

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Matija Pavlinec

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga, dipl. ing.

Student:

Matija Pavlinec

Zagreb, 2012.

Izjavljujem da sam ovaj rad na temu **UTJECAJ STANJA POVRŠINE NA KOROZIJSKU OTPORNOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA** izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se profesoru dr. sc. Ivanu Juragi na dodijeljenoj temi, gospodinu Vinku Šimunoviću, dipl. ing. i gospodinu Ivanu Stojanoviću, dipl. ing. na pomoći pri izradi završnog rada.

Matija Pavlinec

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
SAŽETAK.....	IV
1. OPĆENITO O KOROZIJSKI POSTOJANIM MATERIJALIMA.....	1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI	2
2.1. Vrste nehrđajućih čelika.....	8
2.2. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika	17
2.3. Korozijska otpornost i pasivnost.....	19
3. LOKALNA KOROZIJA	22
3.1. Rupičasta ili pitting korozija	22
3.2. Kontaktna korozija	25
3.2.1. Galvanska korozija.....	25
3.2.2. Korozija u procjepu.....	27
3.3. Interkristalna korozija	28
3.4. Napetosna korozija.....	30
3.5. Mikrobiološki poticana korozija	32
4. UTJECAJ TEHNOLOGIJE ZAVARIVANJA NA NEHRĐAJUĆE ČELIKE	34
5. OBRADA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA NAKON ZAVARIVANJA	38
5.1. Mehanička obrada	38
5.2. Kemijska obrada	38
5.3. Elektrokemijska obrada.....	39
6. PASIVACIJA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA	40
7. EKSPERIMENTALNI DIO	41
8. ZAKLJUČAK.....	47
9. LITERATURA	48

POPIS SLIKA

Slika 1.	Walt Disney koncertna dvorana u Los Angelesu [3]	2
Slika 2.	Offshore [4]	3
Slika 3.	Posude za vino [5]	3
Slika 4.	Kuhinja od nehrđajućeg čelika [6]	3
Slika 5.	Sremnici od nehrđajućeg čelika [8]	4
Slika 6.	Korozija u kuhinji [10]	5
Slika 7.	Korozija u kupaonici [11]	6
Slika 8.	Korozija na bazenu [12]	6
Slika 9.	Mikrostruktura ferita [14]	9
Slika 10.	Mikrostruktura martenzita [15]	11
Slika 11.	Vijci i matice [16]	12
Slika 12.	Pribor za jelo [17]	12
Slika 13.	Mikrostruktura austenita [18]	14
Slika 14.	Pasterizator [19]	14
Slika 15.	Mikrostruktura duplex čelika [20]	15
Slika 16.	Most u Stockholmu od duplex čelika [21]	16
Slika 17.	Rupičasta korozija bojlera [24]	23
Slika 18.	Rupičasta korozija sudopera [25]	23
Slika 19.	Oblici pojava rupičaste korozije [23]	24
Slika 20.	Primjer galvanske korozije [27]	26
Slika 21.	Korozija u procjepu na prirubnici [28]	28
Slika 22.	Interkristalna korozija na žici od nehrđajućeg čelika [29]	29
Slika 23.	Napetosna korozija cijevi [30]	30
Slika 24.	Napetosna korozija osovine [31]	31
Slika 25.	Zavar nehrđajućeg čelika [32]	34
Slika 26.	Korozija zavara [33]	35
Slika 27.	Posuda za kemijsko uranjanje [34]	39
Slika 28.	Uzorci na kojima se vrši ispitivanje	41
Slika 29.	Uzorci stavljeni u 10%- tnu otopinu željezova (III) klorida heksahidrata	42
Slika 30.	Ispitivani uzorci u potamnjeljoj otopini nakon 48 sati	43
Slika 30.	Isprani i očišćeni ispitivani uzorci	43

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pojedinačni prikaz uzoraka	44
Tablica 2. Prikaz uzoraka na stereomikroskopu.....	46

SAŽETAK

Završni rad sastoji se od teoretskog i eksperimentalnog dijela.

U teoretskom djelu obrađujemo korozijski postojane materijala – nehrđajuće čelike. Opisane su vrste nehrđajućih čelika, svojstva i njihova primjena u industriji. Objasnjena je korozijska postojanost nehrđajućih čelika. Navedeni su najčešći oblici lokalne korozije te njihovi uzroci nastajanja. Istaknuta je važnost naknadne obrade površine nakon zavarivanja.

U eksperimentalnom dijelu provedena su laboratorijska ispitivanja austenitnog nehrđajućeg čelika u cilju izučavanja utjecaja stanja površine na pojavu rupičaste korozije.

1. OPĆENITO O KOROZIJSKI POSTOJANIM MATERIJALIMA

Korozijski postojani materijali postaju sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koriste se sve više u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, strojarstvu i dr

Današnje tendencije u razvoju korozijski postojanih materijala su takve da se oni razvijaju u smislu poboljšavanja mehaničkih i korozijskih svojstava, te svojstava pri povišenim temperaturama koji u daljnjoj tehnološkoj preradi i oblikovanju zadržavaju svoja dobra svojstva. Trend je i u proizvodnji što jeftinijih čelika, točno određene namjene. Također, postoje stalne težnje u razvoju ovih materijala kod kojih se uz strukturnu stabilnost i dobra mehanička svojstva, nastoji postići dobra zavarljivost, te korozijska postojanost [1]. Jedna od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“.

Otkrivenjem kroma i nikla stvoreni su preduvjeti da se legiranjem tih metala uz željezo dođe do prvog nehrđajućeg čelika. Izumitelj toga prvog nehrđajućeg čelika bio je H. Brearley iz Sheffielda. Danas se u razvoju nehrđajućih čelika sve više nastoji proizvesti materijal za točno određene namjene i sa što nižom cijenom. Težnja u razvoju tih materijala bazirana je na strukturnoj stabilnosti i dobrim mehaničkim svojstvima, a nastoji se postići dobra zavarljivost, te korozijska postojanost.

Pogrešan izbor materijala te nepoštivanje radne i tehnološke discipline umnogome pridonose slabljenju korozijske postojanosti tih materijala. Iako nose naziv nehrđajući nerijetko se pri eksploataciji javljaju iznenadna i vrlo neugodna korozijska oštećenja [2]. Upravo zahvaljujući rasprostranjenosti primjene, te visokim zahtjevima kvalitete, oni se i danas razvijaju i čine jednu od najvažnijih skupina korozijski postojanih konstrukcijskih materijala. Od velike je važnosti pravilno održavati pasivnost površinskih slojeva čelika kako ne bi izgubio na kvaliteti i dugotrajnosti. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivizacije. Glavni element potreban za usporenje procesa korozije jest krom. On pasivizira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija.

1. Nehrđajući čelici

Vjerojatno najvažnijih skupina konstrukcijskih postojećih materijala jesu tzv. „nehrđajući čelici“. Nehrđajući čelici razvijeni su početkom 20. stoljeća, a to su čelici koji sadrže najmanje 12 % mase kroma sa ili bez dodatka ostalih legirajućih elemenata (Ni, Mo, V). Posebno su važni zbog odlične korozijske i toplinske otpornosti, visokog odnosa čvrstoće s obzirom na masu, dobrih svojstava kod niskih temperatura, niske magnetske permeabilnosti, itd.



Slika 1. Walt Disney koncertna dvorana u Los Angelesu - obloga fasade od nehrđajućeg čelika [3].

Svojstva korozijske postojanosti nehrđajućih čelika osigurala su ovim materijalima vrlo raširenu primjenu u gotovo svim područjima ljudskog djelovanja – od nezamjenljive primjene u različitim granama industrije, poput kemijske, petrokemijske, farmaceutske itd., u

arhitekturi, energetici, te naposljetku u svakodnevnom životu, neki od primjera prikazani na slikama 2,3 i 4.



Slika 2. Offshore [4]



Slika 3. Posude za vino [5]



Slika 4. Kuhinja od nehrđajućeg čelika [6]

Danas poznajemo znatan broj, čak više stotina različitih vrsta – tipova ovih konstrukcijskih materijala, od kojih je većina razvijena za pojedine posebne potrebe, eksploatacijske uvjete. Moderan razvoj industrije bio bi bez ovih materijala gotovo nezamisliv, a nove potrebe ili pak poboljšanja postojećih svojstava, pribrajaju ovoj skupini materijala nove nehrđajuće čelike vrlo specifičnih svojstava. Nehrđajući čelici postižu korozijsku postojanost nastajanjem tankog oksidnog filma koji je bogat kromom. Taj se oksidni film Cr_2O_3 spontano oblikuje i održava na površini nehrđajućih čelika u prisustvu kisika, čime dolazi do pasivacije. Nastali pasivni površinski film kromovih oksida ukoliko je pravilno formiran i homogen temelj je korozijske postojanosti ovih legura [7].



Slika 5. Spremnici od nehrđajućeg čelika [8]

Korozijska postojanost osim samog izbora materijala za određene uvjete ovisi i o pravilnoj radnoj i tehnološkoj disciplini. Dodatni trošak koji se povezuje sa izborom skupljeg, korozijski otpornijeg materijala, često je mnogo manji od troška nastalog zbog posljedica uzrokovanih propadanjem materijala. Bez dovoljne korozijske otpornosti i korozijske tolerancije, komponente mogu zakazati prije isteka predviđenog životnog vijeka konstrukcije. Propadanje materijala može se okarakterizirati slijedećim pojavama [9]:

- gubitak čvrstoće, propadanje dijelova koji su pod naprežanjem
- zagađivanje proizvoda korozijskim produktima
- gubitci nastali probijanjem stjenke, te izlivanje sadržaja cijevi iz rezervoara
- lom zbog raspucavanja uzrokovanog djelovanjem okoliša
- uništavanje izgleda

Korozijske pojave na nehrđajućim čelicima osim što naravno smanjuju ili ponekad u potpunosti onemogućuju mogućnost daljnje uporabe same konstrukcije, dovode do neprihvatljivog onečišćenja medija odnosno proizvoda, npr. u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji ili pak narušavanje estetskog izgleda, slike 6, 7 i 8.[1].



Slika 6. Korozija u kuhinji [10].



Slika 7. Korozija u kupaonici [11].



Slika 8. Korozija držača platforme od nehrđajućeg čelika na bazenu [12].

Glavna je prednost nehrđajućih čelika u odnosu na ostale vrste, mogućnost trajnog pravog pasiviranja u mnogim sredinama, što je uvjetovano visokim sadržajem kroma. Dakle, da bi neki čelik bio potpuno korozijski postojan nužno je ispuniti dva uvjeta. Prvi nužan uvjet korozijske pasivnosti čelika je da čelik sadrži barem 12% Cr i to u čvrstoj otopini, dok je drugi uvjet homogena monofazna mikrostruktura. Time zaključujemo da bi čelici kako bi bili korozijski postojani teorijski trebali imati potpuno feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu. Iznimku čine duplex čelici koji su, iako imaju dvofaznu mikrostrukturu, korozijski postojani [9]. Prava pasivnost nehrđajućih čelika dolazi do izražaja u vlažnoj atmosferi i u različitim vodenim otopinama koje su aerirane ili sadrže oksidanse (npr. slatka voda, razrijeđene otopine soli, octena kiselina...). Nehrđajući se čelici redovito depasiviraju u kloridnoj kiselini, u sulfatnoj kiselini srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama te u redukativnim elektrolitima (npr. u sulfitnoj kiselini i u otopinama sulfida).

1.1. Vrste nehrđajućih čelika

Postoji mnogo različitih podjela nehrđajućih čelika, a osnovnu predstavlja podjela na [13] :

- Feritne
- Martenzitne
- Austenitne
- Austenitno – feritne (duplex)
- Precipitacijski očvršćene čelike

S obzirom na sastav i mikrostrukturu nehrđajući čelici dijele se na:

Cr-čelici koji prema mikrostrukturi mogu biti [13]:

- feritni
- martenzitni i martenzitno-karbidni
- feritno-martenzitni

Cr-Ni, Cr-Ni-Mo i Cr-Mn čelici koji su prema mikrostrukturi [13]:

- austenitni
- feritni
- martenzitni
- austenitno-feritni ($s \leq 10 \% \delta$ ferita)
- martenzitno-feritni,
- austenitno-martenzitno-feritni

Najnovije podskupine čelika dobivene su modificiranjem sastava i mikrostrukture prethodno navedenih i to su: superferitni čelici s vrlo niskim %C i niskim masenim udjelom nečistoća, austenitni s niskim %C, duplex čelici, itd .

Feritni čelici

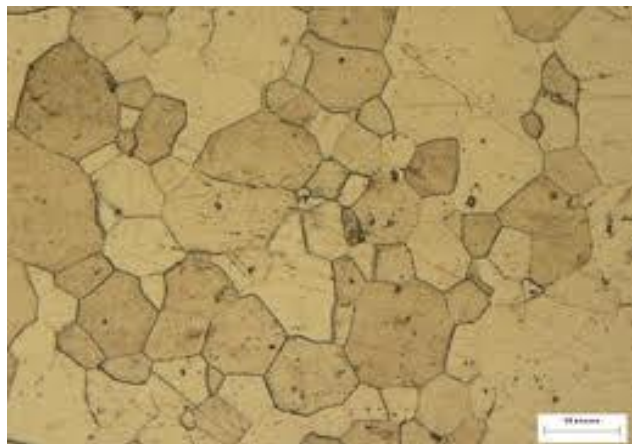
Svojim sastavom feritni nehrđajući čelici osiguravaju stabilnost α -rešetke sve do tališta, pa se kao takvi, ne mogu zakaliti. Oni sadrže visoki udio kroma (10 do 30 %) uz nizak sadržaj ugljika (0,01 do 0,2 %), dakle veliki Cr/C omjer. Naime, krom, kao stabilizator ferita, pri povišenim temperaturama otežava ili u potpunosti sprječava pretvorbu α -rešetke u γ -rešetku, pa se dodatkom tog metala, uz prekoračenje granice pasivnosti, mora prevladati i djelovanje ugljika kao stabilizatora austenita. S obzirom na vrlo malu topljivost ugljika u feritu, ovi čelici sadrže i karbide s $\sim 6\%$ C i čak $> 70\%$ Cr. Zbog vezanja dijela kroma u karbide, povišenjem sadržaja ugljika u čeliku raste granica pasivnosti.

Monofazni feritni čelici nemaju sposobnost fazne transformacije, što onemogućuje usitnjenje jednom eventualno pogrubjelog zrna toplinskom obradbom.

Feritni su čelici visoko korozijski postojani prema [13].

- dušičnoj kiselini
- vodenim otopinama te kiseline
- amonijevoj salitri
- smjesi dušične, fosforne i solne kiseline tj. općenito u kiselim medijima (oksidirajućim kiselinama)

Potpuno su neotporni na rastaljene metale (Al, Sb, Pb), te na amonijev bifluorid, barijev klorid, rastaljeni boraks, brom, sulfitnu lužinu, klor octenu kiselinu, klornu vodu, kipuću octenu kiselinu, kalijev bisulfat itd.



Slika 9. Mikrostruktura ferita [14].

Njihova se korozijska postojanost povisuje povišenjem udjela Cr i sniženjem udjela C, tako da se već proizvode feritni čelici sastava: 0,025...0,035% C, 18...28% Cr, 2...4% Mo (eventualno i stabilizirani s Ti ili Nb). Nadalje, korozijsku postojanost feritnih čelika povisuje molibden, pa su čelici s 1 do 2% Mo otporni i na razrijeđenu sumpornu kiselinu, te na organske kiseline: mravlju i octenu.

Posebno su postojani na napetosnu koroziju. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetični, a najčešće se primjenjuju u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju. Mehanička svojstva su im bolja nego austenitnih čelika (veća čvrstoća, manja istezljivost) dok im je zavarljivost ograničena zbog sklonosti pogrubljanja zrna. Skloni su krhkosti, a cijena im je niža u usporedbi s austenitnim čelicima (zbog malog postotka nikla).

Ovu skupinu nehrđajućih čelika obično dijelimo na [13]:

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

Superferitni čelici (ELA-Extra Low Additions)

Zbog visokih zahtjeva za kvalitetom i ekonomičnošću razvijeni su superferitni čelici.

Nastali su povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu, kao i sniženjem % C (manji od 0,02 %), povišenjem % Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb. Time povisujemo otpornost na kloridnu napetosnu koroziju (CSC-Chloride Stress Corrosion) i interkristalnu koroziju, žilavost pri niskim temperaturama, te granicu razvlačenja. U odnosu na feritne čelike nešto su bolje zavarljivi, a poboljšana im je i korozijska postojanost. Zbog svojih svojstava i niže cijene mogu biti nadomjestak za skuplje austenitne čelike. Glede korozijske postojanosti u usporedbi s feritnim čelicima, superferiti su u prednosti u ponašanju u smjesama s H_2SO_4 , u smjesama HNO_3 i HF, te u kipućoj HCOOH,

a također i u industrijskoj atmosferi. Prema tome pomaže i stabiliziranje niobijem ili titanom koji još zadržavaju dio ugljika vezanim NbC odnosno TiC.

Martenzitno-feritni čelici

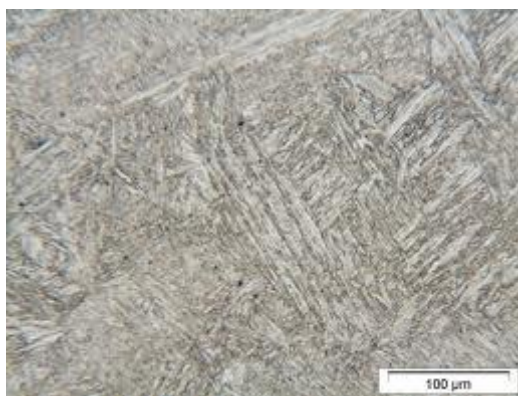
Sadrže od 0,20 % C i 13...17 % Cr. Imaju veću čvrstoću, tvrdoću i otpornost na trošenje u odnosu na feritne čelike, a svoja optimalna svojstva postižu u kaljenom i visokopopuštenom stanju. Ovi su čelici nešto manje otporni na djelovanje korozivskih medija, nego feritni, no ipak su u izvjesnoj prednosti pred spomenutima radi toga što ne naginju porastu zrna.

Posebno je važno napomenuti slijedeće [13]:

- ako se ovi čelici isporučuju u žarenom stanju, treba ih nakon obrade deformiranjem, odvajanjem čestica i posebno nakon zavarivanja poboljšati jer tek tada postižu svoju punu postojanost na korozivske utjecaje. Tek nakon zavarivanja i žarenja u cilju redukcije zaostalih naprezanja treba izvesti poboljšavanje. Ukoliko se ovo poboljšavanje ne izvede, treba računati sa sniženom korozivskom postojanošću, osobito u predjelu zavora i u zoni toplinskog utjecaja. Čelici ove skupine postojani su na vlažni zrak, vodenu paru i vodu, a najčešću primjenu nalaze kao strojni dijelovi u proizvodnji dušične kiseline, te kao pribor za jelo.

Martenzitni korozivski postojani čelici

U ovu podskupinu korozivski postojanih čelika ulaze čelici sa 0,2 – 1% C i 13 do 18% Cr. Postižu korozivsku postojanost u atmosferskim uvjetima, te u okolišu slabijih otopina, kiselina i soli. Što čelik sadrži manje % ugljika, više će se % kroma otopiti u austenitu i čelik će nakon kaljenja biti jače korozivski postojan.



Slika 10. Mikrostruktura martenzita [15].

Postignuće pune korozijske postojanosti otapanjem što većeg udjela karbida snižava se otpornost ovih čelika na abrazijsko trošenje. U poboljšanom stanju čelici imaju dovoljnu korozijsku postojanost uz visoku granicu razvlačenja i zadovoljavajuću žilavost, a u kaljenom/nisko popuštenom stanju dobru korozijsku postojanost i zadovoljavajuću otpornost na trošenje. Ako bi dakle udio Cr u martenzitu bio pri donjoj granici (oko 12%), nastala bi opasnost gubitka korozijske postojanosti popuštenoga martenzita. Da bi čelik imao povišenu otpornost na koroziju, trebalo bi povišiti sadržaj kroma na 17 do 18%, no to bi dovelo do proširenja polja delta – ferita.

Da se to izbjegne može se [13]:

- ili povišiti sadržaj ugljika, ali time bi se postojanost na koroziju snizila
- ili uvesti izvjestan udio nikla (1,5 do 2%), koji će potisnuti polje delta – ferita.

Martenzitni nehrđajući čelici najčešće se upotrebljavaju za izradu alata, lopatica parnih turbina, pribora za jelo, osovine, svornjake, itd. Kao konstrukcijski materijali: za unutarnju arhitekturu, dijelove u industriji nafte i plina i dr. Neki od primjera navedeni su na slikama 11. i 12.



Slika 11. Vijci i matice [16].



Slika 12. Pribor za jelo [17].

Mekomartenzitni čelici

Ova podskupina čelika sadrži 0,03...0,05% C. Smanjenjem sadržaja ugljika željelo se postići povišena korozijska postojanost, povišenje prokaljivosti, te otpornost na popuštanje. Samim sniženjem udjela ugljika snizila se čvrstoća i granica razvlačenja, pa se to sniženje treba nadomjestiti dodatkom legirnih elemenata (Cr, Ni, Mo).

Sažeti zaključci o primjenjivosti mekomartenzitnih čelika mogu se ovako izraziti [13]:

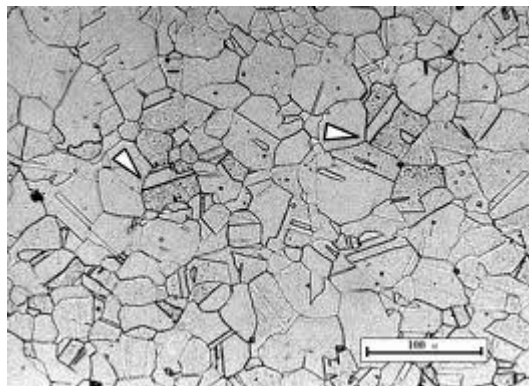
- čelici se mogu svrstati u kategoriju visokočvrstih čelika
- postojanost na opću koroziju vrlo dobro zadovoljava, dok se ta postojanost za posebne oblike korozije mora ocijeniti relativno prosječno, a posebno slabo na pitting.

Slijedi da će se mekomartenzitni čelici primjenjivati za dijelove strojeva i aparata izložene agresiji nečistoga zraka, donekle i agresiji slane atmosfere, ali samo iznimno i agresiji morske vode.

Austenitni čelici

Radi se o visokolegiranim čelicima s Cr i Ni (Mn). Maseni udio ugljika treba biti što niži (< 0,15 % C), maseni udio Cr što viši (više od 16 %) zbog uvjeta antikorozivnosti, maseni udio Ni što viši (više od 8 %) – tako da nastane austenitna mikrostruktura, te povišeni maseni udio dušika (0,2...0,4 %) – djeluje na povišenje čvrstoće i na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju. Prema tim podacima sadržaj kroma je mnogo viši od granice pasivnosti, što uvelike poboljšava njihova tehnološka svojstva, a donekle i korozijsko ponašanje. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika sastoji se od austenita koji je kristal mješanac željeza i ugljika te kristalizirane plošno centrirane kubične rešetke (FCC). Za razliku od BCC rešetke, FCC rešetka sadrži veći broj kliznih ravnina pa je zbog toga ova skupina čelika vrlo dobro plastično obradiva. Austenitni čelici nemaju alotropskih modifikacija, uvijek ostaju u FCC rešetci i zbog toga ne mogu očvrnuti toplinskim obradama (očvršnuće je moguće samo postupcima hladne deformacije kao što su izvlačenje, savijanje, valjanje itd.). Za razliku od feritnih i martenzitnih čelika ovi materijali nisu feromagnetični. Najraširenija je upotreba austenitnih nehrđajućih čelika tipa 18-8 sa 17 do 20 % Cr i 8 do 12 % Ni uz 0,06 do 0,2 % C. Čelici tipa 18-8 mogu se vrlo kvalitetno zavarivati jer nisu skloni rastu zrna pri povišenim temperaturama, tako da zavarivanje ne izaziva krhkost materijala. Najbolja svojstva austenitni

nehrđajući čelici pokazuju ako su kaljeni naglim hlađenjem s 1000 do 1100 °C, čime se postiže homogenost austenitne strukture.



Slika 13. Mikrostruktura austenita [18].

Eventualna toplinska obrada ne pokazuje mogućnost otvrdnjavanja. Široko im je područje primjene, a najveća im je primjena u farmaceutskoj industriji (uređaji, posude, postrojenja, instrumenti, cjevovodi, i dr.), koriste se za izradu predmeta u kućanstvu, aparata i uređaja u prehrambenoj industriji, industriji tekstila, industriji boja, plastike i nafte.

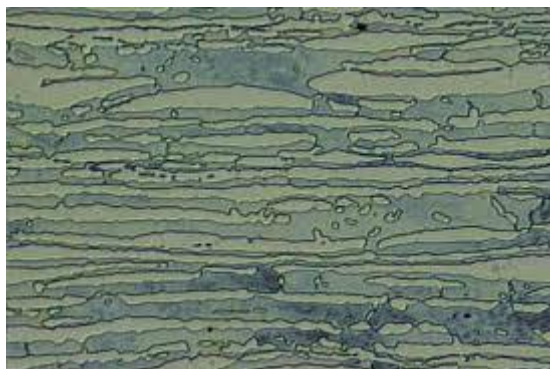


Slika 14. Pasterizator [19].

Austenitno-feritni (duplex) čelici

Ova skupina čelika je vrlo interesantna jer čelici ove skupine nemaju monofaznu strukturu, već dvofaznu austenitno-feritnu s 40 do 60 % ferita. Glavni legirni element je krom (18-27%), nikal (5-8%) i molibden (1-4%). Iako se kod ovih čelika odstupilo od jednog od najvažnijih uvjeta korozijske postojanosti (monofazna struktura), ova grupa materijala ima vrlo dobru otpornost prema napetosnoj i jamičastoj koroziji, a nizak postotak ugljika dodatno jamči i otpornost prema interkristalnoj koroziji.

Dvofaznost čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju zbog sklonosti krhkosti ferita i mogućnosti izlučivanja karbida po granicama zrna ferit-austenit. Zato se na području koje će biti zavareno treba održati veća količina austenitne strukture. Zadržavanje austenitne strukture u području zavarenog spoja postiže se dodatnim materijalima obogaćenim niklom (udio nikla veći nego u osnovnom materijalu). Osim nikla, može se koristiti i dušik koji također proširuje austenitno područje, a ujedno je jeftiniji. Od ostalih svojstava treba napomenuti njihovu magnetičnosti i nemogućnost toplinske obrade.



Slika 15. Mikrostruktura duplex-a [20].

Postojanost na napetosnu koroziju u okolišu klorida vjerojatno je glavni razlog uvođenja duplex čelika u tehničku primjenu. Postojanost duplex čelika na interkristalnu koroziju tim je viša što u čeliku ima više ferita. Kako je Cr otopljen u feritu, a C u austenitu, teže će se stvoriti Cr_{23}O_3 nego u austenitnom čeliku i to će se ponajprije stvoriti na granicama ferit/austenit, pa će mreža nastalih karbida biti isprekidana, a napredovanje korozije duž granice sporije nego u austenitnim čelicima. Neki primjene duplex čelika: industrija nafte i plina, zatim petrokemijska industrija, kemijsko – procesna industrija, mornarica, industrija papira, transport i dr.



Slika 16. Most u Stocholmu od duplex čelika [21].

1.2. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika

Čelik legiranjem može mijenjati svoja svojstva. Legiranje se provodi kako bi se dobilo neko traženo svojstvo i to dodavanjem određene količine nekog elementa. Legiranjem se neka svojstva pogoršavaju, radi čega treba planski pristupiti navedenom procesu.

Glavni legirni elementi u nehrđajućim čelicima su : krom, nikal, molibden, mangan, silicij a u posebnim slučajevima titan, tantal, niobij. Ugljik je sastavni dio čelika i ne smatra se legirajućim elementom. Visina njegovog udjela povećava čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (udarnu radnju loma, razvlačenje, i kontrakciju presjeka). Izbjegava se povećanje udjela ugljika, jer se dio kroma spaja u karbide tako da preostali krom postaje nedjelotvoran za pasivaciju[2].

Krom (Cr) - je primarni element za stvaranje pasivnog filma. Drugi legirni elementi mogu potaknuti stvaranje i održavanje pasivnog filma, ali zasebno ne mogu omogućiti specifična svojstva nehrđajućih čelika tj. pasivnost. Krom je jak karbidotvorac i proširuje područje ferita, jer je tzv. alfa-geni element. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12 %Cr u krutoj otopini čelika dobiva se potpuna korozijska postojanost. Čelici legirani kromom mogu se nakon austenitiziranja hladiti u ulju ili čak na zraku, jer krom povisuje prokaljivost. Kod nehrđajućih čelika djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti.

Nikal (Ni) - se najviše koristi kao legirni element kod čelika posebnih svojstava, a zbog svoje visoke cijene najčešće se legira u kombinaciji s nekim drugim elementom (npr. dušikom). Izrazito je gama-geni element, a austenitni nehrđajući čelici legirani su upravo s niklom. Materijali legirani niklom imaju mogućnost obnove pasivnog filma. Povećava žilavost (udarnu radnju loma) čelika i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost. Ne stvara karbide.

Molibden (Mo) - dodaje se kako bi nehrđajućim čelicima povisio otpornost na koroziju, osobito u kontaktu s kiselinama. Dodaje se i da bi smanjio opasnost od pojave krhkosti nakon popuštanja. Povisuje čvrstoću pri povišenim temperaturama i proširuje područje ferita.

Silicij (Si) - kao i mangan djeluje dezoksidirajuće, pa se koristi u proizvodnji nehrđajućih čelika. Povećava čvrstoću i otpornost na trošenje. Blago povećava prokaljivost čelika, a pri toplinskoj obradi razugljičuje površinu čelika. Udio silicija ne prelazi 0.6%.

Titan (Ti) - posjeduje jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku i sumporu. Najjači je karbidotvorac. Njegovi karbidi teško se raspadaju pri povišenim temperaturama. Djeluju na sužavanje austenitnog područja. Dodaje se nehrđajućim čelicima kao stabilizator uz tantal i niobij. Oni vežu uz sebe ugljik stvarajući manje opasne karbide.

Dušik (N) - uglavnom nepoželjna primjesa. Maseni udio ugljika često se gleda kao mjera za kvalitetu čelika. Iako često nepoželjan, dodaje se austenitnim korozijski postojanim čelicima da kao uključinski element poveća granicu razvlačenja, a kao gamageni element proširi austenitno područje, te time omogući da se njime zamjeni dio skupog nikla.

Mangan (Mn) - djeluje deoksidirajuće, a na sebe veže i sumpor koji je najčešće poznat kao uzrok toplinskih pukotina u zavarenom spoju. Spajanjem sa sumporom u spoj MnS sprječava negativno djelovanje željeznog sulfida (FeS). Mangan proširuje područje austenita (tzv. gamageni element) kod nehrđajućih čelika.

1.3. Korozijska otpornost i pasivnosti

Korozijom se naziva razaranje metala i legura zbog uzajamnog kemijskog ili elektrokemijskog djelovanja metala i vanjskih medija. Korozijskom se otpornošću (postojanošću) naziva sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskoj agresiji medija većim ili manjim usporavanjem njegova djelovanja. Osim prikladne kombinacije legirajućih elemenata čelika, kojom se nastoji što više usporiti reakcija koja mu razara površinske slojeve treba uzeti u obzir da na brzinu i mehanizam korozijskih procesa djeluju i vanjski čimbenici, kao što su: temperatura, naprezanje, tlak medija, brzina protoka medija, intenzitet trenja, erozija, kavitacija i slično. Na brzinu i mehanizam korozijskih oštećenja mogu djelovati i unutarnji čimbenici: prisutnost uključaka, anizotropija, nekompaktnost i različiti sastav površinskih slojeva čelika, nejednoličnost deformacije itd. Korozijska postojanost znatno ovisi o vrsti i udjelu legirajućih elemenata tj. o strukturi čelika[2].

Mnoge spoznaje o pasivizaciji stjecane su istraživanjima na željezu kao jednom od najvažnijih konstrukcijskih materijala. Prva eksperimentalna istraživanja prirode pasivizaciji željeza proveo još 1840.g. M. Faraday. No u Faradayevo vrijeme nije bio definiran pojam pH, nije bilo referentnih elektroda te nije bilo Pourbaixovih dijagrama. Do objašnjenja Faradayeovog paradoksa došlo se tek 60-tih godina dvadesetog stoljeća, nakon što je Marcel Pourbaix konstruirao potencijal pH dijagrama.

Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezan sa stvaranjem oksidnog filma na površini metala, koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Postoji više različitih postupaka pasivacije bilo umjetnim putem ili prirodno.

Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivizacije. Čelik će biti otporniji na korozijsko djelovanje, ako mu je širi interval potencijala pasivizacije. Stupanj pasivizacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija.

Osim kroma važan element je i ugljik, jer se dio kroma spaja u karbide, pa tako postaje nedjelotvoran za pasivizaciju. Kemijsko čišćenje i pasivizacija trebaju imati svoje mjesto u programu preventivnog održavanja. Periodično kemijsko čišćenje i pasivizacija imaju glavnu ulogu u održavanju kontaktne površine nehrđajućih čelika u dobrom stanju. Pridržavanje propisanih procedura za kemijsko čišćenje i pasivizaciju ne skraćuje trajnost nehrđajućeg čelika nego se znatno produžuje. Održavanjem kontaktnih površina minimizira se i npr. rast mikroorganizama, stvaranje biofilma te se prekida već započeti proces korozije. Pod pojmom

pasivizacije smatra se stvaranje tanke anorganske prevlake koja štiti nehrđajući čelik od korozije. Ne daje samo kemijski sastav čelika otpornost na koroziju nego to čini i pasivna prevlaka [2].

Nehrđajući čelici podvrgavaju se specifičnim ispitivanjima kako bi se na njihovoj površini utvrdilo postojanje i odredila kvaliteta pasivnog filma, te ustanovile karakteristične pojave korozije. Postojanje pasivnog filma na nehrđajućim čelicima dokazuje se time što se na njihovoj površini ne izlučuje bakar iz otopine bakar(II)-sulfata, kao što to inače biva na aktivnim crnim metalima. Ukoliko se ova otopina zakiseli sulfatnom ili kloridnom kiselinom, ona polako aktivira nehrđajući čelik, pa ta pojava može poslužiti za određivanje kvalitete pasivnog filma. Kao mjera kvalitete uzima se vrijeme potrebno za aktiviranje koje se očituje u promjeni boje površine metala zbog izlučenog bakra. Sklonost pasivnosti također se ispituje potenciostatičkim snimanjem krivulja anodne polarizacije, drugim elektrokemijskim, kao i optičkim, elektronskomikroskopskim, rendgenskim, gravimetrijskim i ostalim metodama .

Usporavanje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivacije. Nehrđajući čelici nastoje se uvijek držati u pasivnom stanju. U takvim okolnostima površina materijala je zaštićena od korozije nevidljivim slojem metalnog oksida (Cr_2O_3 .) Taj vrlo tanak sloj u određenim okolnostima može postati nestabilan (rezanjem, zavarivanjem, brušenjem, poliranjem, tretiranjem otopinom HCl-a), te se događa opća ili lokalna depasivacija. Za nehrđajuće čelike najopasnija je lokalna depasivacija. Tada je čelik u aktivno – pasivnom stanju. Korozija je na aktivnome dijelu površine vrlo brza, čak i nekoliko puta brža od korozije ugljičnog čelika. Kod nehrđajućih čelika potpuna depasivacija može nastati jedino tretiranjem površine otopinom solne kiseline ili fluorida. Fluoridi su najefikasniji dodaci tijekom zavarivanja u oblozi elektrode za uklanjanje krom oksida. Ostatke troske s fluoridima treba pažljivo ukloniti, jer mogu korozijski djelovati na nehrđajući čelik. Treba obratiti posebnu pozornost pri označavanju cjevovoda kako se ne bi koristili premazi ili flomasteri koji sadržavaju halogene elemente (Cl, F), kao ni sumpor, jer na nehrđajućim čelicima korozijski proces najčešće počinje ispod premaza.

Osim kroma pasivizirajući su metali: aluminij, nikal, titan, volfram i molibden. Ako se njima legiraju slabopasivizirajući metali (npr. željezo), nastale će legure biti sklone pasivaciji samo ako se stvorila čvrsta otopina legirajućeg elementa u osnovnom metalu (mješanci željeza i legirajućeg elementa). Ipak u tom je smislu najdjelotvorniji krom.

U okolišu gdje nema kisika za održavanje – obnavljanje tog pasivnog filma ili mu je onemogućen pristup, uz neki agresivniji medij vrlo često dolazi do korozijskih procesa koji imaju karakter korozije u procjepu [7].

Korozijska postojanost nehrđajućih čelika nerijetko biva narušena tehnološkim postupcima proizvodnje koji se primjenjuju pri izradi konstrukcija kao i neprimjerenom tehnološkom disciplinom koja u konačnici dovode do pojave korozijskih oštećenja i u okolišu u kojem zasigurno takva oštećenja ne bi očekivali, poput atmosfere, čiste vode i slično. Naravno, ova lokalna površinska oštećenja u najvećem broju slučajeva ne ugrožavaju nosivost konstrukcije, ali znatno narušavaju estetsku i funkcionalnu vrijednost objekta. Površinska oštećenja potencijalna su mjesta znatno ozbiljnijih korozijskih procesa, prvenstveno rupičaste korozije i korozije u procjepu.

Za te vrste korozija karakteristični su slijedeći čimbenici [7]:

- izostanak, neprimjereni ili nedovoljna naknadna obrada površine kojoj je cilj uspostava prvobitnih svojstava korozijske postojanosti nakon izrade, u prvom redu nakon zavarivanja;
- onečišćenje površine nehrđajućih čelika česticama željeza koje dovode do pokretanja korozijskih procesa na mjestima njihova prisustva – tehnološka nedisciplina;
- pregruba površina, risovi na površini, neprimjereni konstrukcijski detalji - zadržavanje nečistoća, agresivnih sastojaka i sl.

Osim ovih čimbenika koji dovode do površinskih korozijskih procesa na konstrukcijama izrađenim od nehrđajućih čelika i za navedene uvjete eksploatacije (atmosfera, voda itd.), dužnu je pažnju potrebno obratiti pri izboru materijala i kojem će posebnom tipu - vrsti atmosfere konstrukcija biti izložena, zatim radi li se o neonečišćenoj seoskoj sredini, gradskoj atmosferi ili pak o morskom okolišu [7].

2. LOKALNA KOROZIJA

Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika svojom iznenadnom pojavom vrlo često dovode do zastoja ili prestanka rada postrojenja ili njihovih najčešće, vitalnih dijelova. Ovi korozijski procese najčešći su oblici korozijskih razaranja nehrđajućih čelika: rupičasta korozija, interkristalna korozija, napetosna korozija, selektivna korozija i korozija u procjepu [7].

Lokalna korozijska oštećenja na površini nehrđajućih materijala, najčešće su posljedica nedovoljne tehnološke discipline prilikom izrade konstrukcije ili nepoznavanja karakteristika ovih materijala, odnosno eksploatacijskih uvjeta [22].

Uzroci nastanka lokalnih korozijskih oštećenja, koja nerijetko dovode do velikih havarija, nazale se u činjenici da ova skupina konstrukcijskih materijala temelji svoje svojstvo korozijske postojanosti na spontano formiranom pasivnom, homogenom filmu kromovih oksida debljine svega nekoliko nanometara. Svaka nehomogenost i oštećenje pasivnog filma u nekoj agresivnoj sredini, koje je ponekad „samo“ gradska ili primorska atmosfera može dovesti do nastanka korozijskih oštećenja [23].

2.1. Rupičasta ili pitting korozija

Vrsta korozije kod koje nastaju rupičasta oštećenja tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Rupičasta korozija uzrokovana je kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava sa rastom temperature. Rupičasta (eng. pitting) korozija pojavljuje se na metalima sklonima pravoj pasivnosti, kao posljedica lokalne depasivacije u sredinama koje osim pasivatora (npr. O_2) sadrže aktivne anione (npr. Cl^- , Br^-). Ne nastaje po cijeloj površini, nego na nepredvidivim lokalitetima. Rupičasta korozija predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozije, jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti.



Slika 17. Rupičasta korozija na posudi bojlera [24]

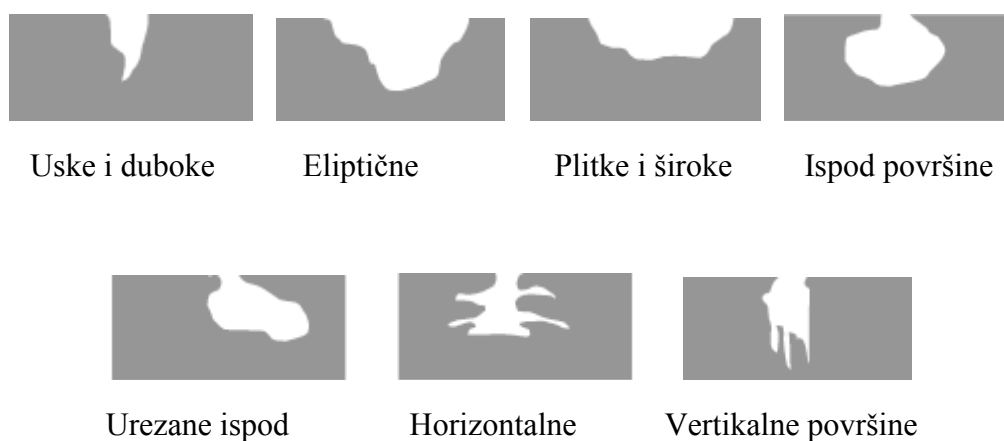
Uvjeti uspostavljanja rupčaste korozije su [23]:

- postojanje oksidnog filma na površini metala – materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju;
- prisutnost agresivnih iona u otopini – najuobičajenije vrste su Cl^- i SO_4^{2-} , a puno manjoj mjeri ioni Br^- , I^- i perkloratni ioni (ClO_4^-);
- potencijal mora prijeći (premda samo na trenutak i lokalno) kritičnu vrijednost E_{pit} – kritični pitting potencijal ili potencija inicijacije rupičaste korozije;
- vanjska ili unutrašnja pokretačka sila moraju biti prisutne.



Slika 18. Rupičasta korozija sudopera nakon čišćenja sredstvom koje sadrži kloride [25].

Ocjena stanja površine se provodi proučavanjem gustoće rupica, veličine rupica i dubine rupica. Rupice koje nastaju na površini obično su skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije. Zato rupičasta korozija obično ostaje neotkrivena sve dok ne dođe do perforacije stijenke. Većina korozijskih oštećenja nehrđajućeg čelika nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže kloridne ione ili ione koji sadrže klor. Takvi su uvjeti od najveće važnosti moru i procesnoj industriji[23].



Slika 19. Oblici pojava rupičaste korozije [23]

Dubina je najčešće veća od same širine otvora jamice. Ta se pojava pripisuje uskom lokaliziranom području depasivizacije. Ocjena stanja površine u odnosu na jednoliku koroziju mjeri se faktorom rupičaste korozije p/d .

Uzrok povećanoj sklonosti nehrđajućeg čelika prema rupičastoj koroziji svakako je dijelom u zavarivanju. Područje toplinskih nijansi, tj. površina nehrđajućeg čelika s tankom prevlakom termičkih oksida osobito je sklona rupičastoj koroziji. Uklanjanjem termičkih oksida s površine nehrđajućeg čelika smanjuje se gustoća rupica i udio površine zahvaćene rupičastom korozijom, pri čemu se, međutim, u načelu ne smanjuje dubina rupica, koja je, naravno, mjerodavna za perforaciju tankostijenih konstrukcija tj. za njihovu trajnost [26].

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u tri faze [26]:

1. inkubacija, tj. razdoblje u kojem se još ne pojavljuju jamičasta oštećenja

2. inicijacija (nukleacija), tj. razdoblje pojave klica na mjestima defekata pasivnog filma iz kojih se razvijaju jamičasta oštećenja

3. propagacija (rast) jamica koja može biti privremena (metastabilne jamice) ili trajna (stabilne jamice); metastabilne jamice se repasiviraju, a neke od njih se kasnije mogu i reaktivirati.

Mjere zaštite od jamičaste korozije odnose se ili na smanjenje agresivnosti korozijskog okoliša ili povećanje otpornosti materijala. Agresivnost korozijskog okoliša smanjuje se smanjenjem koncentracije klorida, kiselosti i temperature, pojedinačno ili zajedno, dok se povećanje otpornosti materijala bazira na legiranju kromom, niklom, molibdenom i dušikom, te smanjenjem udjela ugljika i sumpora. Moguće rješenje je i upotreba inhibitora, ali se takav oblik zaštite treba provoditi pažljivo jer smanjena količina inhibitora u određenom dijelu opreme može dovesti do nastanka manjeg broja mnogo dubljih i opasnijih rupica

2.2. Kontaktna korozija

Dijeli se na:

- galvansku koroziju
- koroziju u procjepu.

2.2.1. Galvanska korozija

Nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt, uz prisutnost elektrolita nastaje galvanski članak. Kada nastane galvanski članak, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego kad nije spojen u galvanski članak. Plemenitiji metal galvanskog članka postat će pretežno (ili u cijelosti) katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozijskom okolišu.

Važni činioci koji utječu na galvansku koroziju su [23]:

- termodinamički činilac - korozijski potencijali metala koji čine galvanski par,
- kinetički činilac - anodna polarizacija (neki metali koji su u galvanskom paru anode mogu se pasivirati),
- geometrijski činilac - relativne površine jednog i drugog metala koji čine galvanski par (anode i katode).

Na ulogu elektrolita mogu utjecati i slojevi atmosferske vlage i nečistoće prisutne na površini metala. Veliki utjecaj na odvijanje korozivnih procesa ima provodljivost elektrolita, pri čemu je kontaktna korozija intenzivnija ukoliko je provodljivost veća. Pri maloj provodljivosti elektrolita, korozija je ograničena na oblasti metala koje su u kontaktu, dok je pri većoj provodljivosti kontaktna korozija moguća i na većim rastojanjima između različitih metala. Na slici 20. uslijed galvanske korozije dolazi do ljuštenja boje sa spremnika od ugljičnog čelika, jer je u kontaktu sa cijevi od nehrđajućeg čelika.



Slika 20. Primjer galvanske korozije[27].

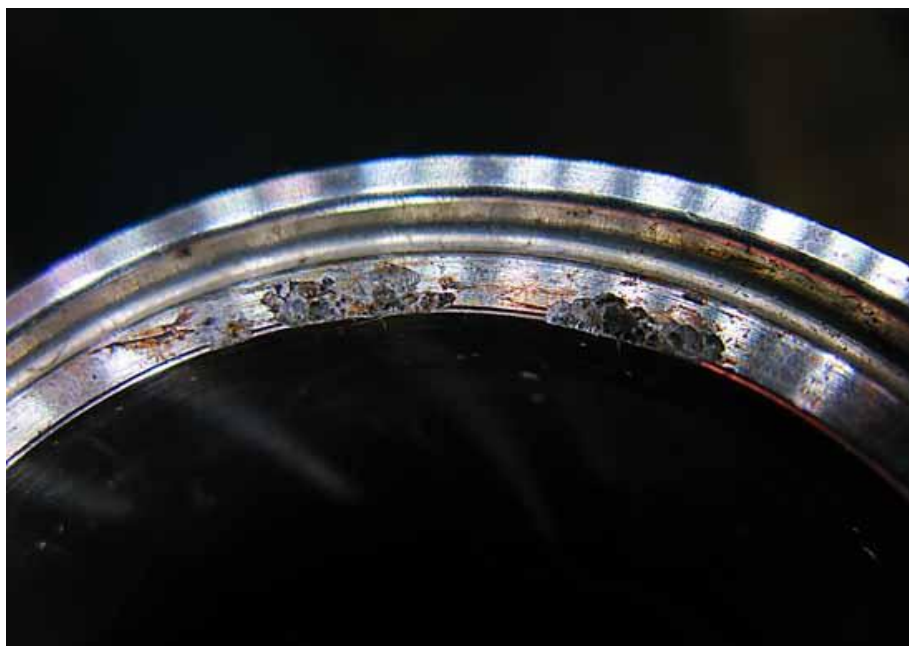
Smanjenje sklonosti galvanskoj koroziji postiže se odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozijske potencijale, izolacijom kontakta različitih metala i izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša.

2.2.2. Korozija u procjepu

Srodna je rupičastoj, samo što umjesto rupica ima procjepe. Korozija u procjepu (eng. Crevice corrosion) razvija se u mnogim medijima, iako je najintenzivnija u medijima koji sadrže kloride. Javlja se u blizini pukotina, procjepa ili razmaka među površinama. Uzrokuju je koncentracijski korozijski članci. U procjepu se dugotrajno zadržava agresivni medij, što pogoduje nastanku ovog tipa korozije. Faktori koji mogu utjecati na koroziju u procjepu su: smanjena koncentracija vodikovih iona u zazoru, nedostatak kisika, te nedostatak anodnih inhibitora u zazoru .

Korozija u procjepu manje je intenzivna, ako elektrolit struji, nego ako miruje. Ovo se osobito vidi u morskoj vodi.

Koroziju u procjepu vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom, bez potrebe da se mijenja konstrukcijski materijal, zato što je ovaj oblik korozije izrazito povezan s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno. Na slici 21. primjer iz farmaceutske industrije gdje je prirubnica u kontaktu sa slanom otopinom. To mjesto je idealno za nastanak korozije u procjepu.



Slika 21. Korozija u procjepu na prirubnici [28].

Zavarivanje također predstavlja jedan od mogućih uzroka nastanka korozije u procjepu. Prekinuti i neprovareni zavari, neravnomjernosti i geometrijska odstupanja (troska, korijenske greške, pore i metalne kapljice) preduvjeti su nastanka ovog tipa korozije. Ispod troske odnosno metalnih kapljica dolazi do korozivnog procesa radi mogućnosti površinske senzibilizacije (osiromašenja kromom), te članaka diferencijalne aeracije. Zbog toga je potrebno potpuno odstraniti poslije zavarivanja trosku, metalne kapljice i ostale nehomogenosti na površini materijala.

Pravilnom pripremom, odabirom oblika, kao i pravilno izvedenim zavarivanjem, te naknadnom obradom površine moguće je izbjeći pojavu korozije u procjepu.

2.3. Interkristalna korozija

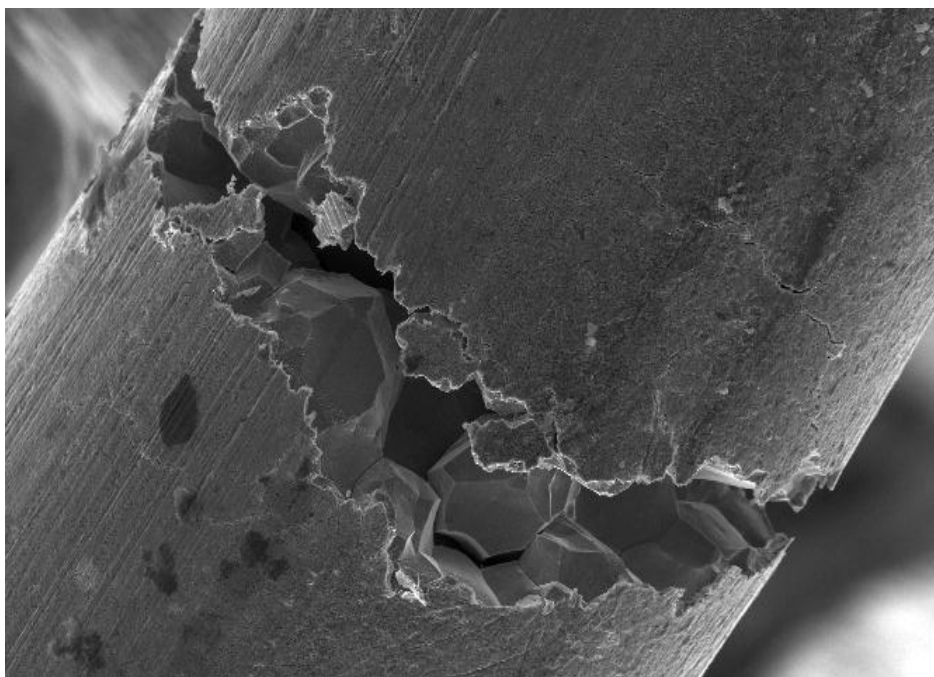
Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koja razara materijal na granicama zrna (granula, kristalita) šireći se na taj način u dubinu. Taj vid korozije dovodi do velikog pogoršanja mehaničkih karakteristika metala. Ovom su obliku korozije skloni i Cr-Ni (austenitni) i Cr (feritni) čelici, dok su martenzitni tipovi čelika potpuno otporni. Bifazne strukture (austenitno – feritne s višim udjelima ferita), otpornije su nego monofazne strukture austenita odnosno ferita.

Cr – Ni čelik postaje sklon interkristalnoj koroziji ako je:

- udio ugljika previsok, a brzina ohlađivanja preniska, tako da su se mogli stvoriti i izlučiti karbidi tipa $M_{23}C_6$. Inače korektno gašeni čelik ponovno ugrijan u kritično temperaturno područje 550 – 850 °C i tamo dulje držan, te ako je prisutna kisela otopina kao npr. dušična kiselina, solna kiselina, fluorovodična kiselina, mliječna kiselina i razrijeđena otopina sumporne kiseline ili pak smjesa različitih kiselina.

Molibden ima pozitivan utjecaj na Cr – Ni čelike jer dopušta da čelik i uz nešto viši udio ugljika bude otporan na djelovanje interkristalne korozije. Na otpornost djelovanja interkristalne korozije još utječu: sniženje udjela ugljika, stabiliziranje titanom ili niobijem, stabilizirajuće žarenje odnosno gašenje, udio ferita u austenitnoj strukturi.

Smanjenje sklonosti Cr čelika na ovu vrstu korozije ne da se postići samo realno mogućim snižavanjem udjela ugljika u čeliku. Tek povišenjem udjela kroma u monofaznim Cr čelicima utjecat će na povišenu otpornost na interkristalnu koroziju.



Slika 22. Interkristalna korozija žice od nehrđajućeg čelika [29].

Senzibilizirani nehrđajući čelik interkristalno korodira u većini kiselih otopina i u neutralnim otopinama s aktivatorom (uobičajeno s Cl⁻), npr. u morskoj vodi. Brzini razaranja osobito pogoduje visoka temperatura. Intenzivna senzibilizacija za interkristalnu koroziju nehrđajućih čelika javlja se prilikom zavarivanja pa treba biti oprezan kod izvođenja tog postupka.

Ukoliko se zavareni spoj nalazi u korozivnom elektrolitu u zoni utjecaja topline dolazi do brzog prodora interkristalnog razaranja u dubinu. Tako da svakako treba izbjegavati preveliki unos topline tijekom zavarivanja, ali i nepotrebnu toplinsku obradu.

Ova vrsta korozije jedna je od opasnijih, jer nema vidljivih tragova korozije na površini, budući da se širi u dubinu. Smanjuje se čvrstoća nehrđajuće čelika, a počinje i raspadanje metalnih zrna.

2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija (engl. Stress corrosion cracking SCC) nehrđajućih čelika nastupa, ako je neki dio uređaja istodobno izložen vlačnom naprezanju i kemijskoj agresiji. Naprezanja u ovim slučajevima pojave napetosne korozije, zajedno s djelovanjem agresivnog medija, izazivaju pukotine transkristalnog karaktera, strogo okomite na smjer naprezanja.

Zaostala naprezanja posljedica su plastičnih deformacija, zavarivanja, lijevanja, itd. Napetosna korozija uzrokuje raspucavanje čelika u obliku transkristalnih ili interkristalnih pukotina i one su najčešće razgranate.



Slika 23. Napetosna korozija cijevi [30].

Konačna posljedica raspucavanja je krhki lom nehrđajućeg čelika. Karakteristično je za tu vrstu korozije da nastupa gotovo uvijek u medijima koji sami po sebi (bez vlačnih naprezanja) ne bi djelovali korodirajuće. Napetosna korozija nehrđajućih čelika može se sama inicirati, a kao klice mogu poslužiti žarišta jamičaste ili interkristalne korozije. Prodiranje pukotina najčešće teče kontinuirano i ubrzano sve do loma.

Napetosnu koroziju izazivaju sredstva sa sadržajem halogenida, a posebno kloridi alkalnih i zemnoalkalsih metala (npr. Mg^- , Ca^- ili Sr^- kloridi). Do napetosne korozije dolazi i uz talog sa sadržajem morske vode, ako u talozima ima klorida. Nadalje, česte su pojave ovog oblika korozije na cjevovodima, isparivačima i autoklavima, a uzrokuju je i lužine, otopine dušičnokiselih soli, parna atmosfera energetske postrojenja itd.

Korozijski medij može pridonijeti nastanku i propagaciji pukotine kao rezultat anodnog otapanja na vrhu pukotine ili adsorpcije vodika i njegove difuzije u čeliku.

Drugi opasan agresor za stvaranje sulfidne napetosne korozije jest sumporovodik (H_2S).

Čelik apsorbira vodik čim je prethodno malo korodirao u H_2S -u, tj. čim se prevukao slabo zaštitnom kožicom FeS -a (sulfida). Apsorbirani vodik uzrokom je oštećenja granice zrna, što se očituje padom duktilnosti čelika u površinskim zonama. Čelici su tim osjetljiviji na ovaj oblik napetosne korozije što im je čvrstoća viša.



Slika 24. Napetosna korozija osovine [31].

Smanjenje sklonosti nehrđajućih čelika napetosnoj koroziji postiže se [26]:

- zamjenom austenitnog čelika feritnim ili duplex – čelikom;
- popuštanjem vlačnih napetosti toplinskom obradom (npr. odžarivanjem nakon zavarivanja);

- pri tom se moraju izbjeći temperature koje izazivaju senzibilizaciju na interkristalnu koroziju;
- površinskom transformacijom vlačnih u tlačne napetosti obradom mlazom sačme, staklenih kuglica i sl.;
- smanjenjem korozivnosti otopina (tzv. deaktivacijom), npr. eliminacijom Cl^- , fizikalnom ili kemijskom deaeracijom (uklanjanjem O_2), demineralizacijom ili destilacijom vode itd;
- dodatkom inhibitora (npr. fosfata, nitrata, acetata)
- katodnom zaštitom narinutom strujom ili kontaktom s neplemenitijim metalom (aluminijem, ugljičnim čelikom, cinkom, magnezijem i njegovim legurama);
- sniženjem temperature elektrolita.

2.5. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki stimulirana korozija (eng. Microbiologically influenced corrosion, MIC) nastaje razmnožavanjem i naseljavanjem nakupina aerobnih i /ili anaerobnih mikroorganizama na nehrđajućem čeliku. Nakupine takvih mikroorganizama slične su hrđi, jer sadržavaju hidrokside i hidratirane okside trovalentnog željeza (Fe) i manganovog oksida (MnO_2).

Pojava mikrobiološke korozije karakteristična je i po pojavi iznenadnih, neočekivanih i izrazitih lokalnih korozijskih oštećenja u približno neutralnim vodama sobne temperature, tj. u eksploatacijskim uvjetima u kojima materijal inače ima vrlo male brzine korozije. Jedno od objašnjenja MIC-a je da se bakterije, pogotovo u mirujućoj vodi privlače uslijed elektrokemiskih fenomena ili površinskih nedostataka – pobojanosti nastale kao posljedica zavarivanja nastalih oksida, uključina, poroznosti kao i drugih nehomogenosti koje su karakteristične za područje zavarenih spojeva, a koji potpomažu naseljavanju – kolonizaciji bakterija upravo u području zavarenog spoja. Kako ispod nakupina nema dovoljno kisika za održavanje kompaktnog oksidnog sloja (filma), počinje lokalna korozija koja je prema mehanizmu istovjetna jamičastoj koroziji

Mehanizam početnog stadija mikrobiološki izazvane korozije u tom slučaju je [1]:

- privlačenje i kolonizacija željeznih i željezo/manganskih bakterija u području zavarenog spoja
- mikrobiološko koncentriranje željeznih i manganskih produkata – u prvom redu klorida, obzirom da je klorid dominantan anion u vodi.
- mikrobiološka oksidacija u odgovarajuće željene i manganske kloride, koji su pojedinačno ili u kombinaciji izuzetno korozivni spram austenitnog Cr-Ni čelika.
- razaranje zaštitnog oksidnog filma na površini koji je već ionako oslabljen osiromašenjem kisikom ispod naslage.

3. UTJECAJ TEHNOLOGIJE ZAVARIVANJA NA NEHRĐAJUĆE ČELIKE

Prilikom proizvodnje dijelova, uređaja ili pak postrojenja od nehrđajućih čelika, osnovna tehnologija spajanja je zavarivanje. Nehrđajući čelici su zavarljivi materijali, a zavareni spoj može osigurati optimalnu korozijsku postojanost i tražena mehanička svojstva, ali je potrebno prilikom zavarivanja ovih materijala uvažiti njihove specifičnosti da bi se postigli zavareni spojevi istovjetnih svojstava. Nije rijetkost značajno smanjenje svojstava, posebno korozijske otpornosti područja zavarenog spoja.



Slika 25. Zavar [32].

Korozijska oštećenja koja pri tom nastaju najčešće su lokalna i ograničena su na područje zavarenog spoja, te uglavnom imaju pojavni oblik rupičaste korozije, interkristalne korozije, napetosne korozije ili korozije u procijepu.

Javljaju se zbog [1]:

- mikrostrukturnih ili površinskih promjena u području zavarenog spoja (zbog zagrijavanja zavarivanjem) ;

- neodgovarajućeg odabira osnovnog ili dodatnog materijala za određene korizijske uvjete;
- neprimjerenih parametara zavarivanja;
- pogrešnog konstrukcijskog rješenja zavarenog spoja, zaostalih napetosti u području zavarenog spoja;
- neodgovarajuće naknadne obrade površine u području zavarenog spoja.

Na slici 26. prikazana je korozija zavara nehrđajućeg čelika jer nije provedena nikakva naknadna obrada zavarenog mjesta.



Slika 26. Korozija zavara [33].

Tijekom zavarivanja nehrđajućih čelika kao i kod zavarivanja drugih konstrukcijskih materijala, zbog unosa topline javljaju se u području zavarenog spoja tri karakteristična područja: područje metala zavara, zona utjecaja topline i osnovnog materijala koji određuju ukupno ponašanje zavarenog spoja, kako s korozijskog stajališta, tako i sa stajališta mehaničkih i drugih svojstava zavarenog spoja. Kao posljedica zavarivanja, osim strukturnih

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. Ovo područje zapravo je oksidni sloj čiji kemijski sastav nije identični kemijskom sastavu i strukturi pasivnog filma koji je glavna zapreka pokretanju korozivskih procesa. Osim toga neposredno ispod područja pobojenosti – nastalih štetnih oksida nalazi se područje metala u kojem je udio krom snižen. Nastala nehomogenost površine često pogoduje pokretanju korozivskog procesa u određenoj agresivnoj sredini, najčešće rupičaste korozije. Izgled, intenzitet i karakter nastalih oksidnih slojeva područja pobojenosti imaju različita svojstva, ovisno o osnovnom materijalu, postupku zavarivanja, unesenoj toplini kao i o koncentraciji oksidansa, odnosno korištenoj zaštitnoj atmosferi.

S obzirom na prirodu korozivske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti značajno negativno utječu na korozivsku otpornost zavarenog spoja. 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 korozivsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukciju u cjelini.

Kao posljedica zavarivanja nerijetko su prisutne i različite pogreške zavarenog spoja, od štrcanja metalnih kapi, uključina troske, pora, zajeda itd. koje jednako tako mogu dovesti do pokretanja pojava korozivskih oštećenja. Čestice željezne prašine nakupljene na površini ovih materijala bilo tijekom skladištenja ili obrade, korištenja alata koji su rabljeni i za obradu „crnih“ metala, korodiraju te dolazi do oštećenja pasivnog filma nehrđajućih čelika čime se umanjuje njegova korozivska postojanost.

Različita organska onečišćenja, koja svoje porijeklo imaju u primijenjenim sredstvima za hlađenje i podmazivanje, različitim uljima ili bojama, a ponekad i u otiscima prstiju, mogu dovesti do pojave korozije u procjepu. Naime, kako je za nastanak i održavanje pasivnog filma nužno prisustvo kisika, ova onečišćenja koja lokalno onemogućuju dovoljno prisustvo kisika, mogu dovesti do nehomogenosti u pasivnom filmu, koji će na mjestima ispod onečišćenja biti tanji što u kombinaciji s agresivnim medijem dovodi do nastanka ovog oblika korozije.

Obrada brusnim sredstvima koja su „pregruba“ ima za posljedicu nastanak površine povećane hrapavosti u koje se lako „smještaju“ različite nečistoće, što opet može za posljedicu imati nastanak korozijskih oštećenja. Slične posljedice kao i pregrubo obrađena površina ili prisustvo različitih ogrebotina i zajedno može imati i običan marker kojim su označavane pozicije za obradu, ukoliko se ne ukloni sa površine prije eksploatacije.

Treba napomenuti da se termički oksidi s površine zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika često moraju skidati bez obzira na jamičastu koroziju i to zbog estetskih ili funkcionalnih zahtjeva. Tako se primjerice, brušenjem uklanjaju nadvišenja zavara, a mehaničkim, kemijskim ili anodnim poliranjem postiže se visoka glatkoća i sjaj površine. Glatkoća je bitna za plohe koje će biti u dodiru s osjetljivim proizvodima jer se glatke površine daleko lakše čiste od hrapavih. Zato se poliraju, npr. radne plohe od nehrđajućeg čelika za proizvodnju lijekova i finih kemikalija, za prehrambenu industriju itd [26].

Mnogobrojni primjeri korozijskih oštećenja nastalih na zavarenim konstrukcijama od nehrđajućih čelika u realnim eksploatacijskim uvjetima dodatno potvrđuju izrazito veliki značaj stanja površine na cjelokupnu korozijsku otpornost, u prvom redu otpornost prema lokalnim korozijskim fenomenima[1].

4. OBRADA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA NAKON ZAVARIVANJA

Pravilnom obradom površine područja zavarenog spoja može se znatno popraviti korozijska postojanost nehrđajućih čelika. U praksi se često događa da se ispravno odabere materijal za primjenu u nekom mediju, zavarivanje se obavi prema svim pravilima struke, ali se ipak pojave korozijska oštećenja zbog neadekvatnog tretiranja površine na zavarenom spoju i u zoni utjecaja topline (ZUT). Iz navedenog se vidi da korozijska postojanost i te kako ovisi o stanju površine nehrđajućeg čelika. To se ponajprije odnosi na područje zavarenog spoja, u kojem osim nejednolikosti u površini materijala postoje i strukturne nehomogenosti u odnosu prema osnovnom metalu [2].

4.1. Mehanička obrada

Prije početka bilo kakve mehaničke obrade potrebno je najprije ukloniti tragove boja, masnoća i ostalih prljavština s površine koja će se mehanički obrađivati. Nakon potpunog sušenja počinje mehanička obrada. Taj postupak obrade koristi se zato da se s površina zavarenog spoja uklone pogreške nastale postupkom zavarivanja, kao što su metalne kapi, troska itd. Tijekom obrade ne smije se jako pritiskati jer se razvija toplina. Takva mjesta mogu biti kasnije opterećena jamičastom ili napetosnom korozijom. Ni u kojem slučaju ne smije se koristiti alat i pribor za ugljične čelike (turpije, metalne četke, brusni papir itd.) [2].

4.2. Kemijska obrada

Ta se obrada temelji na kontroliranom otapanju nehomogenih površinskih slojeva. To se postiže najčešće sredstvima za nagrivanje koja sadržavaju dušičnu i fluorovodičnu kiselinu. 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. 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 pobojanosti u zoni utjecaja topline najčešće se koristi tehnika nanošenja sredstva za nagrivanje kistom. Nakon kemijske obrade potrebno je dobro isprati tretiranu površinu deioniziranom ili pročišćenom vodom [2].



Slika 27. Posuda za kemijsko uranjanje [34].

4.3. Elektrokemijska obrada

Ta je tehnika uglavnom slična kemijskoj obradi. Za to se može koristiti prijenosni elektro uređaj koji radi na izmjeničnu i istosmjernu električnu struju. Kada se sklopka postavi na izmjeničnu struju s površine materijala otapaju se u prvome redu debeli oksidi. Ako se sklopka uključi na istosmjernu struju može se dodatno do visokog sjaja obraditi tretirana površina. Dobivene vrijednosti za hrapavost nakon elektrolitskog poliranja mogu se kretati do $R_a < 0,02$ mikrometra. Elektrokemijska obrada je efikasna i koristi se tek nakon obavljene mehaničke obrade. Ta obrada, osim što je najskuplja jest i najkvalitetnija. Nakon elektrokemijske obrade nužno je isprati tretiranu površinu. Primjenom elektrolitskog poliranja osigurava se optimalna korozivna postojanost i visoko sjajna površina. 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 [2].

5. PASIVACIJA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Usporenje korozijskog djelovanja na površinske slojeve čelika temelji se na efektu pasivacije. Pojavu pasivacije najbolje tumači teorija prevlake i adsorpcije. Prema toj teoriji visoka se korozijska otpornost povezuje sa stvaranjem takne i guste zaštitne prevlake ispod koje se nalazi sloj atoma kisika, a njih apsorbira metal. Glavni element potreban za usporeenje procesa korozije jest krom. On pasivira površinu čelika i čini je otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Stupanj pasivacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija. Osim kroma važan element je i ugljik, jer se dio kroma spaja u karbide, pa tako postaje nedjelotvoran za pasivaciju. Kemijsko čišćenje i pasivacija trebaju imati svoje mjesto u programu preventivnog održavanja u svakoj farmaceutskoj i prehrambenoj tvrtki. Periodično kemijsko čišćenje i pasivacija imaju glavnu ulogu u održavanju kontaktne površine nehrđajućeg čelika u dobrom stanju [2]. Pod pojmom pasivacije smatra se stvaranje takne anorganske prevlake koja štiti nehrđajući čelik od korozije. Debljina te vrlo tanke prevlake je od 1 do 10 nm. Prevlaku čini kromov oksid (Cr_2O_3). Temperatura tališta kromova oksida je $1972\text{ }^\circ\text{C}$, tako da se zavarivanjem uništava. Nakon obrade zavarenog spoja i zone utjecaja topline može se pristupiti pasivaciji [2].

Umjetna pasivacija može se postići dušičnom kiselinom, limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom. Postupak pasivacije dušičnom kiselinom jedan je od najboljih.

Potrebno je svakako istaknuti da postoji prirodna pasivacija. Da bi se ona postigla potrebno je obaviti odmaščivanje površine i kemijsko čišćenje. U razdoblju od 12 do 24 sata spontano se pasivira nehrđajući čelik. Razlika u karakteristikama pasivnoga sloja dobivenog kemijskim i prirodnim putem nije dokazana [2].

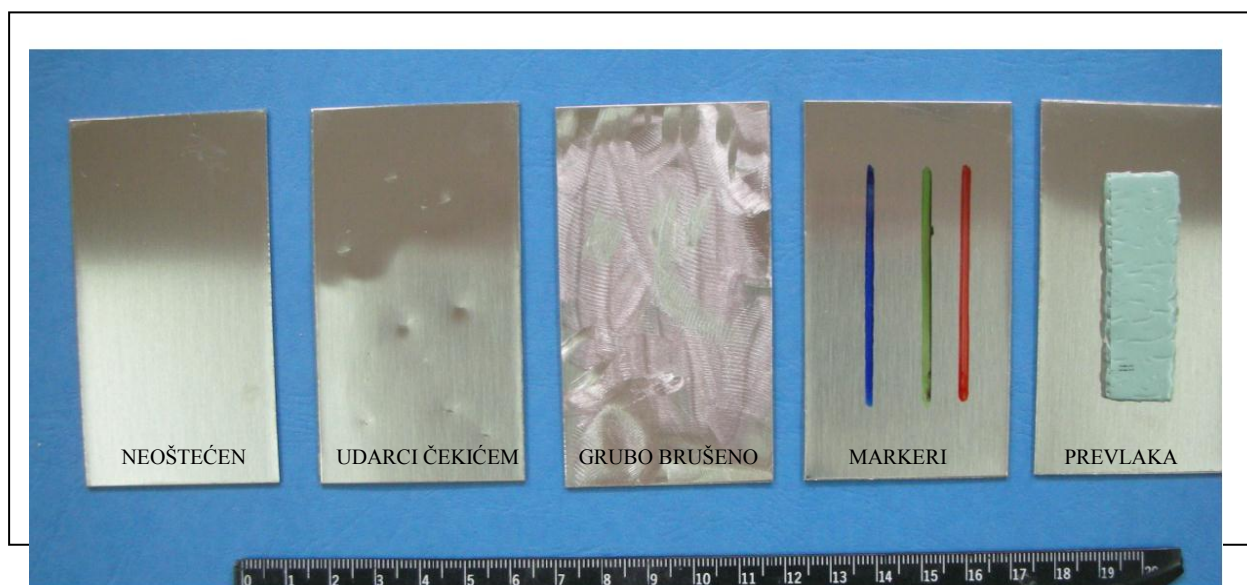
6. EKSPERIMENTALNI DIO RADA

Ispitujemo utjecaj stanja površine na pojavu lokalnog oblika korozije, točnije na pojavu rupičaste korozije.

Ispitivanje se vrši prema normi: ASTM G48. Materijal kojeg ispitujeemo je nehrđajući čelik AISI 304L. Razred 304L je klasični 18/8 nehrđajući čelik i općenito sadrži između 17.5 – 20% kroma i između 8 – 11% nikla. Taj razred čelika je nemagnetičan. Njihova prednost je to što se mogu lako plastično deformirati. Imaju odličnu korozijsku postojanost u mnogim atmosferskim okruženjima, no međutim, osjetljivi su na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. Izbjegava se njihova primjena u morskome okruženju, te u prehrambenoj industriji (amtec corrosion).

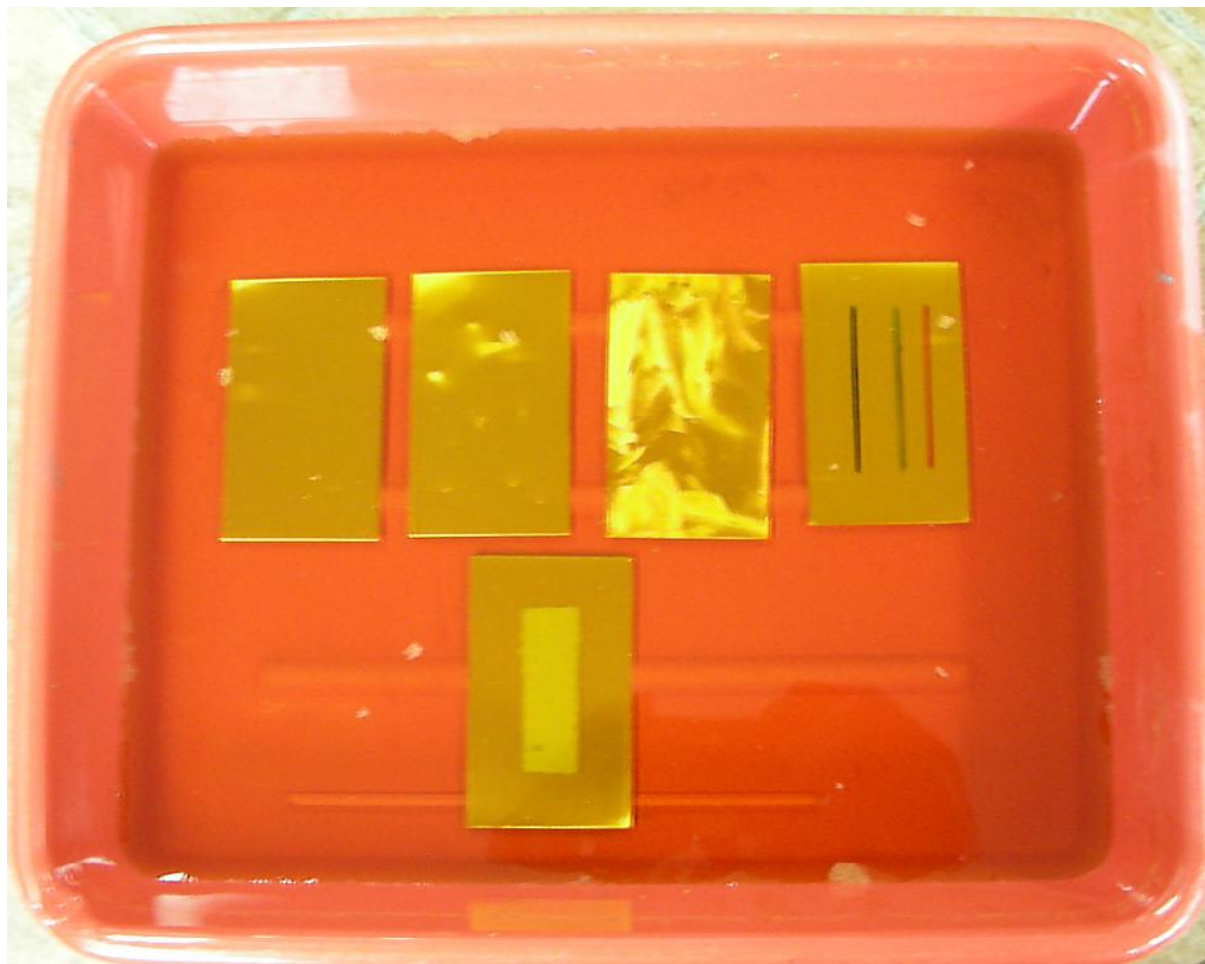
Ispitivanje se vrši pri sobnoj temperaturi od 20 °C

Uzimam 5 uzoraka koji predstavljaju različite površine. Jedan uzorak je neoštećen, bez ogrebotine, drugi je bio izložen udarcima čekića, čim se uništava površina, samim time se uništava pasivni sloj. Treći je brušen sa 3M ROLOC 777F KORN 36 brusom čime sam grubo obradio površinu. Na četvrtom uzorku su markerom izvučene 3 linije i one sprječavaju pristup kisiku, tako da je taj uzorak na tom djelu bez pasivnog sloja. Na peti uzorak nalijepljena je visoko elastična i visoko viskozna prevlaka naziva STOPAQ. Ta prevlaka predstavlja procjep jer otežava pristup kisiku. Svih pet uzoraka prikazani su na slici 28. i poredani su po redoslijedu navođenja.



Slika 28. Uzorci na kojima se vrši ispitivanje

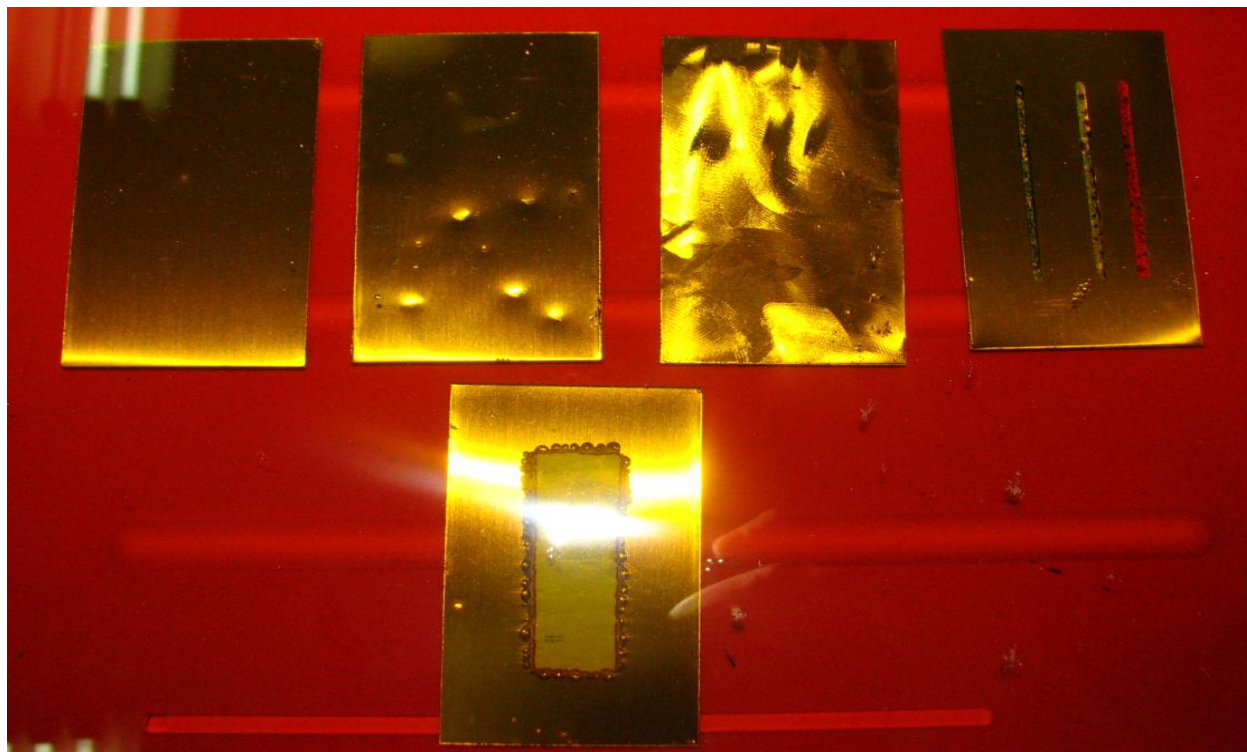
Tako pripremljeni uzorci stavljaju se u vodenu otopinu željezova (III) klorida heksahidrata. Otopina je 10% - tna. Uzorci u otopini prikazani su na slici 29.



Slika 29. Uzorci stavljeni u 10 % - tnu otopinu željezova (III) klorida heksahidrata

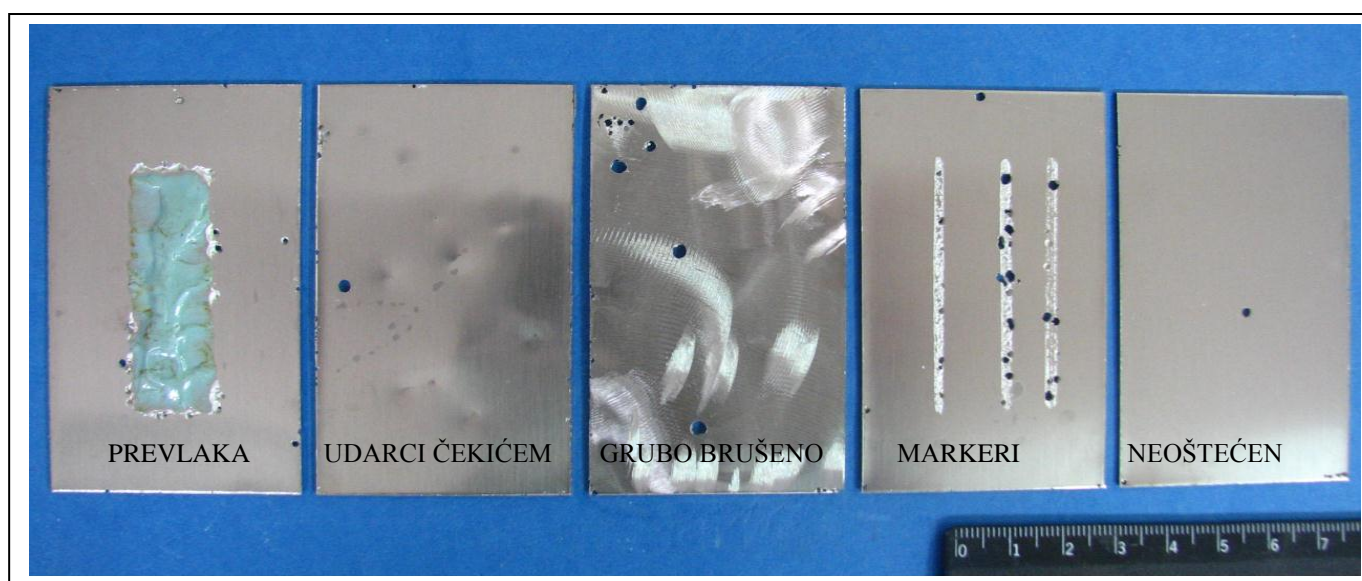
Na uzorcima gdje je bilo narušeno stanje površine, u odnosu na prvi uzorak koji je neoštećen, očekujem da će se pojaviti rupičasta korozija u većoj količini. Grubo obrađena površina, površina sa zajedima, procjepima, površina na kojoj su ostaci markera i drugih naljepaka bit će pod povećanim udarom rupičaste korozije.

Nakon 48 sati uzorci su izvađeni iz otopine željezova (III) klorida heksahidrata. Vidljivo je da je otopina promijenila boju iz svjetlije u tamniju, zbog korozivskih reakcija, kako je prikazano na slici 30.




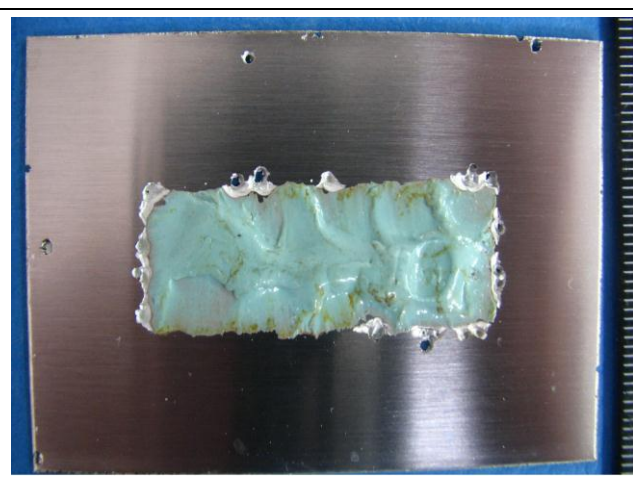
Slika 30. Ispitivani uzorci u potamnijeloj otopini nakon 48 sati.

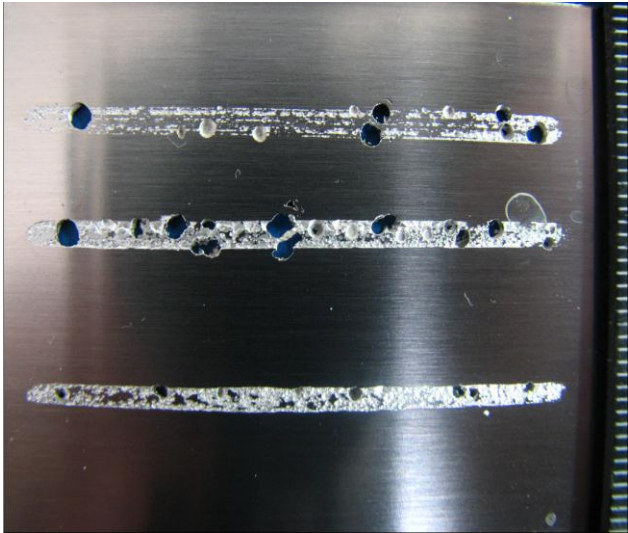
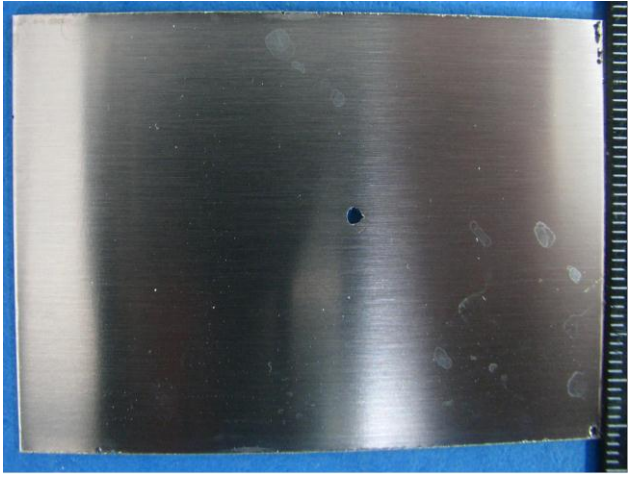
Ispitivani uzorci izvađeni su iz otopine. Svaki uzorak je temeljno ispran i očetkan pod mlazom vode, kako je prikazano na slici 31.



Slika 31. Ispitivani uzorci izvađeni iz otopine

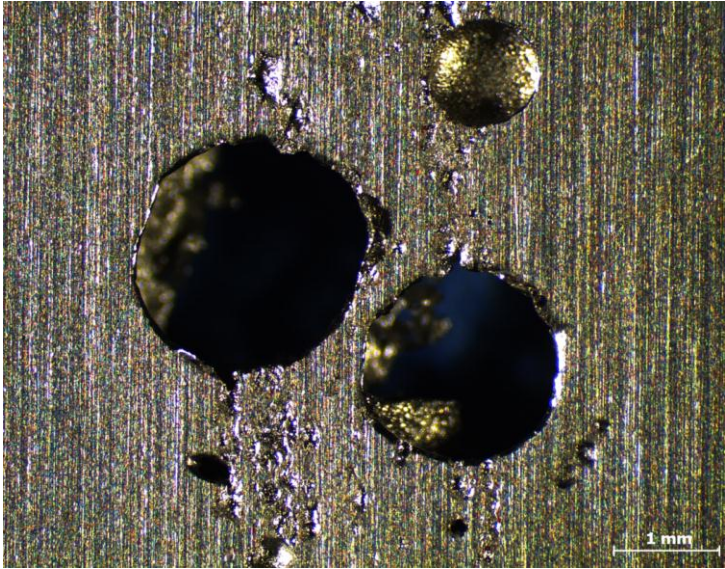
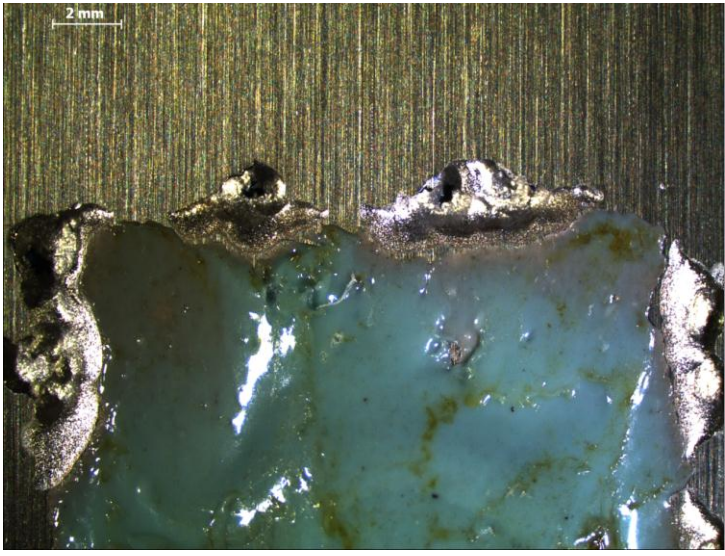
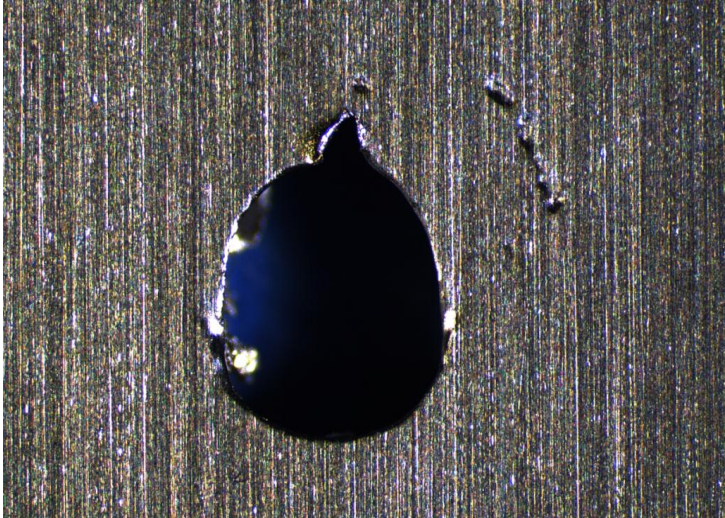
Na prvi pogled može se vidjeti da je rupičasta korozija djelovala agresivnije na onim uzorcima koji su imali oštećenu površinu ili je njihova površina bila prekrivena markerom ili elastičnom prevlakom. Tablica 1. ispod prikazuje svaki pojedinačni uzorak.

	<p>Ovaj uzorak bio je oštećen čekićem. Vidljive su rupice – dokaz korozije.</p>
	<p>Ovaj uzorak je grubo brušen sa 3M ROLOC 777F KORN36. Zbog hrapave površine pojačana je pojava rupičaste korozije.</p>
	<p>Na ovom uzorku nalijepljena je STOPAQ prevlaka. Ta prevlaka je predstavljala procjep. Zbog otežanog pristupa kisika i nemogućnosti obnavljanja pasivnog filma pojavila se korozija u procijepu.</p>

	<p>Na ovom uzorku su povučene tri linije s markerima različitih boja. Prva linija bila je crvene boje, druga zelene i treća plave boje. Markerima su onemogućavali pristup kisiku. Otežano obnavljanje pasivnog filma. Ispod zelene linije došlo je do najvećih korozivskih oštećenja (linija u sredini).</p>
	<p>Uzorak osnovnog materijala – najveća korozivska otpornost – postoji samo jedno rupičasto korozivsko oštećenje.</p>

Tablica 1. Pojedinačni prikaz uzoraka nakon korozivskog ispitivanja.

Dodatno su na pojedinim uzorcima provedena stereomikroskopska ispitivanja radi boljeg pregleda dijelova na kojima je nastala rupičasta korozija. Ispitivanja su provedena na stereomikroskopu LEICA MZ6. Prikaz na tablici 2.

 Stereomikroskopska snimka uzorka s crte markerama. Na površini uzorka, koja ima vertikalni strižni uzorak, vidljivi su tri tamna, kružna oštećenja. Jedno je veće i dublje, dok su druga manja. U donjem desnom uglu slike nalazi se crna linija koja označava 1 mm.	Uzorak na kojem se bile crte markera
 Stereomikroskopska snimka uzorka sa STOPAQ prevlakom. Uzorak je prekriven svetloplavom, lepljivom prevlakom koja je nepravilno raspoređena. U gornjem lijevom uglu slike nalazi se crna linija koja označava 2 mm.	Uzorak sa STOPAQ prevlakom
 Stereomikroskopska snimka uzorka osnovnog materijala. Na površini uzorka, koja ima vertikalni strižni uzorak, vidljivo je jedno veliko, tamno, tekućinsko oštećenje u obliku kapljice. U gornjem desnom uglu slike vidljivi su neki manji, tamni ostaci materijala.	Uzorak osnovnog materijala

Tablica 2. Stereomikroskopske snimke karakterističnih oštećenja.

7. ZAKLJUČAK

Od svog otkrića pa se do današnjih dana nehrđajući čelici imaju sve veću primjenu u industriji i svakodnevnom životu. U nekim granama industrije postali su nezamjenljivi dijelovi osobito u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Sve se više primjenjuju i u kućanstvu, građevinarstvu, arhitekturi, brodogradnji itd. Tako raširena primjena omogućena im je zbog dobre korozijske postojanosti u raznim agresivnim okruženjima. Tanki pasivni film, koji spontano nastaje na njihovoj površini, štiti Cr-Ni čelike od korozije. Pasivni film može se obnavljati, ali pritom mora biti prisutan kisik. Nehrđajući čelici sklone su nekim lokalnim oblicima korozije. Neki od najčešćih oblika su: rupičasta korozija, korozija u procjepu, napetosna korozija i dr.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje korozijske otpornosti na pojavu rupičaste korozije sukladno normi ASTM G48. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 48 sati na uzorcima od nehrđajućeg austenitnog čelika oznake AISI 304L. Ispitivanja su provedena s ciljem izučavanja utjecaja pojedinih površinskih nehomogenosti na sklonost iniciranju korozije. Provedenim ispitivanjima utvrđeno je da što je površina hrapavija, oštećenija ili je onemogućen pristup kisika za održavanje pasivnog filma, utjecaj korozije je veći. Stanje površine stoga predstavlja bitan čimbenik koji uvelike može pridonijeti otpornosti nehrđajućih čelika na koroziju.

9. LITERATURA

- [1] Juraga, I., Šimunović V.: Lokalna korozivska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika - primjeri iz prakse, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006., pp 16-28
- [2] Brkić, S.: Nehrđajući čelici, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [3] <http://innovativebuildings.net/2010/06/29/walt-disney-concert-hall-usa/>, dostupno na dan 17.01.2012.
- [4] <http://nsalloys.com/benefits-of-stainless-steel/an-inside-look-at-stainless-steel-tubes-and-pipes>, dostupno na dan 19.01.2012.
- [5] <http://www.yale.hr/rosfrei-inox.php>, dostupno na dan 28.01.2012.
- [6] <http://ehomeimprovement.us/home/modern-kitchen-floors>, dostupno na dan 17.01.2012.
- [7] Juraga, I., Šimunović, V.: Primjeri korozivskih oštećenja Cr-Ni čelika i načini njihova sprečavanja, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja Energetska i procesna postrojenja, Energetika marketing, Dubrovnik, 2002., CD
- [8] <http://www.offshore-technology.com/contractors/hvac/ephvac/ephvac2.html>, dostupno na dan 19.01. 2012.
- [9] Filetin, T., Kovačiček, F. Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, udžbenik sveučilišta u Zagrebu, FSB, 2002.
- [10] <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html>, dostupno na dan 23.01.2012.
- [11] <http://metallurgyfordummies.com/corrosion-stainless-steel/>, dostupno na dan 31.01.2012.
- [12] <http://www.boatus.com/magazine/2011/june/rust.asp>, dostupno na dan 31.01.2012.
- [13] Novosel, M., Krumes, D.: Specijalni čelici, Strojarski fakultet Slavonski Brod, 1998.
- [14] <http://siamkaewkumsai.blogspot.com/2010/11/8-ferritic-stainless-steel.html>, dostupno na dan 23.01.2012.
- [15] <http://www.bennink-tencate.com/industrieel-gietwerk/legeringen/roestvast-staal/martensitisch-roestvast-staal/>, dostupno na dan 31.01.2012.
- [16] http://www.ehow.com/info_7914800_properties-stainless-steel-416-grade.html, dostupno na dan 31.01.2012.
- [17] http://www.spacedaily.com/reports/The_Physics_Of_Utensils_999.html, dostupno na dan 31.01.2012.

- [18] http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph_record.php?id=771, dostupno na dan 23.01.2012.
- [19] <http://www.inoxch.hr/osx/hr/c28/Proizvodi/>, dostupno na dan 23.01.2012.
- [20] <http://www.corrosionlab.com/met.htm>, dostupno na dan 17.01.2012.
- [21] <http://mimoa.eu/projects/Sweden/Stockholm/Bridge%20Apat%E9>, dostupno na dan 17.01.2012.
- [22] Juraga, I., Šimunović, V.: Utjecaj obrade površine zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika na povećanje korozijske postojanosti, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja Ekonomski i kvalitativni aspekti visokoučinskih postupaka zavarivanja, Društvo za tehniku zavarivanja Slavonski Brod, Slavonski Brod, 2001.
- [23] Skripta: Zaštita materijala
- [24] <http://failure-analysis.info/2010/06/microbiologically-induced-corrosion-prevention-and-analysis/>, dostupno na dan 19.01.2012.
- [25] <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html>, dostupno na dan 28.01.2012.
- [26] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006., pp 1-15
- [27] <http://www.forensic.cc/non-fire/machinery-breakdown/mechanical-&-material/corrosion>, dostupno na dan 23.01.2012.
- [28] <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html>, dostupno na dan 28.01.2012.
- [29] <http://www.rcrd.manchester.ac.uk/materials/a-sem-image-stainless-steel-wire-intergranular-stress-corrosion/>, dostupno na dan 28.01.2012.
- [30] <http://welder.persianblog.ir/post/295>, dostupno na 28.01.2012.
- [31] <http://highseasyachtservice.com/2011/10/straight-line-marine-announces-abs-cladding-certification/>, dostupno na 31.01.2012.
- [32] <http://www.instructables.com/id/Build-a-Microwave-Transformer-Home-made-Welder/step10/Welding-Stainless-Steel/>, dostupno na dan 31.01.2012.
- [33] <http://welder.persianblog.ir/post/295>, dostupno na dan 28.01.2012.
- [34] http://www.cat.gov.in/technology/accel/indus/wsa/ctl/chem_fac_surpre.html, dostupno na dan 31.01.2012.