

Utjecaj mehaničke obrade Cr-Ni čelika na korozivsku otpornost

Poljak, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:432483>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Poljak

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Ivan Poljak

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Šimunoviću za pomoć koju mi je pružio tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Ivan Poljak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Poljak** Mat. br.: 0195034529

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj mehaničke obrade Cr-Ni čelika na korozijsku otpornost**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of mechanical treatment of Cr-Ni steel on corrosion resistance**

Opis zadatka:

Nehrdajući Cr-Ni čelici sve se više primjenjuju za izradu različitih konstrukcija koje su najčešće u zavarenoj izvedbi. Kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja nastaju toplinska obojenja površine koja ukoliko se ne uklone značajno smanjuju korozijsku otpornost zavarenog spoja. Stoga se nakon zavarivanja provode postupci naknadne obrade površine s ciljem obnavljanja pasivnosti. Ti postupci mogu biti mehanički, kemijski ili elektrokemijski.

U radu je potrebno detaljno opisati vrste nehrdajućih čelika i njihova svojstva korozijske otpornosti kao i najvažnije pojavne oblike korozijskog oštećivanja. Izučiti postupke naknadne obrade područja zavarenih spojeva, a detaljnije opisati postupke mehaničke obrade površine i njihov utjecaj na svojstva korozijske postojanosti.

Potrebno je načiniti detaljan pregled i kritičku analizu relevantnih znanstvenih radova u kojima se istražuje navedena problematika te izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
30. studenoga 2020.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Datum predaje rada:
1. rok: 18. veljače 2021.
2. rok (izvanredni): 5. srpnja 2021.
3. rok: 23. rujna 2021.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 22.2. – 26.2.2021.
2. rok (izvanredni): 9.7.2021.
3. rok: 27.9. – 1.10.2021.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA.....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. KOROZIJA.....	2
2.1. Korozija – općenito i njen značaj.....	2
2.2. Klasifikacija korozijskih procesa.....	5
2.2.1. Podjela korozije prema geometriji korozijskog razaranja.....	5
2.2.1.1. Opća korozija.....	5
2.2.1.2. Lokalna korozija	6
2.2.1.3. Selektivna korozija.....	6
2.2.1.4. Interkristalna korozija.....	7
2.2.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa.....	9
2.2.2.1. Kemijska korozija	9
2.2.2.2. Elektrokemijska korozija	10
3. NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	12
3.1. Feritni nehrđajući čelici.....	17
3.2. Austenitni nehrđajući čelici.....	19
3.3. Martenzitni nehrđajući čelici	22
3.4. Duplex nehrđajući čelici	23
4. POSTUPCI ZAVARIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA.....	25
4.1. Postupci zavarivanja.....	25
4.1.1. REL.....	25
4.1.2. TIG.....	26
4.1.4. Lasersko zavarivanje	28
5. OBRADA ZAVARENE POVRŠINE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	29
5.1. Korozija područja zavara.....	29
5.1.1. Opća korozija.....	29
5.1.2. Rupičasta korozija i korozija u procjepu.....	29
5.1.3. Interkristalna korozija.....	30
5.1.4. Napetosna korozija.....	30

5.2.	Greške koje vode do nesavršenosti zavara.....	32
5.2.1.	Pobojenost površine oko zavara.....	32
5.2.2.	Zaštitni plin.....	34
5.2.3.	Geometrija zavara.....	36
5.2.4.	Grijanje površine i stvaranje nepoželjnih spojeva.....	37
5.2.5.	Hrapavost površine.....	38
5.2.6.	Onečišćenja željezom i organskim tvarima.....	38
5.3.	Čišćenje površine.....	39
5.4.	Mehaničko čišćenje površine.....	40
5.4.1.	Brušenje.....	41
5.4.2.	Poliranje.....	43
5.4.3.	Visokosjajno poliranje (tzv. "buffing").....	45
5.4.4.	Četkanje.....	46
5.4.5.	Pjeskarenje.....	47
5.4.6.	Sačmarenje metalnim/staklenim kuglicama.....	48
5.5.	Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje površine.....	49
5.5.1.	Kemijsko čišćenje površine.....	49
5.5.2.	Elektrokemijsko čišćenje površine.....	50
5.6.	Pasivacija.....	51
5.7.	Usporedba metoda čišćenja površine prema korozivnoj otpornosti.....	52
6.	EKSPERIMENTALNI DIO ZAVRŠNOG RADA.....	54
6.1.	Ispitivanje kemijskog sastava.....	54
6.2.	Brušenje i mjerenje hrapavosti površine.....	56
6.3.	Pasivacija površine uzoraka i stereomikroskopsko ispitivanje površine.....	58
6.4.	Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju.....	62
6.5.	Rupičasta korozija i stereo mikroskopsko ispitivanje površine.....	63
7.	ZAKLJUČAK.....	72
	LITERATURA.....	74
	PRILOZI.....	77

POPIS SLIKA

Slika 1: Proizvodnja čelika u svijetu [2]	1
Slika 2: Urušavanje Silver Bridgea u SAD-u [9]	4
Slika 3: Prikaz ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije [5]	5
Slika 4: Zaštitna cijev grijača bojlera AISI 304 [3].....	6
Slika 5: Grafitna korozija sivog lijeva [3]	7
Slika 6: Interkristalna korozija [10].....	8
Slika 7: Wagnerova teorija [3]	10
Slika 8: Uvjeti nastajanja elektrokemijske korozije [3]	11
Slika 9: Prikaz oksidnog filma i rupičaste korozije [5, 14]	15
Slika 10: Karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika i Schaefflerov dijagram [18]	16
Slika 11: Nastanak kromovih karbida na zoni utjecaja topline [25]	21
Slika 12: Kirurški instrumenti od martenzitnog nehrđajućeg čelika [29]	23
Slika 13: Stanica u Švedskoj, rukohvati od duplex nehrđajućeg čelika [29]	24
Slika 14: Postupak REL zavarivanja [32]	26
Slika 15: Prikaz TIG zavarivanja [33].....	27
Slika 16: Prikaz rada zavarivanja MIG i MAG postupkom: (1) smjer zavarivanja, (2) vodilica za žicu, (3) taljiva elektroda (žica), (4) zaštitni plin, (5) kupka rastaljenog metala, (6) dubina zavara, (7) radni komad (osnovni materijal) [34]	28
Slika 17: Rupičasta korozija na pobojenoj površini cijevi [29]	30
Slika 18: Pobojenost površine uzrokovana djelovanjem topline prilikom zavarivanja [29]	33
Slika 19: Utjecaj zaštitnog plina na površinu nehrđajućeg čelika	35
Slika 20: Korozija u procjepu između priрубnice i cijevi [29].....	36
Slika 21: Udio kroma oko zavarenog spoja [29].....	38
Slika 22: Brušenje nehrđajućeg čelika s brusnim diskom [39]	41
Slika 23: Pjegasta korozija uzrokovana prskanjem čestice pri brušenju susjednih dijelova [29]	42
Slika 24: Lijevo brušeni zavar, desno polirani zavar [29].....	44
Slika 25: Polirana površina [40].....	45
Slika 26: Ručna četka za čišćenje s žicom od nehrđajućeg čelika [41]	46
Slika 27: Proces pjeskarenja [42]	47
Slika 28: Usporedba površine nakon pjeskarenja(lijevo), sačmarenja kuglicama stakla(sredina), sačmarenja kuglicama metala(desno) [29]	48
Slika 29: Izgled zavarenog spoja nakon kemijske obrade površine [29]	50
Slika 30: Postupak elektropoliranja materijala [29]	51
Slika 31: Tekstura površine nakon površinske obrade abrazivom s istom granulacijom, aluminijevim oksidom (lijevo) i silicijev karbid (desno) [29].....	52
Slika 32: Odnos pitting potencijala i mehaničkih obrada površina [29]	53
Slika 33: Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka XRF metodom	55
Slika 34: Brušene površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 304L.....	56
Slika 35: Brušene površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 316L.....	56
Slika 36: Mjerenje hrapavosti površine.....	57
Slika 37: Uzorci uronjeni u FeCl ₃ otopinu – početak ispitivanja (lijevo) i nakon 72 sata (desno)...	62
Slika 38: Ispitni uzorak AISI 304L nakon 72 sata ispitivanja.....	63
Slika 39: Ispitni uzorak AISI 316L nakon 72 sata ispitivanja.....	64
Slika 40: Broj korozijskih oštećenja na površini, sučelje programa ImageJ	70

POPIS TABLICA

Tablica 1: Troškovi korozije u SAD-u 1975. i 1995 [7]	4
Tablica 2: Prikaz proizvodnje metala između 1980.-te i 2017.te godine [11].....	12
Tablica 3: Proizvodnja nehrđajućih čelika po državama [11]	13
Tablica 4: Serija 400 po AISI-u i sastav feritnih čelika [19].....	18
Tablica 5: Prikaz serije 200 i 300 te njihov sastav [24]	20
Tablica 6: Korisničko sučelje i kemijski sastav uzoraka.....	55
Tablica 7: Vrijednosti hrapavosti površine uzoraka.....	57
Tablica 8: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 304L	58
Tablica 9: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 316L	60
Tablica 10: Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 304L snimljene stereomikroskopom	65
Tablica 11: Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 316L snimljene stereomikroskopom	67
Tablica 12: Utjecaj markera na koruzijsko oštećivanje površine ispitnih uzoraka	69
Tablica 13: Računalna analiza površine ispitnog uzorka AISI 304L	70
Tablica 14: Računalna analiza površine ispitnog uzorka AISI 316L	71

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
pH	/	Mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodene otopine
k	W/(mK)	Koeficijent kondukcije
α	K ⁻¹	Koeficijent toplinske ekspanzije
E	N/mm ²	Youngov modul elastičnosti
ZUT	/	Zona utjecaja topline
PREN	/	Mjera otpornosti na rupičastu koroziju

SAŽETAK

Ovaj završni rad je podijeljen na dva dijela, teorijski i eksperimentalni.

U teorijskom dijelu rada navedene su vrste nehrđajućih čelika, njihova mehanička svojstva, primjena, svojstva korozijske postojanosti. Nadalje su obrađeni najčešće metode zavarivanja nehrđajućih čelika i metode čišćenja površine nehrđajućih čelika. Obrade nehrđajućeg čelika negativno utječu na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika na način da uništavaju pasivni površinski film. Površinu je potrebno naknadno obraditi (očistiti) kako bi se nehrđajućem čeliku vratila korozijska postojanost kakva je bila prije obrade. Metode čišćenja površine nehrđajućih čelika su mehanička, kemijska i elektrokemijska, u ovom radu naglasak je na mehaničkoj obradi površine nehrđajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje uzoraka od nehrđajućih čelika AISI 304L (EN 1.4307) i AISI 316L (EN 1.4404) različitih stanja površine. Ispitivanje je provedeno prema normi ASTM G48 te su analizirani dobiveni rezultati.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozija, mehanička obrada površine

SUMMARY

This undergraduate thesis is divided into two parts, theoretical and experimental.

Theoretical part of the thesis consists of types of stainless steels, their mechanical properties, application, corrosion resistance properties. Furthermore, it was analyzed most common welding methods for welding stainless steels and methods of surface cleaning of stainless steels. Machining of stainless steels negatively affects corrosion resistance of stainless steel by destroying a passive surface film. The surface needs to be retrofitted (cleaned) to restore corrosion resistance of stainless steel like it was before machining. The methods of surface cleaning of stainless steels are mechanical, chemical and electrochemical, emphasis of this paper is on the mechanical surface treatment of the surface of stainless steels.

In the experimental part of the work, the corrosion testing of samples of stainless steels AISI 304L (EN 1.4307) and AISI 316L (EN 1.4404) of different surface conditions was performed. The test was performed according to the ASTM G48 standard and the obtained results were analyzed.

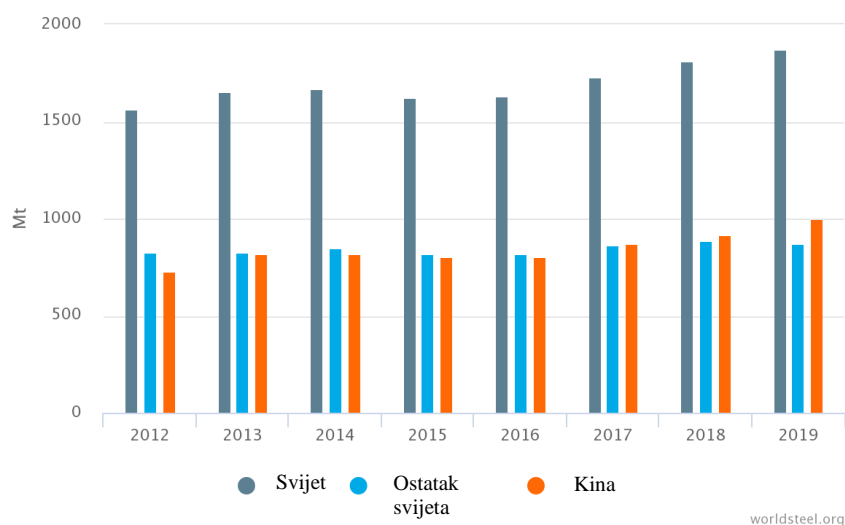
Key words: stainless steel, corrosion, mechanical surface treatment

1. UVOD

Pojava čelika kao materijala za izradu proizvoda promijenila je kako proizvodnju tako i život ljudi. Prva pojava čelika je zapravo bila 1300 godina prije Krista, no materijal masovne proizvodnje kakvog ga mi danas poznajemo možemo zahvaliti Henryju Bessemeru koji je prvi implementirao konvertere u proces proizvodnje čelika sredinom 19. stoljeća [1].

Danas su potrebe koje čelični materijal mora ispuniti puno strože nego prije 150 godina. Pa se uveo postupak legiranja u proces proizvodnje čelika. Legiranje je postupak dodavanja drugih metala (takozvanih legiranih elemenata) u osnovni metal kako bi se postigla željena mehanička, kemijska ili fizikalna svojstva materijala [1].

U moderno doba razvojem novih materijala, mišljenje je da se čelik sve manje upotrebljava, ali to nije točno. Ne samo da nije točno nego je u potpunosti krivo, u 2019. godini u svijetu je proizvedeno 1870 Mt čelika, dok je 2012. proizvedeno 1560 Mt čelika, to znači da je porast proizvodnje čelika unatrag od 7 godina povećao za 20%, kako je to prikazano na slici 1 [2].



Slika 1: Proizvodnja čelika u svijetu [2]

2. KOROZIJA

2.1. Korozija – općenito i njen značaj

Definicija korozije prema HRN EN ISO 8044 glasi fizikalno- kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu upotrebnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji on čini. Dolazi od latinske riječi nagristi ili izgristi, a laički bi se mogla opisati kao obrnuti proces dobivanja metala [3].

Koroziju kao ozbiljan problem prihvaćen je sredinom 20. stoljeća. Uvidjelo se da korozija utječe na ekonomiju, sigurnost i trajnost proizvoda, te dolazi do naglog porasta literature o koroziji i podataka o njoj. Tijekom 60-ih godina dolazi do povećanog napretka u shvaćanju rasta i svojstava pasivnih filmova. Upravo zbog toga 1970-ih dolazi do novi elektrokemijskih i neelektrokemijskih tehnika za proučavanje korozijskih reakcija i produkata korozije [4].

Korodirati mogu metalni i nemetalni materijali, iako koroziju nemetalnih materijala je teško proučavati samostalno jer je takva korozija najčešće povezana sa drugim razornim pojavama kao što je degradacija. Primjer pojave korozije nemetalnih materijala bila bi degradacija stakla (glass disease), kod kojeg vlaga djeluje s oksidima alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida te dolazi do pucanja i diskoloracije stakla [3, 4, 5].

Do korozije dolazi jer metali koje upotrebljavamo prolaze kroz metalurške procese, što metale stavlja u višu energetska razinu, a kako u sustavu sve teži ravnoteži ti metali se nastoje spustiti u nižu energetska razinu, tj. nastoje prijeći u njihovo stanje prije metalurškog procesa. Neka od tih stanja metalni oksidi, karbidi, sulfidi. To znači da je proces korozije zapravo težnja materijala da dođe do energetski povoljnijeg stanja i taj proces se događa spontano [3, 4, 5].

Brzina kojom materijal korodira ovisi o veličini pokretačke sile. Kako je prije navedeno da je težnja materijala da oslobađanjem energije prijeđe u energetski povoljnije stanje, to

smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije. Pokretačkoj sili opiru se kemijski i fizikalni otpori kojima je brzina korodiranja materijala obrnuto proporcionalna. Veličina te sile i otpori ovise o unutarnjim i vanjskim čimbenicima (obilježja okoline) oštećivanja materijala [5].

Unutarnji čimbenici [5]:

- Sastav i mikrostruktura materijala
- Greške u kristalnoj rešetci
- Zaostala mehanička naprezanja
- Oblik predmeta
- Stanje površine (hrapavost, onečišćenja, filmovi)

Vanjski čimbenici (obilježja okoline) [5]:

- Sastav medija
- Temperatura, tlak, mehanička opterećenja
- Brzina gibanja između materijala i medija
- Turbulencije fluida
- Prisutnost drugih čvrstih čestica i dodir s drugim materijalima

Vanjske čimbenike se mogu podijeliti i na [5]:

- Kemijske
- Fizikalne
- Biološke
- Električne
- Kompleksni čimbenici

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala energije i uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Godišnji troškovi korozije iznose i do 4,5% bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja. Danas troškovi korozije u SAD-u iznose blizu 1,1 milijardu (6,2% BDP-a) dolara godišnje (2016.), jedna trećina tih troškova se može smanjiti upotrebom materijala koji su otporniji na oblike trošenja korozijom ili primjenom tehnikama zaštite od korozije [6]. Uspoređujući troškove iz 2016. i podatke iz tablice 1 iz

1995. godine, primjećujemo neuspješnu borbu SAD-a protiv korozije, tj. i najveće ekonomije svijeta imaju velike probleme sa korozijom čak i veće od manjih ekonomija [8].

Tablica 1: Troškovi korozije u SAD-u 1975. i 1995 [7]

Milijarde američkih dolara		
Industrija	1975	1995
Sve industrije		
Ukupno	82.0	296.0
Izbježno	33.0	104.0
Industrija motornih vozila		
Ukupno	31.4	94.0
Izbježno	23.1	65.0
Industrija letjelica		
Ukupno	3.0	13.0
Izbježno	0.6	3.0
Druge industrije		
Ukupno	47.6	189.0
Izbježno	9.3	36.0

Pošto su svi metali podložni koroziji u određenim uvjetima, u bilo kojoj grani privrede možemo uočiti štetu uzrokovanu korozijom. Najveću štetu trpe transportna vozila, cestovna i željeznička infrastruktura, industrijska postrojenja, cjevovodi za prijenos plina i nafte. Načini procjene uzimaju u obzir izravne gubitke, a to su popravci ili zamjene dijela koji je korodirao te nanovo nanošenja prevlaka ili primjena drugih mjera zaštite protiv korozije. No, štete od korozije mogu biti puno više od materijalne povrede jer mogu biti uzrok nesreća kao što su urušavanje mostova, potonuća naftnih platformi, onečišćenja okoliša, itd [5]. Slika 2 prikazuje urušavanje mosta u SAD-u, zbog neprimjerene zaštite mosta od korozije.



Slika 2: Urušavanje Silver Bridgea u SAD-u [9]

2.2. Klasifikacija korozijskih procesa

2.2.1. Podjela korozije prema geometriji korozijskog razaranja

2.2.1.1. Opća korozija

Opća ili ravnomjerna korozija karakterizira se kao korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Ujedno je najčešći i najrašireniji oblik korozije. Tijekom odvijanja ovog vida korozije dolazi do zamjene anodnih i katodnih mjesta, uslijed čega je otapanje metala približno jednako po cijeloj površini metala [5].

Opća korozija ukoliko se ravnomjerno širi nije opasna jer se proces lako prati te se dijelovi koji su zahvaćeni korozijom lako zamjenjivi. No neravnomjerna opća korozija je opasnija od ravnomjerne jer je teško odrediti dubinu prodiranja korozije na različitim mjestima na površine, slika 3 [5].



Slika 3: Prikaz ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije [5]

2.2.1.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija je najčešći oblik elektrokemijske korozije. Može se prepoznati po tome što napada samo neke dijelove izložene površine. Dijeli se na pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu. Uvjeti za nastanak lokalne korozije uključuju i nakupine na materijalu, stagnacija medija, povišena temperatura medija, koncentracija kloridnih iona u mediju, itd. Slikom 4 prikazano je lokalno rupičasto koruzijsko oštećivanje cijevi grijača bojlera izrađene od austenitnog nehrđajućeg čelika [3].

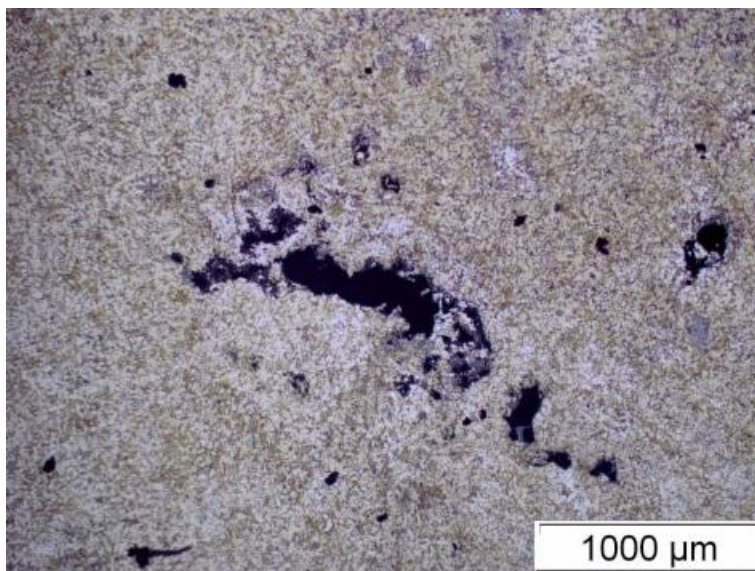


Slika 4: Zaštitna cijev grijača bojlera AISI 304 [3]

2.2.1.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je opasan oblik korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak te podložan lomu. Kako nema velikih promjena u dimenzijama, selektivna korozija može proći neopaženo te izazvati iznenadnu havariju. Može biti opća i lokalna. Dijeli se na selektivnu faznu koroziju i selektivnu komponentnu koroziju. Primjer fazne selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, pri čemu dolazi do selektivnog otapanja ferita i perlita (željezne matrice), a ostaje

spužvasti grafit prožet hrđom. Komponentna selektivna korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava decinkacije mjedi s $> 15\%$ Zn, u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna Cu matrica. Slikom 5 prikazana je selektivna korozija sivog lijeva [3, 5].



Slika 5: Grafitna korozija sivog lijeva [3]

2.2.1.4. Interkristalna korozija

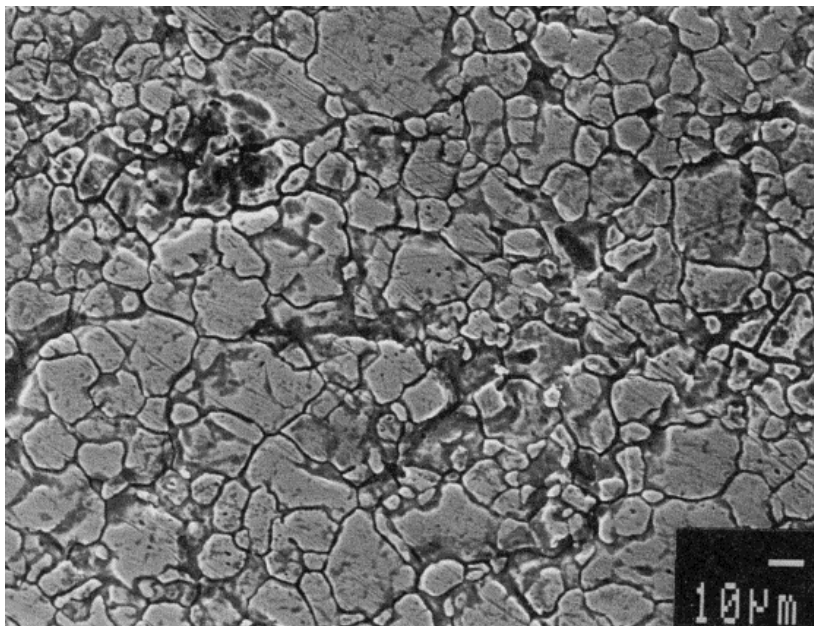
Posebno opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela. Interkristalna korozija može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminijske. Tom tipu korozije posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici [3, 5].

Kod austenitnih Cr-Ni čelika: pri temperaturi od $800 - 400^{\circ}\text{C}$ zbog difuzijskih procesa, velike sklonosti ugljika prema Cr i preniske brzine hlađenja dolazi do tzv. Senzibilizacije austenita, odnosno formiranja Cr_{23}C_6 karbida na granicama zrna; nastali intermetalni spojevi imaju u sebi visoki sadržaj Cr ($\sim 94\%$), a osiromašuju se područja uz granice zrna s kromom, nakon čega granična područja više ne ispunjavaju nužne uvjete postojanosti na koroziju ($\text{Cr} < 12\%$).

U elektrolitu se zatvara galvanski članak između formiranih karbida kao katode i anodnog područja sa smanjenim udjelom kroma; rezultat je razaranje granica strukture i gubitak čvrstoće. Slikom 6 prikazane su granice zrna na kojima su nastali kromovi karbidi [3,5].

Smanjenje sklonosti pojave interkristalne korozije kod Cr-Ni austenitnih čelika postiže se [3, 5]:

- Žarenjem ($1050 - 1100^{\circ}\text{C}$, $10 - 40$ min), pri čemu se Cr_{23}C_6 karbidi ponovno otapaju u austenitu i gašenjem u vodi
- Stabilizacijom karbidotvornim metalima Ti, Nb, Ta, koji su jači karbidotvorci od Cr, pa grijanjem nastaju karbidi TiC, NbC, TaC, a ne potencijalno opasni Cr_{23}C_6
- Snižavanjem udjela ugljika $\text{C} < 0,03\%$, što onemogućuje izlučivanje karbida



Slika 6: Interkristalna korozija [10]

2.2.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa

2.2.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija nastaje kada medij agresivno djeluje na površinu materijala, a taj medij ne provodi električnu struju. Dolazi do kemijske reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama medija, produkti te kemijske reakcije su najčešće spojevi metala s kisikom i sumporom. Odvija se direktnim sudarima atoma reaktanata plinova i metala. Energija reaktanata mora biti dovoljna za svladavanje aktivacijske barijere pri njihovom sudaru [3, 5].

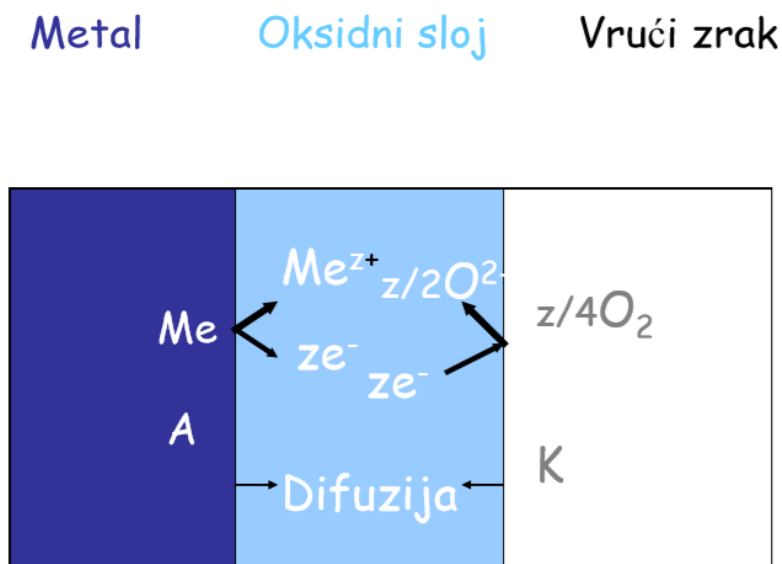
Mediji koji ne provode struju (neelektroliti), a izazivaju kemijsku koroziju u praksi su vrući plinovi koji nastaju pri obradi metala pri vrlo visokim temperaturama (kovanje, zavarivanje,...) ili organske tekućine, ali samo ako su bezvodne (nafta i njeni derivati, otapala na bazi ugljikovodika,...) [3, 5].

Kako će se proces kemijske korozije odvijati i kakav će biti intenzitet ovisi o kemijskom afinitetu. Kemijski afinitet je sklonost da dva ili više elemenata ili spojeva međusobno reagiraju, a ona ovisi o: agresivnosti medija, temperaturi, vrsti i koncentraciji tvari koje reagiraju [3, 5].

Intenzitet i tok kemijske korozije ovisi o [3, 5]:

- Metalu koji korodira
- Temperaturi, zaostalim naprezanjima, stanju površine
- Agresivnom djelovanju medija
- Korozivskim produktima

Na slici 7 prikazana je Wagnerova teorija kemijske korozije, oksidacija metala na vrućem zraku [3].



Slika 7: Wagnerova teorija [3]

2.2.2.2. Elektrokemijska korozija

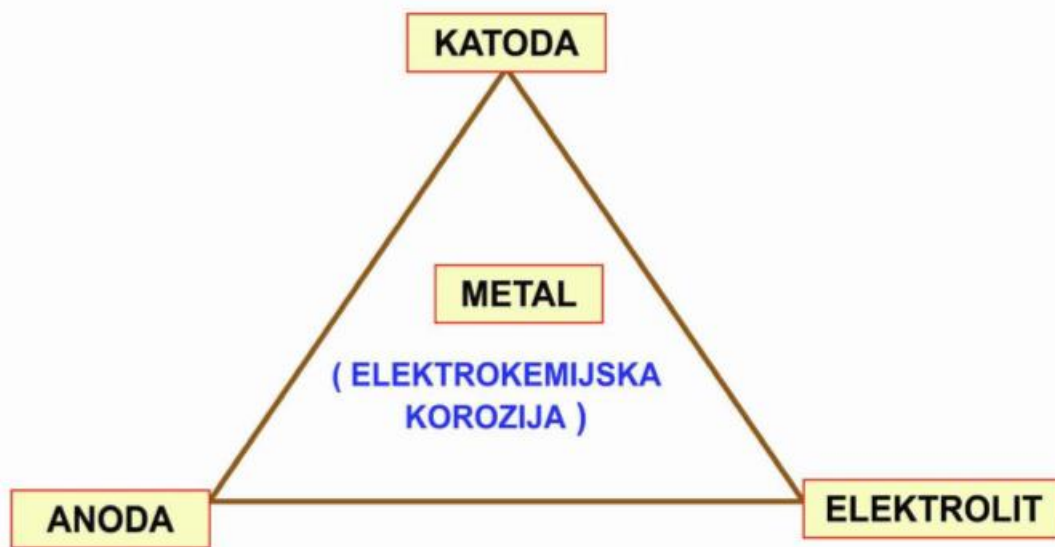
Elektrokemijska korozija je razaranje metala i metalnih legura zbog elektrokemijskih reakcija u mediju koji provodi struju i prilikom tih reakcija dolazi do otapanja metala ili legura. Manifestira se kao električni napon, tj. razlika potencijala između dva metala. Elektrokemijska korozija je redoks proces u kojem dolazi do oksidacije metala u slobodni metalni ion i redukcije nekog oksidansa. Broj elektrona koji metal mora otpustiti (anodna reakcija) mora biti jednak broju elektrona koji oksidans primi (katodna reakcija). Tijekom elektrokemijske korozije dolazi do uspostave korozijskog potencijala na površini metala, pri čemu se brzine anodne i katodne reakcije jednake. Slikom 8 prikazane su tri potrebna uvjeta za nastajanje elektrokemijske korozije na metalu [3, 5].

Uvjeti za odvijanje elektrokemijske korozije su nejednakosti između metala i elektrolita na površini. Te nejednakosti su [3, 5]:

- Nehomogenosti metala
 - Makro i mikro uključci

- Heterogenost legure
- Anizotropnost zrna
- Nehomogenosti produkata korozije na površini
- Zaostala naprezanja
- Nehomogenosti elektrolita
 - Različite konc. metalnih iona unutar medija
 - Različite pH vrijenosti unutar medija
 - Različit sadržaj kisika u mediju
 - Različite konc. neutralnih soli unutar medija
- Nejednakosti na faznoj granici
 - Razlika temperature, osvijetljenosti, utjecaj vanjskog izvora struje

Tri uvjeta za nastajanje elektrokemijske korozije



Slika 8: Uvjeti nastajanja elektrokemijske korozije [3]

3. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Uloga čelika za čovječanstvo je veoma važna, od oruđa za obradu zemlje do čeličnih dijelova na odijelu astronauta. No, kada se kaže "čelik" misli se na nelegirani ugljični čelik koji danas samo po sebi i nema svojstva koja su potrebna za ispunjenje funkcije i trajnosti izrađevina. Sam po sebi nelegirani ugljični čelik ima odlična mehanička svojstva, tako da se i dalje koristi u naftnoj industriji, cjevovodima, građevinarstvu. Također valja napomenuti njegovu nisku cijenu, cijena nelegiranog ugljičnog čelika je četiri puta manja od cijene nehrđajućeg čelika. No, veliki minus nelegiranih ugljičnih čelika je otpornost na koroziju. U svrhu zaustavljanja korozijskih razaranja čelika, oni se legiraju. Cilj legiranja je dati određena svojstva materijalu, dodavanjem drugih elemenata u njihovu strukturu [11,12].

Nehrđajući čelici po definiciji su legure koje sadrže minimalno 12% kroma s ili bez nikla. Zbog povoljnih svojstava nehrđajući čelici su doživjeli najveći rast upotrebe u zadnjih 40 godina u usporedbi s ostalim metalima. Proizvodnja nehrđajućih čelika je u razdoblju 2012. do 2017. godine porasla za 5 posto, s 35,9 Mt na 48,1 Mt. Trenutno glavni proizvođač je Kina, a slijedi ju Indija. U tablici 2 prikazan je rast upotrebe materijala u posljednjih 37 godina, dok je u tablici 3 prikazana ukupna masa proizvedenog čelika po državama [11].

Tablica 2: Prikaz proizvodnje metala između 1980.-te i 2017.te godine [11]

Metal	Godišnji rast (%)
Nehrđajući čelik	5.39
Aluminij	3.90
Bakar	2.67
Ugljični čelik	2.35
Cink	2.20
Olovo	1.99
Prosjek	2.44

Tablica 3: Proizvodnja nehrđajućih čelika po državama [11]

Država	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Rast u 5 godina(%)
Kina	16.087	18.984	21.692	21.562	24.938	25.774	60.22
Indija	2.834	2.891	2.858	3.060	3.324	3.486	23.01
Japan	3.166	3.175	3.328	3.061	3.093	3.168	0.06
SAD	1.977	2.030	2.389	2.346	2.481	2.754	39.30
Južna Koreja	2.167	2.143	2.038	2.231	2.276	-	5.03(u 4 godine)
Svijet(ukupno)	35.917	38.506	41.686	41.548	45.778	48.081	33.87

Razlozi zašto je nehrđajući čelik toliko popularan su odlična mehanička, fizikalna, kemijska i tehnološka svojstva [11].

Pod mehanička svojstva ubrajamo [11,13]:

- Izuzetno visoku čvrstoću i tvrdoću površine čak i na povišenim temperaturama
- Visok Youngov modul elastičnosti
- Nepromijenjene svojstva i na niskim temperaturama (kriptogeno hlađenje alata/obradka tekućim CO₂)
- Dobra duktilnost

Pod fizikalna svojstva ubrajamo [11,13]:

- Otpornost na veliki raspon temperatura
- Estetika površine
- Laka održivost i trajnost

Pod kemijska svojstva ubrajamo [11,13]:

- Odlična korozivna otpornost
- Netoksična površina

- Mogućnost stvaranja oksidnog sloja

Pod tehnološka svojstva ubrajamo [11,13]:

- Mogućnost deformiranja
- Mogućnost zavarivanja
- Mogućnost obrade odvajanjem

Nabrojana svojstva nehrđajući čelici imaju zahvaljujući legirnim elementima. Neki od najvažnijih legirnih elemenata su krom, nikal, magnezij, titan, bakar, molibden, itd. No, za Cr-Ni čelike najbitniji legirni elementi su krom i nikal [13].

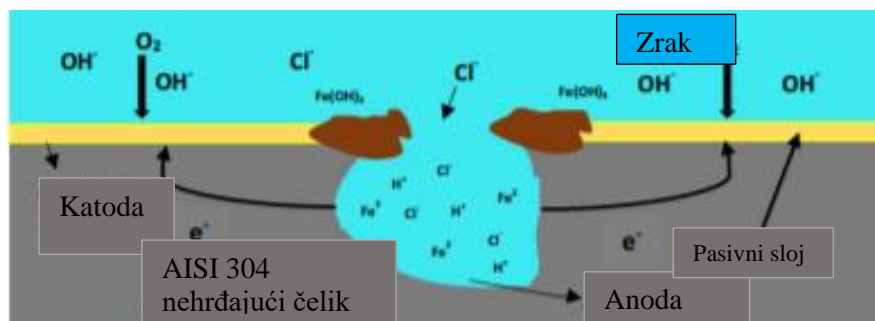
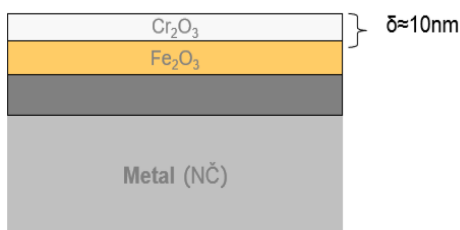
Krom (Cr) je najvažniji legirni element za nehrđajuće čelike, daje prefiks "nehrđajući" čelicima. Dodatkom kroma čeliku mijenjaju se mehanička svojstva, povećava se tvrdoća i dubina do koje je tvrdoća stalna. Najvažnije svojstvo koje čelične legure dobiju od kroma jest sposobnost stvaranja pasivnog oksidnog filma koji sprječava metal da korodira. Pasivnost je sposobnost spontane zaštite metala oksidnim filmom pri čemu se povećava otpornost prema mnogim korozivnim sredinama [5, 14].

Oksidni sloj na površini je spoj kisika i kroma, Cr_2O_3 . Sloj je debljine između 1 do 10 nm, koji se vrlo lako može oštetiti, pa je potrebnu površinu čistiti od štetnih tvari i osigurati dovoljnu količinu kisika. Razlog zbog kojeg dolazi do korozijskog oštećivanja materijala jest lokalna depasivacija površine, tj. razaranje oksidnog filma na površini metala. U slučaju lokalne depasivacije površine dolazi do lokalne rupičaste korozije, što je osobito opasno na dijelovima s tankom stijenkom. Rupičasta korozija se odvija u agresivnim medijima koji su sebi sadrže kloridne ione ili halidne ione koji oštećuju pasivni film. Kada se na lokalnoj površini uništi cijeli oksidni film dolazi do stvaranja strujnog kruga između depasivirane površine metala (anoda) i pasivirane površine metala (katoda). Da bi se sklonost prema rupičastoj koroziji nehrđajućih čelika smanjila potrebno je [5]:

- Povećati udio Cr, Mo ili N
- Povećati pH vrijednost medija ili smanjiti temperaturu medija
- Fino obraditi površinu (smanjiti hrapavost)

- Anodna zaštita
- Kemijsko/Elektrokemijsko čišćenje površine

Slikom 9 je prikazan pasivni oksidni sloj na nehrđajućem čeliku i elementi prisutni pri odvijanju rupičaste korozije.



Slika 9: Prikaz oksidnog filma i rupičaste korozije [5, 14]

Drugi najbitniji legirni element u nehrđajućim čelicima je nikel (Ni). Nikal kao element je tvrdi srebrno-bijeli metal, kristalografske strukture plošno centrirane kubične rešetke. Nikal pokazuje svojstva dobre kovljivosti, duktilnosti, čvrstoće te otpornosti na koroziju. Također je solidan vodič topline i struje te pokazuje magnetska svojstva na temperaturama ispod 345 °C [15].

68% svjetske proizvodnje nikla koristi se u nehrđajućim čelicima, a samo 10% u legurama koje ne sadrže željezo. Od svakidašnjih predmeta koji sadrže nikel su kovanice, punjive baterije, prevlake [16].

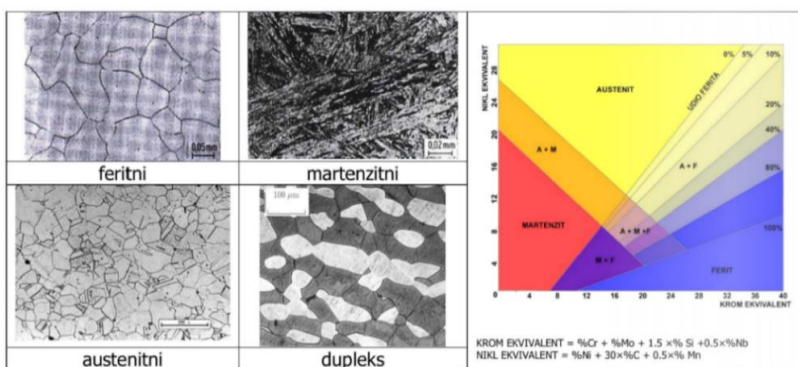
Neka od svojstava austenitnih nehrđajućih čelika koji sadrže nikal su [15, 17]:

- Austenitna struktura nehrđajućih čelika pokazuje dobra svojstva duktilnosti i oblikovljivosti, povećavajući udio nikla iznad 8% povećava se povoljnost oblikovanja dubokim vučenjem
- Austenitni nehrđajući čelici nemaju problem s krhkošću nakon zavarivanja na visokim temperaturama zbog rasta zrna
- Austenitni nehrđajući čelici i na kriogenim temperaturama pokazuju dobru tvrdoću
- Većina materijala koji sadrže nikal su potpuno reciklirajući što umanjuje utjecaj proizvodnje na okoliš

Nehrđajući čelici se danas dijele na četiri glavne vrste, a podjela je izvršena prema mikrostrukturi čelika. Iako postoji i peta familija koja u obzira uzima mogućost očvršćivanja. Vrste nehrđajućih čelika su [18]:

- feritni
- austenitni
- martenzitni
- duplex

Slikom 10 prikazane su mikrostrukture nabrojanih nehrđajućih čelika i Schaefflerov dijagram, koji prikazuje kako struktura nehrđajućeg čelika ovisi o omjerima kroma i nikla.



Slika 10: Karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika i Schaefflerov dijagram [18]

3.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici su jedna od vrsta legura nehrđajućih čelika, koji uobičajeno sadrže između 11 i 17 posto kroma, iako mogu sadržavati i više. No svim feritnim čelicima je jedno zajedničko, a to je nizak udio nikla i ugljika u strukturi. Ostali legirni elementi su Mo, Si, Al, Se, S, itd. Sumpor i selen se mogu dodati ukoliko se želi postići obradivost i oblikovljivost zato što pri povišenim temperaturama spojevi s selenom i sumporom omekšaju, te se lakše odvija smicanje. Molibden se koristi za povećanje otpornosti na koroziju te visokotemperaturnoj oksidaciji. Zbog jako malog udjela nikla u mikrostrukturi feritnih nehrđajućih čelika cijena im je jako pristupačna. Postupcima toplinske obrade nemoguće je očvrstnuće jer nemaju faznu pretvorbu. Granica razvlačenja iznosi 275-350 N/mm², duktilnost oko 30%, a vlačna čvrstoća iznosi 415-585 N/mm². Velika prednost ovih čelika je otpornost na koroziju i oksidaciju. Najčešće se koriste kao pribori za jelo, auto dijelovi, mali zupčanici i osovine, itd [18].

Poboljšanje svojstava postiže se porastom čistoće feritnih čelika, tj. povišenjem udjela kroma i molibdena te vrlo niskih udjela dušika i ugljika ($C + N < 0,01-0,02\%$). Takvi čelici se nazivaju ELA čelici (Extra Low Additions) ili poznatije superferitni čelici. Imaju bolju zavarljivost i žilavost na niskim temperaturama [19,20].

U AISI podjeli čelika feritni čelici su unutar serije 400. Najpoznatiji i najčešće korišteni su 409 i 430. AISI 409 čelik se često koristi kao materijal za ispušne sustava na automobilima, dok se čelik 430 koristi kao svakodnevni predmeti kod kojih loša zavarljivost nije problem. U tablici 4 su prikazani neki feritni čelici s pripadajućom mikrostrukturom [19].

Tablica 4: Serija 400 po AISI-u i sastav feritnih čelika [19]

EN	BS	AISI	DIN	C	Cr	Ni	Mo
1.4000	403S17	410S	X6Cr13	0.08	12		
1.4002	405S17	405	X6CrAl13	0.08	12		0.2 Al
1.4003			X2Cr11	0.03	11	0.5	
1.4016	430S17	430	X6Cr17	0.08	17		
1.4113	434S17	434	X6CrMo17-1	0.08	17		1
1.4509				0.015	18		Nb, Ti
1.4510		430Ti	X6CrTi17	0.05	17		0.6 Ti
1.4511		430Nb	X6CrNb17	0.05	17		0.6 Nb
1.4512	409S19	409	X6CrTi12	0.03	11		0.5 Ti
1.4521		[444]	X2CrMoTi18-2	0.025	17		0.6 Ti

Feritni nehrđajući čelici u usporedbi s austenitnima bolje se opiru napetosnoj koroziji u kloridnoj okolini. No, najčešće se koriste u neutralnim okolinama. Elektrokemijskim pokusima dokazano je da kada pH vrijednost okoline padne ispod pH vrijednosti potrebnoj za depasivaciju gustoća struje poraste. Feritni čelici imaju veću gustoću struje od austenitnih tako da se ne koriste u kiselim okolinama u kojima bi moglo doći do rupičaste korozije. Interkristalna korozija u feritnim nehrđajućim čelicima najčešće se dogodi zbog visokih temperatura prilikom zavarivanja. Dolazi do očvršćivanja krom-karbonitridnih spojeva na granicama zrna koje dovode do osiromašivanja područja kromom [18, 20, 21, 22].

3.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici su danas najčešći i najpoznatiji čelici unutar familije nehrđajućih čelika. Uglavnom sadrže malu količinu ugljika (0,02 do 0,15%), od 15 do 20% kroma te 7 do 20% nikla. Moguće ih je dodatno legirati molibdenom, dušikom, bakrom, titanom, sumporom, selenijem, itd. Molibden se dodaje da bi se poboljšala otpornost na koroziju u procjepu i rupičastu koroziju. Dušik se dodaje kako bi se povećao iznos granice razvlačenja i kako bi se stabilizirao austenit. Također dušik podiže otpornost na rupičastu koroziju. Bakar se nalazi u nehrđajućim čelicima kao zaostali element tijekom proizvodnje čelika, no kada se dodaje kao legirni element podiže se otpornost na koroziju u morskim uvjetima te sumpornim kiselinama. Titan se dodaje u slučaju kada se planira materijal zavarivati, radi stabilizacije karbida. Povezuje se s ugljikom u TiC koji je veoma stabilan i teško topljiv čime se smanjuje pojava interkristalne korozije. Sumpor, fosfor i selenij se dodaju radi povećanja obradivosti, no valja napomenuti da sumpor ima manu da prilikom zavarivanja može doći do pucanja materijala tijekom zavarivanja, tako da je najbolja opcija za podizanje obradivosti upravo selenij [18, 23, 24].

Neka od svojstava austenitnih nehrđajućih čelika su [13, 18]:

- Visoka žilavost
- Visoka oblikovljivost
- Široka mogućnost upotrebe zbog raznih legirnih elemenata
- Nemagnetičnost
- Dobra korozijska otpornost
- Dobra svojstva i na kriogenim temperaturama
- Nemogućnost povećanja tvrdoće toplinskim postupcima
- Manja granica razvlačenja zbog manjeg udjela ugljika

Zbog raznolikih mogućnosti legiranja, austenitni nehrđajući čelici nalaze primjenu u gotovo svim dijelovima svakodnevnog života i industrijske proizvodnje. Pronalaze se u prehrambenoj, farmaceutskoj, kemijskoj i petrokemijskoj industriji zbog dugog životnog

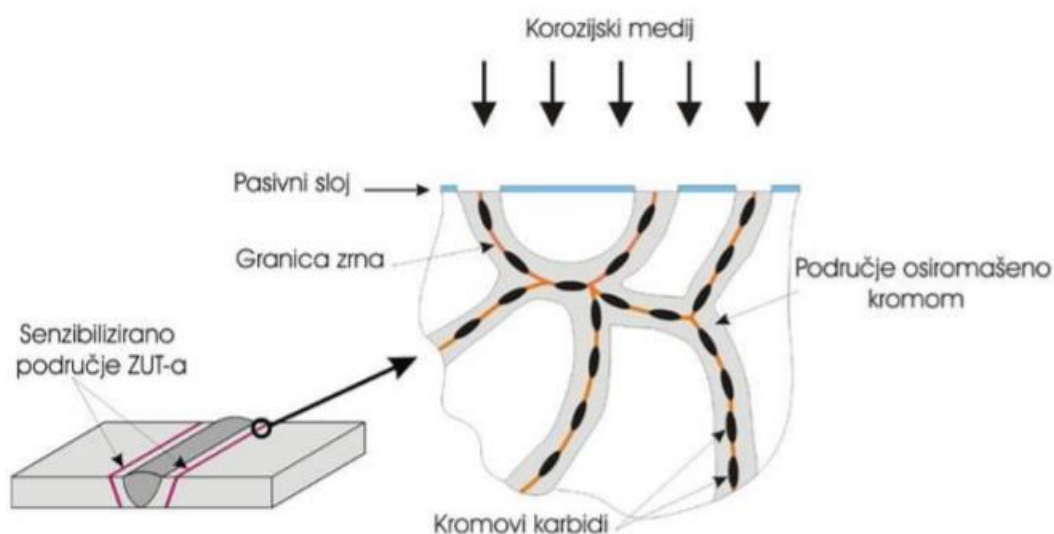
vijeka te lakog čišćenja površine. Možda najpoznatiji primjer toga su lonci i noževi „18/10“. Koriste se i kao čelično ojačanje za betonsku gradnju zbog lake zavarljivosti. Čelik AISI 316 se ekstenzivno koristi kao građevinski materijal za nuklearne reaktore [18].

Austenitni inox čelici u AISI sustavu čine seriju 200 i 300. Serija 300 čelika ostvaruje prefiks 'nehrđajući' dodatkom nikla, dok serija 200 koristi mangan i dušik. Serija 300 čini veću grupu čelika od kojih su najpoznatiji AISI 304 poznatiji kao „18/8“, koji se koristi kao kuhinjski pribor. 316 se koristi za vanjsku upotrebu zbog veće otpornosti na koroziju. Tablicom je prikazana serija 200 i 300 austenitnih nehrđajućih čelika i njihov sastav [18].

Tablica 5: Prikaz serije 200 i 300 te njihov sastav [24]

AISI	C max	Si max	Mn max	S max	P max	Ni	Cr	Mo max	N max
316	0.08	1.0	2.0	0.045	0.03	10.0-14.0	16.0-18.0	2.0-3.0	-
316L	0.03	1.0	2.0	0.045	0.03	10.0-14.0	16.0-18.0	1.2-2.75	-
316LN	0.03	1.0	2.0	0.045	0.03	10.5-14.5	16.5-18.5	2.0-3.0	0.12-0.22
310S	0.08	1.2	2.0	0.045	0.03	19.0-22.0	24.0-26.0	-	-
304	0.08	1.0	2.0	0.045	0.03	8.0-10.5	18.0	-	-
304N	0.08	1.0	2.0	0.045	0.03	8.0-10.5	18.0-20.0	-	0.1-0.16

Zbog pojave senzibilizacije prilikom postupaka u kojemu je temperatura (zavarivanja/toplinska obrada) povećana dolazi do stvaranja Cr-C spojeva na granicama zrna. To je osobito česta pojava kod austenitnih nehrđajućih čelika. Nastali spojevi osiromašuju granice zrna kromom te na tim mjestima nastaje anoda, a ostala mjesta katoda te se odvija razaranje područja oko granica zrna, slika 11 [18, 25].



Slika 11: Nastanak kromovih karbida na zoni utjecaja topline [25]

Napetosna korozija je česta kod austenitnih Cr-Ni čelika, pukotine se šire direktno kroz kristal i najčešće se javlja u elektrolitima povišene temperature koji sadrže kloride. Iako puno literaturnih izvora navodi da se takav oblik razaranja ne odvija na temperaturama ispod 55°C, primijećeno je da se ovakav oblik razaranja događa na krovnim konstrukcijama nad zatvorenim bazenima i pri nižim temperaturama. Uz kloride, lužnati mediji također mogu negativno. Ovi materijali su podložni i ostalim lokalnim korozivskim fenomenima kao što su rupičasta i korozija u procjepu [25].

3.3. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici imaju povišeni udio ugljika (0,2 - 1,0%), iznad 13% kroma (do 18%), te mogu sadržavati i do 1,3% molibdena i 2,5% nikla. Ovisno o udjelu ugljika dijele se na konstrukcijske (do 0,25% ugljika) i alatne (iznad 0,3% ugljika). Razvijeni su da bi ispunili zahtjeve tvrdoće, visoke čvrstoće, trošenja i korozijske otpornosti. Uz nikal i molibden, ostali legirni elementi su selenij, vanadij i fosfor. Na povišenim temperaturama ovi čelici imaju FCC kristalnu rešetku, ali pri naglom hlađenju tokom toplinske obrade, austenit se pretvori u martenzit s BCC rešetkom [18, 26, 27].

Neke od svojstava martenzitnih nehrđajućih čelika su [13, 18, 27]:

- Visoka tvrdoća
- Mogućnost kaljenja i popuštanja za dobivanje potrebnih svojstava
- Loša obradljivost i oblikovljivost
- Loša zavarljivost
- Relativno dobra oblikovljivost pri niskim udjelima ugljika
- Visok koeficijent kondukcije (k)
- Mali koeficijent toplinske ekspanzije (α)
- Visok Youngov modul (E)
- Feromagnetični su

Prema AISI-u ovaj tip čelik nalazi se unutar serije 400, točnije 410 i 440. Serija 410 sadrži najmanje legirnih elemenata i zato su najjeftiniji, dok serija 440 sadrži veći udio ugljika što znači veća tvrdoća, ali manja žilavost [27].

Upotrebljavaju se za oštrice noževa, kotrljajućih elemenata ležajeva, turbinskih lopatica, kirurških alata i dijelova za rad na visokim temperaturama [27]

Najveća mana ovih čelika je njihova sklonost vodikovoj koroziji. Vodikova korozija je specifična vrsta napetosne korozije metala, a uzrokovana je djelovanjem vodika koji može ostati u rešetki tijekom proizvodnje, zavarivanja, prerade ili naknadno. Pri povišenim temperaturama, atomarni vodik difundira u rešetku gdje se spaja s drugim vodikovim

atomom i tako u molekularnom stanju dolazi do povećanja tlaka unutar čelika, nakon čega nastaju podpovršinske pukotine. To rezultira smanjenjem duktilnosti materijala. Na slici 12 prikazani su kirurški instrumenti izrađeni od martenzitnog nehrđajućeg čelika [28].



Slika 12: Kirurški instrumenti od martenzitnog nehrđajućeg čelika [29]

3.4. Duplex nehrđajući čelici

Duplex čelici su jedna od familija nehrđajućih čelika. Naziv su dobili jer im se metalurška struktura sastoji od dvije faze, austenitne i feritne u odprilike jednakim udjelima (jedan od naziva je austenitno-feritni nehrđajući čelici). Sadrže visoki udio kroma, između 20 do 28%, veći udio molibdena, do 5%, nikla do 9% i jako malog udjela dušika. U usporedbi s austenitnim nehrđajućim čelicima imaju veću vlačnu čvrstoću te veću otpornost prema napetosnoj koroziji, osobito u kloridnim okolinama. Dijeli se na tri grupe na temelju PREN-a (broj koji označava otpornost rupičastoj koroziji, $PREN = Cr + 3.3 \times Mo + 16 \times N$). Duplex čelici mogu se podijeliti na standardni duplex, super-duplex i lean duplex. Standardni duplex

je po svojstvima između lean i super-duplexa, super-duplex sadrži veće udjele kroma, nikla, dušika, čime se postiže stvaranje intermetalnih faza te im PREN iznosi preko 40, lean duplex čelici imaju najmanji PREN te se koristi za manje zahtjevne zadaće te su najbližnji austenitnim nehrđajućim čelicima uz bolju otpornost na napetosnu koroziju [18, 29, 30].

Neka od svojstava duplex nehrđajućih čelika [29, 30]:

- Loša obradljivost
- Nemogućnost povećanja tvrdoće toplinskim postupcima
- Teško se proizvode
- Jako dobra duktilnost i na niskim temperaturama(mogućnost korištenja i na -50°C)
- Izvrsna otpornost na korozijska trošenja
- Solidna zavarljivost
- Visoka vlačna tvrdoća

Ovaj tip čelika se primjenjuje u kemijskoj industriji, petrokemijskoj industriji, morskim okruženjima, itd [18, 29, 30].

Duplex čelici ne smiju imati nikakve nečistoće unutar kristalne rešetke, zato je potrebno imati vrlo "čiste" alate prilikom proizvodnje ovakvog tipa čelika, tj. česta je pojava selektivne korozije. Ovisno o veličini PREN-a ovi, čelici s manjom vrijednosti su podložniji rupičastoj koroziji. Na slici 13 prikazana je postaja u Švedskoj gdje je korišten duplex čelik umjesto austenitnog, nakon par godina utjecaja atmosferilija primjećuje se da nema tragova korozije [29, 30].



Slika 13: Stanica u Švedskoj, rukohvati od duplex nehrđajućeg čelika [29]

4. POSTUPCI ZAVARIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

4.1. Postupci zavarivanja

Postupci koji se uobičajeno koriste pri zavarivanju nehrđajućih čelika su [31]:

- Ručno elektrolučno zavarivanje (REL)
- Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina (TIG)
- Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti inertnog/aktivnog plina (MIG/MAG)
- Lasersko zavarivanje

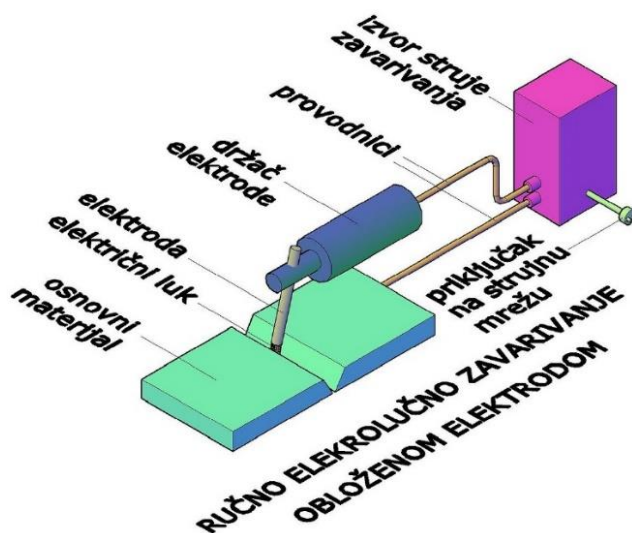
4.1.1. REL

REL ili ručno elektrolučno zavarivanje je postupak zavarivanja gdje se kao dodatni materijal koristi gola ili obložena elektroda. Najčešće obloge elektroda su kisela obloga, bazična obloga, celulozna obloga i rutilna obloga [31, 32].

Prednosti ručnog elektrolučnog zavarivanja su: niska cijena opreme, pogodno za manje radionice, pogodan postupak za rad na terenu, jednostavno rukovanje opremom, moguće zavarivanje u svim položajima, moguće zavarivati veće debljine [31, 32].

Nedostaci su: mala brzina zavarivanja, stvaranje plinova iz obloge elektrode, formiranje troske preko zavara koju je potrebno ukloniti, kvaliteta zavara jako ovisi o ljudskom faktoru, gubitak materijala zbog prskanja, jaki bljeskovi prilikom zavarivanja [31, 32].

Slikom 14 je prikazan postupak izvođenja V zavara REL postupkom zavarivanja [31, 32].



Slika 14: Postupak REL zavarivanja [32]

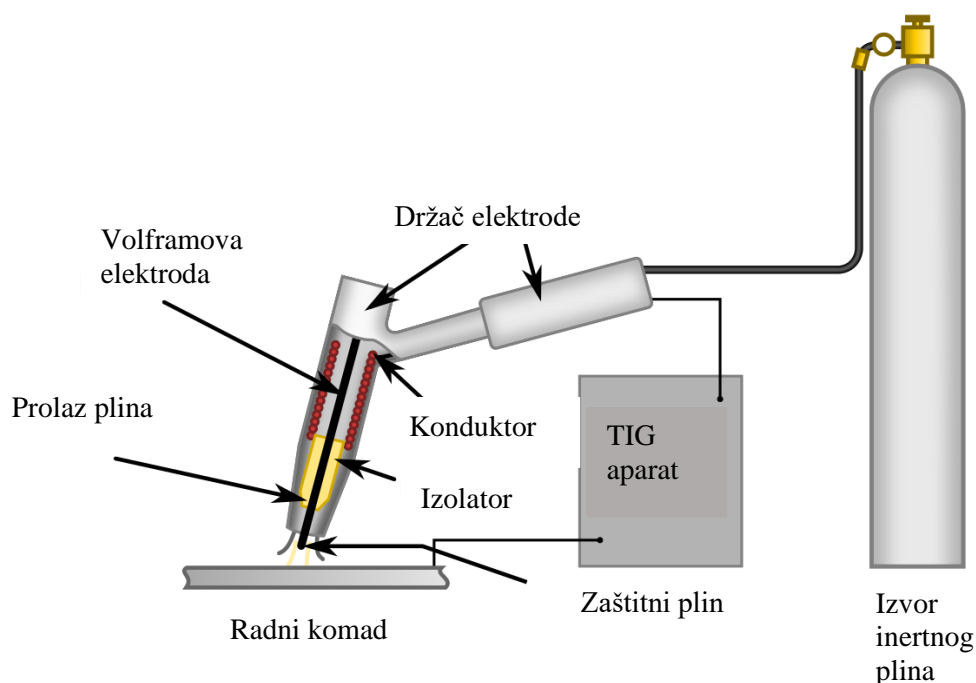
4.1.2. TIG

TIG zavarivanje ili elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina je ručni postupak zavarivanja u neutralnom zaštitnom plinu (najčešće plemenitom plinu) ili smjesi neutralnih plinova. Materijal elektrode je volfram i on je u TIG procesu netaljiv, dodatni materijal se može i ne mora dodavati, ovisno od procjepu između pozicija koji se zavaruju. Kao zaštitni plin se najčešće koristi argon [31, 33].

Prednosti ovog tipa zavarivanja su: nema prskanja kapljica ukoliko se ukloni nečistoće se površine (brušenje ili neki drugi postupak površinske obrade), mogućnost zavarivanja u svim položajima i mjestima, nema troske, mogućnost primjene za sve vrste materijala, širok raspon debljina zavara, zavar je visoke kvalitete [31, 33].

Nedostatci ovog tipa zavarivanja su: cijeli postupak zavarivanja je kompliciran, u slučaju rada na otvorenom potrebno je zaštititi zaštitni plin od vjetra, površinu je potrebno očistiti mehanički i/ili kemijski, teško je postići veće debljine zavara [31, 33].

Slikom 15 prikazani su svi potrebni dijelovi za TIG zavarivanja.



Slika 15: Prikaz TIG zavarivanja [33]

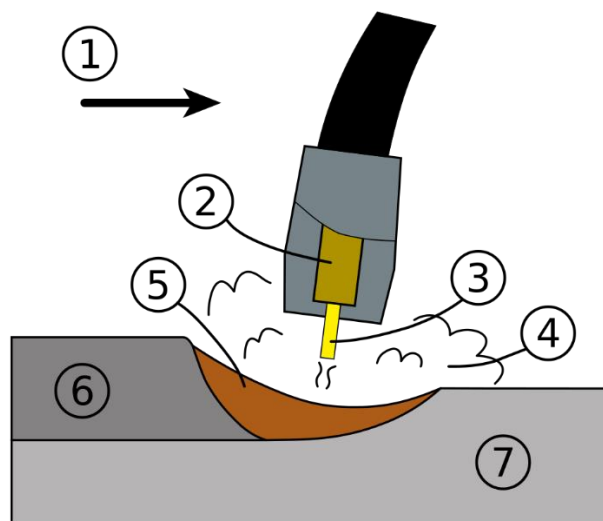
4.1.3. MIG/MAG

MIG/MAG je postupak zavarivanja metalnom taljivom elektrodom u zaštitnoj atmosferi plinova. Metalna elektroda zajedno s osnovnim materijalom se tale pod utjecajem električnog luka i spajaju se u zavareni spoj. Kao zaštitni plin najčešće se koristi CO_2 , argon ili helij [31, 34].

Prednosti ovog tipa zavarivanja su: velika brzina zavarivanja (četiri puta veća od TIG-a), visoka produktivnost, mali unos dodatnog materijala, male deformacije i zaostala naprezanja, mogućnost zavarivanja tankih limova [31, 34].

Nedostaci ovog tipa zavarivanja su: isto kao kod TIG-a potrebno je zaštititi plin od vjetra u slučaju rada na otvorenom, lošija kvaliteta zavara nego kod TIG zavarivanja, kvaliteta zavara ovisi o vještini zavarivača, jaki bljeskovi prilikom zavarivanja [31, 34].

Slikom 16 prikazan je način rada MIG/MAG zavarivanja.



Slika 16: Prikaz rada zavarivanje MIG i MAG postupkom: (1) smjer zavarivanja, (2) vodilica za žicu, (3) taljiva elektroda (žica), (4) zaštitni plin, (5) kupka rastaljenog metala, (6) dubina zavara, (7) radni komad (osnovni materijal) [34]

4.1.4. Lasersko zavarivanje

Lasersko zavarivanje postupak je fuzijskog zavarivanja u kojem se dvije metalne pozicije zavaruju zajedno s laserskom zrakom fokusiranom između dvije pozicije koje se zavaruju. Laserska zraka ima dovoljno topline da rastopi materijal od dva komada metala i ispuni šupljinu koja hlađenjem stvara snažni zavar između dva dijela. Lasersko zavarivanje vrlo je učinkovit postupak zavarivanja, koristeći robotsku opremu za zavarivanje za automatski rad, ova se tehnologija zavarivanja uglavnom koristi u automobilskoj industriji [31].

Prednosti laserskog zavarivanja: vrlo kvalitetan zavar, visok stupanj automazitacije, nema trošenja alata, vrlo brz postupak zavarivanja, nije potrebna zaštitna atmosfera, mogućnost zavarivanja svih metala uz pripremu površine [31].

Nedostaci laserskog zavarivanja: skupa oprema, loša efikasnost energije, nije moguće dobivati široke šavove, potrebna je priprema spoja, zbog visokih temperatura na uskom području utjecaja topline neki metali mogu napuknuti [31].

5. OBRADA ZAVARENE POVRŠINE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

5.1. Korozija područja zavora

5.1.1. Opća korozija

Pošto se dodatni materijal bira po načelu da je optimalan s osnovnim materijalom te ima slična svojstva po pitanju otpornosti na nastajanje i širenja opće korozije. Tako da, atmosferski utjecaji na područje zavora nema veliki utjecaj na koroziju oko zavora [29, 35].

5.1.2. Rupičasta korozija i korozija u procjepu

Rupičasta korozija i korozija u procjepu su dva najčešća korozijska fenomena kada dođe do korozijskog oštećivanja zavarenih dijelova. Razlog tome je promjena lokalne mikrostrukture čelika na područje na kojem djeluje toplina uzrokovana zavarivanjem, koje dovodi do nemetalnih uključaka ili oksidacije površine. Da bi se ovaj oblik korozijskog razaranja usporio koriste se visoko legirani dodatni materijali koji su legirani s elementima koji poboljšavaju otpornost čelika na ove oblike korozije. Primjer zaštite zavarenih spojeva bio bi zavarivanje superaustenitnih čelika s dodatnim materijalom koji ima visoki udio nikla kako bi se kompenzirala mikrosegregacija molibdena. Ciljaju se korištenje metode zavarivanja koje bi rezultirale s manje uključevina u zavaru. Potrebno je odstraniti i pobojenost u području ZUT-a kako bi se ostvarila najbolja otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu. Primjer na slici 17 je rupičasta korozija na zavaru zbog smanjenog udjela kroma na pobojanoj površini [29, 35].



Slika 17: Rupičasta korozija na pobojenoj površini cijevi [29]

5.1.3. Interkristalna korozija

Prilikom zavarivanja, određene zone površine osnovnog materijala prolaze kroz toplinski promjene kod kojih dolaze do očvršćivanja karbida na temperaturama između 550°C do 850°C . Danas nehrđajući čelici imaju manji udio ugljika, pa interkristalna korozija koja se uzrokovana stvaranjem otvrdnutog kromovog karbida koji nastaje nakon zavarivanja čelika ne čini problem [29, 35].

5.1.4. Napetosna korozija

Jedan od najvećih problema koji uzrokuje zavarivanje nehrđajućih čelika je napetosna korozija uzrokovana zaostalim naprezanjima. Pošto postoji šansa da se zavaruje manja pozicija na masivnu konstrukciju, procesi poput popuštanja za smanjenje zaostalih naprezanja je nemoguće. Jedna od mogućnosti koja dolazi u obzir je promjena parametara zavarivanja, no to može uzrokovati lošiju provarenost spoja te sniženje mehaničke otpornosti.

Najefektivniji način smanjivanja rizika za stvaranje pukotina uzrokovanih napetosnom korozijom je odabir nehrđajućih čelika otpornijim na ovaj oblik korozijskog oštećivanja. Pri zavarivanju nehrđajućih čelika i galvaniziranih čelika dolazi do rastapanja cinka sa površine galvaniziranog čelika, cink u doticaju s nehrđajućim čelikom ga čini krhkim. Osim cinka i ostali elementi koji imaju nisku temperaturu rastapanja imaju isti učinak. Taj fenomen naziva se Liquid Metal Embrittlement (LME). Da bi se zavario nehrđajući čelik s galvaniziranim čelikom potrebno je kemijski odstraniti sav cink s ZUT-a [29, 35].

5.2. Greške koje vode do nesavršenosti zavara

5.2.1. Pobojenost površine oko zavara

Pobojenost površine (slika 18) nehrđajućeg čelika nakon zavarivanja uzrokovana je oksidacijom na temperaturama zavarivanja. Boje koje su pojavljuju u tim zonama sežu od svijetlo žute do crvene, smeđe, plave, itd. Taj fenomen se pojavljuje na temperaturama većim od 300°C, a sadržaj pobojene površine su podebljani kromovi i željezni oksidi. Na temperaturama većim od 700°C i pri visokom udjelu kisika u zaštitnom plinu moguće je izgaranje kroma pri čemu na površini metala nastaju željezni oksidi čime površina bude pogodnija za nastanak korozije. Površina (dubine par mikrometara) ispod pobojene površine metala je osiromašena kromom te je slabije otpornija na koroziju, te najčešće rezultira rupičastom korozijom. Povećani udio kisika u zaštitnom plinu rezultira tamnijim bojama na površini metala, to je znak velikog pada otpornosti na koroziju. Svijetlo žuta boja, iako smanjene otpornosti na koroziju je i dalje prolazna u slučaju normalnih atmosferskih uvjeta. Najčešći oblik korozije koji se veže uz pobojanost površine je rupičasta korozija. Rupičasta korozija je uzrok istjecanja fluida na cijevnim konstrukcijama na zavarenim spojevima pri nedovoljnoj pažnji na čišćenju površine. Ukoliko fluid istječe na bokovima zavara kriva je korozija u procjepu zbog ne zadovoljavajućeg spoja između zavara i osnovnog materijala. Jedino što se može uraditi za spas konstrukcije je zamjena korodirane pozicije [29, 31, 35].

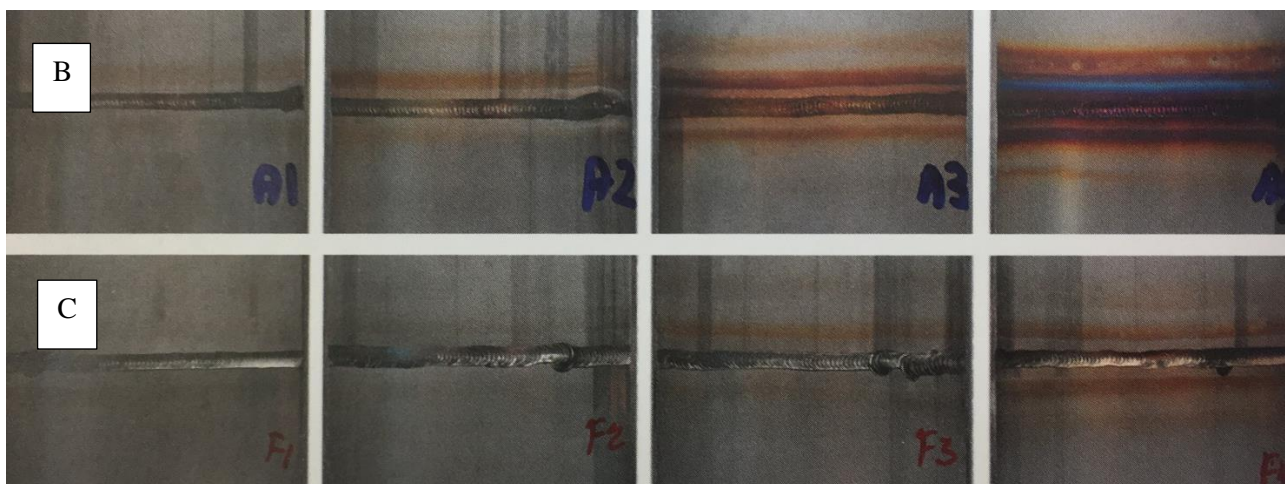
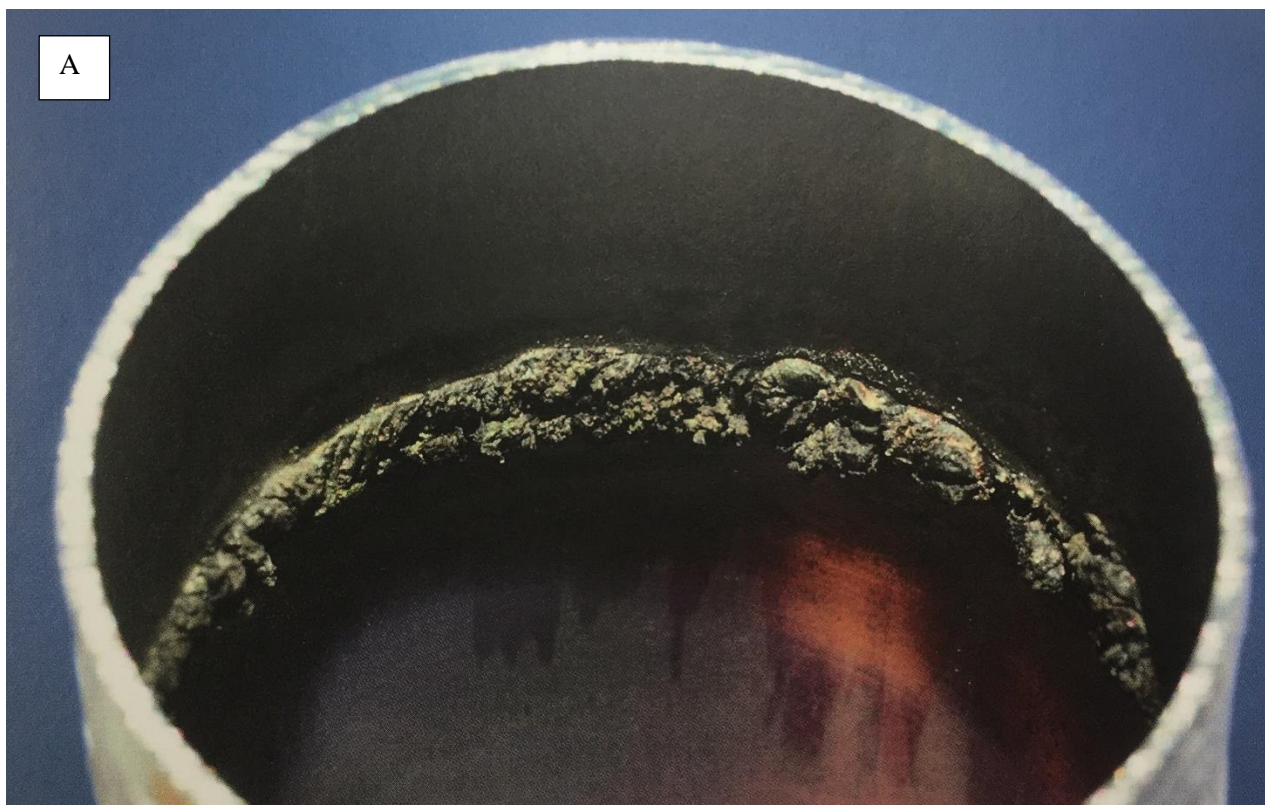
Za ocjenu zavara može nam poslužiti danski refentni atlas koji zavare dijeli po grupama od A do F, gdje je A savršeni zavar, a F "zaribani" zavar. Prema atlasu žuta boja (B ili C grupa) se ne smatra da pretjerano utječe na svojstva korozijske otpornosti, dok tamnije boje ne zadovoljavaju faktor korozijske otpornosti. Ukoliko površinu nije moguće obraditi kemijski sredstvima za nagrizanje zavar ne može dobiti ocjenu iznad B, što je često slučaj u farmaceutskim i prehrambenim industrijama [29].



Slika 18: Pobojenost površine uzrokovana djelovanjem topline prilikom zavarivanja [29]

5.2.2. Zaštitni plin

Dva najčešća korištena zaštitna plina za zaštitu zavara tijekom procesa zavarivanja su čisti/miješani argon i formir plin. Formir plin se sastoji od 90% molarnog udjela dušika i 10 posto vodika. Razlog zbog kojeg se argon koristi kao zaštitni plin jest što ima veću gustoću, te će se nepoželjni kisik nalaziti iznad sloja argona na zavarenoj površini. Formir je aktivna mješavina plinova, koja ima dvostruki efekt tijekom zavarivanja, spaja kisik s vodikom te tvori vodu i istiskuje zrak s površine zavara. Na slici ispod može se vidjeti učinak zavarivanja formirom i argonom na cijevne zavare. Na slici 18 vidljiva je manja oksidacija površine u slučaju korištenja formira, tj. manja pobojenost površine. No, formir u doticaju s feritnim nehrđajućim čelicima pri zavarivanju tvori krhke faze. Ukoliko bi se postupak zavarivanja vodio bez zaštitnog plina, tj. u prisutnosti atmosferskog zraka, zavar bi bio nejednake i grube površine, uz veliki sadržaj oksida koji rezultiraju nefunkcionalnim i ružnim zavarom. Na slici 19 je prikazan zavar izveden bez upotrebe zaštitnog plina i zavar izveden uz primjenu formira i argona [29].



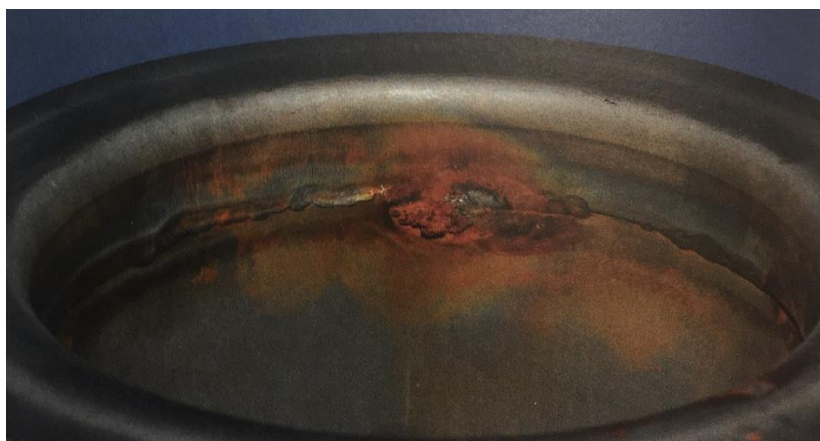
Slika 19: Utjecaj zaštitnog plina na površinu nehrđajućeg čelika

- A. Zavareni spoj izveden bez zaštitnog plina**
- B. Zavareni spoj izveden uz upotrebu argona**
- C. Zavareni spoj izveden uz upotrebu formira (bolje uklanja kisik s površine što rezultira manje pobojenom površinom)**

5.2.3. Geometrija zavara

Pod greške geometrije zavara smatra se sva odstupanja zavara od idealnog zavara koji rezultiraju lošijim mehaničkim svojstvima, stvaranja pora, malenih rupica koji utječu na korozijsku otpornost. Takve greške ne moraju biti nužno uzrokovane vanjskim atmosferilijama, već mogu biti uzrokovane lošim zavarivanjem kao što je nedovoljna penetracija dodatnog materijala, oštećivanje zavara tijekom transporta, itd. Uz ovaj tip grešaka vežemo koroziju u procjepima. Korozija u procjepu je osobito opasna jer temperatura u kojoj se ona odvija je oko 20°C ispod kritične temperature rupičaste korozije, ovo se osobito odnosi na visoko kloridne okoline, gdje će se ukoliko dođe do geometrija pogodnih za odvijanje ovog tipa korozije, ona svakako odviti. Ovakve greške se nastoje spriječiti upotrebom visokolegiranih dodatnih materijala koji se bolje vežu za osnovni metal, makar promatrajući samo dodatni materijal, on sam po sebi osnovnom materijalu ne povećava otpornost na rupičastu koroziju [29].

U praktičnom svijetu gdje je potrebno uzeti i biološki faktor, kritična temperatura između rupičaste i korozije u procjepu pada te čini koroziju u procjepu još opasnijom. Slika 20 prikazuje koroziju između cijevi otpadne vode i prirubnice, valja primjetiti korozijsku pojavu na zavaru te više-manje nedotaknute površine prirubnice. Još jedan od problema je kolonizacija mikrobioloških organizama u procjepima, dolazi do prijanjanja bakterija ili algi na mjestima u procjepima koji tvore nepoželjni biofilm [29, 35].

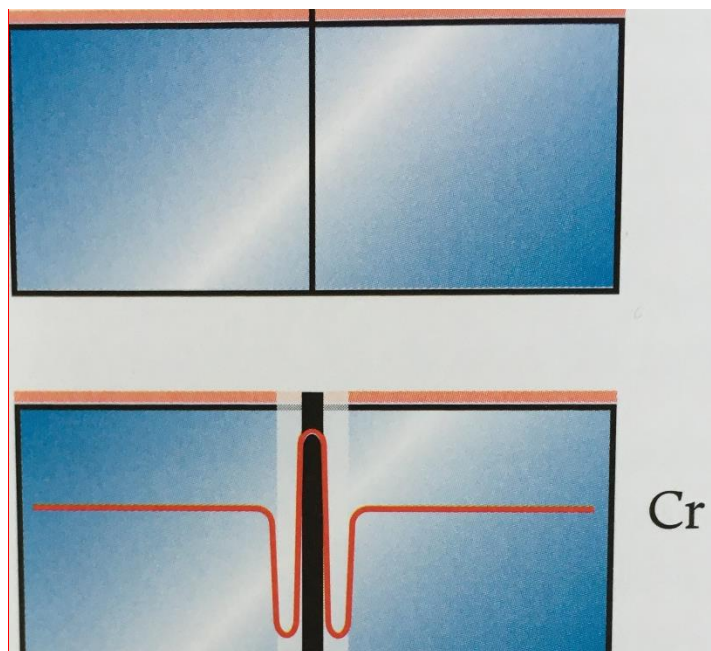


Slika 20: Korozija u procjepu između prirubnice i cijevi [29]

Jedan od najboljih načina da se ovakvi tipovi korozije oko zavara spriječe su izbjegavanje konstrukcijskih rješenja s procjepima i poboljšanje zavarenog dijela konstrukcije [29, 35].

5.2.4. Grijanje površine i stvaranje nepoželjnih spojeva

Pošto se postupak zavarivanja provodi na ekstremno visokim temperaturama kako bi se metal rastalio i formirao spoj, površina pored rastaljenog metala također je izložena visokim temperaturama. Zanimljiva je pojava senzibilizacija nehrđajućih čelika koja se odvija na temperaturama između 500°C i 850°C, kod kojih dolazi do formiranja kromovih karbida. Senzibilizacija je osobito opasna kod nehrđajućih čelika s većim udjelom ugljika te pozicija većih debljina. Veća debljina pozicije, znači veću potrebnu jačinu struje, znači i veća potrebna temperatura za rastaljivanje čelika. Kada udio kroma padne ispod 12%, moguća je pojava interkristalne korozije ukoliko se nehrđajući čelik nađe u elektrolitu. Također se smanjuje otpornost na ostale oblike korozije te mehanička svojstva na području oko zavara. U pojedinim slučajevima senzibilizacija i interkristalna korozija mogu se pojaviti i u nehrđajućim čelicima s niskim udjelom ugljika, ukoliko postoji ulje, mast ili neki drugi neočišćeni medij na površini čiji bi ugljik difundirao u čelik prilikom zavarivanja. Taj proces nazivamo karburiranje površine što dovodi do ružnog izgleda zavara te loše otpornosti na koroziju. Neželjeno karburirana površina čelika se odstranjuje brušenjem te je poželjno nakon brušenja provesti kemijsku obradu površine nekom od kiselina. Na slici 21 je prikazan podjela kroma na površini nakon zavarivanja TIG postupkom [29, 37].



Slika 21: Udio kroma oko zavarenog spoja [29]

5.2.5. Hrapavost površine

Učinak visoke hrapavosti na koroziju je otprije poznat, visoka hrapavost površine negativno djeluje na korozijsku otpornost čelika. Na povećanje hrapavosti površine utječu neravni i neujednačeni zavari, grubo obrađene površine nekim od postupaka obrade površine prije ili nakon zavarivanja. Visoka hrapavost pogodna je za nakupljanje čestica koje negativno djeluju na korozijsku otpornost te se povećava sklonost rupičastoj koroziji, napetosnoj te koroziji izazvanoj mikrobiološkim utjecajima [29, 37, 38].

5.2.6. Onečišćenja željezom i organskim tvarima

Čestice željeza na površinu metala mogu nastati tijekom strojne obrade, hladnog oblikovanja, tijekom obrade reznih alata, pjeskarenja, brušenja, transporta ili od prašine koja sadrži čestice željeza. Na vlažnome zraku te čestice korodiraju te uništavaju pasivni sloj na površini materijala, dok veće čestice mogu i uzrokovati malene rupe na površini. Pogledom na površinu može se uočiti ružna narančasto-smeđa boja hrđe koja negativno djeluje na sam metal, no može i kontaminirati medij u kojem se nalazi. Da bi se utvrdila onečišćenje

površine željezom koristi se feroksil test [29, 35, 36].

Organska onečišćenja dolaze od različitih oblika neželjenih prljavština na površini metala, koja se mogu nakupljati u depresijama na površini te uzrokovati koroziju. Uklanjanje organskih onečišćenja vrši se s bezkloridnim otopinama ili vodenim mlazom pri velikim tlakom [29, 35, 36].

5.3. Čišćenje površine

Površina nehrđajućeg čelika treba biti čista, glatka i bez onečišćenja koje bi na ikoji način negativno djelovale na trajnost pozicije ili njenu funkcionalnost. Pri procesu zavarivanja dolazi do znatnog porasta temperature na mjestu lica zavara te području oko zavara. Pošto nehrđajućim čelicima otpornost na koroziju daje površinski oksidni sloj, taj sloj na visokim temperaturama tijekom zavarivanja se uništava te nehrđajući čelici gube svoju otpornost na negativne utjecaje okoline. Pojave koje negativno utječu negativno na korozijsku otpornost su nabrojene ranije, te ih je cilj odstraniti nekim od postupaka čišćenja površine kako bi se uspostavila prijašnja svojstva korozijske postojanosti. Ovisno o stanju površine nakon zavarivanja tj. o veličini i količini nastalih nehomogenosti, traženim svojstvima površine te okoline u kojoj će pozicija obavljati svoju funkciju odabire se jedna od tehnika obrade površine [29, 37, 38].

Postupci naknadne obrade površine nakon procesa zavarivanja dijele se na [29, 31]:

- mehaničke
- kemijske/elektrokemijske postupke

Optimalno rješenje prilikom obrade zavarenih spojeva je izvođenje mehaničkog i kemijskog čišćenja površine jer primjenom jedne od metoda najčešće nije moguće ukloniti oštećenja koja su nastala pri izradi zavarenog spoja. Pošto mehaničkim metodama obrade površine nehrđajućih čelika se pogrubljuje kvaliteta površine te ju je nemoguće primjenjivati u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, prednost se daje kemijskim metodama. Kemijske

metode obrade površine su uglavnom efektivnije od mehaničkih, no kemijske metode priječe zakoni o zaštiti okoliša, zakoni o zaštiti na radu te zbrinjavanje štetnih tvari s površina nehrđajućih čelika [29, 31].

5.4. Mehaničko čišćenje površine

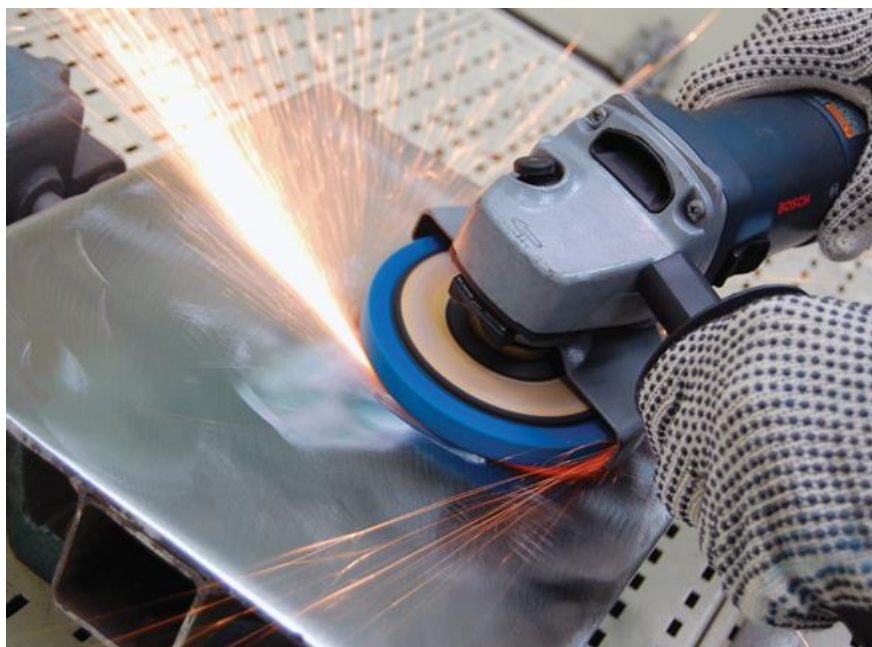
Prije bilo kakve mehaničke obrade površine potrebno je prvo ukloniti sve masnoće, boje i ostale neželjenih tvari s površine kako bio se ona mogla mehanički obrađivati. Odabir postupka mehaničkog čišćenja ovisi o veličini dijelova, faktoru kompleksnosti geometrije dijela te dostupnosti tehnike čišćenja. Za čišćenje površine od blažih neželjenih tvari koriste se kupke te nakon toga se brišu mekim tkaninama kako se površina ne bi oštetila, za tvrdokornije mrlje koriste se mješavina pare i odgovarajućeg sredstva za čišćenje površine nehrđajućeg čelika. Nakon toga započinje postupak mehaničke obrade površine. Razlog čišćenja površine je taj da bi se s površine zavarenog spoja uklonile pogreške nastale zavarivanjem, kao što su pobojanost površine, troska, neželjene kapljice metala, svakojake uključevine, itd. Lice zavara je potrebno obraditi sve do razine osnovnog metala jednim od postupaka. Cilj mehaničkog čišćenja površine nehrđajućeg čelika je podizanje otpornosti na koroziju te vraćanje sličnih svojstava korozijske otpornosti prije postupka zavarivanja [29, 31, 37, 38].

Mehaničke tehnike čišćenja površine su [29, 31, 37, 38].:

- Brušenje
- Poliranje
- Visokosjajno poliranje ("Buffing")
- Pjeskarenje
- Sačmarenje metalnim kuglicama
- Sačmarenje staklenim kuglicama
- Četkanje

5.4.1. Brušenje

Brušenje je jedna od najčešćih metoda korištenih za obradu površine nehrđajućih čelika. Prvenstveno se koristi kao metoda za uklanjanje suviška metala na licu zavara, uklanjanje dubokih ogrebotina te za ravnanje zavara do površine osnovnog materijala. Valja napomenuti da brušenjem se može ukloniti pobojanost površine nakon zavarivanja te promjene mikrostrukture uzrokovane visokim unosom topline na površini zavara koje dovode do pada otpornosti na koroziju i uzrokuju lošija mehanička svojstva zavarenog spoja. Za brušenje površine potrebni su stroj za brušenje (brusilica) i brusni disk, brusni remen ili brusni valjak. Na slici 22 je prikazano brušenje s brusnim diskom [29, 35, 37, 38].

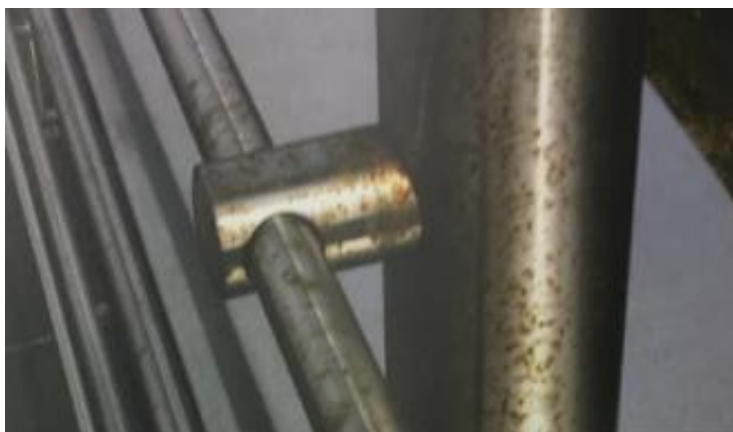


Slika 22: Brušenje nehrđajućeg čelika s brusnim diskom [39]

Materijal potrošnog alat (disk i valjak) je aluminijev oksid (Al_2O_3 , korund) ili silicijev karbid (SiC), čija granulacija danas seže u granice poliranja koje se prije smatralo kao naknadni proces za dobivanje površina manje hrapavosti. Okvirne brzine kojima se brušenje vrši su između 25 m/s i 30 m/s, a za nehrđajući čelik oko 20 m/s. Vijek alata ovisi o brzini rotacije alata, materijalu koji se brusi te njegovom tvrdoćom, pritiskom silom alata na površinu materijala, vrsta lubrikanta i ujednačenost hrapavosti površine [38].

Prilikom obrade površina brusnim alatima zbog skidanje pobojene površine nakon procesa zavarivanja potrebno je izbrusiti pobojenu površinu. Prilikom skidanja pobojene površine treba pripaziti da pritisnu silu kojom se pritišće površina jer jačom pritisnom silom raste sila trenja na površini, a njome i temperatura. Ukoliko temperatura dosegne oko 300°C na površini će ostati blago žuta boja te time učinak brušenja poništava [37, 38].

Brušenjem površine dolazi do nastajanja iskri zapaljenjem odvojene čestice. Pošto su odvojene čestice ujedno čestice površine i brusnog alata, te čestice ukoliko dođu u doticaj sa drugom površinom nehrđajućeg čelika dolazi do zapaljenja te površine i uzrokuju površinsku koroziju koja nalikuje na pjegice. Takav tip korozije ne uzrokuje veliku opasnost za havariju ukoliko je se ne proširi, ako se proširi na cijeli dio, zahvaćeni dio konstrukcije se mora izmijeniti, slika 23 [29].



Slika 23: Pjegasta korozija uzrokovana prskanjem čestice pri brušenju susjednih dijelova [29]

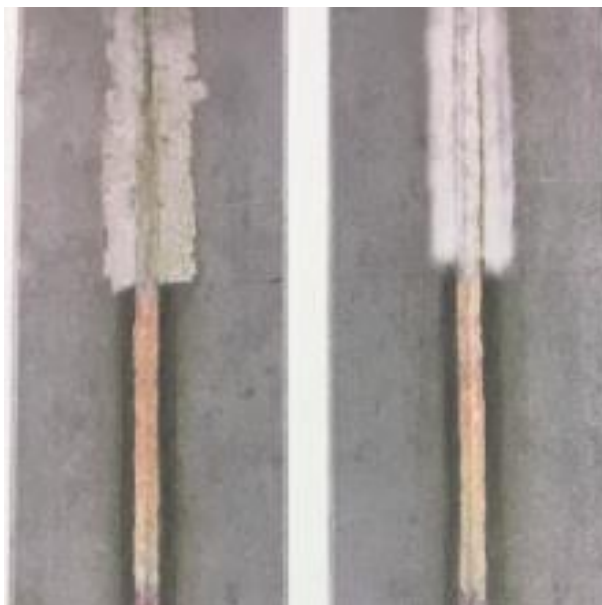
Prilikom brušenja nehrđajućih čelika potrebno je koristiti alata koji ne sadrže željezo kako se ne bi kontaminirala brušena površina. Potrebno je promijeniti alat za brušenje nehrđajućih čelika ukoliko se sa istim alatom obrađivao nelegirani ugljični čelik kako ne bi došlo do kontaminacije površine željezom [29, 35].

Neki čelici kao što su austenitni nehrđajući čelici stabilizirani titanom nisu pogodni za ovaj proces obrade površina, jer sadrže titanove karbide koji su veoma tvrdi te će tijekom obrade otpasti i biti zahvaćeni u rotaciju alata te će se postići kontra efekt, tj. izgrebana površina [29, 37].

Iako je navedeno da se može brušenjem postići visoka kvaliteta površine (visoka granulacija), ovaj postupak i dalje prethodi procesima kojima se dobiva veća kvaliteta obrađene površine. Najčešće se potom koriste diskovi granulacije između 40 i 120 koji ostavljaju pregrubu površinu koja je pogodna za skupljanje neželjenih čestica koje mogu izazvati rupičastu koroziju. Gruba površina najčešće sadrži visoku razinu zaostalih naprezanja te se smanjuje otpornost na napetosnu koroziju u agresivnoj okolini [38, 39].

5.4.2. Poliranje

Poliranje je proces koji koristi abrazivne alate u obliku diska ili remena za obradu površine materijala. Ovaj proces mehaničkog čišćenja površine najčešće se ne rabi samostalno nego slijedi nakon brušenja. Granulat alata koji se koristi u procesu obrade je između 150 i 220, te daje ovisno o pasti za poliranje mat ili sjajnu površinu. Nakon brušenja, koristi se najmanji granulat kako bi se uklonile tragovi od brušenja ili druge nesavršenosti koje su preostale nakon brušenja, na slici 24 je prikazano brušenje ploče nehrđajućeg čelika i vide se tragovi brušenja koji izgledaju poput masnih tragova. Prije početka rada, kao i kod brušenja potrebno je pripremiti čistu i donekle ujednačenu površinu kako bi se dobio što bolji rezultat poliranja. Proces se mora izvoditi u više faza, na početku s alatom niže vrijednosti granulata, a nakon se finoća abrazivne površine alata podiže za 40. Proces se vodi sve dok svi zaostali tragovi prošlih površinskih obrada nisu uklonjeni. Brzine alata pri obradi iznose oko 40m/s [29, 38].

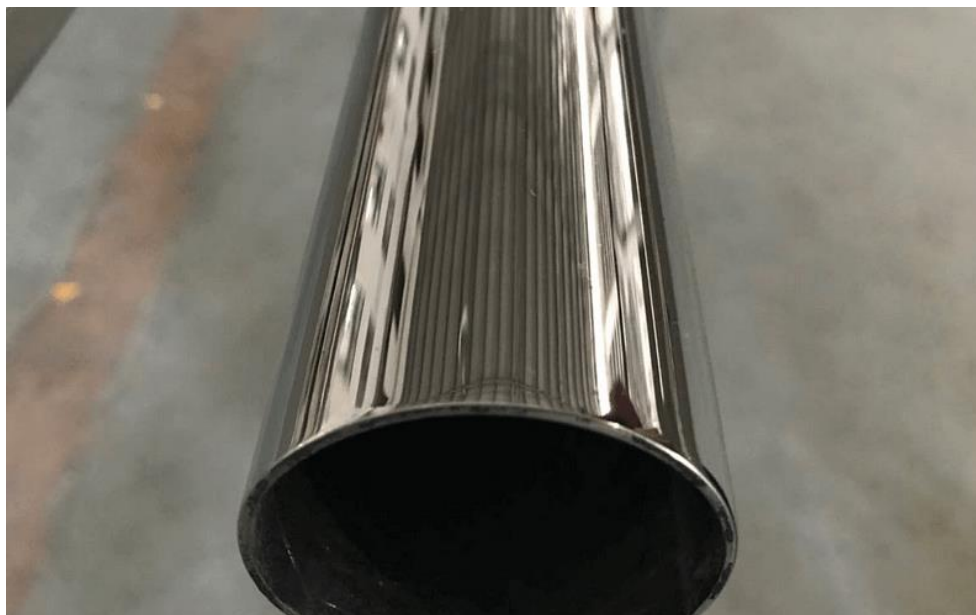


Slika 24: Lijevo brušeni zavar, desno polirani zavar [29]

Kao i kod brušenja, poliranje ima slične mane. Potrebno je pripaziti na pritisnu silu kojom se polira površina materijala, kako ne bi obrađena površina pod djelovanjem topline pobjjala [29].

Ukoliko je abrazivnim alatom poliran nelegirani ugljični čelik ne smije se istim alatom obrađivati nehrđajući čelik. Također zbog iskri koje nastaju zbog obrade potrebno je zaštititi druge dijelove konstrukcije kako iskre ne bi izazvale korozivan proces na drugim površinama. Nije moguće obrađivati austenitne čelika stabilizirane titanom iz istih razloga kao i kod brušenja [29, 38].

Logično je pretpostaviti da su ova dva procesa vrlo slična, osim što se procesom poliranja, dobije obrađena površina veće kvalitete. Isto tako korozijska otpornost poliranih dijelova veća je nego onih koji su brušeni, slikom 25 prikazana je polirana šipka [38].



Slika 25: Polirana površina [40]

5.4.3. Visokosjajno poliranje (tzv. "buffing")

Visokopolirane površine ili "buffing" površine, su površine koje su vrlo sjajne te su u mogućnosti postići i druge efekte površine. Ova obrada je visoko fina te je nužno obaviti poliranje prije nje. Razlika između "buffinga" i poliranja površine je u tome što "buffingom" koristi vrlo fini abraziv koji je pomiješan u potrebnoj mješavini s mastima te se natopljena tkanina postavlja na polirku. Ovaj postupak mehaničke obrade površine dijeli se na "hard buffing" i "color buffing" [38].

"Hard buffing" dolazi nakon poliranja površine, te djeluje slično kao i poliranje, razlika je u tome što je brzina obrade veća od brzine obrade poliranja te se generira jako malo odvojene čestice [38].

"Color buffing" je vrlo sličan "hard buffing", jedino što se mijenja je da se umjesto vrlo finog abraziva koristi boja za nehrđajuće čelika, cilj ovog postupka je dobivanje vrlo finog stanja površine s premazom koji štiti površinu od negativnog djelovanja okoline [38].

Po pitanju funkcionalnosti, postizanje hrapavosti površine "buffinga" u većini slučajeva nije

potrebno te samo podiže cijenu obrade dijelova. No, s strane korozijske postojanosti to itekako ima smisla raditi. Nehrđajući čelik kvalitete površine kakve nalazimo u svakidašnjoj okolini pokazuje zadovoljavajuću postojanost prema koroziji. Obrada poliranjem koja uklanja većinu tragova obrade te se još veća otpornost na koroziju, dok obrada poliranjem i "buffing" uklanja jako male jamice na površini te se postiže gotovo savršena otpornost na koroziju s aspekta hrapavosti površine [38].

5.4.4. Četkanje

Četkanje površine nehrđajućeg čelika s četkama koje imaju poliamidne žice ili žice od nehrđajućeg čelika (slika 26) zadovoljavajuće uklanjaju poboјenu površinu nastalu zbog djelovanja topline. Pozitivna strana ove metode je što ne povećava hrapavost površine, ali također ne uklanja nastale okside ili karbide nastale tijekom zavarivanja. Kao i sa drugim mehaničkim tehnikama čišćenja površine potrebno je pripaziti da se nakon četkanja ugljičnih nelegiranih čelika ne četkaju nehrđajući čelici [35].



Slika 26: Ručna četka za četkanje s žicom od nehrđajućeg čelika [41]

5.4.5. Pjeskarenje

Pjeskarenje je proces obrade površine materijala koji radi na način da stlačeni medij s zrcima pjeska udara površinu materijala. Ovaj oblik čišćenja površine je jeftiniji od sačmarenja, no ujedno uzrokuje i najviše problema. Obradene površine su vrlo grube, jako ih je teško očistiti te nemaju gotovo nikakvu otpornost na korozijsko razaranje. Najveći problem ovog oblika obrade površine je što preveliki tlak pri obradi stvara male jamice na površini koje uzrokuju u agresivnim medijima rupičastu koroziju [29, 35].

Kao i kod ranije navedenih oblika obrade površine pijesak s kojim je bio obrađivan nelegirani ugljični čelik ne smije se naknadno obrađivati nehrđajući čelik. Same čestice pijeska mogu sadržavati željezo te u dodiru sa površinom nehrđajućeg čelika mogu kontaminirati površinu. Obično se ovaj tip obrade koristi za skidanje ujednačene opće korozije s materijala, no ovim postupkom se također može ukloniti pobojanost površine uzrokovano prevelikom toplinom. Na slici 27 prikazan je proces pjeskarenja [29, 35].



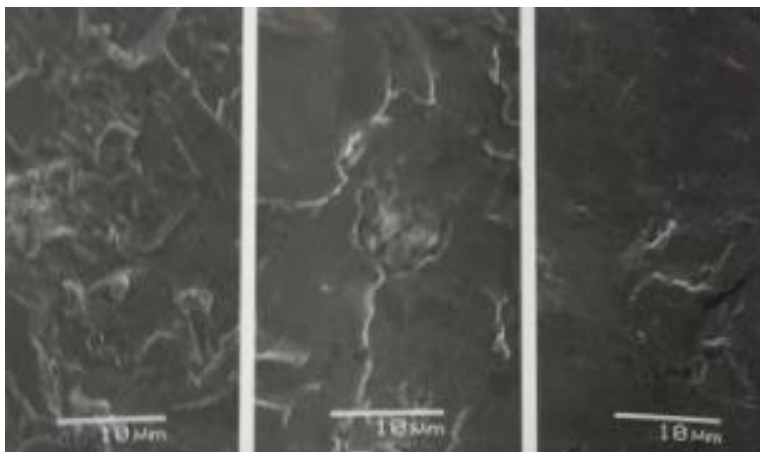
Slika 27: Proces pjeskarenja [42]

5.4.6. Sačmarenje metalnim/staklenim kuglicama

Za razliku od pjeskarenja ove dvije tehnike čišćenja površine se smatraju finijom obradom bombardiranja površine. Ovakav oblik obrade površine ima prednost nad ostalim oblicima, a to je što djelovanjem velike sile radnih kuglica, na površini se stvara tlačno naprezanje koje kontrira vlačnom naprezanju koje uzrokuje pukotine izazvane napetosnom korozijom [29, 35, 37].

Kao i kod ostalih metoda potrebno je izbjeći kontaminaciju površine nehrđajućeg čelika s željezom, što znači da kuglice koje su upotrebljavane za obradu nelegiranog ugljičnog čelika ne smiju biti ponovno upotrebljavane za obradu nehrđajućeg čelika [29, 35, 37].

Pošto ovaj oblik obrade površine zapravo ne generira odvojenu česticu on zapravo ne može ukloniti spojeve nastale pod utjecajem topline tijekom procesa zavarivanja jer kuglice djeluju tlačno na površinu, no na prvi pogled pošto se ovim postupkom dobije ujednačena i lijepa površina pomislilo bi se da je ovakav tip površine ima visoku otpornost na koroziju. Kako bi se uklonila dekromirana zona materijala potrebno je provesti neku kemijsku metodu čišćenja površine. Slikom 28 prikazane su stanja površine nakon obrade pjeskarenjem i sačmarenjem [29, 35, 37].



Slika 28: Usporedba površine nakon pjeskarenja(lijevo), sačmarenja kuglicama stakla(sredina), sačmarenja kuglicama metala(desno) [29]

5.5. Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje površine

5.5.1. Kemijsko čišćenje površine

Kemijsko čišćenje provodi se u sredstvima za nagrizanje koja sadržavaju dušičnu i fluorovodičnu kiselinu. Navedena mješavina izvrsno uklanja toplinsku pobojenost izazvanu postupkom zavarivanja, uključevine kao što su spojevi s sumporom ili fosforom, spojeve s željezom i kromove karbide. Parametri obrade ovise o vrsti čelika, hrapavosti površine i debljini oksida. Postupak se obavlja premazivanjem pastama za nagrizanje ili uranjanjem u sredstvo za nagrizanje. Učinkovitost kemijske metode čišćenja površine ovisi o stanju površine, temperaturi odvijanja obrade, volumnim udjelima sudionika u sredstvima za nagrizanje, vrsti čelika. Većina austenitnih, duplex i feritnih nehrđajućih čelika se može kemijski čistiti. [31, 36].

Nagrizanje u kupki je pogodna metoda za dijelovi koji nisu velikih dimenzija. Temperatura kupke iznosi od 20°C do 65°C dok vrijeme nagrizanja kreće se od 15 do 60 minuta, a oni ovise o vrsti čelika i površinskih oksida. Ukoliko se dijelovi ostave u nagrizajućoj kupci duže nego što je potrebno površina će biti gruba [31, 36].

Nagrizajuće paste su drugo najčešće sredstvo za kemijsku obradu površine. Isto tako se sastoje od mješavine HNO₃ i HF uz dodatke koji omogućuju pasti da se prilijepi na površinu. Ovaj postupak je pogodan za teško dostupna mjesta ili za konstrukcije velikih dimenzija. Najveća mana ovog postupka je osjetljivost na temperaturu, pasta nije efektivna na temperaturama ispod 5°C, a na većim temperaturama postoji opasnost od isparavanja paste i nedovoljnog čišćenja površine. Nakon sušenja paste potrebno je istu isprati [31, 36].

Površina koja je obrađena kemijski dobit će srebrnkastu boju, sličnu aluminiju, slika 29.



Slika 29: Izgled zavarenog spoja nakon kemijske obrade površine [29]

5.5.2. Elektrokemijsko čišćenje površine

Elektrokemijsko čišćenje površine je slična obrada kao i kemijska obrada površine, jedino se razlikuje u tome što za elektrokemijsku obradu je potreban izvor struje. Najbolji uređaj je onaj koji radi na izmjeničnu i istosmjernu struju. Kada je uređaj izvor izmjenične struje s površine materijala uklanjaju se površinski oksidi, tj. toplinska pobojenost površine. Kada je uređaj izvor istosmjerne struje površina dobiva visoki sjaj. Jedna od najpoznatijih metoda elektrokemijske obrade površine je elektropoliranje [29, 31].

Elektropoliranje je postupak koji se obavlja nakon mehaničke obrade površine. Vrijednosti za hrapavost površine nakon elektropoliranja iznosi oko $0,02 \mu\text{m}$. Elektropoliranje u kupkama uključuje izravnavanje i zaglađivanje površine materijala, a za različite materijale koriste se različite kupke (elektroliti). Za elektropoliranje nehrđajućih čelika koristi se elektrolit sastava 40% H_2SO_4 i 60% H_3PO_4 . Ova obrada je najkvalitetnija, no ujedno i najskuplja. Nakon elektropoliranja površine potrebno je provesti pasivaciju površine. Najveći problem ove metode obrade površine, osim cijene koja je oko šest puta skuplja od brušenja je zbrinjavanje elektrolita nakon upotrebe. Prilikom obrade na površinu elektrolita

isplivaju zelene mrlje koje su rezultat otopljenih teških metala, slika 30 [29, 31].



Slika 30: Postupak elektropoliranja materijala [29]

5.6. Pasivacija

Iako pasivacijom se ne može ostvariti nijedna beneficija od prije nabrojanih metoda površinske obrade ona i dalje kao postupak služi kako bi se ojačao površinski sloj oksida. Ovaj postupak slijedi nakon jedne od metoda obrade površine te nije u stanju ukloniti toplinska obojenja, metalne uključke ili smanjiti hrapavost površine [29].

Prema ASTM A967, pasivacija se provodi u kupci razvodnjenog HNO_3 , a provodi se na sobnoj temperaturi i traje oko sat vremena. Za razvodnjivanje kiseline potrebno je koristiti destiliranu vodu jer ukoliko se koristi voda iz slavine, klor može učiniti kupku agresivnijom te umjesto pasiviranja površine može rezultirati slabim nagrivanjem. Alternativa HNO_3 je limunska kiselina koja je biorazgradiva i manje je štetna za okoliš, no ona se uglavnom koristi za dijelove koji se neće koristiti u agresivnim okolinama [29].

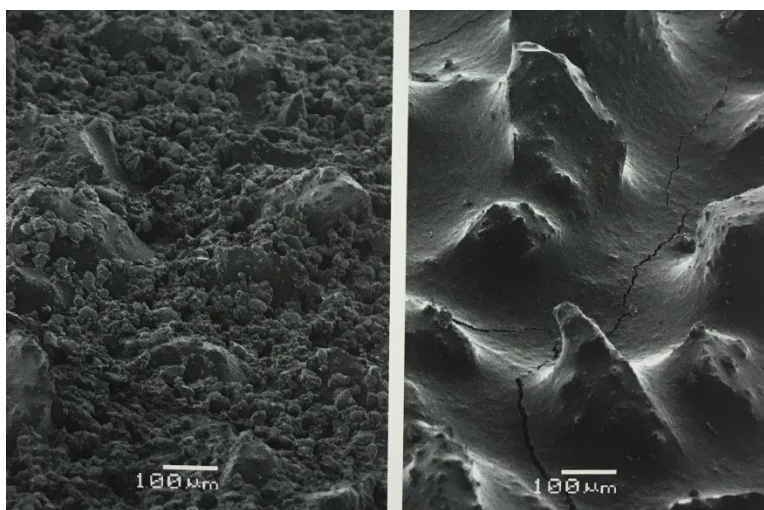
5.7. Usporedba metoda čišćenja površine prema korozivskoj otpornosti

Ukoliko bi se metode morale laički poredati od najbolje prema najlošijoj prema otpornosti materijala na koroziju, poredak bi bio elektrokemijska obrada površine > kemijska obrada površine > mehanička obrada površine. No, zbog faktora cijene i djelovanja na okoliš navedeni poredak nema neko značenje.

Hrapave površine imaju veće šanse da akumuliraju nečistoće, zbog većih i dubljih dolova. Nečistoće mogu biti uzročnici korozivskih razaranja jer čine metal slabijim na koroziju. Grublje površine najčešće sadrže više unutrašnjih naprezanja [29].

Ranije je spomenuto da su dva najčešće korištena abraziva aluminijev oksid i silicijev karbid. Razlika između ta dva abraziva je što čestice aluminijeva oksida imaju blaže kutove, dok čestice silicijevog karbida imaju oštrije kutove, zbog toga se aluminijev oksid koristi kao abraziv u većim iznosima granulacije brusnih alata jer će površina biti finija [29].

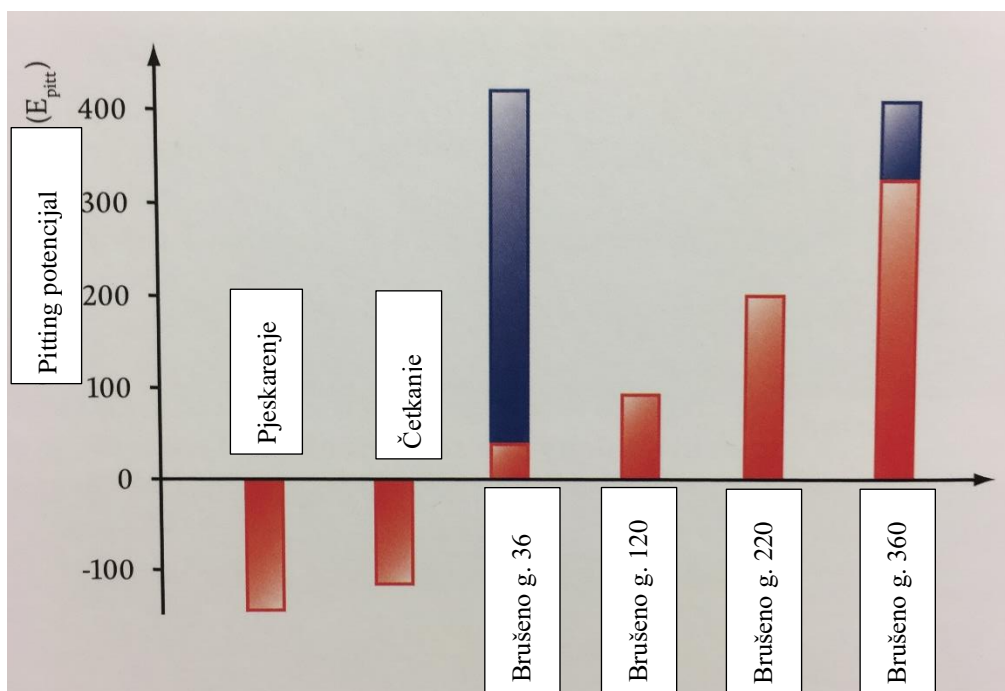
No, tekstura površine je također bitna pri skupljanju i čišćenju površine od nečistoća, oštre teksture dobivene obradom površine abrazivom od silicijevog karbida mnogo se lakše čiste od onih dobivenih abrazivom od aluminijevog oksida. Na slici 31 prikazane su različite teksture površine [29].



Slika 31: Tekstura površine nakon površinske obrade abrazivom s istom granulacijom, aluminijevim oksidom (lijevo) i silicijev karbid (desno) [29]

Očito je da finija površina metala ima bolju korozijsku otpornost nego površina metala koja je grublja [29].

Na slici 32 prikazana je usporedba različitih mehaničkih metoda obrade (crveni blokovi) površine u odnosu na potencijal rupičaste korozije (pitting potencijal). Manji pitting potencijal znači veća tendencija za odvijanje rupičaste korozije na površini metala. Dvije najgore opcije za mehaničku obradu površine su pjeskarenje i četkanje površine, nadalje su prikazane površine brušene različitim granulacijama. Najfinije površine ujedno imaju i najveći pitting potencijal što znači najveću otpornost prema rupičastoj koroziji. Valja primijetiti plave blokove koji označuju nagrizenje u kiseloj kupci, grubo brušena površina nakon provedenog postupka kemijske obrade površine ima veći pitting potencijal nego površina brušena alatom s visokim iznosom granulacije. No, pošto nije moguće odmah brusiti s najfinijim alatom, već se mora postepeno dolaziti do finijih površina, kombinirana metoda čišćenja površine je daleko najbolja s aspekta korozijske otpornosti, a ujedno i najpovoljnija [29].



Slika 32: Odnos pitting potencijala i mehaničkih obrada površina [29]

6. EKSPERIMENTALNI DIO ZAVRŠNOG RADA

U eksperimentalnom dijelu završnog rada provedena su laboratorijska ispitivanja dva različita austenitna nehrđajuća čelika s ciljem utvrđivanja utjecaja hrapavosti površine na korozivnu postojanost.

Ispitivanja su provedena na dva uzorka austenitnih nehrđajućih čelika, AISI 304L (EN 1.4307) i AISI 316L (EN 1.4404). Prije početka korozivnog ispitivanja je kemijski sastav ispitnih uzorka. Ispitivanje je provedeno na način da su se uzorci navedenih nehrđajućih čelika podijelili na pet jednakih površina od kojih su četiri ispitne površine ručno brušene brusnim papirima različite granulacije.

Prema zahtjevima norme ASTM G48 uzorci su u otopini željezovog (III) klorida (FeCl_3) bili uronjeni 72 sata, a nakon toga proveden je stereomikroskopsko ispitivanje.

6.1. Ispitivanje kemijskog sastava

Kemijski sastav je ispitan uz pomoć uređaja Portable X-Ray Analyzer proizvođača Olympus, slika 33. Uređaj za ispitivanje radi na način da odašilje elektromagnetske zrake jako male valne duljine (red veličine <10 nm).

Uzorak se izlaže visoko energetske zrake, kada je atom pogođen zrakom iz uređaju elektron iz ljuske atoma. Atom to mjesto mora popuniti drugim atomom iz susjedne ljuske, a pošto elektron u nižim ljuskama ima niži energetski stupanj dio energije se otpušta u obliku zraka. Kada ta zraka stigne natrag do uređaja dobije se podatak o kemijskom sastavu materijala. Kemijski sastav uzoraka prikazan je u tablici 6.



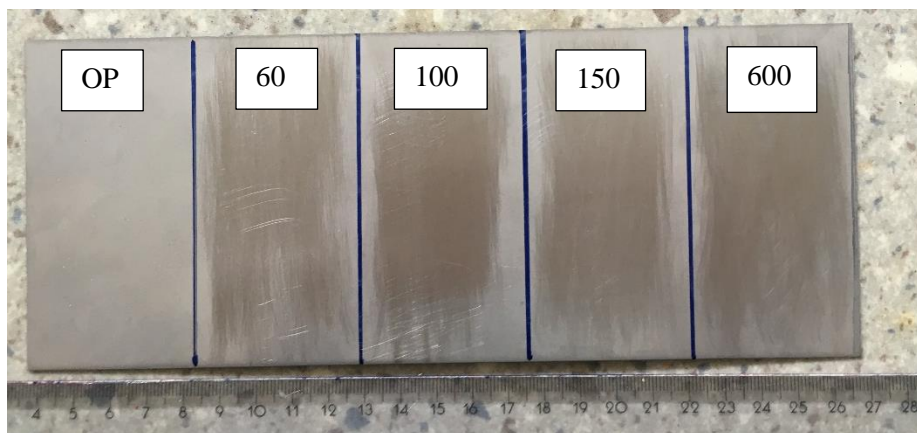
Slika 33: Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka XRF metodom

Tablica 6: Korisničko sučelje i kemijski sastav uzoraka

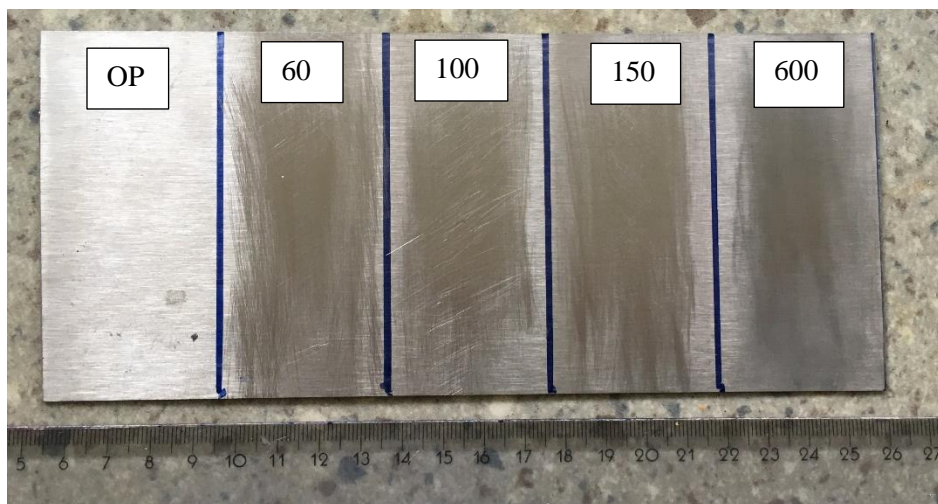
Kemijski sastav uzoraka			
El	%	+/-	Spec (304)
Si	0.19	0.05	[0.00-1.00]
V	0.12	0.02	Tramp[0.15]
Cr	18.11	0.13	[18.00-20.00]
Mn	1.41	0.07	[0.00-2.00]
Fe	71.49	0.30	[65.03-74.00]
Ni	8.29	0.13	[8.00-10.50]
El	%	+/-	Spec (316)
Si	0.42	0.05	[0.00-1.00]
V	0.10	0.03	Tramp[0.15]
Cr	16.52	0.13	[16.00-18.00]
Mn	1.06	0.06	[0.00-2.00]
Fe	69.35	0.29	[61.28-72.00]
Ni	10.14	0.14	[10.00-14.00]
Cu	0.28	0.03	[0.00-0.75]

6.2. Brušenje i mjerenje hrapavosti površine

Ispitni uzorci su podijeljeni na 5 jednakih dijelova od kojih prva površina nije obrađivana, a ostale su redom (slijeva na desno) ručno brušene brusnim papirom granulacijom 60, 100, 150 i 600, slika 34 i 35.



Slika 34: Brušene površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 304L



Slika 35: Brušene površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 316L

Nakon brušenja izmjerena je hrapavost površine svake površine oba uzorka, tablica 7.

Hrapavost površina mjerena je uređajem koje mjeri hrapavost površine uz pomoć mehaničkog ticala. Ticalo radi aksijalni pomak duljine otprilike 10 mm uz istodobnu rotaciju oko aksijalne osi, slika 36.



Slika 36: Mjerenje hrapavosti površine

Tablica 7: Vrijednosti hrapavosti površine uzoraka

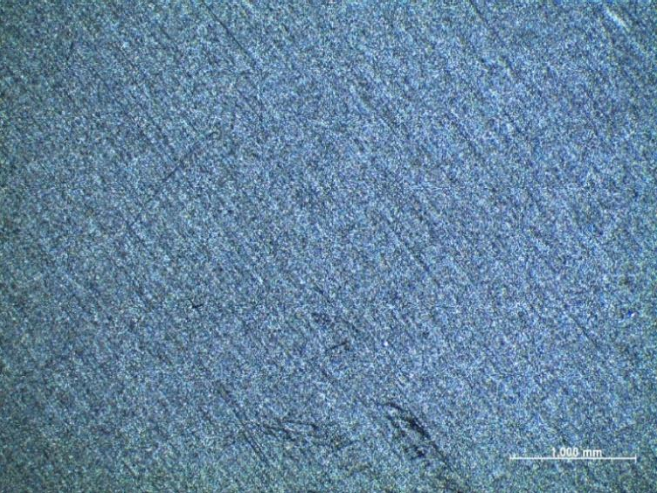
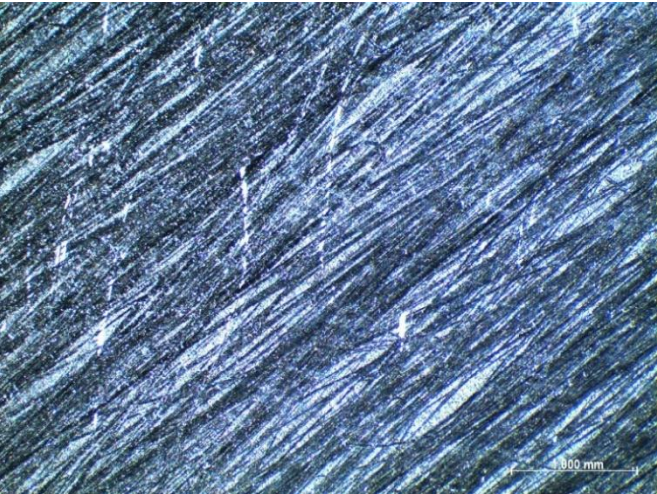
	AISI 304L	AISI 316L
Osnovna površina	Ra = 0,308 µm Rz = 2,084 µm	Ra = 0,783 µm Rz = 6,576 µm
Brušeno papirom granulacije 60	Ra = 0,716 µm Rz = 5,720 µm	Ra = 0,573 µm Rz = 4,521 µm
Brušeno papirom granulacije 100	Ra = 0,351 µm Rz = 3,122 µm	Ra = 0,539 µm Rz = 3,464 µm
Brušeno papirom granulacije 150	Ra = 0,337 µm Rz = 2,366 µm	Ra = 0,513 µm Rz = 3,159 µm
Brušeno papirom granulacije 600	Ra = 0,286 µm Rz = 1,621 µm	Ra = 0,506 µm Rz = 3,038 µm

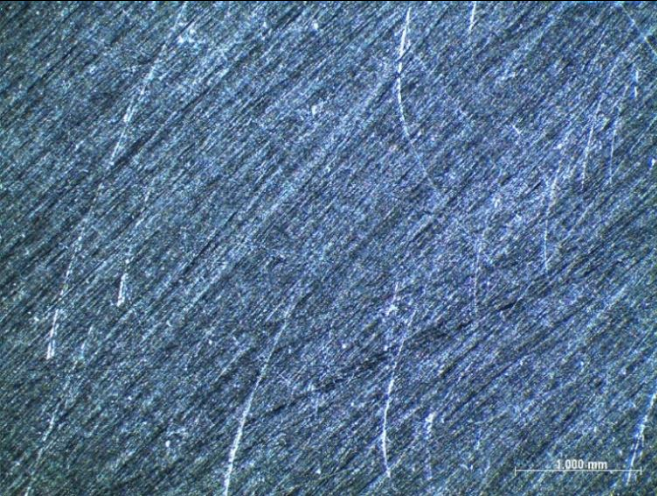
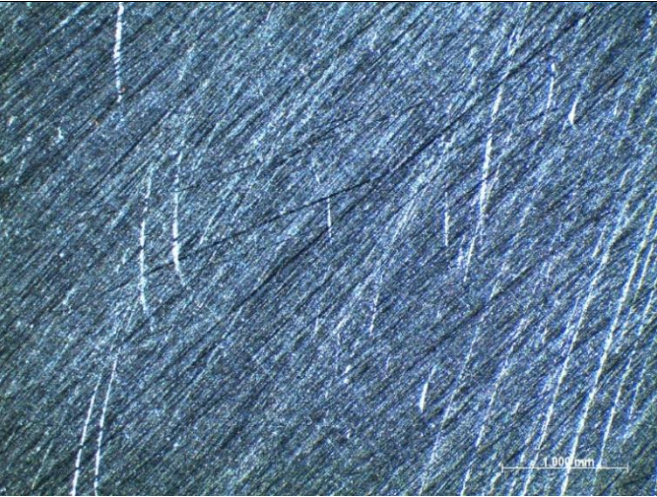
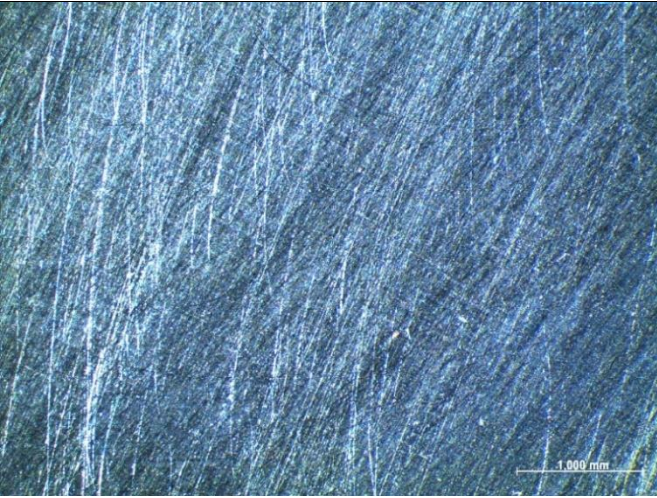
6.3. Pasivacija površine uzoraka i stereomikroskopsko ispitivanje površine

Nakon što su uzorcima izmjerene hrapavosti površine, uzorci su uronjeni u 20% HNO_3 s ciljem pasiviranja površine. Kiselina je na uzorke djelovala oko 10 minuta te su uzorci nakon toga isprani vodom i osušeni.

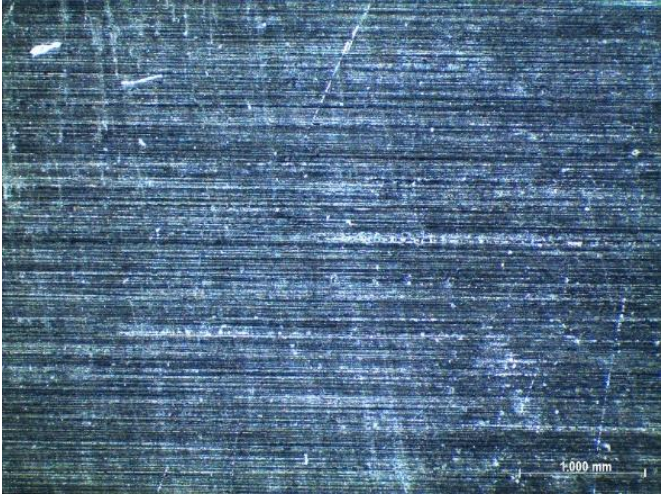


Površine su ispitane stereomikroskopom Leica MZ6, svaka površina se promatrala posebno s uvećanjem od 20 puta. Snimke površina prikazane su u tablici 8 i 9.

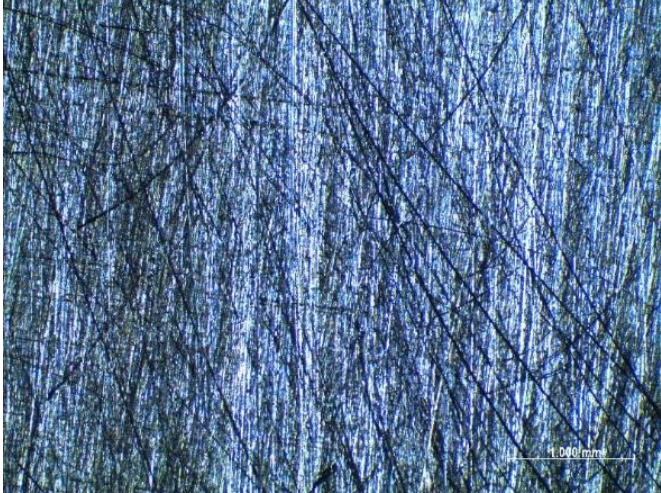
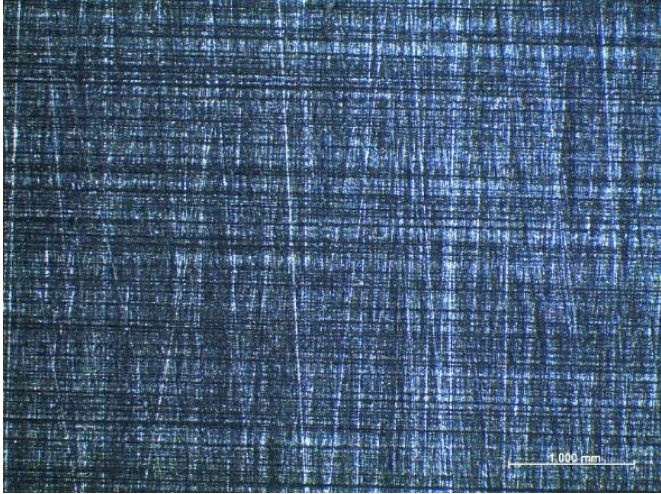
Tablica 8: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 304L

Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Osnovna površina	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 60	

Tablica 8: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 304L (nastavak)	
Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Površina brušena brusnim papirom granulacije 100	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 150	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 600	

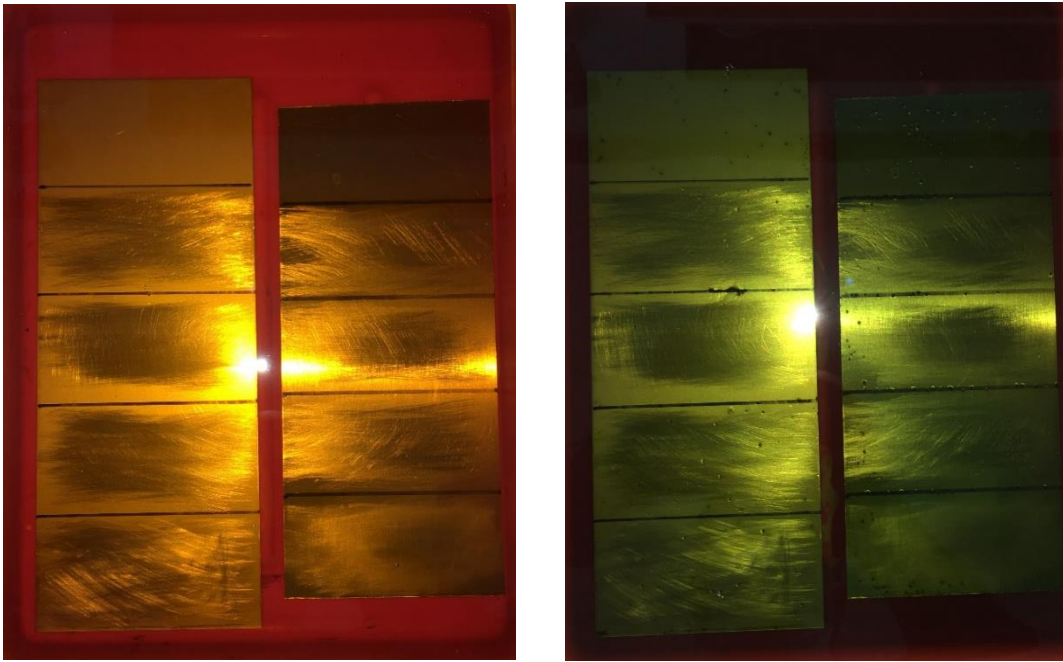
Tablica 9: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 316L

Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Osnovna površina	 <p data-bbox="1247 800 1300 821">1.000 mm</p>
Površina brušena brusnim papirom granulacije 60	 <p data-bbox="1247 1310 1300 1331">1.000 mm</p>
Površina brušena brusnim papirom granulacije 100	 <p data-bbox="1247 1820 1300 1841">1.000 mm</p>

Tablica 9: Stereomikroskopske snimke površine čelika AISI 316L (nastavak)	
Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Površina brušena brusnim papirom granulacije 150	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 600	

6.4. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju

Uzorci, nakon brušenja, pasivacije površine i ispitivanja na stereo mikroskopu su uronjeni u kiselu otopinu FeCl_3 prema zahtjevima norme ASTM G48. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 72 sata pri temperaturi $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Na slici 37 prikazani su uronjeni uzorci u kiselu otopinu na početku eksperimenta.



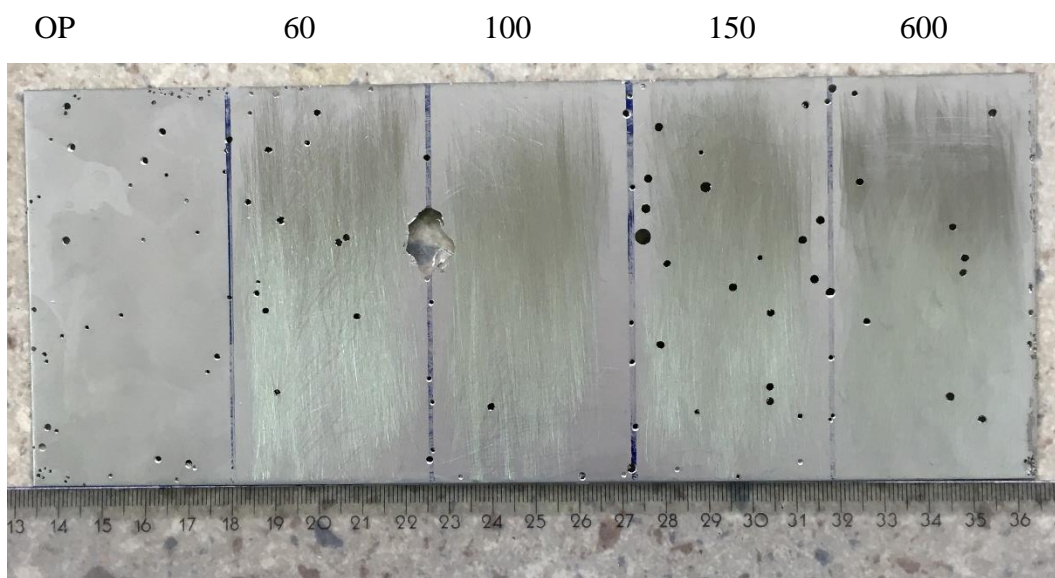
Slika 37: Uzorci uronjeni u FeCl_3 otopinu – početak ispitivanja (lijevo) i nakon 72 sata (desno)

Nakon što su uzorci u otopini ispitani 72 sata, FeCl_3 je promijenio boju u zelenu, slika 37. To ukazuje da su nastupila korozijska oštećenja.

6.5. Rupičasta korozija i stereomikroskopsko ispitivanje površine

Nakon što su uzorci izvađeni iz otopine i oprani, prvo su vizualno ispitani, a nakon toga su ispitani na stereomikroskopu. Teorija tvrdi da površina koja ima najveću hrapavost površine ima veću tendenciju da bude više oštećena rupičastom korozijom.

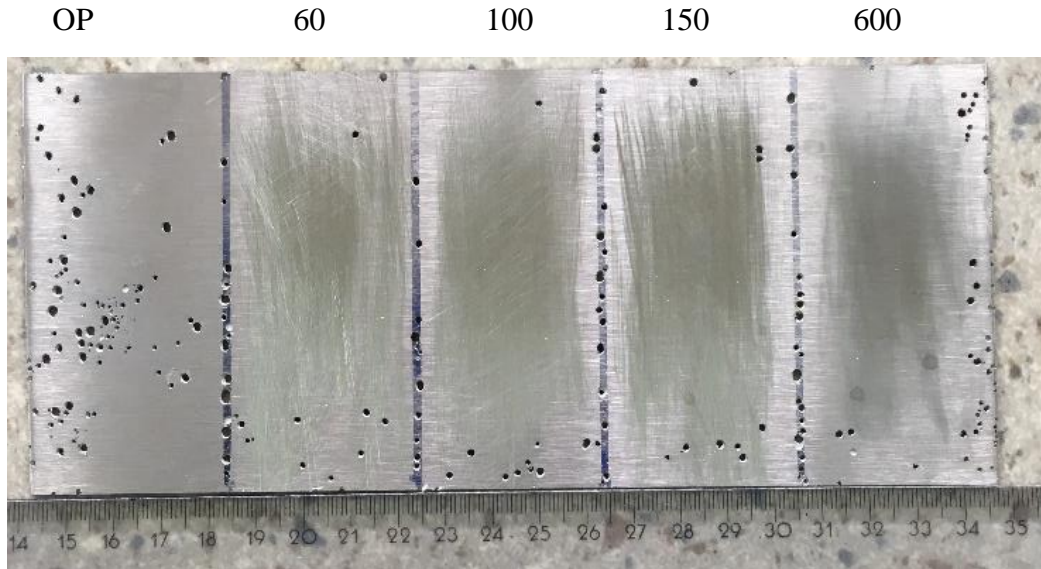
Na površini ispitnog uzorka AISI 304L (slika 38) u dijelu površina koja nije obrađivana i površine koja je brušena brusnim papirom granulacije 600, (površina najmanje hrapavosti) se primjećuju najmanja oštećenja. Na površini brušenoj brusnim papirom granulacije 100 primjećuje se da je proces korozije dominantno odvijao na granici između te površine i površine brušene brusnim papirom granulacije 150. Na mjestima gdje su površine odijeljene markerom također je vidljiv utjecaj korozije u procjepu.



Slika 38: Ispitni uzorak AISI 304L nakon 72 sata ispitivanja

Kako je neobrađena površina na ispitnom uzorku AISI 316L (slika 39) najgrublja, na njoj se primjećuje najviše korozijskih razaranja. Kako su ostale brušene površine manje hrapavosti nego neobrađena površina čelika AISI 316L može se primijetiti da oko brušenih površina postoji više korozijskih oštećenja nego na onim površinama koje su brušene, dok to na prethodnom ispitnom uzorku (AISI 304L) nije bio slučaj. Na mjestima gdje su markerima

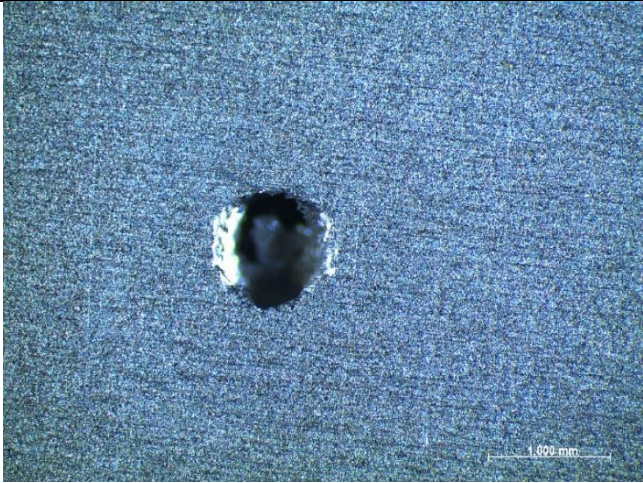

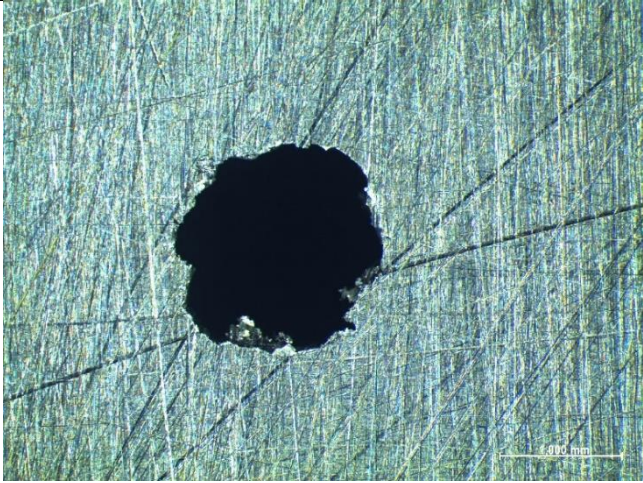
odijeljene površine primjećuje se puno oštećenja, razlog tome je otisak markera koji je puno veći od male visine oksida na površini čelika. Ovaj oblik oštećivanja površine pripisujemo koroziji u procjepu.

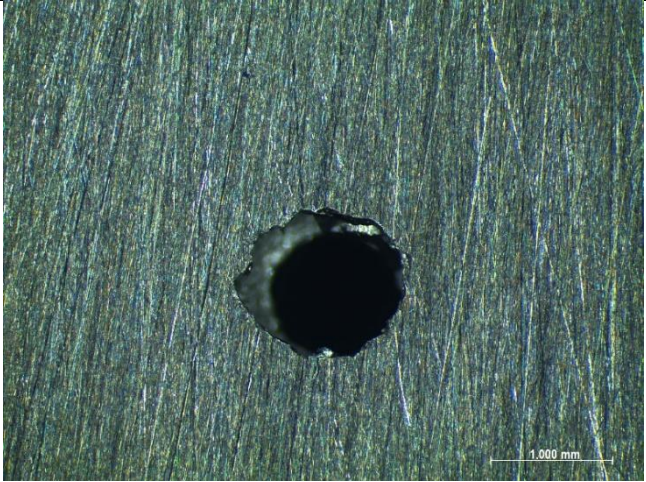
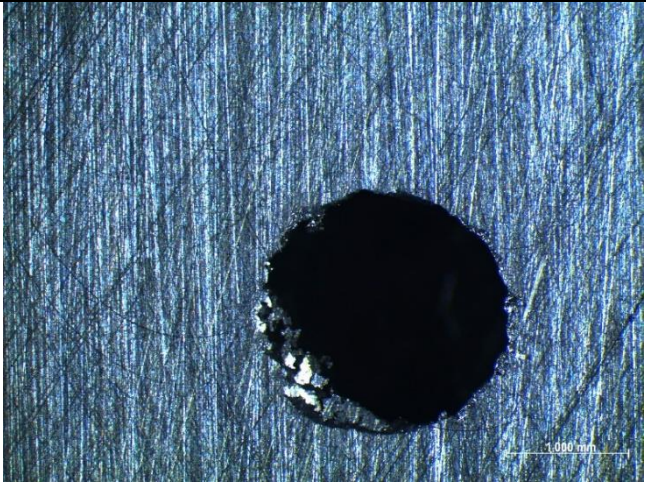


Slika 39: Ispitni uzorak AISI 316L nakon 72 sata ispitivanja

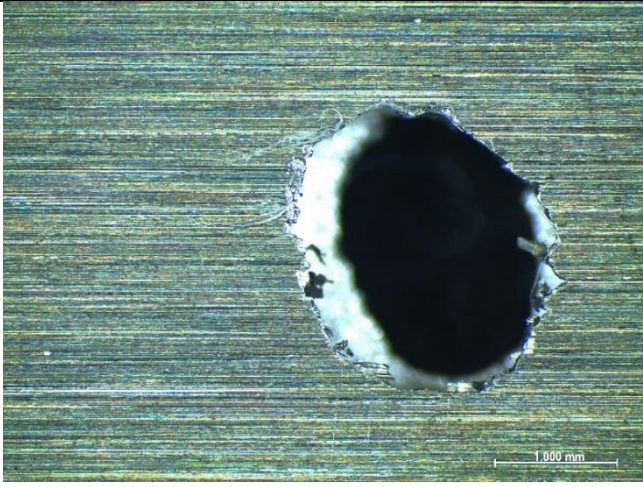
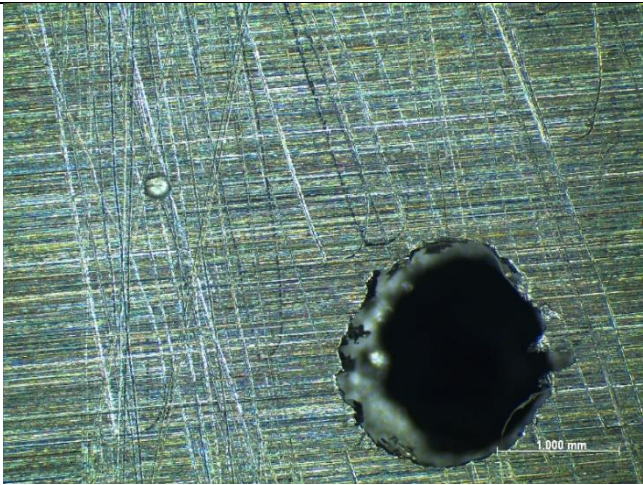
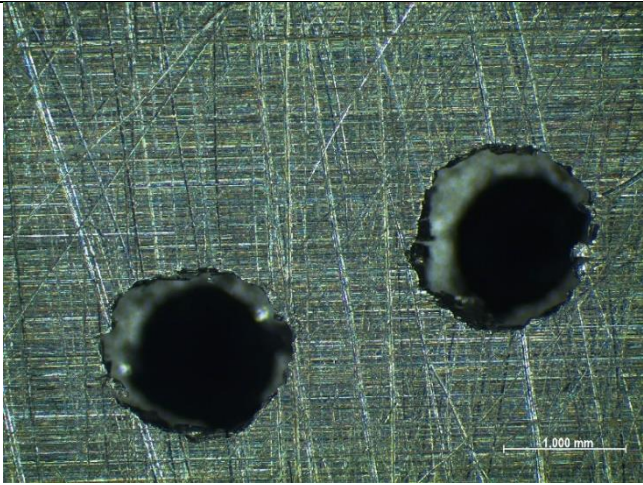
Nakon vizualne inspekcije površine ispitni uzorci su stereomikroskopski ispitani, tablica 10 i 11.

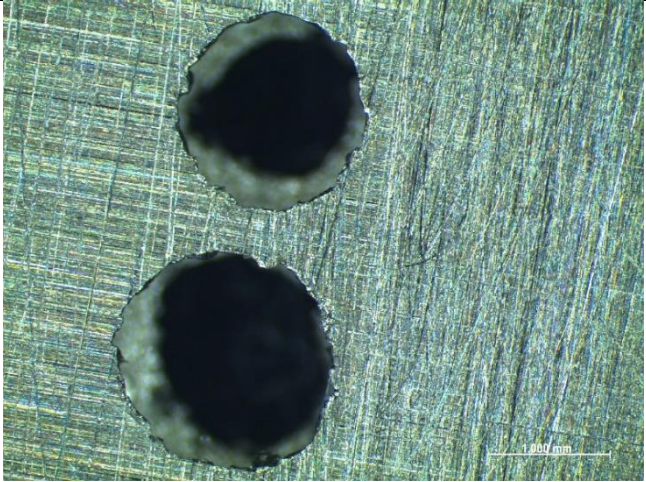
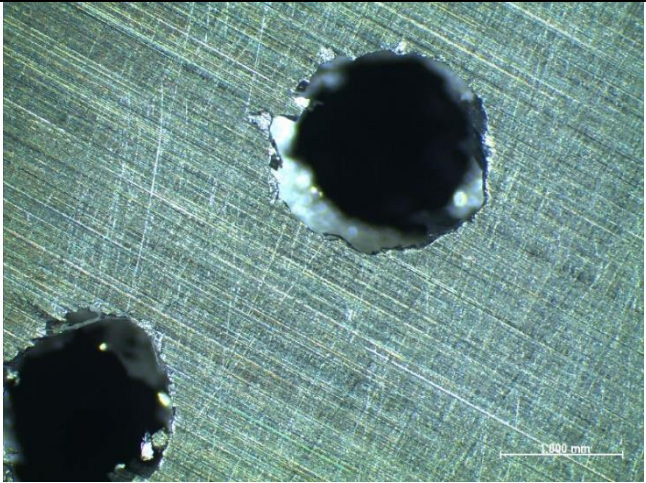
Tablica 10: Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 304L snimljene stereomikroskopom

Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Osnovna površina	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 60	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 100	


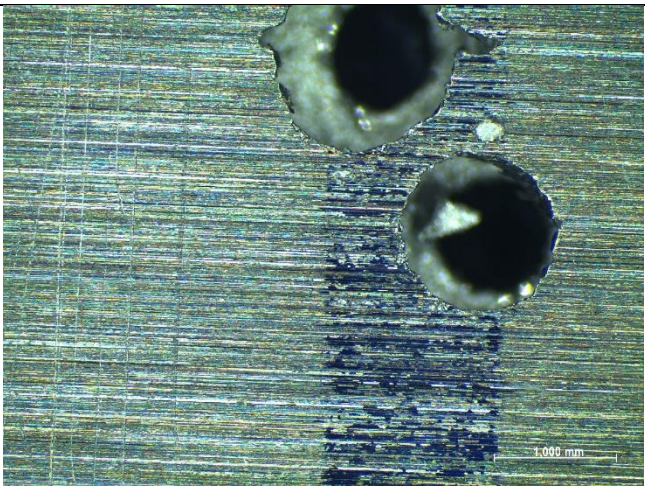
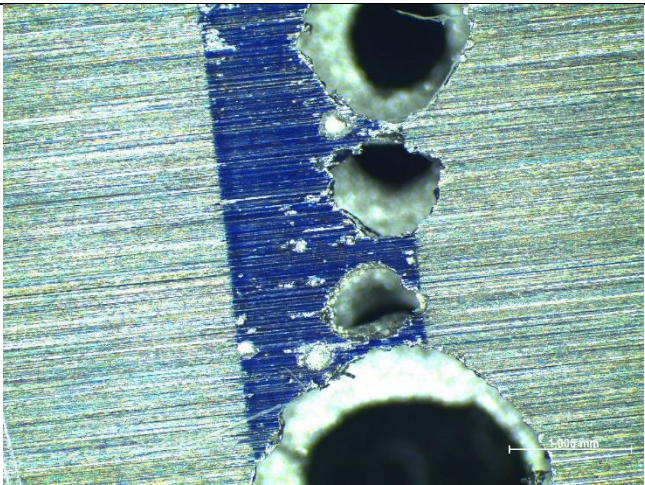
Tablica 10 Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 304L snimljene stereomikroskopom (nastavak)	
Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Površina brušena brusnim papirom granulacije 150	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 600	

Tablica 11: Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 316L snimljene stereomikroskopom

Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Osnovna površina	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 60	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 100	

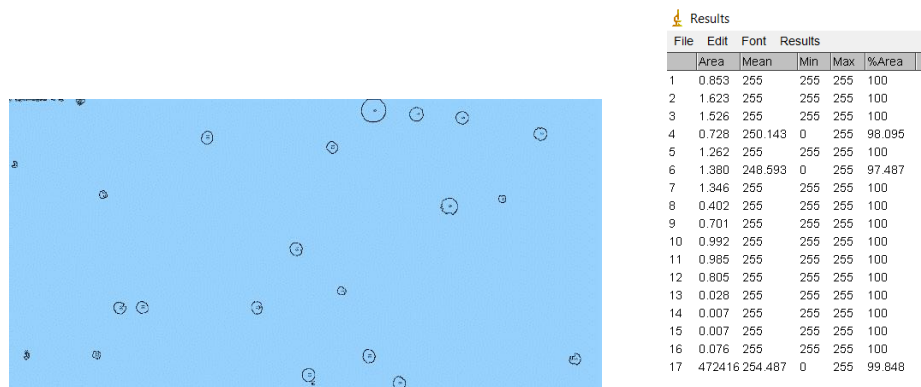
Tablica 11: Oštećenja na površini ispitnog uzorka AISI 316L snimljene stereomikroskopom (nastavak)	
Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
Površina brušena brusnim papirom granulacije 150	
Površina brušena brusnim papirom granulacije 600	

Tablica 12: Utjecaj markera na korozivsko oštećivanje površine ispitnih uzoraka

Stanje površine	Stereomikroskopska snimka
<p>Korozivsko oštećenje na mjestu gdje su markerima odijeljene površine, između površine brušene s brusnim papirom granulacije 60 i 100 (AISI 304L)</p>	
<p>Korozivsko oštećenje na mjestu gdje su markerima odijeljene površine, između površine brušene s brusnim papirom granulacije 150 i 600 (AISI 316L)</p>	
<p>Korozivsko oštećenje na mjestu gdje su markerima odijeljene površine, između površine koja nije brušena i površine brušene s brusnim papirom granulacije 60 (AISI 316L)</p>	

6.6. Računalna analiza površine

Svaka od odijeljenih površina je snimljena te je analizirana uz pomoć programa ImageJ kako bi se prebrojila korozijska oštećenja i postotak površine koja nije oštećena. Software radi na način da prebroji konture korozijskih oštećenja na površini te izračuna površinu koja nije unutar kontura korozijskih oštećenja, slika 40. Rezultati analize prikazani su u tablici 13 i 14.

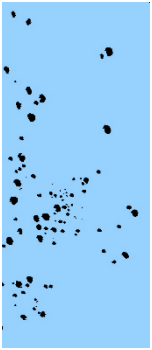
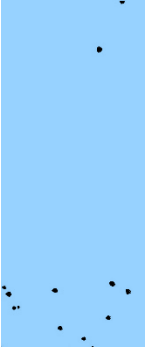





Slika 40: Broj korozijskih oštećenja na površini, sučelje programa ImageJ

Tablica 13: Računalna analiza površine ispitnog uzorka AISI 304L

	Osnovna površina	Granulacija 60	Granulacija 100	Granulacija 150	Granulacija 600
AISI 304L					
Broj korozijskih oštećenja	63 korozijska oštećenja	35 korozijska oštećenja	18 korozijska oštećenja	35 korozijska oštećenja	14 korozijska oštećenja
Postotak neoštećene površine	94,78% neoštećene površine	92,78% neoštećene površine	94,31% neoštećene površine	93,21% neoštećene površine	98,50% neoštećene površine

Tablica 14: Računalna analiza površine ispitnog uzorka AISI 316L

	Osnovna površina	Granulacija 60	Granulacija 100	Granulacija 150	Granulacija 600
AISI 316L					
Broj korozivskih oštećenja	103 korozivska oštećenja	16 korozivska oštećenja	13 korozivska oštećenja	12 korozivska oštećenja	37 korozivska oštećenja
Postotak neoštećene površine	91,03% neoštećene površine	99,85% neoštećene površine	99,86% neoštećene površine	99,81% neoštećene površine	97,53% neoštećene površine

Iz dobivenih rezultata analize pomoću programa ImageJ može se zaključiti da stanje površine i vrsta čelika ima veliki utjecaj na korozivsku otpornost.

7. ZAKLJUČAK

Zbog svojih svojstva nehrđajući čelici se primjenjuju za obavljanje najbanalnijih do najkompleksnijih zadataka. Dva faktora koja čelik postavlja na vrh ljestvice korištenih materijala su korozijska otpornost i mehanička svojstva. Ako bi se u par riječi moralo reći zašto je nehrđajući čelik jedan od najkorištenijih materijala to bi sigurno bio njegov oksidni sloj na površini. Taj sloj čini razliku između nelegiranih ugljičnih čelika i nehrđajućih čelika, tj. oksidni sloj je odgovoran za izuzetno visoku otpornost na koroziju.

Prilikom obrade nehrđajućih čelika ili jednostavno pri uporabi proizvoda od nehrđajućih čelika dolazi do oštećivanja oksidnog sloja čime se smanjuje otpornost na koroziju u agresivnim okolinama. Potrebno je odstraniti sve aktivatore korozije s površine nehrđajućeg čelika. Za odstranjivanje aktivatora korozije s površine provode se mehanički, kemijski i elektrokemijski procesi čišćenja površine. Mehaničke tehnike čišćenja površine su dobar početak svakog procesa obnove oksidnog sloja, no ovakva tehnika čišćenja površine za dobivanja rezultata kakvi se dobivaju kemijskim ili elektrokemijskim metodama je vrlo skupa. Mehanička tehnika čišćenja površine daje najbolje rezultate u kombinaciji s još nekom od tehnika obrade.

U završnom radu izvršen je eksperiment u kojem je cilj bio utvrditi na koji način hrapavost površine i različiti nehrđajući čelici utječu na nastanak rupičaste korozije u kiseloj okolini. Ispitivanje je provedeno prema normi ASTM G48.

Ispitivanje je provedeno na dva ispitna uzorka, AISI 304L (EN 1.4307) i AISI 316L (EN 1.4404) na kojima su površine bile brušene brusnim papirima različite granulacije. Za ispitivanje je korištena otopina FeCl_3 , a ispitivanje je provedeno u trajanju od 72 sata pri sobnoj temperaturi.

Nakon provođenja korozijskog ispitivanja prema normi ASTM G 48 utvrđeno je da:

- nastanku rupičaste korozije pogoduje veća hrapavost površine
- AISI 316 je otporniji nehrđajući čelik nego AISI 304 na rupičasto korozijsko oštećivanje
- otisak markera potiče koroziju u procijepu

Provedena ispitivanja bila su usmjerena na razaranje površine rupičastom korozijom, a otpornost prema rupičastoj koroziji mjeri se veličinom PREN koja ovisi o udjelima legiranih elemenata. Zbog većeg udjela molibdena u nehrđajućem čeliku AISI 316L, elementa koji djeluje kao "inhibitor" na ovaj tip korozijskog razaranja, ispitni uzorak AISI 316L je na površini imao manje korozijskih oštećenja od AISI 304L. Ispitivanja koja su provedena na ispitnim uzorcima pokazuju koliko je važno pravilno pripremiti površinu, osobito u visoko agresivnim okolinama kako bi pozicije od nehrđajućeg čelika ispunile eksploatacijske zahtjeve.

LITERATURA

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Bessemer_process , pristupljeno prosinac 2020.
- [2] <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html> , pristupljeno prosinac 2020.
- [3] V. Alar, V. Šimunović: Teorijske osnove korozijskih procesa, skripta, FSB, Zagreb, 2011.
- [4] Robert P. Frankenthal: A brief history of corrosion science and its place in the electrochemical society, Basking Ridge, NJ 07920, The Electrochemical Society, 2005.
- [5] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [6] <https://www.jm.com/en/blog/2017/march/cost-of-corrosion-annually-in-the-us-over-11-trillion-in-2016/> , pristupljeno prosinac 2020.
- [7] Corrosion: Understanding the Basics, ASM International, Ohio, SAD, 2000.
- [8] <https://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/> , pristupljeno prosinac 2020.
- [9] https://www.herald-dispatch.com/multimedia/photo_galleries/photos_news/gallery-historical-photos-of-the-1967-collapse-of-the-silver-bridge/article_89262253-73c6-53d9-a1a9-9d027cddb755.html , pristupljeno prosinac 2020.
- [10] <https://www.ssina.com/education/corrosion/intergranular-corrosion/> , pristupljeno prosinac 2020.
- [11] S.K. Dutta: Different Types and New Applications of Stainless Steel, University of Baroda, Vadodara, Indija, 2018.
- [12] <https://www.lme.com/> , pristupljeno prosinac 2020.
- [13] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2011.
- [14] Surinder Pal, Shailendra Singh Bhadauria, Pramod Kumar: Pitting Corrosion Behavior of F304 Stainless Steel Under the Exposure of Ferric Chloride Solution, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- [15] <https://nickelinstitute.org/about-nickel/stainless-steel/> , pristupljeno prosinac 2020.
- [16] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> , pristupljeno prosinac 2020.

- [17] <https://nickelinstitute.org/about-nickel/stainless-steel/the-nickel-advantage/> , pristupljeno prosinac 2020
- [18] V. Šimunović, I. Stojanović, I. Juraga: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozivna postojanost, rukovanje, DTZI, Pula, 2007.
- [19] Jamal Khatib: Sustainability of Construction Materials (Second Edition) , Woodhead Publishing, 2016.
- [20] Daniel S. Janikowski: Super-Ferritic Stainless Steels Rediscovered, Stainless Steel World Magazine, SAD, 2005.
- [21] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=58> , pristupljeno siječanj 2021.
- [22] C. Sean Brossia, Ken L. Martin: Intergranular Corrosion of Type 409 Stainless Steel Used in Automotive Exhaust Applications , NACE International, 1998.
- [23] https://en.wikipedia.org/wiki/Austenitic_stainless_steel#200_and_300_series , pristupljeno siječanj 2021.
- [24] <https://asscorrosionproperty.wordpress.com/2015/02/18/what-is-austenitic-stainless-steel/> , pristupljeno siječanj 2021.
- [25] Vesna Alar: Kemijska postojanost metala, skripta, FSB, 2015.
- [26] https://hr.wikipedia.org/wiki/Nehr%C4%91aju%C4%87i_%C4%8Delik , pristupljeno siječanj 2021.
- [27] <https://matmatch.com/learn/material/martensitic-stainless-steel> , pristupljeno siječanj 2021.
- [28] Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Marijan Malina: Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP – postrojenju, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010.
- [29] Claus Qvist Jessen: Stainless Steel and Corrosion, Damstahl, 2010
- [30] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2870> , siječanj 2021.
- [31] Srećko Brkić: Priručnik: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007
- [32] https://hr.wikipedia.org/wiki/Ru%C4%8Dno_elektrolu%C4%8Dno_zavarivanje , pristupljeno siječanj 2021.

- [33] https://hr.wikipedia.org/wiki/Zavarivanje_TIG_postupkom , pristupljeno siječanj 2021.
- [34] https://hr.wikipedia.org/wiki/Zavarivanje_MIG_postupkom , pristupljeno siječanj 2021.
- [35] Handbook of Stainless Steel, Outokumpu, Espoo, 2010.
- [36] Welding Handbook, Outokumpu, Espoo, 2010.
- [37] Clauss Qvist Jessen, Stainless Steel – Handbook for Curious, Damstahl, 2010.
- [38] J. R. Davis: ASM Specialty Handbook Stainless Steels, ASM International, Ohio, SAD, 1994.
- [39] <https://www.thefabricator.com/thewelder/article/arcwelding/finishing-stainless-steel> , pristupljeno veljača 2021.
- [40] <https://www.fsinox.com/polishing-stainless-steel/> , pristupljeno veljača 2021.
- [41] https://www.wire-brush.co.uk/wirebrushstore/prod_3515001-Stainless-Steel-Wire-Brush-Very-Fine.html , pristupljeno veljača 2021.
- [42] <https://www.youtube.com/watch?v=upqgnYpfKY0> , pristupljeno veljača 2021.

PRILOZI

CD-R disk