

Napetosna korozija Cr-Ni čelika u području zavarenih spojeva

Horvat, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:079440>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Marko Horvat

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Doc. dr. sc. Vesna Alar

Marko Horvat

Zagreb, 2010.

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se iz teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada obrađena je pojava napetosne korozije kao vrlo opasnog lokalnog korozijskog procesa uz dodatno izučavanje mehanizma nastajanja i utjecanje čimbenika. Ukratko je opisana napetosna korozija osnovnih konstrukcijskih materijala. Dana je podjela nehrđajućih čelika te detaljno obrađena napetosna korozija te skupine konstrukcijskih materijala.

Eksperimentalni dio rada sastoji se iz dva dijela. U prvom dijelu provedena je analiza uzoraka (oštećenih uslijed napetosne korozije) dostupnih u Laboratoriju za zaštitu materijala. Analiza je, nakon vizualnog pregleda, provedena stereomikroskopskim ispitivanjem, ispitivanjem na pretražnom elektronskom mikroskopu, mikrostrukturnim ispitivanjem te digitalnom radiografijom. U drugom dijelu eksperimentalnog rada provedeno je ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju različitih vrsta korozijski postojanih legura prema normama ASTM G58-85 i ASTM G36-94.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. OPĆENITO O KOROZIJI | 1 |
| 1.1. Uvod | 1 |
| 2. NAPETOSNA KOROZIJA | 3 |
| 2.1. Općenito o napetosnoj koroziji | 3 |
| 2.2. Pojava napetosne korozije | 4 |
| 2.3. Mehanizmi nastajanja napetosne korozije | 6 |
| 2.3.1. Aktivno područje razaranja | 8 |
| 2.3.2. Vodikova krhkost | 9 |
| 2.3.3. Raspucavanje površinskog sloja (fima) | 10 |
| 2.4. Pojava napetosne korozije | 10 |
| 2.5. Utjecaj okoline | 11 |
| 2.6. Utjecaj elektrodnog potencijala | 12 |
| 2.7. Utjecaj materijala | 14 |
| 2.8. Utjecaj naprezanja | 15 |
| 2.9. Ispitivanje napetosne korozije | 17 |
| 3. NAPETOSNA KOROZIJA OSNOVNIH KONSTRUKCIJSKI MATERIJALA | 19 |
| 3.1. Napetosna korozija ugljičnih čelika | 19 |
| 3.2. Napetosna korozija legura na bazi bakra | 23 |
| 3.3. Napetosna korozija legura na bazi aluminija | 26 |
| 4. KOROZIJSKI POSTOJANI (NEHRĐAJUĆI) ČELICI | 28 |
| 4.1. Uvod | 28 |
| 4.2. Feritni nehrđajući čelici | 30 |
| 4.3. Martenzitni nehrđajući čelici | 32 |
| 4.4. Austenitni nehrđajući čelici | 33 |
| 4.5. Dupleks nehrđajući čelici | 35 |
| 4.6. Korozijski postojani precipitacijski očvrtnuti čelici | 36 |
| 5. NAPETOSNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA | 38 |
| 5.1. Uvod | 38 |
| 5.2. Mehanizmi napetosne korozije kod nehrđajućih Cr-Ni čelika | 40 |
| 5.3. Kloridna napetosna korozija | 41 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.4. | Napetosna korozija u lužnatim okruženjima | 48 |
| 5.5. | Ostali važniji pojavni oblici napetosne korozije nehrđajućih čelika | 49 |
| 5.6. | Sprečavanje napetosne korozije nehrđajućih čelika | 50 |
| 6. | EKSPERIMENTALNI DIO | 52 |
| 6.1. | Uvod | 52 |
| 6.2. | Ispitivanje uzoraka stradalih napetosnom korozijom | 53 |
| 6.2.1. | Uvod | 53 |
| 6.2.2. | Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare – Primjer 1 | 54 |
| 6.2.3. | Kotao za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja – Primjer 2 | 65 |
| 6.2.4. | Zaštitna cijev grijača (Serija I) – Primjer 3 | 70 |
| 6.2.5. | Zaštitna cijev grijača (Serija II) – Primjer 4 | 76 |
| 6.3. | Analiza rezultata ispitivanja uzoraka stradalih napetosnom korozijskom | 83 |
| 6.4. | Eksperimentalno ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju različitih vrsta korozijski postojanih legura | 85 |
| 7. | ZAKLJUČAK | 102 |
| 8. | LITERATURA | 104 |

POPIS SLIKA

- Slika 1: Pojavni oblici korozije
- Slika 2: Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije
- Slika 3: Načini širenja pukotina kod napetosne korozije
- Slika 4: Primjer napetosne korozije nemetalnog materijala – akrilnitril butadien stiren (ABS)
- Slika 5: Proces nastajanja napetosne korozije
- Slika 6 i 7: Urušeni most "Silver Bridge", 1967. god.
- Slika 8: Shematski prikaz mehanizma nastanka napetosne korozije – aktivno područje razaranja
- Slika 9: Vodikova krhkost ugljičnog čelika
- Slika 10: Shematski prikaz mehanizma nastanka napetosne korozije – raspucavanje površinskog sloja (filma)
- Slika 11: Utjecaj elektrodnog potencijala na ulazak vodika u kristalnu rešetku
- Slika 12: Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetosnoj koroziji
- Slika 13: Potencionkinetičke polarizacijske krivulje i vrijednost elektrodnog potencijala; 10% NaOH pri 288 °C – a) Legura 600; b) Legura 800; c) AISI 304
- Slika 14: Utjecaj sadržaja bakra (Cu) na vrijednost brzine širenja pukotine
- Slika 15: Utjecaj naprezanja na vrijeme do pojave oštećenja za "maraging"u 3,5% otopini NaCl
- Slika 16: Odnos brzine širenja pukotine i faktora intenziteta naprezanja
- Slika 17: Test statički opterećenih neoštećenih uzoraka
- Slika 18: Test statički opterećenih neoštećenih uzoraka
- Slika 19: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika – interkristalni karakter loma
- Slika 20: Interkristalna napetosna korozija ugljičnog čelika u agresivnom okruženju amonijaka (100x)
- Slika 21: Transkristalna napetosna korozija niskolegiranog čelika uzrokovana djelovanjem H₂S (100x)
- Slika 22: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja – interkristalan lom
- Slika 23: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja – interkristalan lom

- Slika 24: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja u okruženju 31% NaOH pri 50 °C
- Slika 25: Posljedica napetosne korozije AISI 4343 čelika; mehanizam korozije – vodikova krhkost, širenje pukotine - interkristalno
- Slika 26: Napetosna korozija čahura streljiva nastala u agresivnom okruženju amonijaka
- Slika 27: Napetosna korozija legure na bazi bakra sa udjelom Zn od 15%
- Slika 28: Napetosna korozija aluminijske bronce
- Slika 29: Mikrostruktura legure 5356-H12 (5% Mg)
- Slika 30: Napetosna korozija aluminijske legure (99%) – transkristalni lom
- Slika 31: Napetosna korozija visokočvrste aluminijske legure AlZnMg
- Slika 32: Shematski prikaz korozijski postojanih čelika
- Slika 33: Feritna mikrostruktura nehrđajućih čelika
- Slika 34: Austenitna mikrostruktura nehrđajućih čelika
- Slika 35: Dupleks mikrostruktura nehrđajućih čelika
- Slika 36: Raspodjela korozije nehrđajućih čelika u kemijskoj i procesnoj industriji
- Slika 37: Klasifikacija prirode loma napetosne korozije austenitnih nehrđajućih čelika
- Slika 38: Napetosna korozija AISI 304 čelika – interkristalan lom
- Slika 39: Napetosna korozija AISI 316 čelika – transkristalan lom
- Slika 40: Klasifikacija napetosne korozije sa aspekta utjecaja okoline
- Slika 41: Kloridna napetosna korozija AISI 316 čelika – transkristalan lom
- Slika 42: Granične vrijednosti koncentracije Cl⁻ i kisika koje izazivaju lom na austenitnim nehrđajućim čelicima
- Slika 43: Utjecaj koncentracije Cl⁻, temperature i pH vrijednosti na koroziju AISI 304 čelika (C-SCC, P-Jamice, S-Obojenost, 0-Bez efekta)
- Slika 44: Utjecaj legiranih elemenata na otpornost austenitnih nehrđajućih čelika prema napetosnoj koroziji u kloridnim okruženjima
- Slika 45: Učinak nikla kao legirnog elementa na osjetljivost prema SCC materijala sa 18-20% Cr u magnezij-kloridu pri 154° C
- Slika 46: Učinak nikla kao legirnog elementa na vrijednost K_{ISCC} u okruženju 22% NaCl pri 105° C
- Slika 47: Utjecaj narinutog naprezanja na vrijeme do pojave pogreške u materijalu u agresivnom okruženju magnezij-klorida pri 154° C
- Slika 48: Kloridna napetosna korozija AISI 304 čelika – transkristalan lom

- Slika 49: Povezanost vrijednosti potencijala, narinutog naprezanja i vremena do pojave loma AISI 304 legure u agresivnom okruženju 40% MgCl₂ otopine pri 144 ° C
- Slika 50: Otpornost skupine čelika prema kloridnoj napetosnoj koroziji
- Slika 51: Utjecaj narinutog naprezanja na vrijeme do pojave pojave loma u 35% MgCl₂ pri 125°
- Slika 52: Politionska napetosna korozija AISI 316 čelika – interkristalan lom
- Slika 53: Stereomikroskop Leica MZ 6
- Slika 54: Elektronski mikroskop Tescan i Eanalizator Oxford Instruments
- Slika 55: Optički mikroskop Olympus GX51
- Slika 56: Rengden uređaj BALTEAU GM300D
- Slika 57: Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare (snimljeno u Laboratoriju za zaštitu materijala)
- Slika 58: Postupak rezanja uzoraka
- Slika 59: Postupak rezanja uzoraka
- Slika 60: Pripremljeni uzorci za daljnju analizu – kotao za dogrijavanje vode (pekara)
- Slika 61: Izgled površine uzorka prije čišćenja - razgranate pukotine izazvane napetosnom korozijom – Uzorak 1
- Slika 62: Izgled površine uzorka prije čišćenja - razgranate pukotine izazvane napetosnom korozijom – Uzorak 3
- Slika 63: Kemijsko čišćenje uzoraka (uklanjanje korozijskih produkata) u otopini 30 % HNO₃ i 1,25 % HF
- Slika 64: Izgled površine uzorka poslije čišćenja (uklanjanja produkata korozije) – Uzorak 3
- Slika 65: Razgranatost pukotina izazvanih napetosnom korozijom – Uzorak 3 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 66: Razgranatost pukotina izazvanih napetosnom korozijom – Uzorak 4 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 67: Propagacija pukotine u poprečnom presjeku materijala – Uzorak 4 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 68: SEM snimak transkristalne pukotine na površini materijala – Uzorak 4 uz različita povećanja (materijal AISI 304)
- Slika 69: Transkristalna pukotina snimljena SEM-om na površini materijala – Uzorak 4 (materijal AISI 304)

- Slika 70: Prikaz površine poprečnog presjeka materijala uslijed loma snimljena SEM-om – Uzorak 4 (materijal AISI 304)
- Slika 71: Površina poprečnog presjeka materijala uslijed loma snimljena SEM-om – prikaz detalja pukotine - Uzorak 4 (materijal AISI 304)
- Slika 72: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku materijala snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)
- Slika 73: Transkristalne pukotine u poprečnom presjeku materijala uz različita uvećanja snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)
- Slika 74: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u na površini materijala snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)
- Slika 75: Transkristalne pukotine na površini materijala uz različita uvećanja snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)
- Slika 76: Kotao za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja (materijal izrade - AISI 304)
- Slika 77: Ispitni uzorci kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja nakon rezanja (lijevo, neočišćena površina) i nakon kemijskog čišćenja (desno)
- Slika 78: Detalj korozijskog oštećenja – propuštanja kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja u zoni zavarenog spoja (materijal AISI 304)
- Slika 79: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini i u zoni zavarenog spoja; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 80: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini i u poprečnom presjeku materijala; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 81: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini materijala; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 82: Pukotine izazvane napetosnom korozijom; materijal AISI 304 – Uzorak 10 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 83: Digitalni radiografski snimak uzorka 10 - uz pukotine uz zavareni spoj vidljive su brojne pukotine u osnovnom materijalu; materijal AISI 304

- Slika 84: Zaštitna cijev grijača (Serija I) uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti
- Slika 85: Izrezani uzorci predviđeni za daljnju analizu - zaštitna cijev grijača (Serija I) ; materijal AISI 316Ti
- Slika 86: Snimka pukotina prije uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 87: Snimka pukotina nakon uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 88: Snimka pukotina nakon uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 89: Prikaz propagacije pukotina duž cijelog poprečnog presjeka cijevi: materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 90: Prikaz lokaliteta pukotine zaštitne cijevi grijača i njene unutrašnjosti uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)
- Slika 91: Prikaz pukotine u zaštitnoj cijevi grijača prije uklanjanja korozijskih produkata; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)
- Slika 92: Prikaz pukotine u zaštitnoj cijevi grijača prije uklanjanja korozijskih produkata; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)
- Slika 93: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku zaštitne cijevi grijača; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno optičkim mikroskopom Olympus GX51)
- Slika 94: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku zaštitne cijevi grijača uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno optičkim mikroskopom Olympus GX51)
- Slika 95: Zaštitna cijev grijača (Serije II); materijal AISI 304
- Slika 96: Odabrani uzorci za daljnju analizu korozijski procesa zaštitnih cijevi grijača (Serije II) materijal AISI 304
- Slika 97: Stereomikroskopski snimak lokaliteta rupičaste korozije – Uzorak 14; materijal AISI 304
- Slika 98: SEM snimak lokaliteta rupičaste korozije - Uzorak 14; materijal AISI 304. Vidljivo je da iznad oštećenja još postoji dio pokrova – ostataka uništenog metala
- Slika 99: Poprečni presjek lokaliteta rupice nastale jamičastom korozijom na zaštitnoj cijevi grijača (Serija II) – Uzorak 14; materijal AISI 304

- Slika 100: Korozijsko oštećenje jamičastom i napetosnom korozijom – Uzorak 15; materijal AISI 304 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 101: SEM snimak korozijskog oštećenja jamičastom i napetosnom korozijom – Uzorak 15; materijal AISI 304
- Slika 102: SEM snimak propagacije napetosne korozije uzrokovane jamičastom korozijom - Uzorak 15; materijal AISI 304
- Slika 103: Prikaz "U-bend" ispitnog uzorka
- Slika 104: Prikaz tehnološkog postupka izrade uzoraka
- Slika 105: Uzorci 20 – prije ispitivanja - austenitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 304
- Slika 106: Uzorci 21 – prije ispitivanja - martenzitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 420 (uzorak s navarom (desno) – pukotine nastale uslijed plastične deformacije)
- Slika 107: Uzorci 22 – prije ispitivanja - dupleks nehrđajući čelik kvalitete AISI 2304
- Slika 108: Uzorak 23 - prije ispitivanja - legura na bazi nikla - Inconel 600
- Slika 109: Uzorak 24 - prije ispitivanja - legura na bazi nikla - Incoloy 800H
- Slika 110: Ispitivanja osjetljivosti korozijski postojanih materijala prema napetosnoj koroziji
- Slika 111: Uzorci 20 – austenitni Cr-Ni čelik kvalitete AISI 304 – osnovni materijal (lijevo) i navar (desno)
- Slika 112: Uzorci 22 – dupleks Cr-Ni čelik kvalitete AISI 2304– osnovni materijal (lijevo) i navar (desno)
- Slika 113: Uzorci 21 – martenzitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 420 – oštećenje općom i jamičastom korozijom
- Slika 114: Uzorak 23 - legura na bazi nikla – Inconel 600 – nema korozijskih oštećenja
- Slika 115: Uzorak 24 - legura na bazi nikla – Incoloy 800H600 – nema korozijskih oštećenja
- Slika 116: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 20 – osnovni materijal; AISI 304
- Slika 117: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 20 – osnovni materijal; AISI 304 (pri različitim uvećanjima)
- Slika 118: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina u osnovnom materijalu, ZUT-u i u materijalu navara – Uzorak 20; AISI 304
- Slika 119: Stereomikroskopski snimci propagacije pukotina duž poprečnog presjeka – Uzorak 20 (AISI 304)

- Slika 120: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 22 – osnovni materijal; AISI 2304
- Slika 121: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 22 – osnovni materijal; AISI 2304 (pri različitim uvećanjima)
- Slika 122: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina na uzorku s navarom – Uzorak 22; AISI 2304
- Slika 123: Usporedni prikaz nakon provedenog ispitivanja na uzorcima s i bez navara (osnovni materijal) pri različitim uvećanjima (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)
- Slika 124: Stereomikroskopski snimak uzorka 21 (AISI 420) nakon ispitivanja – rupičasta korozija
- Slika 125: Stereomikroskopski snimak uzorka 21 (AISI 420) nakon ispitivanja – inicijacija pukotine
- Slika 126: Stereomikroskopski snimak uzorka 23 nakon ispitivanja (Inconel 600)
- Slika 127: Stereomikroskopski snimak uzorka 24 nakon ispitivanja (Icoloy 800H)

POPIS TABLICA

- Tablica 1: Najčešće kombinacije materijala i okoline koje uzrokuju napetosnu koroziju
- Tablica 2: Kombinacije legura na bazi bakra i agresivnih okruženja podložnih napetosnoj koroziji
- Tablica 3: Oznake i primjena važnijih feritnih nehrđajućih čelika
- Tablica 4: Oznake i svojstva važnijih martenzitnih nehrđajućih čelika
- Tablica 5: Oznake i kemijski sastav važnijih austenitnih nehrđajućih čelika
- Tablica 6: Kemijski sastav važnijih depleks nehrđajućih čelika.
- Tablica 7: Utjecaj legirnih elemenata s "promjenjivim" učinkom na otpornost prema napetosnoj koroziji austenitnih čelika u kloridnom okruženju
- Tablica 8: Mogućnost pojave pukotina nehrđajućih čelika u NaOH okruženju (10%) pri 332 °C
- Tablica 9: Rezultati kemijske analize materijala kotla za predgrijavanje vode u pekari
- Tablica 10: Rezultati kemijske analize materijala kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja
- Tablica 11: Kemijski sastav legura korištenih u eksperimentu

POPIS OZNAKA

| | |
|------------|---|
| SCC | Napetosna korozija - Stress Corrosion Cracking |
| SSC | Sulfidna napetosna korozija - Sulphide Stress Cracking |
| HIC | Vodikom pobuđeno raspucavanje - Hydrogen Induced Cracking |
| BCC | Prostorno centrirana kubna rešetka - Body Centered Cube |
| FCC | Plošno centrirana kubna rešetka - Face Centered Cube |
| K_{ISSC} | Faktor intenziteta naprezanja |
| K_{IC} | Kritična intezivnost naprezanja |
| HRC | Ispitivanje tvrdoće po Rockwellu |
| HB | Ispitivanje tvrdoće po Brinellu |
| ZUT | Zona utjecaja topline |
| PH | Precipitacijsko očvrsnuće - Precipitation Hardened |
| NACA | National Association of Corrosion Engineers |
| NiDI | Nickel Development Institute |
| TGSCC | Transkristalna napetosna korozija - Transgranular Stress Corrosion Cracking |
| IGSCC | Interkristalna napetosna korozija - Intergranular Stress Corrosion Cracking |
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| EN | Europska norma |
| ANSI | American National Standards Institute |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| SEM | Elektronski pretražni mikroskop - Scanning Electron Microscope |
| TIG | Tungsten Inert Gas |

Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Napetosna korozija Cr-Ni čelika u području zavarenih spojeva" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, služeći se stečenim znanjem i navedenom literaturom.

Marko Horvat

Zahvala

Zahvaljujem se svojim roditeljima i obitelji koji su mi omogućili školovanje te pružali podršku i razumijevanje.

Zahvaljujem se svojim mentorima dr. sc. Vesni Alar i prof. dr. sc. Ivanu Juragi te dipl. ing. Vinku Šimunoviću i dipl. ing. Ivanu Stojanoviću, kao i svim ostalim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

1. OPĆENITO O KOROZIJI

1.1. Uvod

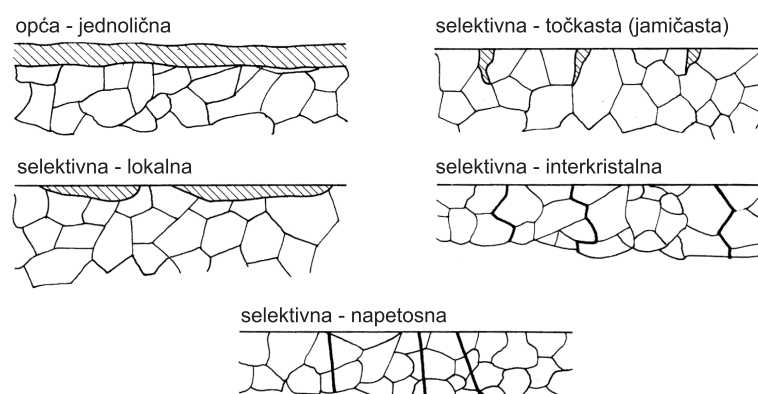
Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija – plina, kapljevine ili djelovanjem krutih agresivnih čestica, a zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa.

Kemijska korozija nastaje djelovanjem vrućeg i suhog zraka i plinova neelektrolita čime dolazi do kemijskih reakcija. Te reakcije najčešće su željezni porozni oksidi (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) koji nastaju pri temperaturama višim od $500\text{ }^\circ\text{C}$ kod nelegiranih čelika.

Za razliku od kemijske, elektrokemijska korozija nastaje i razvija se uz postojanje elektrolita (vodljive kapljevine i plinovi) pri čemu se korodirani materijal ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu. Ovaj proces nastupa kada postoji razlika elektropotencijala dvaju kratko spojenih galvanskih članaka (elemenata) koji mogu biti dva različita metala u elektrolitu, ali i strukturna nehomogenost materijala [1].

Pojavne oblike korozije možemo podijeliti u dvije osnovne skupine (slika 1):

1. Opća (jednolična) korozija
2. Selektivna (lokalna) korozija



Slika 1: Pojavni oblici korozije [1]

Opća korozija je najčešći, najrašireniji ali možda i najmanje opasan oblik korozije. Nastupa jednolično po cijeloj površini dijela kojeg je zahvatila, a ovaj oblik korozije uobičajeno nazivamo "hrđanje".

Selektivni pojavni oblik korozije mnogo je opasniji oblik od opće korozije, a može nastupiti i na čelicima koje smatramo postojanim na opću koroziju. Posebni korozijski procesi koji izazivaju selektivnu koroziju opasniji su od opće korozije, nisu toliko uočljivi te se najčešće pojavljuju i odvijaju u kemijskim, petrokemijskim, prehrambenim i drugim važnim industrijskim postrojenjima. Selektivna korozija pojavljuje se mjestimično na površini dijela, širi se prema unutrašnjosti ili se pojavljuje unutar presjeka što je još opasniji oblik zbog nevidljivosti odvijanja procesa [1].

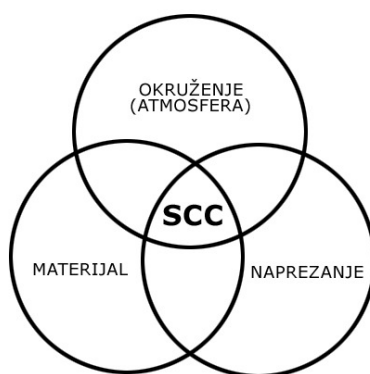
Selektivnu (lokalnu) koroziju možemo podijeliti u sljedeće oblike:

- Jamičasta (pitting) korozija
- Kontaktna korozija
- Interkristalna korozija
- Napetosna korozija
- Korozija u procjepu
- Erozijska korozija
- Kavitacijska korozija
- Tribokorozija

2. NAPETOSNA KOROZIJA

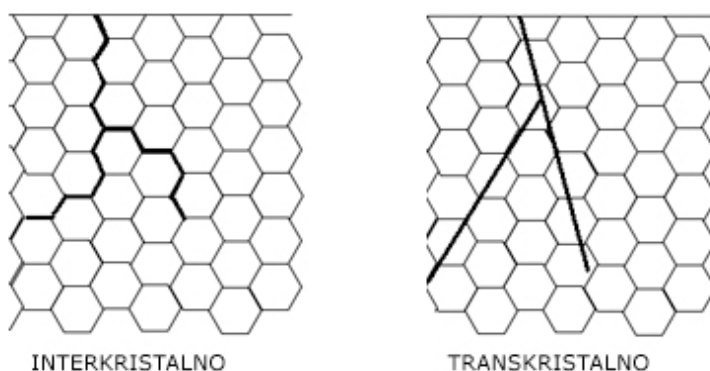
2.1. Općenito o napetosnoj koroziji

Napetosna korozija (eng. SCC – Stress Corrosion Cracking) je selektivni oblik korozije koji se pojavljuje i nastaje u tehničkim materijalima uslijed istovremenog djelovanja okruženja (okoline) eksploatacije, mehaničkih naprezanja te korozijskih reakcija [1, 2, 3].



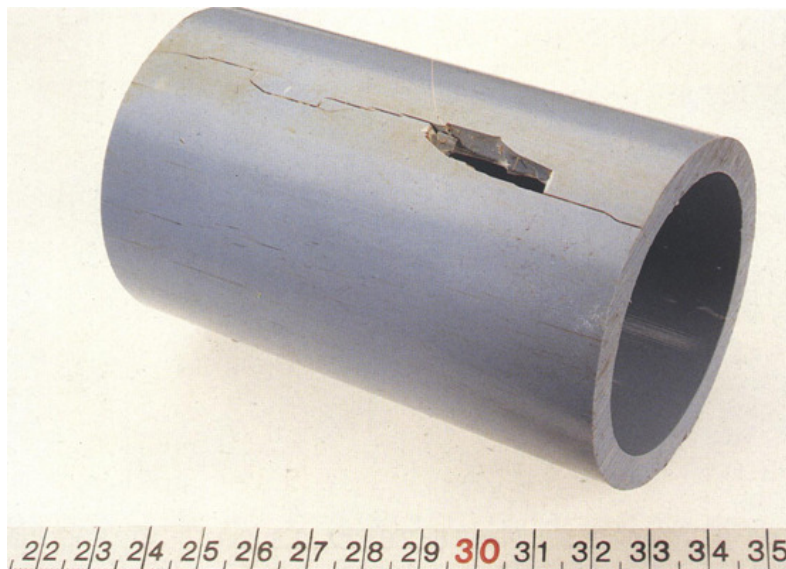
Slika 2: Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije [3]

Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta), a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja uslijed hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina koje sadrže halogenide, kloride alkalnih i zemnoalkalnih metala, sumporovodika i sl.. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a ne šire se interkristalno i transkristalno (slika 3).



Slika 3: Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [4]

Iako se napetosna korozija najčešće veže uz nehrđajuće čelike, ovaj tip korozije javlja se i u drugim materijalima i njihovim legurama, ali i u tehničkim materijalima kao što su polimeri, staklo, keramika itd., slika 4 [1, 3].



Slika 4: Primjer napetosne korozije nemetalnog materijala – akrilnitril butadien stiren (ABS) [5]

Vezano uz materijale kod kojih se pojavljuje te mehanizme kojima nastaje, napetosna korozija dobila je i posebna imena kao što je npr. SSC – Sulphide Stress Cracking za napetosnu koroziju koja nastaje istovremenim djelovanjem sumporovodika (H_2S) i vlačnih naprezanja, "Season cracking" za napetosnu koroziju mjedi u agresivnoj okolini amonijaka ili "Caustic cracking" za kombinaciju čelika i jakih lužina.

2.2. Pojava napetosne korozije

Korozijski procesi koji izazivaju napetosnu koroziju teško su uočljivi, a najčešće se javljaju tijekom eksploatacije. Rezultiraju velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, kasnije i

lomom, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Srećom, za pojavu i nastanak napetosne korozije istovremeno moraju biti ispunjena tri uvjeta (slika 5) [3]:

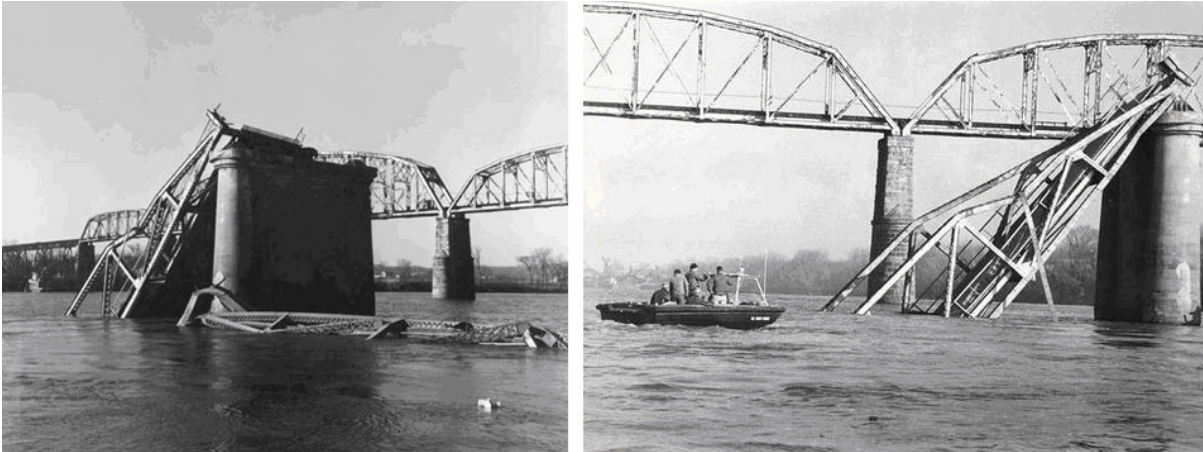
1. Materijal sklon napetosnoj koroziji
2. Agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
3. Naprezanje.

Napetosna korozija je relativno rijetka pojava (zbog uvjeta istovremenog djelovanja gore navedenih faktora), ali štete koje nastaju njezinim djelovanjem mogu biti velikih razmjera [3].



Slika 5: Proces nastajanja napetosne korozije [6]

Kao jedan od primjera možemo navesti i rušenje mosta Silver Bridge preko rijeke Ohio koji se dogodilo 1967. godine poginuvši pri tome 46 ljudi koji su se u tome trenutku našli na mostu. Katastrofu je izazvala napetosna korozija spoja mosne konstrukcije i lanca mosta, a kao rezultat zaostalih i vlačnih naprezanja, temperature i okoline. Nesreća je i dovela do inspekcije svih mostova u državi, slike 6 i 7 [7].



Slika 6 i 7: Urušeni most "Silver Bridge", 1967. god. [7]

Proces napetosne korozije možemo podijeliti u 4 glavne faze:

1. Inkubacija
2. Inicijacija pukotine
3. Prodiranje (propagacija) pukotine
4. Lom.

2.3. Mehanizmi nastajanja napetosne korozije

Mnogo je mehanizama koji utječu na nastanak i razvoj napetosne korozije, ali ih možemo podijeliti u dvije glavne skupine [3]:

1. Anodni mehanizmi
2. Katodni mehanizmi.

U samome procesu napetosne korozije oba mehanizma nastaju, a rezultat širenja pukotine povezujemo s jednim od njih. Mehanizmi koji u interakciji s materijalom, uzrokuju pojavu napetosne korozije, a time i konačan lom kao posljednju fazu ovog tipa korozije mogu biti slijedeći:

- apsorpcija medija u materijal

- reakcija površine materijala
- reakcije u pukotini materijala
- površinski slojevi i filmovi materijala.

Spomenuti mehanizmi zasebno nisu dovoljni za nastanak i propagaciju napetosne korozije. Oni zahtijevaju međudjelovanje sa raznim kemijskim procesima i reakcijama koji direktno utječu na brzinu širenja pukotine. Pojavom većeg broja mehanizama te procesa i reakcija koje pogoduju napetosnoj koroziji, brzina propagacije napetosne korozije biti će veća neovisno o postojećem naprezanju [3]. Spomenute reakcije i procesi kojima je određena vrijednost i brzina propagacije pukotine u napetosnoj koroziji su slijedeće:

- naprezanje
- reakcije otopina u blizini otopine
- površinska apsorpcija na ili u blizini pukotine
- površinska difuzija
- površinske reakcije
- volumenska apsorpcija
- volumenska difuzija u plastičnoj zoni prije nastanka pukotine
- kemijske reakcije
- veličina međuatomskih šupljina.

Iz navedenih procesa i reakcija, vidljivo je da okolina eksploatacije ima veliki utjecaj na nastanak i širenje napetosne korozije preko slijedećih parametara:

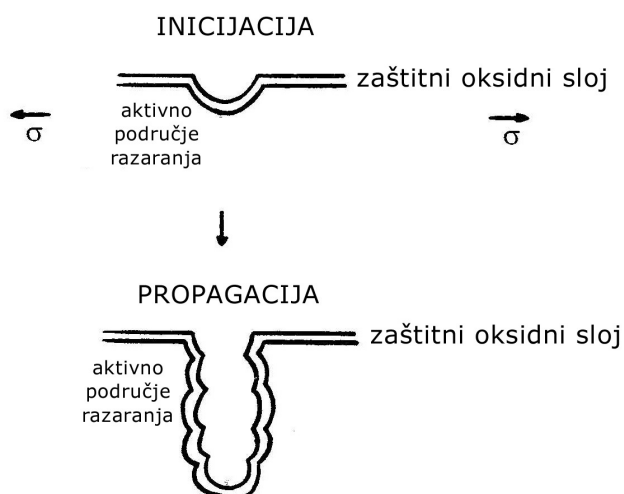
- temperatura
- tlak
- vrsta otopine
- koncentracija otopine i njena aktivnost
- pH vrijednost
- elektrodni potencijal
- viskoznost otopine
- miješanje.

Mijenjajući bilo koji od navedenih parametara, proces nastanka i širenja napetosne korozije moguće je ubrzavati, usporavati ili zaustaviti [3]. Od navedenih mehanizama, važno je istaknuti 3 mehanizma koji su najčešći uzrok nepetosne korozije, a to su:

1. Aktivno područje razaranja
2. Vodikova krhkost
3. Raspucavanje površinskog sloja (filma).

2.3.1. Aktivno područje razaranja

Ovaj proces uključuje ubranu koroziju i to najčešće duž granica zrna gdje se izlučuju nečistoće i različiti spojevi legirnih elemenata različitog potencijala u odnosu na okolna zrna (čvrstu otopinu) te onemogućavaju pasivaciju. Kao primjer možemo navesti austenitni Cr-Ni čelik kod kojeg duljim držanjem na temperaturnom intervalu od 550 do 800 °C dolazi do senzibilizacije austenita, tj do stvaranja uvjeta za formiranje Cr_{23}C_6 karbida po granicama zrna. Time dolazi do osiromašenja kromom duž granice zrna čime nije ispunjen nužan uvjet postojanosti na koroziju (premali postotak Cr). Ovaj proces može se pojaviti i u odsutnosti naprezanja čime se stvara preduvjet za interkristalnu koroziju. Jedan od načina inicijacije i propagacije pukotine ovim mehanizmom prikazuje slika 8 [3, 8, 9].



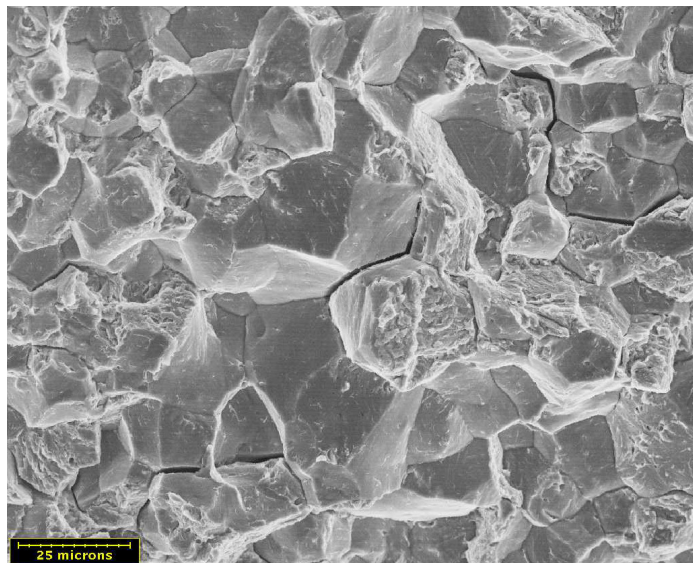
Slika 8: Shematski prikaz mehanizma nastanka napetosne korozije – aktivno područje razaranja [9]

Pukotina nastaje na lokaliziranom anodnom dijelu materijala (konstrukcije), a prevučena je zaštitnim, najčešće oksidnim, slojem. Uslijed naprezanja u materijalu (konstrukciji), zaštitni sloj puca i to u samom vrhu pukotine te se cijeli postupak ciklički ponavlja. Ovaj mehanizam je jedan od najčešće zastupljenih mehanizama nastanka i propagacije pukotina, a vrijedi za interkristalnu i transkristalnu napetosnu koroziju [9].

2.3.2. Vodikova krhkost

Vodik se otapa u svim metalima do određene mjere. Njegov je atom vrlo malen, a smješta se između atoma metala u kristalnoj rešetci. Najčešće je sklon ulasku u zone većih troosnih naprezanja pri primjeni nekih tehnoloških postupaka (npr. zavarivanje). Taj efekt dovodi do vodikove krhkosti koja može izazvati pukotine i lomove, slika 9. Tako nastale pukotine mogu biti transkristalne i interkristalne, a u najekstremnijim uvjetima brzina širenja pukotine može biti i do 1mm/s.

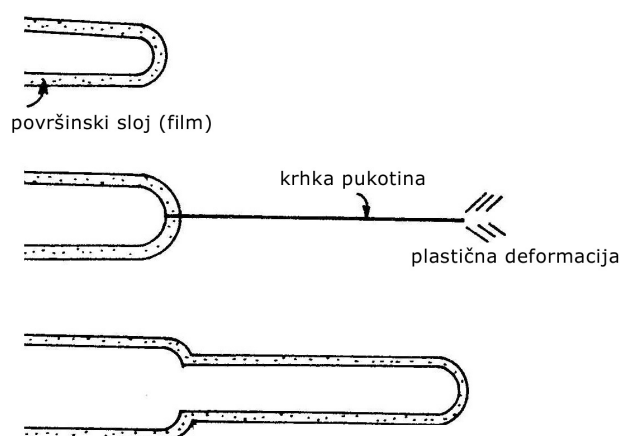
U BCC kristalnoj rešetci (prostorno centrirana kubična rešetka) postoje relativno male šupljine između atoma, ali kanali između tih šupljina relativno su veliki. Stoga, vodik u takvoj rešetci ima visok koeficijent difuzije, za razliku od FCC rešetke (plošno centrirana kubična rešetka) gdje je taj koeficijent niži. Ovo fizikalno svojstvo omogućuje materijalima sa FCC rešetkom (npr. austenitni nehrđajući čelici) veću otpornost na utjecaj vodika [8, 9].



Slika 9: Primjer vodikove krhkosti i razaranja ugljičnog čelika [10]

2.3.3. Raspucavanje površinskog sloja (filma)

Mehanizam nastanka napetosne korozije kojeg nazivamo "raspucavanje površinskog sloja (filma)" javlja se na materijalima koji su prevučeni krhkim prevlakama (filmovima). Pukotina koja je inicirana u površinskom sloju (filmu) može propagirati u osnovni materijal te ta zona postaje osjetljiva prema nastanku napetosne korozije. Ako je ta krhka prevlaka formirana korozijskim procesom, proces se ponavlja te dolazi do daljnje propagacije pukotine u osnovni materijal. Za očekivati je da će se u ovom slučaju pukotine širiti transkristalno [3, 8, 9]. Ovaj mehanizam prikazuje slika 10.



Slika 10: Shematski prikaz mehanizma nastanka napetosne korozije – raspucavanje površinskog sloja (filma) [9]

2.4. Pojava napetosne korozije

Napetosna korozija nije neizbježan proces, a za većinu metala u većini okruženja neće se ni pojaviti. Iz tog razloga moguće je identificirati specifične kombinacije metala i okoline (okruženja) koje mogu biti predmet problema napetosne korozije. Tablica 1. prikazuje najčešće kombinacije materijala i okoline u kojima može doći do pojave napetosne korozije [9].

Tablica 1: Najčešće kombinacije materijala i okoline koje uzrokuju napetosnu koroziju [8]

| MATERIJAL | MEDIJ/OKOLINA | KONCENTRACIJA | TEMPERATURA | MOD |
|--|---|---------------|-------------|----------|
| Ugljični čelik | Hidroksidi | Visoka | Visoka | I |
| | Nitrati | Umjerena | Umjerena | I |
| | Karbonati / bikarbonati | Niska | Umjerena | I |
| | Tekući amonijak | - | Niska | T |
| | CO / CO ₂ / H ₂ O | - | Niska | T |
| | Voda | - | Vrlo visoka | T |
| Niskolegirani čelik (Cr-Mo, Cr-Mo-V) | Voda | - | Umjerena | T |
| Čelici povišene čvrstoće | Voda | - | Niska | M |
| | Kloridi | - | Niska | M |
| | Sulfidi | - | Niska | M |
| Austenitni nehrđajući čelici (uključujući senzibilizirane) | Kloridi | Visoka | Visoka | T |
| | Hidroksidi | Vrlo visoka | Visoka | M |
| Nehrđajući čelici | | Niska | Niska | I |
| Duplex nehrđajući čelici | Kloridi | Visoka | Vrlo visoka | T |
| Martenzitni nehrđajući čelici | Kloridi + H ₂ S | Visoka | Umjerena | T |
| Visokočvrsti čelici | Vodena para | - | Niska | T |
| Legure aluminija | Kloridi | Niska | Niska | I |
| Legure titana | Kloridi | Visoka | Niska | T |
| Legure bakra (izuzev CuNi) | N ₂ O ₄ | - | Niska | T |
| | Okolina amonijaka | Niska | Niska | I |

Napomene uz Tablicu 1:

- Kombinacije materijala i okruženja dane tablicom samo su najčešći slučajevi kod kojih se napetosna korozija pojavljuje te nepostojanje nekih od kombinacija ne znači da pojava napetosne korozije nije moguća.

- Točne kritične vrijednosti temperatura i koncentracija teško je odrediti te su dane samo približno. U pukotinama često koncentracija agresivnog medija može biti puno veća te iz tog razloga do loma može doći i kod mnogo manjih vrijednosti nazivnih koncentracija od ovdje navedenih.

T – transkristalno širenje pukotina

I – interkristalno širenje pukotina

M – mješovito širenje pukotina

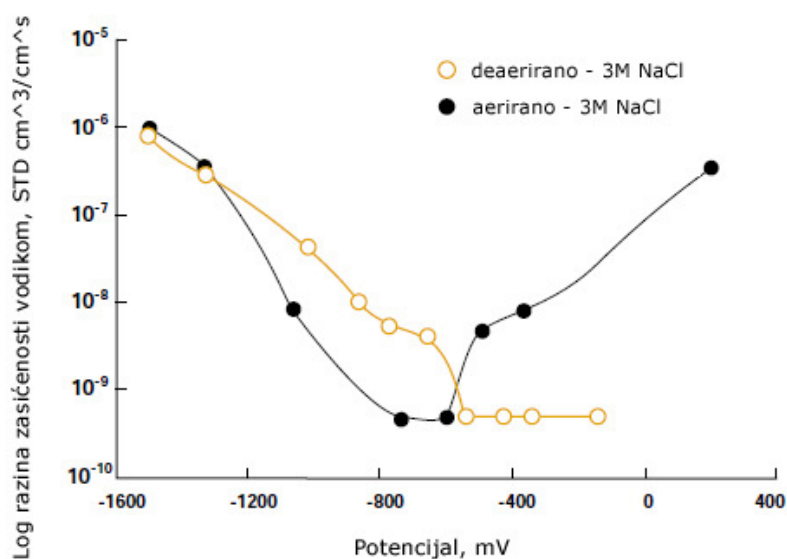
2.5. Utjecaj okoline

Pojava vodikove krhkosti je proces koji nije čvrsto vezan uz utjecaj okoline (okoline koja izaziva napetosnu koroziju) već ga smatramo katodnom korozijskom reakcijom. Za razliku od vodikove bolesti, druga dva mehanizma nastajanja napetosne korozije koja su opisana (aktivno područje razaranja i raspucavanje površinskog sloja) ovise o utjecaju okoline (okruženja) te je ona osnovni uvjet u nastajanju napetosne korozije. To je zato što nastajanje i

širenje napetosne korozije direktno ovisi o specifičnim reakcijama okoline u samom vrhu pukotine i reakcijama unutar pukotine. Sa samo malim promjenama okoline jednu od ovih reakcija moguće je izbjeći, a samim time možemo izbjeći nastanak ili širenje napetosne korozije. Stoga ove zahtjeve smatramo korisnima jer pokazuju da napetosna korozija nije čest oblik korozije, ali istovremeno samim time i otežavaju njezino otkrivanje [3, 8].

2.6. Utjecaj elektrodnog potencijala

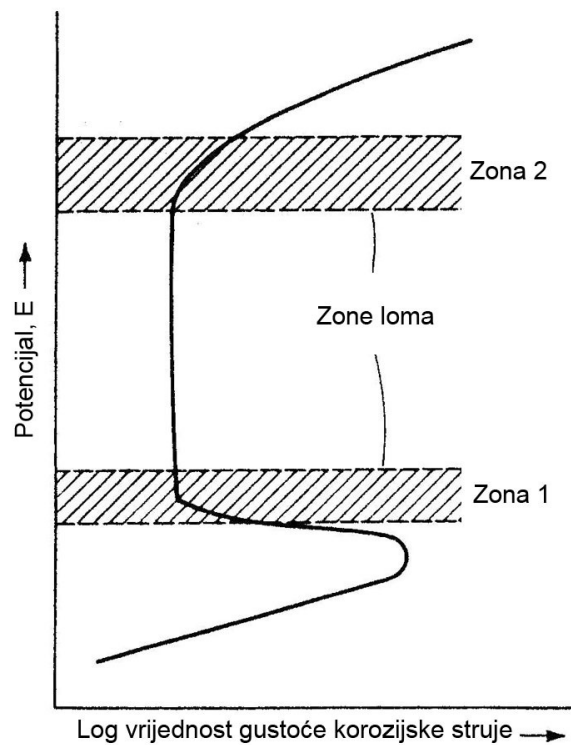
Elektrodni potencijal može imati značajan utjecaj na nastanak napetosne korozije. Za vodikovu bolest kod visokočvrstih čelika veći negativni potencijal pridonosi većoj topivosti vodika u metalu. Manje je poznato, no i potencijal veći od tipičnog slobodnog korozijskog potencijala također može povećati topivost vodika. Ovisnost vrijednosti elektrodnog potencijala i otapanja vodika u kristalnoj rešetki prikazana je slikom 11.



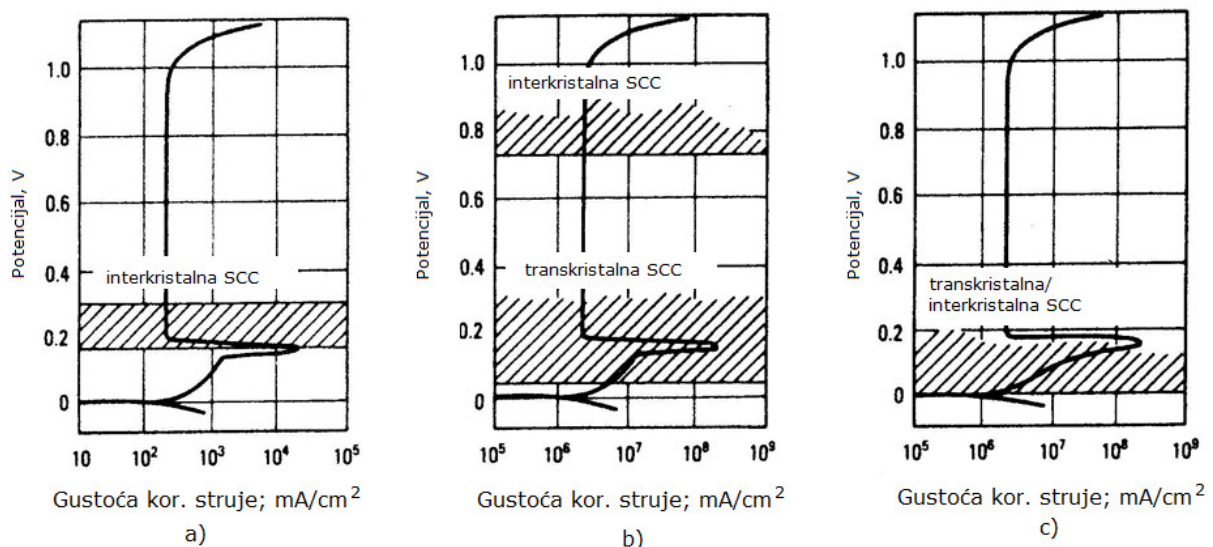
Slika 11: Utjecaj elektrodnog potencijala na ulazak vodika u kristalnu rešetku [8]

Elektrodni potencijal ima također značajan utjecaj kod materijala koji sami formiraju zaštitni sloj (npr. nehrđajući čelici, aluminij). Kod takvih procesa koroziju može pospješiti elektrodni potencijal veće vrijednosti od granične. Pukotina tada nastaje u zonama prijelaza potencijala, slika 12. Zona 1 i 2 su zone u kojima nastaje transkristalna napetosna korozija, dok interkristalna napetosna korozija može nastati u širem rasponu vrijednosti potencijala. Zona 1

je zona prijelaza aktivne korozije u formiranje pasivnog sloja (filma), dok je zona 2 zona prijelaza iz pasivnog sloja u područje gdje pukotina može biti inicirana "pittingom" [8, 11].



Slika 12: Utjecaj elektrodnog potencijala na osjetljivost prema napetnosnoj koroziji [11]



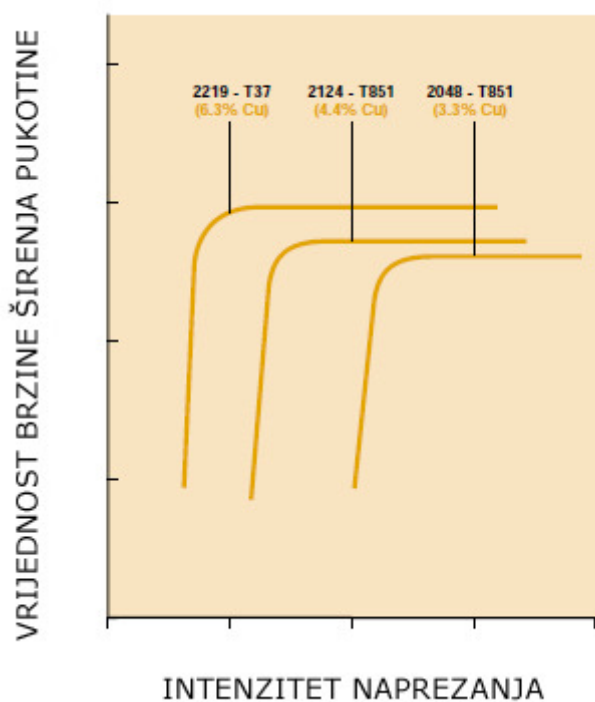
Slika 13: Potencionkinetičke polarizacijske krivulje i vrijednost elektrodnog potencijala; 10% NaOH pri 288 °C – a) Legura 600; b) Legura 800; c) AISI 304 [11]

Utjecaj elektrodnog potencijala u praksi najčešće ne kontroliramo direktno, već njegov utjecaj smanjujemo posredno utjecajem na okolinu (okruženje).

2.7. Utjecaj materijala

Sastav materijala (legure), mikrostruktura i toplinska obrada ima značajan utjecaj na pojavu i razvoj napetosne korozije. Postoji nekoliko općih pravila koja određuju utjecaj čvrstoće materijala na napetosnu koroziju. Kada je mehanizam nastanka napetosne korozije vodikova krhkost tada s povećanjem čvrstoće materijala raste i osjetljivost na napetosnu koroziju. Na materijalima kod kojih primjenjujemo plastičnu deformaciju, osjetljivost na napetosnu koroziju veća je ukoliko je čvrstoća materijala manja.

Sasvim male promjene u kemijskom sastavu materijala mogu imati značajan utjecaj na osjetljivost prema napetosnoj koroziji. Slika 14 prikazuje utjecaj bakra (Cu) na vrijednost rasta pukotine u Al-Cu-Mg leguri. Male promjene u postotku koncentracije bakra imat će za posljedicu promjenu osjetljivosti legure prema koroziji, ali važno je napomenuti da će se isto tako promijeniti reakcija legure prilikom toplinske obrade [3, 8].



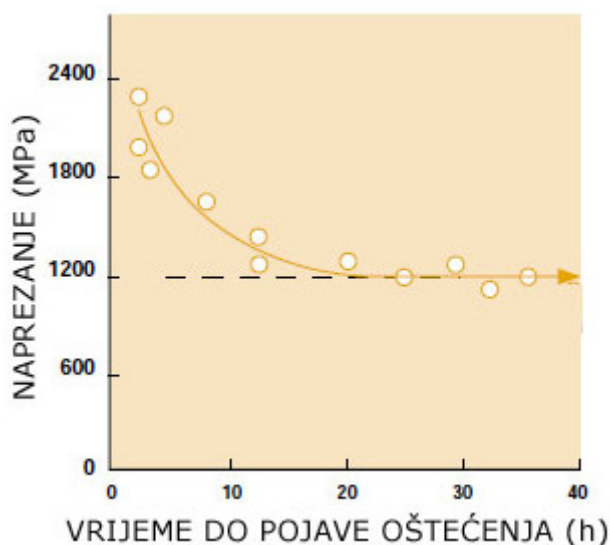
Slika 14: Utjecaj sadržaja bakra (Cu) na vrijednost brzine širenja pukotine [8]

Isto tako, primjena pojedinih legirnih elemenata ne znači nužno bolju otpornost na koroziju, jer dodavanje pojedinih elemenata može povećati osjetljivost prema nekom drugom obliku korozije (npr. legiranje molibdenom niskolegiranih čelika povećava sklonost prema kaustičnoj napetosnu koroziju, a smanjuje osjetljivost prema karbonatnoj/bikarbonatnoj napetosnoj koroziji) [8].

Značajan utjecaj na napetosnu koroziju ima i toplinska obrada. Najbolji primjer za to je austenitni nehrđajući čelik koji je podložan nastanku napetosne korozije u kloridnim okruženjima. Ovisno o termomehaničkim promjenama koje su izazvane na ovom materijalu, u istom agresivnom okruženju lom može biti transkristalni (normalni termomehanički tretman), interkristalni (senzibilizacija) ili pojava vodikove krhkosti (valjanje) [3, 8].

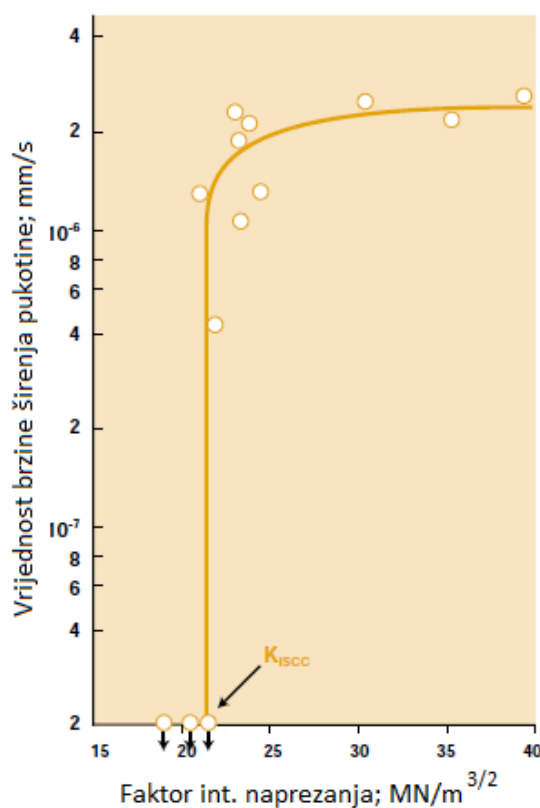
2.8. Utjecaj napreznja

Napreznje je jedan od nužnih čimbenika u pojavi napetosne korozije. Čest je slučaj da je veličina narinutog napreznja manja od veličine napreznja koje može izazvati pukotinu i lom. Slika 15 prikazuje takvu pojavu na primjeru "maraging" čelika u okruženju 3,5% NaCl otopine. U primjeru koji slika prikazuje vrijednost rasta pukotine u najgorem će slučaju biti takva da se konačan lom neće dogoditi u realnom vremenu.



Slika 15: Utjecaj napreznja na vrijeme do pojave oštećenja za "maraging" u 3,5% otopini NaCl [8]

Ipak, i kod ovako niskih vrijednosti narinutih naprezanja dolazi do pojave i propagacije napetosne korozije. Razlog tome su realni materijali koji sadržavaju pogreške u strukturi, loše dizajnirane konstrukcijske detalje, zaostala naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja te ostale pogreške koje mogu izazvati koncentraciju naprezanja. U tim zonama lokalno će razina naprezanja biti mnogo veća od nominalne koja izaziva nastanak i propagaciju pukotina. Zbog toga, umjesto mjerenje i određivanja vremena do nastanka kvara (pukotine) na nekom primjeru, određujemo vrijednost rasta pukotine (postojeće) u funkciji faktora intenziteta naprezanja pri vrhu pukotine. Slika 16 pokazuje rezultate takvog postupka. Rezultat grafa je granica ispod koje se pukotina neće širiti. Tu granicu nazivamo faktor intenziteta naprezanja i označavamo je sa K_{ISSC} . Jednom kada vrijednost naprezanja premaši vrijednost K_{ISSC} , vrijednost rasta pukotine naglo se povećava sve do gornje granične vrijednosti (eng. the plateau crack growth or velocity) rasta pukotine poslije koje se dljanjim naprezanjem pukotina širi manjom brzinom. Kada naprezanje prijeđe granicu K_{IC} (kritična intezivnost naprezanja) pojavu više ne smatramo korozijskom reakcijom već čistim mehaničkim procesom [8, 11].



Slika 16: Odnos brzine širenja pukotine i faktora intenziteta naprezanja [8]

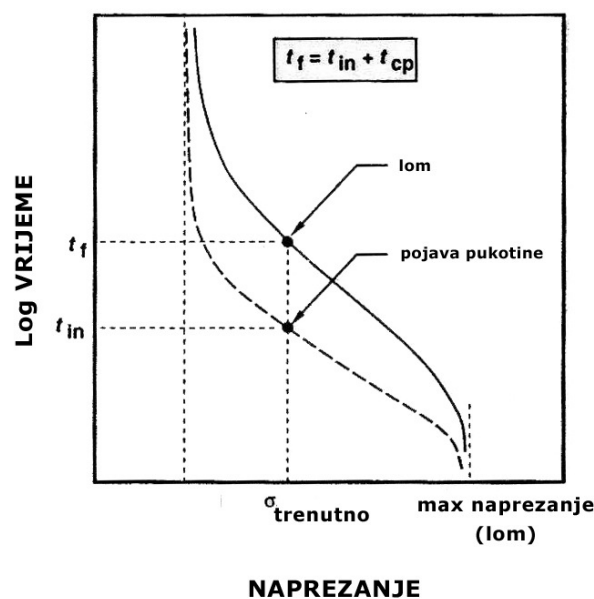
U principu K_{ISSC} pruža vrlo dobru osnovu za upravljanje napetosnom korozijom. Osiguravanjem da kombinacija vrijednosti naprezanja i veličine pogreške (pukotine) u materijalu ne prelazi K_{ISSC} rezultira stagnacijom širenja pukotine i sprečavanjem napetosne korozije. Međutim, valja biti oprezan kod odabira vrijednosti K_{ISSC} jer treba uzeti u obzir i okruženje u kojem se nalazi materijal.

2.9. Ispitivanje napetosne korozije

Proces napetosne korozije može se mjeriti i prikazati kroz slijedeće testove [3]:

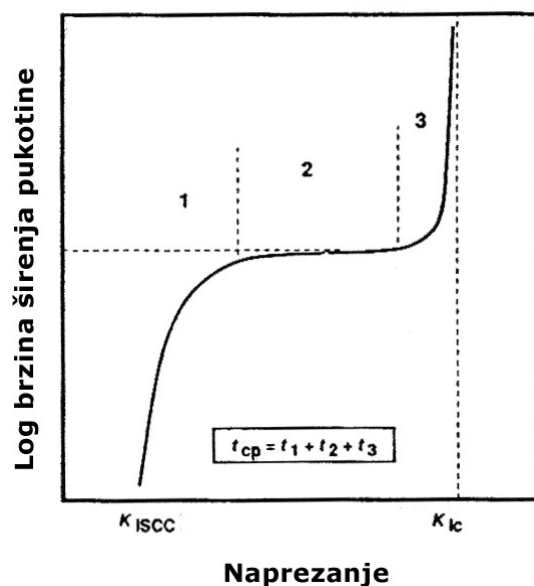
1. Test statički opterećenih neoštećenih uzoraka
2. Test statički opterećenih uzoraka sa prednapuklinama
3. Test dinamički opterećenih uzoraka

Test statički opterećenih uzoraka provodi se kod različitih statičkih razina naprezanja, a mjeri se vrijeme do pojave loma u dotičnoj okolini. Vrijeme do pojave pukotine naglo raste sa smanjenjem naprezanja. Ukupno vrijeme u točki loma jednako je zbroju vremena pojave klice loma (pukotine) (t_{in}) i vremena propagacije pukotine (t_{cp}). Test statički opterećenih uzoraka prikazan je slikom 17 [3].



Slika 17: Test statički opterećenih neoštećenih uzoraka [3]

Test statički opterećenih uzoraka s prednapuklinama provodi se sa konstantnim opterećenjem i fiksnom pukotinom, a mjeri se trenutna brzina širenja (propagacije) pukotine. Rezultat testa je dijagram iz kojeg su vidljiva tri područja koja odgovaraju fazama nastanka napetosne korozije [3]. Test sa statički opterećenim uzorcima s prednapuklinama prikazan je slikom 18.



Slika 18: Test statički opterećenih neoštećenih uzoraka [3]

Test sa dinamički opterećenim uzorcima provodi se sa sporo rastućim opterećenjem bilo na neoštećenim, bilo na uzorcima s prednapuklinama koji su izloženi korozivnoj okolini. Ovaj test najčešće se koristi za procjenu utjecaja metalurgijskih svojstava materijala na otpornost prema napetosnoj koroziji [3].

3. NAPETOSNA KOROZIJA OSNOVNIH KONSTRUKCIJSKIH MATERIJALA

3.1. Napetosna korozija ugljičnih čelika

Napetosna korozija ugljičnih i niskolegiranih čelika je česti problem koji se javlja u različitim industrijama kao što su kemijska, naftna i plinska, proizvodnja papira, rafinerije elektrane i sl.. Narinuta naprezanja često su vrlo mala, a agresivna okolina može biti tako blaga da ju je ponekad i teško detektirati.

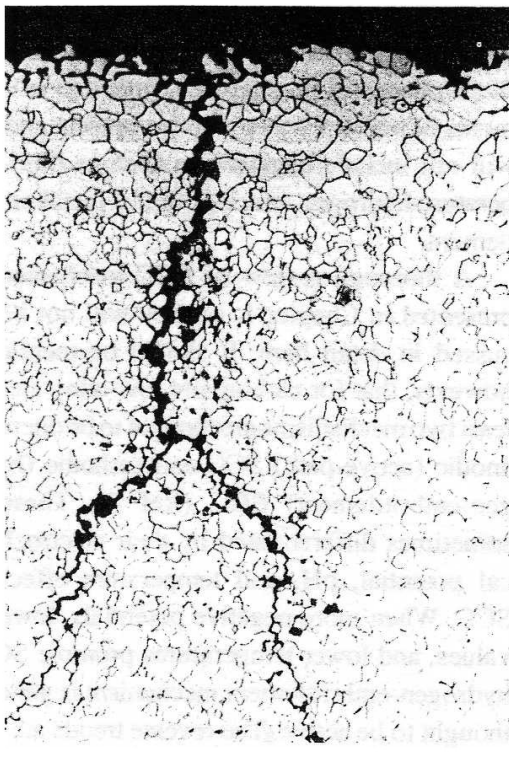
Najčešći mehanizmi nastajanja napetosne korozije kod ovih materijala su vodikova krhkost (katodni mehanizam) i aktivno područje razaranja (anodni mehanizam).

Interkristalni lom uslijed napetosne korozije najčešće se javlja kada su ovi materijali izloženi neutralnim ili kiselim okruženjima. Najčešće su to vodene otopine klorida, hidroksida te otopine koje sadržavaju amonijak ili bikarbonate, slika 19 [3].

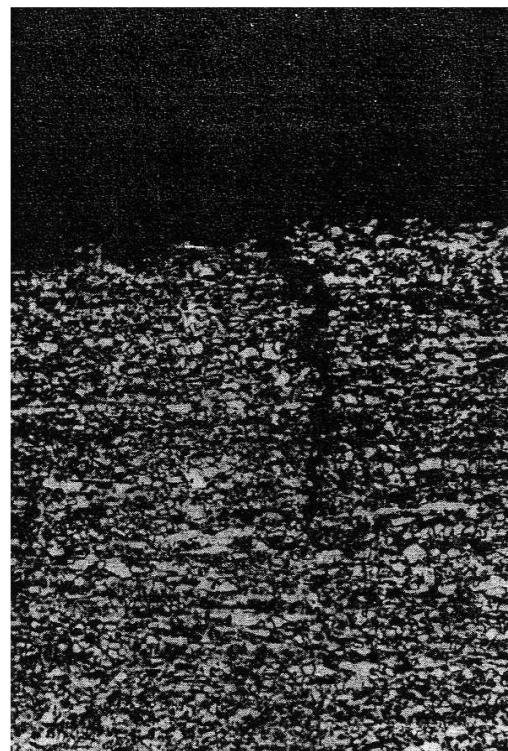


Slika 19: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika – interkristalni karakter loma [5]

Transkristalni lom najčešće je posljedica djelovanja sumporovodika, slika 21. To je ujedno i jedna od najopasnijih vrsta napetosne korozije. Nazivamo je još i sulfidna napetosna korozija (SSC – Sulphide Stress Cracking). Nastupa ako je vlačno napregnuta konstrukcija u dodiru sa sumporovodikom (H_2S). Reakcijom željeza i sumporovodika stvara se atomarni vodik koji difundira u kristalno rešetku, uzrokuje izvitoperenje i napetost rešetke što dovodi do pojave mikronapuklina. Čelici su to osjetljiviji na sulfidnu napetosnu koroziju što im je viša čvrstoća (tvrdoća). Prihvatljivim se smatraju vrijednosti $R_{p0,2} < 660 \text{ N/mm}^2$, odnosno tvrdoće $HRC < 22$ [3].



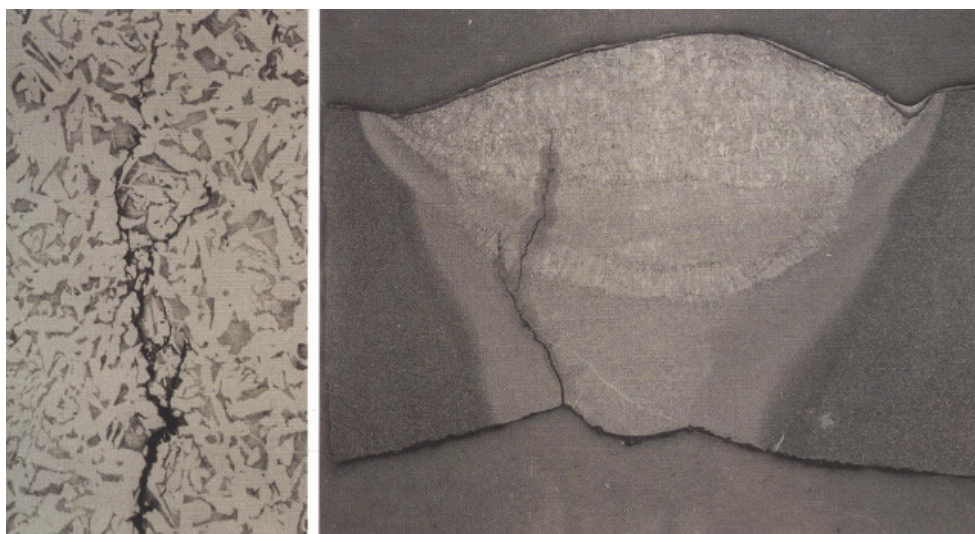
Slika 20: Interkristalna napetosna korozija ugljičnog čelika u agresivnom okruženju amonijaka (100x) [3]



Slika 21: Transkristalna napetosna korozija niskolegiriranog čelika uzrokovana djelovanjem H_2S (100x) [3]

Osim agresivnog okruženja potrebno je naglasiti ostale čimbenike koji imaju značajan utjecaj na napetosnu koroziju ugljičnih i niskolegiranih čelika, a to su:

- kemijski sastav materijala
- mikrostruktura i toplinska obrada
- mehanička svojstva
- hladno oblikovanje
- zavarivanje

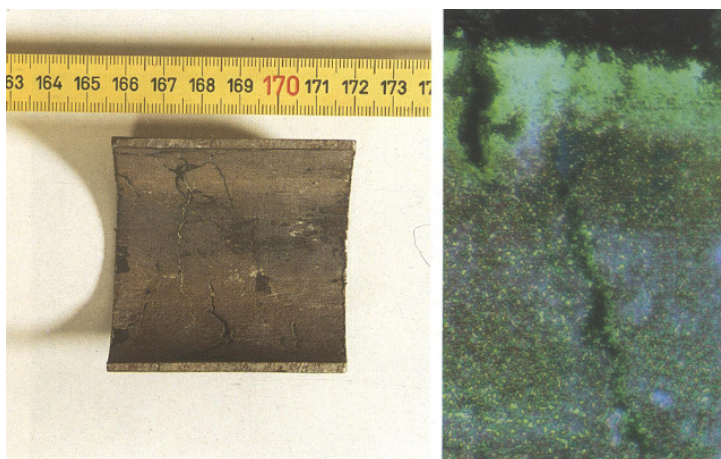


Slika 22: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja – interkristalan lom [5]

U prevenciji napetosne korozije ugljičnih i niskolegiranih čelika najvažniji je pravilan odabir materijala. Iako područje napetosne korozije ovih materijala nije temeljito istraženo, postoje vodiči koji uvelike olakšavaju odabir materijala u ovim slučajevima. Jedan od njih je i NACA MR-01-75 standard koji je izrađen za agresivno okruženje sumporovodika. Ovaj standard uzima u obzir koncentraciju legiranih elemenata, stupanj plastične deformacije i toplinsku obradu materijala, kao i preporuke za toplinsku obradu dijela nakon zavarivanja [3].

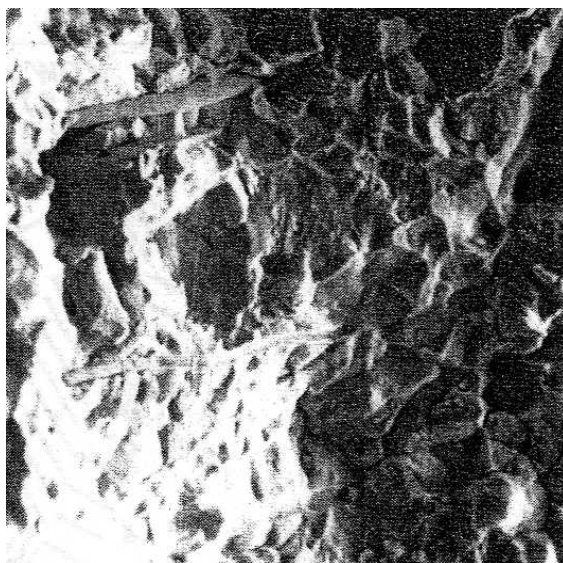


Slika 23: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja – interkristalan lom [5]



Slika 24: Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika u zoni zavarenog spoja u okruženju 31% NaOH pri 50 °C [5]

Iako ne spadaju u ovu skupinu materijala, važno je istaknuti i utjecaj napetosne korozije na visokočvrste čelike, slika 25. To su čelici sa vrijednostima granice razvlačenja $R_{p0,2} > 1000 \text{ N/mm}^2$. Vodikova krhkost dominantan je mehanizam nastajanja napetosne korozije ovih čelika, a utjecaj okruženja u većini slučajeva je gotovo zanemariv. Iz ove skupine materijala uz napetosnu koroziju najčešće povezujemo nisko i visoko legirane te "maraging" čelike [1, 3].



Slika 25: Posljedica napetosne korozije AISI 4340 čelika (0,38-0,43 C, 0,6-0,8 Mn, 0,7-0,9 Cr, 1,65-2 Ni, 0,2-0,3 Mo); mehanizam korozije – vodikova krhkost; širenje pukotine - interkristalno [3]

3.2. Napetosna korozija legura na bazi bakra

Fenomen napetosne korozije prvi je puta istraživao upravo na bakrenoj leguri (mjedi – leguri bakra i cinka) prije više od 80 godina u Indiji. Napetosna korozija javljala se na uskladištenom streljivu (čahurama) tijekom sezone monsunskih kiša koje je bilo uskladišteno blizu konjušnica (izvor amonijaka), slika 26.



a)



b)

Slika 26- a); b): Napetosna korozija čahura streljiva nastala u agresivnom okruženju amonijaka [12]

Radilo se o hladno oblikovanim α -mjedima kod kojih se tijekom hladnog oblikovanja dislokacije nakupljaju na granicama zrna radi čega ta mjesta poprimaju stanja s višom energijom. Korozija se može javiti u prisutnosti manjih količina amonijaka i vlage, prodire interkristalno budući da su područja uz granice zrna "anodna" prema njihovoj okolini. Zbog korozije oslabljuju veze po granicama zrna i pojavljuju se napukline zbog prisutnosti zaostalih

naprezanja. Ovu vrstu napetosne korozije još i nazivamo "Season cracking" budući da se javljala u sezonama monsunskih kiša [1, 3].



Povećanje 100x



Povećanje 500x

Slika 27: Napetosna korozija legure na bazi bakra sa udjelom Zn od 15% [13]

Ostale potencijalno opasne kombinacije legura na bazi bakra i za njih agresivnih okruženja koje mogu izazvati napetosnu koroziju dane su tablicom 2.

Tablica 2: Kombinacije legaura na bazi bakra i agresivnih okruženja podložnih napetosnoj koroziji [3]

| LEGURA | OKRUŽENJE |
|----------------------|--|
| α -mjedi | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| β -mjedi | deionizirana voda |
| mjedi | HgNO ₃ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ vanjska okolina NaNO ₂ SO ₄ ²⁻ |
| mjedi sa dodatkom Al | kloridi |
| aluminijaska bronca | NaF |



a)

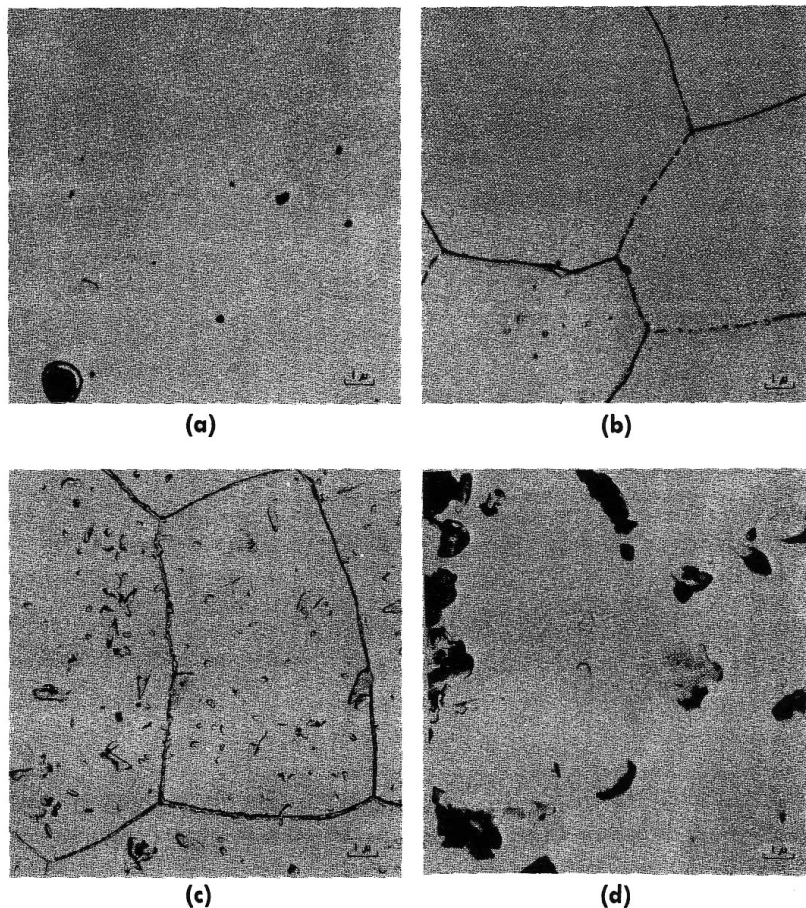


b)

Slika 28 a); b): Primjeri napetosne korozije aluminijaska bronca [5]

3.3. Napetosna korozija legura na bazi aluminija

Aluminij, kao tehnički materijal, poznat je po relativno velikoj korozijskoj postojanosti što mu omogućuje njegov prirodni oksidni sloj. Ipak, legure aluminija osjetljive su na vodikovu krhkost te su samim time i podložne napetosnoj koroziji iako je ulazak i razaranje vodika u rešetku sporiji nego kod visokočvrstih čelika. Kao i kod čelika, osjetljivost na napetosnu koroziju povećava se sa povećanjem čvrstoće legure. Najosjetljivije su legure koje sadrže Mg, Si i Zn. Ukoliko nastupi napetosna korozija, pukotine se šire interkristalno. Potencijalno su opasna sva okruženja koja mogu omogućiti ulazak vodika u rešetku, od vlažnog zraka pa do slanih otopina, a veliki utjecaj na napetosnu koroziju ovim materijala ima mikrostruktura i toplinska obrada, slika 29 [3].

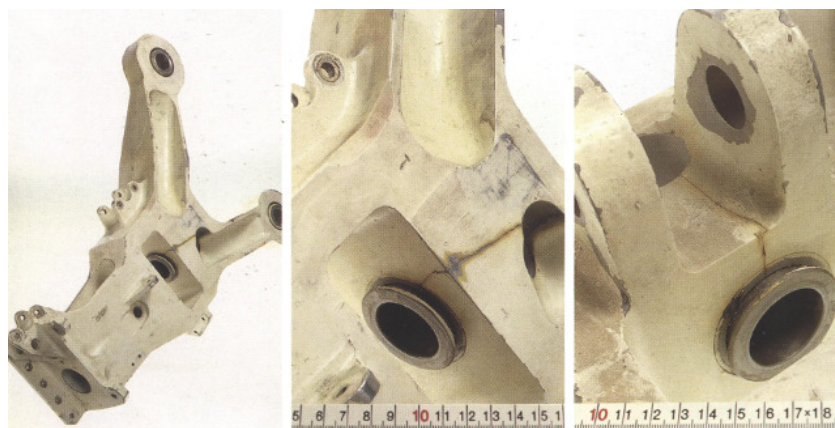


Slika 29: Mikrostruktura legure Al-Mg 5356-H12 (5% Mg) [3]

- a) hladno valjano; visoka otpornost na SCC
- b) hladno valjano - držan na 100 °C; visoko osjetljiva na SCC
- c) hladno valjano - držan na 150 °C; blago podložan na SCC;
- d) hladno valjano - držan na 205 °C; visoka otpornost na SCC



Slika 30: Napetosna korozija aluminija (99%) – transkristalni lom [5]



Slika 31: Napetosna korozija visokočvrste aluminijske legure Al-Zn-Mg AA7079-T6 [5]

4. KOROZIJSKI POSTOJANI (NEHRĐAJUĆI) ČELICI

4.1. Uvod

Korozivna postojanost je svojstvo otpornosti materijala na djelovanje okolnog medija i drugih čimbenika koji utječu na njega. Korozivni je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Korozivnu postojanost možemo mjeriti preko:

- gubitka mase (debljine) i volumena
- promjene mehaničkih i ostalih svojstava tijekom korozivnog djelovanja
- pojavom površinskih oštećenja
- promjenom strukturnih promjena.

Osnovni uvjet korozivne postojanosti čelika je legiranje kromom. Ako je taj sadržaj kroma minimalno 12% u čvrstoj otopini tada taj čelik nazivamo nehrđajućim, jer za razliku od klasičnih ugljičnih čelika u mnogim medijima kao što su voda, vodene otopine, tekućine biološkog podrijetla, vlažni zrak i sl. – ne hrđa. Današnji korozivni postojani čelici sadrže i do 30% kroma u čvrstoj otopini. Ovi materijali imaju svojstvo pasivacije, tj stvaranja guste tanke zaštitne prevlake ili filma (debljine 1 do 10nm). Osim kroma, na pasivaciju pozitivni učinak ima i legiranje sa niklom, molibdenom, volframom, titanom i aluminijem koji moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Maseni udio ugljika također djeluje na korozivnu postojanost. Što je postotak ugljika veći, to je i veća opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih, čime se osiromašuje čvrsta otopina legirnim elementima. Suvremenim postupcima pročišćavanja maseni udio ugljika može se svesti na svega 0,02%.

Drugi važan uvjet korozivne postojanosti čelika jest homogena monofazna mikrostruktura. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od elektropotencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozivni postojani čelici teorijski bi morali imati potpuno feritnu (F), austenitnu (A) ili

martenzitu (M) mikrostrukturu, bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza. Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem alfa-feritnim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači krom i uz njega još i: silicij, aluminij, molibden, vanadij, niobij i titan. Gamma-feritni elementi (austenotvorci) omogućuju stvaranje monofazne austenitne strukture i to su nikal – kao najjači te mangan, kobalt, bakar i dušik. Uvid u postignutu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturni dijagrami.

I nehrđajući čelici mogu biti skloni koroziji. To se događa ukoliko dolazi do nestabilnosti zaštitnog sloja (filma). Tada dolazi do depasivacije površine koja prelazi u aktivno stanje. Depasivacija može biti:

- opća
- lokalna.

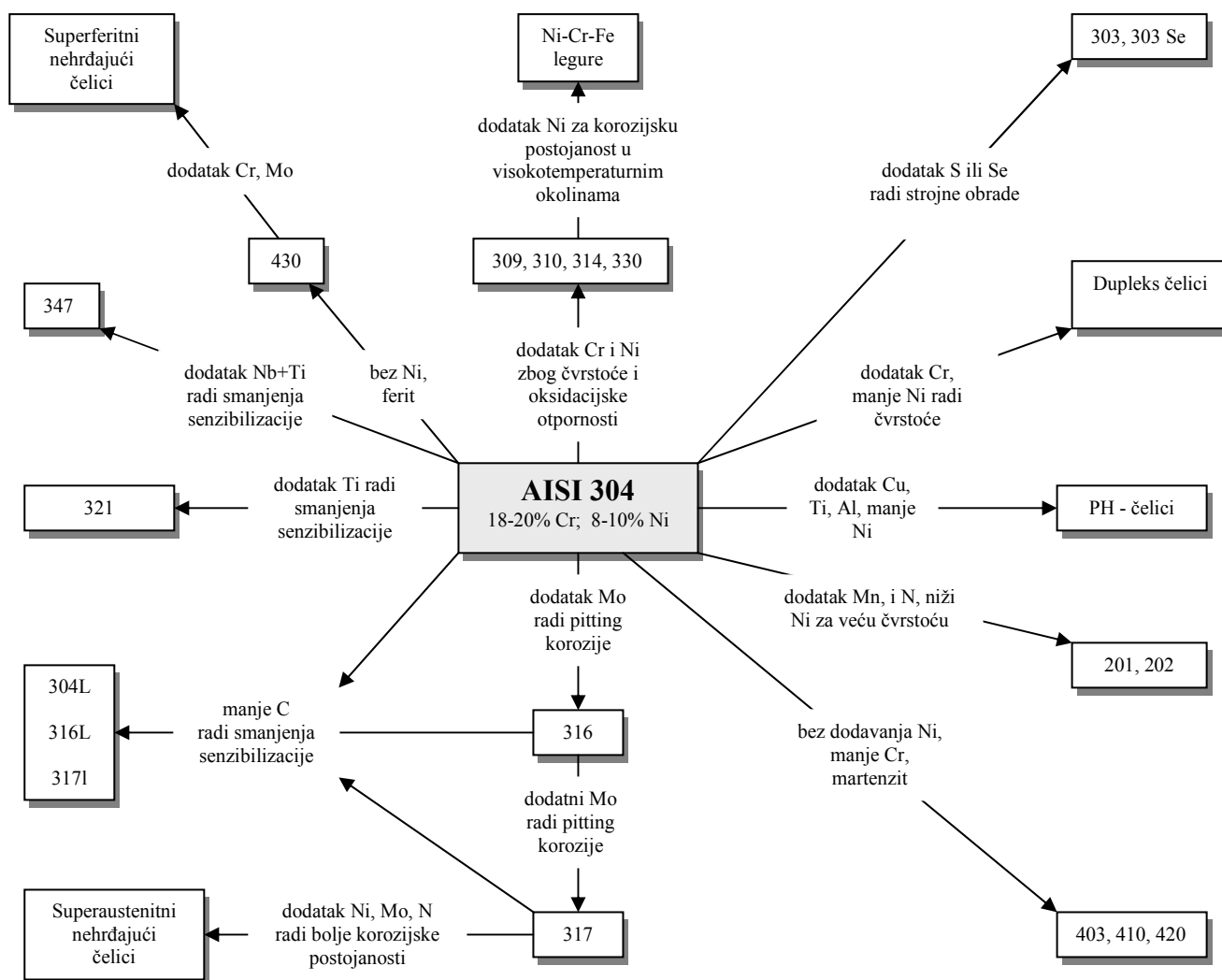
Opća depasivacija događa se na čitavoj plohi izloženoj korozivnoj atmosferi i izaziva ravnomjernu koroziju iste. Iako je u ovakvim uvjetima korozija nehrđajućeg čelika sporija od ugljičnih, ovi se materijali ne koriste u aktivnom stanju (zbog višestruko veće cijene u odnosu na ugljične). Lokalna depasivacija mnogo je opasniji oblik depasivacije. Događa se na malom, često i neznatnom, dijelu površine te je čelik tada u aktivno-pasivnom stanju, a površina je na aktivnom dijelu vrlo brza (nekoliko puta brža od korozije ugljičnog čelika) [14].

Prema mikrostrukturi nehrđajuće čelike dijelimo u četiri grupe:

1. Feritni nehrđajući čelici
2. Martenzitni nehrđajući čelici
3. Austenitni nehrđajući čelici
4. Dupleks čelici

Dodatno postoji i peta podskupina ovih materijala, korozijski postojani precipitacijski očvrnuti čelici, a specifični su visokim vrijednostima granice razvlačenja postignute precipitacijom (dozrijevanjem) [1, 2, 14].

Shematski prikaz korozijski postojanih čelika dan je slikom 32.



Slika 32: Shematski prikaz korozijski postojanih čelika [14]

4.2. Feritni nehrđajući čelici

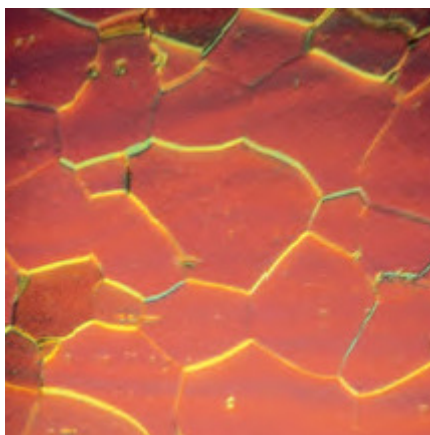
Feritni čelici kristaliziraju prostorno centriranom kubičnom rešetkom. Sadržaj ugljika je manji od 0,1%, dok postotak kroma može varirati od 10,5% pa sve do 30% o čemu i ovisi primjena ovih materijala. Od legirnih elemenata najčešće sadržavaju molibden, silicij, aluminij, titan i niobij, a sumpor i selen se mogu se dodati radi bolje strojne obrade. Postotak austenitizirajućih elemenata je mali (C, N, Ni). Ovi materijali su feromagnetični, a zbog feritne strukture kaljenje nije moguće. Najčešće se primjenju u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju. Mehanička svojstva su im bolja nego kod austenitnih čelika (veća čvrstoća,

manja istežljivost) dok im je zavarljivost ograničena zbog sklonosti pogrubljenju zrna. Ovi čelici postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO_3), nisu osjetljivi na plinove koji sadrže sumpor te imaju vrlo dobru postojanost prema napetosnoj koroziji čak i u kloridnim okruženjima. Skloni su krhkosti (karakteristično za čelike s 13% Cr), a cijena im je niža u usporedbi s austenitnim čelicima (zbog malog postotka nikla). Ovu skupinu materijala najčešće dijelimo kao:

- feritni čelici s malim udjelom kroma (do 11%)
- feritni čelici sa srednjim udjelom kroma (16 do 18%)
- feritni čelici sa visokim udjelom kroma (do 30%)

Kroz povijest prvo su se javili čelici sa srednjim udjelom kroma (postotak kroma je morao biti veći pošto nije bilo moguće smanjiti postotak ugljika ispod 0,12%). Tipičan predstavnik ove skupine materijala je legura AISI 430.

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća počeli su se proizvoditi superferitni čelici. Dobiveni su povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu. Postotak ugljika i dušika (C + N) manji je od 0,02%, a uz povećani udio kroma te uz dodatak molibdena, nikla, titana i niobija dodatno su poboljšana svojstva, posebno ona koja se odnose na otpornost prema napetosnoj i interkristalnoj koroziji. Tipičan predstavnik ove skupine materijala je legura AISI 444 .



Slika 33: Feritna mikrostruktura nehrđajućih čelika [15]

Feritni čelici najčešće se upotrebljavaju u proizvodnji pribora za jelo, za dijelove kućanskih aparata, petrokemijskoj industriji, industriji automobilskih dijelova itd [1, 2, 14].

Tablica 3: Oznake i primjena važniji feritnih nehrđajućih čelika [1]

| EN | AISI | W. Nr. | Sastav "ostalo", maseni % | Otpornost i primjene |
|------------|------|--------|---------------------------|--|
| X6Cr17 | 430 | 1.4016 | - | korozijski postojan pribor za jelo (osim oštrice noža), dijelovi kućanskih aparata, dijelovi u proizvodnji dušične kiseline i sapuna |
| X6CrMo17 | 434 | 1.4113 | 1,1 Mo | posebno otporan na slanu vodu i organske kiseline (automobilski dijelovi, prevlake hladnjaka, kavke itd.) |
| X8CrTi17 | - | 1.4510 | 0,7 Ti | otporniji na rast zrna |
| X12CrMoS17 | - | - | 0,25 Mo, 0,20 S | za obradu odvajanjem česticama na automatima (vijci, matice, zakovice itd.) |

4.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici zbog potrebe zakaljivanja imaju povišeni udio ugljika (0,15 do 1,0%) te u pravilu preko 13% kroma. Kristaliziraju BCT (eng. body centre tetragonal) rešetkom i magnetični su. Martenzitni čelici su samozakaljivi. Optimalna mehanička svojstva i korozijsku postojanost postižu kaljenjem na zraku ili u ulju, te naknadnim popuštanjem. U odnosu na feritne i austenitne nehrđajuće čelike imaju veću tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje.

Konstruktivski martenzitni nehrđajući čelici sadrže manji postotak ugljika (manje od 0,15%) te se popuštaju pri višim temperaturama. Kod ovih je materijala u prvom planu korozijska postojanost, dok je kod alatnih dodatno i otpornost na abrazijsko trošenje (zbog toga često imaju dvofaznu martenzitno-karbidnu mikrostrukturu). Ovi se materijali upotrebljavaju za izradu kirurških instrumenata, pribora za jelo, turbinskih lopatica, dijelova crpki, opruga, zubarskih alata, korozijski postojanih kotrljajućih ležajeva itd.

Posebnu kategoriju ove skupine materijala čine mekomartenzitni čelici. Radi se o niskougljičnim (manje od 0,1% C – realno 0,03 do 0,05% C) martenzitnim čelicima kod kojih se sniženje mehaničkih svojstva zbog smanjenja postotka ugljika nadomješta legiranjem sa kromom (13 do 18%), niklom (1 do 6%) te s molibdenom (do 3%).

Temperatura popuštanje koja se kreće od 450 °C do 700 °C bira se tako da se dobije ili maksimalna žilavost ili maksimalna tvrdoća (čvrstoća). Po vrijednostima čvrstoće spadaju u skupinu visokočvrstih čelika - granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) iznosi i do 1000 N/mm². Postojanost ovih čelika na opću koroziju vrlo je dobra, dok se postojanost za posebne oblike korozije može ocijeniti prosječnom ocjenom. Postojanost prema jamičastoj koroziji vrlo je slaba. Primjenjuju se za dijelove izložene agresiji nečistog zraka i vode – lopatice vodenih turbina, dijelovi pumpa, valjci za papir i sl [1, 2, 14].

Tablica 4: Oznake i svojstva važnijih martenzitnih nehrđajućih čelika [1]

| EN | AISI | W. Nr. | Sastav "ostalo", maseni % | Tvrdoća u meko žarenom stanju, HB | Popuštanje, °C | $R_{p0,2}$, N/mm ² |
|------------|------|--------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|
| X20Cr13 | 420 | 1.4021 | - | <220 | 650...670 | 800...650 |
| X30Cr13 | 420 | 1.4028 | - | <245 | 640...740 | 1000...800 |
| X36CrMo17 | - | - | 1...1,3 Mo | <250 | 650...750 | 950...8000 |
| X90CrMoV18 | 440B | 1.4112 | 0,9...1,3 Mo; 0,1 V | <265 | 100...300 | 57...55 HRC |

4.4. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici čine najveću skupinu nehrđajućih čelika. Austenitna mikrostruktura prisutna je na svim temperaturama (od 0 °C pa sve do temperature taljenja), a to omogućuje visok postotak nikla kao legirnog elementa koji proširuje gama područje. Od ostalih glavnih legiranih elemenata tu su krom i željezo. Austenit je kristal mješanac željeza i ugljika te kristalizira plošno centriranom kubičnom rešetkom (FCC). Za razliku od BCC rešetke, FCC rešetka sadrži veći broj kliznih ravnina pa je zbog toga ova skupina čelika vrlo dobro plastično obradiva. Austenitni čelici nemaju alotropskih modifikacija, uvijek ostaju u FCC rešetci i zbog toga ne mogu očvrstnuti toplinskim obradama (očvrstnuće je moguće samo postupcima hladne deformacije kao što su izvlačenje, savijanje, valjanje itd). Za razliku od feritnih i martenzitnih čelika ovi materijali nisu feromagnetni.

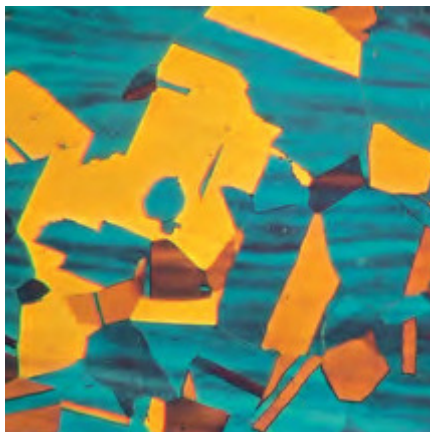
Najčešće primjenjivane legure iz skupine nehrđajućih čelika su legure serije 300 (prema AISI oznakama). Osnovni čelik serije 300, AISI 304, ima vrlo dobru korozijsku postojanost u atmosferskim, vodenim i oksidirajućim sredinama, odlična mehanička svojstva, vrlo dobru zavarljivost, otpornost na udarni lom (do -183 °C) i vrlo dobru čvrstoću kod povišenih temperatura. Kombinacijom povišenja i smanjenja postotka pojedinih legiranih

elemenata lako se mijenjaju svojstva ovim materijalima. Smanjenjem postotka ugljika i legiranjem jakim karbidotvorcima (Ti, Nb) dobivamo ELC čelike (eng. extra low carbon). Time smanjujemo opasnost od stvaranja opasnog karbida $Cr_{23}C_6$ čime se dobiva bolja korozijska postojanost. Dodavanjem molibdena dodatno se poboljšava korozijska postojanost (posebno na jamičastu koroziju – materijali AISI 316, AISI 317). Ukoliko se sadržaj nikla (maksimalno 7%) djelomično zamjeni manganom (od 4 do 15,5%) te uz dodatak dušika dobivamo čelike serije 200. Postupcima hladne deformacije čelici serije 200 dostižu vrijednost vlačne čvrstoće i do 1200 N/mm^2 . Austenitni nehrđajući čelici legirani dušikom imaju dodatno povećanu postojanost na napetosnu koroziju, a dušik kao legirni element povoljno djeluje i na povećavanje postojanosti prema jamičastoj koroziji.

Austenitni čelici visokolegirani molibdenom (do 6%) nazivaju se još i superaustenitnim čelicima. Ti čelici imaju dobru strukturnu stabilnost i odličnu korozijsku postojanost. Znatno im je poboljšana i čvrstoća. Osim kroma, nikla i molibdena sadržavaju i dušik, bakar i volfram. Cijena im je znatno veća od klasičnih austenitnih čelika, a primjenjuju se za konstrukcije izložene vrlo agresivnoj okolini (povišena temperatura, visoka koncentracija klora, petrokemijska i kemijska industrija itd.) [1, 2, 14].

Tablica 5: Oznake i kemijski sastav važnijih austenitnih nehrđajućih čelika [1]

| EN | AISI | maseni % | | | | | | | | |
|--------|-------|-----------|-----------|-----------|--------|-------|-----------|--------|-------|----------------------|
| | | C max | Cr | Ni | Mn max | P max | S max | Si max | Mo | Ostalo |
| 1.4310 | 301 | 0,05-0,15 | 19-19 | 6-9,5 | 2 | 0,045 | 0,015 | 2 | 0,08 | N 0,11 max |
| 1.4305 | 303 | 0,1 | 17-19 | 8-10 | 2 | 0,045 | 0,15-0,35 | 1 | - | N 0,11 max; Cu 1 max |
| 1.4301 | 304 | 0,07 | 17-19,5 | 8-10,5 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | - | N 0,11 max |
| 1.4307 | 304L | 0,03 | 17,5-19,5 | 8-10 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | - | N 0,11 max |
| 1.4845 | 310S | 0,1 | 24-26 | 19-22 | 2 | 0,045 | 0,03 | 1,5 | - | N 0,11 max |
| 1.4401 | 316 | 0,07 | 16,5-18,5 | 10-13 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | 2-2,5 | N 0,11 max |
| 1.4404 | 316L | 0,03 | 16,5-18,5 | 10-13 | 2 | 0,45 | 0,015 | 1 | 2-2,5 | N 0,11 max |
| 1.4571 | 316Ti | 0,08 | 16,5-18,5 | 10,5-13,5 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | 2-2,5 | Ti=5xC; 0,7 max |
| 1.4541 | 321 | 0,08 | 17-19 | 9-12 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | - | Ti=5xC; 0,7 max |



Slika 34: Austenitna mikrostruktura nehrđajućih čelika [15]

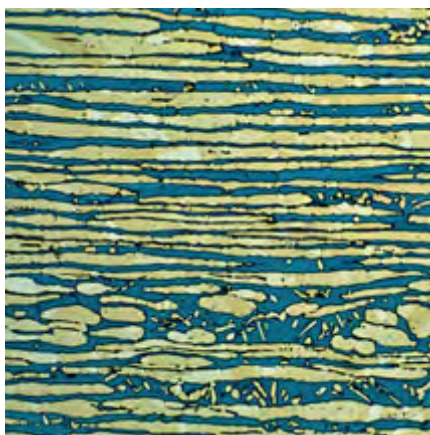
4.5. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks čelici su austenitno-feritni čelici čija struktura sadrži 40-60% ferita, a ostalo je austenit. Glavni legirni elementi su krom (18-27%), nikal (5-8%) i molibden (1-4%). Iako se kod ovih čelika odstupilo od jednog od najvažniji uvjeta korozijske postojanosti (monofazna struktura), ova grupa materijala ima vrlo dobru otpornost prema napetosnoj i jamičastoj koroziji, a nizak postotak ugljika dodatno garantira i otpornost prema interkristalnoj koroziji. Zadržavanje dovoljne količine austenitne strukture u području zavarenog spoja postiže se dodatnim materijalima obogaćenim niklom (udio nikla je veći nego u osnovnom materijalu). Osim nikla, može se koristiti i dušik koji također proširuje austenitno područje, a ujedno je i jeftiniji od nikla koji je strateški element. Ova skupina materijala je magnetična i nije toplinski obradiva. Osim izbjegavanja nastajanja ferita, kod zavarivanja je važno izbjeći veće unose topline. Dupleks čelici imaju široku primjenu u gotovo svim granama industrije (nafta i plin, petrokemija, kemijska i procesna, industrija papira itd.)

Superdupleks čelici razvijeni su kako bi popravili nedostatke dupleks čelika. Povećanjem postotka kroma te legiranjem s molibdenom i dušikom dobiven je nehrđajući čelik vrlo dobrih mehaničkih svojstva (granica razvlačenja je veća od 550 N/mm^2). Posjeduju bolju strukturnu stabilnost koja se posebice odnosi na zonu utjecaja topline (ZUT). Korozijska postojanost usporediva im je sa superaustenitnim čelicima s povećanim postotkom molibdena. Ovi materijali imaju veliku primjenu kao konstrukcijski materijal [1, 2, 14, 15].

Tablica 6: Kemijski sastav važnijih dupleks nehrđajućih čelika [15]

| AISI | EN | C | Cr | Ni | Mo | N | Mn | Cu | W |
|--|--------|------|-----------|----------|----------|-----------|-----|----------|---|
| Dupleks čelici prve generacije, maseni % | | | | | | | | | |
| 329 | 1.4460 | 0,08 | 23-28 | 2,5-5 | 1-2 | - | 1 | - | - |
| - | 1.4424 | 0,03 | 18-19 | 4,3-5,2 | 2,5-3 | 0,05-1 | - | - | - |
| Dupleks čelici druge generacije, maseni % | | | | | | | | | |
| "Lean" – tzv. mršavi dupleks čelici | | | | | | | | | |
| 2304 | 1.4162 | 0,04 | 21-22 | 1,35-1,7 | 0,1-0,8 | 0,2-0,25 | 4-6 | 0,1-0,8 | - |
| 2304 | 1.4362 | 0,03 | 21,5-24,5 | 3-5,5 | 0,05-0,6 | 0,05-0,2 | 2,5 | 0,05-0,6 | - |
| Standardni | | | | | | | | | |
| 2205 | 1.4462 | 0,03 | 21-23 | 4,5-6,5 | 2,5-3,5 | 0,08-0,2 | 2 | 0 | 0 |
| Cr25 | | | | | | | | | |
| 255 | 1.4507 | 0,04 | 24-27 | 4,6-6,5 | 2,9-3,9 | 0,1-0,25 | 1,5 | 1,5-2,5 | - |
| Superdupleks čelici, maseni % | | | | | | | | | |
| 2507 | 1.4410 | 0,03 | 24-26 | 6-8 | 3-5 | 0,24-0,32 | 1,2 | 0,5 | - |
| Hiperdupleks čelici, maseni % | | | | | | | | | |
| - | - | 0,03 | 29-33 | 6-9 | 3-5 | 0,4-0,6 | 1,5 | 1 | - |



Slika 35: Dupleks mikrostruktura nehrđajućih čelika [15]

4.6. Korozijski postojani precipitacijski očvrnuti čelici

Razvojem korozijski postojanih precipitacijski očvrnutih čelika (PH – čelika,; eng. Precipitation Hardened) željelo se ostvariti visoku granicu razvlačenja uz istovremeno zadržavanje visoke korozijske postojanosti. Nužno je potreban što niži postotak ugljika te visok stupanj legiranosti, a visoko očvrnuće postiže se preko precipitacije intermetalnih spojeva. S obzirom na mikrostrukturu dijelimo ih na:

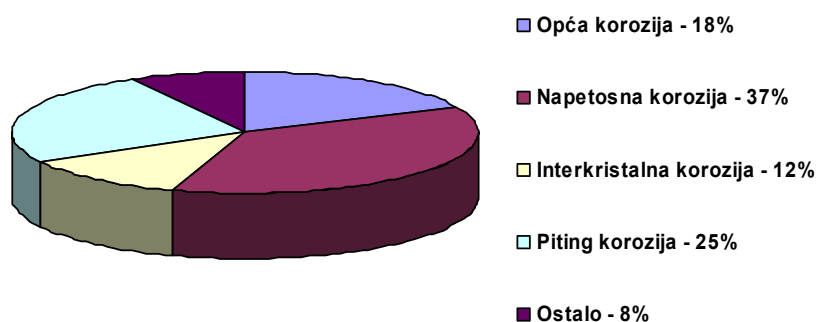
- Martenzitni PH – čelici
- Poluaustenitni PH – čelici
- Austenitni PH – čelici.

Austenitni PH – čelici (npr. EN X5NiCrTi26-15; 1.4980) unatoč postojanju precipitata nisu postojani na napetosnu koroziju dok im je otpornost na opću koroziju visoka [1, 14].

5. NAPETOSNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

5.1. Uvod

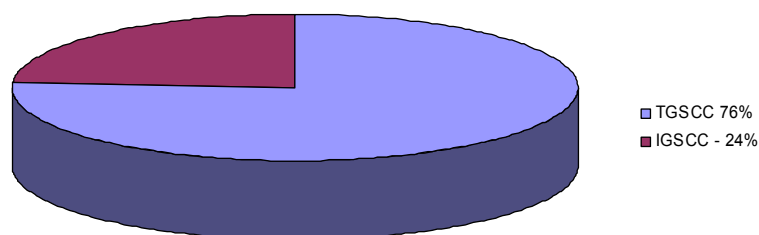
Napetosna korozija nehrđajućih Cr-Ni čelika je lokalni korozijski proces koji ni do danas u cijelosti nije obrađen i razjašnjen. Radi se o korozijskom fenomenu koji transkristalno ili interkristalno razara strukturu materijala i nerijetko iznenada dovodi vrlo ozbiljna postrojenja u stanje izvan uporabe. Na nastajanje i razvoj napetosne korozije djeluje više čimbenika te ju je najčešće teško predvidjeti i otkriti prije njene završne faze – loma. Ovaj oblik selektivne korozije ujedno je i najčešći korozijski proces koji zahvaća ovu skupinu materijala, slika 36 [3, 16].



Slika 36: Raspodjela korozije nehrđajućih čelika u kemijskoj i procesnoj industriji [16]

Napetosna korozija nehrđajućih čelika najčešće se javlja u opasnim elektrolitima koji sadrže Cl^- i OH^- (visoka pH vrijednost) ili H_2S . Naprezanja koja su uvjet za nastajanje ovog oblika korozije najčešće su zaostala naprezanja (unutarnja) koja su posljedica plastične deformacije materijala, zavarivanja ili nekih drugih tehnoloških procesa. S povećanjem koncentracije elektrolita, za pojavu napetosne korozije dovoljne su manje vrijednosti naprezanja. Osim već navedenih utjecajnih faktora, za pojavu napetosne korozije nehrđajućih čelika važnu ulogu ima i temperatura. Ispod cca $55\text{ }^\circ\text{C}$ ovaj oblik korozije se ne pojavljuje. Transkristalni lom nastupa najčešće na temperaturama većim od $80\text{ }^\circ\text{C}$, dok je na nižim

temperatura češći slučaj interkristalnog loma. Prema NiDI (Nickel Development Institute) koji je izvršio istraživanje na 80 uzoraka napetosne korozije nehrđajućih austenitnih čelika serije 300, pokazalo se da je u 76% slučajeva (61 uzorak) priroda loma bila transkristalna (TGSCC), slika 37 [3, 17].



Slika 37: Klasifikacija prirode loma napetosne korozije austenitnih nehrđajućih čelika [17]

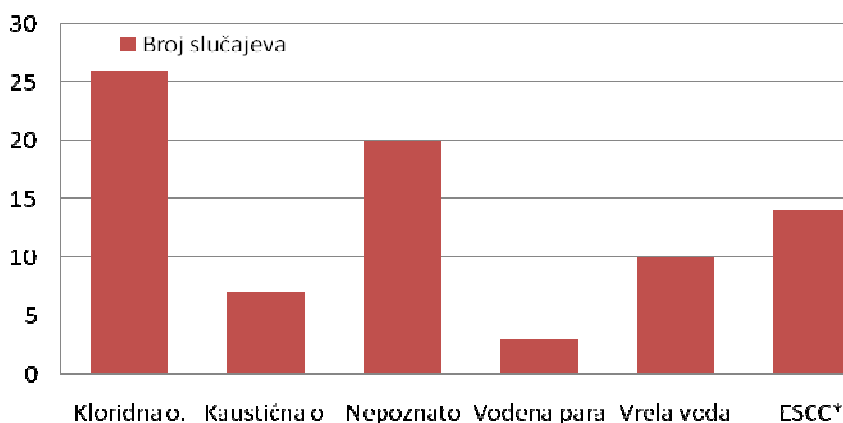


Slika 38: Napetosna korozija AISI 304 čelika – interkristalan lom [18]



Slika 39: Napetosna korozija AISI 316 čelika – transkristalan lom [18]

Gledajući sa aspekta utjecaja okoline na razvoj i propagaciju napetosne korozije u većini slučajeva napetosnu koroziju ove skupine materijala izazvalo je kloridno okruženje (32% slučajeva), slika 40.



Slika 40: Klasifikacija napetosne korozije sa aspekta utjecaja okoline [17]
(*vanjska napetosna korozija)

5.2. Mehanizmi napetosne korozije kod nehrđajućih Cr-Ni čelika

Mehanizam nastajanja napetosne korozije ponajviše ovisi o vrsti legure (kemijski sastav, mikrostruktura, toplinske promjene itd.) i agresivnom mediju u kojem se nalazi. Isti materijali u različitim agresivnim sredinama ne moraju biti skloni napetosnoj koroziji i obrnuto. Dodatni je problem što se napetosna korozija nehrđajućih čelika može inicirati zasebno, ali kao klice za njezin razvoj mogu poslužiti žarišta jamičaste i interkristalne korozije. Iz ovih razloga ponekad je vrlo teško definirati mehanizam nastajanja i propagacije napetosne korozije pa se zbog toga i često koriste dodatni termini kao što su kloridna napetosna korozija, kaustična napetosna korozija, politionska napetosna korozija itd., koji direktno povezuju napetosnu koroziju s agresivnim medijem u kojem je nastala.

Generalno gledajući, napetosna korozija, baš kao i ostale vrste selektivne korozije, nastaje zbog djelovanja aktivno – pasivnih članaka, ali u ovom slučaju uz prisutnost vlačnih naprezanja. Sam proces korozije vrijedi kao i za ostale materijale: inkubacija – inicijacija pukotine - propagacija – lom.

U prvoj fazi, fazi inkubacije, ne postoje nikakvi vidljivi znakovi napetosne korozije, ali dolazi do stvaranja klica pukotina. Klice se razvijaju u zoni najveće koncentracije naprezanja, a to su najčešće zone uz zavar ili na samom zavaru, zone sa deformacijom

kristalne rešetke te zone sa nehomogenostima i strukturnim pogreškama. Vrijeme inkubacije teško je predvidjeti te ovisi o:

- vrijednosti naprezanja
- kemijskom sastavu materijala
- temperaturi
- koncentraciji agresivnog medija.

Klice koje nastaju u fazi inkubacije su posljedica lokalne depasivacije te one tvore anode korozijskog članka, dok je katoda ostatak materijala koji se nalazi u pasivnom stanju. Djelovanjem ovakvih galvanskih članaka nastaju mikroudbine u kojima dolazi do inicijacija pukotina.

U fazi propagacije, ovako nastale pukotine, napreduju u dubinu materijala. Propagacija je najčešće vrlo kratka faza napetosne korozije jer se tako nastale pukotine često šire vrlo velikom brzinom (i do 1 mm/s) nakon čega slijedi lom.

Iz gore navedenog slijedi da je najčešći mehanizam nastajanja napetosne korozije kod nehrđajućih čelika aktivno područje razaranja s naglaskom na pojavu senzibilizacije. Razlog tome je i to što su senzibilizaciji skloni austenitni nehrđajući čelici koji ujedno i čine najveću i najčešće primjenjivanu skupinu nehrđajućih čelika [3, 9].

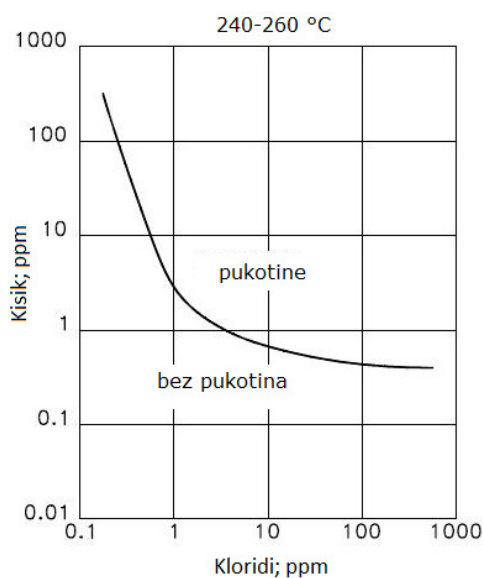
5.3. Kloridna napetosna korozija

Kloridna napetosna korozija (eng. Chloride Stress Corrosion Cracking) jest najčešći oblik napetosne korozije austenitnih nehrđajućih čelika. Javlja se zbog djelovanja medija kontaminiranog klorom i to kod povišenih temperatura (temperature veće od 55 °C). Vrlo važnu ulogu u ovom procesu ima i kisik, koji kao depolarizator pospješuje depasivaciju nehrđajućih čelika. Veća izloženost konstrukcije kisiku ujedno i znači razvoj napetosne korozije već i kod manjih koncentracija opasnih elektrolita. Primjer kloridne napetosne korozije dan je slikom 41 i 48 [3].



Slika 41: Kloridna napetosna korozija AISI 316 čelika – transkristalan lom [5]

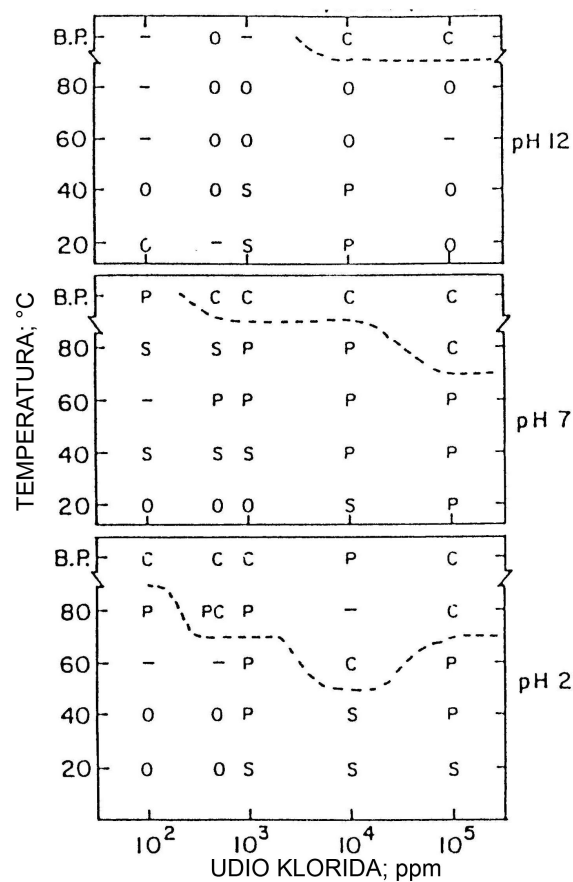
Upravo je zbog toga najčešći oblik napetosne korozije nehrđajućih čelika kloridna napetosna korozija jer agresivni medij postaje i voda koja sušenjem na zraku daje povećanu koncentraciju klorida uz veliku prisutnost kisika. Granične vrijednosti koncentracije Cl^- i kisika prikazane su slikom 42.



Slika 42: Granične vrijednosti koncentracije Cl^- i kisika koje izazivaju lom na austenitnim nehrđajućim čelicima [19]

Vrijeme do pojave oštećenja može varirati od nekoliko sati pa sve do nekoliko godina. Pukotine su najčešće vrlo razgranate, a ovisno o mehanizmu nastanka napetosne korozije

moгу biti transkristalne ili interkristalne. Osim koncentracije klorovih iona, prisutnosti kisika i temperature, na nastanak i propagaciju napetosne korozije utjecaj mođe imati i pH vrijednost, slika 43. Dijagram prikazuje da povišena pH vrijednost ima povoljan utjecaj na imunost materijala prema napetosnoj koroziji bez obzira na koncentraciju klorovih iona i povišenu temperaturu. Test je primijenjen na AISI 304 leguri sa konstantnom koncentracijom oksidirajućeg sredstva [3, 17, 18].



Slika 43: Utjecaj koncentracije Cl⁻, temperature i pH vrijednosti na koroziju AISI 304 čelika (C-SCC, P-Jamice, S-Obojenost, O-Bez efekta) [17]

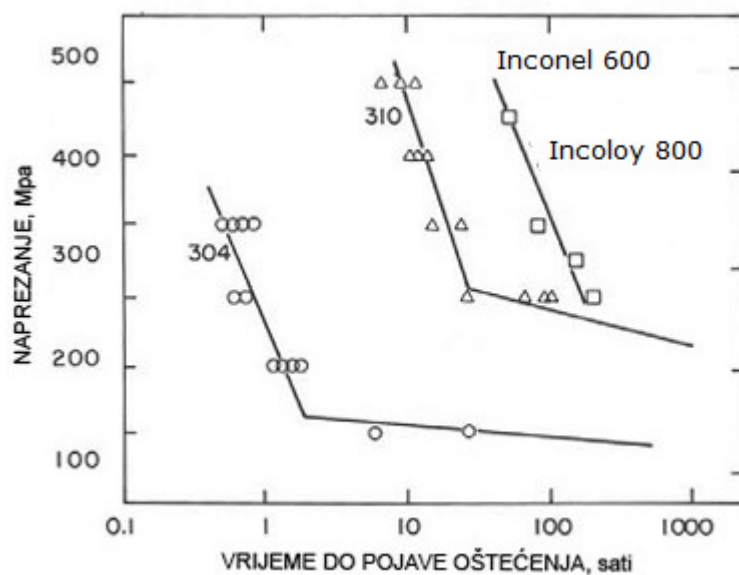
Osim karakteristika agresivnom medija, na kloridnu napetosnu koroziju austenitnih čelika važan utjecaj ima i kemijski sastav materijala, što prikazuje slika 44.

Iako su i silicij, bakar, cink i kadmij označeni kao elementi koji pozitivno utječu na postojanost materijala prema napetostnoj koroziji, o njihovom pozitivnom utjecaju za sada ima vrlo malo informacija. Ostali elementi koji su označeni kao promjenjivi mogu povećati i smanjiti postojanost prema napetostnoj koroziji što ponajprije ovisi o postotku u kojem se nalaze u leguri te o okruženju u kojem se materijal nalazi. Njihovo djelovanje prikazano je tablicom 7. Tako npr., molibden kao legirni element legure koja se nalazi u agresivnom okruženju magnezij klorida prvo pokazuje smanjenje, a potom povećanje otpornosti prema napetostnoj koroziji (sa minimumom na ~1,5%), dok u okruženju NaCl konstantno pokazuje povećanje otpornosti prema istoj [3].

Tablica 7: Utjecaj legirnih elemenata s "promjenjivim" učinkom na otpornost prema napetostnoj koroziji austenitnih čelika u kloridnom okruženju [3]

| Element | Povoljan utjecaj | Nepovoljan utjecaj |
|--|--------------------|--------------------|
| Bor | >0,1% | 0,1% |
| Aluminij | 0,1% | 0,04% |
| Kobalt | 0,001-0,02% | |
| Mangan | bez učinka od 0-2% | > 2% |
| Pokazuju minimalnu otpornost kod: | | |
| Ugljik | 0,06-1% | |
| Molibden | ~1,5% | |
| Krom | 12-25% | |

Slijedeći važan faktor kojeg treba uzeti u razmatranje ovog oblika korozije je naprezanje. Naprezanje je najlakše spriječiti već u fazi konstruiranja pravilnim izvođenjem detalja sprečavajući koncentraciju naprezanja, osobito u dijelovima konstrukcije koja bi u eksploataciji mogla biti u doticaju sa okolinom koja izaziva napetosnu koroziju. Nadalje, ukoliko je to moguće, važno je svesti zaostala naprezanja koja se javljaju nakon pojedinih tehnoloških procesa (najčešće zavarivanje ili plastična deformacija) na minimum. Zaostala (unutarnja) naprezanja uklanjaju se mehaničkom obradom (npr. sačmarenje – vlačna naprezanja pretvaramo u manje opasna tlačna) ili pak toplinskom obradom kod koje je važno odabrati pravilan temperaturni interval u kojem će se izvoditi zbog mogućnosti pojave senzibilizacije i nastanka interkristalne korozije. Primjer utjecaja naprezanja na SCC prikazuje slika 47 [3].



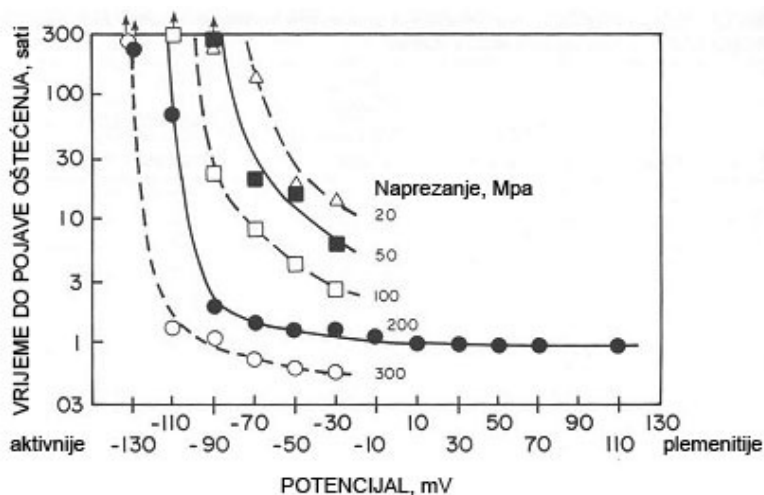
Slika 47: Utjecaj narinutog napreznja na vrijeme do pojave pogreške u materijalu u agresivnom okruženju magnezij-klorida pri 154° C [3]

Važno je za naglasiti da je i faktor intenziteta napreznja (K_{ISCC}) vrlo dobar alat kojim možemo spriječiti ovaj oblik korozije, ali i da postoje mnogi faktori čije točno djelovanje na napetosnu koroziju nije utvrđeno, ali je poznato da postoji (npr. završna obrada površine materijala).



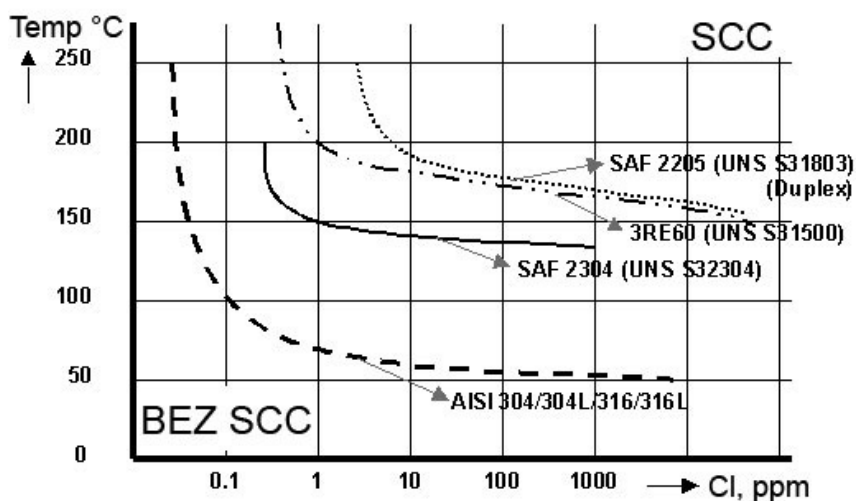
Slika 48: Primjer kloridne napetosne korozije AISI 304 čelika – transkristalan lom [5]

Vrlo važan utjecaj na napetosnu koroziju austenitnih čelika u kloridnim okruženjima ima i elektrodni potencijal. Povećanje elektrodnog potencijala u smjeru plemenitosti ubrzava lom dok ga u aktivnom smjeru usporava sve do uspostave katodnog zaštitnog potencijala. Ova je pojava prikazana slikom 49, a pokazuje vezu vrijednosti potencijala, narinutog napreznja i vremena do pojave loma za AISI 304 leguru u agresivnom okruženju 40% MgCl₂ otopine pri 144 °C [3].



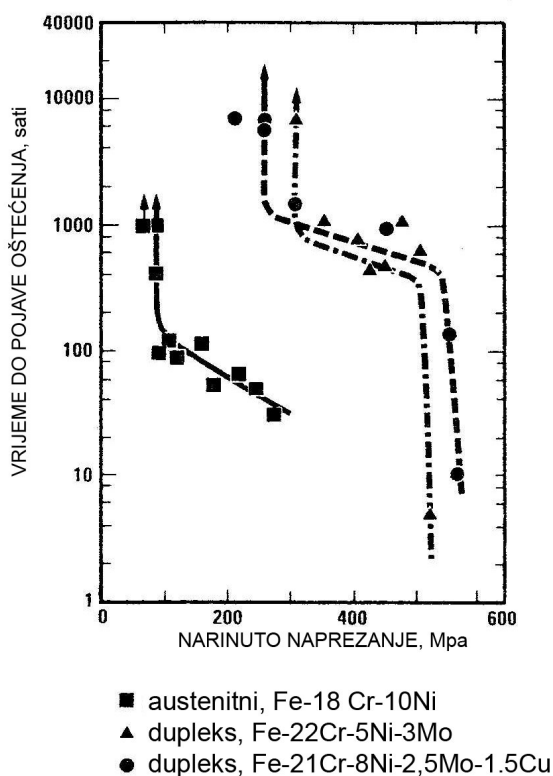
Slika 49: Povezanost vrijednosti potencijala, narinutog napreznja i vremena do pojave loma AISI 304 legure u agresivnom okruženju 40% MgCl₂ otopine pri 144 °C [3]

Feritni i duplex nehrđajući čelici pokazuju dobru postojanost prema kloridnoj napetosnoj koroziji što pokazuje usporedni dijagram na slici 50.



Slika 50: Otpornost skupine čelika prema kloridnoj napetosnoj koroziji [20]

Jedan od razloga to je senzibilizacija feritnih čelika tek iznad 925 °C. Dodatnim legiranjem sa molibdenom, niklom, kromom te titanom ili niobijem, dodatno se povećava otpornost prema napetosnoj koroziji te ovi materijali često postaju nadomjestak za mnogo skuplje austenitne nehrđajuće čelike. Prednost dupleks čelika u odnosu austenitne čelike za kloridno okruženje je znatno duže vrijeme do pojave loma kod istih narinutih napreznja, slika 51 [3].



Slika 51: Utjecaj narinutog napreznja na vrijeme do pojave pojave loma u 35% MgCl₂ pri 125° [3]

5.4. Napetosna korozija u lužnatim okruženjima

Napetosna korozija u lužnatim okruženjima (eng. Caustic Stress Corrosion Cracking) nehrđajućih čelika je napetosna korozija u okruženju medija visoke pH vrijednosti. Pojava i širenje pukotine izazvane ovim oblikom korozije najčešće je interkristalne prirode. Korozija nastaje u uvjetima visoke pH-vrijednosti, povišene temperature uz manja napreznja. Ovaj oblik napetosne korozije češće se javlja kod ugljičnih i niskolegiranih čelika. Otpornost nekog materijala prema ovom obliku korozije gotovo je proporcionalna sadržaju nikla u njegovom kemijskom sastavu. Agresivni medij najčešće je natrij hidroksid (NaOH) u koncentracijama

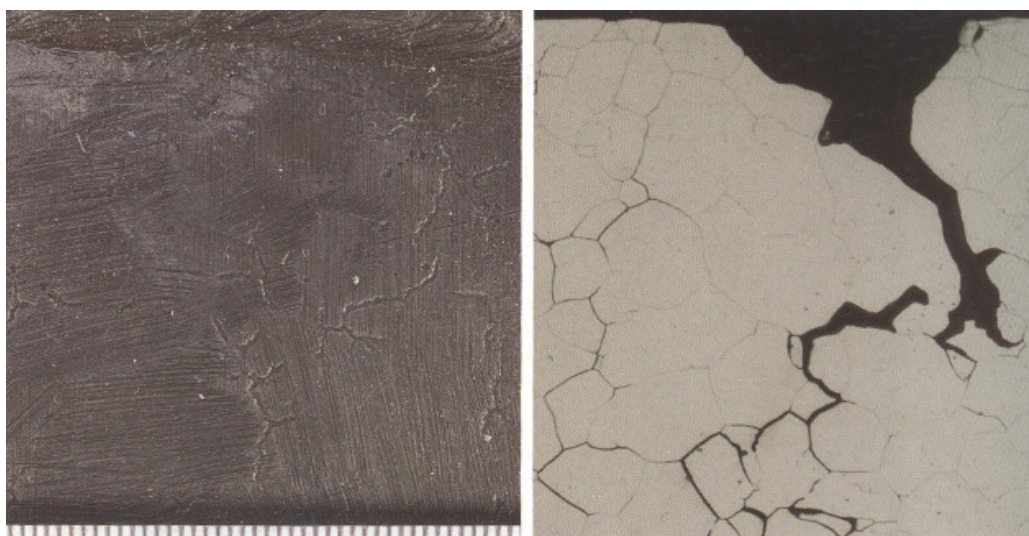
od 5 pa sve do 70% pri temperaturnom rasponu od 100 do 350 °C (najčešće 200-250 °C). Tablica 8 prikazuje mogućnost pojave pukotina na nehrđajućim čelicima u 10% NaOH otopini pri 332 °C [3].

Tablica 8: Mogućnost pojave pukotina nehrđajućih čelika u NaOH okruženju (10%) pri 332 °C [3]

| MATERIJAL | STANJE MATERIJALA | POJAVE |
|--|---|--------------------------------------|
| 304 (austenitni) | žaren 10h/649°C | NC NC |
| 405 (feritni) | žaren 1h/1010°C/FC | NC, GC NC, GC |
| Fe-18Cr-2Mo-0,5Ti (feritni) | žaren 1h/1010°C/FC 3h/475°C 20h/475°C | NC, IGA C C C |
| 3RE60 (duplex) | žaren 10h/649°C 100h/475°C 300h/475°C | NC, GC, IGA NC, GC, IGA C C |
| 410 (martenzitni) | žaren temperiran 649 C (28HRC) temperiran 565 C (41HRC) temperiran 482 C (50HRC) | NC, GC NC, GC NC, GC C |
| FC-hlađen u peći, NC-bez pukotina u 4800h, C-pukotina unutar 4800h, GC-jaka opća korozija, IGA-interkristalna napetosna korozija | | |

5.5. Ostali važniji pojavni oblici napetosne korozije nehrđajućih čelika

Od ostalih pojavnih oblika napetosne korozije nehrđajućih čelika valja spomenuti i politionsku napetosnu koroziju (slika 52) i vodikovu krhkost.



Slika 52: Politionska napetosna korozija AISI 316 čelika – interkristalan lom [5]

Politijska napetosna korozija (eng. Polythionic Stress Corrosion Craking) nastaje u agresivnoj okolini H_2SxO_6 (gdje je $x=3, 4$ ili 5). Najčešće se javlja u naftnoj industriji, a priroda raspucavanja je interkristalna. Dominantan utjecaj na razvoj politijske napetosne korozije ima toplinska obrada čelika.

Vodikova krhkost je pojava apsorpiranja atomarnog vodika u metal. Posljedica ovakve pojave je vodikom pobuđeno raspucavanje (eng. hydrogen induced cracking – HIC). Iako se fenomenološki ne razlikuje od napetosne korozije, ova pojava nema pravi karakter korozije. HIC se također javlja kroz četiri faze (inicijacija, propagacija, raspucavanje i lom) uz prisutnost zaostalih naprezanja ili naprezanja koje izaziva sam atom vodika koji je ulaskom u kristalnu rešetku metala izazvao deformacije. HIC je pojava svojstvena za feritne i duplex čelike (kao i za PH čelike) iz razloga što su oni vrlo dobri apsorbeni vodika. Apsorpcijom vodika ovi materijali postaju vrlo krhki, a vlačna naprezanja u njima izazivaju lom. Vodikom pobuđeno raspucavanje je to jače što je veća koncentracija spojeva i elemenata koji sprečavaju nastajanje molekularnog (plinovitog) vodika (H_2S , As, Sb itd) [3]. Napetosnu koroziju i HIC je vrlo teško razlikovati, a u praksi vrlo često dolazi do njihovog uzajamnog djelovanja. HIC možemo spriječiti:

- primjenom austenitnih čelika
- desorpcijom vodika (dugotrajno grijanje pri $150-250\text{ }^\circ\text{C}$)
- uklanjanjem spojeva i elemenata koji sprečavaju spajanje $2H$ u H_2 .

5.6. Sprečavanje napetosne korozije nehrđajućih čelika

Napetosna korozija nastaje istovremenim djelovanjem triju faktora (osjetljivi materijal, agresivno okruženje, naprezanje) pa postoji više pristupa koje možemo upotrijebiti za njezino sprečavanje.

U idealnim uvjetima sprečavanje napetosne korozije počinje već u fazi projektiranja. Pravilnim odabirom materijala, kontrolom okruženja i naprezanja možemo izbjeći napetosnu koroziju. No to nije uvijek moguće. Postoje konstrukcije gdje rizik od pojave napetosne korozije mora biti minimalan (npr. nuklearni reaktor) ili konstrukcije gdje je nemoguće izbjeći ovaj oblik korozije (cjevovodi za transport agresivnih medija). U ovakvim slučajevima ne govorimo o prevenciji napetosne korozije već o upravljanju napetosnom korozijom (kontrola procesa u svrhu izbjegavanja većih šteta).

Ukoliko je to moguće, napetosnu koroziju je najlakše izbjeći pravilnim konstrukcijskim rješenjima te odabirom materijala koji u kombinaciji sa agresivnim okruženjem nije podložan ovom obliku korozije. To nije uvijek moguće jer postoje agresivna okruženja koja u kombinaciji sa gotovo svim materijalima izazivaju napetosnu koroziju, a ponekad izbor materijala diktira i njegova cijena.

Sljedeća mogućnost je uklanjanje naprezanja. Najčešće se radi o uklanjanju zaostalih naprezanja koja su posljedica tehnoloških postupaka (zavarivanje, deformacija, toplinska obrada...). Nažalost, kod austenitnih čelika u kloridnom razina naprezanja koja izaziva SCC je vrlo mala te je ova metoda rijetko uspješna. Osim toga, ovakva metoda je nemoguća za velike konstrukcije. Osim toplinske obrade, moguće je primijeniti i mehaničke obrade koje smanjuju zaostala naprezanja (sačmarenje).

Najizravniji način kontrole napetosne korozije jest kontrola agresivnog okruženja. To je i metoda koja je vrlo rijetko moguća jer često same konstrukcije služe za transport agresivnih medija ili se nalaze u agresivnom okruženju kojega ne možemo izbjeći. Ukoliko je moguće, valja smanjiti korozivnost medija (npr. destilacija vode) te smanjiti temperaturu medija. Moguća je i primjena inhibitora kao i katodne zaštite [3, 8].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Uvod

Eksperimentalni dio diplomskog rada sastoji se od dva dijela.

U prvom dijelu izvršena je analiza uzoraka (stradalih uslijed napetosne i jamičaste korozije) dostupnih u Laboratoriju za zaštitu materijala. U sklopu analize utvrđeno je:

- kemijski sastav materijala
- pojavni oblik korozije
- uzrok korozije
- karakter korozijskog procesa
- uvjeti eksploatacije
- vrijeme do pojave oštećenja.

Karakterizacija korozijskih procesa provedena je pomoću stereomikroskopskih ispitivanja, ispitivanja na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM), mikrostrukturnih ispitivanja te digitalnom radiografijom. Pritom, pojedini ispitni uzorci prije provođenja ispitivanja očišćeni su od prisutnih korozijskih produkata kemijskim putem.

U drugom dijelu eksperimentalnog rada provedeno je ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju različitih vrsta korozijski postojanih legura i to nehrđajućih čelika austenitne, martenzitne i dupleks strukture te legura na bazi nikla. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu prema normama ASTM G58-85 i ASTM G36-94 u ključajućoj 45% otopini $MgCl_2 \times 6H_2O$ u trajanju od 20 sati. Nakon ispitivanja uzorci su vizualno pregledani te su na njima provedena stereomikroskopska ispitivanja.

6.2. Ispitivanja uzoraka oštećenih napetosnom korozijom

6.2.1. Uvod

Cjelovita analiza napetosne korozije izvršena je na slijedećim uzorcima:

1. Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare
2. Kotao za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja
3. Zaštitna cijev grijača (serija I)
4. Zaštitna cijev grijača (serija II).

Snimke stereomikroskopom napravljene su u Laboratoriju za zaštitu materijala na stereomikroskopu proizvođača Leica - model MZ6, slika 53. Snimke na SEM-u (scanning electron microscope – slika 54) te priprema i snimanje uzoraka optičkim mikroskopom (slika 55) obavljena je u laboratorijima Zavoda za materijale, a digitalna radiografija u Laboratoriju za nerazorna ispitivanja, slika 56.



Slika 53: Stereomikroskop Leica MZ 6



Slika 54: Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator Oxford Instruments



Slika 55: Optički mikroskop Olympus GX51



Slika 56: Rendgen uređaj BALTEAU GM300D

6.2.2. Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare – Primjer 1

Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare na kojem je izvršena analiza napetosne korozije prikazan je slikom 57. U kotlu je zagrijavana voda na temperaturu od ~ 80 °C, a pojava propuštanja utvrđena je nakon 1 godine eksploatacije.



Slika 57: Kotao za dogrijavanje vode u pogonu pekare (snimljeno u Laboratoriju za zaštitu materijala)

Kotao je izrađen tehnološkim postupcima hladne deformacije (izrada podnica i plašta) te TIG postupkom zavarivanja kojim su spojene podnice, plašt i ostali priključni elementi. Kotao, kao ni zavareni spojevi, nisu bili podvrgnuti nikakvim kemijskim ili mehaničkim završnim obradama. Debljina materijala kojim je izrađen kotao je 2 mm. Analiza kemijskog sastava materijala provedena je u Laboratoriju za analizu materijala, Zavoda za materijale, na uređaju Leco GDS 850A spektrometru. Rezultati analize prikazani su tablicom 8, a utvrđeno je da je materijal izrade AISI 304 (EN 1.4301).

Tablica 9: Rezultati kemijske analize materijala kotla za predgrijavanje vode u pekari [1]

| %, maseni | | | | | | | | |
|---|------|------|-------|--------|-------|------|------|------|
| Vrijednosti dobivene analizom | | | | | | | | |
| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu |
| 0,06 | 0,39 | 1,05 | 0,033 | 0,0045 | 17,7 | 8,10 | 0,13 | 0,31 |
| Vrijednosti koje odgovaraju za AISI 304 | | | | | | | | |
| 0,07 | 1 | 2 | 0,045 | 0,015 | 17-19 | 8-10 | - | - |

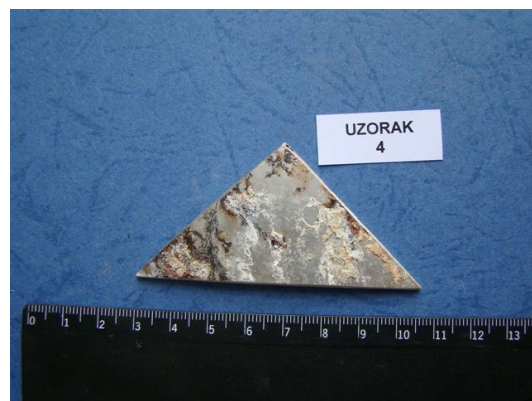
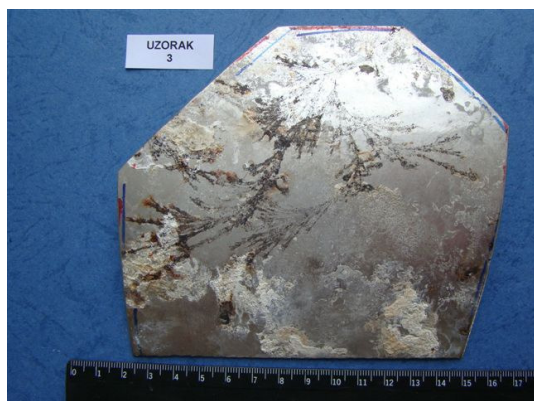
U svrhu daljnje analize napetosne korozije koja je zahvatila kotao, izvršeno je rezanje uzoraka iz konstrukcije. Postupak je prikazan slikama 58 i 59, a izvršen je rezanjem brusnim pločama te postupkom plazma rezanja. Odabrani i izrezani uzorci predviđeni za daljnju analizu dani su na slici 60.



Slika 58: Postupak rezanja uzoraka

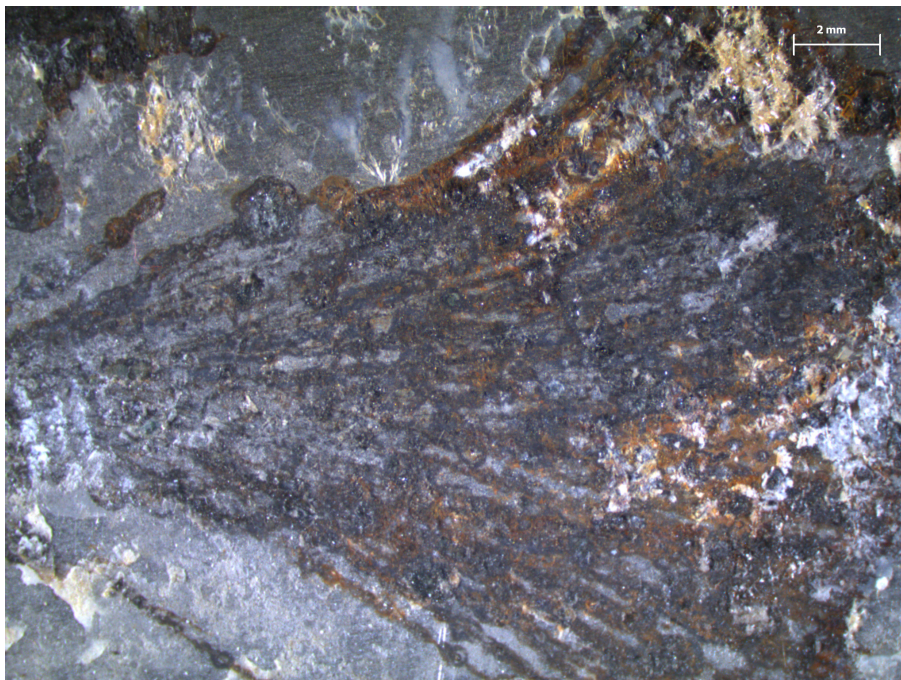


Slika 59: Postupak rezanja uzoraka

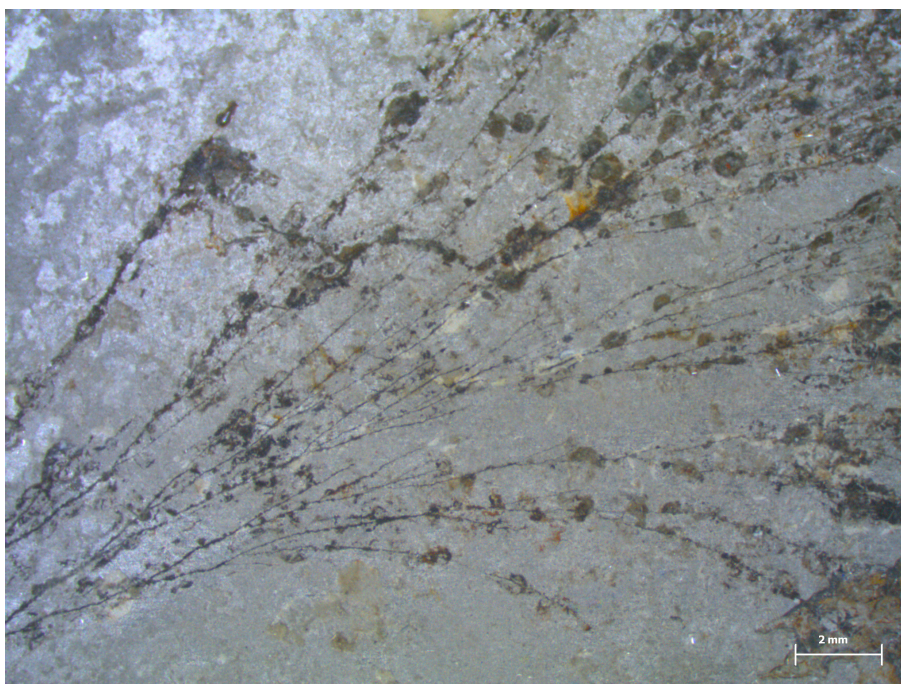


Slika 60: Pripremljeni uzorci za daljnju analizu – kotao za dogrijavanje vode (pekara)

Na tako pripremljenim ispitnim uzorcima provedena su stereomikroskopska ispitivanja te su utvrđene brojne vrlo razgranate pukotine po cijeloj površini uzoraka prekrivene s korozivskim produktima. Slikom 61 i 62 prikazani su karakteristični detalji snimljeni na uzorcima 1 i 3.

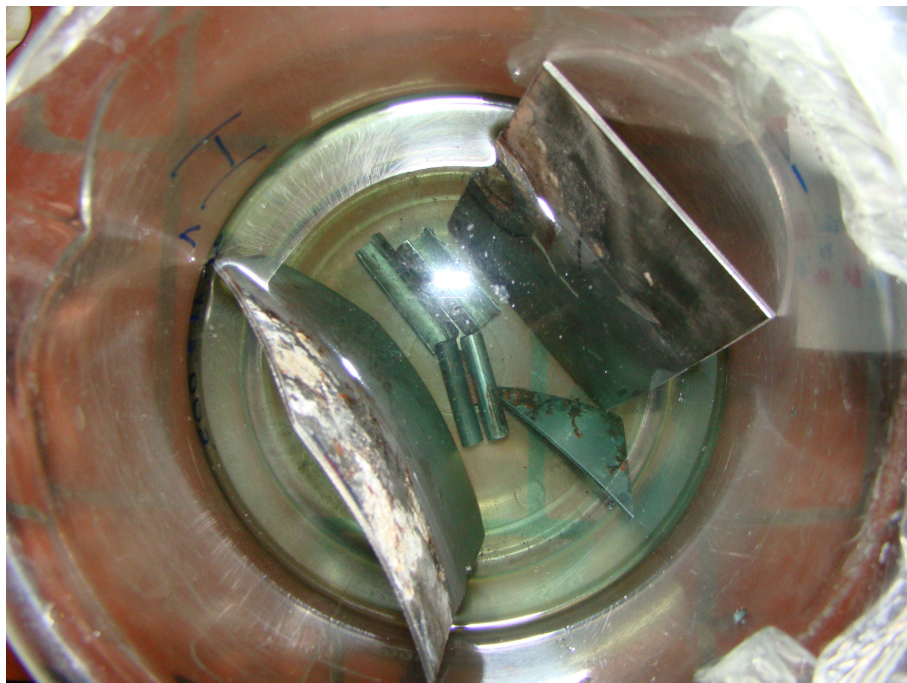


Slika 61: Izgled površine uzorka prije čišćenja - razgranate pukotine izazvane napetosnom korozijom – Uzorak 1, AISI 304, stereomikroskop Leica MZ6



Slika 62: Izgled površine uzorka prije čišćenja - razgranate pukotine izazvane napetosnom korozijom – Uzorak 3, AISI 304, stereomikroskop Leica MZ6

Radi lakše daljnje analize uzorci 1 i 4 podvrgnuti su postupku uklanjanja korozijskih produkata s površine kemijskim putem. Kemijsko čišćenje izvršeno je u otopini sastava 30 % HNO_3 i 1,25 % HF, slika 63.

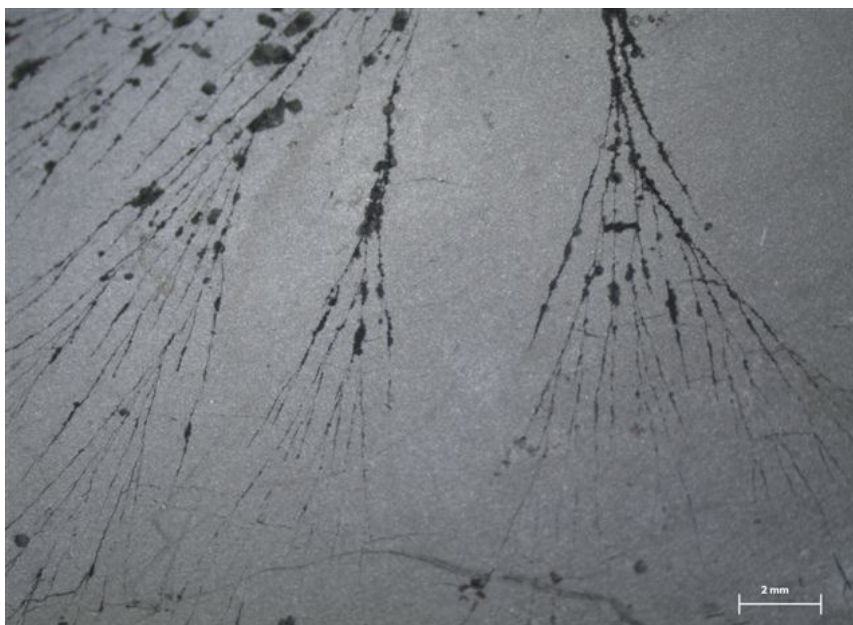


Slika 63: Kemijsko čišćenje uzoraka (uklanjanje korozijskih produkata) u otopini 30 % HNO_3 i 1,25 % HF



Slika 64: Izgled površine uzorka poslije čišćenja (uklanjanja produkata korozije) – Uzorak 3

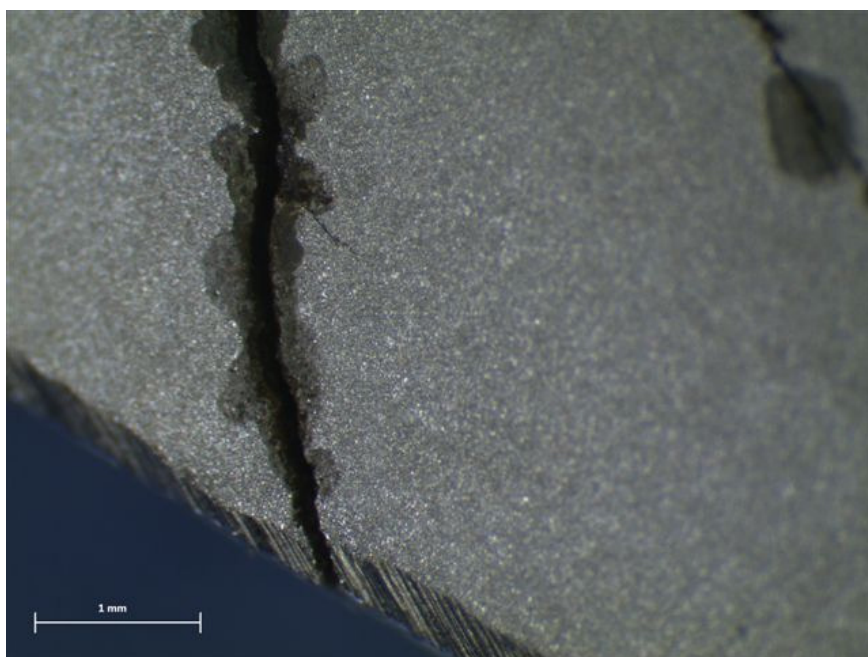
Stereomikroskopska ispitivanja uzoraka nakon uklanjanja korozivskih produkata pokazala su stvarnu gustoću pukotina i njihovu razgranatost. Ovim ispitivanjima utvrđeno je da je propagacija pukotina bila je završnoj fazi, što je vidljivo na snimkama poprečnog presjeka gdje je prikazano njihovo prodiranje duž cijelog poprečnog presjeka materijala. Također, morfološka obilježja pukotina, njihova usmjerenost i razgranavanje upućuju da se radi o transkristalnom mehanizmu SCC-a, što je i potvrđeno kasnije provedenim mikrostrukturnim i SEM ispitivanjima. Razgranatost pukotina i njihov stadij propagacije pokazuju slike od 65 do 67.



Slika 65: Razgranatost pukotina izazvanih napetosnom korozijom – Uzorak 3 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

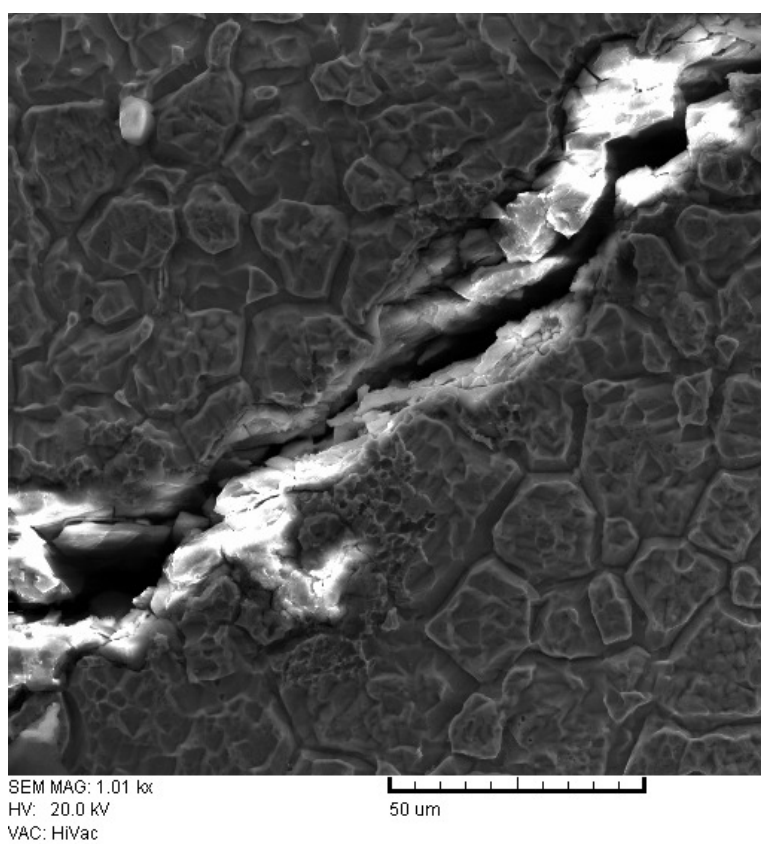
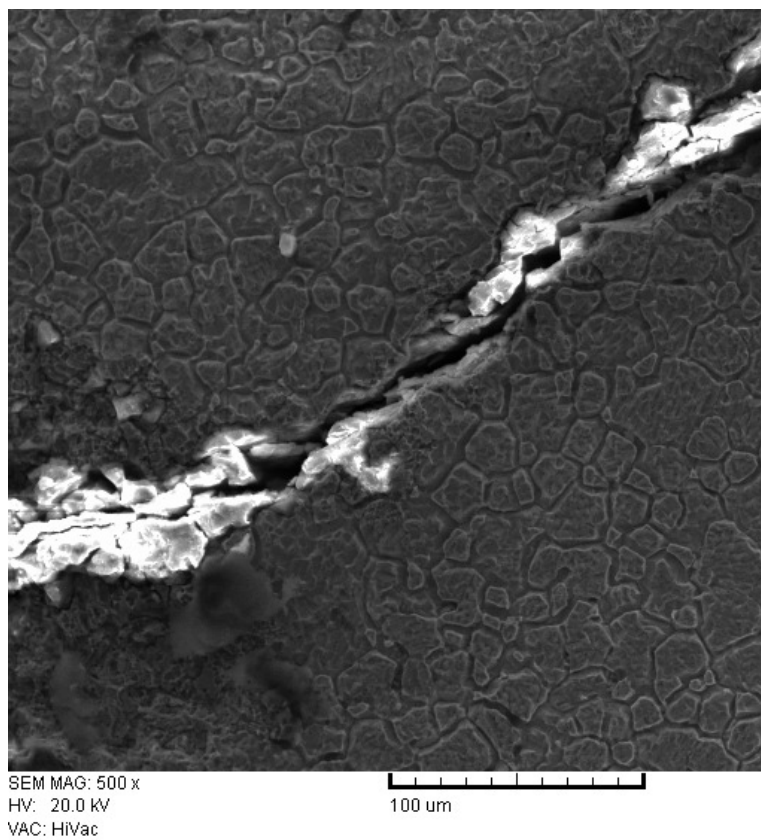


Slika 66: Razgranatost pukotina izazvanih napetosnom korozijom – Uzorak 4 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

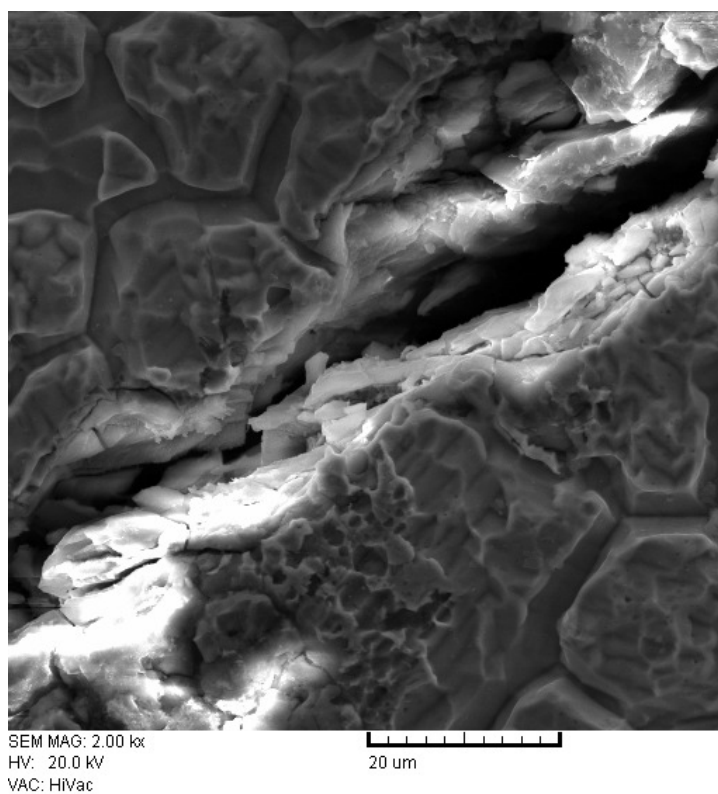


Slika 67: Propagacija pukotine u poprečnom presjeku materijala – Uzorak 4 (materijal AISI 304, snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

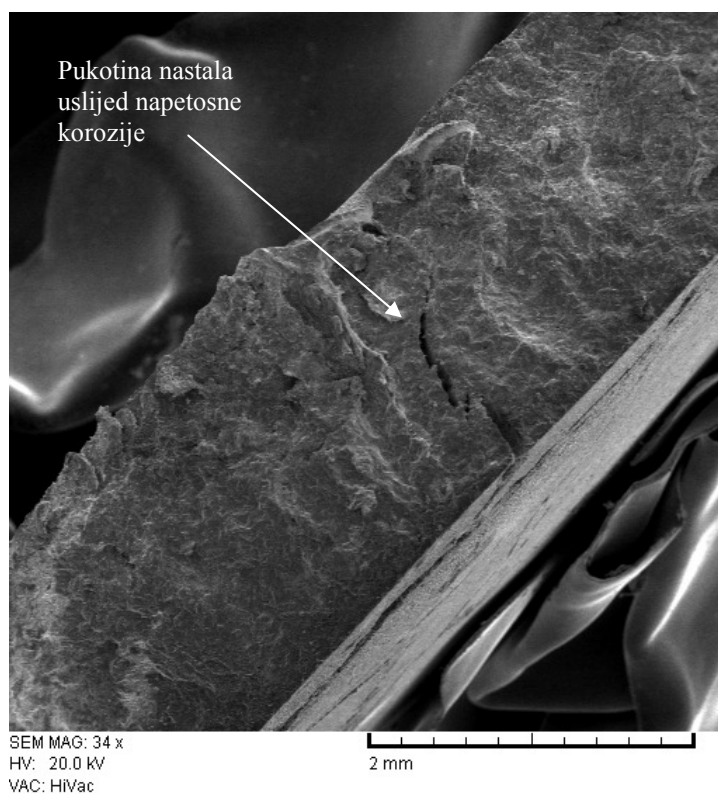
Osim stereomikroskopskih ispitivanja u okviru ove analize napetosne korozije provedeno je i SEM ispitivanje i to na uzorku 4. SEM ispitivanja potvrđuju transkristalnu prirodu loma što je i prikazano slikama 68 do 71.



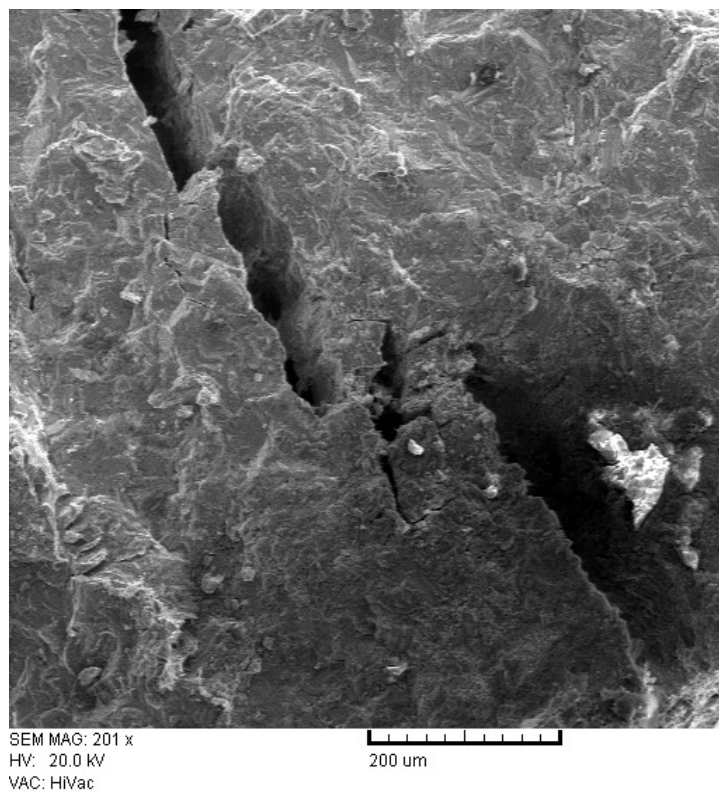
Slika 68: SEM snimak transkristalne pukotine na površini materijala – Uzorak 4 uz različita povećanja (materijal AISI 304)



Slika 69: Transkristalna pukotina snimljena SEM-om na površini materijala – Uzorak 4 (materijal AISI 304)

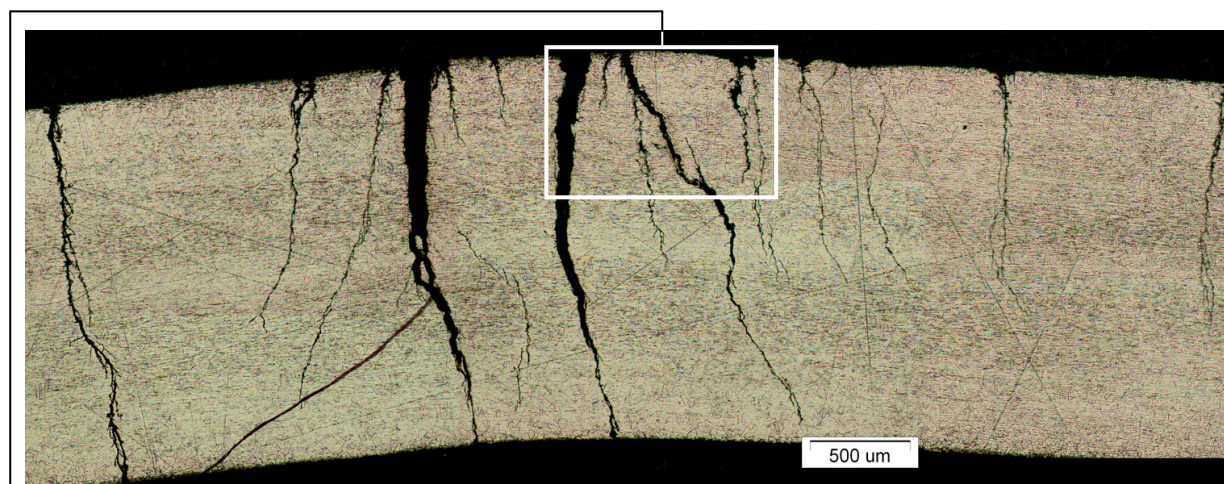


Slika 70: Prikaz površine poprečnog presjeka materijala uslijed loma snimljena SEM-om – Uzorak 4 (materijal AISI 304)

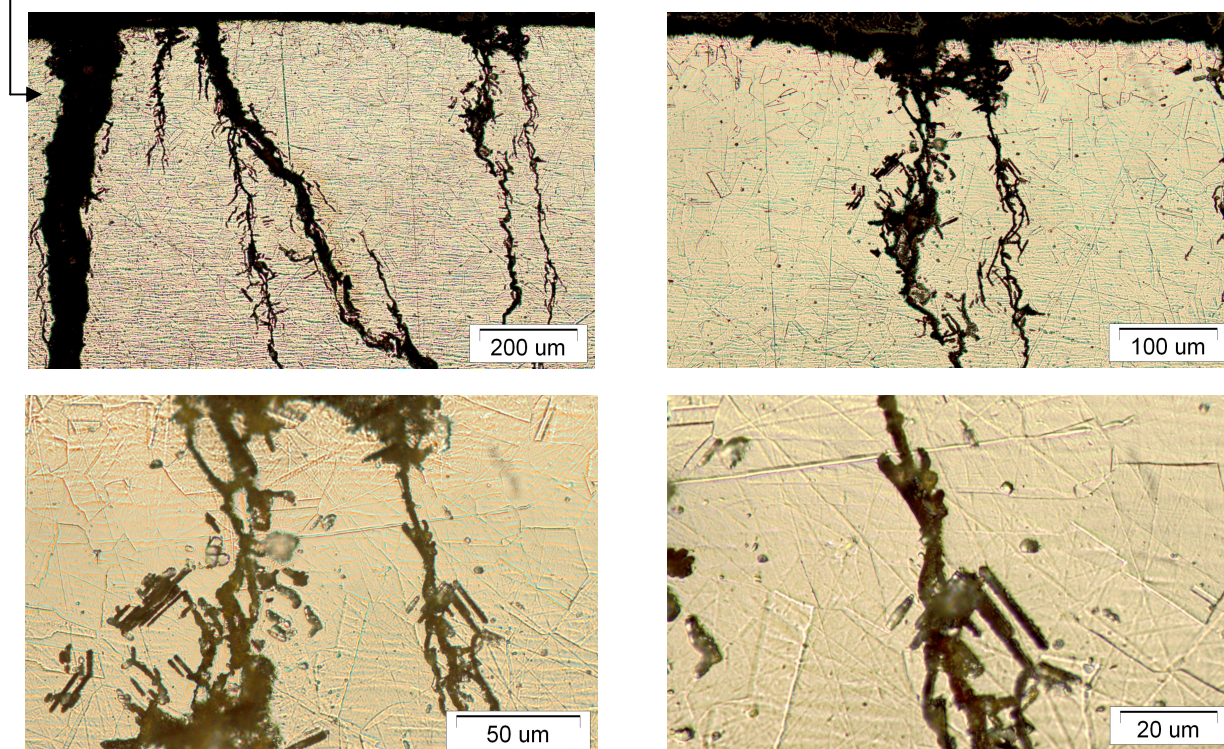


Slika 71: Površina poprečnog presjeka materijala uslijed loma snimljena SEM-om – prikaz detalja pukotine - Uzorak 4 (materijal AISI 304)

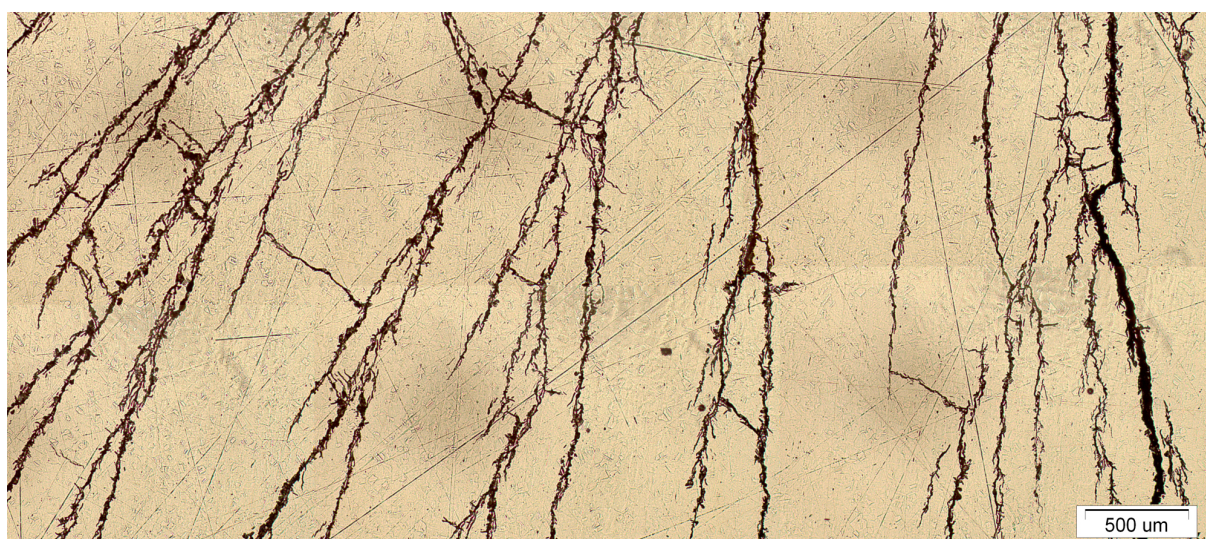
U sklopu analize oštećenja također je izvršena priprema i snimanje uzoraka na optičkom mikroskopu. Slike od 72 do 75 prikazuju rezultate ovog ispitivanja gdje je moguće vidjeti austenitnu mikrostrukturu materijala kao i razgranate transkristalne pukotine na površini te u samom presjeku materijala.



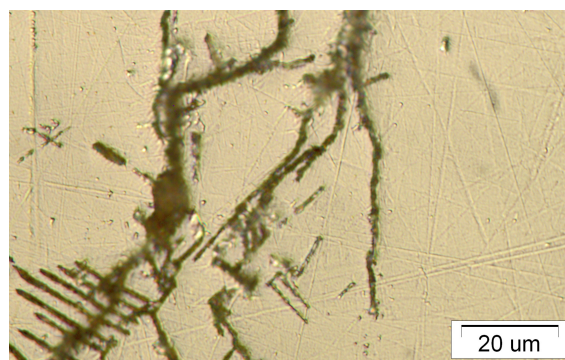
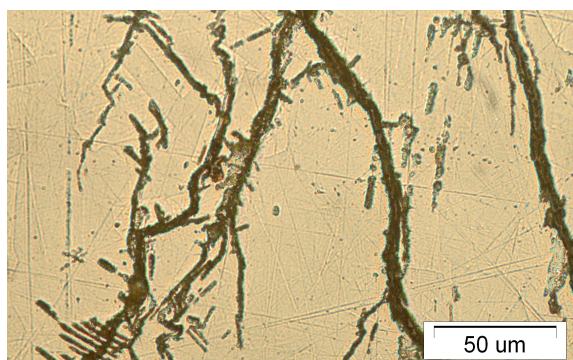
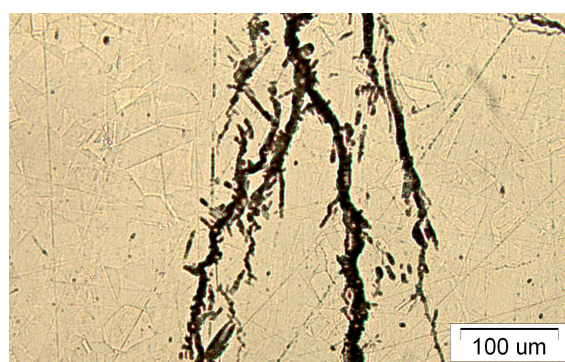
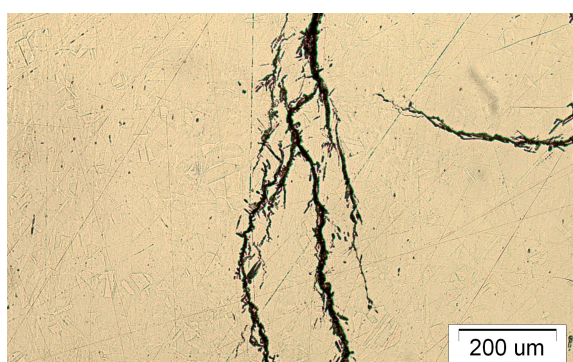
Slika 72: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku materijala snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)



Slika 73: Transkristalne pukotine u poprečnom presjeku materijala uz različita uvećanja snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)



Slika 74: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u na površini materijala snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)



Slika 75: Transkristalne pukotine na površini materijala uz različita uvećanja snimljene optičkim mikroskopom Olympus GX51 (materijal AISI 304; Uzorak 4)

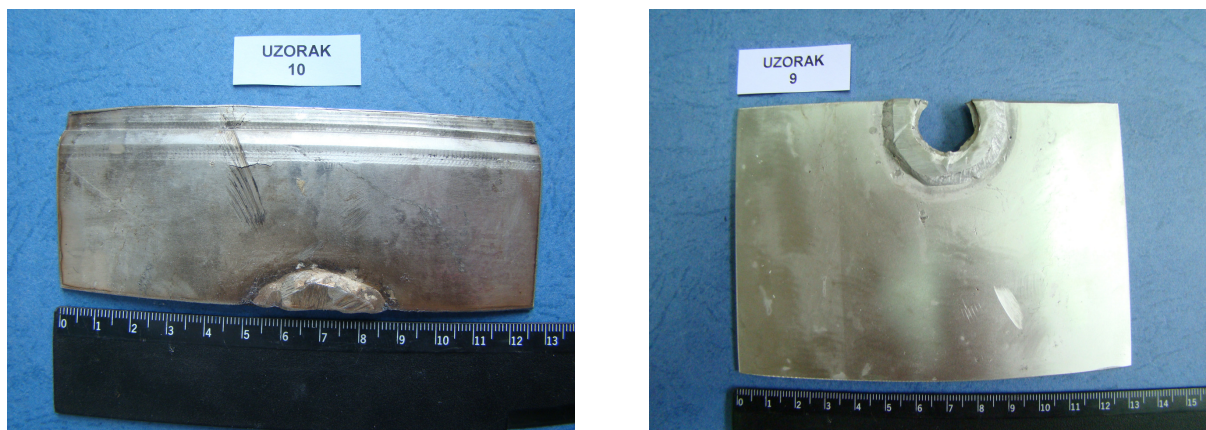
6.2.3. Kotao za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja – Primjer 2

Plast kotla izrađen je od austenitnog nehrđajućeg čelika, a nakon samo nekoliko mjeseci došlo je do propuštanja spremnika, slika 76. U kotlu se dogrijava voda na temperaturu višu od 60 °C.



Slika 76: Kotao za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja (materijal izrade - AISI 304)

Ispitivanja pojave napetosne korozije kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja provedena su na dva uzorka (uzorak 9 i 10), slika 77.



Slika 77: Ispitni uzorci kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja nakon rezanja (lijevo, neočišćena površina) i nakon kemijskog čišćenja (desno)

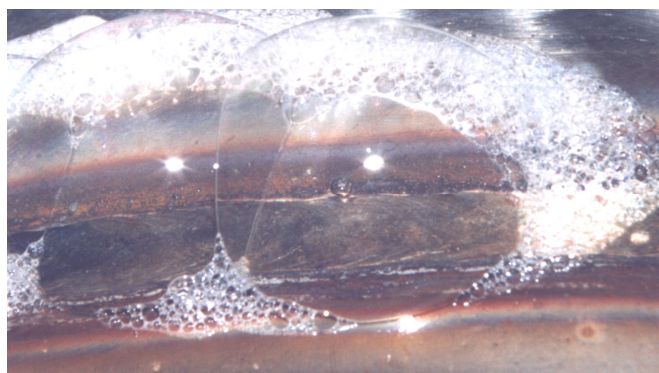
Baš kao i u prethodnom primjeru uzorci su pripremljeni rezanjem plazma postupkom te čišćeni u otopini sastava 30 % HNO₃ i 1,25 % HF. Analiza kemijskog sastava materijala provedena je u Laboratoriju za analizu materijala FSB-a i prikazana je tablicom 9.

Tablica 10: Rezultati kemijske analize materijala kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja [1]

| %, maseni | | | | | | | | |
|---|------|------|-------|--------|-------|------|------|------|
| Vrijednosti dobivene analizom | | | | | | | | |
| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu |
| 0,04 | 0,26 | 1,42 | 0,033 | 0,0019 | 17,9 | 8,53 | 0,32 | 0,37 |
| Vrijednosti koje odgovaraju za AISI 304 | | | | | | | | |
| 0,07 | 1 | 2 | 0,045 | 0,015 | 17-19 | 8-10 | - | - |

Utvrđeno je da je kotao izrađen iz legure AISI 304 (EN 1.4301), a tehnologija izrade kotla gotovo je identična prethodnom primjeru: hladno oblikovanje elemenata kotla i primjena TIG postupak zavarivanja. Zavareni spojevi nisu naknadno bili očišćeni kemijskim ili mehaničkim postupcima. Slika 78 prikazuje propuštanje kotla u zoni zavarenog spoja (snimka je izrađena u sklopu prve analize korozijskog oštećenja kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja u Laboratoriju za zaštitu materijala).

Ispitivanje uzoraka provedeno je na stereomikroskopu i digitalnom radiografijom. Stereomikroskopski snimci otkrivaju pukotine u području zavarenih spojeva i osnovnog materijala i to u kasnoj fazi propagacije što dokazuju snimke poprečnog presjeka materijala, slike 79 do 82.



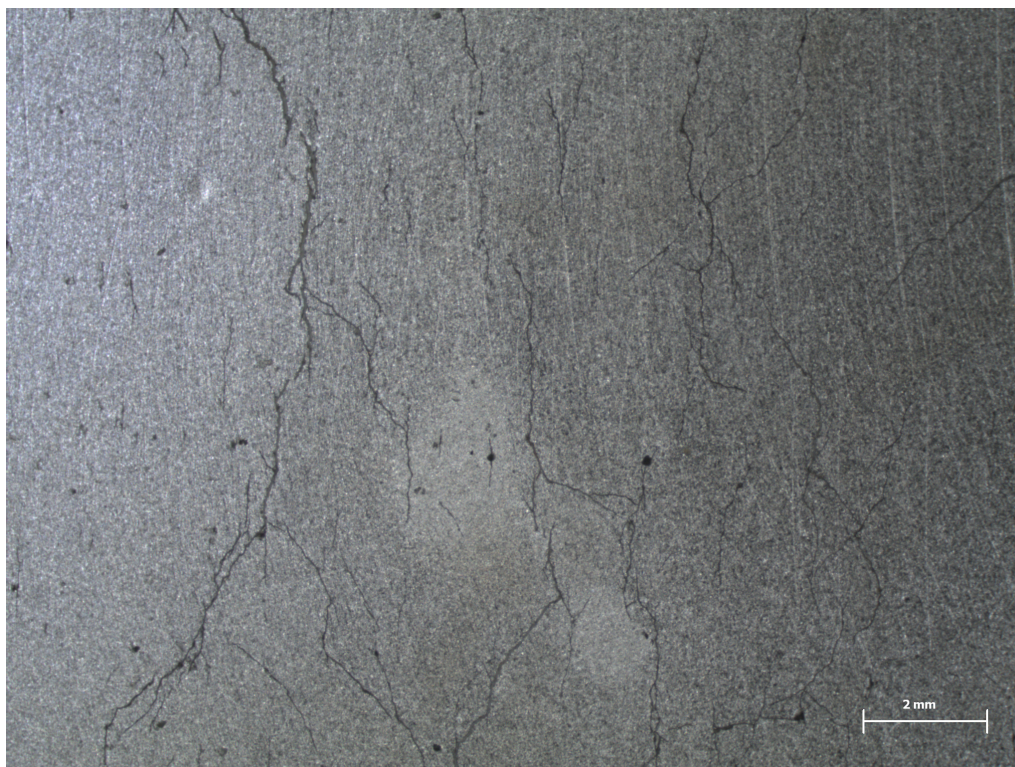
Slika 78: Detalj korozijskog oštećenja – propuštanja kotla za dogrijavanje vode u sustavu solarnog grijanja u zoni zavarenog spoja (materijal AISI 304)



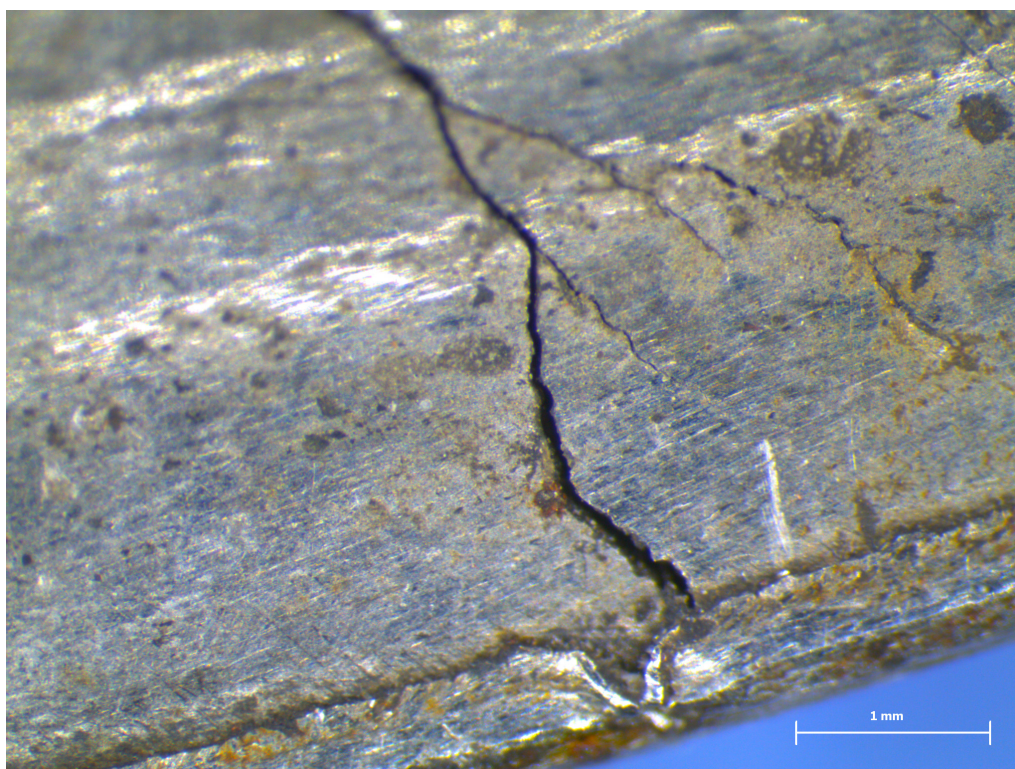
Slika 79: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini i u zoni zavarenog spoja; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)



Slika 80: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini i u poprečnom presjeku materijala; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

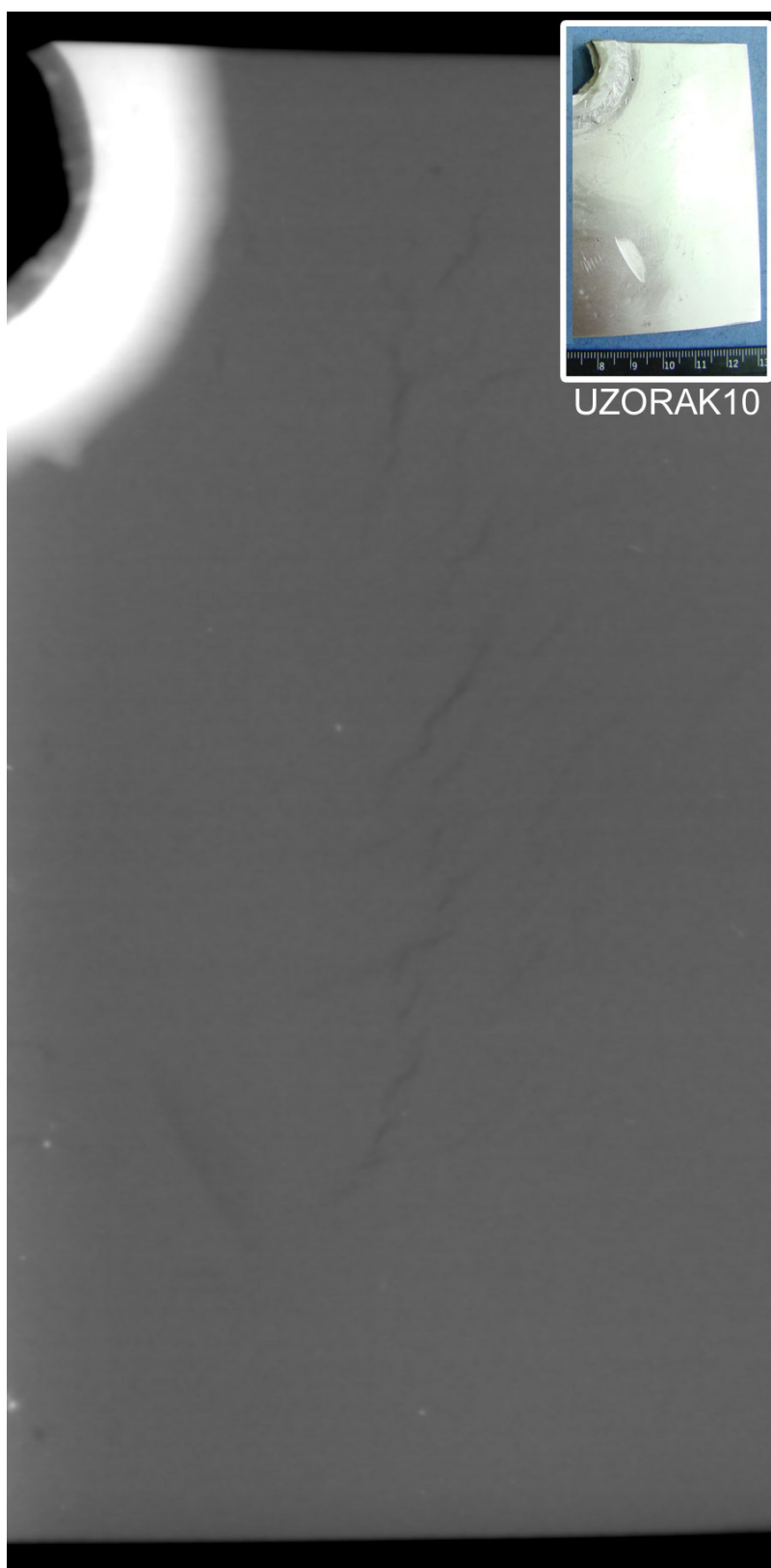


Slika 81: Pukotine izazvane napetosnom korozijom na površini materijala; materijal AISI 304 – Uzorak 9 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)



Slika 82: Pukotine izazvane napetosnom korozijom; materijal AISI 304 – Uzorak 10 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

U sklopu proučavanja i analize napetosne korozije ove konstrukcije izvršena je i digitalna radiografija čije rezultate pokazuje slika 83.



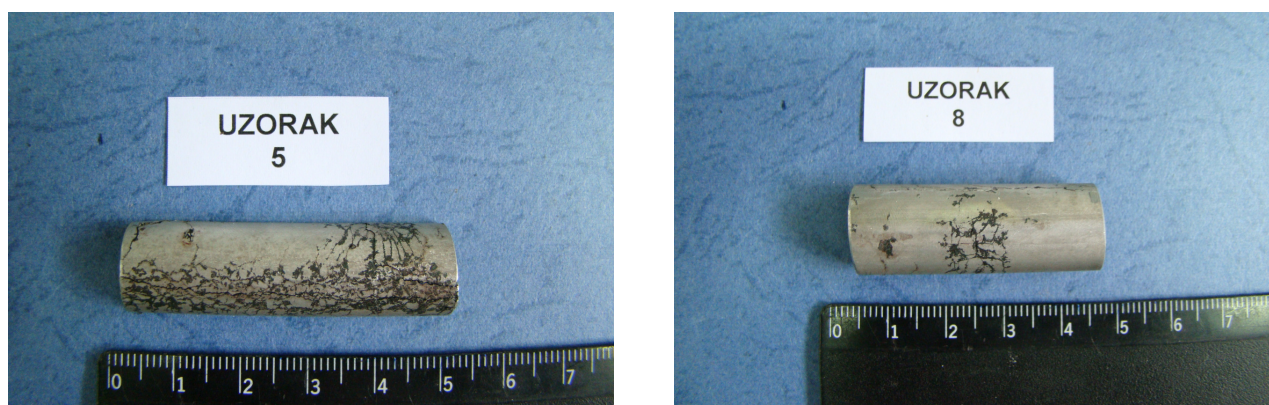
Slika 83: Digitalni radiografski snimak uzorka 10 - uz pukotine uz zavareni spoj vidljive su brojne pukotine u osnovnom materijalu; materijal AISI 304

6.2.4. Zaštitna cijevi grijača električnog bojlera (Serija I) – Primjer 3

U svega nekoliko tjedana eksploatacije oštećene su zaštitne cijevi grijača električnih bojlera koji su korišteni za zagrijavanje vode u domaćinstvu, a bili su izrađeni od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316 Ti. Slika 84 prikazuje zaštitnu cijev grijača (Serije I), iz koje su za daljnju analizu izrezani ispitni uzorci, slika 85.



Slika 84: Zaštitna cijev grijača (Serija I) uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti

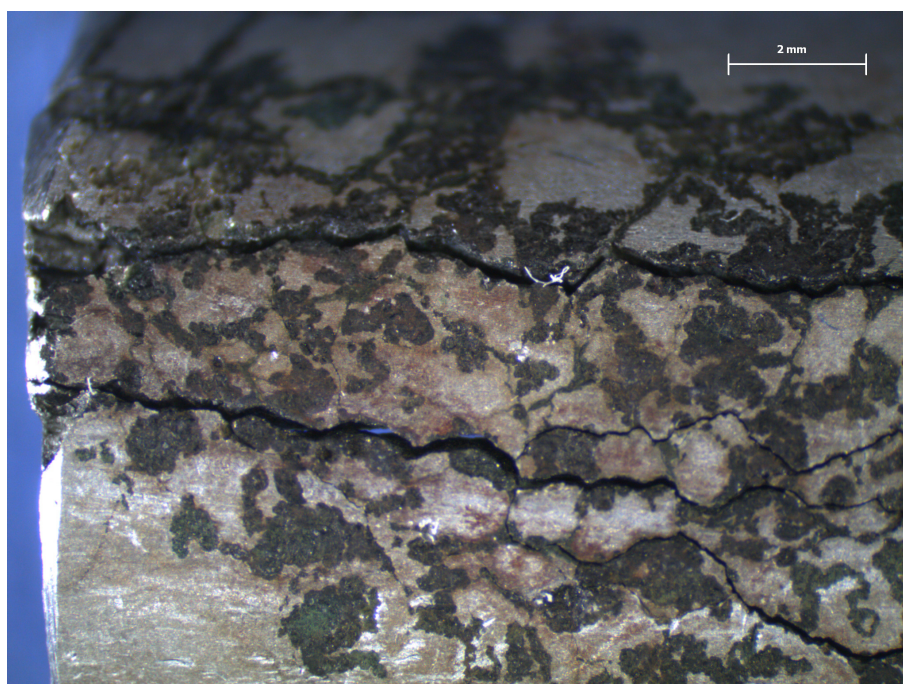


Slika 85: Izrezani uzorci predviđeni za daljnju analizu - zaštitna cijev grijača (Serija I) ; materijal AISI 316Ti

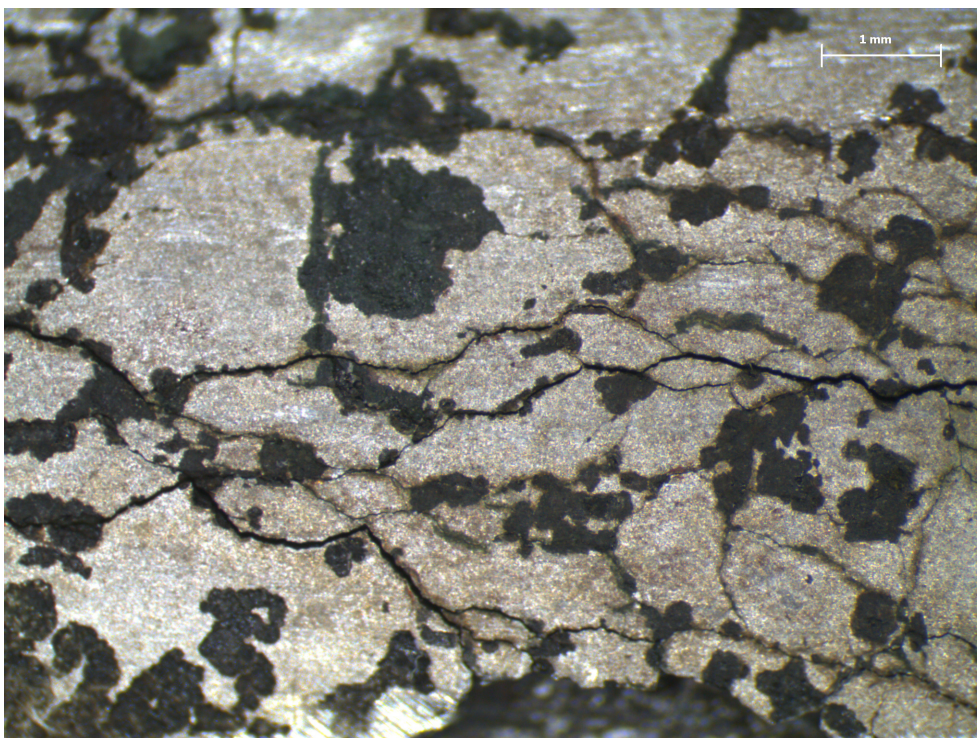
Stereomikroskopskim ispitivanjima uzoraka prije i nakon provedenog kemijskog čišćenja utvrđeno je postojanje brojnih pukotina po cijeloj površini zaštitnih cijevi, slike 86 do 88. Također, provedena stereomikroskopska ispitivanja otkrivaju da se radi o uznapredovanom stadiju napetosne korozije (slika 89).



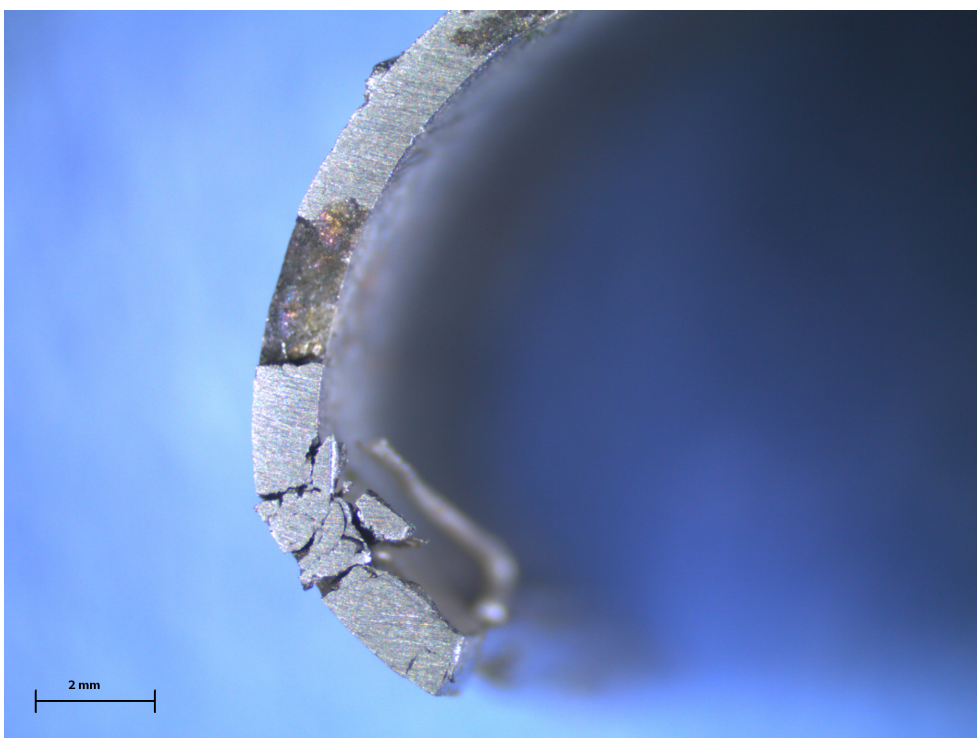
Slika 86: Snimka pukotina prije uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)



Slika 87: Snimka pukotina nakon uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

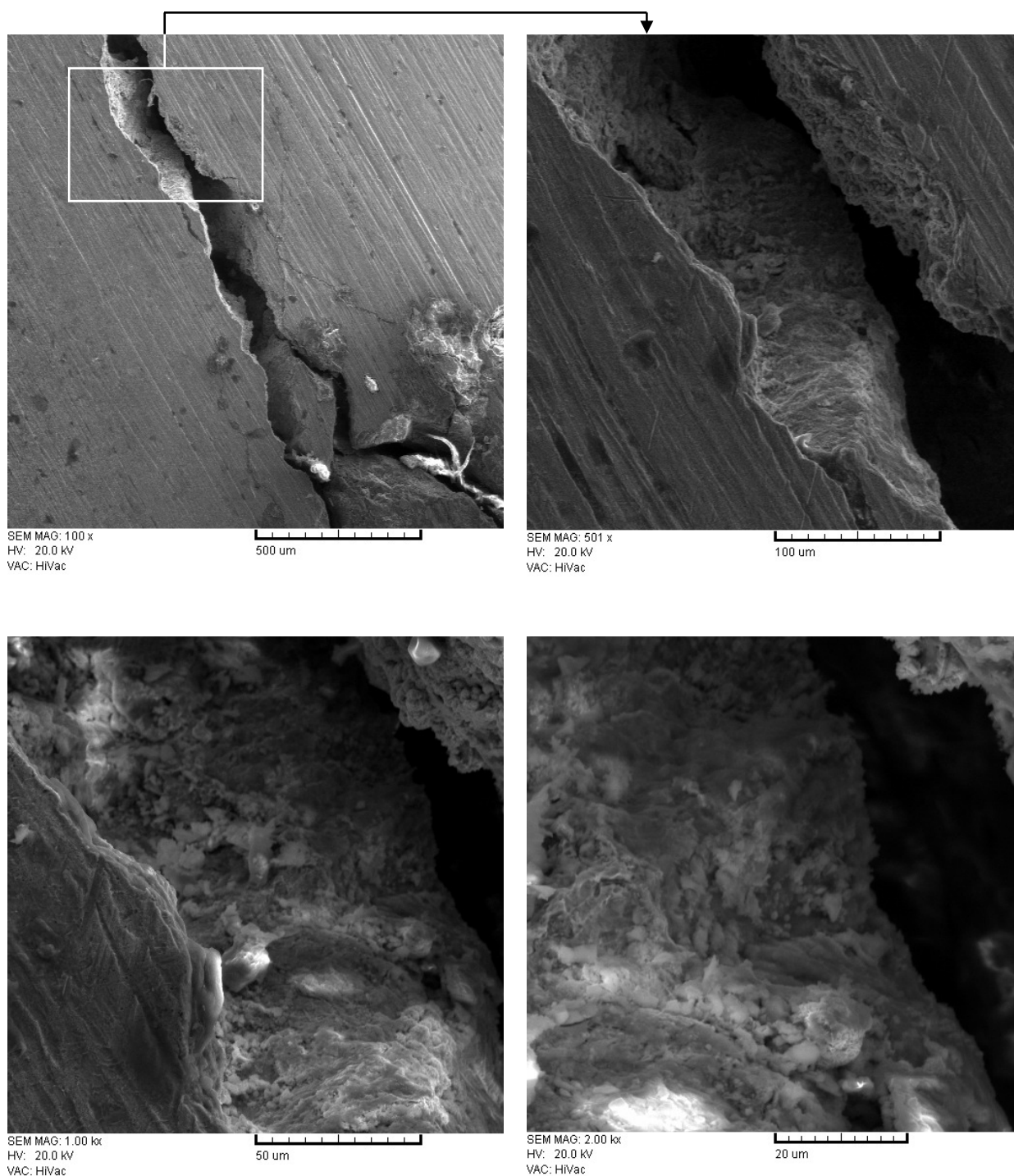


Slika 88: Snimka pukotina nakon uklanjanja produkata korozije; materijal AISI 316Ti – Uzorak 5 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

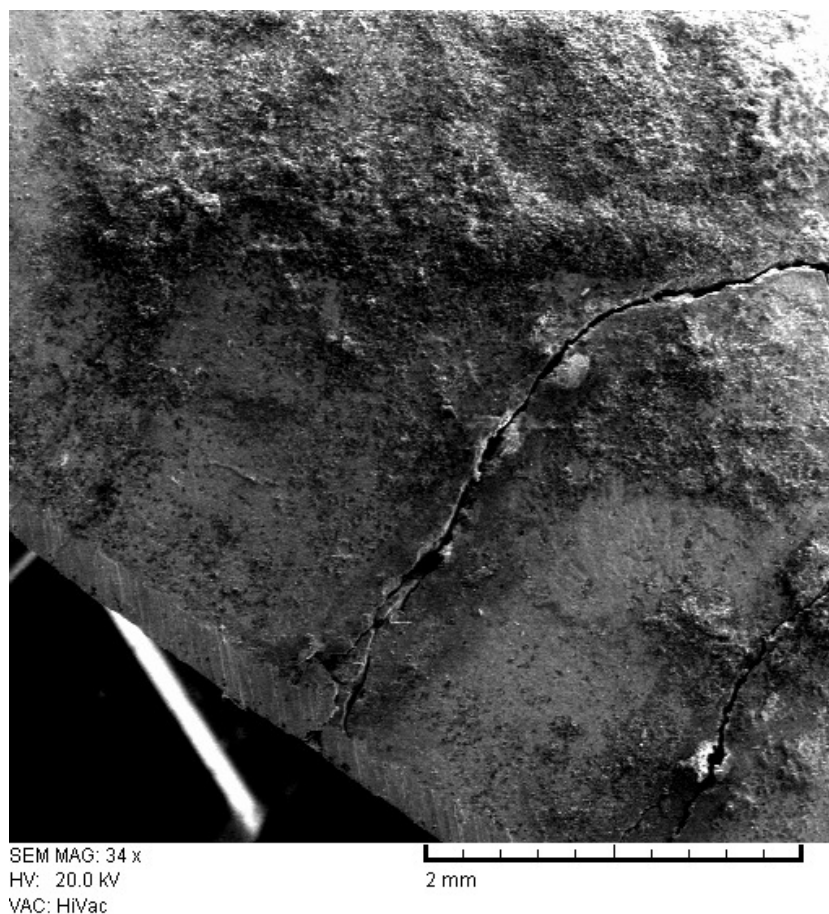


Slika 89: Prikaz propagacije pukotina duž cijelog poprečnog presjeka cijevi; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

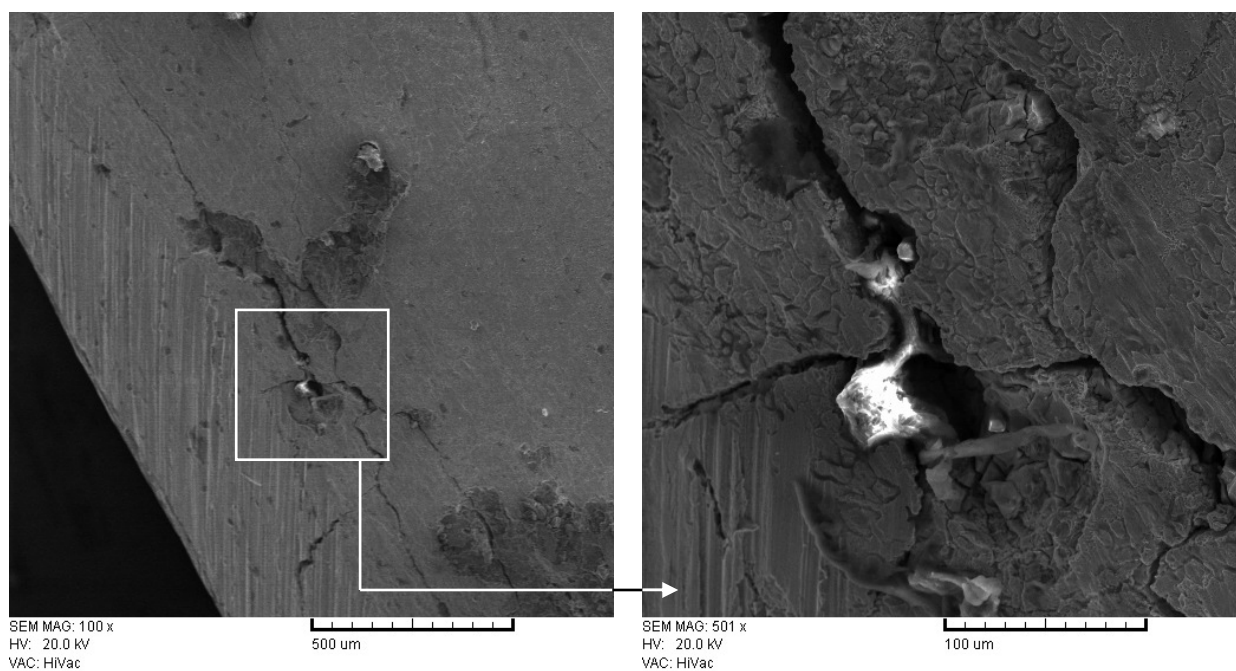
Ispitivanjima provedenim na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) dodatno je ilustrirana morfologija nastalih oštećenja, slike 90 do 92.



Slika 90: Prikaz lokaliteta pukotine zaštitne cijevi grijača i njene unutrašnjosti uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)

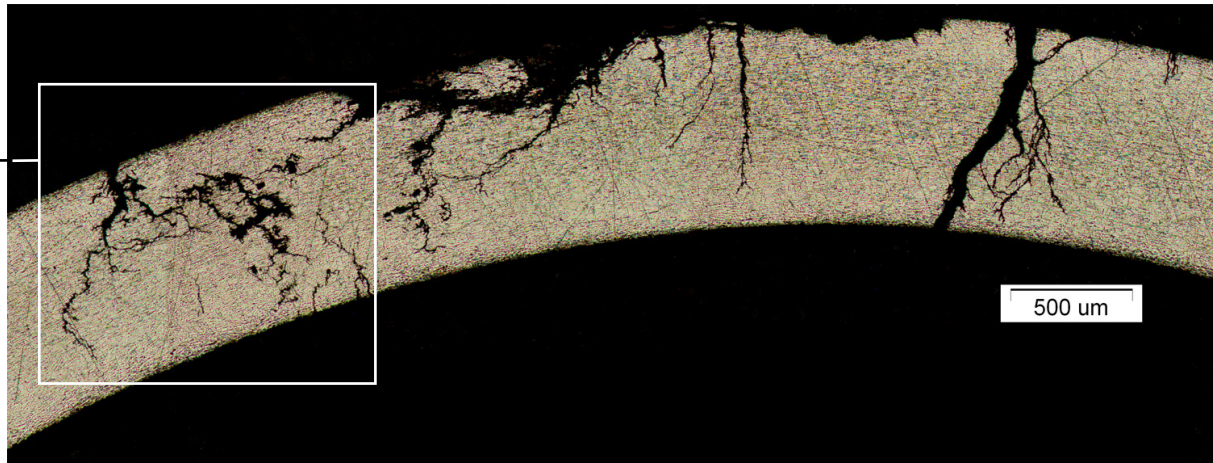


Slika 91: Prikaz pukotine u zaštitnoj cijevi grijača prije uklanjanja korozivskih produkata; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)

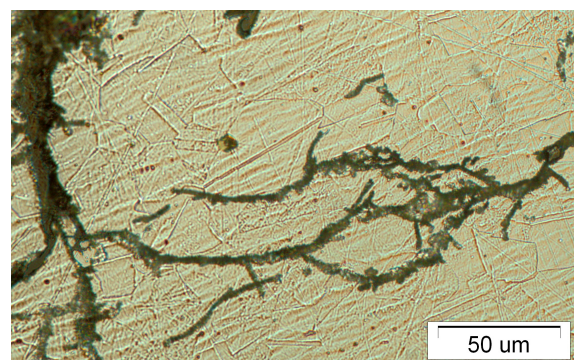
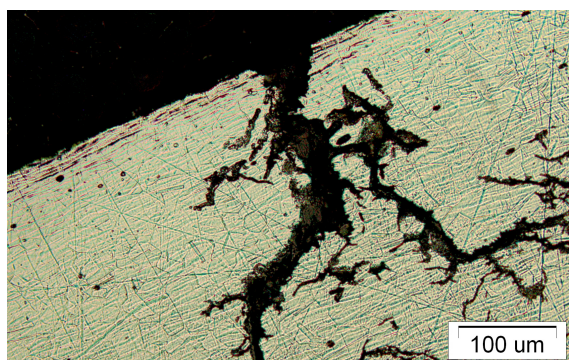
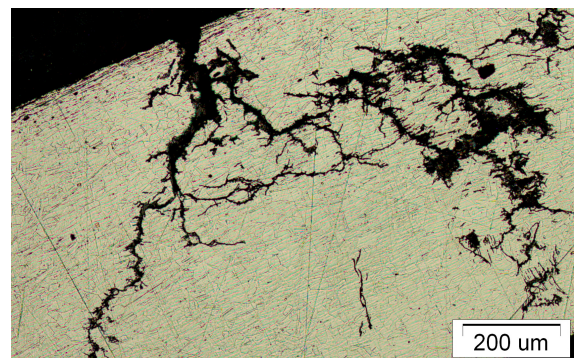
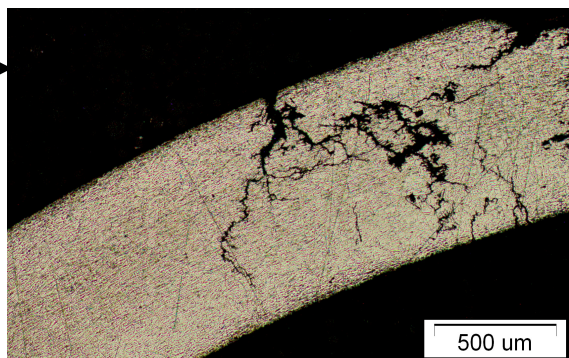


Slika 92: Prikaz pukotine u zaštitnoj cijevi grijača prije uklanjanja korozivskih produkata; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno SEM-om)

Mikrostrukturna ispitivanja potvrdila su postojanje brojne i razgranate mreže pukotina nastalih korozivskim procesima napetosne korozije te je njima utvrđen transkristalni karakter propagacije, slike 93 i 94.



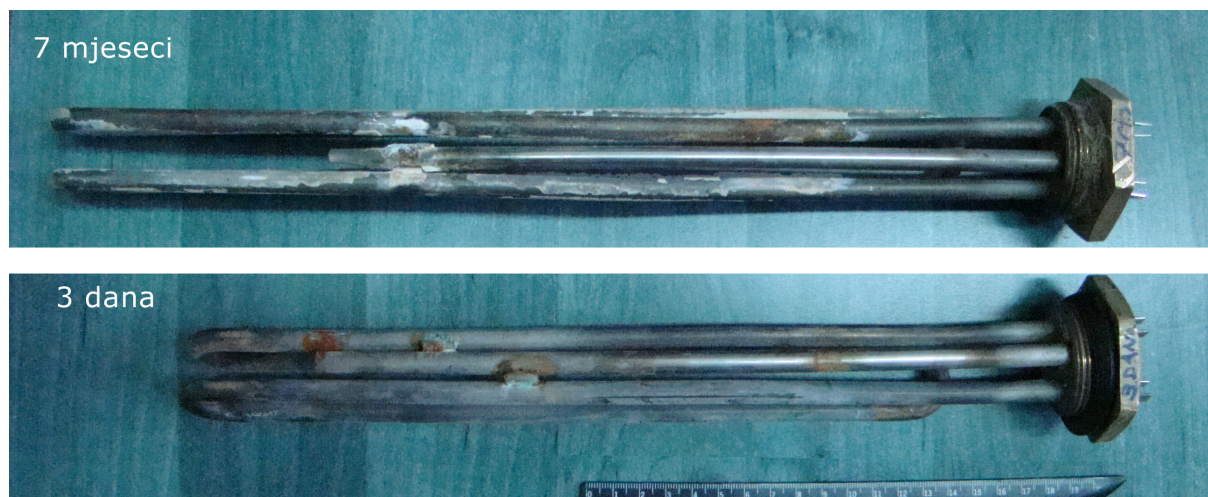
Slika 93: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku zaštitne cijevi grijača; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno optičkim mikroskopom Olympus GX51)



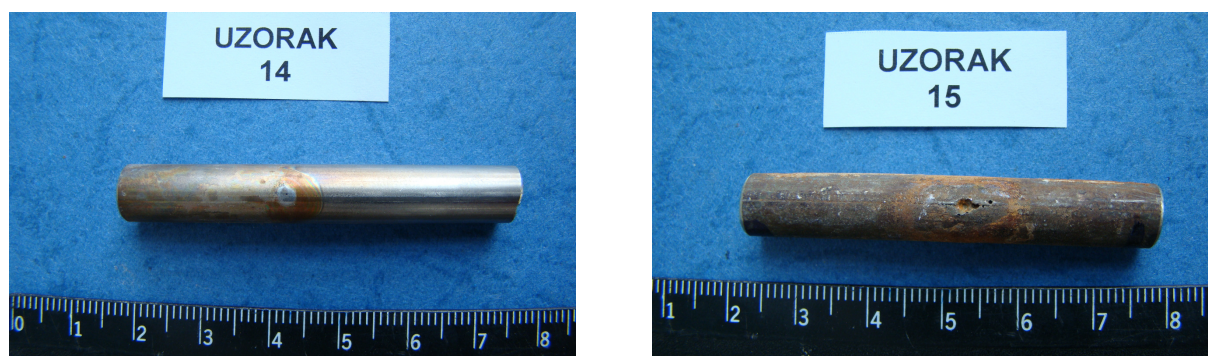
Slika 94: Prikaz mikrostrukture i transkristalnih pukotina u poprečnom presjeku zaštitne cijevi grijača uz različita uvećanja; materijal AISI 316Ti – Uzorak 8 (snimljeno optičkim mikroskopom Olympus GX51)

6.2.5. Zaštitna cijev grijača (Serija II) – Primjer 4

Promatrani uzorci zaštitnih cijevi grijača serije 2 podijeljeni su u dvije skupine. Uzorak 14 predstavlja grijač sa vremenom eksploatacije od 3 dana, a uzorak 15 s vremenom eksploatacije 7 mjeseci. Grijači su prikazani slikom 95, a iz njih izrezani ispitni uzroci dani su na slici 96.

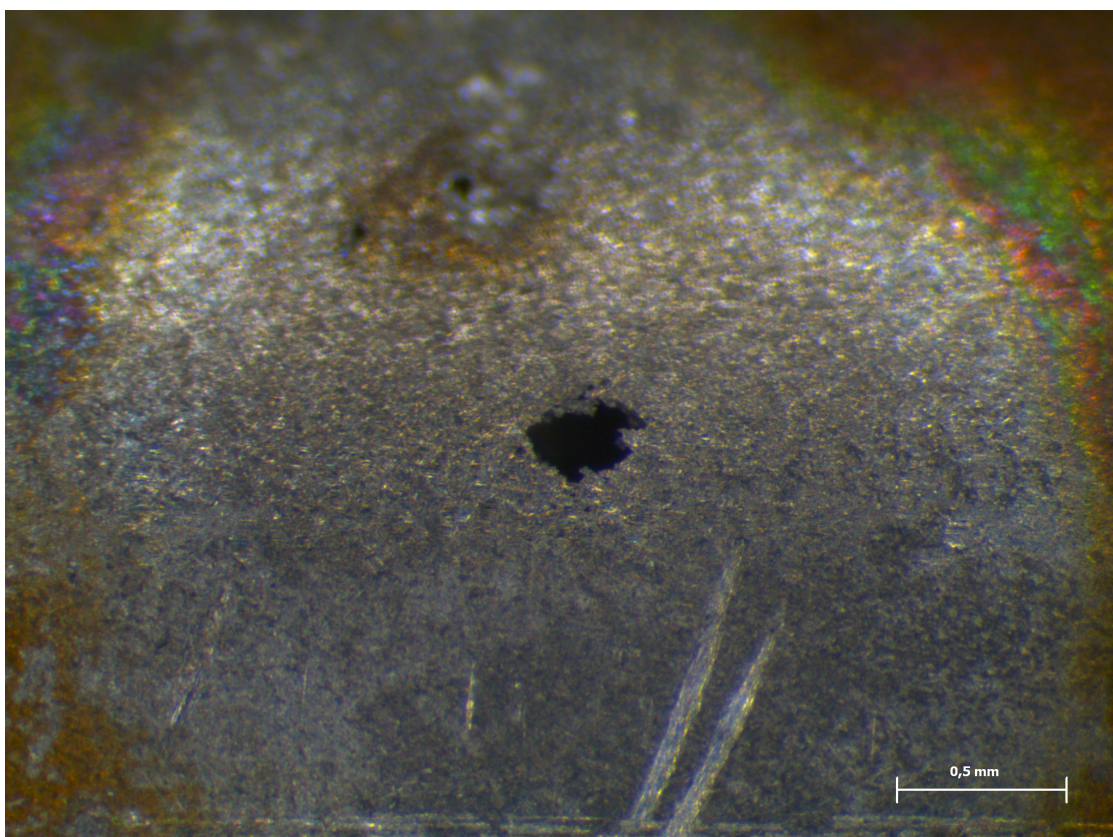
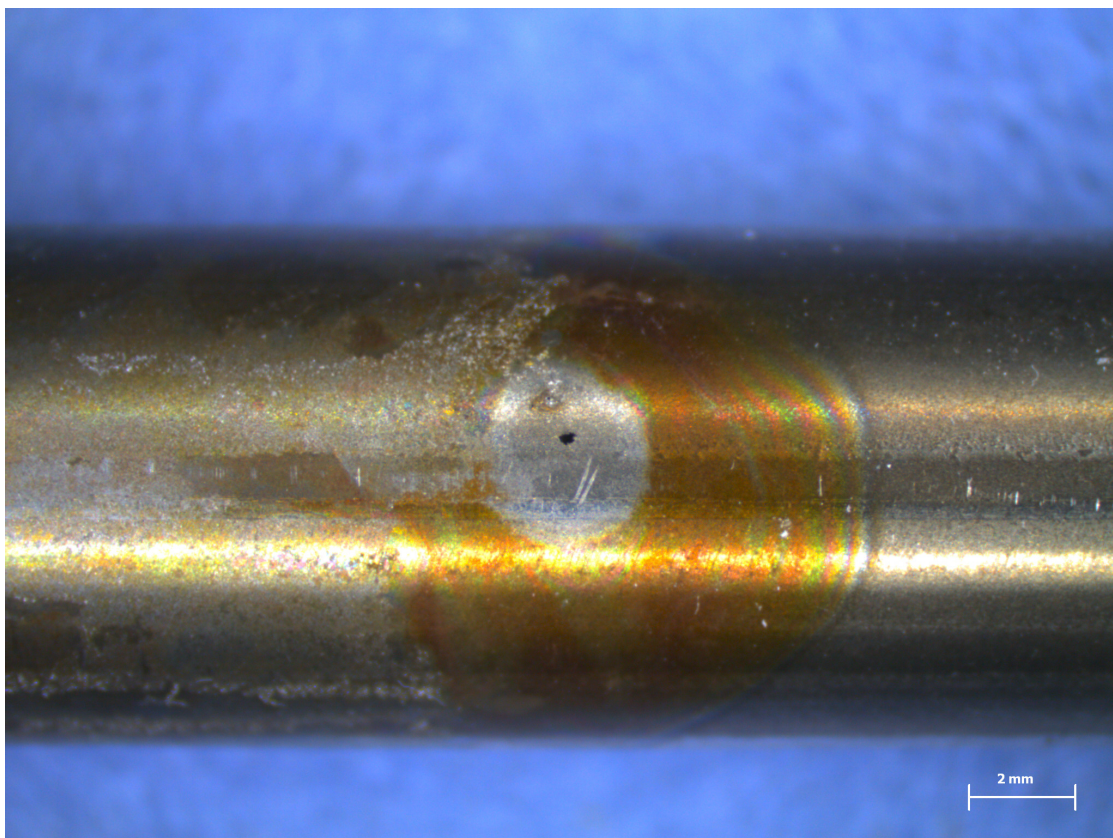


Slika 95: Zaštitna cijev grijača (Serije II); materijal AISI 304

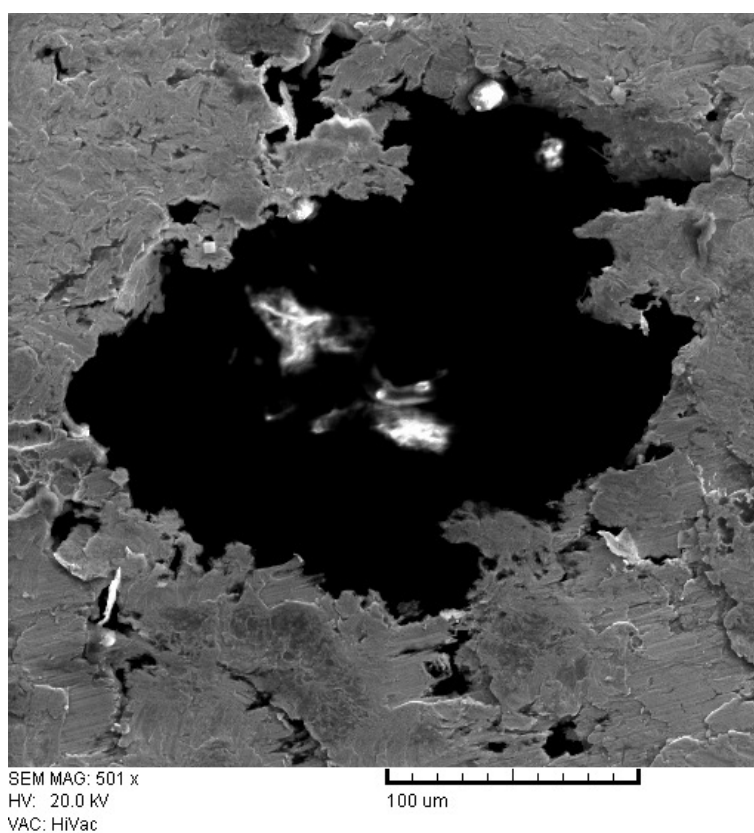
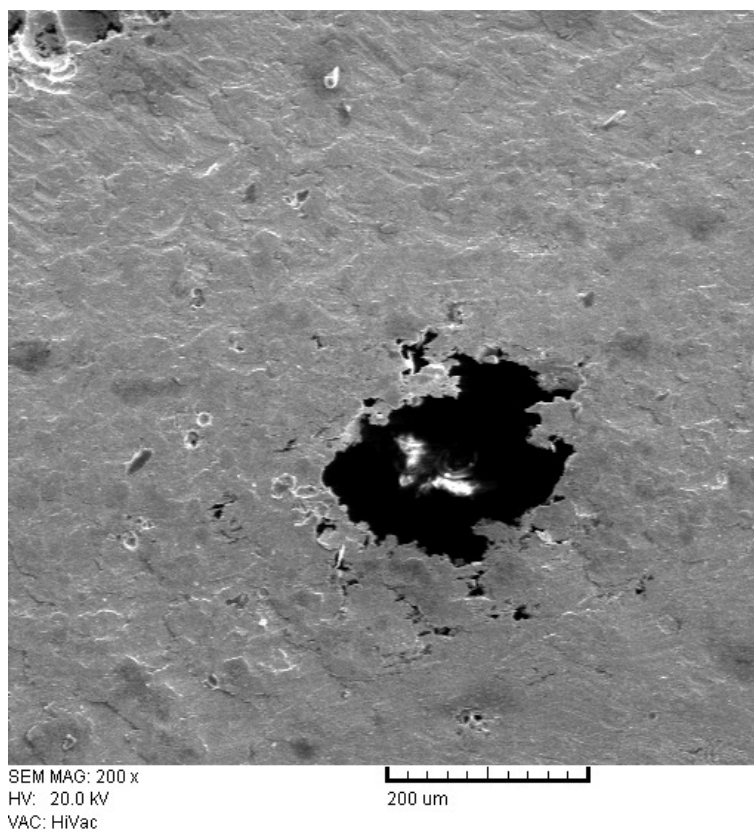


Slika 96: Odabrani uzorci za daljnju analizu korozivski procesa zaštitnih cijevi grijača (Serije II) materijal AISI 304

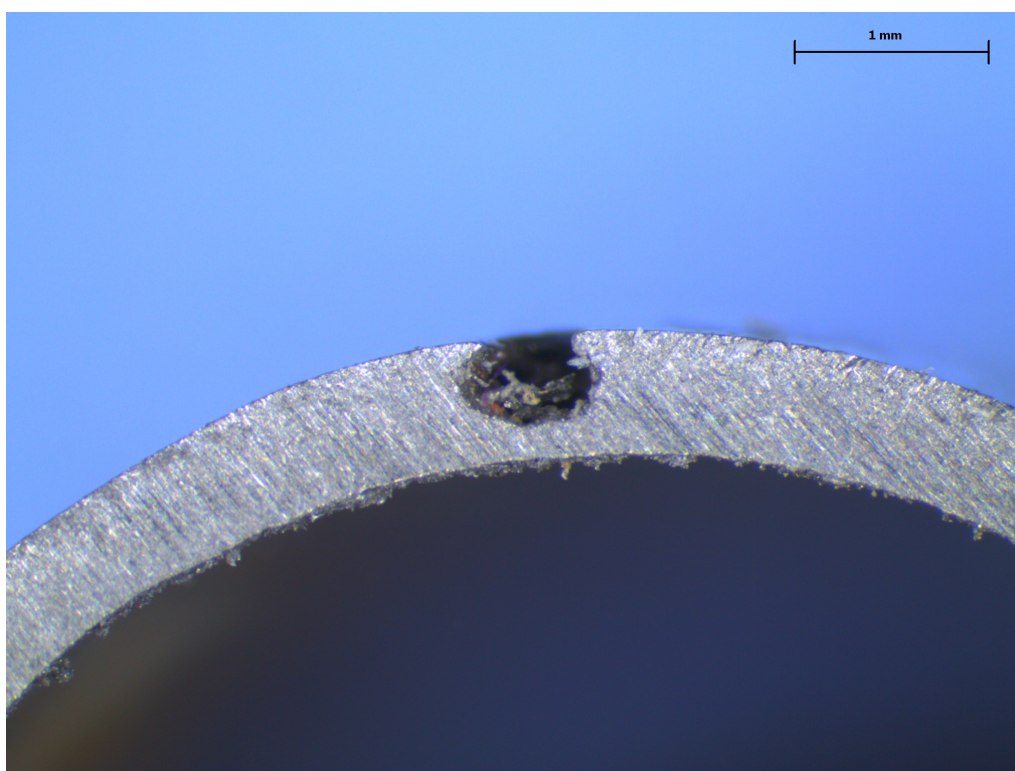
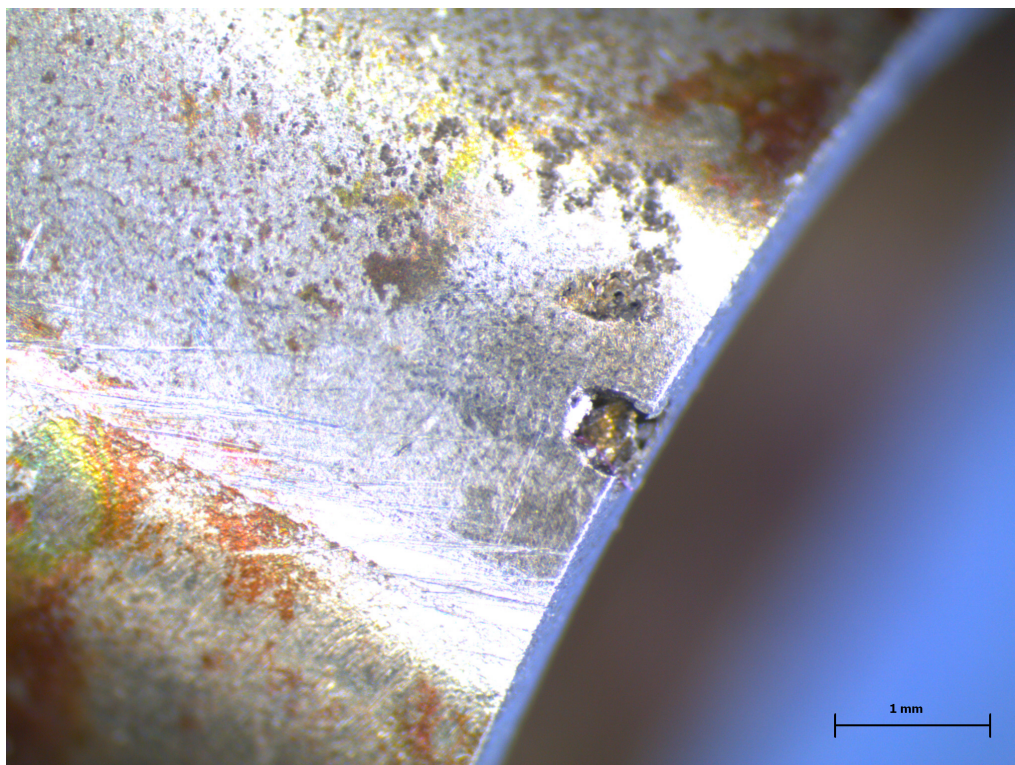
Materijal izrade zaštitnih cijevi grijača (Serije II) je austenitni nehrđajući čelik AISI 304 (EN 1.4301), a bili su korišteni za dogrijavanje vode u kućnom solarnom toplovodnom sustavu. Analizom vode utvrđeno je da u njoj ima oko 130 mg/l klorida. Stereomikroskopskim i SEM ispitivanjima, slike 97 do 99, utvrđeno je da do pojave korozivskih oštećenja dolazi dominantno u području šavnog zavarenog spoja i da nastala oštećenja imaju karakter rupičaste (jamičaste) korozije te da se iz tih korozivskih žarišta šire pukotine.



Slika 97: Stereomikroskopski snimci lokaliteta rupičaste korozije – Uzorak 14; materijal AISI 304

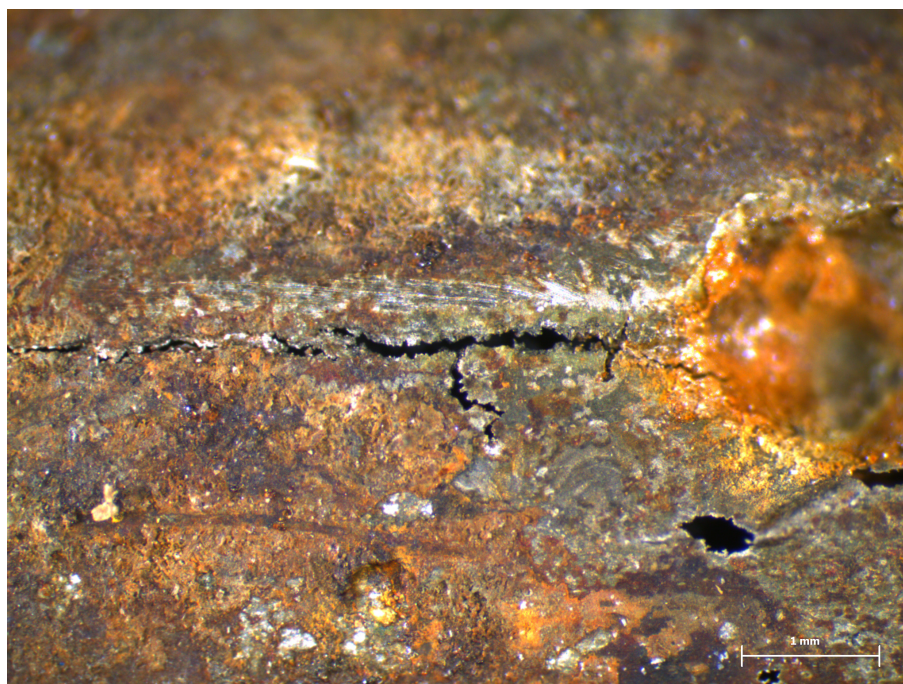


Slika 98: SEM snimci lokaliteta rupičaste korozije - Uzorak 14; materijal AISI 304. Vidljivo je da iznad oštećenja još postoji dio pokrova – ostataka uništenog metala

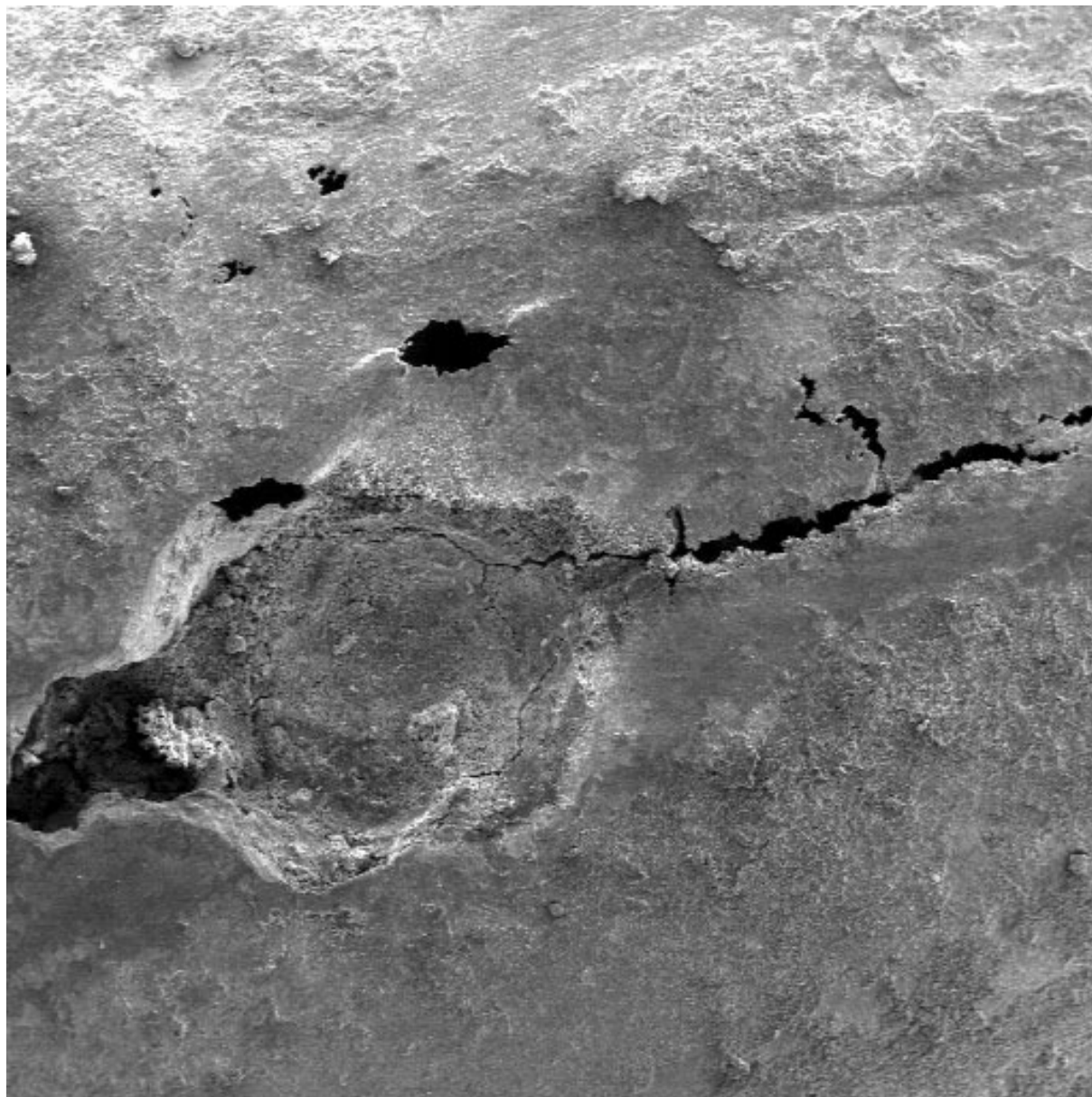


Slika 99: Poprečni presjek lokaliteta rupice nastale jamičastom korozijom na zaštitnoj cijevi grijača (Serija II) – Uzorak 14; materijal AISI 304 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

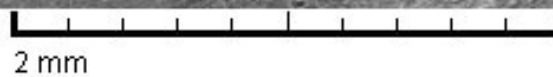
Uzorak 15 prikazuje napetosnu koroziju uzrokovanu pojavom rupičaste korozije uz prisutnost zaostalih naprezanja i agresivnom okruženju. Na uzorku su izvršena stereomikroskopska (slika 100) i SEM ispitivanja (slike 101 i 102). Snimke pokazuju da se pukotine izazvane rupičasnom korozijom šire duž zavarenog spoja šavne cijevi grijača.



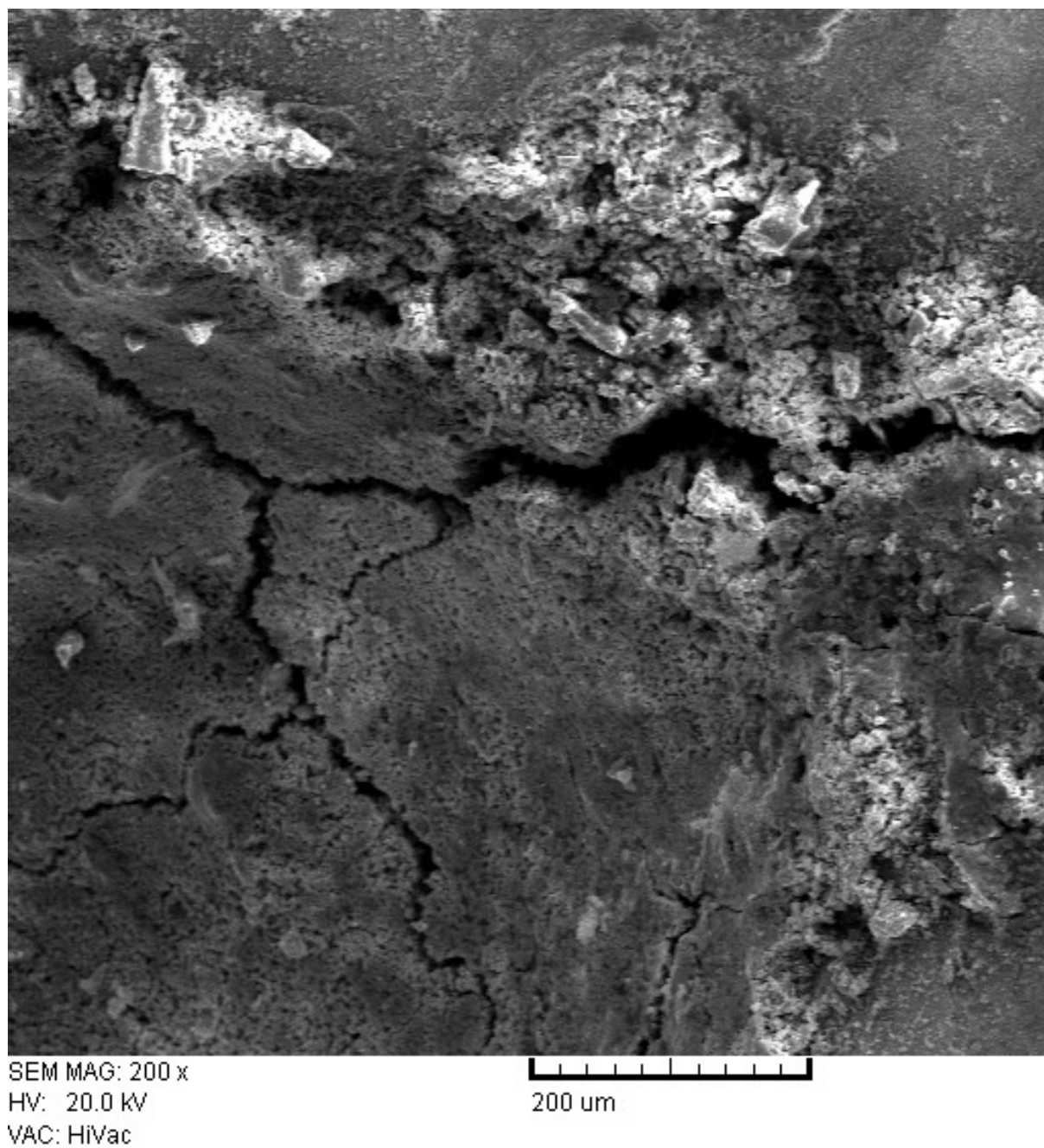
Slika 100: Korozijsko oštećenje jamičastom i napetosnom korozijom – Uzorak 15; materijal AISI 304 (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)



SEM MAG: 34 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac



Slika 101: SEM snimak korozijskog oštećenja jamičastom i napetosnom korozijom – Uzorak 15; materijal AISI 304



Slika 102: SEM snimak propagacije napetosne korozije uzrokovane jamičastom korozijom - Uzorak 15; materijal AISI 304

6.3. Analiza rezultata ispitivanja uzoraka oštećenih napetosnom korozijom

Analizu rezultata ispitivanja potrebno je sagledati sa strane triju najvažniji čimbenika u pojavi fenomena napetosne korozije:

- utjecaj materijala konstrukcije
- utjecaj agresivnog okruženja
- utjecaj naprezanja.

U sve četiri analizirane konstrukcije (kotlovi za dogrijavanje vode u pogonu pekare i sustavu solarnog grijanja te na zaštitnim cijevima grijača serije I i II) korišteni su austenitni nehrđajući čelici serije 300. Rezultati ispitivanja ukazuju na lošu otpornost ove skupine materijala prema napetosnoj koroziji (u danim uvjetima eksploatacije), što je i u skladu sa podacima iz literature i preporukama proizvođača materijala. Izbjegavanje pojave oštećenja napetosnom korozijom moglo se postići izborom druge vrste materijala kao što je npr. feritni nehrđajući čelik kvalitete AISI 444 postojan na kloridnu napetosnu koroziju, a ujedno i stabiliziran u svrhu izbjegavanja senzibilizacije i pojave interkristalne korozije što mu omogućuje primjenu u zavarenim konstrukcijama.

Kao i u većini slučajeva oštećenja konstrukcija zbog pojave napetosne korozije, najmanji utjecaj je moguć na agresivno okruženje. U analiziranim konstrukcijama agresivno okruženje bila je voda iz vodovoda s povećanim udjelom klorida što upućuje da se radi o fenomenu kloridne napetosne korozije. U ovakvim konstrukcijama poželjna je priprema vode, no takav proces znatno povećava cijenu pogona. Značajan utjecaj imala je i temperatura vode koja je bila povišena ($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) te nije bila konstantne vrijednosti. Česta promjena temperature vode kao radnog medija utjecala je na materijal konstrukcije unijevši dodatne napetosti i naprezanja.

Naprezanja u konstrukcijama na kojima su provedena ispitivanja uglavnom su bila zaostala (unutarnja) nastala uslijed izvođenja tehnoloških procesa zavarivanja i hladnog oblikovanja. Ovakva nepoželjna naprezanja čija vrijednost nije velika, ali dovoljna za pojavu napetosne korozije, izbjegavamo naknadnim toplinskim ili mehaničkim obradama. Na konstrukciji kotla u sustavu solarnog grijanja dodatna naprezanja unesena su i zbog

predimenzioniranosti samog zavora. Na istoj konstrukciji, postupak zavarivanja izazvao je i senzibilizaciju materijala.

Kao izdvojeni mehanizam nastanka napetosne korozije potrebno je naglasiti fenomen rupičaste korozije na grijačima serije II. Rupičasta korozija je lokalni korozijski proces koji rezultira jamicama koje s vremenom postaju rupice. Jamice su se pojavile duž zavarenog spoja zaštitne (šavne) cijevi grijača, a uzrok nastajanja je smanjenje pasivnosti nehrđajućeg čelika, nehomogenost materijala te strukturne promjene zbog tehnološkog postupka zavarivanja. Uz prisutnost zaostalih naprezanja uslijed plastične deformacije kod tehnološkog postupka izrade šavne cijevi te daljnjim izlaganjem konstrukcije u agresivnom okruženju stvorili su se uvjeti za nastanak napetosne korozije.

6.3. Eksperimentalno ispitivanje otpornosti na napetosnu koroziju različitih vrsta korozijski postojanih legura

Drugi dio eksperimentalnog dijela diplomskog rada proveden je s ciljem ispitivanja otpornosti na napetosnu koroziju različitih vrsta korozijski postojanih legura. U ispitivanju su korišteni slijedeći materijali:

1. Austenitni nehrđajući čelik – AISI 304 (EN 1.4301.) – Uzorak 20
2. Martenzitni nehrđajući čelik – AISI 420 (EN 1.4304) – Uzorak 21
3. Dupleks nehrđajući čelik – AISI 2304 (EN 1.4362) – Uzorak 22
4. Legura na bazi nikla – Inconel 600 (EN 2.4186) – Uzorak 23
5. Legura na bazi nikla – Incoloy 800H (1.4876). – Uzorak 24

Tablica 10 prikazuje kemijski sastav legura korištenih u ispitivanju.

Tablica 11: Kemijski sastav legura korištenih u eksperimentu [1, 15, 18]

| Naziv legure | %, maseni | | | | | | | |
|---------------------|-----------|-----------|------------------|--------|-------|---------|---------|----------|
| | C | Cr | Ni | Mn | P | S | Si | Mo |
| AISI 304 | 0,07 | 17-19,5 | 8-10,5 | 2 | 0,045 | 0,015 | 1 | - |
| AISI 420 | 0,43-0,50 | 12,5-14,5 | - | 1 | 0,040 | 0,015 | 1 | - |
| AISI 2304 | 0,03 | 21,5-24,5 | 3-5,5 | 2,5 | - | - | - | 0,05-0,6 |
| Inconel 600 | 0,15 | 14-17 | 72 min Ni +Co | 1max | - | 0,15max | 0,05max | - |
| Incoloy 800H | 0,1 | 19-23 | 30-35 | 1,5max | - | 0,5max | - | - |

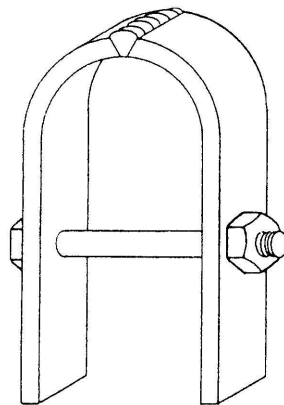
Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a prema normama ASTM G58-85 i ASTM G36-94.

ASTM G58-85 norma propisuje vrstu i oblike uzoraka koji se koriste u ispitivanjima napetosne korozije. Norma se odnosi na uzorke sa zavarenim spojevima, a u analizi uzoraka dozvoljeno je uzeti u obzir samo utjecaj naprezanja te materijal uzoraka (agresivno okruženje

tijekom ispitivanja za sve je uzorke jednako). Norma također preporučuje tri vrste ispitnih uzoraka:

1. Uzorci sa zaostalim napreznjima samo uslijed zavarivanja
2. Uzorci sa zaostalim napreznjima uslijed zavarivanja te plastične i elastične deformacije
3. Uzorci sa zaostalim napreznjima samo uslijed plastične i elastične deformacije.

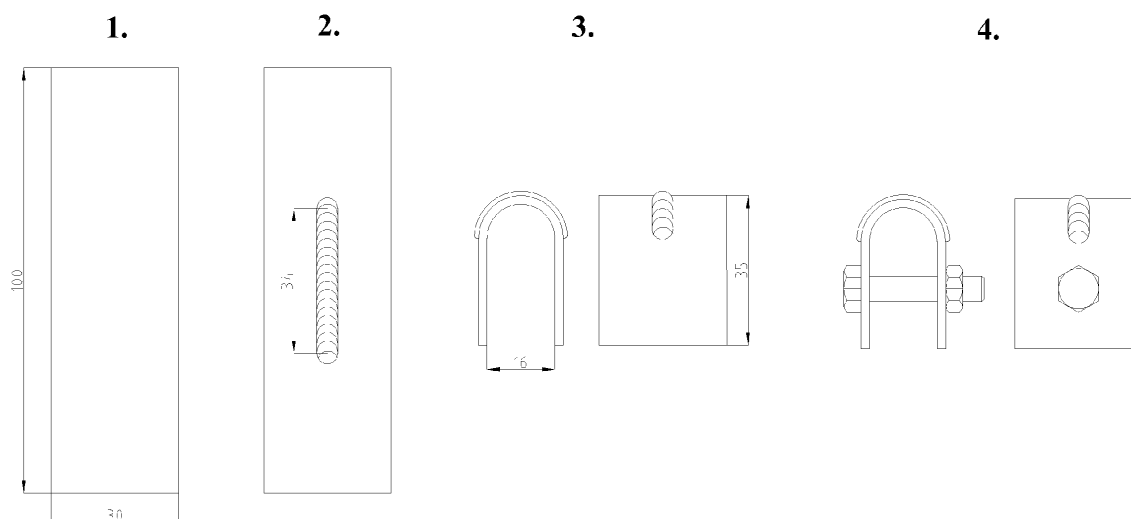
U ovom eksperimentalnom radu kao ispitni uzorci odabrani su tzv. "U-bend" uzorci, slika 103.



Slika 103: Prikaz "U-bend" ispitnog uzorka [23]

Uzorci su izrađeni od već gore spomenutih materijala iz priprema dimenzija 100×30 mm te debljine materijala 2mm. Tehnološki postupak izrade uzorka (slika 104) imao je slijed:

1. Izrezivanje priprema
2. TIG postupak navarivanja
3. Postupak oblikovanja ispitnih uzoraka postupkom hladne deformacije
4. Pritezanje ispitnih uzoraka vijčanim spojem radi dodatnog unosa plastične i elastične deformacije.



Slika 104: Prikaz tehnološkog postupka izrade uzoraka

Za postupak navarivanja odabran je TIG postupak zavarivanja. Navarivanje je izvršeno odgovarajućim dodatnim materijalom (za AISI 304 i AISI 420 korišten je dodatni materijal ANSI ER 308 LSi, Ø 2.4mm, a za dupleks čelik ANSI ER 2209 Ø 2.4mm) pri struji zavarivanja od 55-60 A. Norma ne propisuje striktno orijentaciju navara, a odabrana je uzdužna orijentacija.

U ovako pripremljenim uzorcima postoje zaostala naprezanja uslijed postupka zavarivanja, postupka savijanja hladnom deformacijom te dodatnih unesenih naprezanja pritezanjem vijka. Tendencija je da će se pukotine izazvane napetosnom korozijom pojaviti u metalu zavara, osnovnom materijalu te u zoni utjecaja topline jer su upravo to lokaliteti na najvećih naprezanjima.

Ovako pripremljeni uzorci podvrgnuti su ubrzanom procesu napetosne korozije propisanom normom ASTM G36-94. Ova norma propisuje postupak izvođenja ispitivanja osjetljivosti korozijski postojećih materijala prema napetosnoj koroziji. Ispitivanje se provodi u ključajućoj 45% otopini $MgCl_2 \times 6H_2O$ pri temperaturi od 155 °C (± 1 °C) na atmosferskom tlaku. Potrebna aparatura se sastoji od Erlenmeyer-ove tikvice, hladila, sakupljača i termometra. Uspostavom temperature otopine od 155 °C (± 1 °C), u tikvicu se dodaju ispitni uzorci koji u njoj ostaju potreban broj sati pri konstantnoj temperaturi. Sva su ispitivanja provedena u trajanju od 20 sati, a provodila su se za svaku skupinu materijala zasebno. Osim

ispitnih uzoraka sa navarom, istovremeno su provedena ispitivanja na "U-bend" ispitnim uzorcima bez zavara.

Slike od 105 do 109 prikazuje Ispitne uzorke pripremljene za ispitivanje prema normi ASTM G36-94.



Slika 105: Uzorci 20 – prije ispitivanja - austenitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 304



**Slika 106: Uzorci 21 – prije ispitivanja - martenzitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 420
(uzorak s navarom (desno) – pukotine nastale uslijed zavarivanja)**



Slika 107: Uzorci 22 – prije ispitivanja - dupleks nehrđajući čelik kvalitete AISI 2304



Slika 108: Uzorak 23 - prije ispitivanja - legura na bazi nikla - Inconel 600



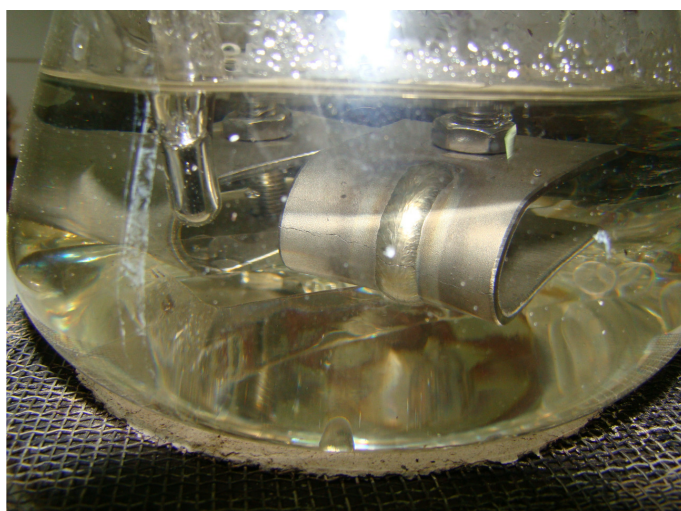
Slika 109: Uzorak 24 - prije ispitivanja - legura na bazi nikla - Incoloy 800H

Kao što je iz prikaza uzoraka vidljivo, prilikom oblikovanja ispitnog uzorka procesom hladne deformacije, došlo je do pojave pukotina na ispitnom uzorku od martenzitnog čelika s navarom (uzorak 21), što se može objasniti zakaljivanjem materijala prilikom hlađenja na zraku. Ovaj ispitni uzorak nije stoga bio podvrgnut ispitivanjima prema normi ASTM 36-94.

Ispitni uzorci od nikal legura (uzorci 23 i 24) izrađeni su iz materijala debljine 1mm te su provedena ispitivanja samo na ispitnim uzorcima bez navara. Eksperimentalno izvođenje ubrzanog procesa pojave i propagacije napetosne korozije, kao i korištenu aparaturu koju propisuje norma, prikazuje slika 110.



a)

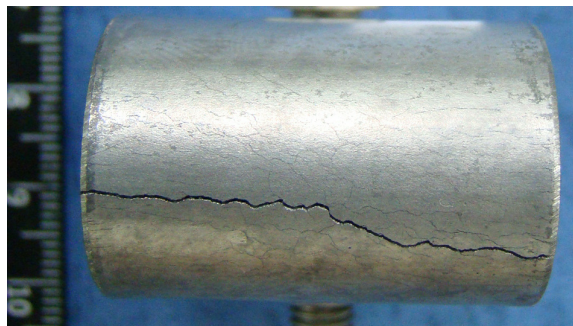


b)

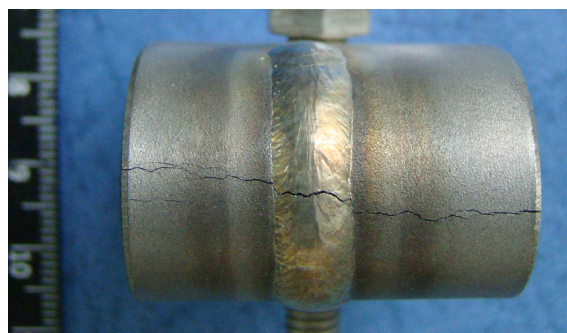
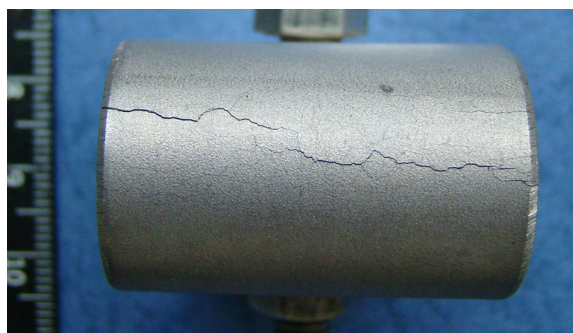
Slika 110: Ispitivanja osjetljivosti korozivski postojanih materijala prema napetosnoj koroziji

- a) Ispitna aparatura sukladno normi ASTM G36-94
b) Ispitni uzorak u 45% otopini $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ pri temperaturi od 155 °C; vrijeme ispitivanja 20h

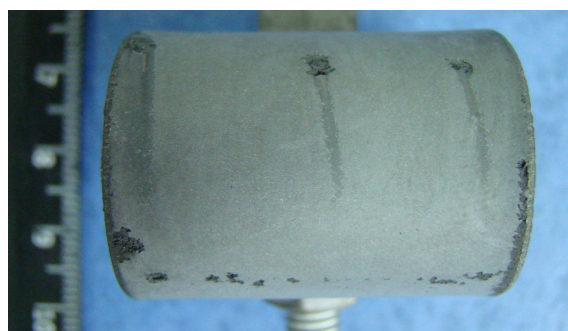
Nakon ispitivanja u trajanju od 20 sati, svi su uzorci ispirani i osušeni te je na njima proveden vizualni pregled i stereomikroskopsko ispitivanje. Slike od 111 do 115 prikazuju ispitne uzorne nakon provođenja eksperimenta.



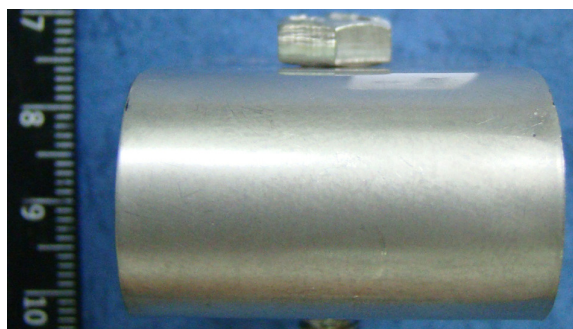
Slika 111: Uzorci 20 – austenitni Cr-Ni čelik kvalitete AISI 304 – osnovni materijal (lijevo) i navar (desno)



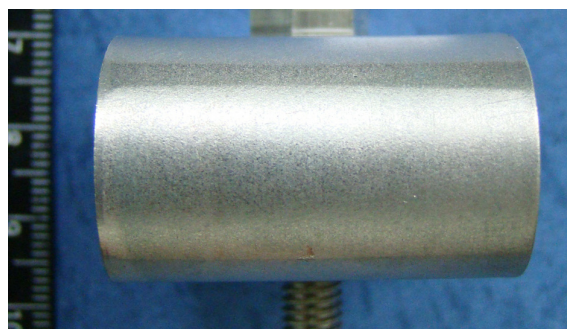
Slika 112: Uzorci 22 – dupleks Cr-Ni čelik kvalitete AISI 2304– osnovni materijal (lijevo) i navar (desno)



Slika 113: Uzorci 21 – martenzitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 420 – oštećenje općom i jamičastom korozijom



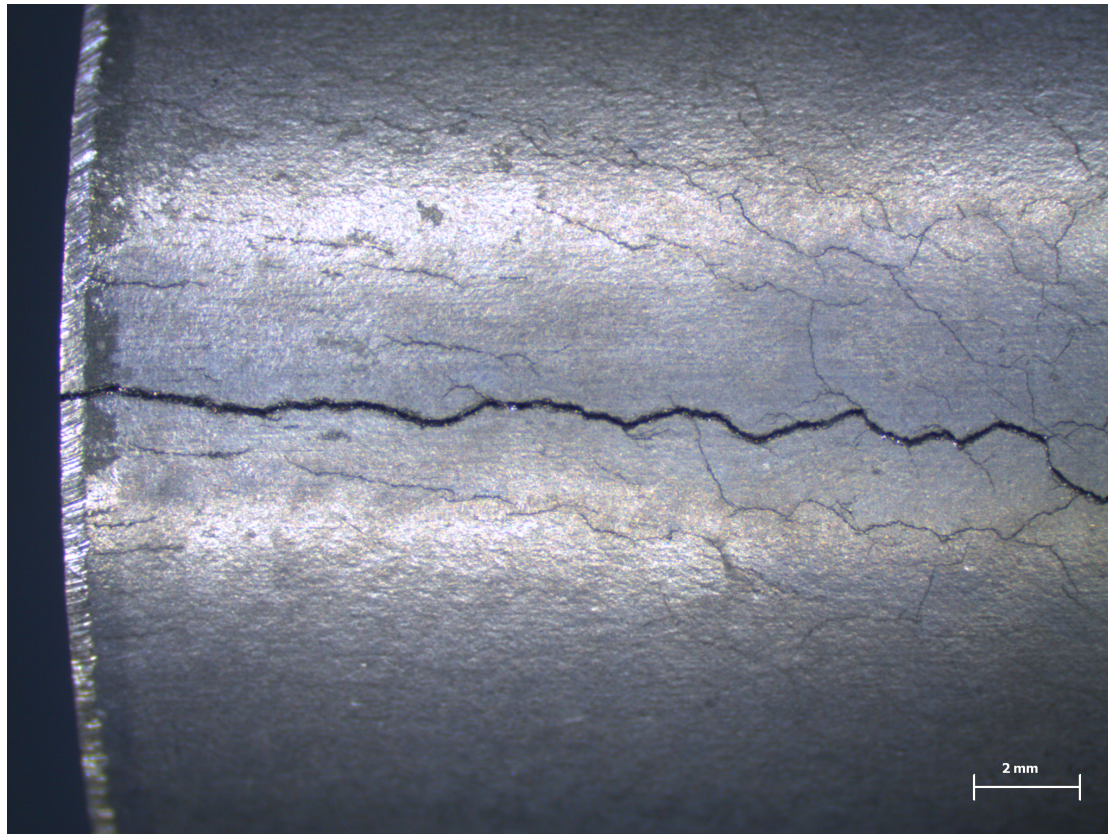
Slika 114: Uzorak 23 - legura na bazi nikla – Inconel 600 – nema korozijskih oštećenja



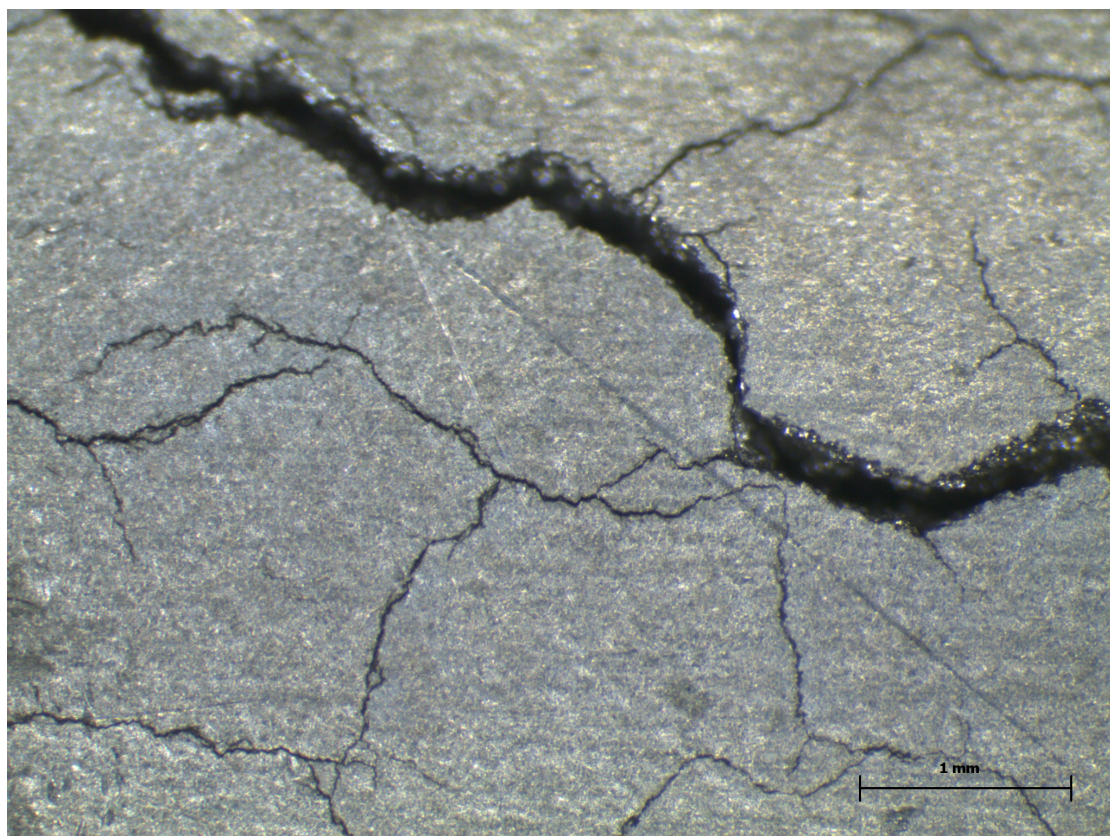
Slika 115: Uzorak 24 - legura na bazi nikla – Incoloy 800H600 – nema korozijskih oštećenja

Već samim vizualnim pregledom utvrđeno je postojanje brojnih pukotina na lokalitetima najvećeg naprežanja na ispitnim uzorcima od austenitnog i dupleks čelika, dok su uzorci od legure nikla pokazali visoku razinu otpornosti na pojavu SCC-a, a kod uzorka od martenzitnog čelika dominantno je bila izražena opća korozijska neotpornost na korištenu otopinu magnezijevog klorida. U svrhu detaljnije analize provedena su i stereomikroskopska ispitivanja.

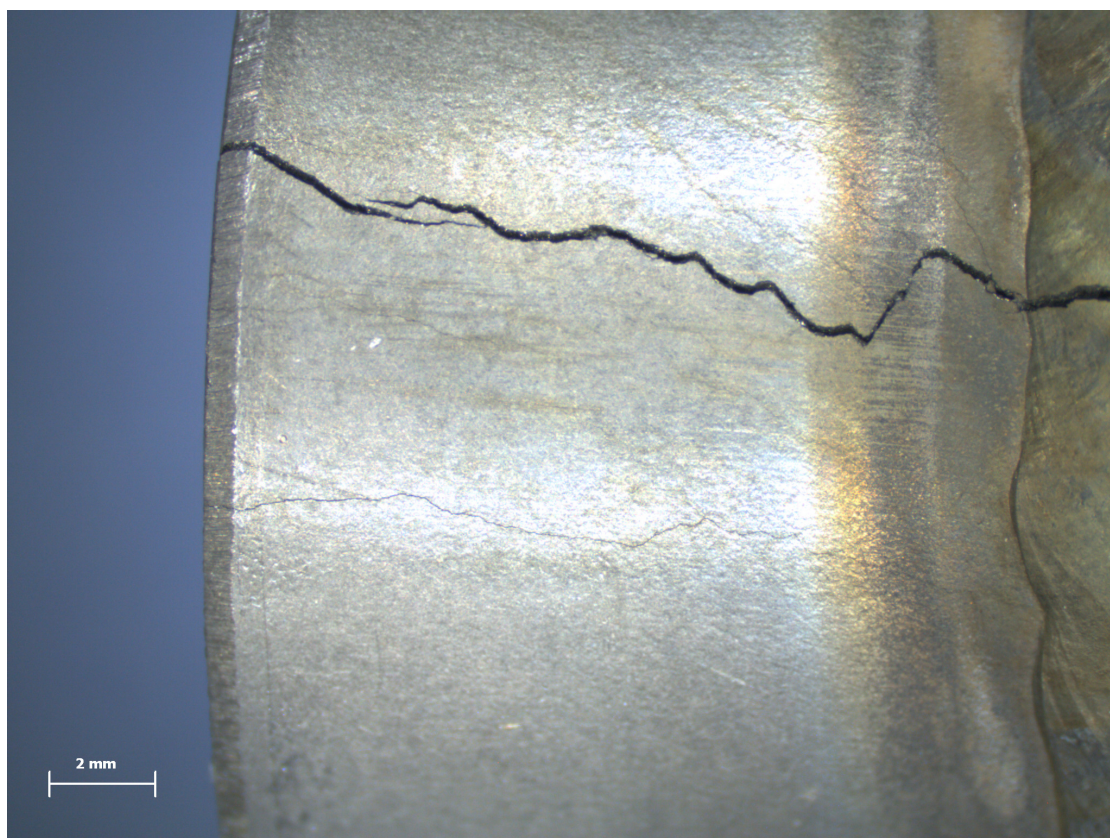
Očekivano, vrlo malu otpornost na napetosnu koroziju u danim uvjetima pokazao je austenitni nehrđajući čelik kvalitete AISI 304. Na ispitnom uzorku bez navara, uočene su brojne i vrlo razgranate pukotine uz najizraženiju pukotinu u zoni najvećeg naprežanja. Isto tako, i na uzorku s navarom dominantna je pukotina u zoni najvećeg naprežanja, a pojavila se u metalu zavara, ZUT-u kao i u osnovnom materijalu. Na oba uzorka nakon 20 sati ispitivanja utvrđena je kasna faza propagacije pukotina izazvanih napetosnom korozijom što i potvrđuje širenje pukotina duž cijelog poprečnog presjeka. Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka izrađenih od austenitnog nehrđajućeg čelika pokazuju slike od 116 do 119.



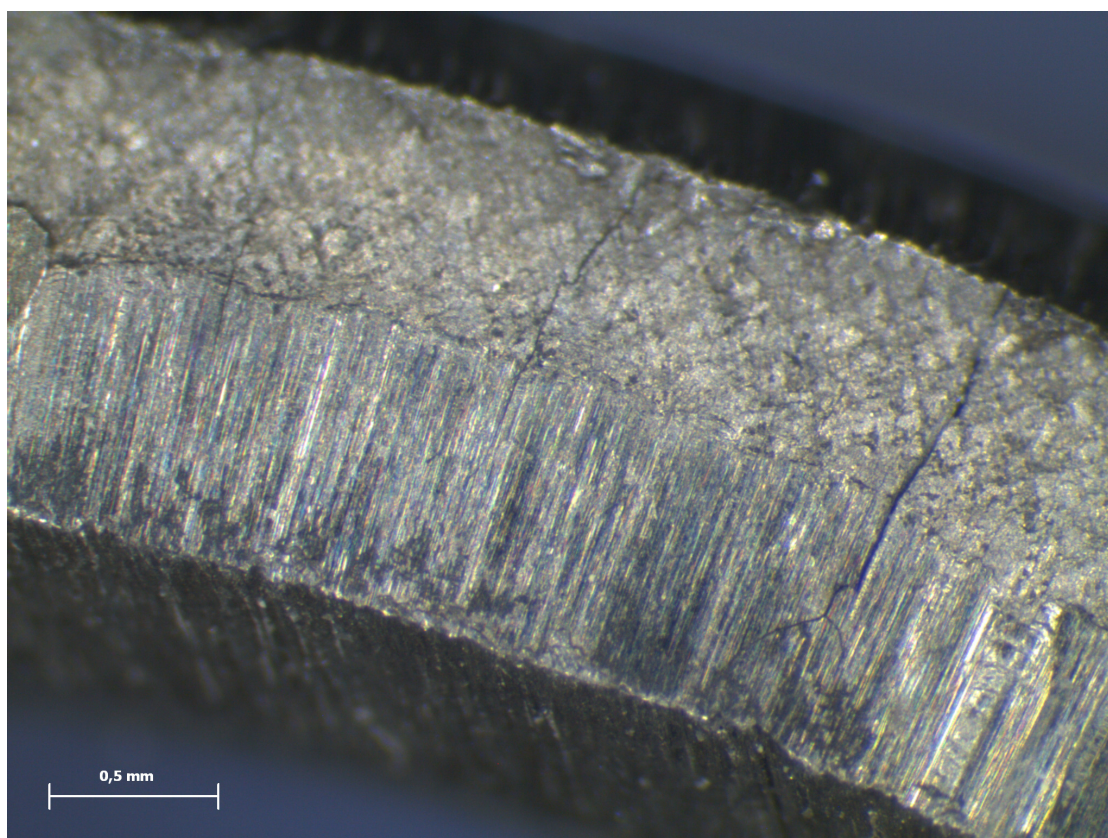
Slika 116: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 20 – osnovni materijal; AISI 304



Slika 117: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina na uzorku 20 – osnovni materijal; AISI 304 (pri različitim uvećanjima)



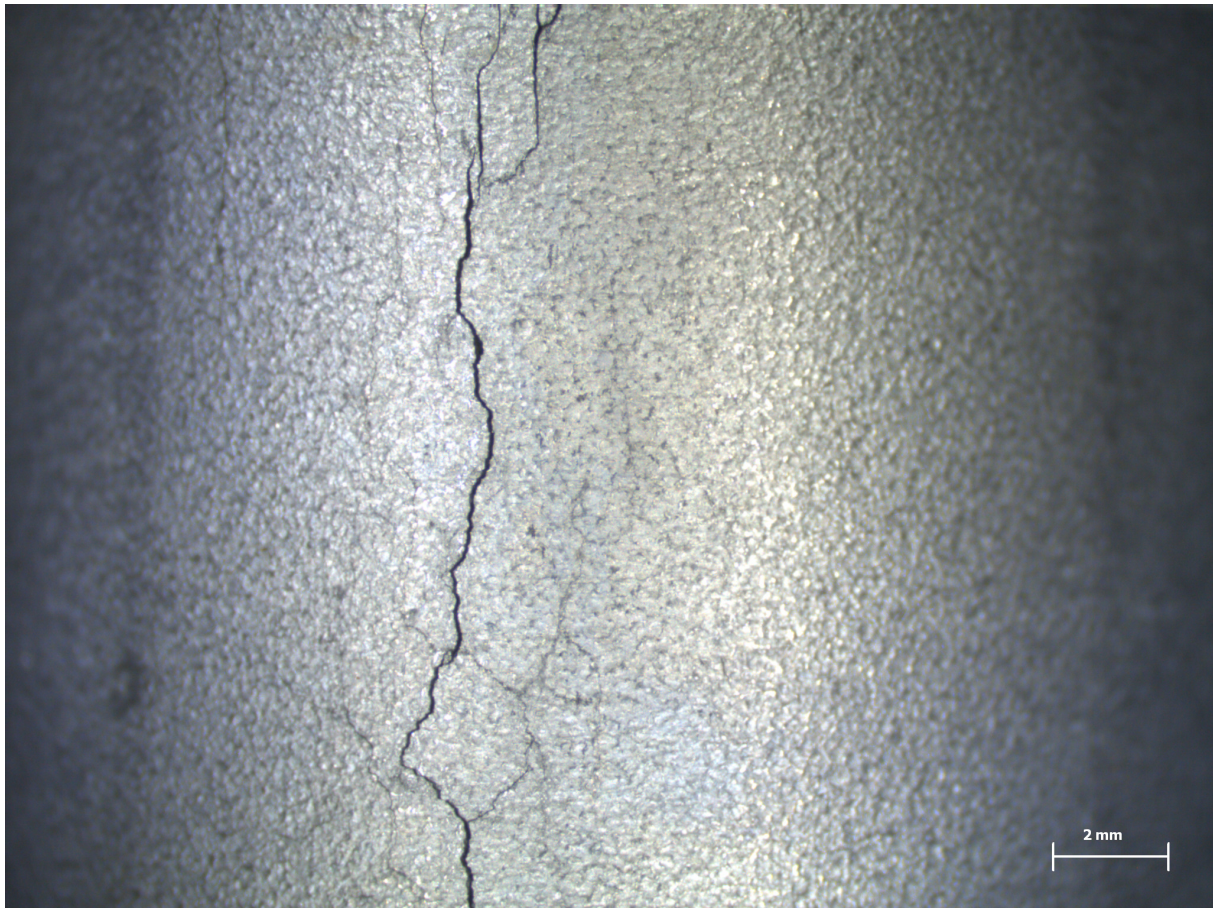
Slika 118: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina u osnovnom materijalu, ZUT-u i u materijalu navara – Uzorak 20; AISI 304



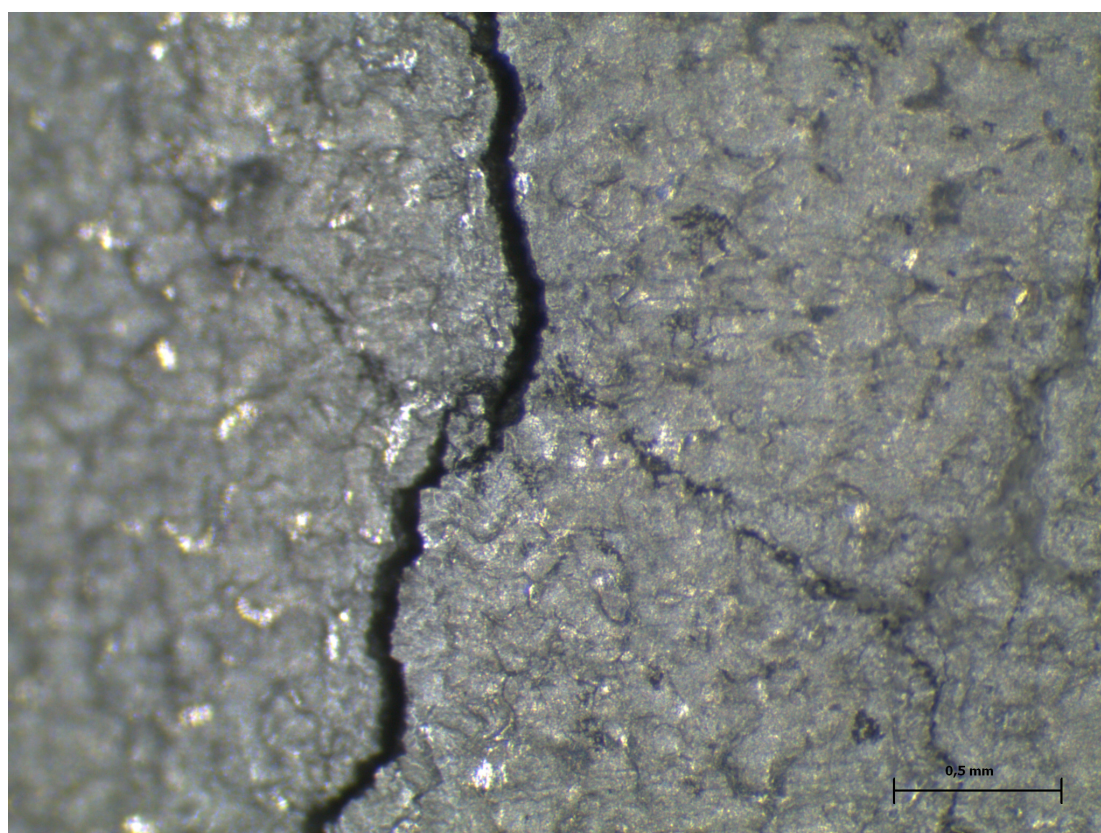
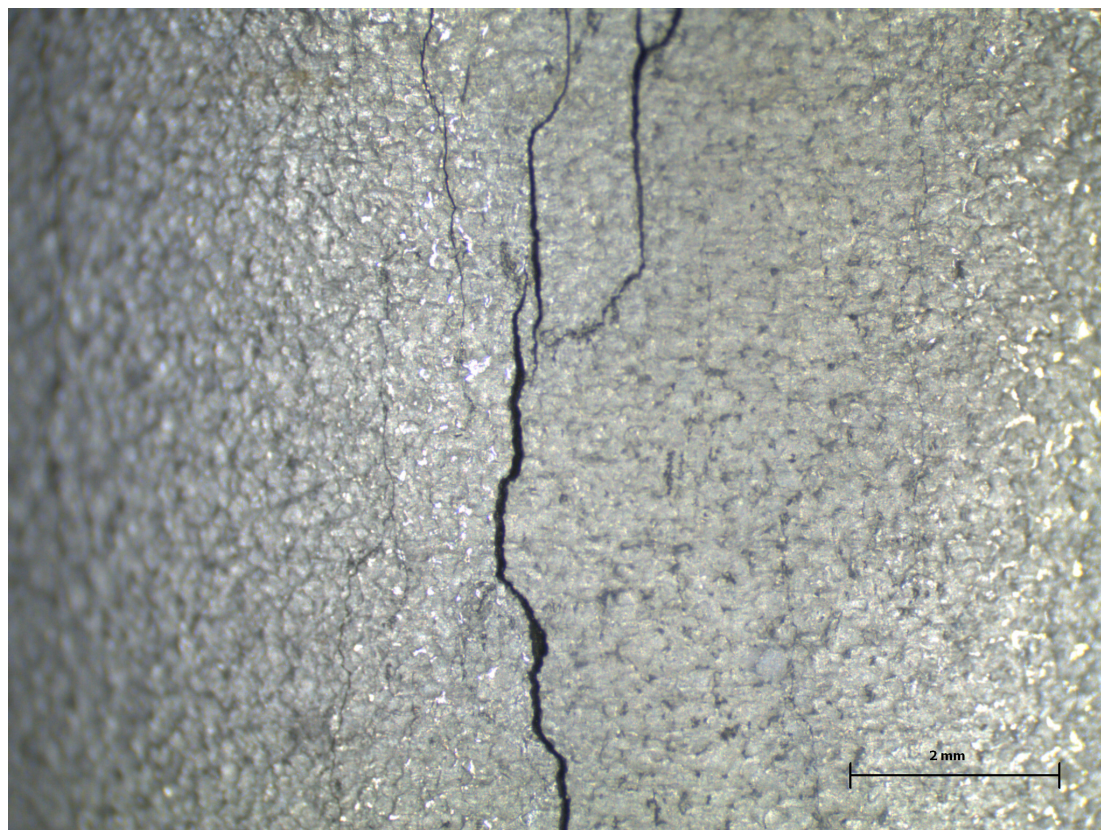
Slika 119: Stereomikroskopski snimci propagacije pukotina duž poprečnog presjeka – Uzorak 20 (AISI 304)

Nakon 20 sati ispitivanja i uzorci izrađeni iz dupleks nehrđajućeg čelika također su stradali uslijed korozijskog procesa napetosne korozije. Slično kao i na uzorku izrađenom od austenitnog nehrđajućeg čelika, na uzorku bez navara uočena je velika razgranatost pukotina uz glavnu pukotinu u zoni najvećeg naprazanja. Ipak, u odnosu na austenitni nehrđajući čelik, gustoća pukotina je manja. Na uzorku sa navarom, pukotine su se širile okomito na smjer orijentacije navara, kako u metalu zavara tako i u ZUT-u te u osnovnom materijalu. Uočene su i pukotine uz sam navar po cijeloj njegovoj dužini.

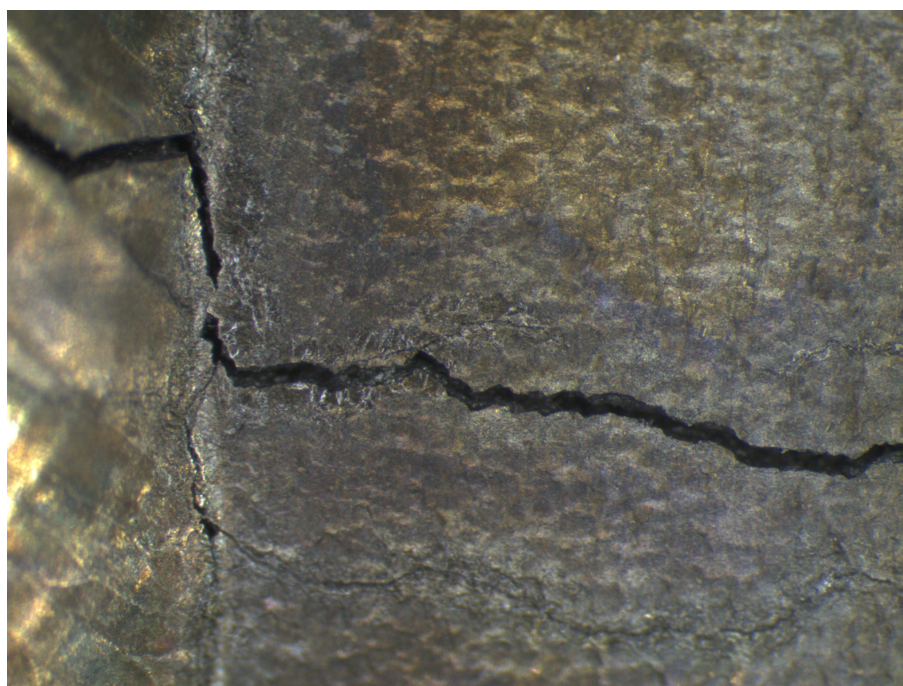
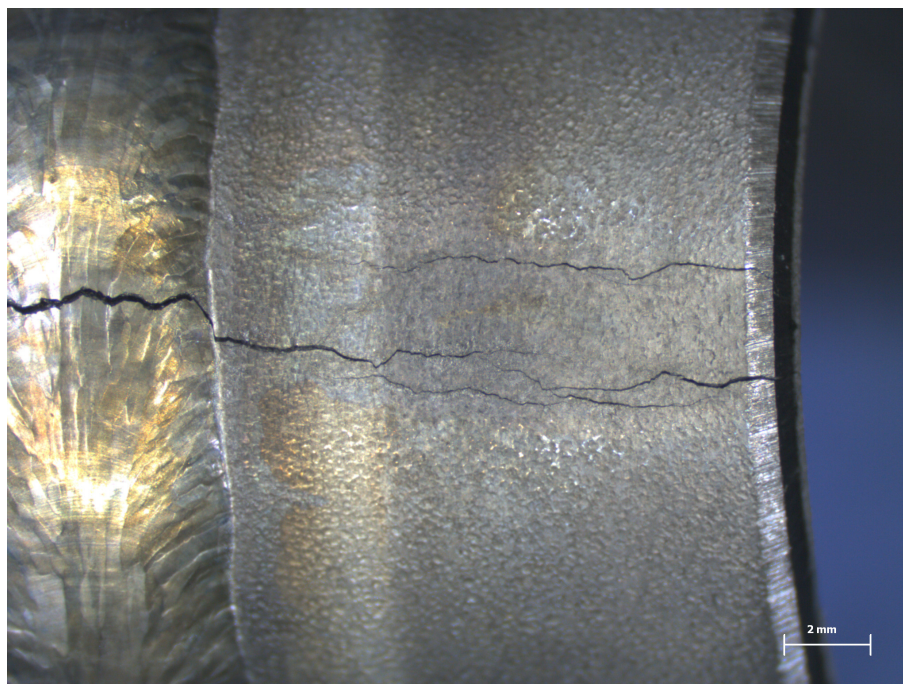
Nastala oštećenja prikazuju slike 120, 121 i 122.



Slika 120: Stereomikroskopski snimak razgranatosti pukotina na uzorku 22 – osnovni materijal; AISI 2304

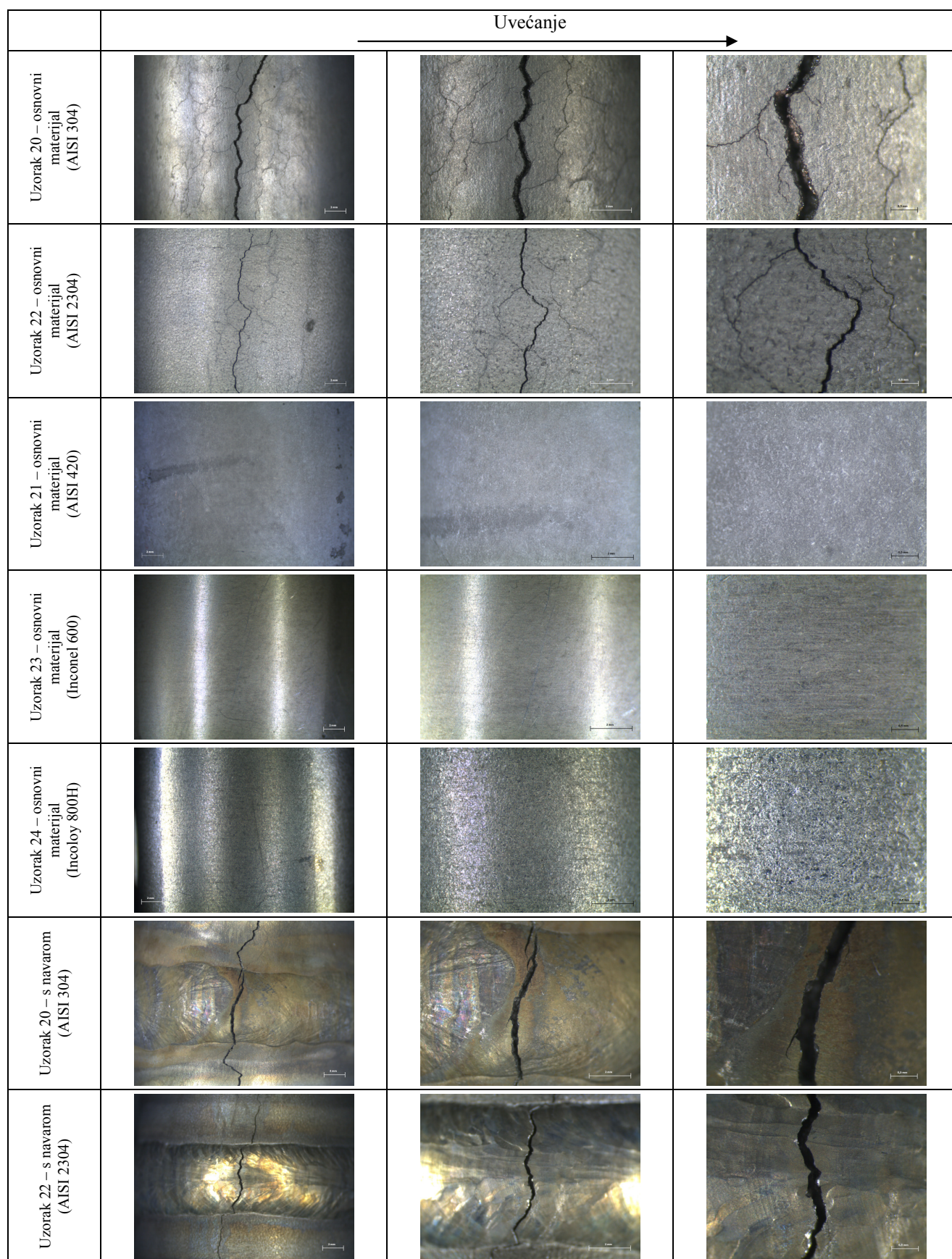


Slika 121: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina na uzorku 22 – osnovni materijal; AISI 2304 (pri različitim uvećanjima)



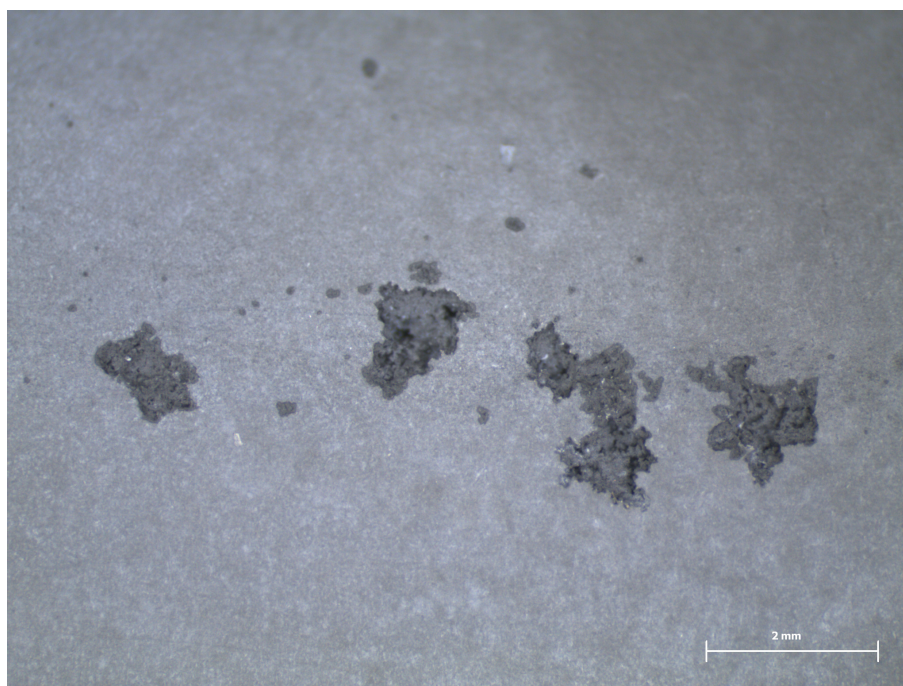
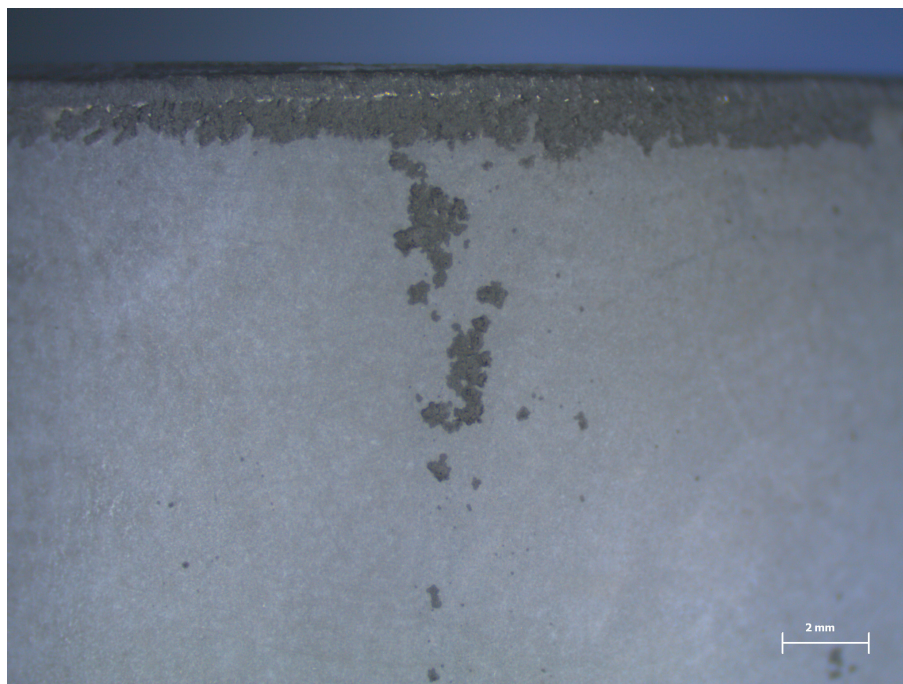
Slika 122: Stereomikroskopski snimci razgranatosti pukotina na uzorku s navarom – Uzorak 22; AISI 2304

U svrhu komparacije stupnja postojanosti materijala prema nastanku i propagaciji korozivski oštećenja (prvenstveno napetosne korozije), dan je usporedni prikaz oštećenja za ispitne uzorke ispitane prema normi ASTM G36-94. Usporedba je izvršena stereomikroskopskim ispitivanjem u zoni najvećih naprezanja sa različitim uvećanjima, slika 123.

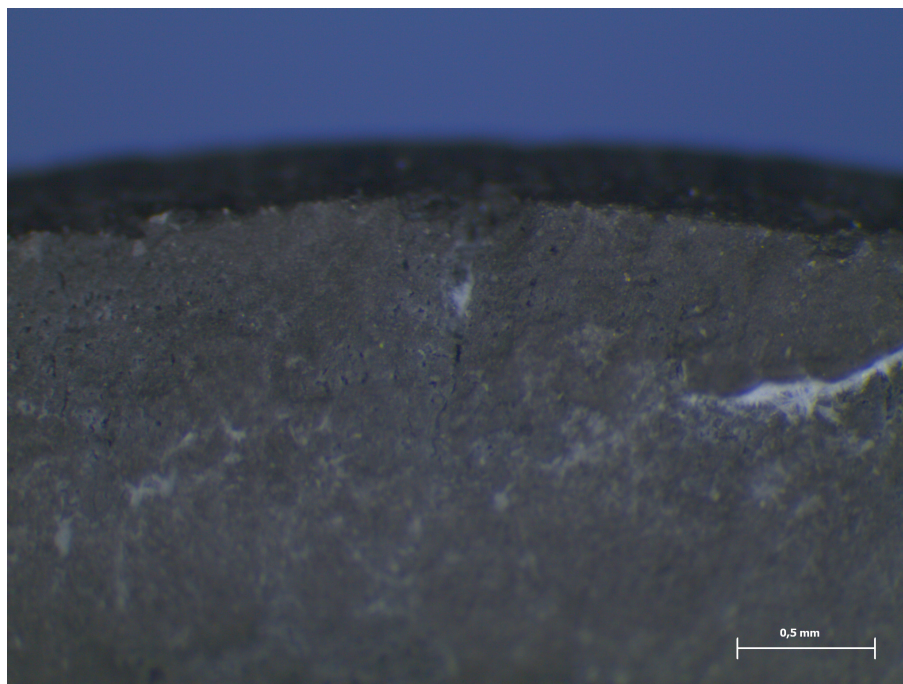


Slika123: Usporedni prikaz nakon provedenog ispitivanja na uzorcima s i bez navara (osnovni materijal) pri različitim uvećanjima (snimljeno stereomikroskopom Leica MZ6)

Martenzitni nehrđajući čelik pokazao je vrlo lošu korozivnu postojanost u agresivnom okruženju magnezijevog klorida. Vizualni pregled i stereomikroskopska ispitivanja pokazuju dominantan korozivni proces rupičaste korozije uz neznatne pojave pukotina, slike 124 i 125.

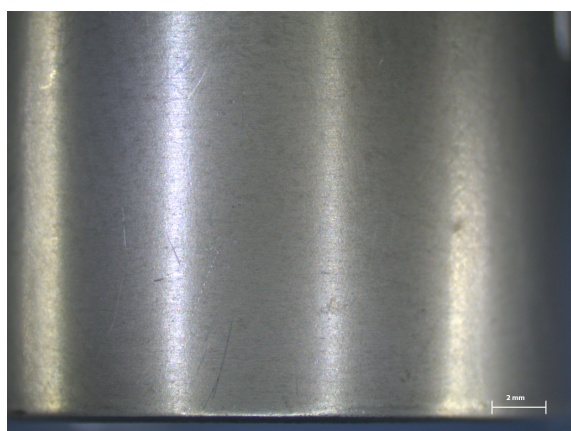


Slika 124: Stereomikroskopski snimak uzorka 21 (AISI 420) nakon ispitivanja – rupičasta korozija

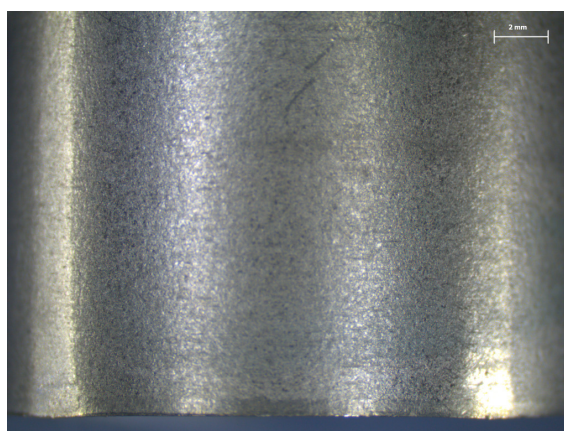


Slika 125: Stereomikroskopski snimak uzorka 21 (AISI 420) nakon ispitivanja – inicijacija pukotine

Ispitni uzorci izrađeni iz legura na bazi nikla Inconel 600 i Incoloy 800H (uzorak 23 i uzorak 24) nakon 20-satnog ispitivanja prema normi ASTM G36-94 pokazali su vrlo dobro otpornost na pojavu nastanka napetosne korozije. Vizualnim pregledom te stereomikroskopskim ispitivanjem nisu uočene nikakve pukotine u osnovnom materijali, čak ni u zoni najvećih naprezanja uzrokovanih plastičnim oblikovanjem uzoraka i dodatnim pritezanjem vijčnim spojem. Stereomikroskopski snimci uzorka 23 i uzorka 24 prikazani su slikama 126 i 127.



Slika 126: Stereomikroskopski snimak uzorka 23 nakon ispitivanja (Inconel 600)



Slika 127: Stereomikroskopski snimak uzorka 24 nakon ispitivanja (Icoloy 800H)

7. ZAKLJUČAK

Napetosna korozija je izuzetno neugodan lokalni korozijski proces koji napada gotovo sve tehnički upotrebljive materijale. Rezultira malim gubitkom mase te velikim gubitkom mehaničke čvrstoće materijala (konstrukcije), a u posljednjoj fazi izaziva izuzetno opasni krhki lom. Tri su glavna čimbenika čije je istovremeno djelovanje potrebno za nastajanje ovog korozijskog fenomena: osjetljiv materijal, agresivno okruženje i naprezanje. Iz tog je razloga ovaj korozijski proces teško predvidljiv, a najčešće se može otkriti tek u kasnoj fazi propagacije ili u zadnjoj fazi krhkog loma dovodeći do vrlo opasnih havarija.

Mogućnost pojave napetosne korozije važno je uzeti u obzir već u fazi konstruiranja. Pravilnim odabirom materijala te kvalitetnim konstrukcijski rješenjima najlakše izbjegnemo kasniju mogućnost nastanka oštećenja materijala i konstrukcije.

U diplomskom radu dan je naglasak na pojavu fenomena napetosne korozije nehrđajućih čelika. Nehrđajuće čelike smatramo postojanim na opću koroziju, ali zbog uvjeta eksploatacije te tehnoloških procesa kojima su podvrgnuti u fazama izrade konstrukcije, ovi materijali mogu biti skloni lokalnim oblicima korozije. Upravo je napetosna korozija jedan od najčešćih oblika lokalne korozije koja izaziva oštećenja na nehrđajućim čelicima. Pritom, tehnološki postupak zavarivanja, kao dominantna tehnologija u spajanju ovih materijala, ima značajan utjecaj na mogućnost pojave napetosne korozije. Zavarivanje izaziva različite promjene u samome metalu kao i na njegovoj površini i to ne samo u zoni metala zavara nego i u zoni utjecaja topline. Tehnološkim postupkom zavarivanja redovito mijenjamo sastav nehrđajućeg čelika, javljaju se napetosti, povećavamo hrapavost površine, tj. uvode se brojne nehomogenosti. Navedene pojave olakšavaju lokalnu depasivaciju nehrđajućih čelika, a time i povećavaju opasnost od nastanka različitih korozijskih procesa.

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedeno je opsežno istraživanje različitih dijelova konstrukcija od Cr-Ni čelika koje su tijekom eksploatacije stradale od napetosne korozije. Ova ispitivanja pokazala su važnost poznavanja napetosne korozije kao korozijskog fenomena radi pravilnog odabira materijala, odabira tehnoloških procesa u izradi konstrukcije (tehnoloških procesa hladnog oblikovanja, tehnološkog procesa zavarivanja,

završnih i toplinskih obrada konstrukcija itd.) u svrhu izbjegavanja mogućnosti pojave oštećenja uslijed korozivskih procesa.

Provedenim laboratorijskim ispitivanjem različitih korozivski postojanih materijala (AISI 304, AISI 420 i AISI 2304, Inconel 600 i Incoloy 800H) u ključajućoj 45% otopini $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ pri temperaturi od $155 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) koje je provedeno prema normama ASTM G58-85 te ASTM G36-94 u trajanju od 20 sati utvrđeno je da, što je u skladu s literaturnim podacima, austenitni Cr-Ni čelik AISI 304 kao i dupleks čelik AISI 2304 nisu otporni pojavu SCC-a. Pritom, podjednakim intenzitetom nastale su pukotine i na uzorcima osnovnih materijala i onih s navarima izvedenim TIG postupkom, što dodatno potvrđuje da korišteni austenitni i dupleks čelici ne posjeduju otpornost na pojavu napetosne korozije. Također, provedenim ispitivanjem utvrđeno je da martenzitni nehrđajući čelik AISI 420 u korištenoj ispitnoj otopini nema postojanost te da, iako nisu utvrđene značajnije pukotine izazvane SCC-om, materijal biva značajno oštećen dominantnim procesom rupičaste korozije.

Najbolju postojanost prema napetosnoj koroziji pokazale su legure na bazi nikla, što potvrđuje važnu ulogu nikla kao legirnog elementa koji povoljno utječe na postojanost materijala prema napetosnoj koroziji. Iako napetosna korozija kao fenomen nije još u potpunosti istražena, iskustva iz prakse govore da materijali s vrlo visokim udjelom nikla imaju izvrsnu postojanost prema ovom obliku korozije, što je i potvrđeno provedenim ispitivanjem.

8. LITERATURA

- [1] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indolf; "Svojstva i primjena materijala", Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [2] S. Brkić; "Priručnik – nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji", Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [3] R. H. Jones; "Stress-corrosion cracking", ASM International, Materials Park, 1992.
- [4] www.octane.nmt.edu, preuzeto 02.11.2009.
- [5] Durning E. D. D., "Corosion Atlas – a collection of ilustrated case histories", Elsevier, 1997.
- [6] www.fsb.hr/korozija, preuzeto 20.11.2009.
- [7] www.en.wikipedia.org, preuzeto 10.09.2009
- [8] National Physical Laboratory; "Stress Corrosion Cracking – Guides to good practice in corrosion control", National Physical Laboratory, Queens Road, Teddington
- [9] P. Marcus, J. Oudar; Corrosion Mechanisms in Theory and Practise, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- [10] www.felmi-zfe.tugraz.at, preuzeto 02.11.2009
- [11] ASM International; "Corrosion fundamentals, testing and protection", ASM handbook – Volume 13, Materials Park, 2000.
- [12] www.answers.com, preuzeto 02.11.2009.
- [13] www.georgesbasement.com, preuzeto, 02.11.2009.
- [14] Davis J. R.; "ASM speciality handbook – Stainless steels", Asm International, Materials Park, 1994.
- [15] IMOA; "Practital guidlinesfor the fabricationof duplex stainless steels", London, 2009.
- [16] P.R. Roberge; "Handbook of corrosion engineering", McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.
- [17] Nakaharam M.; "Preventing stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in chemical plants", Nickel Development Institute, Tokyo 1993.

- [18] www.met-tech.com, preuzeto, 12.11.2009.
- [19] www.tpub.com, preuzeto 12.11.2009.
- [20] www.merinox.nl, preuzeto 12.11.2009.
- [21] Böhler WELDINDG; "Welding guide", Kapfenber/Austria, 2008.
- [22] Baboian R.; "Corrosion tests standards", ASTM, Philadelphia, 1995.
- [23] ASTM G 58-85; Norma, Philadelphia, 1994.
- [24] ASTM G 36-94; Norma, Philadelphia