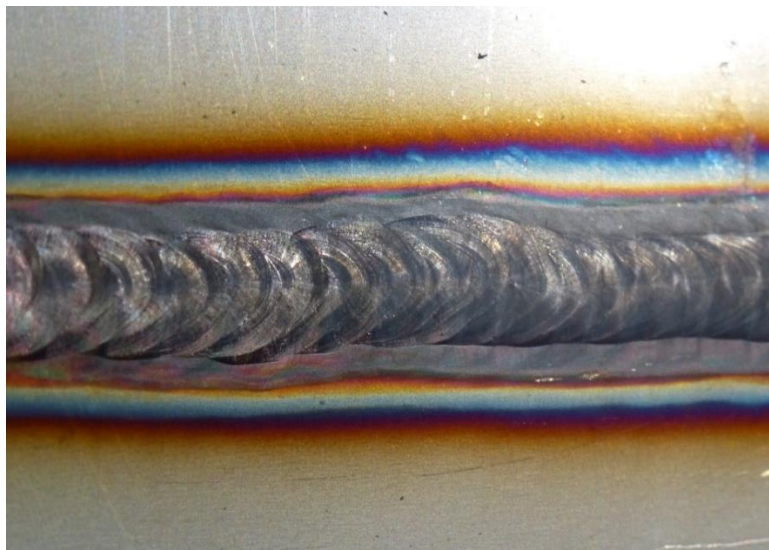
Slika 37: Ispitivanje kemijskog sastava XRF metodom

Tablica 7: Kemijski sastav osnovnog materijala i metala zavara

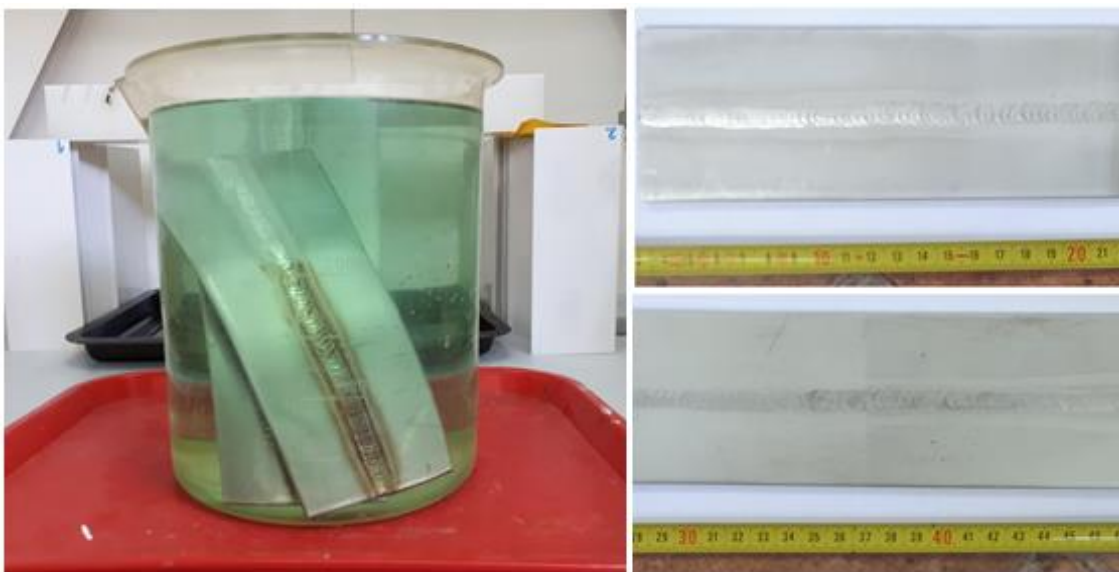
Kemijski sastav	%Fe	%Cr	%Si	%Mn	%Ni	%Mo	%V	%P	%Cu	%Nb
Osnovni materijal AISI 304L	72,4	17,8	0,2	1,2	8,2	0,04	0,15	-	-	-
Metal zavara AISI 304L	71,3	18,2	0,3	1,2	8,5	0,33	0,1	-	-	0,07
Osnovni materijal AISI 316L	69,5	16,5	0,4	1,4	9,7	1,97	0,13	0,01	0,47	-
Metal zavara AISI 316L	68,5	17	0,4	1,4	10	2,03	0,11	0,01	0,32	0,12

6.1.3. Uklanjanje toplinskih oksida i izrezivanje ispitnih uzoraka

Nakon zavarivanja na uzorcima su u području zavarenog spoja nastali toplinski oksidi (slika 38) te su stoga uklonjeni uranjanjem u sredstvo za nagrizanje („bajcanje“) komercijalnog naziva Greinox B u trajanju od 20 minuta. Korišteno sredstvo za nagrizanje je otopina dušične i fluorovodične kiseline. Na slici 39 su prikazani uzorci tijekom obrade površine nagrizanjem i izgled očišćenih uzoraka zavarenih spojeva spremnih za izrezivanje na dimenzije propisane normom za ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju (ASTM G 123).

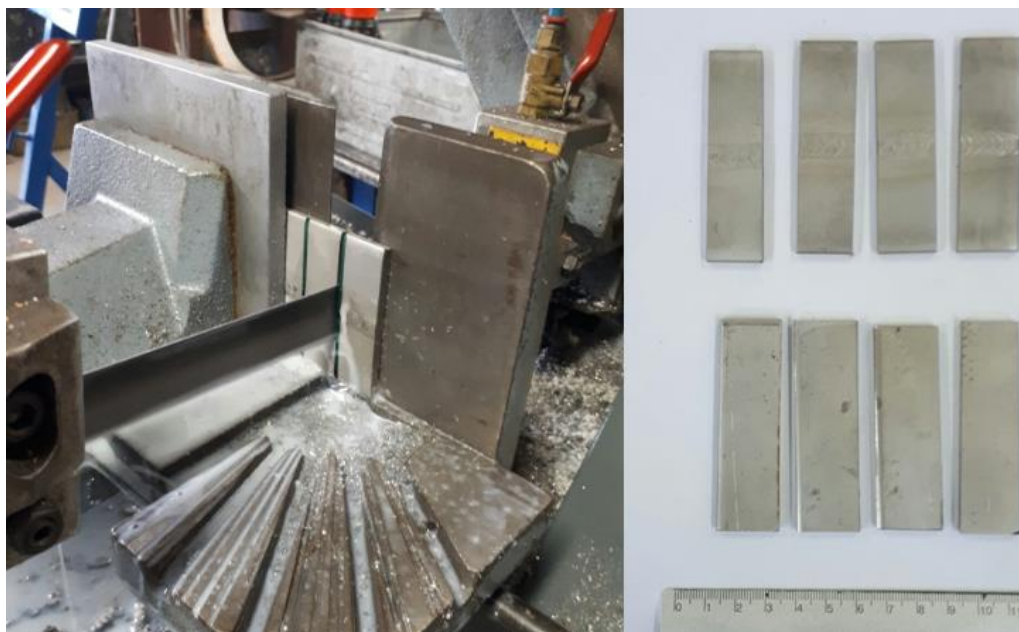


Slika 38: Toplinski oksidi nastali tijekom zavarivanja TIG postupkom

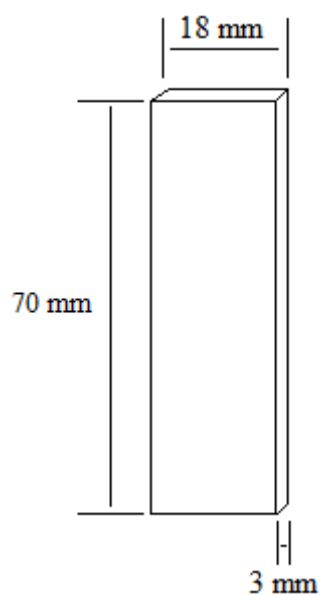


Slika 39: Uzorci tijekom i nakon nagrizanja – uklanjanja toplinskih oksida s površine

Potom su uzorci u tvrtki Tin-objekt d.o.o. izrezani na tračnoj pili (slika 40) na dimenzije propisane normom ASTM G 123 -96 (slika 41). Da bi se u uzorke unijelo što manje topline, korišteno je sporohodno rezanje s malim posmakom.



Slika 40: Ispitni uzorci (AISI 304L) tijekom i nakon izrezivanja na tračnoj pili



Slika 41: Dimenzije izrezanih uzoraka

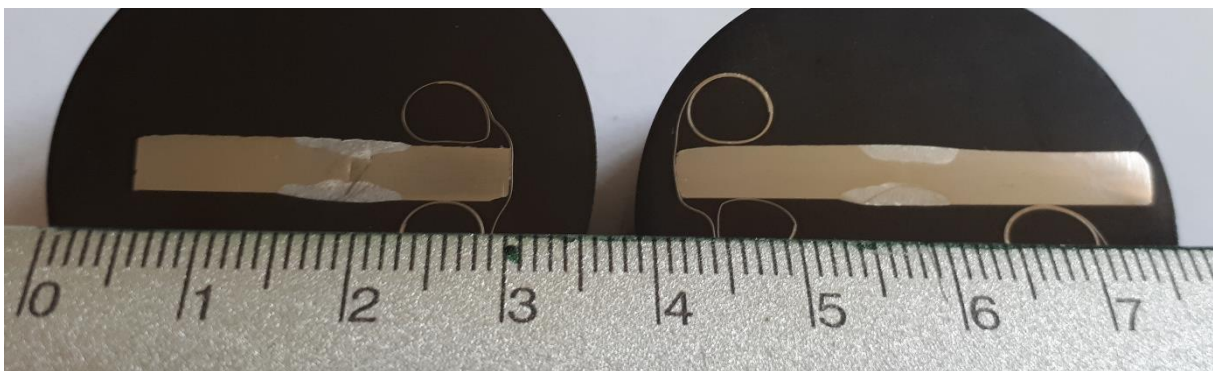
6.1.4. Ispitivanje mikrostrukture

Ispitivanje mikrostrukture je provedeno u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Ispitan je po jedan uzorak čelika kvalitete AISI 304L i AISI 316L. Zavareni spojevi su izliveni u kalup, polirani te nagriženi elektropoliranjem u 10 % oksalnoj kiselini pri naponu od 8 V u trajanju od 2 minute. Ispitivanje mikrostrukture je provedeno na optičkom mikroskopu Olympus GX51 (slika 42).



Slika 42: Mikroskop Olympus GX51

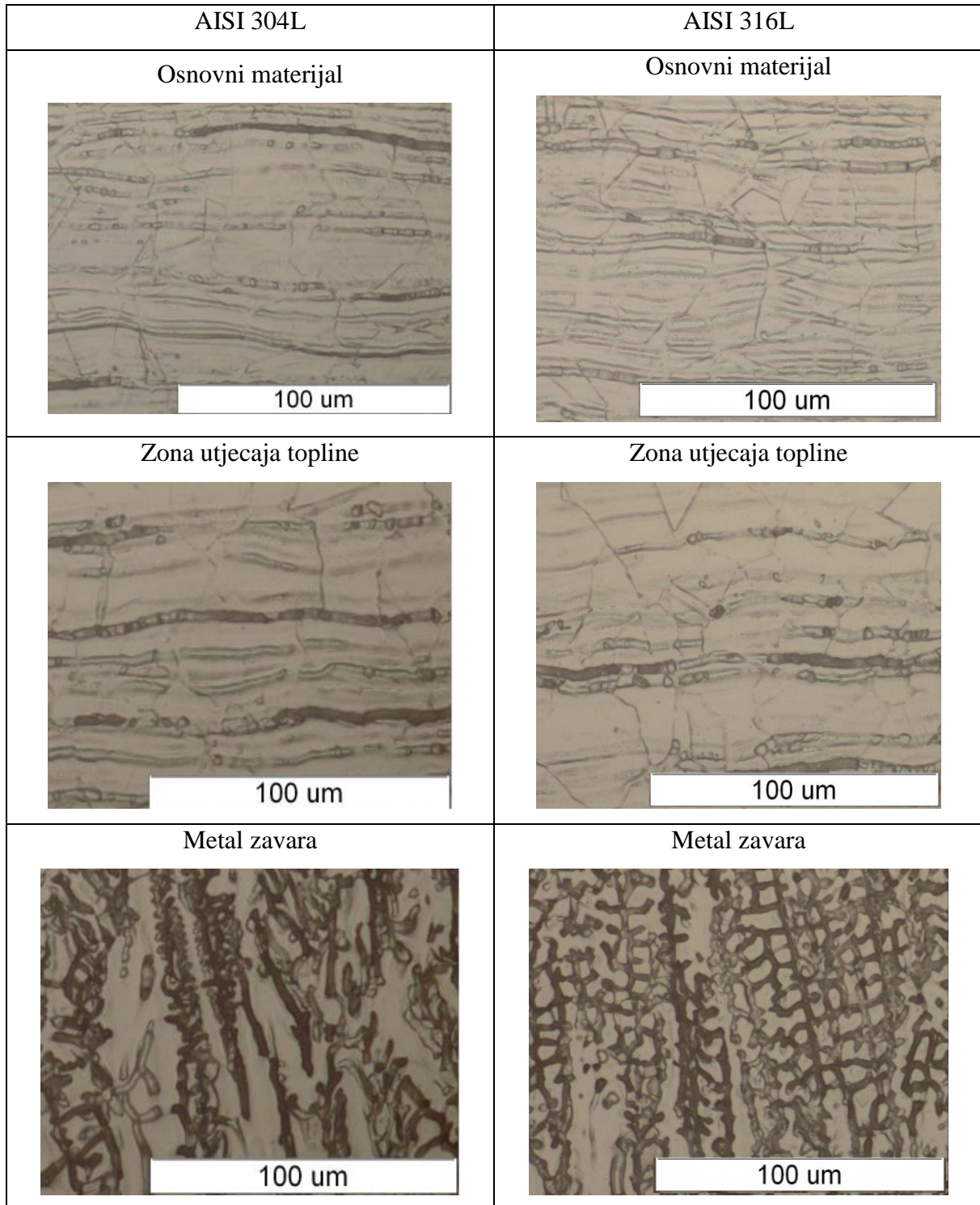
Nakon pripreme uzoraka je uočena nepravilnost na zavarenom spoju jer su prilikom zavarivanja, a s ciljem što manjeg unosa topline i postizanja navedenih nepravilnosti radi utvrđivanja njihova utjecaja na korozijske procese, korišteni „blaži“ parametri TIG zavarivanja. Na slici 43 se vidi neprotaljeni dio zavora, koji iako je sa stajališta kvalitete zavarenog spoja neprihvatljiv, može poslužiti za ispitivanja na napetosnu koroziju kod kojih je naglasak na unos zaostalih napreznja u materijalu zavarivanjem.



Slika 43: Uzorci pripremljeni za metalografsko ispitivanje – uočljivo je da zavareni spojevi nisu potpuno protaljeni

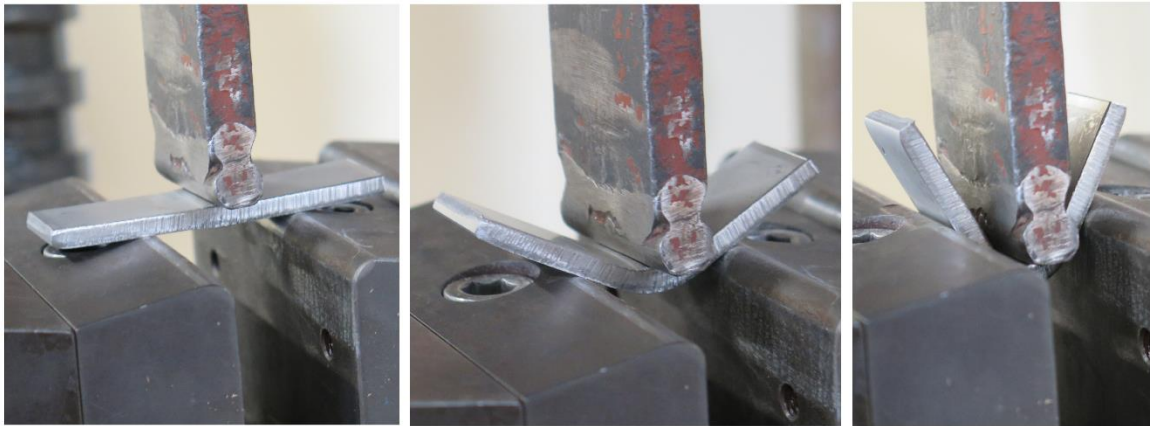
U tablici 8 je prikazana mikrostruktura osnovnog materijala (OM), zone utjecaja topline (ZUT) i metala zavara (MZ) uzoraka zavarenih spojeva od čelika kvalitete AISI 304L i AISI 316L.

Tablica 8: Mikrostruktura OM-a, ZUT-a i MZ-a



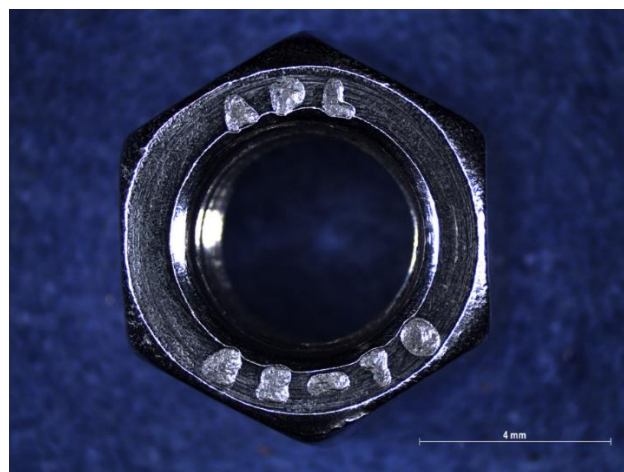
6.1.5. Savijanje

Uzorci su savinuti u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Na slici 44 je prikazano savijanje uzoraka preko trna promjera 9,5 mm.



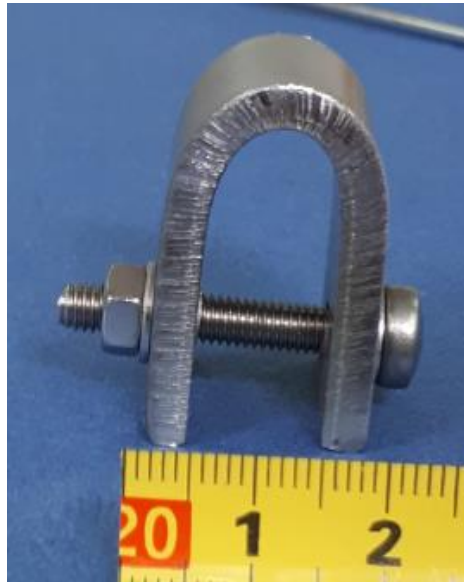
Slika 44: Prikaz savijanja uzoraka

Na pojedinim uzorcima iz ispitne skupine je probušen provrt promjera 5 mm tako da vijak M4, dužine 30 mm može proći kroz njega. Bušenje je izvedeno na stupnoj bušilici Einhell SB 401. Nakon bušenja su postavljeni i zategnuti vijci s maticama i podložnim pločicama na pojedine uzorke. Svi vijci, matice i podložne pločice su kvalitete A2-70 (slika 45), tj. izrađeni su od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 304 i imaju vlačnu čvrstoću od minimalno 700 N/mm².



Slika 45: Matica kvalitete A2-70

Da bi se osigurala jednaka narinuta napreznja na svim uzorcima, matice su zategnute tako da je razmak od kraja tijela vijka do matice 4 mm (slika 46). Slikom 47 prikazana je skupina uzoraka pripremljena za ispitivanje.



Slika 46: Uzorak napregnut vijkom



Slika 47: Skupina uzoraka za korozijsko ispitivanje

6.2. Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema normi ASTM G 36 - 94

6.2.1. Provedba ispitivanja

Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju po normi ASTM G 36 – 94, provedeno je korištenjem staklene aparature koja se sastojala od Erlenmeyerove tikvice (1000 mL) i odgovarajućeg hladila, te grijača kako je prikazano na slici 48.



Slika 48: Ispitivanje uzoraka u ključajućoj 45 % otopini $MgCl_2$

Ispitni uzorci su izlagani ključajućoj 45 % otopini magnezijeva klorida pri temperaturi od $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 20 sati. Otopina je pripravljena zagrijavanjem 600 g magnezijeva klorida 6-hidrata ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i 15 mL destilirane vode. Pri otprilike $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ od hidratizirane soli magnezijevog klorida nastalo je 400 mL otopine. Da bi se osigurala nepromjenjiva koncentracija otopine tijekom ispitivanja, kroz hladilo je puštena voda, koja je hladila paru iz vrele otopine, te se nakon toga kondenzat pare vraćao natrag u vrelu otopinu. Također su korištene i staklene kuglice, kako to propisuje norma, da bi se proces vrenja primiro, tj. da bi se smanjio utjecaj mjehurića pare koji bi mogli uzrokovati pomicanje uzoraka i pucanje tikvice.

6.2.2. Rezultati ispitivanja

6.2.2.1. Vizualni pregled i stereomikroskopsko ispitivanje

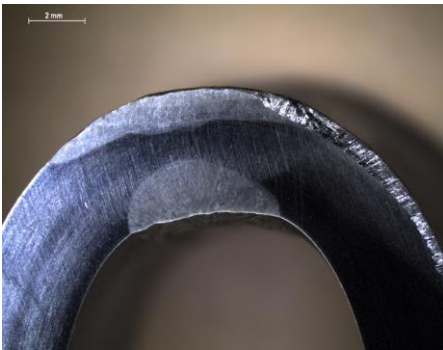

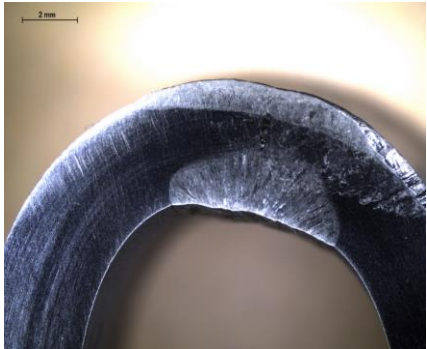
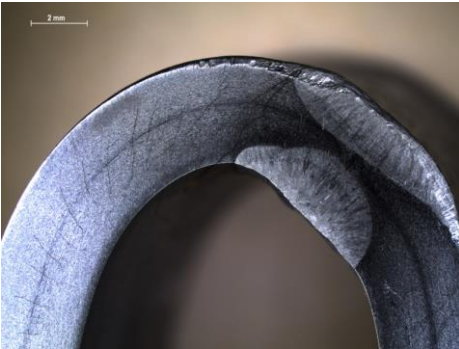


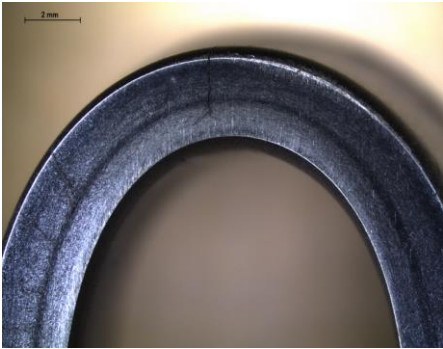
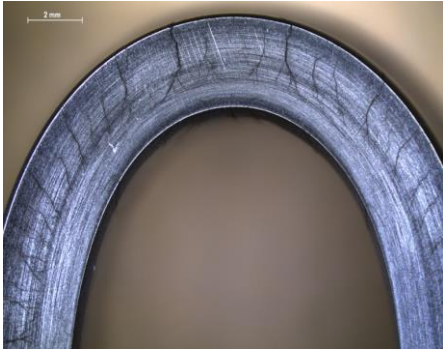
Nakon ispitivanja uzorci su izvađeni iz otopine, isprani u destiliranoj vodi, te osušeni. Vizualnim pregledom su uočene brojne pukotine na svim uzorcima, a na tri uzorka je pukotina napredovala praktički po čitavom presjeku te gotovo uzrokovala lom uzorka na dva dijela.

Uzorci su potom pripremljeni za stereomikroskopska i mikrostrukturna ispitivanja. Rubovi uzoraka pobrušeni su na stolnoj brusilici brusnim papirima gradacije 30 i 100, a potom su ispolirani i nagriženi u 10% oksalnoj kiselini pri naponu 8 V u trajanju od 2 minute (elektropoliranje). U tablici 9 prikazani su savinuti dijelovi uzoraka snimljeni na stereomikroskopu u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na slici 49 su prikazani uzorci nakon pripreme površine za stereomikroskopsko ispitivanje.



Slika 49: Uzorci nakon ispitivanja i pripreme površine za stereomikroskopsko ispitivanje - vidljivo je da je na pojedinim ispitnim uzorcima došlo do potpunog loma


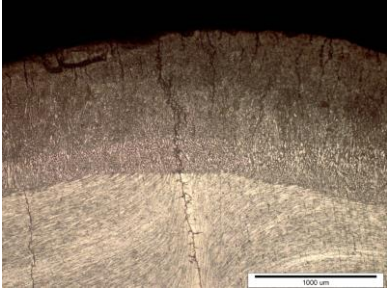
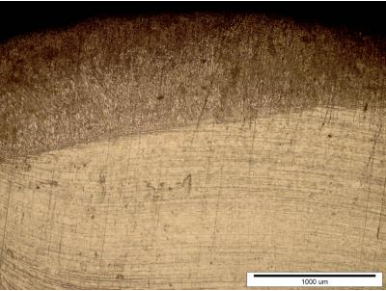
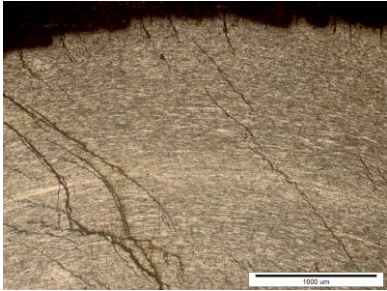
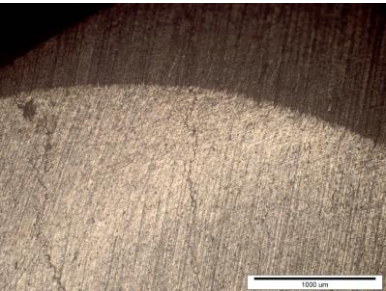
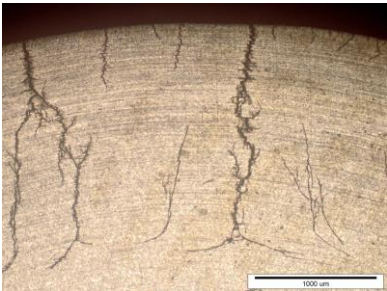
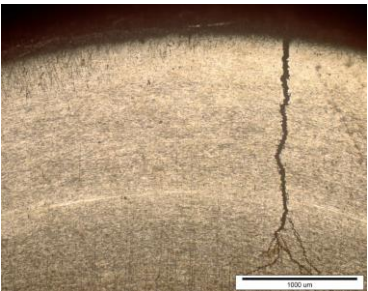
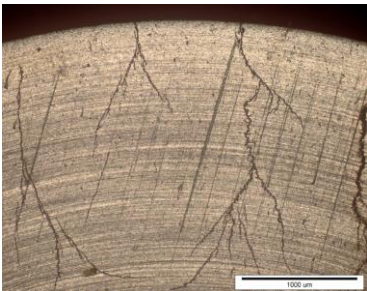
Tablica 9: Stereomikroskopske snimke savinutog dijela uzoraka

AISI 304L	AISI 316L
<p data-bbox="300 309 683 342">Zavareni spoj napregnut vijkom</p> 	<p data-bbox="906 309 1289 342">Zavareni spoj napregnut vijkom</p> 
<p data-bbox="260 723 722 757">Zavareni spoj bez dodatnog napreznja</p> 	<p data-bbox="866 723 1329 757">Zavareni spoj bez dodatnog napreznja</p> 
<p data-bbox="276 1137 707 1171">Osnovni materijal napregnut vijkom</p> 	<p data-bbox="882 1137 1313 1171">Osnovni materijal napregnut vijkom</p> 
<p data-bbox="236 1552 754 1585">Osnovni materijal bez dodatnog napreznja</p> 	<p data-bbox="842 1552 1361 1585">Osnovni materijal bez dodatnog napreznja</p> 

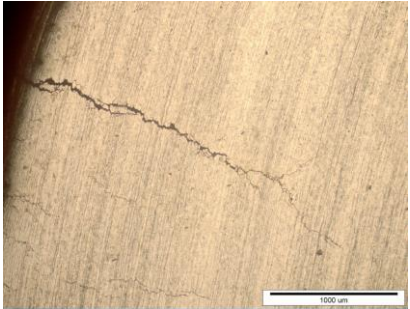
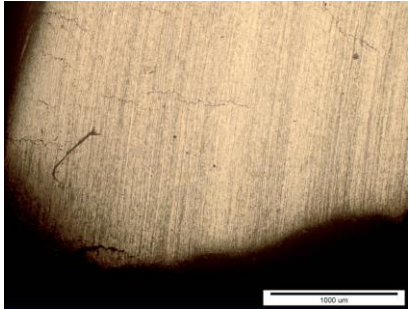
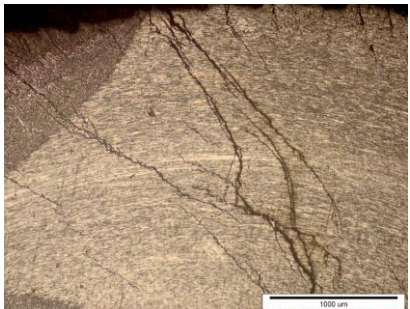
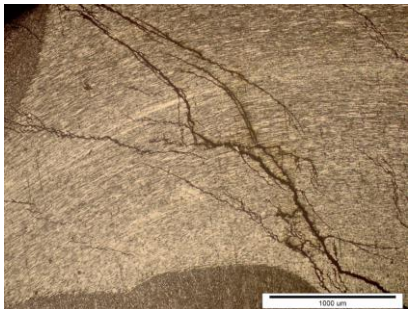
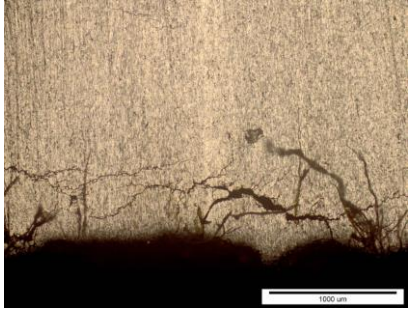
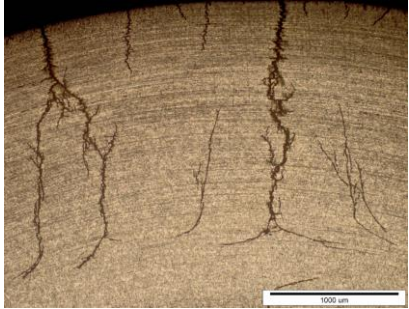
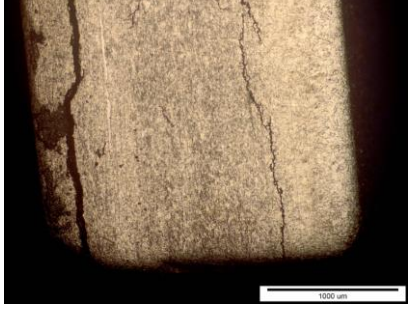
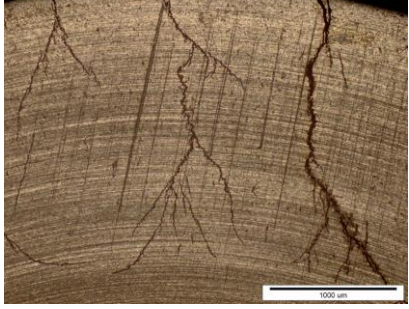
6.2.2.2. Mikrostrukturna ispitivanja

U tablici 10 su prikazani savinuti dijelovi uzoraka snimljeni na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. U tablici 11 su dodatno prikazane pojedine karakteristične pukotine u materijalu ispitnih uzoraka.

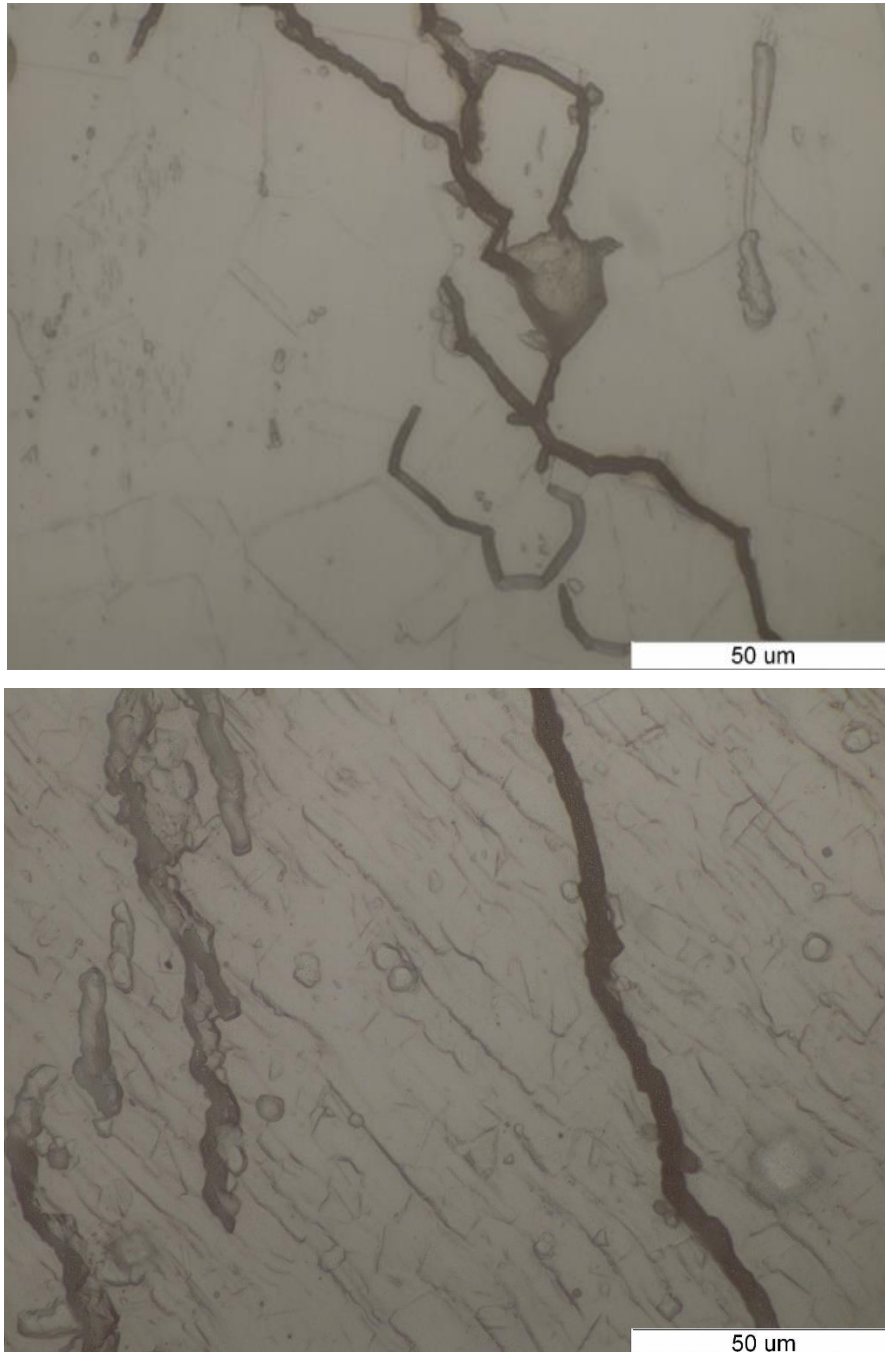
Tablica 10: Mikrostrukturno ispitivanje savinutog dijela uzoraka

AISI 304L	AISI 316L
Zavareni spoj napregnut vijkom 	Zavareni spoj napregnut vijkom 
Zavareni spoj bez dodatnog naprezanja 	Zavareni spoj bez dodatnog naprezanja 
Osnovni materijal napregnut vijkom 	Osnovni materijal napregnut vijkom 
Osnovni materijal bez dodatnog naprezanja 	Osnovni materijal bez dodatnog naprezanja 

Tablica 11: Pukotine uzrokovane napetosnom korozijom

AISI 304L	AISI 316L
<p>Zavareni spoj napregnut vijkom</p>  <p>Micrograph showing a welded joint in AISI 304L under bolt stress. The surface exhibits a prominent, jagged crack running horizontally across the center. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>	<p>Zavareni spoj napregnut vijkom</p>  <p>Micrograph showing a welded joint in AISI 316L under bolt stress. The surface shows a network of fine, branching cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>
<p>Zavareni spoj bez dodatnog naprezanja</p>  <p>Micrograph showing a welded joint in AISI 304L without additional stress. The surface displays a complex, branching crack pattern. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>	<p>Zavareni spoj bez dodatnog naprezanja</p>  <p>Micrograph showing a welded joint in AISI 316L without additional stress. The surface shows a dense network of fine cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>
<p>Osnovni materijal napregnut vijkom</p>  <p>Micrograph showing the base metal of AISI 304L under bolt stress. The surface exhibits a network of fine cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>	<p>Osnovni materijal napregnut vijkom</p>  <p>Micrograph showing the base metal of AISI 316L under bolt stress. The surface shows a network of fine cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>
<p>Osnovni materijal bez dodatnog naprezanja</p>  <p>Micrograph showing the base metal of AISI 304L without additional stress. The surface shows a network of fine cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>	<p>Osnovni materijal bez dodatnog naprezanja</p>  <p>Micrograph showing the base metal of AISI 316L without additional stress. The surface shows a network of fine cracks. A scale bar at the bottom right indicates 1000 μm.</p>

Detaljnijim mikrostrukturnim ispitivanjima (pri većim povećanjima) u područjima s prisutnim pukotinama utvrđeno je da proces oštećivanja ima mješoviti karakter – postoje pukotine koje se šire interkristalno i transkristalno (slika 50).

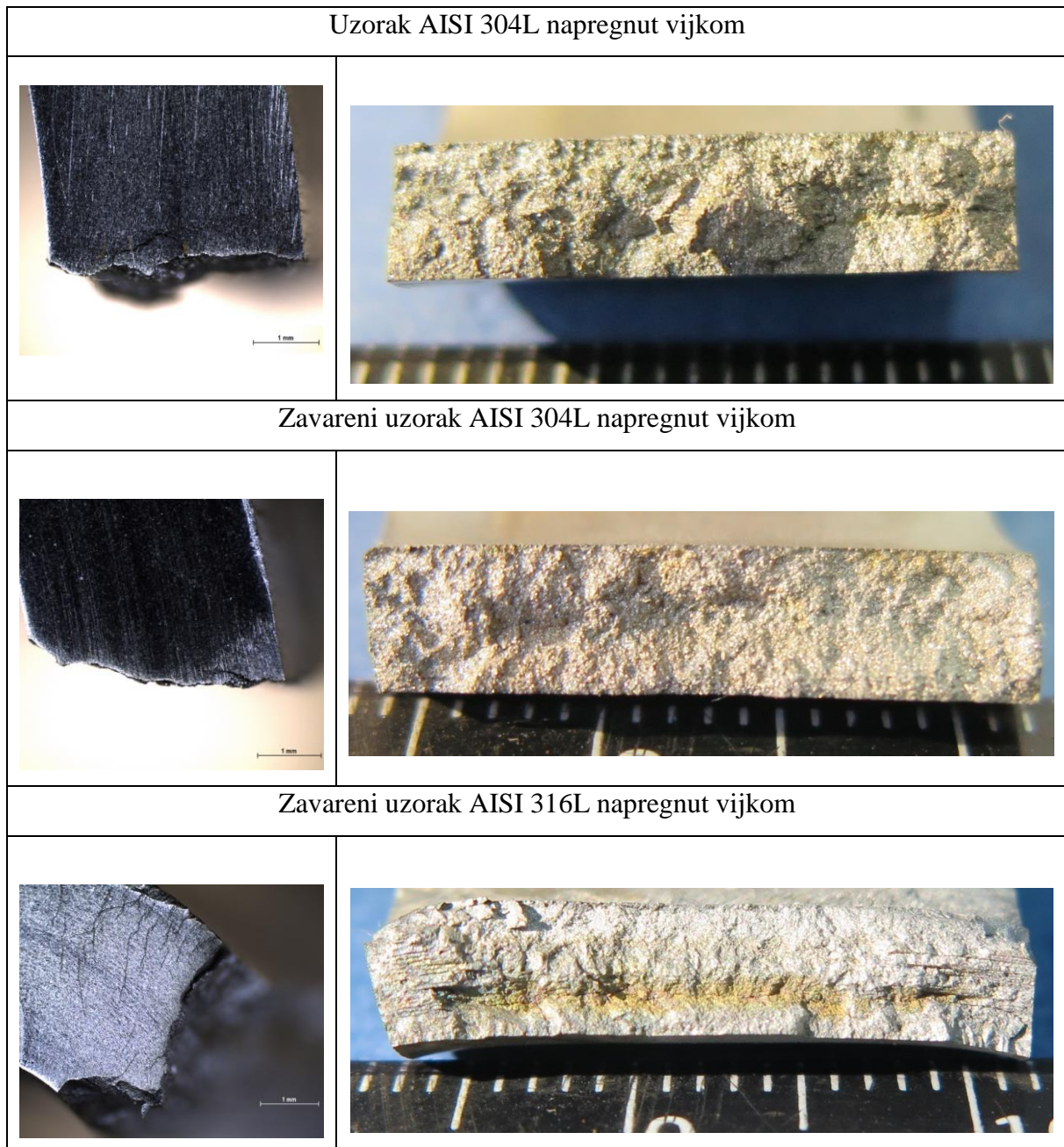


Slika 50: Mikrostrukturne snimke uzoraka čelika AISI 304L sa zavarom i narintim naprežanjima s vidljivim interkristalnim karakterom napredovanja pukotine (gore) i uzorka od čelika AISI 316L sa zavarom s uočljivim transkristalnim mehanizmom razaranja (dolje)

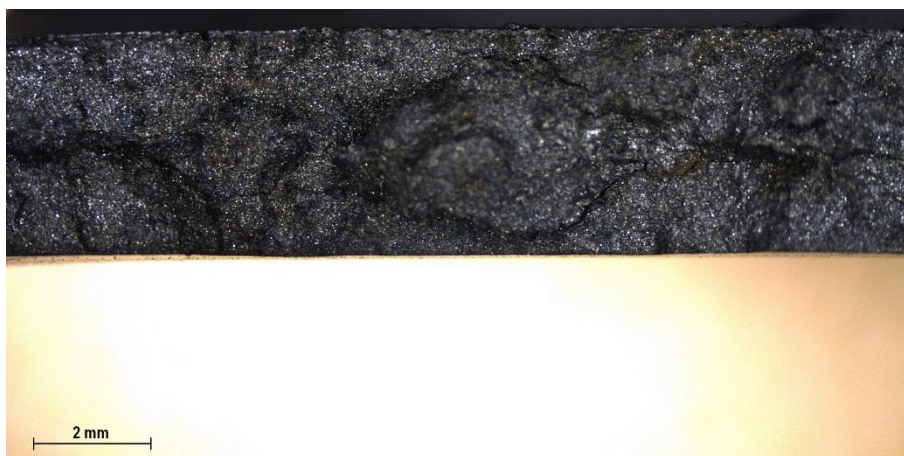
6.2.2.3. Prelomne površine

U tablici 12 su prikazane prelomne površine uzoraka kod kojih je došlo do potpunog loma: uzoraka od čelika AISI 304L sa i bez zavora napregnutih vijkom te uzorka od čelika AISI 316L sa zavarom i vijkom napregnutog. Uočljiv je karakteristični krhki lom te su u strukturi vidljive brojne pukotine što je dodatno vizualizirano stereomikroskopskim snimkama prikazanim na slici 51.

Tablica 12: Prikaz prelomnih površina



Uzorak AISI 304L napregnut vijkom



Uzorak AISI 304L zavaren i napregnut vijkom



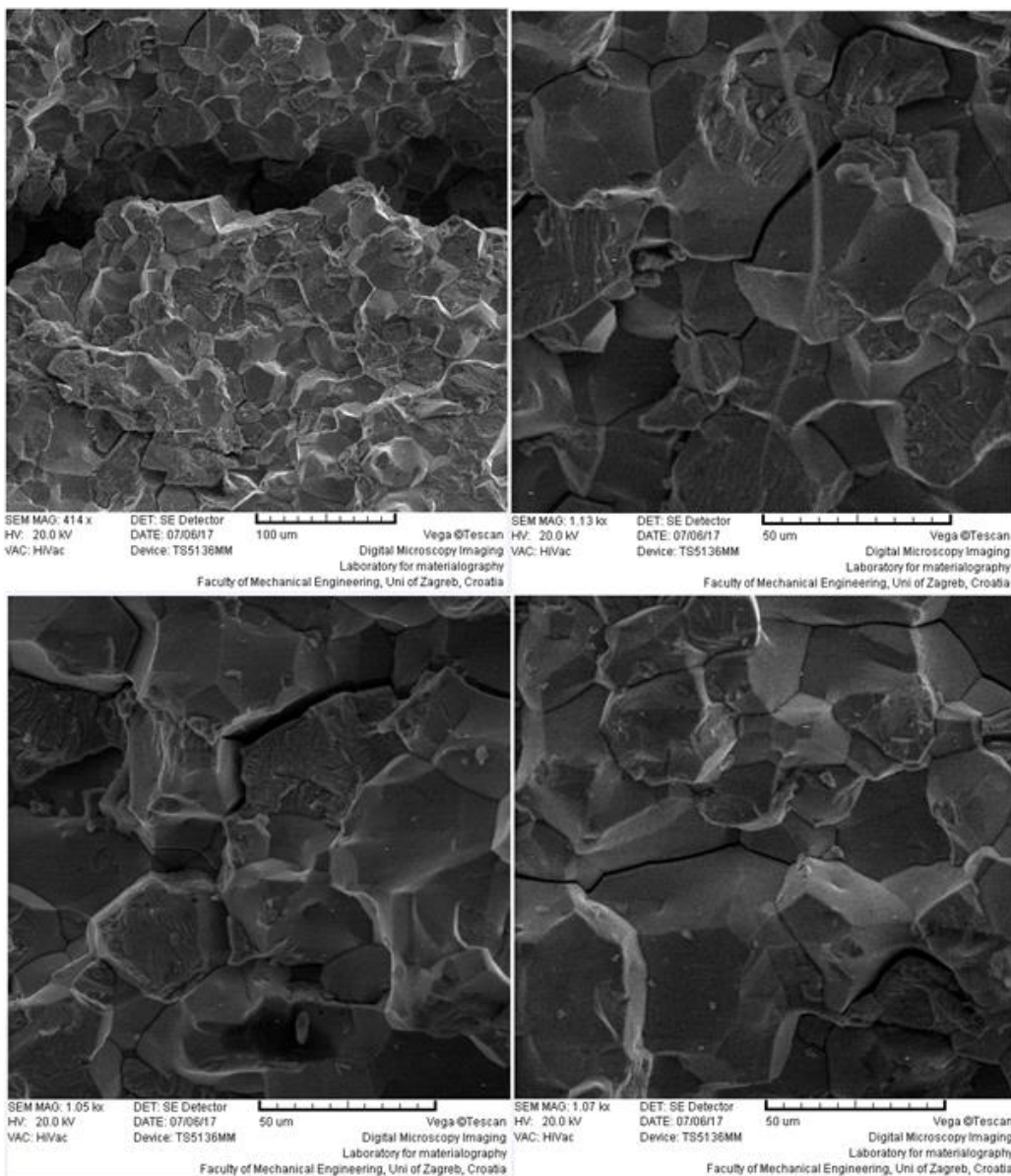
Uzorak AISI 316L zavaren i napregnut vijkom



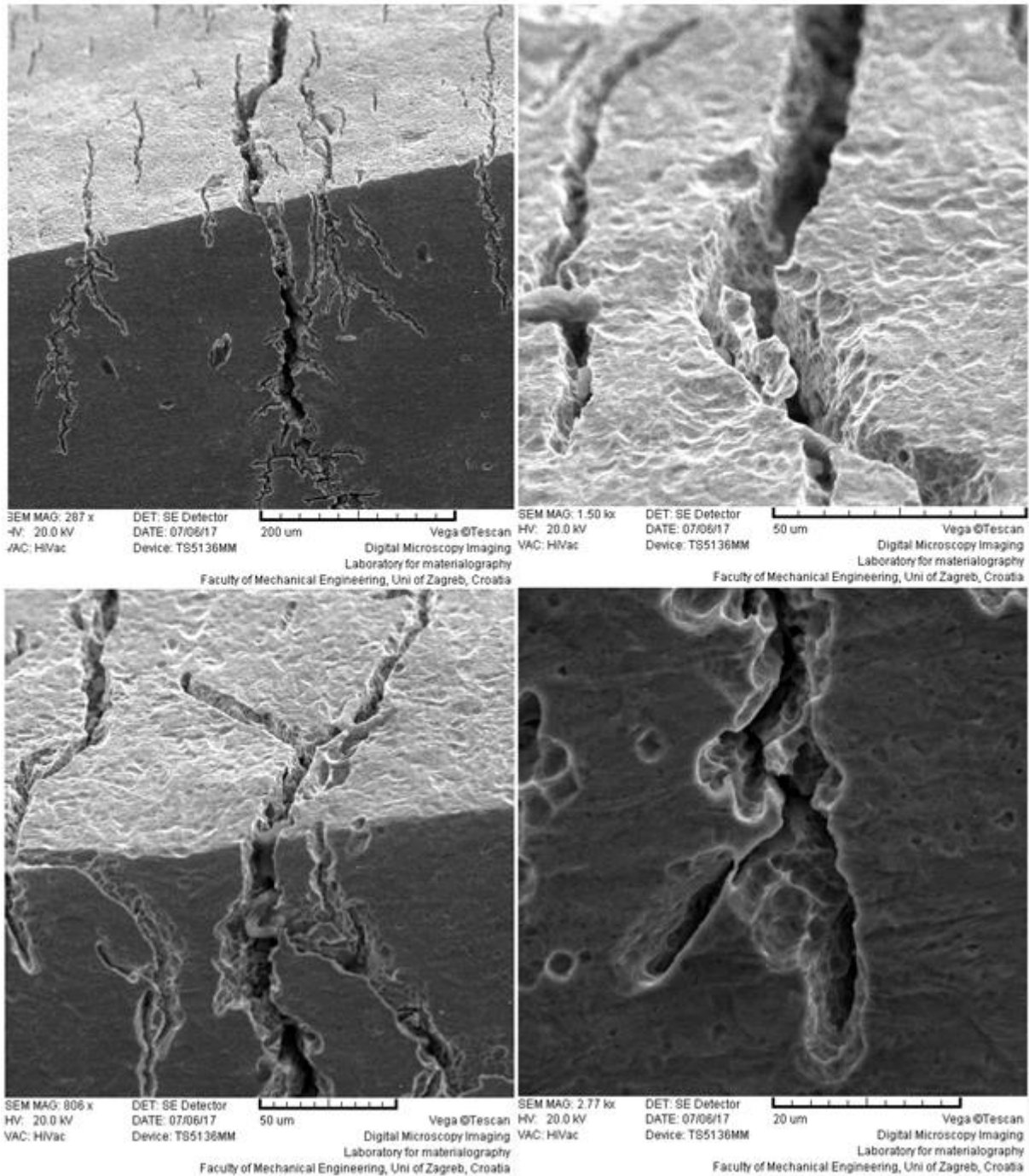
Slika 51: Stereomikroskopske snimke površine preloma – vidljiv je krhki lom materijala i brojne pukotine u strukturi

6.2.2.4. Ispitivanje na pretražnom elektronskom mikroskopu

Uzorci su potom snimljeni na SEM-u (pretražnom elektronskom mikroskopu) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na slici 52 je prikazana površina prijeloma s vidljivim interkristalnim pukotinama nastalim na uzorku AISI 304L koji je zavaren i dodatno napregnut vijkom. Na slici 53 su prikazane pukotine nastale na uzorku od čelika AISI 304 bez zavara i vijka.



Slika 52: SEM snimke površine prijeloma – uzorak AISI 304L sa zavarom dodatno napregnut vijkom – vidljivo je da se pukotine šire interkristalno



Slika 53: SEM snimke površine prijeloma – uzorak osnovnog materijala AISI 304L bez narinutog naprezanja – vidljive su mnogobrojne pukotine na površini koje se šire u dubinu materijala transkristalno

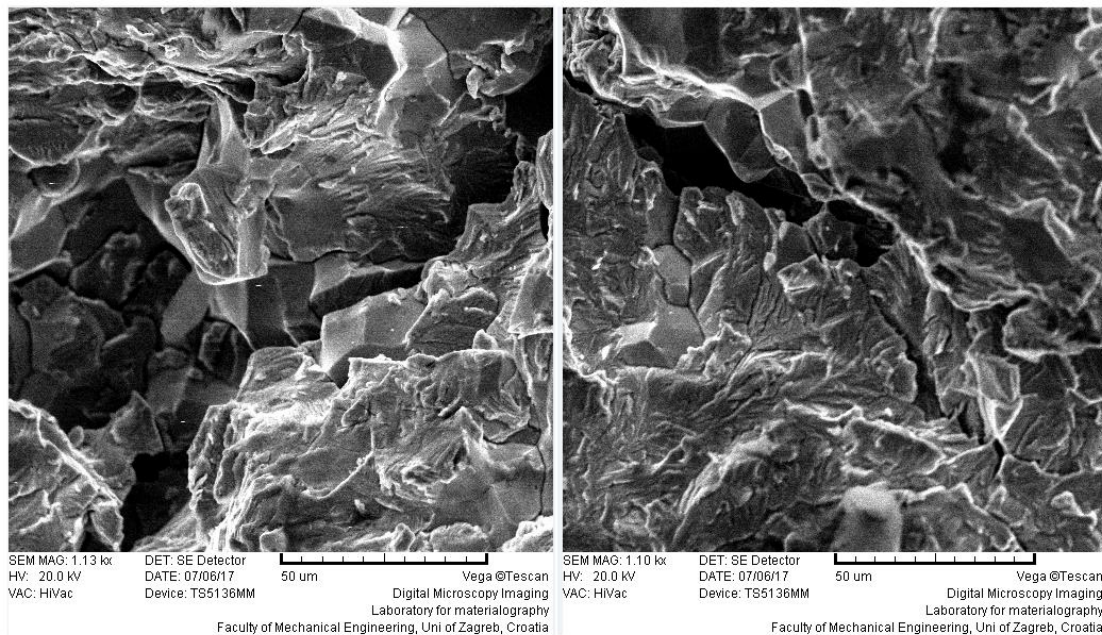
6.2.2.5. Dodatno uočeni fenomen – lom vijka

Na vijku kojim su narinuta naprezanja na uzorku od čelika AISI 316L bez zavarenog spoja je tijekom ispitivanja nastupio potpuni lom tijela vijka, slika 54.



Slika 54: Slomljeni vijak

SEM ispitivanjima površine prijeloma tijela vijka ustanovljene su brojne transkristalne pukotine kao posljedica djelovanja napetosne korozije (slika 55). Ovo neočekivano pucanje vijka je dodatan dokaz o sklonosti ovog čelika napetosnoj koroziji.



Slika 55: SEM snimke slomljenog vijka – transkristalni karakter oštećivanja

6.2.2.6. Analiza rezultata ispitivanja otpornosti prema ASTM G 36

Analizom rezultata ispitivanja može se zaključiti da nema većih razlika u korozijskim oštećenjima između uzoraka različite kvalitete čelika, već su svi uzorci otprilike podjednako oštećeni. To ukazuje na agresivnost otopine magnezijeva klorida i brzinu kojom nastaje napetosna korozija te potvrđuje izrazitu sklonost nehrđajućih čelika austenitne strukture na ovu pojavu. Također je vidljivo da su uzorci u kojima su bila prisutna najveća naprezanja (zaostala nastala savijanjem i zavarivanjem i narinuta pritezanjem vijka) najjače oštećeni što je kod oba ispitivana čelika (AISI 304L i AISI 316L) dovelo do potpunog loma. Navedeno dodatno potvrđuje lom vijka korištenog za unos narinutih naprezanja kod kojeg je utvrđen transkristalni karakter pukotine.

Mnogobrojnost pukotina na ispitnim uzorcima s manjim naprezanjima, tj. na onima na kojima su bila prisutna samo zaostala naprezanja (uzrokovana zavarivanjem i/ili savijanjem) dodatno ukazuje da su čelici austenitne strukture izrazito podložni napetosnoj koroziji.

Mikrostrukturnim ispitivanjima, kao i ispitivanjima provedenim na skenirajućem elektronskom mikroskopu utvrđeno je da kod uzoraka izrađenih od čelika AISI 304L mehanizam razaranja ima mješoviti interkristalno – transkristalni karakter, dok je kod uzoraka izrađenih od čelika AISI 316L taj mehanizam dominantno transkristalni.

6.3. Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema normi ASTM G 123 – 96

6.3.1. Provedba ispitivanja

Ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju prema normi ASTM G 123 – 96, provedeno je korištenjem staklene aparature koja se sastojala od Erlenmeyerove tikvice (1000 mL) i odgovarajućeg hladila, te grijača kako je prikazano na slici 56.



Slika 56: Ispitivanje uzoraka u 25 % otopini NaCl

Ispitni uzorci su izlagani ključajućoj 25 % otopini natrijeva klorida pri temperaturi od 107 °C u trajanju od 7 dana. Da bi se postigli što realni uvjeti, uzorci su ciklički izlagani povišenoj temperaturi. U prvoj fazi su izlagani otopini pri temperaturi od 107 °C u trajanju od 48 sati, zatim je temperatura medija smanjena na sobnu temperaturu u trajanju od 48 sati, a potom je temperatura medija opet podignuta na 107 °C u trajanju od 48 sati. Otopina je pripremljena mješanjem 750 mL destilirane vode i 250 g NaCl. U otopinu je dodana fosforna kiselina u količini potrebnoj da pH vrijednost iznosi 1,5 (slika 57). Da bi se osigurala jednaka koncentracija otopine tijekom ispitivanja, kroz hladilo je puštena voda, koja je hladila paru iz vrele otopine, te se nakon toga kondenzat pare vraćao natrag u otopinu. Također su korištene i

staklene kuglice, kako to propisuje norma, da bi se proces vrenja primiro, tj. da bi se smanjio utjecaj mjehurića pare koji bi mogli uzrokovati pomicanje uzoraka i pucanje tikvice.



Slika 57: Dodavanje fosforne kiseline u otopinu radi postizanja tražene pH vrijednosti

6.3.2. Rezultati ispitivanja

6.3.2.1. Vizualna kontrola i stereomikroskopsko ispitivanje

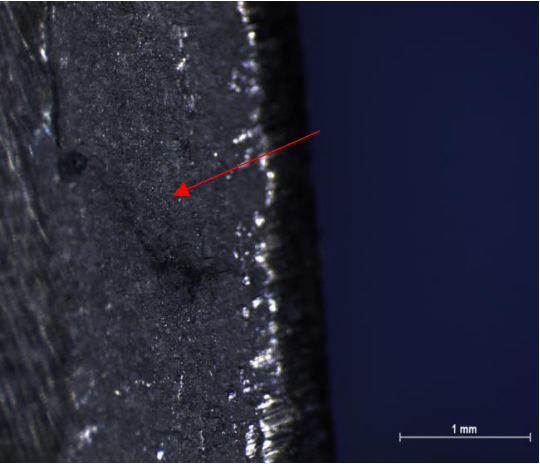
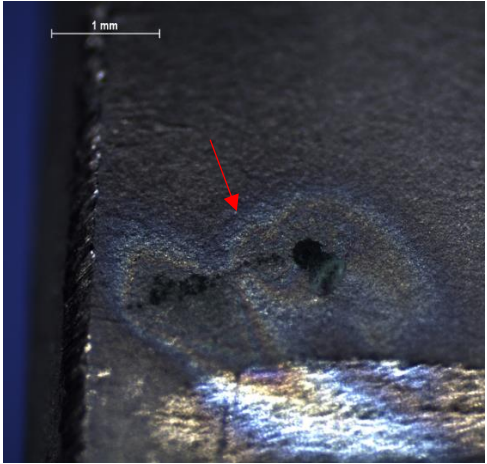
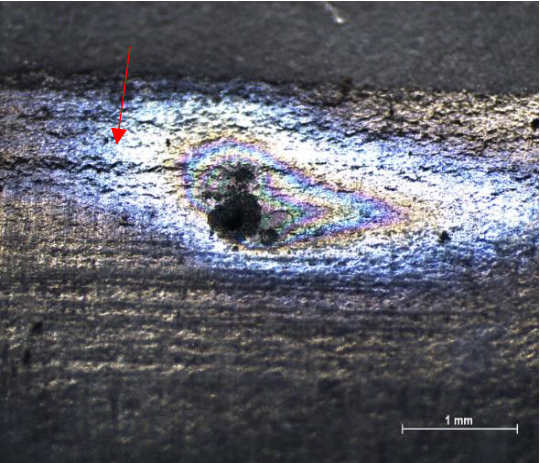
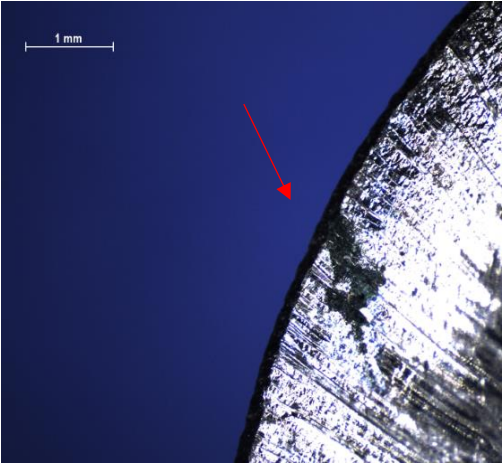
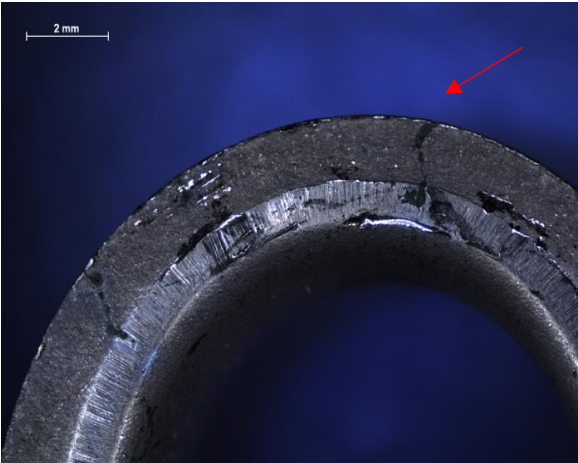
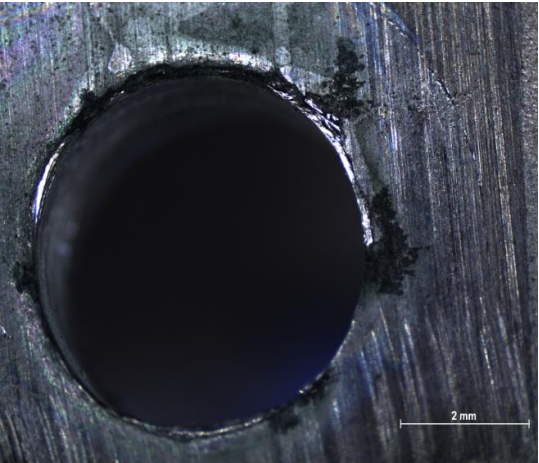
Nakon korozivskog ispitivanja uzorci su izvađeni iz otopine, isprani u destiliranoj vodi i osušeni (slika 58). Vizualnom kontrolom nisu uočena veća korozivska oštećenja koja bi za posljedicu imala lom materijala.



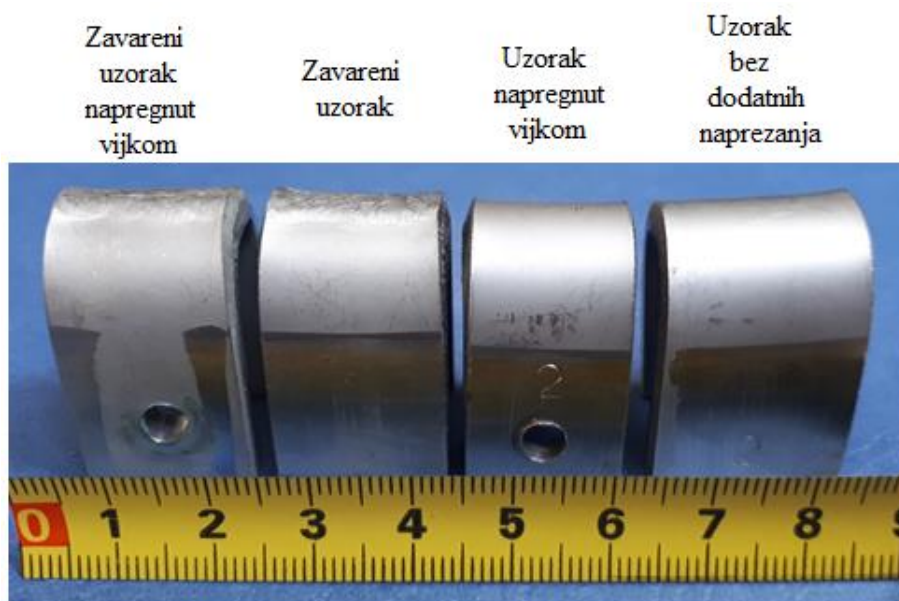
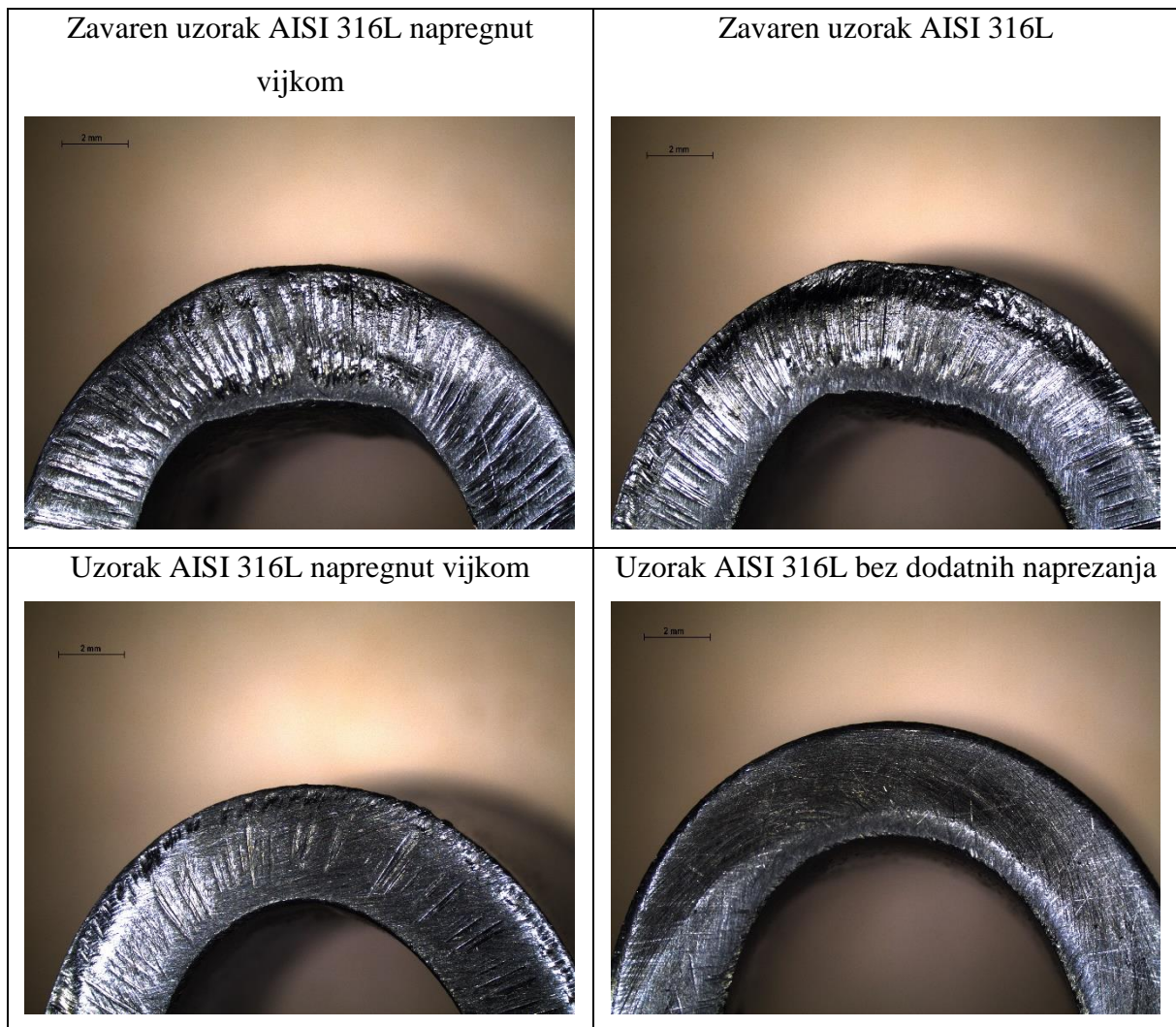
Slika 58: Uzorci nakon ispitivanja u ključajućoj otopini natrijeva klorida

Vizualnom kontrolom na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L su uočena brojna manja korozivska oštećenja (tablica 13), dok na uzorcima AISI 316L nisu uočena nikakva korozivska oštećenja (tablica 14). Na slici 59 su prikazani uzorci čelika kvalitete AISI 316L.

Tablica 13: Korozijska oštećenja na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L

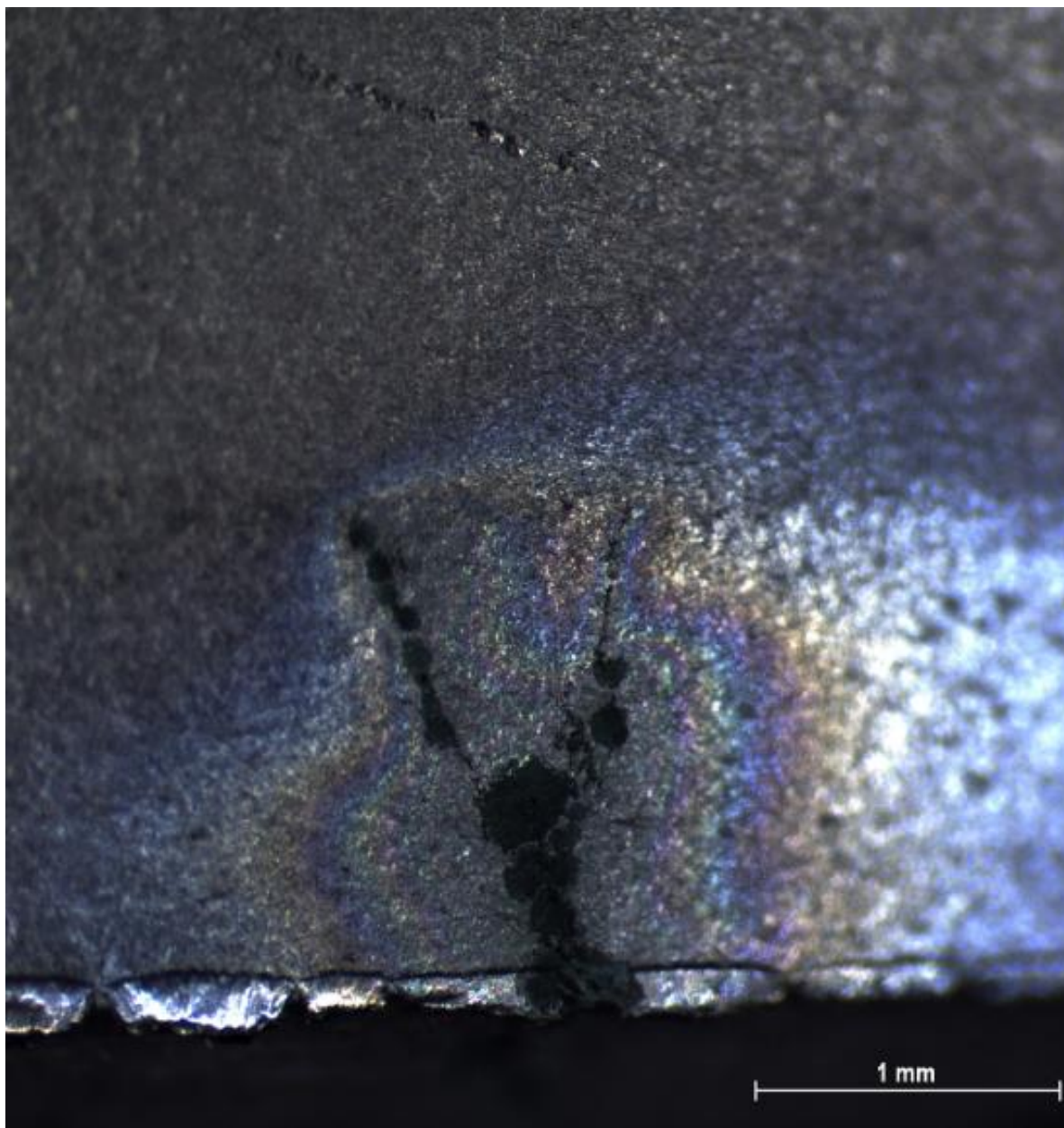
<p>Zavaren uzorak AISI 304L napregnut vijkom – napetosna korozija</p> 	<p>Zavaren uzorak AISI 304L napregnut vijkom – rupičasta oštećenja i pukotina</p> 
<p>Zavaren uzorak AISI 304L – rupičasta oštećenja i inicijacija pukotine</p> 	<p>Zavaren uzorak AISI 304L – napetosna korozija</p> 
<p>Uzorak AISI 304L napregnut vijkom – napetosna korozija</p> 	<p>Uzorak AISI 304L napregnut vijkom – korozija u procjepu u zoni dosjeda</p> 

Tablica 14: Korozijska oštećenja na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L



Slika 59: Vizualna kontrola uzoraka čelika kvalitete AISI 316L

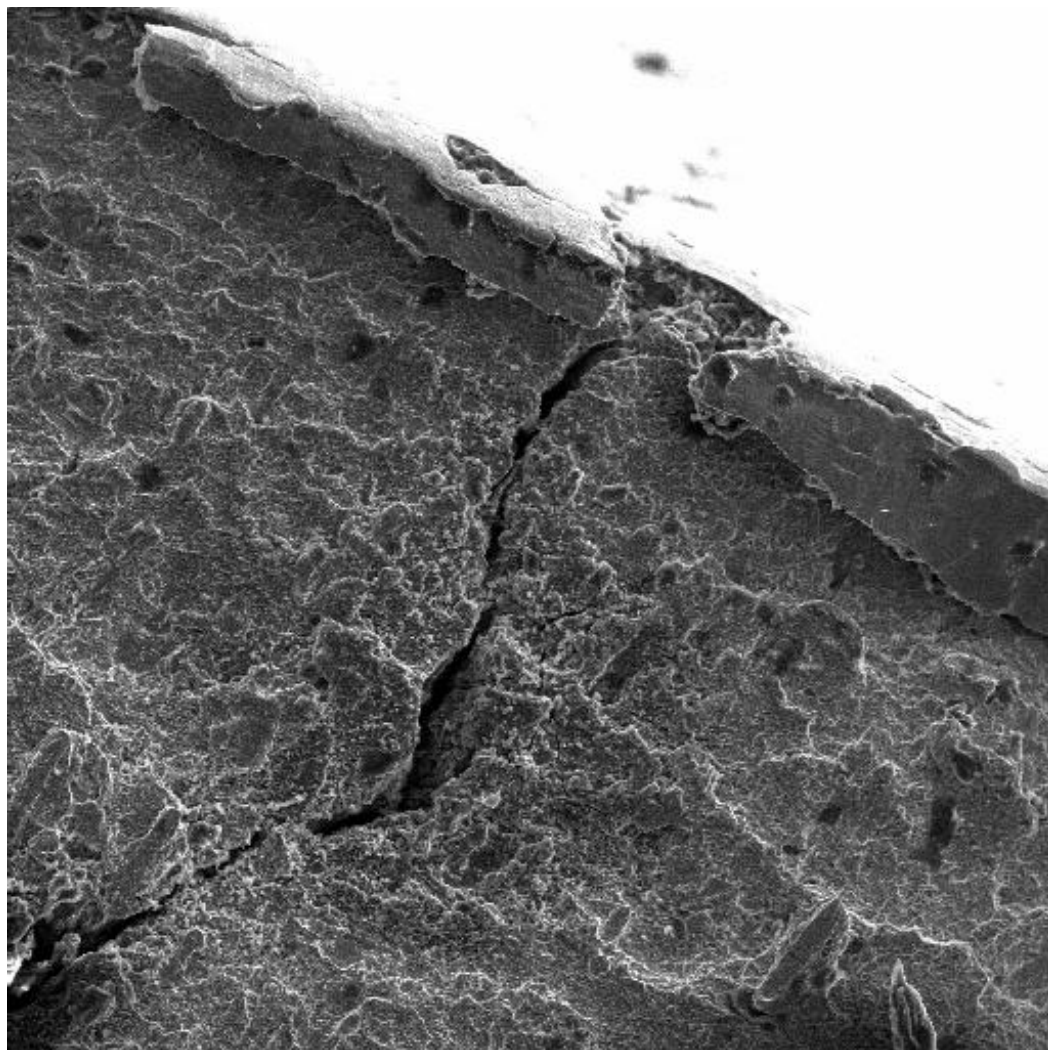
Stereomikroskopskim ispitivanjem pukotina nastalih na uzorku od čelika AISI 304L napregnutog vijkom uočen je fenomen inicijacije napetosne korozije mehanizmom tunelskog razaranja prikazan na slici 60. Vidljivo je nekoliko većih tunela čije su pregradne stijenke puknule, te više manjih tunela s očuvanim stijenjkama.



Slika 60: Mehanizam tunelskog razaranja

6.3.2.2. Ispitivanje na pretražnom elektronskom mikroskopu

Uzorci su potom ispitani na SEM-u (pretražnom elektronskom mikroskopu) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Na slici 61 je prikazana analizirana pukotina na uzorku od čelika kvalitete AISI 304L bez dodatnih napreznja. Uočene su pukotine uzrokovane napetosnom korozijom koje se šire s površine iz zone u kojoj su nastala rupičasta korozijska oštećenja u dubinu materijala i koje bi u slučaju dužeg izlaganja ispitnoj otopini nedvojbeno izazvale lom uzorka.



SEM MAG: 168 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 07/06/17
Device: TS5136MM

200 um

Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

Slika 61: SEM snimka pukotine na uzorku čelika kvalitete AISI 304L bez dodatnih narinutih napreznja

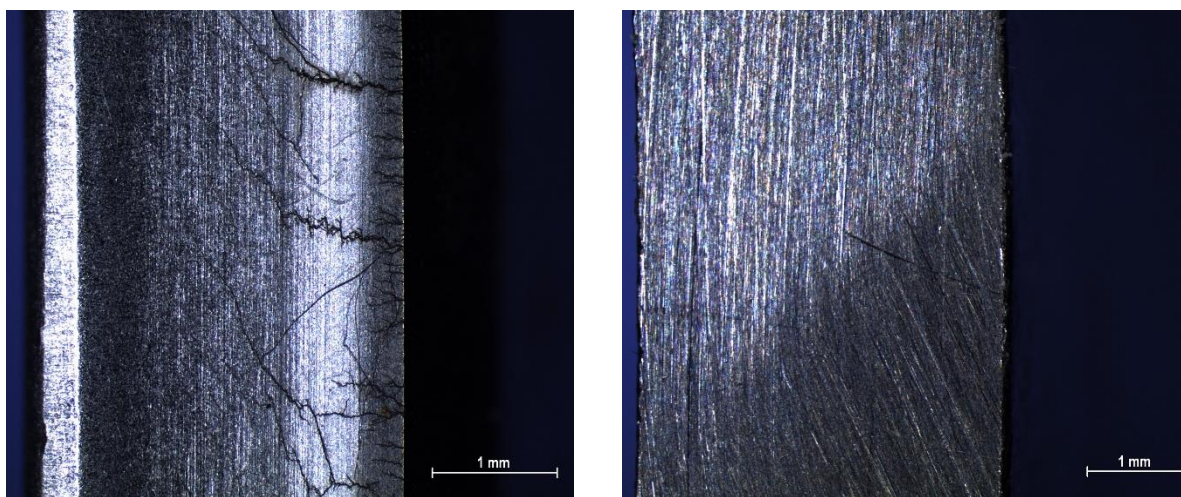
6.3.2.3. Analiza rezultata ispitivanja provedenih prema ASTM G 123

Provedenim ispitivanjima utvrđeno je da su na uzorcima čelika kvalitete AISI 304L nastala brojna korozijska oštećenja, dok na uzorcima od čelika kvalitete AISI 316L nisu uočena značajnija korozijska oštećenja. Također je utvrđeno da su pukotine koje su nastale na čeliku AISI 304L inicirane u lokalitetima u kojima su nastala rupičasta korozijska oštećenja.

Razlog zbog kojeg na uzorcima izrađenim od čelika kvalitete AISI 316L nije došlo do korozijskih oštećenja leži u tome što su ti čelici dodatno legirani molibdenom, koji povisuje otpornost na rupičasta oštećenja.

6.3.2.4. Usporedba rezultata ispitivanja prema normama ASTM G 36 i ASTM G123

Za razliku od ispitivanja uzoraka u otopini magnezijeva klorida, nakon ispitivanja u otopini natrijeva klorida su uočene znatne razlike između korozijskih oštećenja uzoraka različite kvalitete čelika. Na uzorcima izrađenim od nehrđajućeg čelika AISI 304L uočena su brojna korozijska oštećenja, dok na uzorcima čelika kvalitete AISI 316L nisu uočena veća oštećenja. Na slici 62 je prikazana usporedba uzorka od čelika kvalitete AISI 316L napregnutog vijkom nakon izlaganja ključajućoj otopini magnezijeva klorida i nakon izlaganja ključajućoj otopini natrijeva klorida. Uočljivo je da je otopina magnezijeva klorida uzrokovala napetosnu koroziju, dok otopina natrijeva klorida nije uzrokovala značajna korozijska oštećenja.



Slika 62: Usporedba uzorka AISI 316L nakon izlaganju ključajućoj otopini magnezijeva klorida (lijevo) i ključajućoj otopini natrijeva klorida (desno)

7. Zaključak

Napetosna korozija je vrlo neugodna i opasna pojava, još uvijek ne u potpunosti razjašnjena, razlog čemu su kompleksni, za svaki pojedini materijal, specifičnih uvjeta u kojima se razvija. Potrebna su istovremeno tri glavna uvjeta da dođe do napetosne korozije: materijal koji je osjetljiv na napetosnu koroziju, agresivan medij specifičan za taj pojedini materijal, te naprezanje koje može biti narinuto izvana ili češće, zaostalo naprezanje nastalo kao posljedica zavarivanja ili hladnog deformiranja. Zbog složenih i brojnih mehanizama inicijacije i napredovanja pukotina koji nastaju prilikom napetosne korozije, uz već spomenute glavne uvjete nastanka, njeno izučavanje je složeno, pa i sprečavanje ponekad nije učinkovito. Teško uočavanje inicijacije napetosne korozije zbog malog gubitka mase i gotovo nepromjenjenog stanja površine, tj. izostanka primjetljivih korozijskih produkata, vrlo često dovodi do neopažene propagacije sve do završne faze napetosne korozije, kada najčešće dolazi do iznenadnog krhkog loma i trenutnog otkazivanja konstrukcije, nerijetko s vrlo ozbiljnim posljedicama.

Iako napetosna korozija nije česta pojava kod brojnih tehničkih materijala, ona spada među najčešće oblike korozije kod nehrđajućih čelika, a posebno su joj skloni austenitni nehrđajući čelici. Važan faktor na pojavu napetosne korozije ima i zavarivanje – jedan od najčešće korištenih načina spajanja pri izradi konstrukcija od nehrđajućih čelika. Prilikom zavarivanja dolazi do velikog unosa topline u materijal, kako u metalu zavara, tako i u zoni utjecaja topline koji dovodi do nastanka zaostalih napreznja, a može dovesti i do senzibilizacije – nastanka štetnih kromovih karbida koji također nepovoljno utječu na osjetljivost materijala prema napetosnoj koroziji.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su dva komparativna korozijska ispitivanja, jedno prema normi ASTM G 36 – 94 izlaganjem uzoraka ključajućoj otopini magnezijeva klorida i drugo prema normi ASTM G 123 – 96 u ključajućoj otopini natrijeva klorida. Ispitivanja su provedena na uzorcima izrađenim od austenitnih nehrđajućih čelika AISI 304L i 316L s različitim narinutim i zaostalim napreznjima. Provedenim ispitivanjima utvrđena je velika sklonost ovih čelika na pojavu napetosne korozije pogotovo u otopini magnezijevog klorida. Do pojave napetosne korozije došlo je na svim ispitnim uzorcima i pri svim vrstama prisutnih napreznja, tj. i na uzorcima sa samo zaostalim napreznjima izazvanim savijanjem, kao i na

onima dodatno opterećenim zaostalim napreznjima uslijed zavarivanja kao i pritezanja. Mikrostrukturnim i SEM ispitivanjima utvrđen je mješoviti mehanizam propagacije pukotina, tj. interkristalni i transkristalni karakter oštećivanja. Provedenim ispitivanjem utvrđen je znatan utjecaj intenziteta napreznja na pojavu napetosne korozije. Kod ispitnih uzoraka s dodatnim narintim napreznjima izazvanih priteznjem vijka utvrđen je i veći intenzitet oštećivanja.

Ispitivanjima u otopini natrijeva klorida prema ASTM G 123 - 94, utvrđen je bitno manji intenzitet razaranja. Oštećenja u vidu pukotina nastala su samo na ispitnim uzorcima od čelika AISI 304L. Time je potvrđen značaj ranije navedenih glavnih čimbenika koji djeluju na nastanak napetosne korozije, a vezano uz medij, prisutna napreznja i sklonost materijala. Agresivnost medija znatno utječe na intenzitet napetosne korozije - 25 % otopina natrijeva klorida znatno je manje agresivna od 45 % otopine magnezijeva klorida, pa su, iako je ispitivanje bilo dugotrajnije, nastala bitno manja oštećenja. Na uzorcima od čelika AISI 316L tijekom tog ispitivanja nisu nastala oštećenja što potvrđuje utjecaj sastava materijala. Čelik AISI 316L dodatno je legiran molibdenom koji mu povisuje otpornost na rupičastu koroziju – lokalitete koji su provedenim stereomikroskopskim i SEM ispitivanjima uzoraka izloženih otopini natrijeva klorida utvrđeni kao inicijalna mjesta nastanka pukotina kod čelika AISI 304L tijekom ispitivanja u natrijevu kloridu.

Stoga se može zaključiti da pažljivo konstruiranje, izbjegavanje kombinacije agresivnih medija i materijala podložnih napetosnoj koroziji, kao i vlačnih napreznja u materijalu, može značajno djelovati na postizanje veće otpornosti i rezultirati sigurnijim konstrukcijama s rijeđom pojavom napetosne korozije.

8. Literatura

- [1] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Korozija i metode zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, www.fsb.hr/korozija, dostupno: 12.03.2017.
- [2] H. Almansoori: Coating for anti-corrosion applications, 2014, <https://adforensics.wordpress.com/about/>, dostupno: 15.3.2017.
- [3] Evert D.D. Durning: Corrosion Atlas, Third, expanded and revised edition, Elsevier, 1997.
- [4] M. Faller, P. Richner: Material selection of safety-relevant components in indoor swimming pools, *Materials and Corrosion* 54, 2003., str. 331 – 338
- [5] B. F. Brown: Stress-Corrosion Cracking, A Perspective Review of the Problem, Defense Advanced Research Projects Agency, 1970.
- [6] Atlas Steels Technical Department: The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steel, rev. July 2010.
- [7] N. R. Baddoo: Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities; The Steel Construction Institute, *Journal of Constructional Steel Research* 64 (2008.) str. 1199–1206
- [8] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [9] British stainless steel association: The Schaeffler and Delong diagrams for predicting ferrite levels in austenitic stainless steel welds, <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=121>, dostupno: 02.04.2017.
- [10] G. V. Voort: Microstructure of Ferrous Alloys, Vac Aero International Inc., 2011., <https://vacaero.com/information-resources/metallography-with-george-vander-voort/894-microstructure-of-ferrous-alloys.html>, dostupno: 20.05.2017.
- [11] S. Kožuh: Specijalni čelici - skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010., <https://www.simet.unizg.hr/nastava/>, dostupno: 01.04.2017.

- [12] Z. Lukačević: Zavarivanje, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 1998., str. 12-9
- [13] R. H. Jones: Stress-Corrosion Cracking, Materials Performance and Evaluation, ASM International, 1992.
- [14] L. Yang: Tehniques for corrosion monitoring, The Institute of Materials, Minerals & Mining, London, UK, 2008.
- [15] I. Juraga, V. Šimunović., I. Stojanović: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozivna postojanost, rukovanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [16] M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić: Napetosna korozija, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Veleučilište u Varaždinu, 2009.
- [17] O. F. Aly, M. Mattar Neto: Stress Corrosion Cracking, Developments in Corrosion Protection - Edited by M. Aliofkhaezrai, Intech, 2014.
- [18] P. J. Cunat: Working with Stainless Steel, Materials and Applications Series, Volume 2, Euro Inox, EDP Sciences, 2009.
- [19] R. A. Cottis: Guides to Good Practice in Corrosion Control - Stress Corrosion Cracking, The National Physical Laboratory, UK
- [20] J. E. Truman: Methods available for avoiding stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in potentially dangerous environments, British Corrosion Journal, pp101-109, 1969.
- [21] V. S. Raja, Tetsuo Shoji: Stress corrosion cracking, Theory and practice, Woodhead Publishing, 2011.
- [22] P. Marcus, J. Oudar: Corrosion Mechanisms in Theory and Practise, Second edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [23] B. F. Brown: Stress Corrosion Cracking – Control Measures, Chemistry Department, The American University Washington, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, 1977.
- [24] H. Ahluwalia: Focus on Chloride Stress Corrosion Cracking (CSCC) of 300 Series Stainless Steels, Technical Awareness Bulletin, No. 8, Materials Tehnology Institute

- [25] R. Parrott, H. Pitts: Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel - Assessing susceptibility and structural integrity, Health and Safety Laboratory, 2011.
- [26] ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM International, 1994.
- [27] ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, 2003.
- [28] OUTOKUMPU, Corrosion Handbook, 10th Edition, 2009.
- [29] OUTOKUMPU, Corrosion Handbook, 11th Edition, 2015.
- [30] ASTM Standards: G 36 – 94, Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution, 2000.
- [31] ASTM Standards: G 44 – 94, Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5% Sodium Chloride Solution, 2000.
- [32] ASTM Standards: G 58 – 85, Standard Practice for Preparation of Stress-Corrosion Test Specimens for Weldments, 1994.
- [33] ASTM Standards: G 123 – 96, Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking of Stainless Alloys with Different Nickel Content in Boiling Acidified Sodium Chloride Solution, 1996.
- [34] Arhiva Katedre za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu