

Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika

Piličić, Marko

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:235:443406>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-06**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Završni rad

Marko Piličić

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Završni rad

Mentor:

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

Student:

Marko Piličić

Zagreb, 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomatske 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: **Marko Piličić** Mat. br.: 0035205909

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Rupičasta korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Pitting corrosion of stainless steel welded joints**

Opis zadatka:

Visokolegirani korozijski postojani Cr-Ni čelici važna su skupina konstrukcijskih materijala, a njihova primjena sve se više širi u različitim područjima. Ovi čelici gotovo su nezamjenjivi npr. u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Razlog tome prvenstveno su njihova visoka svojstva korozijske otpornosti koja se temelje na spontanom nastanku filma kromovog oksida na površini koji iako je vrlo tanak predstavlja vrlo učinkovitu barijeru odvijanju korozijskih procesa. Konstrukcije od nehrđajućih čelika najčešće su u zavarenoj izvedbi, a kao posljedica unosa topline, osim metalurških promjena, dolazi i do nastanka toplinskih oksida u području zavarenih spojeva. Nastali toplinski oksidi, ukoliko se ne uklone, bitno narušavaju korozijsku postojanost područja zavarenih spojeva. Stoga se s ciljem očuvanja otpornosti prema koroziji zavareni spojevi naknadno obrađuju mehanički, kemijski, elektrokemijski ili kombinacijom navedenih postupaka radi obnavljanja pasivnosti.

U radu je potrebno proučiti vrste, svojstva i područja primjene pojedinih vrsta nehrđajućih čelika. Obraditi značajke zavarljivosti pojedinih vrsta nehrđajući čelika. Opisati korozijske pojave koje se mogu javiti u područjima zavarenih spojeva, a detaljno opisati rupičastu koroziju i utjecaj zavarivanja i stanja površine zavarenih spojeva na korozijsku otpornost.

Potrebno je načiniti detaljan pregled i kritičku analizu relevantnih znanstvenih radova u kojima se istražuje problematika korozijskih oštećenja zavarenih spojeva nehrđajućih čelika uslijed rupičaste korozije i mogućnosti sprječavanja te izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

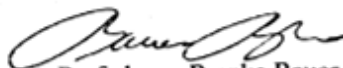
Zadatak zadan:
30. studenoga 2020.

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.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

IZJAVA

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

Zahvaljujem svome mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na ukazanoj pomoći i susretljivosti tijekom pisanja završnog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji i rodbini na podršci tijekom studija.

Marko Piličić

SAŽETAK

Visokolegirani korozijski postojani Cr-Ni čelici imaju široku primjenu u različitim područjima. Bitna su skupina konstrukcijskih materijala te su nezamjenjivi u prehrambenoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji te u medicini.

Za očuvanje korozijske postojanosti nehrđajućih čelika važno je održavati homogenost tankog površinskog filma kromovih oksida. Zaostali toplinski oksidi u području zavarenih spojeva bitno narušavaju korozijsku postojanost nehrđajućih čelika te ih je važno ukloniti mehaničkom, kemijskom, elektrokemijskom ili kombinacijom tih obrada.

U radu su opisane vrste, svojstva nehrđajućih čelika, korozijske pojave koje se javljaju u područjima zavarenih spojeva, a detaljno je opisana rupičasta korozija i važnost obrade područja zavarenog spoja nehrđajućeg čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje otpornosti zavarenih spojeva od superaustenitnog (EN 1.4547) i superdupleks čelika (EN 1.4501) prema normi ASTM G-48 te su analizirani dobiveni rezultati.

Ključne riječi: rupičasta korozija, zavareni spoj, korozijska postojanost, nehrđajući čelik

SUMMARY

High-alloyed, corrosion-resistant Cr-Ni steels are widely used in various fields. They are an important group of structural materials and are indispensable in the food, pharmaceutical and chemical industries and in medicine.

It is important for pitting corrosion resistance of stainless steels to maintain the homogeneity of the thin surface film of chromium oxides. Residual thermal oxides in the area of welded joints significantly impair the corrosion resistance of stainless steels and it is important to remove them by mechanical, chemical, electrochemical or a combination of these treatments.

The work describes the types, properties, corrosion phenomena that occur in the areas of welded joints of stainless steel and describes in detail the pitting corrosion and the importance of surface treatment of the area of the welded joint of stainless steel.

In the experimental part of the work, the corrosion test of the resistance of welded joints from superaustenitic (EN 1.4547) and superduplex steel (EN 1.4501) is carried out according to the standard ASTM G-48 and the results are analyzed.

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

SADRŽAJ

IZJAVA.....	I
SAŽETAK.....	II
SUMMARY	III
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA	VI
POPIS SLIKA	VII
POPIS TABLICA.....	X
1. UVOD.....	1
2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	2
2.1. Uvod u nehrđajuće čelike	2
2.2. Vrste nehrđajućih čelika	3
2.2.1. Austenitni nehrđajući čelik.....	3
2.2.2. Feritni nehrđajući čelik.....	5
2.2.3. Dupleks nehrđajući čelici	6
2.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici.....	8
2.2.5. Precipitacijski očvršćeni nehrđajući čelici (PH)	9
2.3. Pregled nehrđajućih čelika.....	10
3. KOROZIJA	11
3.1. Uvod u koroziju i pasivacija.....	11
3.2. Utjecaj zavarivanja na korozijsku otpornost	12
3.3. Korozijske pojave u područjima zavarenih spojeva.....	13
3.3.1. Interkristalna korozija	13
3.3.2. Napetosna korozija	15
3.3.3. Korozija u procijepima.....	17
3.3.4. Mikrobiološki poticana korozija	18
4. RUPIČASTA KOROZIJA (PITING).....	20

4.1. Općenito o rupičastoj koroziji	20
4.2. Otpornost materijala na rupičastu koroziju - PREN	22
4.3. Primjeri oštećenja zavarenog spoja rupičastom korozijom.....	24
4.4. Mikrostruktura i unos topline	27
4.5. Oksidacija zavara.....	29
4.6. Obrada zavarenih spojeva.....	31
4.6.1. Mehanička obrada	31
4.6.2. Kemijska obrada.....	33
4.6.3. Elektrokemijska obrada.....	34
5. EKSPERIMENTALNI DIO	35
5.1. Uvod u eksperiment	35
5.2. Ispitni uzorci.....	36
5.3. Priprema uzoraka – kemijska obrada	37
5.4. Ispitivanje kemijskog sastava	39
5.5. Korozijsko ispitivanje uzoraka nehrđajućih čelika	40
5.5.1. Stereomikroskopsko ispitivanje	42
5.6. Određivanje gubitka mase	47
5.7. Analiza rezultata	48
ZAKLJUČAK.....	51
Literatura.....	52
Prilozi.....	53

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA

Oznaka:	Mj. jedinica:	Opis:
pH	/	mjera kiselosti, odnosno lužnatosti otopine
BCC	/	prostorno centrirana kristalna rešetka
FCC	/	plošno centrirana kristalna rešetka
PREN	/	djelotvorna suma otpornosti na rupičastu koroziju

POPIS SLIKA

Slika 1. Plošno centrirana kubična rešetka [4]	3
Slika 2. Cijevi za hidrauliku i pneumatiku, sudoper i ventili napravljeni od austenitnog nehrđajućeg čelika [5,3,6]	3
Slika 3. Prostorno centrirana kubična rešetka [4]	5
Slika 4. Primjeri primjene feritnog nehrđajućeg čelika [3,5,7]	6
Slika 5. Mikrostruktura feritnog, austenitnog i dupleks nehrđajućeg čelika (dupleks se sastoji od „otoka“ austenita i od „mora“ ferita) [5]	6
Slika 6. Primjena dupleks nehrđajućeg čelika u građevinarstvu [3]	7
Slika 7. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika (a-struktura nakon žarenja, b- struktura nakon kaljenja i popuštanja) [8]	8
Slika 8. Noževi (gore) i medicinski pribor (dolje) čije su oštrice napravljene od martenzitnog nehrđajućeg čelika [3]	8
Slika 9. Primjeri primjene precipitacijski očvrnutih nehrđajućih čelika [3,9]	9
Slika 10. Pasivni sloj na nehrđajućem čeliku [10]	11
Slika 11. Shematski prikaz krivulje polarizacije [10]	12
Slika 12. Usporedba stanja površine zavarenog i djelomično očišćenog uzorka prije i poslije ispitivanja [2].....	13
Slika 13. Shematski prikaz osiromašenja kromom i interkristalne korozije [10].....	14
Slika 14. Primjeri interkristalne korozije [10].....	14
Slika 15. Raspad austenitnog nehrđajućeg čelika interkristalnom korozijom uz zavar [2]	15
Slika 16. Kloridna napetosna korozija zavarenog spoja [11].....	16
Slika 17. Kaustična napetosna korozija u zoni utjecaja topline [11]	16
Slika 18. Korozija u procijepu preklopnog zavarenog spoja i ispod kapi metala naštrcane pri zavarivanju [2].....	17

Slika 19. Korozija u procijepu zavarenog spoja: a) ispod zaostale troske, b) mikropukotine na zavaru, c) korozija u procijepu kao posljedica mikropukotina, d) korozija u procijepu zbog potpunog protaljenja [11]	18
Slika 20. Shematski prikaz rupičaste korozije u području zavarenog spoja ispod nakupine bakterija nastale na austenitnom Cr-Ni čeliku u području zavarenog spoja u prirodnoj vodi [2]	19
Slika 21. Propuštanje vode u području zavarenog spoja čelika EN 1.4307 izazvano MIC-om [12]	19
Slika 22. Oblici rupičaste korozije [13]	20
Slika 23. Autokatalitični proces kloridne rupičaste korozije [13].....	20
Slika 24. Mehanizam rupičaste korozije nelegiranog čelika [13]	21
Slika 25. Posljedice niskog PREN-a [13].....	22
Slika 26. MIC na zavarenom spoju cijevi od austenitnog nehrđajućeg čelika [13]	24
Slika 27. Rupičasta korozija u zoni utjecaja topline zavarene cijevi [13].....	25
Slika 28. Unutarnji dio spremnika zahvaćen korozijom na mjestima zavarenih spojeva [13]	26
Slika 29. Zavareni spoj napravljen CO ₂ laserskim zavarivanjem čelika EN 1.4462 i EN 1.4162 [14]	27
Slika 30. Kritična temperatura za piting mjerena na osnovnom metalu, zavaru koji ima zaštitni i pomoćni plin argon, te zavaru koji je imao zaštitni i pomoćni plin za zaštitu korijena argon i dušik [14]	28
Slika 31. Prikaz oštećenja nehrđajućeg čelika zbog oštećivanja zaštitnog sloja [15]	29
Slika 32. Spektar boja u zoni utjecaja topline nakon zavarivanja nehrđajućeg čelika [15]	29
Slika 33. Napad rupičaste korozije u području toplinskih oksida na zavarenom spoju [14] ...	30
Slika 34. Progaranje oksida sa korijenaste strane u cijevi nakon TIG zavarivanja bez pomoćnog plina [14]	30
Slika 35. Brušenje nehrđajućeg čelika [17].....	32
Slika 36. Izgled fino brušene površine nehrđajućeg čelika EN 1.4404 [1]	32
Slika 37. Zavareni spoj nakon kemijske obrade [5]	33

Slika 38. Uzorci nehrđajućeg čelika.....	36
Slika 39. Kemijska obrada nehrđajućih čelika	37
Slika 40. Uzorci nehrđajućeg čelika nakon kemijske obrade pri 20 °C u trajanju od 30 minuta	37
Slika 41. Obradeni uzorci nehrđajućeg čelika.....	38
Slika 42. XFR uređaj za ispitivanje kemijskog sastava materijala	39
Slika 43. Provedba korozijskog ispitivanja u otopini željezovog (III) klorida na temperaturi od 50 ± 2°C prema normi ASTM G48	40
Slika 44. Ispitni uzorci nakon korozijskog ispitivanja	41
Slika 45. Stereomikroskop Leica MZ6	42
Slika 46. Prikaz pobojanosti ZUT-a i nastalih korozijskih oštećenja	48
Slika 47. Prikaz kemijski obradenih uzoraka prije i nakon korozijskog ispitivanja	49
Slika 48. Razlike u izgledu neobrađene i obrađene površine.....	50
Slika 49. Prikaz površine osnovnog materijala nakon korozijskog ispitivanja	50

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uobičajeni udio legirnih elemenata kod pet najbitnijih grupa nehrđajućih čelika [4]	2
Tablica 2. Rangiranje nehrđajućih čelika prema odabranim fizikalnim i kemijskim svojstvima [3]	10
Tablica 3. Rangiranje nehrđajućih čelika s obzirom na PREN [3]	23
Tablica 4. Odnos cijene ovisno o vrsti obrade [1].....	34
Tablica 5. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka i PREN vrijednost.....	39
Tablica 6. Stereomikroskopske snimke superaustenitnog čelika prije korozijskog ispitivanja	43
Tablica 7. Stereomikroskopske snimke superaustenitnog čelika nakon korozijskog ispitivanja	44
Tablica 8. Stereomikroskopske snimke uzorka superdupleks čelika prije korozijskog ispitivanja	45
Tablica 9. Stereomikroskopske snimke uzorka superdupleks čelika nakon korozijskog ispitivanja	46
Tablica 10. Gubitak mase.....	47

1. UVOD

Korozija je kemijska ili elektrokemijska reakcija između materijala (najčešće metala) te okoline u kojoj se nalazi pri čemu dolazi do razaranja površine materijala ili do pogoršanja njegovih svojstava.

Korozijski postojani konstrukcijski materijali postaju sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koriste se sve više i u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, itd. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih korozijski postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Oni se i danas razvijaju i čine posebnu skupinu korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. U primjeni su tek nešto manje od 100 godina. Da se vratimo ukratko u prošlost vidjeli bismo da nije bilo jednostavno otkriti tu čeličnu slitinu (leguru). Morali su se stvoriti bitni preduvjeti za pronalazak nehrđajućih čelika; najvažniju ulogu pritom imaju nikal i posebice krom.

Danas se u razvoju nehrđajućih čelika sve više nastoji proizvesti materijal za točno određene namjene i sa što nižom cijenom. Sve se više pokušavaju poboljšati relativno slabija mehanička svojstva austenitnih čelika te ih približiti ugljičnim čelicima. Nehrđajući čelik austenitne strukture lako ćemo prepoznati ako mu približimo magnet. On je nemagnetičan. Težnja u razvoju tih materijala bazirana je na strukturnoj stabilnosti i dobrim mehaničkim svojstvima, a nastoji se postići dobra zavarljivost te korozijska postojanost [1].

Kao što je rečeno krom je najbitniji legirni element u nehrđajućih čelika, razlog tome je što krom omogućava spontani nastanak filma kromovog oksida koji iako je vrlo tanak predstavlja vrlo učinkovitu barijeru odvijanju korozijskih procesa, ali naravno nehrđajući čelik može biti legiran mnoštvom različitih više ili manje korisnih legirnih elemenata, od kojih svaka poboljšava mehanička svojstva i/ili korozijsku otpornost.

Zavarivanje neminovno izaziva različite promjene u metalu i na njegovoj površini, i to ne samo u području zavara nego i u zoni utjecaja topline. Redovito se mijenja elementarni i fazni sustav nehrđajućeg čelika, javljaju se napetosti (unutarnja naprezanja), povećava se hrapavost površine, ona se onečišćuju šljakom i oksidima itd. Navedene pojave olakšavaju lokalnu depasivaciju nehrđajućeg čelika povećavajući time njegovu sklonost lokalnoj koroziji [2].

2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

2.1. Uvod u nehrđajuće čelike

Nehrđajući čelik je naziv koji pokriva niz željeznih slitina, a koje sadržavaju minimalno 11,7 % kroma (Cr). Krom je najvažniji legirajući element, a njegov udjel može se kretati i do 30 %. Bitne značajke nehrđajućih čelika su izrazito dobra kemijska i toplinska otpornost, a također dobra mehanička svojstva pri niskim temperaturama. Razvijen je niz nehrđajućih čelika za različite namjene [1].

Osim legiranja s najmanje 11,7% kroma, da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan), mora biti ispunjen još jedan uvjet, a to je postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture, radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase. Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Legiranje molidbenom omogućava lakše pasiviranje, te poboljšava korozijsku postojanost i otpornost na rupičastu koroziju Cr-Ni čelika [1, 2].

Postoji mnogo različitih podjela, a najpovoljnija je kao što je već navedeno ona prema mikrostrukтури čelika. U tablici 1 dan je prikaz udjela legiranih elemenata u pojedinim vrstama nehrđajućih čelika.

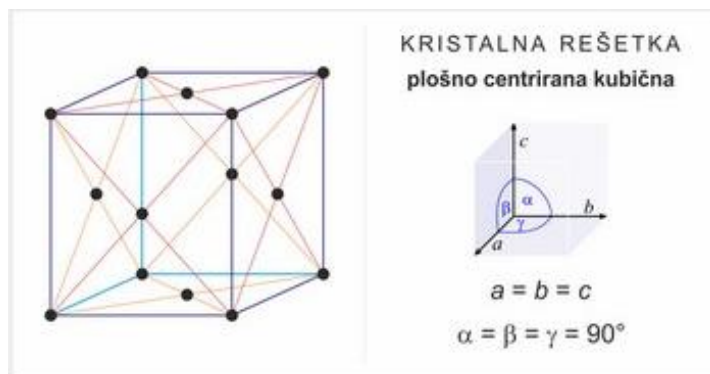
Tablica 1. Uobičajeni udio legiranih elemenata kod pet najbitnijih grupa nehrđajućih čelika [3]

	C, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Cu, %
Austenitni	≤ 0.08 (≤ 0.03)	16-20	8-25	0-6	-
Martenzitni	0.2 – 1,2	11-15	-	-	-
Feritni	≤ 0.03	11-19	0	0-2	-
Dupleks	≤ 0.03	22-25	2-7	0-5	-
Precipitacijski očvršćen	≤ 0.07	14-17	3-5	-	3-5

2.2. Vrste nehrđajućih čelika

2.2.1. Austenitni nehrđajući čelik

Austenitne nehrđajuće čelike definira plošno centrirana, kubična rešetka, na svakom vrhu kubične rešetke nalazi se po jedan atom, a na sjecištima dijagonale svake plohe kubične rešetke nalazi se po jedan atom (FCC rešetka) kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Plošno centrirana kubična rešetka [4]

Ukratko, austenit je kruta otopina ugljika i legirajućih elemenata u gama (γ) željezu, FCC struktura je nemagnetična te stoga dolazi do krivih zaključaka da su i svi ostali nehrđajući čelici nemagnetični. Svi ostali nehrđajući čelici, osim austenitnog, su više ili manje magnetični. Karakteristika većine čelika austenitne mikrostrukture je da imaju visoki udio kroma (minimalno 16 %), također imaju visoki udio nikla (minimalno 8 %) te nizak udio ugljika (<0.10 % C) i kao primjesu sadrži i mali udio molidbena. Austenit je do sada najveća i najvažnija grupa nehrđajućih čelika koja se koristi. Sa stajališta strojarstva, austenitne čelike karakterizira visoka mogućnost razvlačenja pa se takvi čelici mogu koristiti za npr. kuhinjske sudopere postupkom dubokog vučenja, cijevi za hidrauliku i ventile koji su prikazani na slici 2 [6].



Slika 2. Cijevi za hidrauliku i pneumatiku, sudoper i ventili napravljeni od austenitnog nehrđajućeg čelika [5,3,6]

Zbog svojih odličnih svojstava, kao što su velike mogućnosti obrade deformiranjem, zavarljivosti i korozijske otpornosti austenitni čelici su daleko najviše upotrebljavana vrsta čelika.

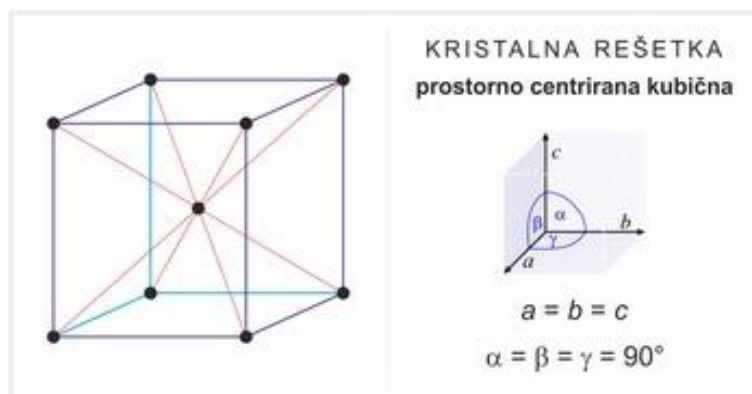
Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika najotporniji su na koroziju. Čvrstoća i tvrdoća im je niska, a može se povećati samo hladnim deformiranjem. Eventualna toplinska obrada ne pokazuje mogućnost otvrdnjavanja. Široko im je područje uporabe, a najveća im je primjena u farmaceutskoj industriji (uređaji, posude, postrojenja, spremnici, reaktori, cjevovodi, crpke, armature, instrumenti, itd.). Neki od predstavnika te grupe čelika, imaju odobrenje i preporučaju se za korištenje u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji (API). Ta grupa čelika koristi se za izradu uređaja izvrnutih organskim kiselinama ulja, piva, mlijeka, umjetnih vlakana, sapuna, a posebno su izloženi vijci i matice te ljekarničke posude, itd [1] .

Austenitni čelici legirani dušikom sve se više koriste. Dušik može zamijeniti skuplji nikal, a stvara intersticijske (uključinske) mješance sa željezom i nitride. Tako povisuje granicu razvlačenja i čvrstoću koje su relativno male kod običnih austenitnih čelika. Povišenjem ovih mehaničkih svojstava ujedno se poboljšava i otpornost na napetosnu koroziju. Dušik djeluje povoljno na povećanje postojanosti na rupičastu koroziju. Zavarljivost ove grupe čelika je dobra radi malog masenog udjela ugljika i produljenog vremena inkubacije stvaranja karbida i krhkih faza [1].

Austenitni čelici visoko legirani molidbenom nazivaju se još i superaustenitnim čelicima. Legirani su visokim udjelom kroma (Cr), nikla (Ni) i molidbena (Mo) – do 6%. Dodaje im se dušik (N), bakar (Cu) i volfram (W). Ti čelici imaju dobru strukturnu stabilnost i korozijsku postojanost. Znatno im je poboljšana čvrstoća. Najčešće se koriste u slanoj atmosferi u kemijskim i petrokemijskim postrojenjima, za uređaje u mljekarama, pivovarama, uređajima u industriji celuloze, boja za tlačne posude i tamo gdje je povišena temperatura (do 400 °C) uz prisutnost klorida. Cijena im je znatno veća od klasičnih austenitnih čelika [1].

2.2.2. Feritni nehrđajući čelik

Feritni nehrđajući čelici imaju prostorno centriranu kubičnu rešetku (BCC rešetka) koja ima po jedan čvor kristalne rešetke u svakom uglu jedinične ćelije plus jedan dodatni čvor u sredini jedinične ćelije kao na slici 3.



Slika 3. Prostorno centrirana kubična rešetka [4]

Što se tiče legirnih elemenata kojima se legiraju vrlo su slični martenzitnim nehrđajućim čelicima. Udio kroma uobičajen je između 11 i 18 % te su karakteristični po tome što imaju vrlo nizak udio nikla (često i 0 %) i samo 0-2 % molidbena. Suprotno austenitnim čelicima, feritni nehrđajući čelici zbog svoje BCC rešetke održavaju svoju feritnu strukturu i na ekstremno visokim temperaturama. Zbog niskog udjela kroma, neki „čisti“ feritni čelici (npr. EN 1.4003) mogu se zavarivati, dok feritni čelici s više legirnih elemenata (npr. EN 1.4016) nisu zavarljivi bez naknadne toplinske obrade. Razlog tomu je značajan porast zrna što može rezultirati lomovima i pukotinama, međutim ovaj problem je minimaliziran zahvaljujući razvitku „stabilnih“ tipova feritnog čelika. Svi feritni čelici vrlo su magnetični, a oni s najnižim udjelom legirnih elemenata posjeduju nizak nivo korozijske otpornosti. Relativno niska korozijska otpornost feritnog čelika u kiselom okolišu posljedica je niskog udjela nikla, dok je razlog loše korozijske otpornosti na rupičastu koroziju nizak udio kroma i potpuni nedostatak molidbena. S druge strane, višelegirani feritni čelici slično kao i austenitni čelici iz klase EN 1.4401/EN 1.4404 imaju dobru otpornost na rupičastu koroziju. Pošto feritni čelici imaju nizak udio nikla to ih čini cijenom prilično pristupačnima pa se počinju koristiti sve više u uvjetima gdje nisu potrebna svojstva austenitnog čelika (visoka zavarljivost i otpornost na deformacije) ili gdje nema potrebe za estetski zahtjevnim, magnetičnim površinama [5].

Korozijska otpornost feritnih nehrđajućih čelika najviše ovisi o tipu korozije. U pravilu, ferit ima slabu otpornost na opću koroziju u jakim kiselinama, dok imaju odličnu otpornost na napetosnu koroziju pri visokim temperaturama. Što se tiče rupičaste korozije i korozije u procijepu, feritni čelici su, iako imaju isti PREN (detaljnije opisano u poglavlju 4.2.), manje otporni od austenitnih nehrđajućih čelika te se iz tog razloga ne koriste na mjestima gdje je visoka mogućnost pojave lokalne korozije. Umjesto toga feritni nehrđajući čelici se koriste na ispušnim napama, kuhinjskim aparatima, bubnju perilice rublja i kao nehrđajući dio površine kod bijele tehnike [3].

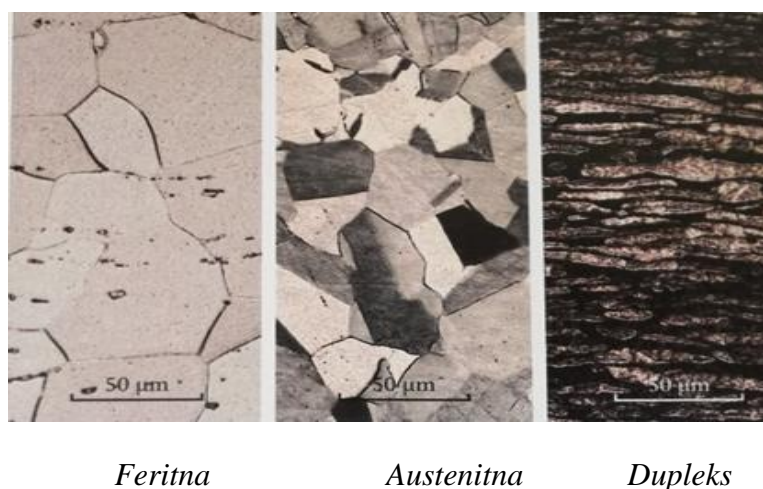
Na slici 4 prikazano je kuhinjsko posuđe, kuhinjski uređaji izrađeni od feritnog nehrđajućeg čelika, te primjena ovih čelika u autoindustriji.



Slika 4. Primjeri primjene feritnog nehrđajućeg čelika [3,5,7]

2.2.3. Dupleks nehrđajući čelici

Austenitno-feritni (dupleks) čelici posjeduju miješanu strukturu 40-60% ferita, a ostatak je austenit, kao što je vidljivo na slici 5:



Feritna

Austenitna

Dupleks

Slika 5. Mikrostruktura feritnog, austenitnog i dupleks nehrđajućeg čelika (dupleks se sastoji od „otoka“ austenita i od „mora“ ferita) [5]

Glavni legirni elementi su krom (18-27 %), nikel (5-8 %) i molibden (1-4 %). Imaju dobru korozijsku otpornost prema rupičastoj i napetosnoj koroziji. Molibden u kombinaciji sa kromom daje odličnu otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu te uz to štiti metal od vrlo destruktivne napetosne korozije. Udio dušika (oko 0,5 %) također doprinosi otpornosti metala na koroziju, dok je udio ugljika nizak (ispod 0,03 %) radi dobre zavarljivosti [5].

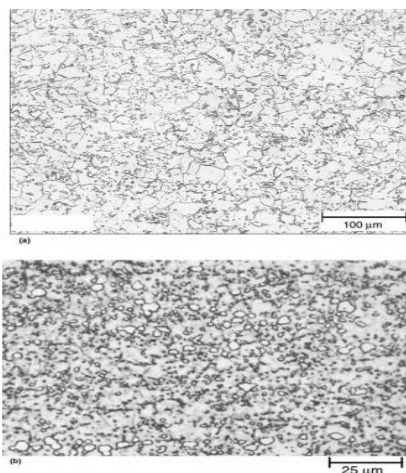
Zbog niskog sadržaja ugljika ta grupa čelika nije sklona interkristalnoj koroziji. Dobra zavarljivost i mehanička svojstva omogućuju tim čelicima široku uporabu. Zadržavanje dovoljnog postotka austenitne strukture u području zavarenog spoja postiže se dodatnim materijalima obogaćenima niklom. Feritizacija, a ona je posljedica zavarivanja, djeluje štetno, jer povećani udjel feritne strukture (80 %) dovodi do stvaranja krhkih struktura u području zavarenog spoja. Bitna posljedica feritizacije jest i smanjenje korozijske postojanosti tih čelika. Tijekom zavarivanja nužno je obratiti pažnju na unos topline koja treba biti što manja. Ti su čelici magnetični i nisu toplinski obradivi. Koriste se u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori morske vode, lopatice miješalica, ventili, crpke za mulj, zasuni, cjevovodi itd.), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC-a, separatori polipropilena, uređaji za rad s vrućim octem, mravljom i oksalnom kiselinom, cijevi izmjenjivača topline, vlažni separatori, itd.), kemijsko procesnoj industriji (u proizvodnji masnih kiselina), mornarici (propeleri, osovine, kormila, grijači napojne vode, klizni ležaji, itd.), industriji papira (ventili digestora, usmjerivačke ploče ciklona, cijevi regeneracijskih peći, itd.) i transportu (cisterne za jestiva ulja, voćne sokove, mlijeko, vodu za piće, itd.) [1]. Na slici 6 prikazana je građevina napravljena od dupleks nehrđajućeg čelika, na dnu vidimo sliku izbliza iste građevine nakon nekoliko godina – možemo primijetiti kako nema ni traga korozijskim oštećenjima.



Slika 6. Primjena dupleks nehrđajućeg čelika u građevinarstvu [3]

2.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Struktura martenzita potpuna je suprotnost austenitne strukture. Sadrži visok udio ugljika, nizak udio kroma i nezamjetnu količinu nikla što ga čini pogodnim za očvršćivanje, što se obično postiže zagrijavanjem na približno 1050 °C i naknadnim brzim gašenjem. Na slici 7 prikazana je mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 7. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika (a-struktura nakon žarenja, b-struktura nakon kaljenja i popuštanja) [8]

Rezultat zagrijavanja i brzog gašenja je tvrda legura koja je iznimno dobra za izradu noževa i drugih reznih alata kao što su sjekire ili medicinski pribor prikazan na slici 8. Gledano s negativne strane, martenzit nije savitljiv niti zavarljiv. Ista svojstva koja čine martenzit tvrdim isto tako ga čine i osjetljivim na koroziju, kod noževa perilice posuđa često dolazi do tzv. „leteće hrđe“ (eng. „flash rust“) koja je zapravo posljedica rupičaste korozije [3].



Slika 8. Noževi (gore) i medicinski pribor (dolje) čije su oštrice napravljene od martenzitnog nehrđajućeg čelika [3]

Nakon očvršćavanja, martenzitni čelik se ne može niti zavarivati niti kovati jer postane krhak kao staklo. Zavarivanje ili bilo kakvo drugačije izlaganje visokim temperaturama za posljedicu će imati opadanje čvrstoće čelika i vraćanje na visoko ugljičnu feritnu mikrostrukturu. Zbog tih razloga martenzit se ne koristi kao konstrukcijski čelik [5].

2.2.5. Precipitacijski očvršćeni nehrđajući čelici (PH)

PH čelici najmanje se upotrebljavaju od svih nehrđajućih čelika. Legure najčešće sadrže 14 do 17 % kroma, 3 do 5 % nikla i za razliku od ostalih 3 do 5 % bakra. Kada se čelik otvrdnjava na temperaturi 500-600 °C tijekom sat vremena, atomi bakra se „skupljaju“ jedan uz drugi unutar čelika i time zatvaraju strukturu. PH čelici nisu tvrdi kao martenzitni, ali zato imaju bolju korozijsku otpornost u odnosu na martenzitne. Najčešće je primjena precipitacijski očvršćenih čelika ograničena na proizvodnju golf palica te u zrakoplovnoj industriji npr. za izradu dijelova motora kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Primjeri primjene precipitacijski očvršćenih nehrđajućih čelika [3,9]

2.3. Pregled nehrđajućih čelika

Tablica 2 prikazuje rangiranje nekih odabranih fizikalnih i kemijskih svojstava do sad navedenih nehrđajućih čelika što može poslužiti kao dobar vodič pri odabiru čelika ovisno o njegovoj namjeni [3].

Tablica 2. Rangiranje nehrđajućih čelika prema odabranim fizikalnim i kemijskim svojstvima [3]

	Tvrdoća	Zavarljivost	Korozijska otpornost (piting)	Magnetičnost	Svjetska proizvodnja
Austenitni	4	1	2	0	70%
Martenzitni	1	-	5	1	2%
Feritni	4	2-3	3	1	25%
Dupleksni	3	2-3	1	1/2	3%
PH	2	-	4	1/2	~0%

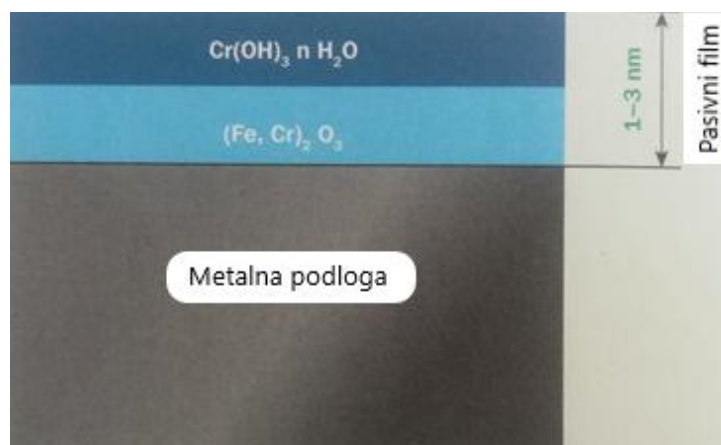
U tablici 2 vidimo da najbolju otpornost na rupičastu koroziju imaju dupleks i austenitni nehrđajući čelici, dok najbolju zavarljivost imaju austenitni pa je jasno zašto 70% svjetske proizvodnje nehrđajućih čelika otpada na austenitne nehrđajuće čelike.

3. KOROZIJA

3.1. Uvod u koroziju i pasivacija

Odgovor na pitanje „zašto uopće dolazi do korozije?“ je u energiji. Sva kemijska zbivanja posljedica su promjene energije, tako i korozija. Ako je materijal doveden u stanje veće energije, prirodna reakcija će biti povratak u prvobitno stanje i upravo je to ono što se događa kod korozije. Metali imaju svoju stabilnu energiju kao rude, kada ih želimo pretvoriti iz rude u nama upotrebljiv metal, moramo im podići energiju te metal tada postaje nestabilan i pokušava se vratiti u prvobitno stanje, odnosno želi opet postati stabilna ruda. Nakon navedenog, možemo zaključiti da je borba protiv korozije pokušaj sprečavanja i usporavanja transformacije od metala prema rudi [5].

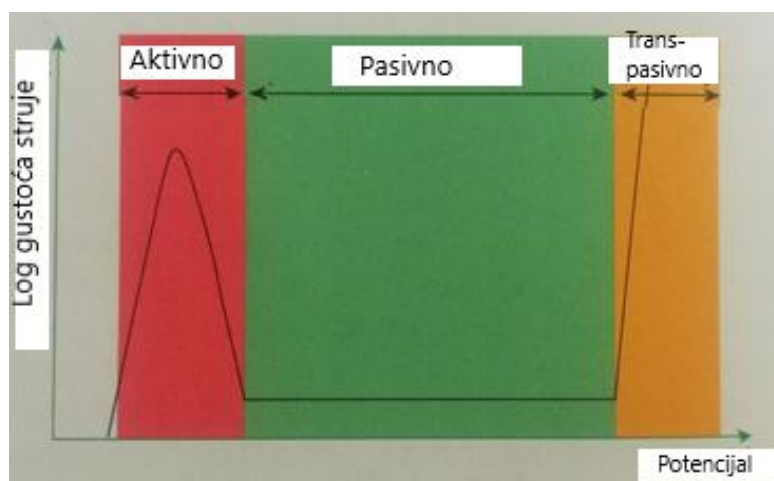
Nehrđajući čelici nisu plemeniti materijali kao što su platina ili zlato koji su uglavnom inertni u gotovo bilo kakvoj okolini. Ne hrđaju u mnogim medijima koji se često susreću u prirodi (npr. u slatkoj vodi i u nekim vodenim otopinama, u sokovima biološkog podrijetla, u vlažnom zraku itd.). Pod takvim se okolnostima površina čelika nalazi u pasivnom stanju, tj. zaštićena je od korozije nevidljivim filmom debljine 1-10 nm, najčešće metalnog oksida kao što je prikazano na slici 10. Ako je taj film u danim okolnostima nestabilan, dolazi do depasivacije površine, pri čemu ona prelazi u aktivno stanje. Depasivacija može biti opća i lokalna [2].



Slika 10. Pasivni sloj na nehrđajućem čeliku [10]

Pasivni sloj na nehrđajućim čelicima formira se spontano u okolišu koji sadrži dovoljno oksida. Povrh toga, ako je površina ispod pasivnog sloja izložena mehaničkom oštećenju (npr. ogrebotine), spontano dolazi do repasivacije. Udio kisika u zraku i u vodenim otopinama dovoljan je za stvaranje i održavanje pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku [10].

Na slici 11 prikazana je krivulja polarizacije za pasivnu leguru sa gustoćom struje (brzina korozije) kao funkcije potencijala (sposobnost oksidacije). Možemo primijetiti da sa porastom sposobnosti oksidacije legure opada i brzina korozije te metal ulazi u pasivno stanje, odnosno otporan je na koroziju.

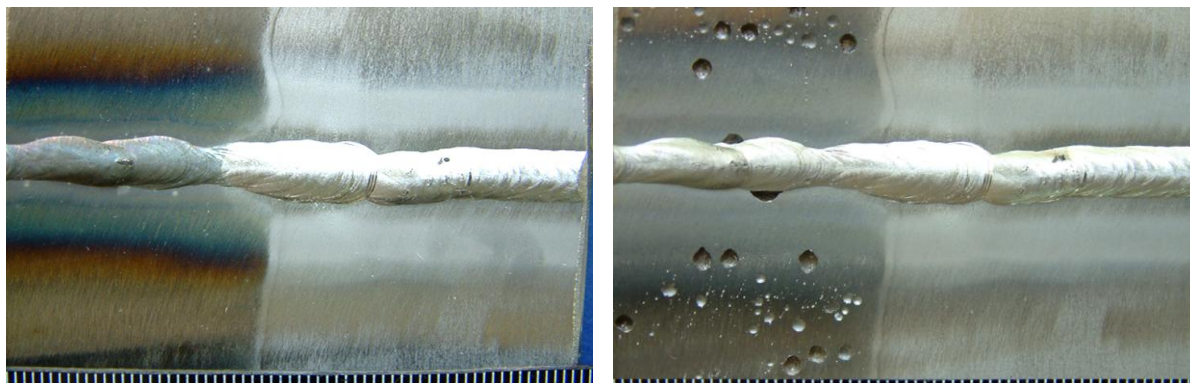


Slika 11. Shematski prikaz krivulje polarizacije [10]

3.2. Utjecaj zavarivanja na korozijsku otpornost

Zavarivanje neminovno izaziva različite promjene u metalu i na njegovoj površini, i to ne samo u području zavara nego i u zoni utjecaja topline. Redovito se mijenja elementarni i fazni sastav nehrđajućeg čelika, javljaju se napetosti (unutarnja naprezanja), povećava se hrapavost površine, ona se onečišćuju šljakom i oksidima itd. Mnoge navedene pojave olakšavaju lokalnu depasivaciju nehrđajućeg čelika povećavajući time njegovu sklonost lokalnoj koroziji. Kao posljedica zavarivanja, osim strukturalnih promjena koje nastupaju u metalu zavara, zoni utjecaja topline te osnovnom materijalu, na površini nehrđajućeg čelika dolazi do nastanka područja obojenosti – oksidi različitog kemijskog sastava i debljine – zona toplinskih nijansi (eng. „heat tints zone“). S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti – zagrijana tijekom zavarivanja, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost u području zavarenog spoja u cijelosti. Nužno je navesti u tom smislu da je obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti

neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan utjecajni čimbenik koji djeluje na korozijsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukcije u cjelini (slika 12) [2].



Slika 12. Usporedba stanja površine zavarenog i djelomično očišćenog uzorka prije i poslije ispitivanja [2]

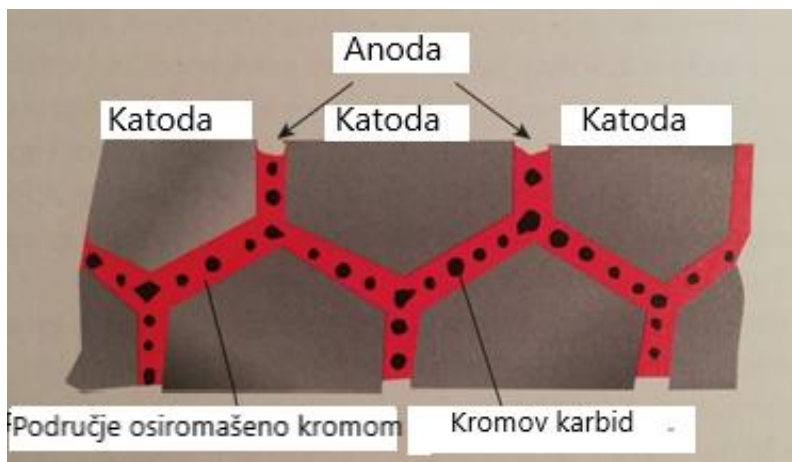
Na temperaturama višim od 300 °C (npr. tijekom zavarivanja) uz pristupačnost kisika ili njegovih spojeva (H_2O , CO_2) nastaju klice rešetki oksida $(Fe, Cr, Ni, Mo)_xO_y$ uz omjer $y/x=1-2$, tj. dolazi do inicijacije odnosno nukleacije te konačno do nastanka neprozirnog sloja debljine većih od 1 μm koji nema karakteristike prirodnog pasivnog filma. Kako je volumen nastalog oksida veći od volumena metala nastaju tlačne napetosti koje dovode do drobljenja oksida – nastanka pukotina koje izlažu aktivni nehrđajući čelik elektrolitu – na primjer vodenoj otopini $FeCl_3$ (koja se koristi u ispitivanjima otpornosti na piting) te dolazi do propagacije pitova uz nastajanje korozijskih produkata čiji volumen može biti i do 20 puta veći od volumena metala iz kojeg nastaju [2].

3.3. Korozijske pojave u područjima zavarenih spojeva

3.3.1. Interkristalna korozija

Grijanjem nehrđajućih čelika u određenom temperaturnom području izlučuju se iz kristalita (zrna, granula) različiti precipitati, među kojima su osobito važni metalni karbidi. Ta pojava može biti korisna jer povećava tvrdoću materijala, ali najčešće je štetna ako se interkristalno (po granicama zrna) izlučuju sitne čestice $Cr_{23}C_6$ koji sadrži 94,3 % Cr. Tada se neposredno uz česticu precipitata drastično smanjuje udio kroma u zrnu metala. Ako taj udio padne ispod 11,5 % metal lokalno gubi značajke nehrđajućeg čelika i postaje sklon interkristalnoj koroziji u korozivnom elektrolitu. Čelik je tada u senzibiliziranom stanju jer

nastaju korozijski mikročlanci u kojima je mala anoda od čelika osiromašenog kromom u kontaktu s velikom katodom, koju čine površine pasivne jezgre zrna i čestice Cr_2C_6 kao što je prikazano na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz osiromašenja kromom i interkristalne korozije [10]

Posljedica djelovanja takvih aktivno – pasivnih galvanskih mikročlanaka jest „puzanje“ korozije u dubinu čelika bez vidljivih efekata na površini. Interkristalnu je koroziju, dakle, vrlo teško primijetiti, ali ona katastrofalno smanjuje čvrstoću čelika i u konačnici uzrokuje runjenje metalnih zrna. Na slici 14 prikazana je cijev od nehrđajućeg čelika koja je interkristalno korodirala te mikrostrukturna snimka na području oštećenja.



Slika 14. Primjeri interkristalne korozije [10]

Feritni čelici su općenito manje sklони interkristalnom napadu jer se iz njih karbidi izlučuju i unutar zrna, a ne samo intergranularno. Treba naglasiti da karbidni i nitridni precipitati nisu uvijek štetni. Ako su intergranularno izlučene čestice tih spojeva velike, udaljenost između njih je znatna, pa su zone osiromašene kromom (depasivirane) odvojene jedna od druge što čini put interkristalne korozije diskontinuiran. Zato su feritni (pa i dupleks) nehrđajući čelici otporniji na interkristalnu koroziju nego

austenitni čelici s plošno centriranom kubičnom rešetkom. Brzini razaranja interkristalne korozije osobito pogoduje visoka temperatura. Intenzivna senzibilacija za interkristalnu koroziju javlja se na austenitnim čelicima najčešće oko zavaru u zoni u kojoj je temperatura dovoljno dugo bila između 700 i 800 °C. Izlaganje korozivnom elektrolitu izaziva u tom slučaju brz prodor interkristalnog razaranja u dubinu. Konačna posljedica je raspad uz zavar (eng. weld decay). Uzduž zavarenog spoja (šava) na limu javljaju se dvije zone raspada. Te su zone obično široke 3 do 6 mm, a započinju na udaljenosti 4 do 10 mm od ruba zavaru. Na slici 15 prikazan je raspad austenitnog nehrđajućeg čelika uz zavar [2].



Slika 15. Raspad austenitnog nehrđajućeg čelika interkristalnom korozijom uz zavar [2]

Stabilizirani čelici koji u sebi sadržavaju titan ili niobij pokazuju dobru otpornost na interkristalnu koroziju iako imaju relativno visoki udio ugljika. To je tako zbog činjenice što su titan i niobij jači karbidotvorci od kroma. Niskougljični čelici i stabilizirani čelici mogu se smatrati podjednako otpornima na interkristalnu koroziju osim ako nisu izloženi temperaturi većoj od 500 °C dulji period vremena – u tom slučaju prednost imaju stabilizirani čelici [10].

3.3.2. Napetosna korozija

Razlikuju se dvije vrste napetosne korozije zavaru – kloridna i kaustična.

Kloridna napetosna korozija. Zavari austenitnog čelika, sa iznimkom čelika EN 1.4845, sadržavaju nizak udio ferita (manje od 10 %) koji bi spriječio pucanje tijekom solidifikacije zavaru. Feritna faza je otporna na kloridnu napetosnu koroziju te ometa napredak napetosne korozije kroz austenitnu fazu kod dupleks nehrđajućih čelika. Također utjecaj na napetosnu koroziju imaju i elektrokemijski efekti, no pod značajnim

vlačnim naprezanjima, temperaturom i koncentracijom klorida dupleks čelici će vrlo brzo pucati kao što je prikazano na slici 16 [11].



Slika 16. Kloridna napetosna korozija zavarenog spoja [11]

Kaustična napetosna korozija. Do ove vrste napetosne korozije dolazi u jakim lužinama pri temperaturama iznad 100 °C. Kako je zavarivanje uključeno u većini slučajeva izrade konstrukcija, zona zavara postaje najosjetljivija na koroziju zbog povećanih zaostalih naprezanja nakon zavarivanja. Do pucanja uglavnom dolazi u zoni utjecaja topline. Na slici 17. prikazane su pukotine u zoni utjecaja topline koje su posljedica napetosne korozije, pukotine su račvaste i intekristalne.



Slika 17. Kaustična napetosna korozija u zoni utjecaja topline [11]

Može se zaključiti da su čelici sitnijeg zrna otporniji na napetosnu koroziju te da su feritni čelici u odnosu na austenitne bolji odabir za ovu vrstu koroziju. Smanjenje sklonosti zavarenih spojeva nehrđajućih čelika napetosnoj koroziji postiže se odabirom feritnog ili dupleks nehrđajućeg čelika te popuštanjem vlačnih naprezanja nakon toplinske obrade (zavarivanja), pri tome se moraju izbjeći temperature koje izazivaju osjetljivost na intekristalnu koroziju.

3.3.3. Korozija u procijepima

Korozija nehrđajućih čelika u procijepima slična je rupičastoj koroziji, ali se ne inicira pojavom klica na površini metala nego počinje u procijepu između dva dijela konstrukcije, od kojih je barem jedan od nehrđajućeg čelika. Stoga se ovaj tip korozije lakše pokreće nego jamičasta korozija, pa su faze inkubacije (razdoblje u kojem još nije došlo do korozije) i inicijacije (pojave klica na mjestima depasivacije) dosta kratke i ubrzo nastaje propagacija (napredak) korozije. Na zavarenim konstrukcijama procijepi se obično javljaju pri točkastom i isprekidanom zavarivanju te na preklopnim spojevima, ali se susreću i na nekvalitetnim sučeonim spojevima [2].

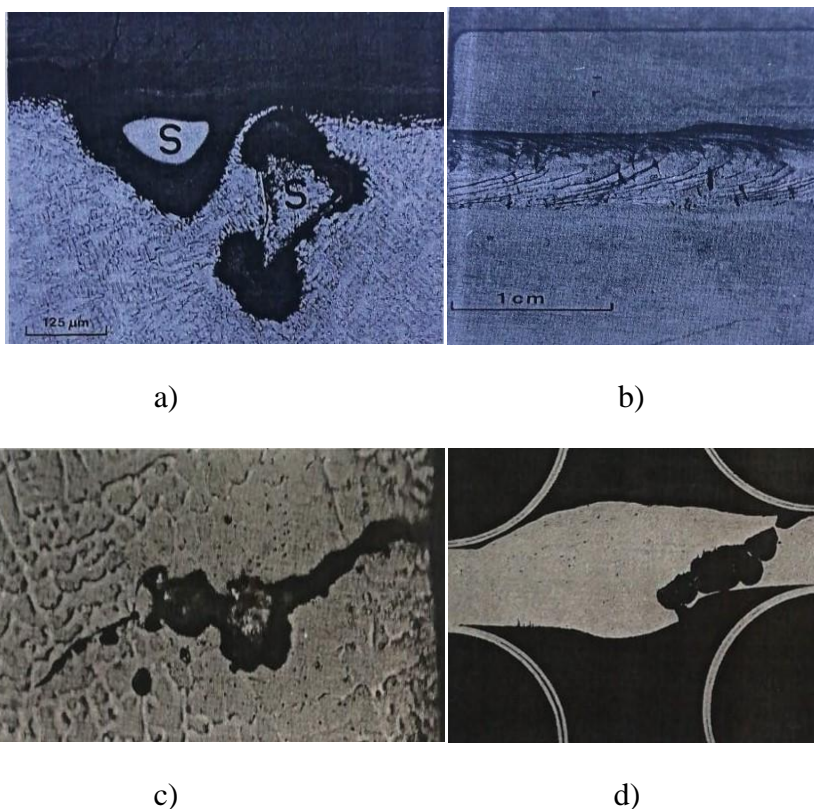
Na slici 18 prikazani su primjeri pojave korozije u procijepu.



Slika 18. Korozija u procijepu preklopnog zavarenog spoja i ispod kapi metala naštrcane pri zavarivanju [2]

Nedostaci poput mikropukotina stvaraju procijepu u zavaru koji vrlo lako korodiraju, pogotovo u okruženju bogatom kloridima. Neke obložene elektrode sa zaštićenim metalnim lukom stvaraju lako odvojivu trosku, a druge pak imaju trosku koju je teško do kraja ukloniti čak i nakon pjeskarenja. Troska od rutilne elektrode (na bazi titana) lako se odvaja i daje dobar oblik zavara. Dok trosku bazične elektrode u nekim zavarenim spojevima bude teško do kraja očistiti; male čestice troske mogu ostati na zavaru i inicirati koroziju u procijepu. Mikropukotine i makropukotine također su „pogodno“ mjesto za pojavu procijepa koji će znatno smanjiti korozijsku otpornost zavara. One su nastale kao posljedica toplinski zaostalih napreznja tijekom solidifikacije zavara. Mikropukotine nisu vidljive golim okom te to objašnjava zašto neki zavari imaju neočekivano lošu otpornost na rupičastu koroziju.

Mjesta korozije u procijepu mogu se javiti na početku i na kraju zavarenog prolaza, između zavarenog prolaza ili ispod mjesta na kojim je došlo do prskanja zavara. Na slici 19 prikazane su pojave rupičaste korozije u zavarenim spojevima. [11]

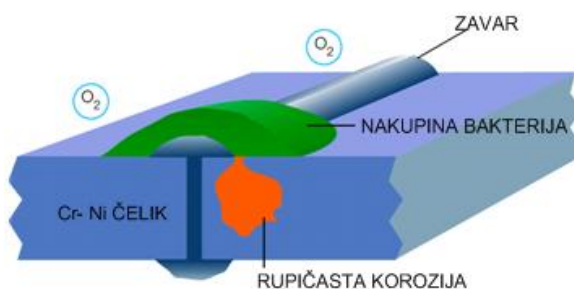


Slika 19. Korozija u procijepu zavarenog spoja: a) ispod zaostale troske, b) mikropukotine na zavaru, c) korozija u procijepu kao posljedica mikropukotina, d) korozija u procijepu zbog potpunog protaljenja [11]

3.3.4. Mikrobiološki poticana korozija

Često se intenzivna lokalna oštećenja, osobito u medijima čija korozivnost nije tolikog intenziteta da bi mogla inicirati nastanak ozbiljnijeg razaranja materijala pripisuju fenomenu mikrobiološki poticane korozije (eng. microbiologically influenced corrosion – MIC). Pritom je potrebno naglasiti da mikrobiološka korozija nije neki novi zasebni oblik korozije, već proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje korozijskih procesa, koji najčešće imaju karakter rupičaste korozije ili korozije u procijepu. Po svojoj definiciji, mikrobiološki poticana korozija je povezana s djelovanjem mikroorganizama koji su prisutni u određenom sistemu, te je stoga predmet interdiciplinarnog područja koje povezuje znanost o materijalima, kemiju, mikrobiologiju i biokemiju [2].

Kao posljedica zavarivanja, osim strukturalnih promjena koje nastupaju u metalu zavara, zoni utjecaja topline te osnovnom materijalu, na površini nehrđajućih čelika dolazi do nastanka područja obojanosti – oksida različitog kemijskog sastava i debljine – zona toplinskih nijansi (eng. heat tints zone). S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojanosti – zagrijana tijekom zavarivanja, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost u području zavarenog spoja u cijelosti [2].



Slika 20. Shematski prikaz rupičaste korozije u području zavarenog spoja ispod nakupine bakterija nastale na austenitnom Cr-Ni čeliku u području zavarenog spoja u prirodnoj vodi [2]

Slika 21 prikazuje oštećenje cjevovoda u području zavarenog spojeva. Vidi se da se na području zavara postoje nakupine bakterija i korozijskih produkata ispod kojih se odvijaju, uslijed metaboličkih procesa prisutnih bakterija, korozijski procesi koji se očituju kao pojava curenja vode na spoju cijevi. [2]



Slika 21. Propuštanje vode u području zavarenog spoja čelika EN 1.4307 izazvano MIC-om [12]

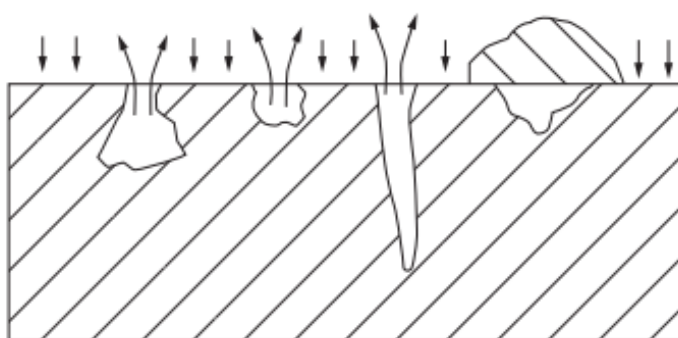
Mikrobiološki poticana korozija u industrijskim procesima se najčešće nalazi u tri područja: sustavi za hlađenje, zbrinjavanju otpadnih voda i u slučaju kada prirodna netretirana voda ostane u cijevima nakon hidrostatičkih (tlačnih) ispitivanja. Gotovo svi potvrđeni slučajevi MIC-a imali su neku vrstu naslage kao uzrok koroziji. Boja naslage može biti indikator o kakvim se mikroorganizmima radi. Na primjer, naslage željeznih bakterija na nehrđajućem čeliku često su crvenkaste boje [11].

4. RUPIČASTA KOROZIJA (PITING)

4.1. Općenito o rupičastoj koroziji

Rupičasta korozija je opasna vrsta lokalne korozije koja ima sposobnost prodiranja u metal što za posljedicu ima pojavu jamica unutar metala. Često ju je teško pratiti zbog vrlo malih promjera pitova (jamica) i jer su često prekrivene korozijskim produktima [13].

Slikom 22 prikazani su različiti oblici oštećenja rupičastom korozijom.



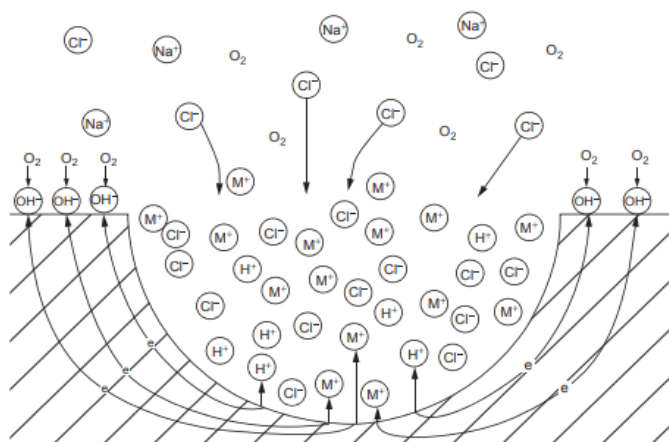
Slika 22. Oblici rupičaste korozije [13]

Rupičastu koroziju često je teško simulirati labaratorijskim ispitivanjima zbog dugog vremena inkubacije.

U praksi, probijanje u metalu često nastaju potpuno neočekivano. Postoje dva tipa rupičaste korozije:

- piting urokovan probijanjem u metal (migracija kloridnih iona (nehrđajući čelik))
- piting ugljičnog čelika uzrokovan „napadom kisika“ [13]

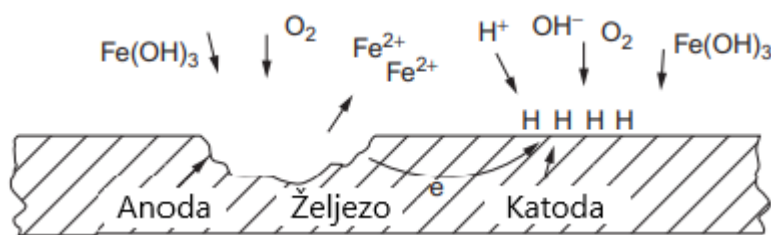
Kloridni piting je autokatalitički proces (sam sebe ubrzava), shematski prikazan na slici 23.



Slika 23. Autokatalitični proces kloridne rupičaste korozije [13]

Unutar jamice, metal M se otapa što omogućava kloridnim ionima da poprime pozitivni naboj unutar jamice. Rezultirajuća hidroliza (razgradnja) metalnog klorida tvori netopljivi hidroksid i klorovodičnu kiselinu. Područje bogato kloridima ima veliki utjecaj na piting. Dobar primjer je morska voda, koja se često koristi za hlađenje i može napraviti puno štete. Nehrđajući čelici i ostali pasivni metali poput nikla, titana i aluminija osjetljivi su na rupičastu koroziju zbog halogenih iona. Takvi ioni penetriraju u zaštitni sloj oksida i također ometaju oporavak oštećenih dijelova površine. Pasivni sloj može biti uništen različitim (kemijskim i mehaničkim) procesima pa metal postaje lokalno aktivan. To rezultira formiranjem galvanske ćelije sa velikom pasivnom katodnom površinom i malom aktivnom anodnom površinom. Prisutnost kloridnih iona može spriječiti repasivaciju oštećenih dijelova što dovodi do pojave pitinga [13].

Mehanizam „napada kisika“ nelegiranog (ugljičnog) čelika prikazan je na slici 24.



Slika 24. Mehanizam rupičaste korozije nelegiranog čelika [13]

Male lokalne razlike u strukturi na površini čelika zbog minornih razlika u sastavu ugljika, unosa topline ili mehaničke deformacije dovode do pojave malih anoda i katoda pa time i do pojave korozije [13].

Rupičasta korozija (bez procijepa) izloženoga osnovnog metala pokazatelj je da postoje površinske nehomogenosti ili nedostaci u metalu, zatim da je kloriranje pretjerano ili je okoliš preagresivan za nehrđajuće čelike pa treba koristiti otpornije materijale. Rupičasta korozija nehrđajućeg čelika najčešće nastaje na mjestima zavora ili na zonama utjecaja topline loše izvedenih spojeva. Slična je korozija u procijepu, uobičajena mjesta nastanka korozije u procijepu su ispod O-prstena, na prirubnicima ispod brtvi, na spojevima s navojem, nemetalnim spojevima, spojevima cijevi i cijevnih stijena, ispod ljepljive adhezivne trake te ispod oksidnih naslaga. Iako su mehanizmi rupičaste i korozije u procijepu donekle različiti, kod obje vrste korozije dolazi do lokalnog osiromašenja na kisiku i otapanja metala, migracije kloridnih iona i lokalnog smanjenja pH vrijednosti na mjestu korozije. Viši udio legirnih elemenata poboljšava otpornost na oba oblika korozije. Za usporedbu različitih legura uspješno se koristi PREN (eng. Pitting Resistance Equivalent Number) [2].

Oštećenja nehrđajućih čelika jamičastom korozijom imaju oblik ovalnih jamica (engl. pit) kojima je dubina istog reda veličine ili veća od širine otvora jamice. Ta je pojava posljedica usko lokalizirane depasivacije (aktivacije) metalne površine pri čemu se na glavnini te površine zadržava pasivni film. Do jamičaste korozije dolazi u elektrolitima koji imaju umjerenu moć pasivacije nehrđajućih čelika, što omogućuje održavanje pasivnog filma na pretežnom dijelu njihove površine, ali sadrže i aktivatore koji uzrokuju depasivaciju na defektima aktivnog filma. U praksi je najčešći pasivator kisik otopljen u elektrolitu, a potječe iz zraka. Pasivatori su i neki anioni (npr. nitrat, NO_3^- , NO_2^- nitrit, kromat, CrO_4^{2-}). Kao aktivatori djeluju određeni anioni, među kojima je najvažniji klorid (Cl^-), slično djeluju i bromid (Br^-), tiosulfat, itd [2].

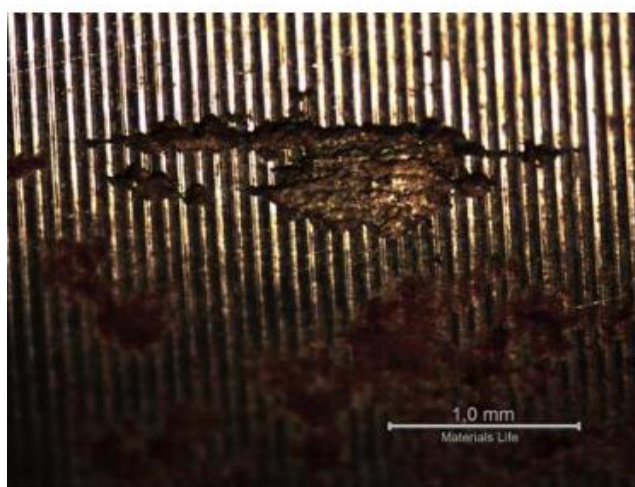
4.2. Otpornost materijala na rupičastu koroziju - PREN

Gledajući na korisne elemente (Cr, Mo i N), brojna laboratorijska ispitivanja pokazala su da se otpornost određenog čelika na rupičastu koroziju može prikazati preko djelotvorne sume - PREN-a (eng. Pitting Resistance Equivalent Number). Empirijski, PREN se računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

Pravilo je, što je veći PREN, to je otpornosti na rupičastu koroziju bolja. Prema tome, može se reći da dva čelika koji imaju isti PREN imaju i istu otpornost na rupičastu koroziju. Pomoću PREN-a može se napraviti lista na kojoj su rangirani čelici od onoga s najvišim PREN-om do onoga s najnižim.

Na slici 25 prikazana je rupičasta korozija koja je nastala u morskoj vodi nakon nekoliko mjeseci. Uzrok tomu je što je odabran materijal koji ima prenisoku otpornost na rupičastu koroziju [3].



Slika 25. Posljedice niskog PREN-a [13]

U tablici 3 prikazani su najčešće korišteni nehrđajući čelici. Oni s najvišim PREN-om imaju najbolju otpornosti na rupičastu koroziju. Višelegirane “super legure” (npr. EN 1.4547, EN 1.4529 i EN 1.4410) su na vrhu tablice dok su martenzitni čelici (EN 1.4021, EN 1.4034 i EN 1.4057) na dnu. Možemo primijetiti da feritni čelik 4509 ima PREN=17.5, što je identično kao i austenitni EN 1.4301/07. To znači da ta dva nehrđajuća čelika imaju jednaku mogućnost pojave rupičaste korozije i to je jedan od bitnih razloga zašto se feritni čelici sve više koriste u poluzatvorenim prostorima. No ako dođe do korozije u isto vrijeme u feritnom (EN 1.4509) i austenitnom nehrđajućem čeliku (EN 1.4301) korozija je mnogo brža na feritnom nehrđajućem čeliku. [3]

Tablica 3. Rangiranje nehrđajućih čelika s obzirom na PREN [3]

	Cr	Mo	N	PREN
2.4819 / Hastelloy C-276	15	16	-	67.8
1.4547 / 254 SMO	20	6.2	0.2	43.7
1.4529 / AL6XN	19	6.0	0.15	41.2
1.4410 (superduplex)	25	4.5	0.3	43.0
1.4462 (UNS S32205)	22	3.0	0.15	34.3
1.4539 / 904L	20	4.0	-	33.2
1.4462 (UNS S31803)	21	2.5	0.10	30.9
1.4460	25	1.3	0.05	30.1
1.4435	17.0	2.5	-	25.3
1.4062 (lean duplex 2202)	22	-	0.20	25.2
1.4432 / 4436	16.5	2.5	-	24.8
1.4362 (duplex 2304)	23	-	0.10	24.6
1.4162 (lean duplex 2101)	21	0.1	0.20	24.5
1.4401 / 4404 / AISI 316(L)	16.5	2.0	-	23.1
1.4571 / AISI 316Ti	16.5	2.0	-	23.1
1.4521 / AISI 444	17.0	1.8	-	22.9
1.4301 / 4307 / AISI 304(L)	17.5	-	-	17.5
1.4509 / AISI 441	17.5	-	-	17.5
1.4541 / AISI 321	17.0	-	-	17.0
1.4305 / AISI 303	17.0	-	-	17.0
1.4016 / AISI 430	16	-	-	16.0
1.4057 / AISI 431 (0.12-0.22 C)	15.0	-	-	15.0
2.4816 / Inconel 600	14.0	-	-	14.0
1.4034 (0.43-0.50 C)	12.5	-	-	12.5
1.4021 (0.16-0.25 C)	12.0	-	-	12.0
1.4003 / AISI 410	11.0	-	-	11.0

Boje u tablici 3 pokazuju o kojoj se vrsti nehrđajućeg čelika radi.

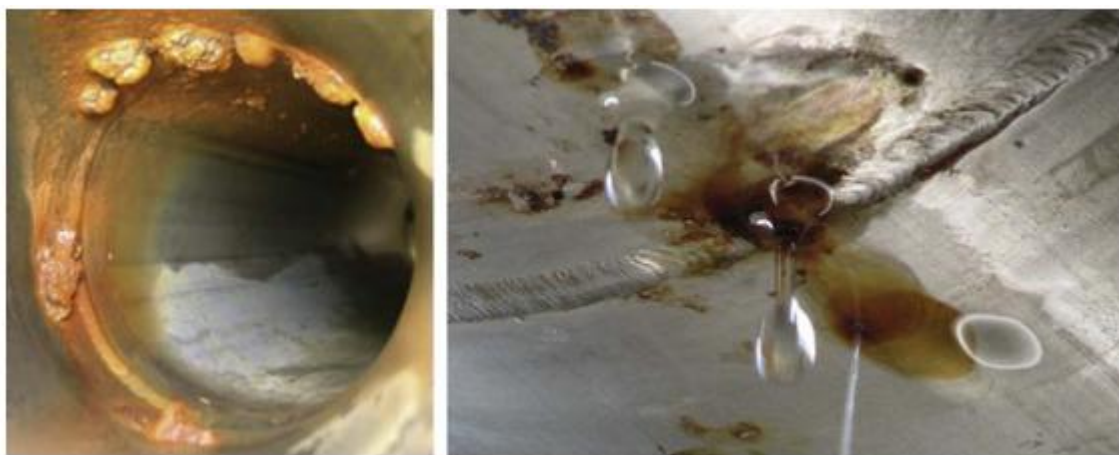
Austenitni	Feritni	Dupleks	Martenzitni	Legure nikla
------------	---------	---------	-------------	--------------

4.3. Primjeri oštećenja zavarenog spoja rupičastom korozijom

Kao što je već rečeno, do rupičaste korozije najčešće dolazi na mjestima zavarenih spojeva i u zoni utjecaja topline (ZUT). U području zavarenih spojeva rupičasta korozija nehrđajućih čelika nastaje zbog visokog stupnja elektrokemijske heterogenosti njihove površine na samom zavaru kao i u dijelu zone utjecaja topline (ZUT), gdje se javljaju toplinske nijanse, tj. boje interferencija zbog formiranja toplinskih oksida na površini [13].

Primjer 1.

Na slici 26 prikazan je zavareni spoj vodovodne cijevi izrađene od austenitnog čelika EN 1.4307 koja je zahvaćena mikrobiološki poticanom korozijom. Nakon što je cijev očišćena i uklonjene su nakupine koje su posljedica mikrobiološke korozije, vidi se da je na cijevi došlo i do rupičaste korozije. Kroz cijev je tekla nepročišćena voda temperature 15 do 23 °C, pH vrijednosti oko 7, a do pojave došlo je nakon 2 mjeseca.



Slika 26. MIC na zavarenom spoju cijevi od austenitnog nehrđajućeg čelika [13]

U cijevi je voda često bila u mirujućem stanju te je došlo do brzog nakupljanja bakterija na mjestima zavarenog spoja te posljedično do kolonizacije aerobnih i anaerobnih bakterija u unutarnjim dijelovima gomolja vidljivih na slici. Relativno visoki udio klorida dodatno je pridonio intenzitetu štete kao i neispravno očišćeni spojevi nakon zavarivanja.

Da bi se izbjegla ovakva oštećenja potrebno je izbjegavati uvjete u kojima voda miruje unutar cijevi jer dolazi do brzog nakupljanja bakterija (a time i do korozije). Zavareni spojevi moraju biti ispravno očišćeni i pasivirani nakon zavarivanja. Preporuča se upotreba visokolegiranih superaustenitnih nehrđajućih čelika [13].

Primjer 2.

Na slici 27 prikazana je cijev koja je napravljena od nehrđajućeg čelika EN 1.4307, cijev je dio cjevovoda koji se koristio za ispuštanje koncentrata napitaka. Cijev je zavarena na cijevni razvodnik napravljen od čelika EN 1.4404 te je na tom spoju došlo do korozije prikazane na slici 27.



Slika 27. Rupičasta korozija u zoni utjecaja topline zavarene cijevi [13]

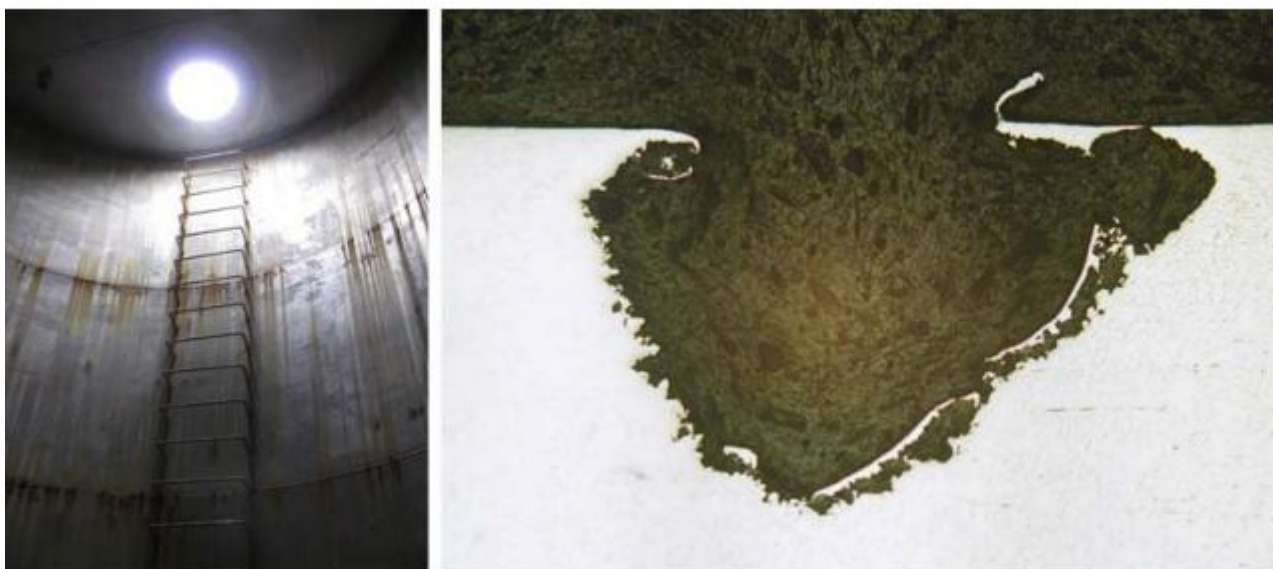
Na slici je jasno vidljiva rupičasta korozija koja se pojavila u zoni utjecaja topline (ZUT) u području zavarenog spoja. U cijev je ulazila voda iz bunara (pH=6.7 , 445 ppm sulfata, 468 ppm klorida, 1880 ppm ukupno otopljene krute tvari). Propuštanje vode u nekoliko točaka sustava dovelo je do otkrivanja rupičaste korozije. Provedena je analiza kvarova za neke dijelove, kao što je t-cijev. Jamice su nastale na unutarnjoj strani cijevi izrađene od EN 1.4307 (ispitivanje jedne jamice pokazuje da se promjer jamice smanjuje s unutarnje strane), na cijevnom razvodniku (izrađen od EN 1.4404) nije bilo nikakve korozije.

EN 1.4307 nehrđajući čelik je osjetljiv na rupičastu koroziju u dodiru s vodom koja ima relativno visok sadržaj klorida (veći od 100 ppm). Bez odgovarajuće toplinske obrade, ZUT predstavlja osjetljivu mikrostrukturu koja je sklona napadu korozije (piting, interkristalna korozija) u raznim medijima.

Rješenje je zamijeniti čelik EN 1.4307 sa nehrđajućim čelikom s visokim udjelom molibdena (EN 1.4404, EN 1.4438). Također treba provesti procjenu troškova i korisnosti [13].

Primjer 3.

Na slici 28 prikazana je unutarnja strana spremnika na kojoj su jasno vidljiva mjesta pojave korozije – na i oko zavarenog spoja. Vrijeme inkubacije je 7 tjedana. Spremnik je bio predviđen za skladištenje sulfonske kiseline, ali prvo je napunjen bunarskom vodom radi hidrostatskog ispitivanja.



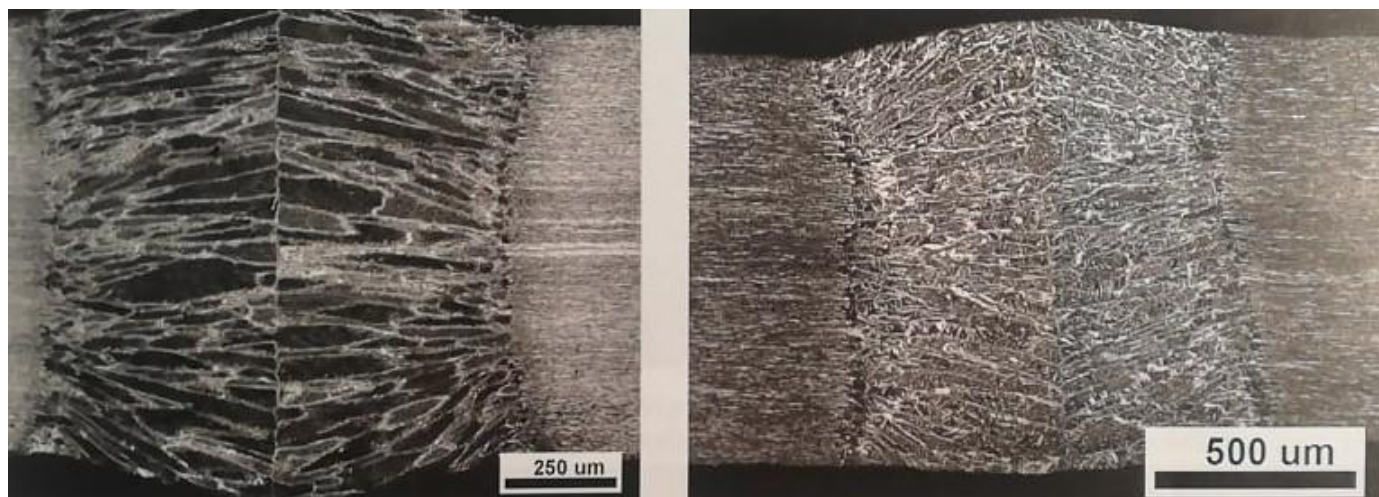
Slika 28. Unutarnji dio spremnika zahvaćen korozijom na mjestima zavarenih spojeva [13]

Vidljive su jamice, uglavnom na mjestima zavarenih spojeva. Također su uočeni znakovi korozije u procijepima i u zoni zapljuskivanja. U spremniku je bila voda iz bunara (pH=7.9; 432 ppm sulfata, 571 ppm klorida, 2016 ppm ukupno otopljene krute tvari). Prema tehničkim podacima materijala koji se koristio za izradu spremnika, EN 1.4307 nehrđajući čelik nije dobar odabir za kontakt sa slatkom vodom s relativno visokim kloridima (sadržaj veći od 100 ppm), u tim uvjetima osjetljiv je na pukotine i koroziju.

Iako kontakt spremnika s bunarskom vodom u tako dugom periodu nije bio planiran, treba preispitati i njegovu uporabu za skladištenje sulfonske kiseline jer je nehrđajući čelik EN 1.4307 otporan samo na umjereno agresivne organske kiseline [13].

4.4. Mikrostruktura i unos topline

Zavareni spoj dupleks čelika trebao bi imati podjednak postotak ferita i austenita za idealnu otpornost na koroziju. Zavar čiji sastav ima veći udio ferita imat će slabiju otpornost na rupičastu koroziju, dok će zavar sa većinskim udjelom austenita imati manju otpornost na napetosnu koroziju i biti će osjetljiviji na solidifikaciju te je zbog toga bitna pravilna raspodjela ferita i austenita u mikrostrukturi zavarenog spoja. Dupleks se solidificira u ferit te se naknadim hlađenjem formira čvrsta austenitna faza. To je kontrolirano primarno sa difuzijom dušika. Kada nema dovoljno vremena za dušik da formira austenit, dušik se može taložiti kao kromovi nitridi u feritu i imati nepovoljan učinak na rupičastu koroziju. Debljina materijala i unos topline definiraju brzinu i način hlađenja. Dodatak dušika u zaštitni plin pri zavarivanju balansira fazu zavarenog metala. Prilično tanak čelik EN 1.4162 koji se koristi za kućanske bojlere može se zavarivati pri niskoj temperaturi. Zahvaljujući brzom formiranju austenita, zavarivanje je moguće koristeći postupke zavarivanja poput TIG-a , plazma zavarivanja, lasera i točkastog zavarivanja. Dok se stijenka debljine 1 do 2 mm čelika EN 1.4162 može zavarivati laserom te imati dobru korozijsku otpornost, zavarivanje laserom nije toliko prigodno za ostale dupleks čelike zbog niskog unosa topline što za posljedicu ima brzo hlađenje te mikrostrukturu u kojoj prevladava ferit. Na slici 29 prikazan je zavar izveden CO₂ laserskim zavarivanjem na čelicima EN 1.4462 i EN 1.4162 [14].



visoki udio ferita kod EN 1.4462 (oko 91 % ferita)

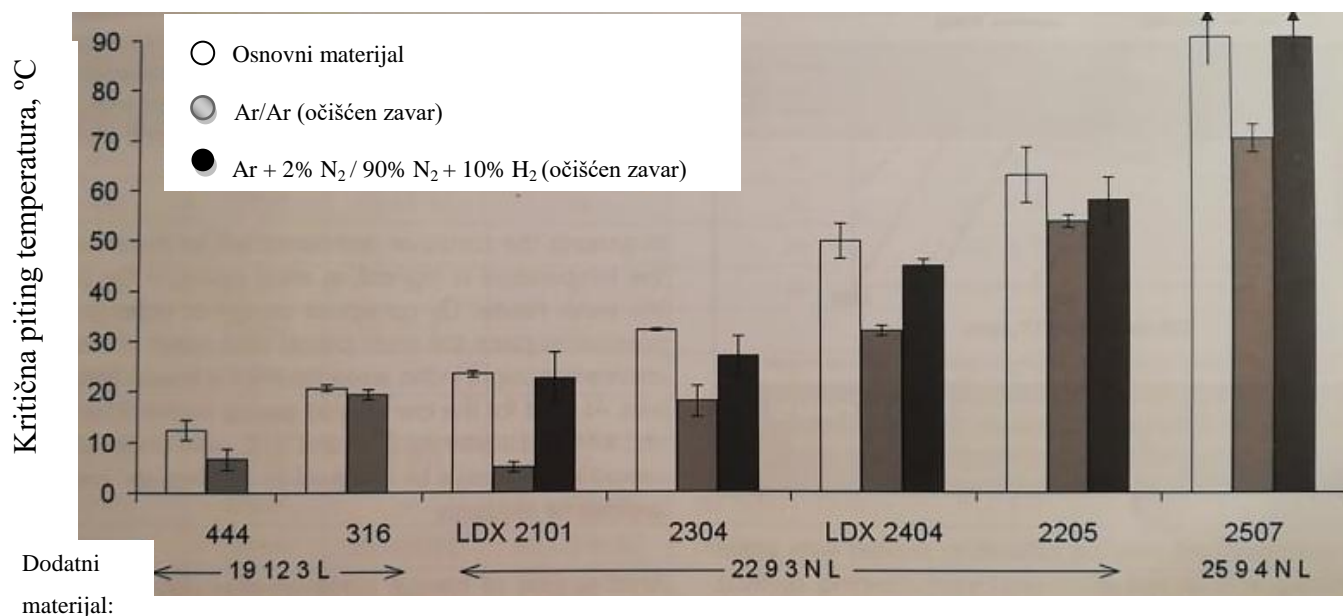
bolja mikrostruktura zavarenog spoja kod
EN 1.416 2 (oko 61% ferita)

Slika 29. Zavareni spoj napravljen CO₂ laserskim zavarivanjem čelika EN 1.4462 i EN 1.4162 [14]

Na slici 29 naoko je vidljiva razlika kod laserskog zavarivanja različitih duplex nehrđajućih čelika. Čelik EN 1.4162 ima povoljniju, korozijski otporniju austenitno-feritnu mikrostrukturu nakon laserskog zavarivanja dok se mikrostruktura čelika EN 1.4462 nakon laserskog zavarivanja većinskim udjelom sastoji od ferita te nije korozijski postajana. Gotovo stopostotni udio ferita nakon laserskog zavarivanja imaju duplex nehrđajući čelici oznake EN 1.4462 i EN 1.4362 i što ima negativan utjecaj na otpornost na piting i duktilnost [14].

Kod TIG zavarivanja duplex nehrđajućih čelika sa porastom unosa topline imamo i bolji zavareni spoj sa većim postotkom austenitne mikrostrukture u zavaru i veću kvalitetu zavara bez prskanja – to poboljšava korozijsku otpornost u usporedbi s laserskim zavarivanjem. Kod konvencionalnog TIG zavarivanja, značajne razlike u faznoj ravnoteži mogu se spriječiti dodavanjem dušika kao zaštitnog plina, koristeći plin na bazi dušika i/ili dodavajući višelegirani dodatni metal [14].

Mikrostruktura i oksidi zavara određuju potencijalno mjesto pojave rupičaste korozije. Uzorci zavareni sa čistim argonom i/ili bez dodatnog materijala mogu pokazati piting u zavarenom spoju ili duž zone utjecaja topline zbog gubitka dušika, visokog udjela ferita u mikrostrukturi ili segregacije elemenata. Na slici 30 prikazana je razlika kritične temperature pitinga kod osnovnog metala i kod zavarenog spoja istog metala uz korištenje argona kao zaštitnog plina u usporedbi sa argonom u kombinaciji sa dušikom [14].



Slika 30. Kritična temperatura za piting mjerena na osnovnom metalu, zavaru koji ima zaštitni i pomoćni plin argon, te zavaru koji je imao zaštitni i pomoćni plin za zaštitu korijena argon i dušik [14]

Iz slike je vidljivo da najbolju otpornost na koroziju imaju zavareni spojevi koji su imali dušik i argon kao zaštitni plin.

4.5. Oksidacija zavara

Tijekom zavarivanja dolazi do promjene strukture čelika i dolazi do kemijske reakcije (oksidacije) koja odvaja krom od metalne baze, a pritom ga gura i prema vanjskom sloju kako je prikazano na slici 31. S više kroma i kisika vanjski sloj čelika postaje deblji i gubi prozirnost. Karakteristični spektar boja (prikazan na slici 32) samo je vizualna manifestacija ovog procesa [16].



Slika 31. Prikaz oštećenja nehrđajućeg čelika zbog oštećivanja zaštitnog sloja [15]

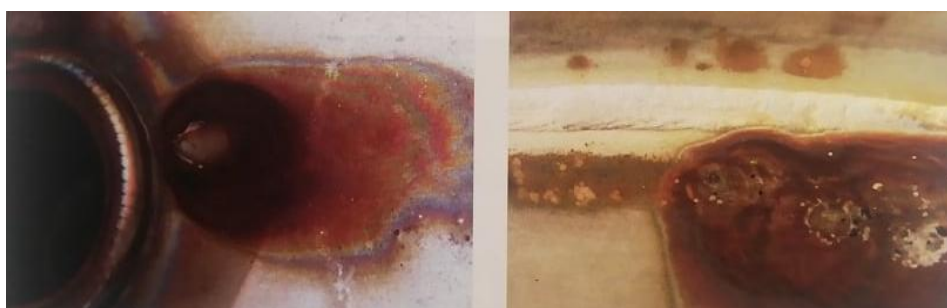


Slika 32. Spektar boja u zoni utjecaja topline nakon zavarivanja nehrđajućeg čelika [15]

Tijekom zavarivanja, toplinski oksidi zavara se formiraju na i oko zavarenog spoja. Postojanje takvih toplinskih razlika na zavaru i u zoni utjecaja topline pokazalo je da značajno povisuje mogućnost pojave rupičaste koroziju u odnosu na početni metal. Pojava pitinga obično se pojavljuje 1 do 13 mm od linije zavara ovisno o debljini materijala i unosu topline. Niskolegirani čelici pokazuju veću osjetljivost na zaostale okside zbog zavarivanja nego korozijski otporniji čelici. Sastav toplinskih oksida i njihova korozijska otpornost nisu nužno povezani sa bojom oksida pošto ona često inicira na različitu debljinu.

Sjajan zavar i žuta zona utjecaja topline obično su znakovi dobre korozijske otpornosti čelika. Cilj bi trebao biti ograničiti kontaminaciju zaštitnog plina kisikom na maksimalno 25 do 50 ppm u cilju sprečavanja oksidacije. Za konvencionalne austenitne i feritne nehrđajuće čelike, čisti argon se koristi kao pomoćni plin. Za nehrđajuće čelike legirane dušikom, pročišćavanje sa 90 % N₂ + 10% H₂ ima čišći zavar i bolju otpornost na rupičastu koroziju nego kada bi se koristio čisti argon [14].

U prisutnosti oksida zavara, lokalna korozija može se pojaviti u okolišu sa značajno manjom koncentracijom klorida i manjom temperaturom nego kod zavara koju su očišćeni. Zaostali oksidi od zavarivanja glavni su razlog korozije na bojlerima (slika 33).



Slika 33. Napad rupičaste korozije u području toplinskih oksida na zavarenom spoju [14]

Kod većina slučajeva kao na slici 33 nije korišten pomoćni plin ili je zaštita korijena bilo neučinkovit, često u kombinaciji sa procijepima i/ili nedostatku čišćenja nakon zavarivanja.

Zaostali oksidi zavarivanja moraju se očistiti. Kada čišćenje nakon zavarivanja nije opcija, važnost korištenja pomoćnog plina još je veća. Površina korijena trebala bi biti zaštićena kako bi se spriječilo da oksidi stvore toplinske razlike i progore u materijal. Posljedica zaostalih oksida prikazana je na slici 34.



Slika 34. Progaranje oksida sa korijenaste strane u cijevi nakon TIG zavarivanja bez pomoćnog plina [14]

Takvo progaranje za posljedicu ima smanjenje otpornosti materijala na rupičastu koroziju te bi se trebalo izbjeći na način da se ograniči udio zaostalog kisika na maksimalno 50 ppm ili čišćenjem zavara i zone utjecaja topline nakon zavarivanja [14].

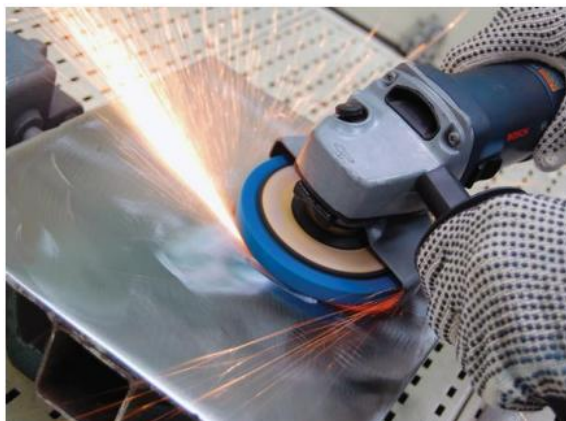
4.6. Obrada zavarenih spojeva

Pravilnom obradom površine zavarenog spoja i oko zavarenog spoja može se znatno popraviti korozijska postojanost nehrđajućih čelika. Često se događa da se ispravno odabere materijal za primjenu u određenom mediju, zavarivanje se obavi prema svima pravilima struke, ali se svejedno pojave korozijska oštećenja zbog neadekvatnog tretiranja površine na zavarenom spoju i u zoni utjecaja topline (ZUT). Iz navedenog se vidi da korozijska postojanost itekako ovisi o stanju površine nehrđajućeg čelika, a ponajprije o stanju površine zavarenog spoja, u kojem osim nejednolikosti u površini materijala postoje i strukturne nehomogenosti u odnosu na osnovni metal. Postoji mehanička, kemijska i elektrokemijska obrada zavarenih spojeva, a primjenjuju se ovisno o namjeni i stanju površine nehrđajućeg čelika, ukoliko je predviđen za farmaceutsku industriju onda je mehanička obrada brusnim sredstvima „gruba“ – zbog toga je potrebno kombinirati različite tehnike obrade površine. Nužno je npr. obraditi lice zavara do razine osnovnog materijala mehanički te nakon toga primijeniti elektrokemijsku obradu [1].

4.6.1. Mehanička obrada

Prije početka bilo kakve mehaničke obrade potrebno je ukloniti prljavštinu, masnoću i tragove boje s površine koja će se obrađivati. Način na koji će se obaviti čišćenje prije obrade ovisi o veličini i dostupnosti samog dijela. Za manje komade mogu se koristiti kupke i brisanje čistim pamučnim tkaninama. Za uklanjanje tvrdokorne prljavštine mogu se koristiti para i odgovarajući deterdženti. Veliki dijelovi, kao npr. spremnici mogu se čistiti visokim tlakovima vodenog mlaza, a onda nakon potpunog sušenja površine počinje mehanička obrada. Postupak mehaničke obrade provodi se da bi se s površine zavarenog spoja uklonile pogreške nastale postupkom zavarivanja, kao što su metalne kapi, troska itd. Nadvišenje ili lice zavara te pobojenost u području zavarenog spoja efikasno se skida mehaničkom obradom. U taj postupak obrade ubrajaju se čišćenje površine četkama (obične ili rotirajuće) od nehrđajućeg čelika, pjeskarenje čistim pijeskom (ne smije se koristiti isti pijesak kojim je čišćen nelegirani ugljični čelik, jer sadržava čestice tog čelika), brušenje abrazivnim sredstvima itd. Tijekom obrade pritisak ne smije biti prevelik jer se tako povećava trenje i unosi previše topline što za posljedicu ima veću mogućnost pojave rupičaste i

napetosne korozije. Brušenje je idealno je popravljanje vizualnih nepravilnosti kao što su troske zavara i pobojenost površine u zoni utjecaja topline. Desetljećima je u farmaceutskoj industriji brušenje bilo neizostavni dio obrade površine koji za rezultat ima ujednačenu i estetski dobru površinu. Na slici 35 prikazan je postupak brušenja [1].



Slika 35. Brušenje nehrđajućeg čelika [17]

U farmaceutskoj i prehrambenoj industriji mehanička obrada zavara i zone utjecaja topline koristi se kao predobrada za naknadnu kemijsku ili elektrokemijsku obradu. Na slici 36 prikazan je izgled fino brušene površine nehrđajućeg čelika EN 1.4404 (AISI 316L). Povećanje je 650 puta [1,5].



Slika 36. Izgled fino brušene površine nehrđajućeg čelika EN 1.4404 [1]

Iako se brušenjem može postići dobra kvaliteta površine, ovaj postupak ipak prethodi procesima kojima se dobiva bolja kvaliteta obrađene površine. Gruba površina mora se obraditi jer najčešće sadrži visoku razinu zaostalih naprezanja što znatno smanjuje otpornost na napetosnu koroziju u agresivnoj okolini [5,11].

4.6.2. Kemijska obrada

Razina korozijske otpornosti nehrđajućih čelika je usko vezana za tanki zaštitni sloj kromovih oksida na njihovoj površini. Održavanjem tog sloja homogenim i neoštećenim čini nehrđajuće čelike otpornima na korozijska oštećenja. Lokalna oštećenja sloja neizbježno upućuju na mjesto pojave korozije gdje dolazi do prodiranja u materijala. Ako je takvo oštećenje veće nego što je dopušteno za određeni materijal, korozijska otpornost čelika mora se ponovno uspostaviti te je u tu svrhu najsigurnija opcija kemijska obrada [5].



Slika 37. Zavareni spoj nakon kemijske obrade [5]

Kemijska obrada temelji se na kontroliranom otapanju nehomogenih površinskih slojeva. To se postiže najčešće sredstvima za nagrivanje (bajcanje) koja sadržavaju dušičnu kiselinu (koncentracije od 6 do 25 %) i fluorovodičnu (koncentracije od 0,5 do 8 %) kiselinu. Navedena kombinacija jako dobro uklanja pobojenost i kontaminaciju sa slobodnim željezom te s kromom osiromašenu zonu. Koncentracija kiselina, temperatura i vrijeme tretiranja ovise o vrsti nehrđajućeg čelika, hrapavosti i debljini oksidnih slojeva. Ako je čelik više legiran potrebno mu je više vremena za nagrivanje. Razdoblje za nagrivanje (bajcanje) kreće se od 15 do 60 minuta, a temperature su od 20 do 60 °C. Sam postupak može se obavljati premazivanjem pastama za nagrivanje, uranjanjem u sredstvo za nagrivanje ili prskanjem na tretiranu površinu. Za kemijsku obradu zavara i uklanjanje pobojenosti u zoni utjecaja topline (ZUT) najčešće se koristi tehnika nanošenja sredstva za nagrivanje kistom. Sredstva za nagrivanje najčešće se kupuju gotova, u obliku paste. Pastu je nužno držati na tretiranoj površini određeno vrijeme, prema uputama proizvođača. Nakon kemijske obrade potrebno je dobro isprati tretiranu površinu deioniziranom ili pročišćenom vodom. Koristiti umjereni pH-metar i konduktometar. Površinu se mora isprati sve dok vrijednost korištene deionizirane/pročišćene vode ne dobiju vrijednosti ulazne. Nije poželjno koristiti pitku vodu zbog toga što

sadržava klor. Tvrda voda može uzrokovati formiranje tankog sloja kamenca, što će otežavati pravilan nastavak daljnjeg tretiranja površine (pasivaciju) [1].

4.6.3. Elektrokemijska obrada

Elektrokemijska obrada slična je kemijskoj obradi. Za elektrokemijsku obradu koristi se prijenosni elektrouređaj koji radi na izmjeničnu i istosmjernu električnu struju. Kroz ručicu i provodnik dozira se elektrolit na tretiranu površinu. Kada se uređaj postavi na izmjeničnu struju na površini metala otapaju se debeli oksidi koji uzrokuju pobojenost (eng. heat tints). Korištenjem istosmjerne struje odabrana zavarena površina nehrđajućeg čelika može se dovesti do visokog sjaja. Dobivene vrijednosti za hrapavost nakon elektrolitskog poliranja mogu se kretati do $Ra > 0,02 \mu\text{m}$. Elektrokemijska obrada je efikasna i koristi se tek nakon obavljene mehaničke obrade. Elektrolitsko poliranje u kupkama uključuje izravnaje i zaglađivanje površine materijala. Ovim postupkom mogu se obrađivati površine različitih metala. Za različite vrste metala koriste se i različiti elektroliti. Za elektrolitičko poliranje nehrđajućih čelika koristi se elektrolit sastava 40 % H_2SO_4 i 60 % H_3PO_4 . Ta obrada, osim što je najskuplja, je i najkvalitetnija. Nakon elektrokemijske obrade nužno je isprati obrađenu površinu istim postupkom kao što je već opisano. Treba imati na umu da to nije posljednja završna obrada; nakon toga slijedi pasivacija. Primjenom elektrolitskog poliranja osigurava se optimalna korozivna postojanost. Postiže se visoko sjajna površina nehrđajućeg čelika. Dolazi do značajnog smanjenja površinske hrapavosti te je moguće ispuniti visoke higijenske zahtjeve. Jedini ozbiljni problem koji se pojavljuje kod elektrolitičkog poliranja je onečišćenje okoliša. Elektroliti su jako agresivni. Pri recikliranju elektrolita prvi je korak neutralizacija, europska ekološka regulativa zahtjeva velika ulaganja kod zbrinjavanja i obrade korištenih elektrolita. To su glavni razlozi radi čega se intenzivno istražuju novi zamjenski postupci. U tablici 4 dan je odnos cijena, ovisno o vrsti obrade [1].

Tablica 4. Odnos cijene ovisno o vrsti obrade [1]

Vrsta obrade	Cijena obrade (kn/m ²)
Nagrizanje (bajcanje)	30-72
Brušenje i poliranje	72-210
Elektrolitsko poliranje	600

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Uvod u eksperiment

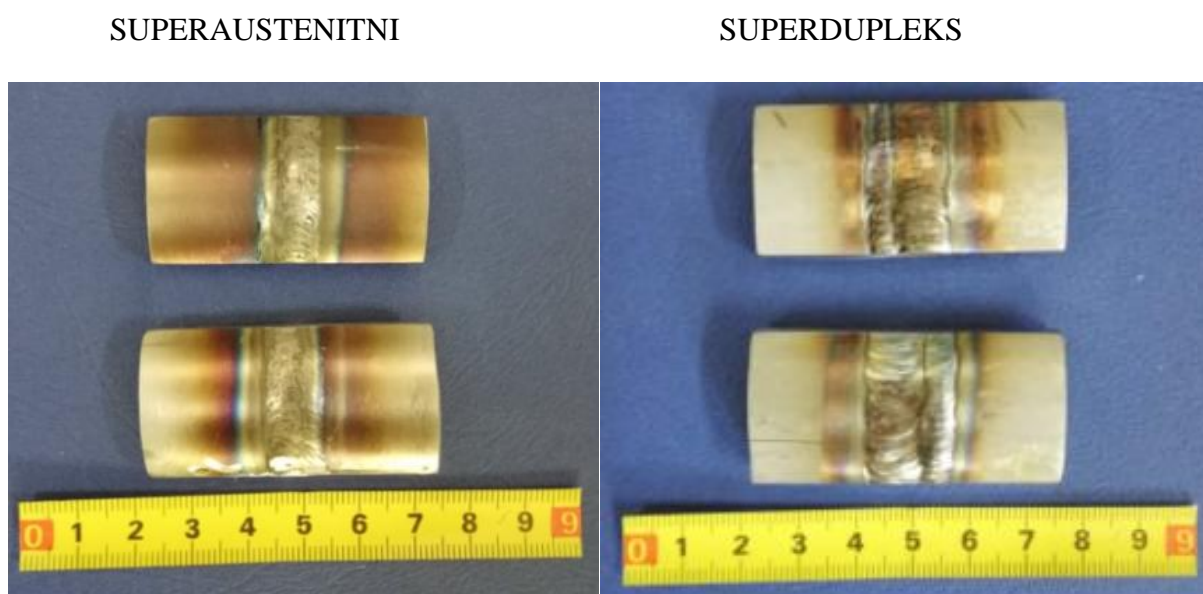
U eksperimentalnom dijelu završnog zadatka provedena su laboratorijska korozijska ispitivanja nehrđajućih čelika čiji rezultati pokazuju važnost obrade zavarenog spoja i ZUT-a nakon zavarivanja te su analizom dobivenih rezultata dani zaključci.

Ispitivanja su provedena na četiri uzorka zavarenog nehrđajućeg čelika – dva superaustenitna i dva superdupleks nehrđajuća čelika. Po jedan od uzoraka superaustenitnog i superdupleks čelika nije obrađen nakon zavarivanja kako bi se ukazalo na važnost obrade zavara i ZUT-a radi održavanja korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika, dok je na ostalima proveden kemijski postupak naknadne obrade.

Svi uzorci ispitani su prema zahtjevima norme ASTM G48 uranjanjem u otopinu željezovog (III) klorida u trajanju od 24h pri 50 ± 2 °C, a nakon toga provedeno je stereomikroskopsko ispitivanje i vizualni pregled uzoraka te određivanje gubitka mase.

5.2. Ispitni uzorci

Ispitivanje je provedeno na četiri uzorka od kojih su dva superdupleks nehrđajuća čelika oznake EN 1.4501 i dva superaustenitna nehrđajuća čelika oznake EN 1.4547 koji su prikazani na slici 38. Uzorci su zavareni TIG (elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina) postupkom. Dodatni materijal za zavarivanje superdupleks nehrđajućeg čelika bio je W2594NL, a za zavarivanje superaustenitnog nehrđajućeg čelika korištena je žica ERNiCrMo-3. Uzorci superaustenitnog čelika izrezani su iz cijevi dimenzija $\text{Ø}48,3 \times 5,08$ dok su uzorci superdupleks čelika izrezani iz cijevi dimenzija $\text{Ø}48,3 \times 7,14$ na dimenzije $50 \times 25 \times 5,08$ i $50 \times 25 \times 7,14$. Svi uzorci prije ispitivanja odmašćeni su u 70%-tnom etilnom alkoholu.



Slika 38. Uzorci nehrđajućeg čelika

5.3. Priprema uzoraka – kemijska obrada

Izdvojen je po jedan uzorak od superaustenitnog i superdupleks nehrđajućeg čelika te su dodatno kemijski obrađeni nakon zavarivanja na način da su uronjeni u 30% HNO_3 + 3% HF otopinu u vremenu od 30 minuta kao što je prikazano na slici 39.

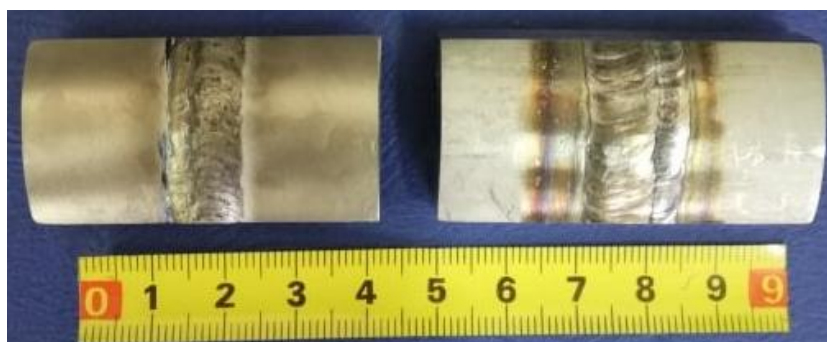


Slika 39. Kemijska obrada nehrđajućih čelika

Poslije kemijske obrade uzorci su isprani vodom, nakon čega je vidljivo da nisu do kraja očišćena mjesta ZUT-a na kojima je i dalje bila vidljiva pobojenost prikazana na slici 40.

SUPERAUSTENITNI

SUPERDUPLEKS



Slika 40. Uzorci nehrđajućeg čelika nakon kemijske obrade pri 20 °C u trajanju od 30 minuta

Dodatna se kemijska obrada provela u istoj otopini, ali ugrijanoj na 60 °C u trajanju od 30 minuta nakon koje je superaustenitni čelik bio očišćen i spreman za ispitivanje dok je uzorak superdupleksa još dodatno očišćen pastom za nagrizanje na bazi HF – HNO₃ u trajanju od 30 minuta. Na slici 41 prikazani su kemijski obrađeni uzorci.



Slika 41. Obradeni uzorci nehrđajućeg čelika

Usporedimo li uzorke na slici 41 sa uzorcima sa slike 38 jasno je vidljivo da se kemijskom obradom površine uklanja pobojenost i poboljšava kvaliteta i izgled površine zavara i zone utjecaja topline.

5.4. Ispitivanje kemijskog sastava

Na sva četiri uzorka izmjeren je kemijski sastav na dva lokaliteta. Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka provedeno je na osnovnom materijalu te u području metala zavara. Uređaj kojim je provedeno ispitivanje je Portable X-Ray Analyzer proizvođača Olympus prikazan na slici 42. Rezultati su prikazani u tablici 5.



Slika 42. XFR uređaj za ispitivanje kemijskog sastava materijala

Korišteni uređaj radi na principu nerazorne rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF). Radi se o elektromagnetskim zrakama s valnim duljinama između 0.001 i 10 nm što otprilike odgovara spektru ultraljubičastih i gama zraka.

Tablica 5. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka i PREN vrijednost

ČELIK		KEMIJSKI SASTAV, %					Fe	PREN
		Cr	Ni	Mo	Mn	Ti		
EN 1.4547 (kemijski obrađen)	Osnovni materijal	19,63	17,57	6,01	0,48	/	ostatak	39,46
	Metal zavara	19,35	40,81	6,18	0,19	0,46	ostatak	39,74
EN 1.4547 (neobrađen)	Osnovni materijal	19,34	17,71	6,09	0,45	/	ostatak	39,44
	Metal zavara	20,20	42,16	6,61	0,28	0,48	ostatak	42,01
EN 1.4501 (kemijski obrađen)	Osnovni materijal	24,44	6,75	3,81	0,54	0,36	ostatak	36,82
	Metal zavara	24,86	7,60	3,78	0,63	/	ostatak	37,33
EN 1.4501 (neobrađen)	Osnovni materijal	24,41	7,08	3,74	0,60	0,19	ostatak	36,75
	Metal zavara	24,9	9,41	3,83	0,62	/	ostatak	37,54

5.5. Korozijsko ispitivanje uzoraka nehrđajućih čelika

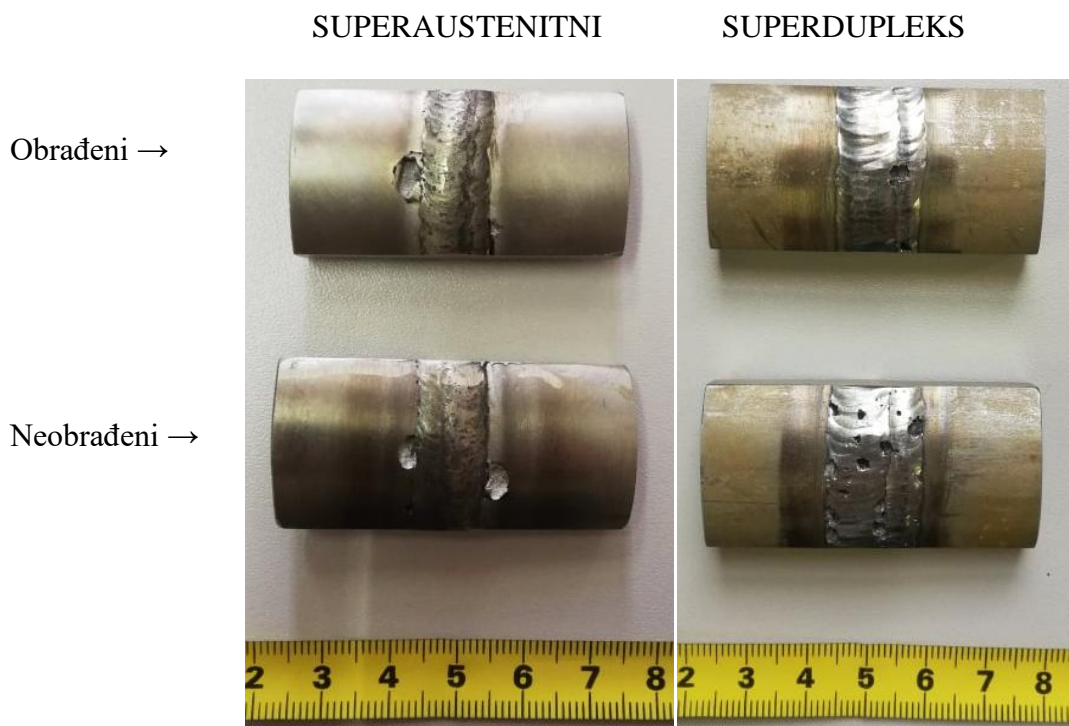
Nakon što je po jedan uzorak superaustenitnog i superdupleks čelika kemijski obrađen, u parovima se ispitivala korozijska postojanost odabranih uzoraka, kemijski obrađen uzorak superaustenitnog nehrđajućeg uronjen je u otopinu željezovog (III) klorida (FeCl_3) zajedno sa uzorkom superaustenitnog nehrđajućeg čelika koji nije obrađen nakon zavarivanja te se otopina u kojoj su uronjeni uzorci zagrijala na $50 \pm 2^\circ\text{C}$ (slika 43). Isto je provedeno i sa uzorcima superdupleks nehrđajućih čelika.



Slika 43. Provedba korozijskog ispitivanja u otopini željezovog (III) klorida na temperaturi od $50 \pm 2^\circ\text{C}$ prema normi ASTM G48

Nakon 24 sata uzorci su izvađeni iz ispitne otopine i očišćeni. Potom je proveden vizualni pregled, mjerenje mase uzoraka te pregled i usporedba uzoraka stereomikroskopskim ispitivanjem.

Na slici 44 prikazani su uzorci superaustenitnih i superdupleks nehrđajućih čelika nakon korozijskog ispitivanja.



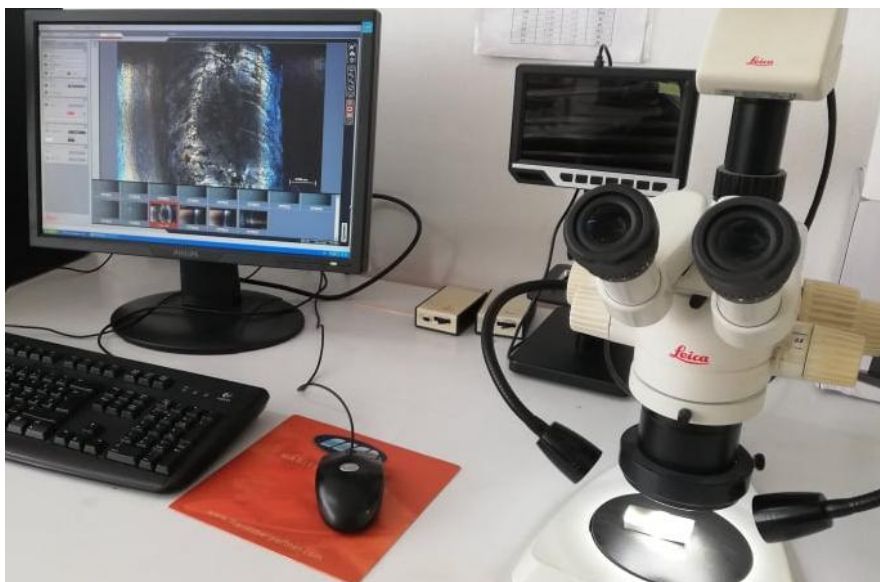
Slika 44. Ispitni uzorci nakon korozijskog ispitivanja

Na slici 44 je vidljivo da je na neobrađenim uzorcima superaustenitnog i superdupleks nehrđajućeg čelika došlo do značajne pojave rupičastih korozijskih oštećenja. Iako je površina superaustenitnog nehrđajućeg čelika koji je bio kemijski obrađen te je pobojanost uklonjena, rezultati ispitivanja pokazuju da i tada u zoni utjecaja topline može doći do rupičaste korozije.

Jasno je vidljiva razlika korozijske otpornosti kod kemijski obrađenog u odnosu na neobrađeni uzorak superdupleks nehrđajućeg čelika nakon zavarivanja. Na uzorku koji se nije kemijski obrađivao nakon zavarivanja nastala su intenzivna korozijska oštećenja i to primarno u području metala zavara i zone utjecaja topline. Ako se promatra uzorak koji je kemijski obrađen, primjećuje se samo jedna rupica i dobro opće stanje zavara i ZUT-a. Možemo zaključiti da je kemijska obrada zavara i zone utjecaja topline neizbježna, pogotovo ukoliko će konstrukcija biti izložena agresivnom, korozivnom okruženju.

5.5.1. Stereomikroskopsko ispitivanje

Za provedbu ispitivanja korišten je je stereomikroskop Leica MZ6, a ispitivanje je provedeno prije i poslije korozijskog ispitivanja. Stereomikroskop je prikazan na slici 45.

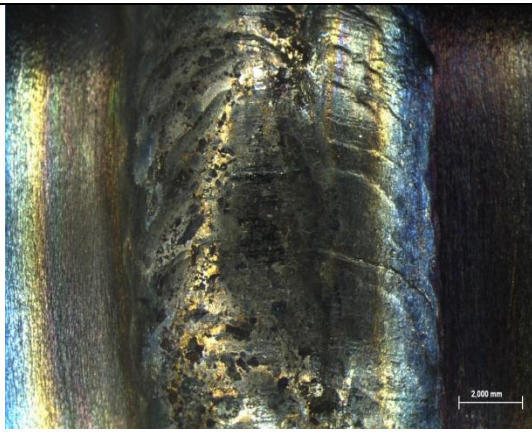
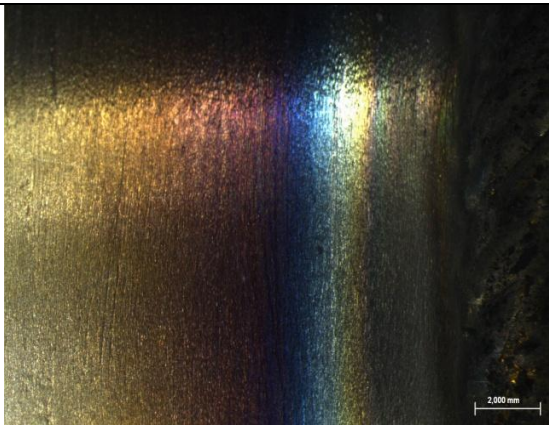
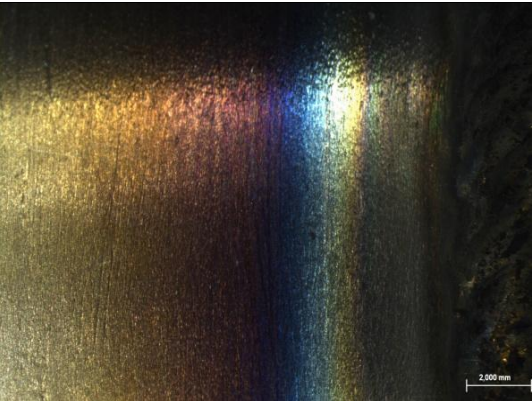
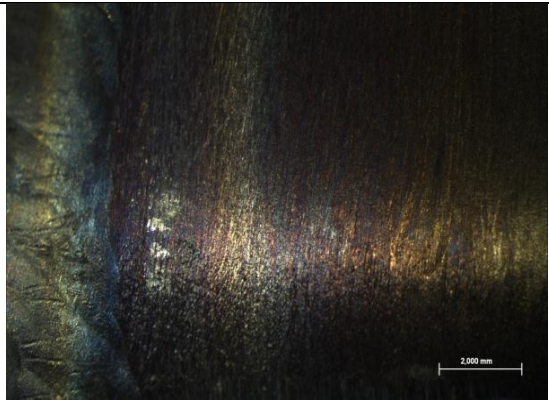

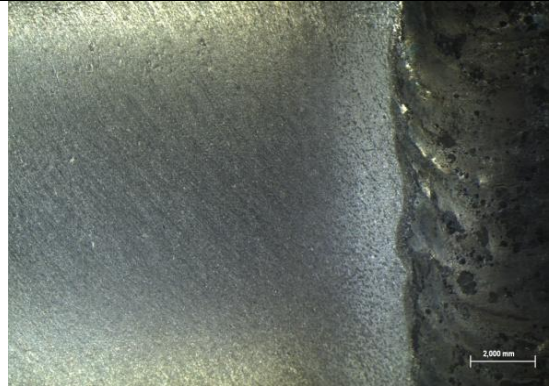
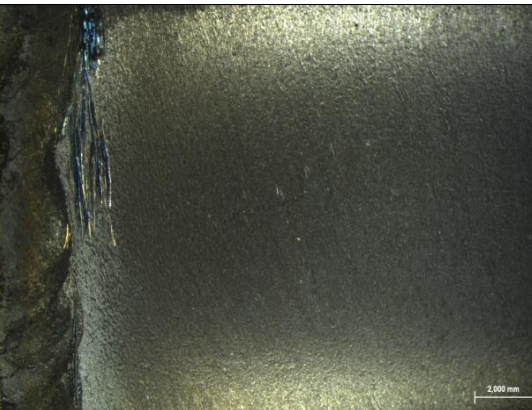
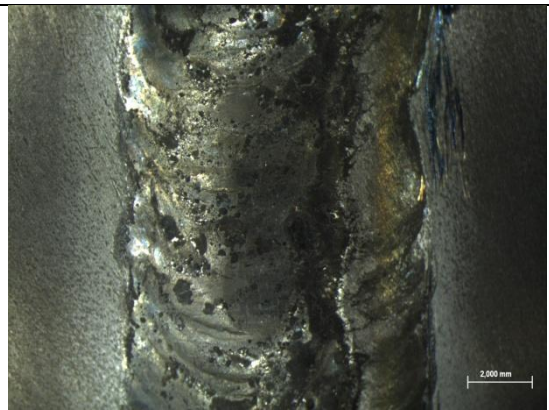


Slika 45. Stereomikroskop Leica MZ6

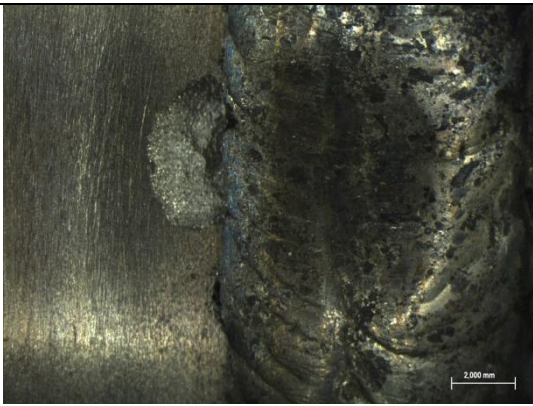
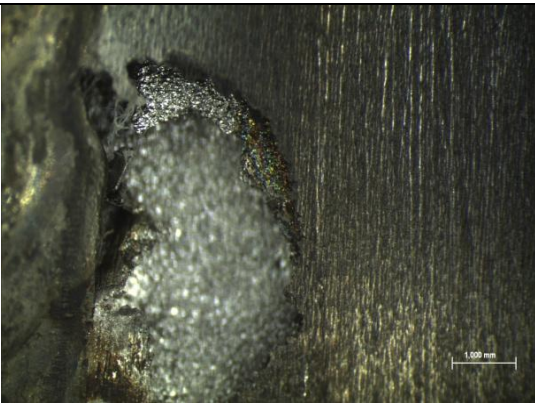

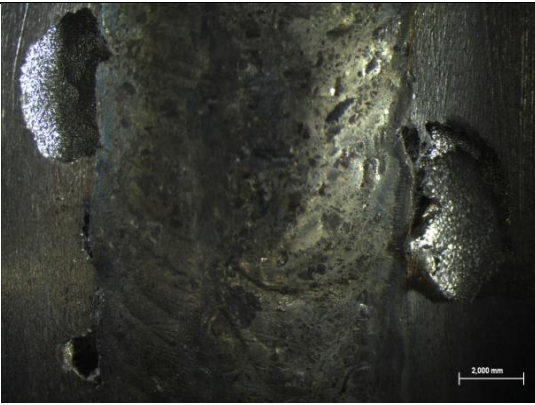
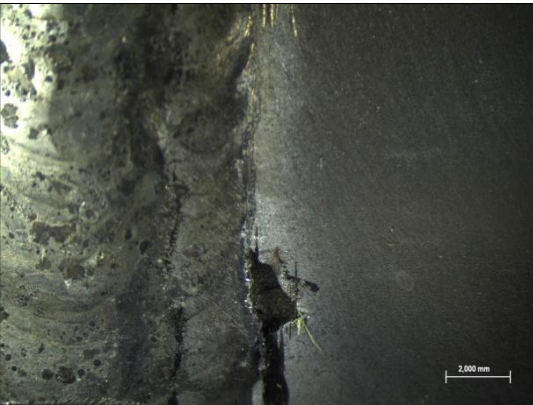



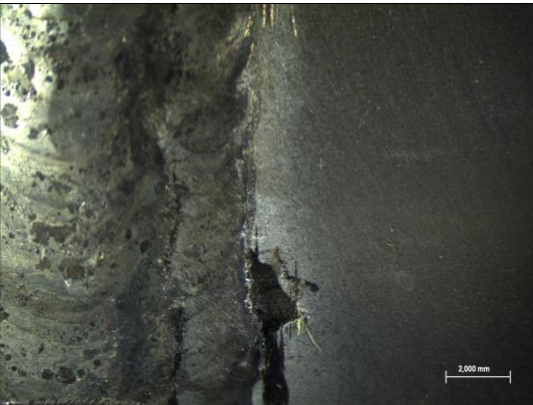



Snimke uzoraka austenitnog nehrđajućeg čelika prikazane su u tablicama 6 i 7, a snimke uzoraka superdupleks nehrđajućeg čelika prikazane su tablicama 8. i 9.

Stereomikroskopskim ispitivanjima utvrđeno je da je do rupičaste korozije došlo samo u području zavora. Ni na superdupleks ni na supraustenitnom nehrđajućem čeliku nije bilo nikakvih korozijskih pojava na osnovnom materijalu. Stoga se može zaključiti kako unos topline nepovoljno djeluje na korozijsku otpornost nehrđajućeg čelika. Također vidljiva je značajno bolja korozijska postojanost kod uzoraka nehrđajućih čelika koji su kemijski obrađeni nakon zavarivanja, a osobito kod obrađenog superdupleks nehrđajućeg čelika na kojem se pojavila samo jedna jamica dok se na neobrađenom uzorku superdupleks nehrđajućeg čelika u području zavora pojavilo mnoštvo jamica koji su vidljivi u tablici 9.




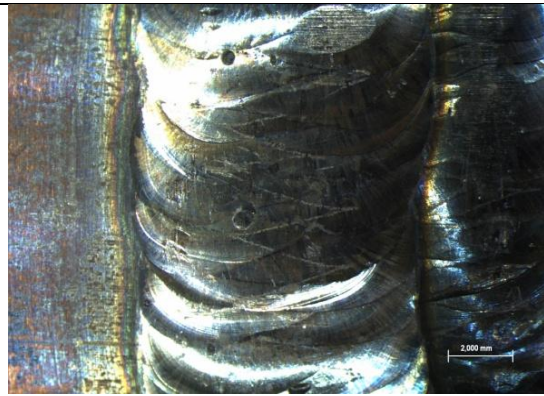

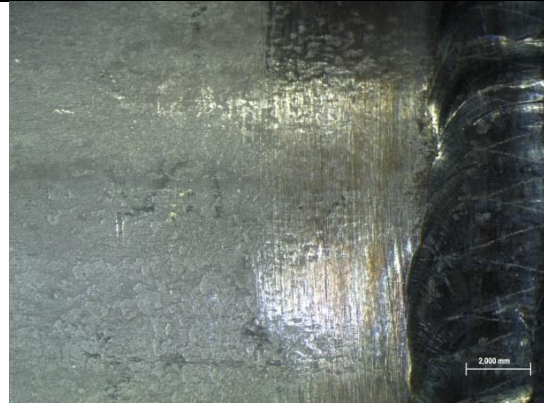
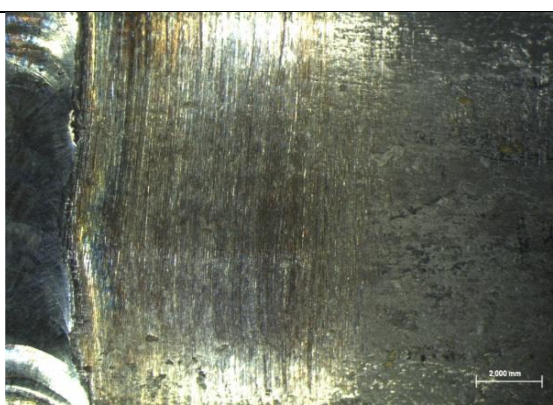
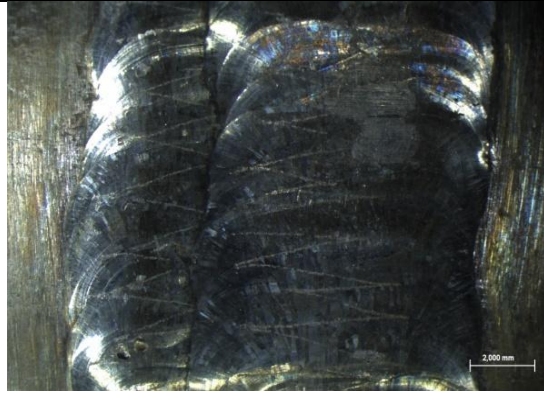
Tablica 6. Stereomikroskopske snimke superaustenitnog čelika prije korozijskog ispitivanja

Uzorak			
EN 1.4547 (neobrađen)			
			
	EN 1.4547 (kemijski obrađen)		
			

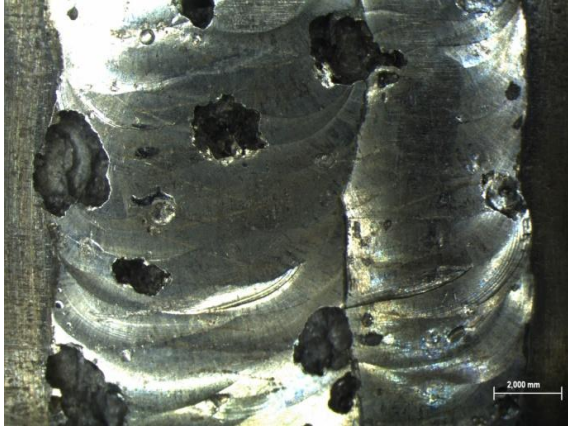

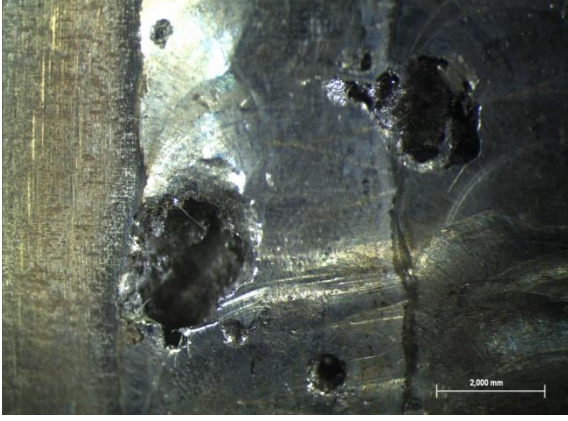


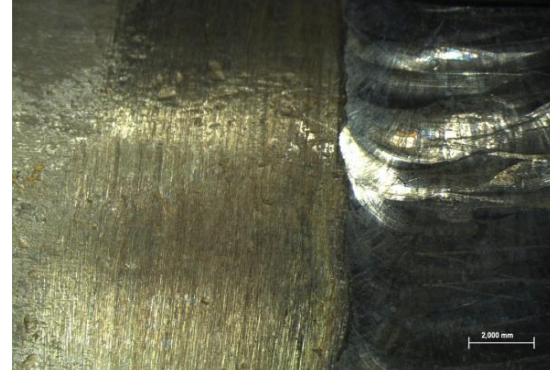


Tablica 7. Stereomikroskopske snimke superaustenitnog čelika nakon korozijskog ispitivanja

Uzorak		
EN 1.4547 (neobrađen)		
		
		
		
EN 1.4547 (kemijski obrađen)		
		

Tablica 8. Stereomikroskopske snimke uzorka superdupleks čelika prije korozijskog ispitivanja

Uzorak			
EN 1.4501 (neobrađen)			
			
	EN 1.4501 (kemijski obrađen)		
			

Tablica 9. Stereomikroskopske snimke uzorka superdupleks čelika nakon korozijskog ispitivanja

Uzorak			
EN 1.4501 (neobrađen)			
			
	EN 1.4501 (kemijski obrađen)		
			

5.6. Određivanje gubitka mase

Uzorcima superaustenitnog i superdupleks nehrđajućeg čelika izmjerena je masa prije i nakon korozijskog ispitivanja na temelju kojih je određen gubitak mase, a tablicom 10 je prikazan gubitak mase.

Tablica 10. Gubitak mase

	Uzorak	Masa prije ispitivanja, g	Masa nakon ispitivanja, g	Gubitak mase, g
Superaustenitni	EN 1.4547 (obrađen)	56,9001	56,4131	0,487
	EN 1.4547 (neobrađen)	60,4270	59,4780	0,949
Superdupleks	EN 1.4501 (obrađen)	76,8350	76,6518	0,1832
	EN 1.4501 (neobrađen)	78,3600	77,5304	0,8296

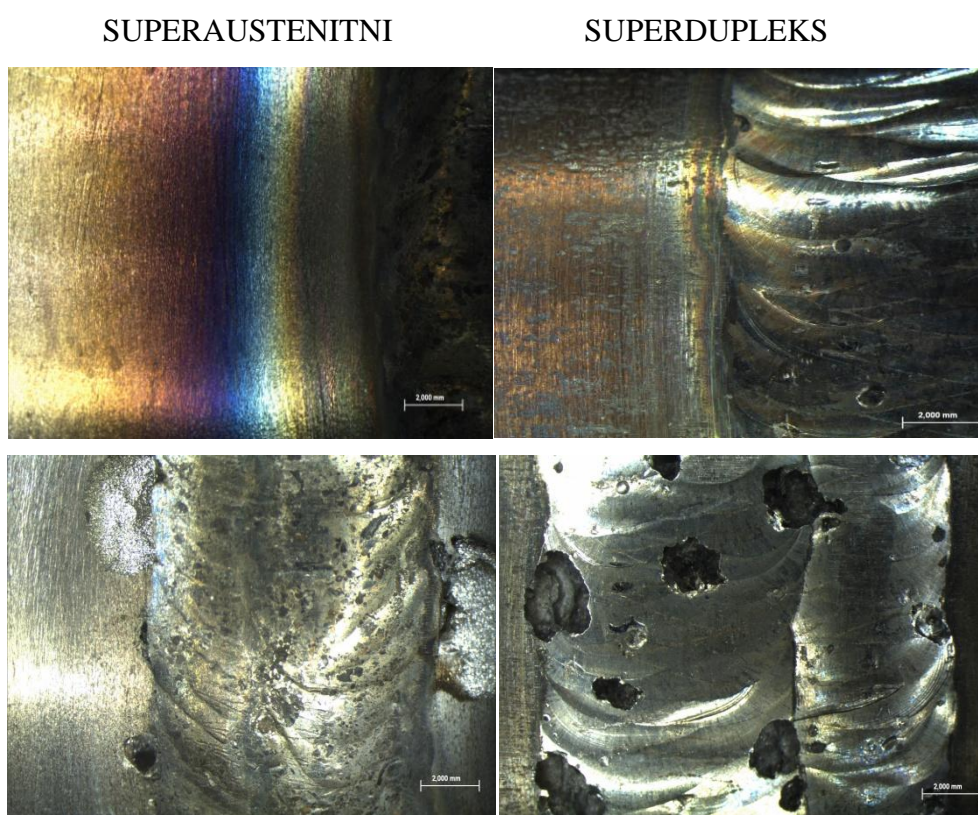
Kao što je i očekivano, svim uzorcima masa je manja nakon korozijskog ispitivanja. Jasno je da je razlog tome gubitak materijala zbog pojave rupičaste korozije u izuzetno korozivnom okruženju – otopini željezovog (III) klorida. Posebno se ističe razlika u gubicima mase između obrađenih i neobrađenih uzoraka. Kod neobrađenih uzoraka taj je gubitak mase značajno veći.

Rezultati mjerenja gubitka mase pokazuju da je najmanji gubitak mase imao uzorak kemijski obrađenog superdupleks nehrđajućeg čelika, a najveći gubitak mase imao je uzorak superaustenitnog čelika koji nije kemijski obrađen nakon zavarivanja, kao što je utvrđeno i vizualnim pregledom i stereomikroskopskim ispitivanjem.

5.7. Analiza rezultata

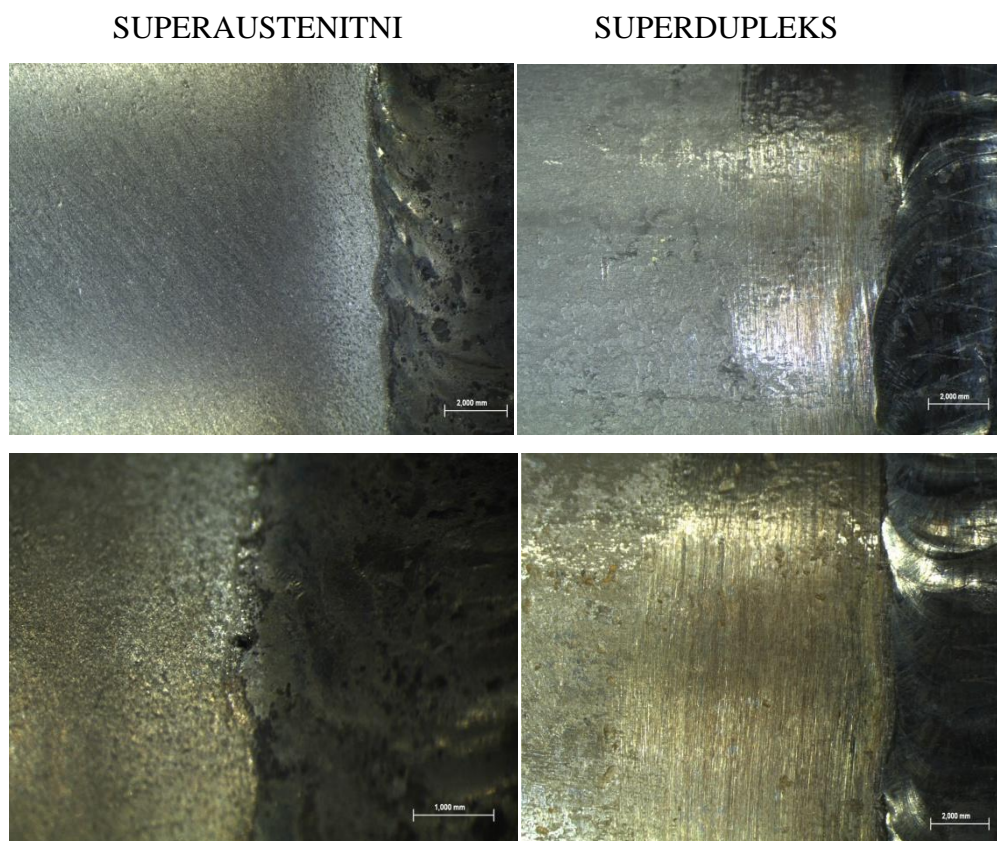
Provedenim korozijskim ispitivanjem utvrđeno je:

- zaostali toplinski oksidi nakon zavarivanja na površini čelika (pobojanost u zoni utjecaja topline) značajno smanjuje korozijsku otpornost, na slici 46 prikazana je pobojanost nehrđajućih čelika i rezultati provedenog korozijskog ispitivanja



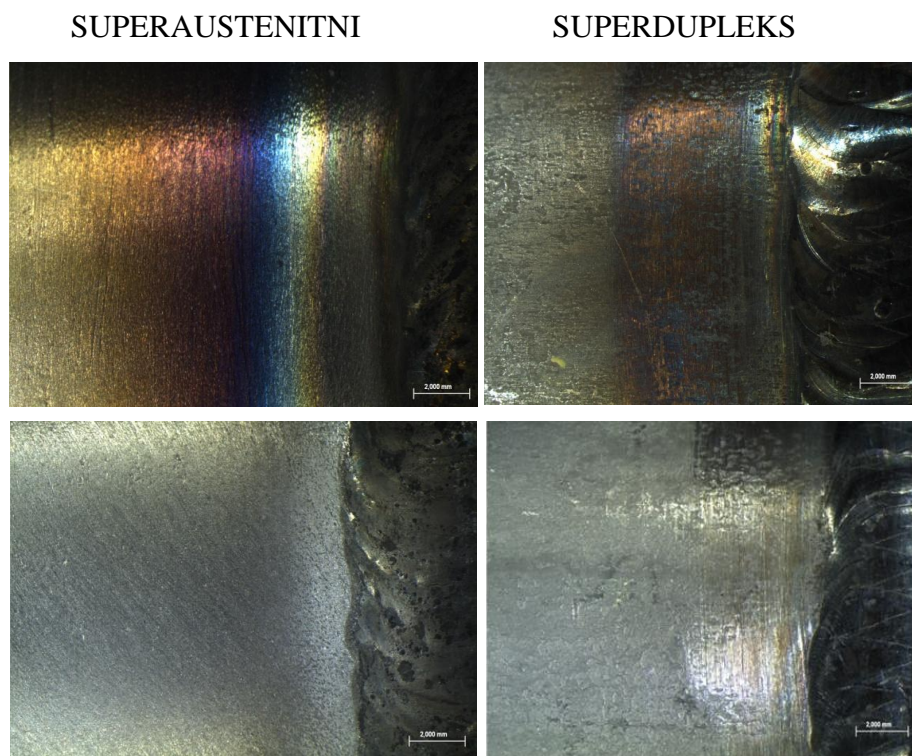
Slika 46. Prikaz pobojanosti ZUT-a i nastalih korozijskih oštećenja

- uzorci nehrđajućih čelika koji su kemijski obrađeni imaju bitno višu korozivsku otpornost u odnosu na one neobrađene, slika 47



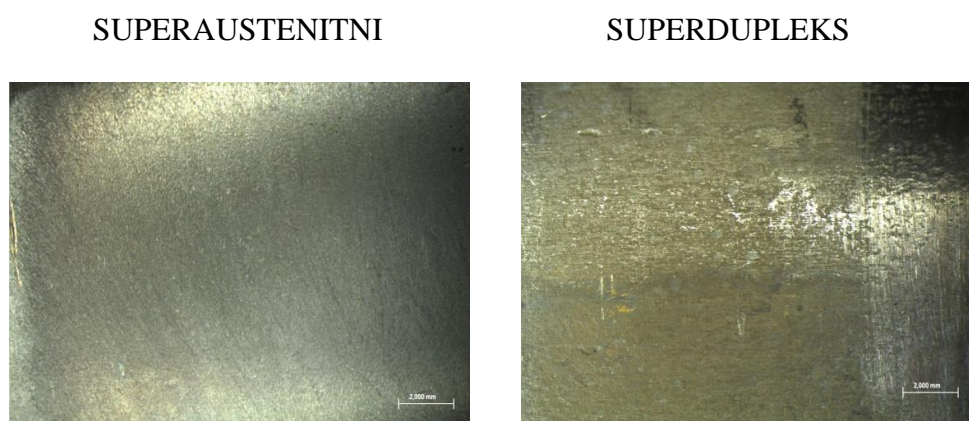
Slika 47. Prikaz kemijski obrađenih uzoraka prije i nakon korozivskog ispitivanja

- kemijska obrada zavarenog spoja ne samo da poboljšava korozivsku otpornost zavara nego ima utjecaja i na estetiku samog zavara i ZUT-a, slika 48



Slika 48. Razlike u izgledu neobrađene i obrađene površine

- najveći gubitak mase imali su uzorci superaustenitnog i superdupleks nehrđajućeg čelika koji nisu bili kemijski obrađeni
- najmanji gubitak mase utvrđen je na uzorku obrađenog zavarenog spoja superdupleks čelika
- korozivska oštećenja nastala su isključivo u području zavarenog spoja
- na osnovnom materijalu na oba ispitivana čelika nakon korozivskog ispitivanja nema nikakvih oštećenja, slika 49.



Slika 49. Prikaz površine osnovnog materijala nakon korozivskog ispitivanja

ZAKLJUČAK

Nehrđajući Cr-Ni čelici su korozijski postojani čelici s najmanje 12 % kroma. Osim kroma bitni legirni elementi su nikal i molibden koji omogućava lakše pasiviranje, poboljšava korozijsku postojanost i otpornost na rupičastu koroziju. Nehrđajući čelici osjetljivi su na halogene elemente te treba posebno posvetiti pažnju zaštiti čelika u takvom okolišu (npr. morska voda).

Pri zavarivanju nehrđajućih čelika, najbitnije je (uz adekvatan postupak zavarivanja) obraditi površinu zavara i zone utjecaja topline kako bi se uklonili zaostali toplinski oksidi koji su vidljivi na području zavarenog spoja u obliku pobojenosti. Ukoliko se ne uklone sa površine mehaničkom, kemijskom, elektrokemijskom ili kombinacijom tih obrada, toplinski oksidi uništavaju zaštitni sloj kromovih oksida na površini nehrđajućih čelika te narušavaju korozijsku otpornost nehrđajućeg čelika. Ako dođe do lokalnog oštećenja zaštitnog sloja (što je najčešći slučaj kod zavarenih spojeva) na površini nehrđajućeg čelika u agresivnom okruženju doći će do pojave inicijacije oštećenja i propagacije rupičaste korozije.

U eksperimentalnom dijelu završnog rada provedeno je korozijsko ispitivanje uzoraka zavarenih spojeva nehrđajućih čelika s ciljem ukazivanja na važnost obrade površine. Ispitivanja su provedena na uzorcima neobrađenih i kemijski obrađenih zavarenih spojeva superaustenitnog nehrđajućeg čelika oznake EN 1.4547 te superdupleks nehrđajućeg čelika oznake EN 1.4501 izvedenih TIG postupkom zavarivanja.

XRF metodom određen je kemijski sastav i izračunata pripadajuća djelotvorna suma otpornosti na rupičastu koroziju (PREN) koja je potvrdila da se radi o visoko korozijski postojanim čelicima.

Korozijskim ispitivanjem provedenim prema normi ASTM G48 u trajanju od 24 sata pri $50 \pm 2^\circ\text{C}$ utvrđeno je:

- pojava rupičastih korozijskih oštećenja na neobrađenim uzorcima značajno je intenzivnija i brojnija u odnosu na kemijski obrađene uzorke što je potvrđeno i mjerenjima gubitka mase
- korozijska oštećenja nastala su isključivo u području zavarenog spoja
- u području osnovnog materijala na oba ispitivana čelika nisu nastala korozijska oštećenja
- utvrđena je viša korozijska otpornost superdupleks čelika oznake EN 1.4501 u odnosu na superaustenitni čelik oznake EN 1.4547.

Rezultati provedenog ispitivanja zorno pokazuju izuzetnu važnost naknadne obrade površine zavarenih spojeva s ciljem očuvanja izvornih svojstava korozijske otpornosti te potvrđuju da je i pri primjeni superaustenitnih i superdupleks nehrđajućih čelika potrebno provesti odgovarajući postupak uklanjanja toplinskih oksida s površine.

Literatura

- [1] Srećko Brkić: Priručnik: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007
- [2] I. Juraga, V. Šimunović: Korozija i zaštita materijala, poglavlje u knjizi Korozija i zaštita materijala, ITNMS, Beograd, 2012.
- [3] Clauss Qvist Jessen, Stainless Steel – Handbook for Curious, Damstahl a/s, Denmark, 2018.
- [4] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=prostorno+centrirana+kubi%C4%8Dna+re%C5%A1etka>, pristupljeno 29.8.2021.
- [5] Claus Qvist Jessen: Stainless steel and corrosion, Damstahl a/s, Skanderborg, 2011.
- [6] <http://hr.jhhstainless-steel.com/stainless-steel-tube/2mm-4mm-5mm-6mm-8mm-10mm-stainless-steel-tube.html> , pristupljeno 1.9.2021.
- [7] <https://www.olx.ba/artikal/43121609/lonac-auspuh-inox-autoin/>, pristupljeno 7.9.2021.
- [8] Harold M Cobb; The history of stainless steel, ASM International, Materials Park, Ohio, 2010.
- [9] <http://metalworld.co.in/Newsletter/2017/sep17/feature.pdf>, pristupljeno 7.9.2021.
- [10] Corrosion handbook, Outokumpu, Espoo, 2015
- [11] J.R. Davis, Davis and Associates: ASM Specialty Handbook, Stainless steels, ASM International, Materials Park, Ohio 1994.
- [12] JACK T.R.: Biological Corrosion Failures, knjiga ASM Handbook, Volume 11 – Failure Analysis and Prevention, ASM International, Materials Park 2002, 881–898
- [13] Fuad Khoshnaw, Rolf Gubner: Corrosion Atlas Case Studies, Elsevier, 2019.
- [14] C. Mayer: The International Journal Of Materials Joining: Welding In The World, Cedex, France 2012.
- [15] <https://cougartron.com/blog/heat-tint-removal/>, pristupljeno 12.9.2021.
- [16] <https://www.thefabricator.com/thewelder/article/arcwelding/finishing-stainless-steel>, pristupljeno 11.9.2021.

Prilozi

- I. CD-R disc