Osjetljivost čelika X70 na hladne pukotine pri mokrom podvodnom zavarivanju

Garašić, Ivica

Doctoral thesis / Disertacija

2008

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:235:446833

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

OSJETLJIVOST ČELIKA X70 NA HLADNE PUKOTINE PRI MOKROM PODVODNOM ZAVARIVANJU

DOKTORSKI RAD

IVICA GARAŠIĆ

ZAGREB, 2008.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

OSJETLJIVOST ČELIKA X70 NA HLADNE PUKOTINE PRI MOKROM PODVODNOM ZAVARIVANJU

DOKTORSKI RAD

Mentor
Prof.dr.sc. SLOBODAN KRALJ

Pristupnik
IVICA GARAŠIĆ, dipl.ing.

ZAGREB, 2008.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	621.791 : 669.14 621.64
Ključne riječi:	Podvodno mokro zavarivanje, cjevovodi, hladne pukotine, difundirani vodik
Znanstveno područje:	TEHNIČKE ZNANOSTI
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof.dr.sc. Slobodan Kralj
Broj stranica:	173
Broj slika:	112
Broj tablica:	23
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	134
Datum obrane:	30. travnja 2008.
Povjerenstvo:	Prof.dr.sc. Vinko Ivušić , predsjednik Prof.dr.sc. Slobodan Kralj, mentor Prof.dr.sc. Nikola Šakić Prof.dr.sc. Ivan Samardžić Prof.dr.sc. Zoran Kožuh
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

ZAHVALA

Iskreno zahvaljujem svom mentoru prof.dr.sc. Slobodanu Kralju na povjerenju i potpori tijekom izrade ovog rada.

Također, zahvaljujem svim kolegama, prijateljima i suradnicima koji su mi pomogli pri izradi ovog rada, posebno u eksperimentalnom dijelu.

Posebno se zahvaljujem svojoj Valentini.

SADRŽAJ

PREDGOVOR I
SAŽETAK III
SUMMARY IV
KLJUČNE RIJEČI V
KEY WORDS V
POPIS OZNAKA VI
POPIS SLIKA VIII
POPIS TABLICA XII

1. UVOD 1
1.1. Osnovna problematika podvodnog zavarivanja 1
1.2. Motiv i obrazloženje istraživanja 4
1.3. Hipoteza rada 6
1.4. Sustav i organizacija istraživanja 7

2. PREGLED I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA I SPOZNAJA 11
2.1. Fizikalne osnove podvodnog zavarivanja 11
2.2. Dodatni materijali za mokro podvodno REL zavarivanje 23
2.3. Razvoj i primjeri primjene mokrog podvodnog zavarivanja 26
2.4. Vodikove pukotine i mehanizmi nastanka 28
2.5. Metode ispitivanja sklonosti hladnim pukotinama i postojeći modeli 32
2.6. Pregled metoda određivanja vodika u zavarenim spojevima 37
2.7. Utjecaj katodne zaštite na cjelovitost konstrukcija 39
2.8. Razvoj i zavarljivost čelika za cijevi 45

3. EKSPERIMENTALNI RAD 53
3.1. Opis eksperimenta 53
3.1.1. Izvori struje za zvarivanje 54
3.1.2. Uređaj za automatsko zavarivanje 55
3.1.3. Organizacija radnog mjesta za zavarivanje uzoraka za određivanje difundiranog vodika 55
3.1.4. Određivanje difundiranog vodika 58
3.1.5. Organizacija radnog mjesta za zavarivanje uzoraka za Implant test 62
3.1.6. Sustav za simulaciju katodne zaštite 67
3.1.7. Izrada uzoraka za analizu makro i mikrostrukture 71
3.2. Dodatni materijali 72
3.2.1. Elektrode za REL zavarivanje 72
3.2.2. Praškom punjena žica za zavarivanje u plinskoj zaštiti 73
3.2.3. Zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom 74
3.3. Parametri zavarivanja 75
3.4. Osnovni materijal 76
3.5. Oblikovanje eksperimenta 79
3.5.1. Obrada i analiza podataka 84

4. REZULTATI ISPITIVANJA, ANALIZA I RASPRAVA 87
4.1. Rezultati određivanja difundiranog vodika H_D 87
4.1.1. Usporedba H_D za postupke zavarivanja 96
4.2. Rezultati određivanja kritičnog Implant naprezanja R_{IK} 97
4.2.1. Osvrt na interpretaciju rezultata H_D i R_{IK} 109
4.2.2. Usporedba R_{IK} za postupke zavarivanja 111
4.3. Analiza makrostruktura 112
4.3.1. Analiza geometrije zavara 118
4.4. Rezultati mjerenja tvrdoće HV10 123
4.5. Analiza mikrostrukture 128
4.5.1. Pukotine u ZUT-u i metalu zavara 134
4.5.2. Uključci troske u metalu zavara 136
4.6. Statistička analiza i određivanje matematičkog modela 140
4.6.1. Matematički modeli za REL postupak 140
4.6.2 Matematički modeli za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti 145
4.6.3. Matematički modeli za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom 150
4.6.4. Analiza dobivenih modela i usporedba s postojećim modelima 155
4.7. Osvrt na operativne karakteristike primijenjenih dodatnih materijala 160

5. ZAKLJUČAK 161

6. LITERATURA 167

KRATKI ŽIVOTOPIS
SHORT BIOGRAPHY

PREDGOVOR

Cjevovodi su najučinkovitije, najjeftinije i najsigurnije sredstvo transporta nafte i plina od nalazišta do potrošača i predstavljaju okosnicu opskrbe energijom pri čemu svakodnevno svjedočimo instalaciji novih podvodnih postrojenja i to ne samo na globalnoj razini, već i u Jadranskom moru.

Podatak da je npr. samo u SAD-u u funkciji više od 48000 km podvodnih cjevovoda govori o jednom kompleksnom podvodnom sustavu dio kojeg je već i više desetaka godina u radu te traži primjenu adekvatnih tehnologija za održavanje kako bi se osigurala cjelovitost sustava. Poznato je da havarija cjevovoda može dovesti do ljudskih žrtava i do teških posljedica za okoliš te je, da bi se spriječili takvi scenariji, nužno poznavati i definirati sve čimbenike koji utječu na integritet cjevovoda. Kada se govori o podvodnim strukturama, jedna od nezaobilazih tehnologija je mokro podvodno zavarivanje o kojem se još uvijek govori kao o tehnologiji drugog reda. Velika količina difundiranog vodika i brzo hlađenje činjenice su koje se ne mogu izbjeći, ali na koje se svakako može utjecati i to prvenstveno odabirom postupka zavarivanja, dodatnog materijala i adekvatnih parametara. Uz pojam mokro podvodno zavarivanje još uvijek se veže isključivo REL zavarivanje što je u većini slučajeva i istina. Međutim, sve više se eksperimentira s praškom punjenom žicom koja nudi niz prednosti. Nedostatak je svakako komplicirana i složena oprema, ali je velika prednost mogućnost automatizacije iz čega slijedi i primjena na većim dubinama. I dok se uz REL postupak mora voditi računa o roniocu-zavarivaču, podvodno zavarivanje praškom punjenom žicom moguće je provesti i bez čovjeka. Jasno je da to traži izradu kompleksnih automata za zavarivanje ali postoji puno manji rizik i nema vremenskih ograničenja za radove na većim dubinama.

Razvoj čelika za cjevovode podrazumijeva primjenu mikrolegiranih čelika visoke čvrstoće pri čemu su za postizanje dobrih mehaničkih svojstava primijenjeni kontrolirani uvjeti valjanja i hlađenja. Čelik gradacije X70 prema API 5L spada u skupinu čelika visoke čvrstoće i danas je standard u izgradnji kopnenih i podmorskih cjevovoda i smatra se dobro zavarljivim u normalnim uvjetima. U literaturi nema podataka koji bi analizirali zavarljivost ovog čelika pri uvjetima mokrog podvodnog zavarivanja posebno kada se govori o sklonosti hladnim pukotinama

Uz sve navedeno, kada se govori o procjeni zavarljivosti materijala pri mokrom podvodnom zavarivanju u obzir se uzimaju samo zavarivački parametri poput unosa topline, temperature predgrijavanja, kemijskog sastava materijala, debljine materijala itd. dok se ne analizira

utjecaj eksploatacijskih parametara u kojima se taj objekt nalazi. Tu se prvenstveno misli na katodnu zaštitu kao jedan od glavnih mehanizama korozijske zaštite na podvodnim konstrukcijama. Dobro je poznato da katodna zaštita može izazvati vodikove pukotine na podmorskim konstrukcijama. Taj fenomen je spomenut u dokumentu BS CP1021 iz 1973. dok se još 1982. bilježe pukotine na fiksnim platformama u Sjevernom moru. Istraživački programi definirali su optimalne parametre katodne zaštite i ukazali da je posebno velika opasnost kod visokočvrstih čelika i mikrostruktura s povišenom tvrdoćom.

Ako se pretpostavi realna situacija koja traži primjenu mokrog podvodnog zavarivanja na katodno štićenom cjevovodu izgrađenom od čelika X70 postavlja se niz pitanja. Prvo, kojom kombinacijom postupka, dodatnog materijala i parametara je moguće dobiti zavar prihvatljive kvalitete i mehaničkih karakteristika? Drugo, kako će uvjeti zavarivanja utjecati na mikrostrukturu čelika i količinu difundiranog vodika? Treće, kakav će biti utjecaj katodne zaštite na mogućnost nastanka hladnih pukotina i kakva će biti interakcija s podvodnim zavarivanjem? I četvrto, da li je moguće načiniti matematički model koji će definirati opasnost nastanka hladnih pukotina pri pretpostavljenim uvjetima zvarivanja i eksploatacije?

Ovaj rad istražuje navedenu problematiku sa svrhom da se dobiveni rezultati mogu primijeniti pri upravljanju integritetom podvodnih cjevovoda od čelika visoke čvrstoće.

SAŽETAK RADA

U ovom radu obrađena je problematika podvodnog mokrog zavarivanja čelika za cjevovode API 5L X70 s aspekta osjetljivosti na nastanak hladnih pukotina.

U uvodnom dijelu obrazložena je motivacija istraživanja te je dan presjek dosadašnjih spoznaja i provedenih istraživanja na području mokrog podvodnog zavarivanja, dodatnih materijala, mehanizama nastanka hladnih pukotina, utjecaja katodne zaštite i razvoja čelika za cjevovode. Definirane su hipoteze te je osmišljen plan eksperimenta za dobivanje relevantnih informacija nakon čije statističke obrade će biti moguće donijeti određene zaključke te odbaciti ili prihvatiti hipoteze.

Eksperimentalni rad proveden je u Laboratoriju za zavarivanje, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Iz osnovnog materijala API 5L X70 izrađene su epruvete za određivanje difundiranog vodika i Implant test. Primijenjena su tri postupka zavarivanja-REL, zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti i zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom , svaki na tri razine unosa topline. Epruvete su prije zavarivanja držane u katodnoj zaštiti na tri razine potencijala. Nakon zavarivanja izmjereni su difundirani vodik, određeno je kritično Implant naprezanje te su izmjerene tvrdoće HV10.

Analiza rezultata je pokazala da postupak zavarivanja, ovisno o unosu topline, kao i potencijal katodne zaštite imaju utjecaja na difundirani vodik i na kritično Implant naprezanje. Također je pokazano da se unosom topline može utjecati na mikrostrukturu u ZUT-u što se direktno očitava na vrijednostima tvrdoća i smanjenju rizika od pojave hladnih pukotina. Mikrostrukturna analiza ukazala je da su kod većine uzoraka u grubozrnatom ZUT-u detektirane hladne pukotine te da postoji značajan utjecaj nehomogenosti na pojavu hladnih pukotina. Statističkom analizom potvrđeno je da su unos topline i potencijal katodne zaštite značajni faktori koji utječu na difundirani vodik i kritično Implant naprezanje. Metodom odzivnih površina dobiveni su matematički modeli koji su provjereni i uspoređeni sa postojećim podacima i modelima te je ustanovljena dobra korelacija.

Na osnovi provedenog ekperimentalnog rada i analize podataka dobivenih mjerenjem difundiranog vodika i kritičnog Implant naprezanja zaključeno je da je moguće podvodno mokro zavarivanje na čeliku X70 uz postizanje zavara određene kvalitete i bez pojave hladnih pukotina. Međutim, pri tome za svaki postupak zavarivanja postoji određeno područje parametara čija primjena daje optimalne rezultate. Uz to, pokazano je da potencijal katodne zaštite ima utjecaja na cjelovitost podvodnih cjevovoda s gledišta pojave hladnih pukotina.

SUMMARY

This doctoral thesis deals with susceptibility of API 5L X70 steels on cold cracking during underwater wet welding.

In introduction, the motivation of this research is given as well as brief overview of present research and gained knowledge on the field of underwater welding, filler materials, hydrogen induced cracking mechanism, influence of cathodic protection and development of pipeline steels. Scientific hypothesis is defined together with design of experiment for gaining data necessary for confirmation or rejection of proposed hypothesis.

Experimental work is conducted in Laboratory for welding at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. API 5L X70 pipe was used for production of samples needed for determination of diffused hydrogen and critical Implant stress. Three welding processes are used- MMAW, FCAW with additional gas protection and FCAW with selfshielded wire, each on three different heat input levels. Samples were held in cathodic protection before welding on three different potential levels. After welding, diffusible hydrogen and critical Implant stress were determined and HV10 hardness was measured.

Analysis of results showed that heat input and cathodic protection level influenced the amount of diffusible hydrogen and intensity of .critical Implant stress. Moreover, it was showed that heat input could decrease occurrence of cold cracking by means of decreasing maximal hardness in HAZ. Beside that, inhomogenities also increase possibility of cold cracking. Statistical analysis showed that heat input and cathodic protection level presents significant factors which have influence on diffusible hydrogen and critical Implant stress. Response surface method was applied to deliver mathematical models that were checked on existing research data and it was proofed that significant correlation exists in prediction of diffusible hydrogen and critical Implant stress.

On the basis of conducted experimental work and achieved data analysis from measurement of diffusible hydrogen and critical Implant stress it was concluded that it is possible to achieve acceptable underwater wet weld quality on pipeline steel API 5L X70 without appearance of cold cracking. However, it is necessary to use the optimal welding parameter range for each welding process. Regarding cathodic protection it was showed that its intensity could affect underwater pipeline integrity by means of cold cracking appearance.

KLJUČNE RIJEČI: podvodno mokro zavarivanje, cjevovodi, hladne pukotine, difundirani vodik

KEYWORDS: underwater wet welding, pipelines, cold cracking, diffusible hydrogen

POPIS OZNAKA

Latinske oznake

Oznaka	Opis	Jedinica
H_D	količina difundiranog vodika izražena preko količine nataljenog materijala	ml H_2/100g zavara
H_F	količina difundiranog vodika izražena preko protaljene površine zavara	ppm
H_{FR}	količina difundiranog vodika određena francuskom metodom	ppm
H_{JIS}	količina difundiranog vodika određena japanskom metodom	ml H_2/100g zavara
A_D	površina nataljenog materijala zavara	mm^2
A_F	površina protaljenog materijala zavara	mm^2
C_0	koncentracija vodika u metalu	ppm
D^H	koeficijent difuzije vodika	m^2/s
R_{IK}	kritično Implant naprezanje	N/mm^2
R_e	granica razvlačenja	N/mm^2
R_m	vlačna čvrstoća	N/mm^2
K_v	udarna radnja loma	J
A	istezljivost	%
Z	kontrakcija	%
CE	ekvivalent ugljika prema IIW	%
Pcm	ekvivalent ugljika prema Itto-Bessyou	%
V_{ntp}	volumen vodika preračunat na 0°C i 1.013 bar	ml
V	očitan volumen vodika na mjernoj cjevčici	ml
B	tlak okoline	bar
T_k	temperatura okoline	K
T_c	kritična temperatura	°C
T	temperatura	°C
E	unos topline	kJ/mm
I	jakost struje zavarivanja	A
U	napon zavarivanja	V
v_z	brzina zavarivanja	cm/min
U_{kat}	potencijal katodne zaštite	V
$t_{8/5}$	vrijeme hlađenja od 800 do 500°C	s
Δt_{333}	parametar difuzije vodika	$s^{1/2}$
R^2	vrijednost koeficijenta determinacije	
b	širina zavara	mm
p	penetracija	mm
h	nadvišenje zavara	mm
m	masa navara	g
T_E	završna temperatura valjanja	°C
M_s	temperatura početka stvaranja martenzita	°C
H_{max}	visina odvajanja mjehurića	mm
R_o	promjer inicijalne praznine	mm
$R_{C,max}$	maksimalni promjer zaštitnog mjehura na površini ploče	mm

Grčki simboli

Oznaka	Opis	Jedinica
σ_{ad}	dodatno naprezanje uzrokovano vodikom	N/mm^2
σ_{HIC}	granična vrijednost naprezanja za hladne pukotine	N/mm^2
ε	greška	
μ	stupanj iskorištenja postupka zavarivanja	
σ^0_T	radna i zaostala naprezanja pri teoriji dekohezije	N/mm^2
σ^0_C	kohezivne sile	N/mm^2
σ^H_T	rezultanta naprezanja	N/mm^2
σ^H_C	redukcija kohezivnih sila zbog apsorbiranog ili zarobljenog vodika	N/mm^2

Popis kratica

REL	Ručno elektrolučno zavarivanje
FCAW	Zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti
INNER	Zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom
ASTM	American Society for Testing and Materials
JIS	Japanese Industrial Standards
API	American Petroleum Institute
HIC	Hydrogen induced cracking
SCC	Stress corrosion cracking
MZ	Metal zavara
ZUT	Zona utjecaja topline

POPIS SLIKA

	Opis slike	Strana
Slika 1.1	Planirani tijek istraživanja	9
Slika 2.1	Rast i odvajanje plinskog mjehura pri mokrom podvodnom zavarivanju [1]	13
Slika 2.2	Usporedba brzina hlađenja pri zavarivanju u normalnim uvjetima (gornji dio dijagrama) i mokrom podvodnom zavarivanju (donji dio dijagrama) [3]	15
Slika 2.3	Dijagram ovisnosti $t_{8/5}$ o unosu topline za zavarivanje u normalnim uvjetima i pri mokrom podvodnom zavarivanju obloženom elektrodom; osnovni materijal St 37-2, debljina 20mm; mokro podvodno zavarivanje ○- rutilno-celulozna obloga, ● rutilna obloga; x-zavarivanje u normalnim uvjetima, rutilna obloga [5]	16
Slika 2.4	Rastvorljivost vodika u željezu ovisno o tlaku i temperaturi [10]	17
Slika 2.5	Utjecaj unosa topline na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika St 37-2 (I=180 do 250A, U= 28 do 48 V, v_z=11 do 21 cm/min, ●-E4332, ○-E5122) [10]	18
Slika 2.6	Utjecaj struje zavarivanja na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju praškom punjenom žicom bez plinske zaštite [19]	18
Slika 2.7	Shematski prikaz mehanizama apsorpcije vodika ovisno o polaritetu elektrode (a-jezgra elektrode, b-obloga elektrode, c-rastaljeni metal, d-rastaljena troska, e-stup električnog luka, f-osnovni materijal s rastaljenim metalom) [11]	19
Slika 2.8	Utjecaj udjela $CaCO_3$ i CaF_2 u oblozi elektrode na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju [10]	24
Slika 2.9	Podvodno mokro REL zavarivanje ojačanja na cjevovodu promjera 355mm [20]	26
Slika 2.10	Sustav za pozicioniranje cijevnog priključka s glavom za zavarivanje koja je opremljena kamerom, pištoljem za zavarivanje i indukcijskim zavojnicama za predgrijavanje [22]	28
Slika 2.11	Stepeničasto širenje pukotine u vlačno napregnutom uzorku praćena promjenom električnog otpora [31]	30
Slika 2.12	Ovisnost kritičnog Implant naprezanja o CE i $t_{8/5}$ za jedan mikrolegirani čelik[31]]	34
Slika 2.13	Ovisnost kritičnog Implant naprezanja o koncentraciji i difuziji vodika za jedan mikrolegirani čelik (gornja slika) i jedan poboljšani čelik (donja slika) [31]	35
Slika 2.14	Kriterij pojave vodikovih pukotina za čelik 20MnNiMo sa mikrostrukturom 90% martenzit i 10% bainit u grubozrnatom ZUT-u [51]	36
Slika 2.15	Shematski prikaz utjecaja vodika na postojeće nepravilnosti (šupljine) [34]	40
Slika 2.16	Utjecaj okolišnog okruženja na koncentraciju vodika kod čelika visoke čvrstoće S890 [63]	43
Slika 2.17	Ovisnost koeficijenta difuzije vodika o lokaciji u zavarenom spoju [63]	44
Slika 2.18	Glavni mehanizmi unaprijeđivanja čelika za cjevi [90]	46
Slika 2.19	Kronološki razvoj čelika za cijevi [90]	47
Slika 2.20	Mehanizmi očvršćavanja za čelike X60, X70 i X80 [90]	47

Slika 2.21	Tipične mikrostrukture čelika X60, X70 i X80-usporedba veličine zrna [90]	48
Slika 2.22	Utjecaj temperature završnog valjanja na količinu i strukturu karbonitrida (crne točkice) [90]	49
Slika 2.23	TTT dijagram čelika X70 [97]	50
Slika 2.24	Metode legiranja za povećanje čvrstoće metala zavara [103]	51
Slika 3.1	Sustav za automatsko zavarivanje Bugo Systems BUGO-5300 postavljen na laboratorijski bazen	55
Slika 3.2	Oblik i dimenzije epruvete za navarivanje za određivanje difundiranog vodika	56
Slika 3.3	Prikaz kompletne opreme i postava za podvodno mokro navarivanje uzoraka za određivanje difundiranog vodika	56
Slika 3.4	Uzorak za određivanje difundiranog vodika u bakrenoj čeljusti	57
Slika 3.5	Priprema za navarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom-pozicioniranje pištolja	57
Slika 3.6	Automatsko podvodno zavarivanje praškom punjenom žicom uzoraka za određivanje difundiranog vodika	58
Slika 3.7	Uređaj za mjerenje difundiranog vodika glicerinskom metodom	60
Slika 3.8	Izjednačavanje nivoa pri očitavanju razine vodika	60
Slika 3.9	Mjehurići vodika u cjevčici	60
Slika 3.10	Izlučivanje mjehurića vodika iz uzorka	60
Slika 3.11	Navareni uzorak za određivanje difundiranog vodika -REL	61
Slika 3.12	Navareni uzorak u uređaju za određivanje difundiranog vodika	61
Slika 3.13	Priprema za zavarivanje i pozicioniranje uzorka za Implant test	62
Slika 3.14	Pozicioniranje za zavarivanje uzorka za Implant test	63
Slika 3.15	Postav opreme za podvodno mokro zavarivanje uzoraka za Implant test	64
Slika 3.16	Etalon za određivanje slobodnog kraja žice pri zavarivanju Implant uzoraka praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	65
Slika 3.17	Izgled zavarenog uzorka za Implant test –zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	65
Slika 3.18	Uređaj za Implant test 1-okvir uređaja, 2-upravljačka konzola, 3-ispitni uzorak, 4-hidraulička dizalica, 5-utezi za opterećenje, 6-radna poluga	66
Slika 3.19	Prikaz zavarene ploče s Implant epruvetom pod opterećenjem	67
Slika 3.20	Sustav za simulaciju katodne zaštite 1-posuda s umjetnom morskom vodom, 2-digitalni ampermetar, 3-potenciostat/galvanostat, 4-osciloskop	68
Slika 3.21	Sustav za simulaciju katodne zaštite: 5-radni komad, 6- referentna elektroda Ag/Ag Cl, 7-čelična protuelektroda	68
Slika 3.22	Nastajanje vodika na površini Implant uzorka u katodnoj zaštiti $U_{kat} = -1{,}25$V prema Ag/Ag Cl	69
Slika 3.23	Izgled epruvete za Implant test nakon 24 sata u umjetnoj morskoj vodi iznad – katodna zaštita , vidljiva je nastala prevlaka, ispod – bez katodne zaštite, vidljivi su korozijski produkti	69
Slika 3.24	Zaliveni uzorak za analizu mikrostrukture	71
Slika 3.25	Razine ulaznih varijabli za faktorski plan pokusa 3^2 [119]	81
Slika 4.1	Prikaz H_D za REL postupak	92
Slika 4.2	Prikaz H_D za FCAW postupak	93
Slika 4.3	Prikaz H_D za INNER postupak	94
Slika 4.4	Usporedba H_D za postupke zavarivanja	96

Slika 4.5	Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 12 kJ/cm	102
Slika 4.6	Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 15 kJ/cm	102
Slika 4.7	Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 18 kJ/cm	102
Slika 4.8	Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 12 kJ/cm	103
Slika 4.9	Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 15 kJ/cm	103
Slika 4.10	Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 18 kJ/cm	103
Slika 4.11	Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 12 kJ/cm	104
Slika 4.12	Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 15 kJ/cm	104
Slika 4.13	Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 18 kJ/cm	104
Slika 4.14	Prikaz rezultata R_{IK} za REL	105
Slika 4.15	Prikaz rezultata R_{IK} za FCAW	106
Slika 4.16	Prikaz rezultata R_{IK} za INNER	106
Slika 4.17	Utjecaj parcijalnog tlaka CO_2 na sadržaj ugljika i kisika [106]	108
Slika 4.18	Grafički prikaz ovisnosti kritičnog Implant naprezanja o količini difundiranog vodika	110
Slika 4.19	Usporedba kritičnog Implant naprezanja za postupke zavarivanja	111
Slika 4.20	Mjerene geometrijske značajke makroizbrusaka	112
Slika 4.21	Širine zavara *b* prema stanju pokusa	119
Slika 4.22	Nadvišenje zavara *h* prema stanju pokusa	119
Slika 4.23	Penetracija *p* prema stanju pokusa	120
Slika 4.24	Širina ZUT-a *s* prema stanju pokusa	121
Slika 4.25	Površina provara A_F prema stanju pokusa	122
Slika 4.26	Površina navara A_D prema stanju pokusa	122
Slika 4.27	Raspored mjernih mjesta za određivanje tvrdoće HV10	123
Slika 4.28	Profil tvrdoće za REL postupak zavarivanja	125
Slika 4.29	Profil tvrdoće za FCAW postupak zavarivanja	125
Slika 4.30	Profil tvrdoće za INNER postupak zavarivanja	126
Slika 4.31	Usporedba profila tvrdoće –unos topline 12kJ/cm	127
Slika 4.32	Usporedba profila tvrdoće -unos topline 15 kJ/cm	127
Slika 4.33	Usporedba profila tvrdoće – unos topline 18 kJ/cm	127
Slika 4.34	Mikrostruktura osnovnog materijala API 5L X70 - povećanje 200x	129
Slika 4.35	Prijelaz sitnozrnatog u grubozrnati ZUT - uzorak IB21, povećanje 200x	129
Slika 4.36	Grubozrnati ZUT –uzorak IB21, povećanje 200x	130
Slika 4.37	Linija staljivanja –uzorak IB21, povećanje 200x	130
Slika 4.38	Paralelni niz pukotina u grubozrnatom ZUT-u-uzorak IB11, povećanje 1000x	134
Slika 4.39	Pukotina u grubozrnatom ZUT-u – uzorak F136, povećanje 1000x	135
Slika 4.40	Pukotina u grubozrnatom ZUT-u – uzorak RB34 , povećanje 500x	135
Slika 4.41	Pukotina u metalu zavara- uzorak F125, povećanje 200x	136
Slika 4.42	Duguljasti silikatni uključak kao inicijacija pukotine –uzorak F125, povećanje 500x, polirano stanje	137
Slika 4.43	Sferoidalni MnS i silikatni uključak u MZ uzorak F125 povećanje 200x, polirano stanje	137
Slika 4.44	Niz uključaka u metalu zavara- uzorak F135, povećanje 50x, polirano stanje	138
Slika 4.45	Propagacije pukotine iz uključka – uzorak F212, povećanje 200x, polirano stanje	138
Slika 4.46	Inicijacija pukotine iz narezanog navoja na Implant epruveti-uzorak R215, povećanje 50x	139

Slika 4.47	Karbidi po granicama zrna kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti-uzorak F136, povećanje 1000x	139
Slika 4.48	Odzivna površina H_D za REL postupak zavarivanja	141
Slika 4.49	Izokvante H_D za REL postupak zavarivanja	142
Slika 4.50	Odzivna površina R_{IK} za REL postupak zavarivanja	143
Slika 4.51	Izokvante R_{IK} za REL postupak zavarivanja	144
Slika 4.52	Odzivna površina H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	146
Slika 4.53	Izokvante H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	147
Slika 4.54	Odzivna površina R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	148
Slika 4.55	Izokvante R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	149
Slika 4.56	Odzivna površina H_D za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom	151
Slika 4.57	Izokvante H_D za zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom	152
Slika 4.58	Odzivna površina R_{IK} za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom	153
Slika 4.59	Izokvante R_{IK} za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom	154
Slika 4.60	Provjera dobivenih modela za određivanje H_D pri REL zavarivanju	155
Slika 4.61	Provjera dobivenih modela za određivanje H_D pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom	156
Slika 4.62	Provjera dobivenih modela za određivanje R_{IK}	158

POPIS TABLICA

	Opis tablice	Strana
Tablica 3.1	Izvori struje za podvodno zavarivanje i karakteristike	54
Tablica 3.2	Kemijski sastav metala zavara elektrode Lastek 1008 (suho zavarivanje) [133]	72
Tablica 3.3	Mehanička svojstva metala zavara elektrode Lastek 1008 [133]	72
Tablica 3.4	Kemijski sastav metala zavara praškom punjene žice Lincoln Outershield 550-H (suho zavarivanje u zaštiti mješavine HRN EN 439: M21) [134]	73
Tablica 3.5	Mehanička svojstva metala zavara praškom punjene žice Lincoln Outershield 550-H [134]	73
Tablica 3.6	Kemijski sastav metala zavara praškom punjene žice Lincoln Innershield NR-232 (suho zavarivanje) [134]	74
Tablica 3.7	Mehanička svojstva metala zavara praškom punjene žice Lincoln Innershield NR-232 [134]	74
Tablica 3.8	Parametri REL zavarivanja	75
Tablica 3.9	Parametri zavarivanja za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti	75
Tablica 3.10	Parametri zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom	75
Tablica 3.11	Kemijski sastav čelika API 5L X70	76
Tablica 3.12	Zahtjevi za mehanička svojstva za čelik X70 prema normi API 5L	77
Tablica 3.13	Prikaz razina hijerarhijskog plana pokusa	80
Tablica 3.14	Označavanje uzoraka u eksperimentu prema navedenoj notaciji	83
Tablica 4.1	Prikaz rezultata određivanja difundiranog vodika	88
Tablica 4.2	Prikaz rezultata H_D prema stanjima eksperimenta	91
Tablica 4.3	Prikaz rezultata određivanja kritičnog Implant naprezanja	98
Tablica 4.4	Prikaz rezultata određivanja R_{IK} prema stanjima eksperimenta	101
Tablica 4.5	Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci	113
Tablica 4.6	Maksimalne vrijednosti tvrdoće HV10	124
Tablica 4.7	Prikaz mikrostrukture u uzorku RB34	131
Tablica 4.8	Prikaz mikrostrukture u uzorku IB33	132
Tablica 4.9	Prikaz mikrostrukture u uzorku F136	133

1. UVOD

1.1. Osnovna problematika podvodnog zavarivanja

Podvodno zavarivanje je tehnologija spajanja koja je danas nezamjenjiva pri izgradnji i održavanju podvodnih struktura te popravcima plovila. Prvi izvještaji koji spominju primjenu podvodnog «oxy-arc» rezanja potječu iz 1918. godine gdje se opisuju popravci na parnom brodu St. Paul. Tijekom II svjetskog rata zabilježeno je više slučajeva podvodnog zavarivanja i rezanja pri čemu se izdvaja raščišćavanje potonulog brodovlja u luci Pearl Harbour. Šezdesetih godina prošlog stoljeća započinje intenzivna primjena podvodnog zavarivanja na odobalnim (off-shore) objektima dok se sredinom sedamdesetih bilježi primjena na održavanju nuklearnih elektrana u SAD-u. Pravu ekspanziju razvoj podvodnog zavarivanja doživljava zadnjih dvadesetak godina jer se sve više proizvodnih platformi kao i transportnih cjevovoda nalazi pod vodom.

Koncept provedbe podvodnog zavarivanja (eng. underwater welding, njem. unterwasserschweissen) baziran je na činjenici da se zavarivanje izvodi ispod vodene linije na određenoj dubini i to u suhom ili mokrom okruženju. Suho podvodno zavarivanje podrazumijeva da se proces provodi u atmosferi zraka ili inertnog plina pri čemu tlak može biti povišen ili jednak atmosferskom, unutar posebne komore tzv. habitata. Postoji nekoliko tipova suhog podvodnog zavarivanja koji se razlikuju po načinu osiguravanja suhe atmosfere oko radnog mjesta. U konačnici, sve se svodi na činjenicu da oko mjesta zavarivanja, što uključuje radni komad, električni luk, talinu i dodatni materijal postoji suha atmosfera. Jasno je da ovakav pristup zahtijeva posebne komore ili nastambe koje se pozicioniraju oko mjesta zavarivanja, sustave za ispumpavanje vode i upuhivanje plina, dizalice i manipulatore za njihovo pozicioniranje i sl. S druge strane, suho podvodno zavarivanje osigurava znatno bolje radne uvjete, mogućnost primjene gotovo svih elektrolučnih postupaka zavarivanja i rezanja, bolju kvalitetu zavarenog spoja te više fleksibilnosti i pouzdanosti pri provedbi nerazornih ispitivanja.

Mokro podvodno zavarivanje pak podrazumijeva da se proces zavarivanje provodi direktno u vodi bez ikakve izolacijske barijere koja bi spriječavala kontakt okolne vode s mjestom rada, talinom, električnim lukom, dodatnim materijalom i samim zavarivačem. Jasno je da u

ovakvim uvjetima postoji niz utjecajnih parametara koji znatno otežavaju samo zavarivanje ali i utječu na kvalitetu zavarenih spojeva. Pri mokrom podvodnom zavarivanju nije moguće primijeniti sve postupke elektrolučnog zavarivanja jer visok hidrostatski tlak i strujanja vode predstavljaju fizikalna ograničenja koja spriječavaju npr. primjenu klasičnog elektrolučnog zavarivanja taljivom elektrodom u plinskoj zaštititi. Osim elektrolučnih postupaka, znatno se primjenjuju i postupci zavarivanja trenjem. Osnovna prednost mokrog podvodnog zavarivanja je fleksibilnost pri primjeni kao i ekonomičnost samog procesa. Vrsta osnovnog materijala je također predodređena ovisno da li se radi o suhom ili mokrom okruženju. Naprimjer, pri suhom podvodnom zavarivanju moguće je upotrijebiti gotovo sve vrste materijala tj. niskolegirani čelik, visokolegirani čelik, aluminij i legure itd. Kod mokrog podvodnog zavarivanja, odabir materijala je za sada sveden na čelike s niskim ekvivalentom ugljika i austenitne nehrđajuće čelike. Iako se konstantno radi na unaprijeđenju postupaka zavarivanja i dodatnih materijala, kod nekih je materijala vrlo teško načiniti značajniji napredak u ekonomičnosti zavarivanja i kvaliteti zavarenog spoja.

Razvoj podvodnih robota, manipulatora i daljinski upravljanih ronilica omogućuje eliminaciju ljudskog faktora pri podvodnom zavarivanju. Uz adekvatne prihvatne alate i izvore struje, moguće je realizirati automatski sustav za podvodno zavarivanje koji nije osjetljiv na povećanje dubine i primjenom kojeg se smanjuju rizici.

Sve intenzivnija eksploatacija podmorskih nalazišta zahtjeva instalaciju velikog broja sofisticiranih platformi i podvodnih cjevovoda, pred koje se predstavljaju visoki kriteriji u smislu produktivnosti i sigurnosti rada. To je posebno osjetljivo područje ako se radi o područjima na kojima se istovremeno sprovodi nekoliko gospodarskih grana, npr. turizma, ribarstva, pomorskog transporta i sl. Jasno je da havarije uzrokuju cijeli niz direktnih djelovanja na ekološki sustav, ali ovisno o veličini i kapacitetu postrojenja, imaju i indirektne posljedice na opskrbu pojedinačne regije naftom i plinom. U takvim slučajevima nužno je imati sustav i tehnologije kojima se može brzo i efikasno djelovati u cilju spriječavanja havarija ili kod kontrole štete ako je do havarije došlo.

Ako se pogleda regionalna infrastruktura odobalnih postrojenja i podvodnih cjevovoda, u posljednih desetak godina bilježi se instalacija i povezivanje trinaest platformi za proizvodnju plina te njihovo uključivanje u plinoopskrbni sustav Republike Hrvatske. Globalnih primjera ima i mnogo više, pri čemu su i dubine postavljanja podvodnih cjevovoda i dvadeset puta

veće dubine od Jadranskog akvatorija. Jedan od aktualnih primjera je izgradnja podvodnog plinovoda Langeled od plinskog polja Ormen Lange u Norveškoj do Easingtona u Velikoj Britaniji ukupne duljine 1200 km. Za taj projekt upotrebljeno je preko milijun tona cijevi gradacije X65 prema API 5L promjera 780mm i debljine stijenke 45,5mm.

Činjenica da se svakodnevno primjenjuju sve sofisticiraniji i kvalitetniji materijali, predstavlja dodatne parametre koje je potrebno uzeti u obzir prije planiranja podvodnog zavarivanja. Novije generacije materijala već kod zavarivanja na suhom traže izuzetnu tehnološku disciplinu i točno defnirane parametre zavarivanja, jer odstupanja od optimalne veličine unosa topline u pozitivnom ili negativnom smjeru uzrokuju degradaciju mehaničkih svojstava materijala. To predstavlja , u nekim slučajevima, i nezaobilazan problem kada se govori o mokrom podvodnom zavarivanju. Osim toga, u normalnim uvjetima na suhom ili čak i pri suhom podvodnom zavarivanju moguće je provesti predgrijavanje i kontrolirano hlađenje kako bi se dobila poželjna svojstva zavarenog spoja. Međutim, kod mokrog podvodnog zavarivanja takve operacije su ili neizvedive ili zahtjevaju znatna financijska ulaganja nakon čega se može postaviti pitanje ekonomičnosti. Nepoznavanje glavnih utjecajnih faktora i vrste osnovnog materijala pri mokrom podvodnom zavarivanju može dovesti do havarije podvodne konstrukcije.

Zato se kao dva najznačajnija problema u domeni mokrog zavarivanja mogu navesti visoke koncentracije vodika u metalu zavara i ubrzano hlađenje zavara, koji ujedno predstavljaju najveću prepreku kod ostvarivanja podvodnog zavarenog spoja mehaničkih svojstava ekvivalentnih spoju izvedenom u normalnim uvjetima, na zraku. Ako se to integrira s uvjetima eksploatacije i primjenjenog sustava katodne zaštite, dobiju se još dva faktora koji su potencijalno opasni i koji, ako se zanemare, mogu prouzročiti nesagledive posljedice u obliku hladnih pukotina.

Osjetljivost materijala na pojavu hladnih pukotina moguće je provjeriti empirijskim modelima na temelju kojih se dobivaju određene vrijednosti koje se zatim uspoređuju s graničnom ili kritičnom vrijednošću. Međutim, ti modeli nisu primjenjivi za primjenu u mokrom podvodnom zavarivanju iz razloga što su dobiveni na temelju istraživanja provedenih u normalnim uvjetima na zraku. Pri tom se u nekim slučajevima u obzir uzimaju sadržaj difundiranog vodika ili brzina hlađenja u određenom temperaturnom intervalu. Ako se uvrste vrijednosti koje su karakteristične za mokro podvodno zavarivanje, dobivaju se vrijednosti i

po nekoliko puta veće od kritičnih. Ipak, u nekoliko praktičnih slučajeva pokazano je da prilikom mokrog podvodnog zavarivanja nije došlo do pojave hladnih pukotina iz čega se može zaključiti da ti modeli nisu vjerodostojni za uvjete kakvi egzistiraju pri mokrom podvodnom zavarivanju.

Zaključno, trendovi razvoja eksplotacije podmorskih nalazišta nafte i plina kreću se neslućenim razmjerima pri čemu se primjenjuju nove napredne tehnologije i moderni materijali. Paralelno, za instalaciju i održavanje tih sustava nužne su adekvatne tehnologije pri čemu je podvodno zavarivanje u tom pogledu nezamjenjivo. Fizikalna ograničenja i okolišni uvjeti koji se ne mogu zaobići rezultiraju potrebom za opsežnim istraživanjima kako bi se definirale tehnologije i modeli koji će omogućiti primjenu mokrog podvodnog zavarivanja na realnim objektima a da se pri tom uzmu u obzir svi relevantni uvjeti. Utjecaj vodika i hladne pukotine su prepoznate kao jedan od glavnih problema te je na tom području nužno provesti istraživanja koja će definirati mehanizme i odrediti utjecajne faktore.

1.2. Motiv i obrazloženje istraživanja

Osnovni motiv ovog istraživanja je bio ustanoviti utjecaj postupka podvodnog zavarivanja, unosa topline, vrste osnovnog materijala i katodne zaštite na pojavu hladnih pukotina. Na temelju izloženih spoznaja i činjenica vidljivo je da postupak mokrog podvodnog zavarivanja zahtjeva detaljno poznavanje uzročno-posljedičnih mehanizama koji su posljedica specifične okoline.

Iz praktičnih iskustava poznato je da se u više navrata metodom pokušaja došlo do kvalitetnih zavara bez pukotina i pri zavarivanju čelika povišene čvrstoće. Operativni okvir u kojem se nalaze svi parametri zavarivanja u sprezi s eksploatacijskim uvjetima ima višestruko niže tolerancije u odnosu na zavarivanje na normalnim uvjetima. Ali isto tako, konstantno uvođenje novih materijala postavlja sve strože zahtjeve koje nije lako ispuniti. Prije podvodnog zavarivanja mora se uzeti u obzir i rizik od štete koja može nastati uslijed primjene krive tehnologije, te imati na umu činjenicu da popravak pod vodom stoji i do desetak puta više nego li u normalnim uvjetima. Zato je nužno poznavati vrstu materijala koji se zavaruje te njegovo ponašanje u takvim ekstremnim uvjetima. Naime, visok sadržaj vodika i brzo hlađenje predstavljaju glavne probleme kada se govori o zavarivanju u realnim uvjetima, dok je pri mokrom podvodnom zavarivanju to normalna situacija. Isto tako, vrlo

često postoje i eksploatacijski uvjeti koji se često zanemaruju a mogu imati značajan utjecaj na kvalitetu spoja.

Svi prisutni preduvjeti za pojavu hladnih pukotina su ostvareni, od visokog sadržaja vodika, lokalno zakaljene strukture, zaostalih naprezanja i mikropora. Uz to postoje i sustavi katodne zaštite sa svojim djelovanjem kao i transportirani medij ili okolni medij sa svojim specifičnostima. Postavlja se osnovno pitanje da li je moguće postupkom mokrog podvodnog zavarivanja čelika API 5L X70 načiniti zavareni spoj koji će imati zadovoljavajuća mehanička svojstva i neće izazvati pojavu hladnih pukotina u danim uvjetima i, ako je to moguće, koji su to granični uvjeti na temelju kojih je moguće načiniti model za ocjenu pojave hladnih pukotina za sustave u realnim uvjetima i eksploataciji?

Nadalje, u obzir je uzeta činjenica da se , kao i pri konvencionalnom zavarivanju na suhom, sve više javlja potreba za automatiziranim zavarivanjem kojim se omogućuje primjena na većim dubinama, ali što je još važnije, zamjenjuje čovjek koji zbog svojih psihofizičkih ograničenja nije u mogućnosti djelovati na većim dubinama. Zato su u okvir istraživanja uzeti konvencionalni postupci podvodnog mokrog zavarivanja tj. REL, zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom i zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti. Potonja dva postupka imaju veliki potencijal za automatizaciju te će u budućnosti, nakon što se kvalitetno riješi pitanje izvora struje, regulacije, opreme i dodatnog materijala sve više zamjenjivati REL zavarivanje.

Moderna zavarivačka proizvodnja definirala je vodik kao jedan od glavnih uzročnika havarija konstrukcija pa se na tom području intenziviraju istraživačke aktivnosti. Mora se napomenuti da izvor vodika nije isključivo proces zavarivanja, već i eksploatacijski i okolišni uvjeti. To ukazuje na potrebu za interdisciplinarnim pristupom kada se govori o izgradnji i održavanju pomorskih i podmorskih konstrukcija, jer se vrlo često previđa činjenica da vodikove pukotine ne moraju biti samo posljedica zavarivanja. Iako postoji nekoliko teorija koje opisuju djelovanje vodika još postoji niz nepoznanica koje je potrebno razjasniti i odrediti a posebno u situacijama kada postoji integrirano djelovanje proizvodnih i eksploatacijskih postupaka na cjelovitost konstrukcije.

Osnovna namjera, kao i konačni cilj, je da se rezultati ovog istraživanju mogu uklopiti u koncept tzv. upravljanja cjelovitošću cjevovoda (eng. pipeline integrity management), kao doprinos ekonomskom i ekološkom korištenju cjevovoda za transport nafte i plina, ali i drugih medija koji često sadrže agresivne komponente.

1.3. Hipoteza rada

Hipoteza rada se temelji na pretpostavci da se usprkos neadekvatnim okolišnim uvjetima zavarivanja, kao i prisutnim eksploatacijskim uvjetima podmorskog cjevovoda, što pretpostavlja visoku brzinu hlađenja i kontaminaciju metala zavara vodikom, prilagodbom postupka zavarivanja, dodatnog materijala te parametara zavarivanja na osnovnom materijalu API 5L X70 mogu realizirati zavareni spojevi zadovoljavajućih svojstava pri čemu je moguće ocijeniti sklonost ovog materijala pojavi hladnih pukotina uzrokovanih vodikom.
Na temelju izloženog moguće je pretpostaviti sljedeće:

- Primjenom tehnologije mokrog podvodnog zavarivanja moguće je na čeliku API 5L X70 dobiti zavareni spoj mehaničkih svojstava koja zadovoljavaju B-klasu prema normi AWS D3.6M:1999.

- Postupak i parametri zavarivanja te okolišni uvjeti eksploatacije značajno utječu na količinu vodika u zavarenom spoju.

- Količina difundiranog vodika i parametri zavarivanja utječu na pojavu hladnih pukotina na čeliku X70.

- Moguće je definirati model ovisnosti koji će povezivati količinu vodika, uvjete i parametre zavarivanja (unos topline, dodatni materijal, vrsta zaštitnog plina), mehanička svojstva zavarenog spoja i eksploatacijske uvjete s pojavom hladnih pukotina.

1.4. Sustav i organizacija istraživanja

Osmišljen je sustav istraživanja koji osigurava podatke i rezultate potrebne za provjeru pretpostavljene hipoteze. Za dobivanje tih podataka nužno je sprovesti laboratorijska ispitivanja na realnim uzorcima.

Cijeli niz ispitivanja oblikovan je na način da se povežu i objedine parametri za koje se želi definirati utjecaj na pojavu hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika za cjevovode gradacije X70 prema normi API 5L. Za to je potrebno provesti sustavan eksperimentalni rad u laboratorijskim uvjetima pri čemu je nužno proizvesti uzorke čije će ispitivanje određenih svojstava pružiti elementarne ulazne informacije za kasniju statističku obradu i analizu te donošenje zaključaka. Za svako područje ispitivanja definiran je opseg rada i planirani doprinos.

Planirano je istraživanje kako slijedi:

- Određivanje optimalnih parametara mokrog podvodnog zavarivanja pri čemu je cilj ostvariti stabilan proces elektrolučnog zavarivanja uz ostvarivanje B klase mehaničkih svojstava zavarenog spoja prema zahtjevima norme AWS D3.6M: 1999 te odrediti optimalan unos topline.
  Planirani doprinos: parametri zavarivanja, unos topline, mehanička svojstva zavarenog spoja (tvrdoća HV10).

- Mjerenje količine difundiranog vodika glicerinskom metodom za određenu kombinaciju postupka i parametara zavarivanja, dodatnog materijala i primjene katodne zaštite.
  Planirani doprinos: količina difundiranog vodika za određenu kombinaciju parametara zavarivanja i stupnja katodne zaštite.

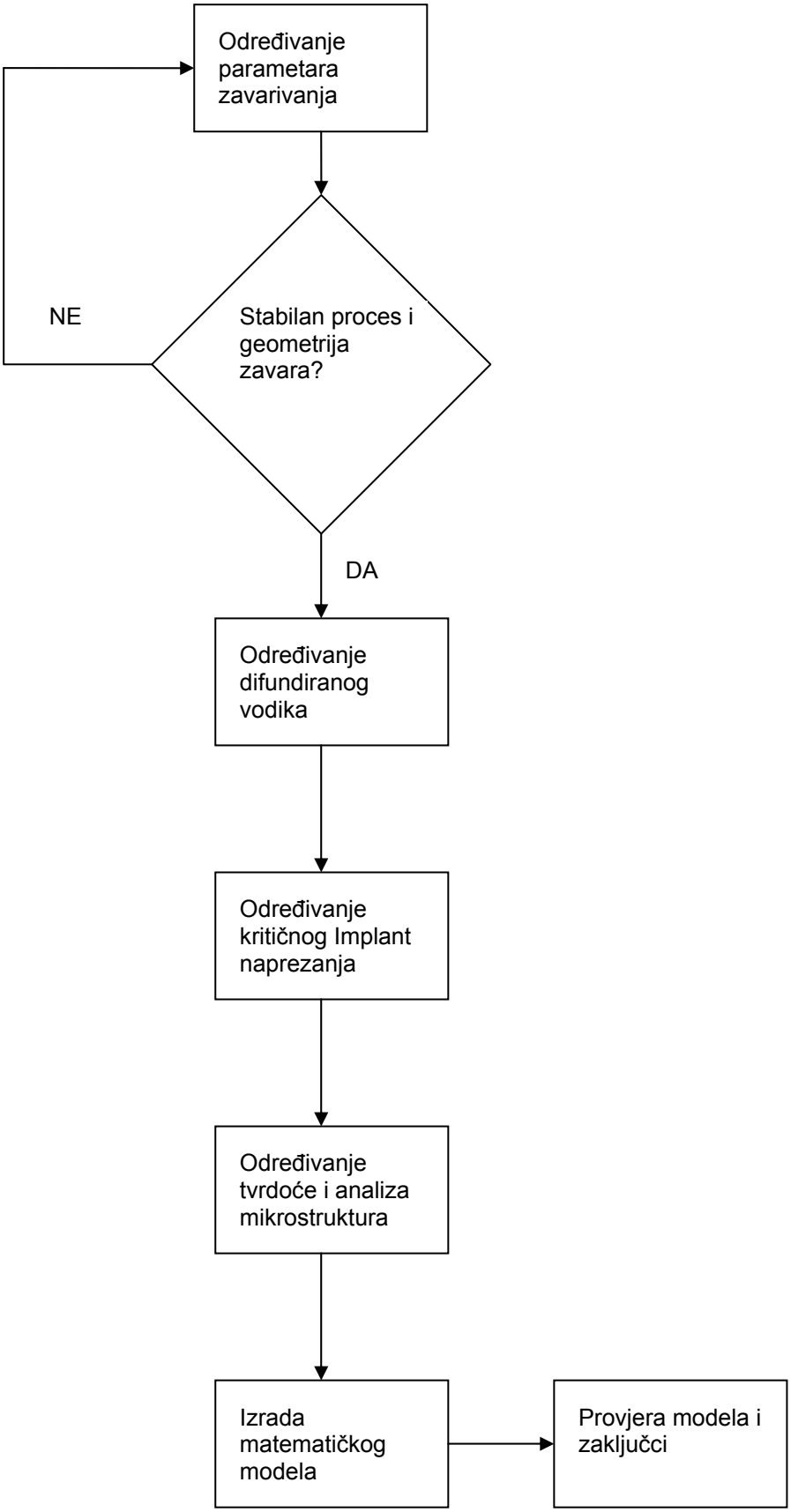
- Provedba ispitivanja sklonosti hladnim pukotinama Implant testom za određene kombinacije postupaka i parametara zavarivanja i primjene katodne zaštite.
  Planirani doprinos: kritično implant naprezanje.

- Analiza mikrostrukture Implant epruveta i određivanje tvrdoće u području ZUT-a. Planirani doprinos: mikrostruktura, tvrdoća u ZUT-u.

- Statistička analiza dobivenih rezultata, pri čemu će se obraditi svi dobiveni rezultati te definirati matematički model za ocjenu utjecajnih parametara za određivanje sklonosti hladnim pukotinama čelika X70.
  Planirani doprinos: matematički model.

Pri planiranju istraživanja vođeno je računa o mogućnosti primjene rezultata u realnim uvjetima tj. zavarivačkoj praksi. Naime, za ulazne veličine uzeti su svi parametri koji se jednoznačno mogu odrediti u stvarnim uvjetima. Npr. za ulazni parametar nije uzeto vrijeme $t_{8/5}$ već unos topline. Za određivanje $t_{8/5}$ u realnim uvjetima potrebna je kompleksna mjerna oprema i znanje što nije uvijek praktično, nadasve za mokro podvodno zavarivanje. S druge strane, za procjenu $t_{8/5}$ mogu se koristiti već definirani modeli koji će za dane unose topline i parametre hlađenja dovoljno dobro aproksimirati stvarne vrijednosti koje se mogu primijeniti u daljnjoj analizi.

Planirani tijek istraživanja prikazan je na slici 1.1.



Slika 1.1 Planirani tijek istraživanja

2. PREGLED I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA I SPOZNAJA

2.1. Fizikalne osnove podvodnog zavarivanja

Mokro podvodno zavarivanje REL postupkom najstarija je tehnika spajanja metala pod vodom. Primjenjivana je za popravak oplate brodova i podvodnih struktura i smatrana tehnologijom drugog reda zbog loših mehaničkih svojstava zavarenog spoja. Danas mokro podvodno zavarivanje ima značajan industrijski, komercijalni i ekonomski potencijal pri izgradnji i održavanju podvodnih objekata te je zbog znatno nižih troškova i bolje fleksibilnosti u prednosti pred postupcima suhog podvodnog zavarivanja pri čemu se postiže visoka kvaliteta zavara. To je prvenstveno moguće zbog velikih napora na razvoju dodatnih materijala, izvora struje za zavarivanje, razumijevanju prijenosa metala i reakcija u električnom luku i razvoju ostale opreme. Tu se ne smije isključiti ronioce-zavarivače kao ni edukacijske programe koji su tome pridonijeli. Međutim, daljnji razvoj osnovnih materijala, veliki broj instaliranih i planiranih podvodnih objekata i cjevovoda kao i povećanje dubine zahtjevaju daljnji razvoj postupaka mokrog podvodnog zavarivanja. Jasno je da se pri tome REL postupak nalazi pred velikom preprekom nemogućnosti automatizacije što ga ograničava za primjenu na manjim dubinama do 60m, a drugi postupci poput zavarivanja praškom punjenom žicom postaju primarni za daljnja istraživanja.

Mokro podvodno zavarivanje REL postupkom karakterizira slijedeće [1,2,3,4]:

- Nestabilnost električnog luka što uzrokuje nepravilnu geometriju zavarenog spoja, uključke troske, porozitet i nedovoljnu penetraciju.
- Brzo hlađenje dovodi do visoke tvrdoće u zoni utjecaja topline, niske žilavosti zavarenog spoja i pojave poroziteta zbog zarobljavanja plinskih mjehurića.
- Visok sadržaj vodika u stupu električnog luka, kapljicama rastaljenog metala u prijenosu i talini zavara što dovodi do zarobljavanja vodika u metalu zavara i zoni utjecaja topline. To povećava osjetljivost na pojavu hladnih pukotina, uzrokuje porozitet i degradira mehanička svojstva spoja.
- Visok sadržaj kisika u stupu električnog luka, kapljicama rastaljenog metala u prijenosu i talini zavara što dovodi do oksidacije, snižavanja udjela legirnih elemenata i degradacije mehaničkih svojstava.
- Raspad i otapanje obloge elektrode što rezultira nestabilnošću električnog luka i pojavom poroziteta.

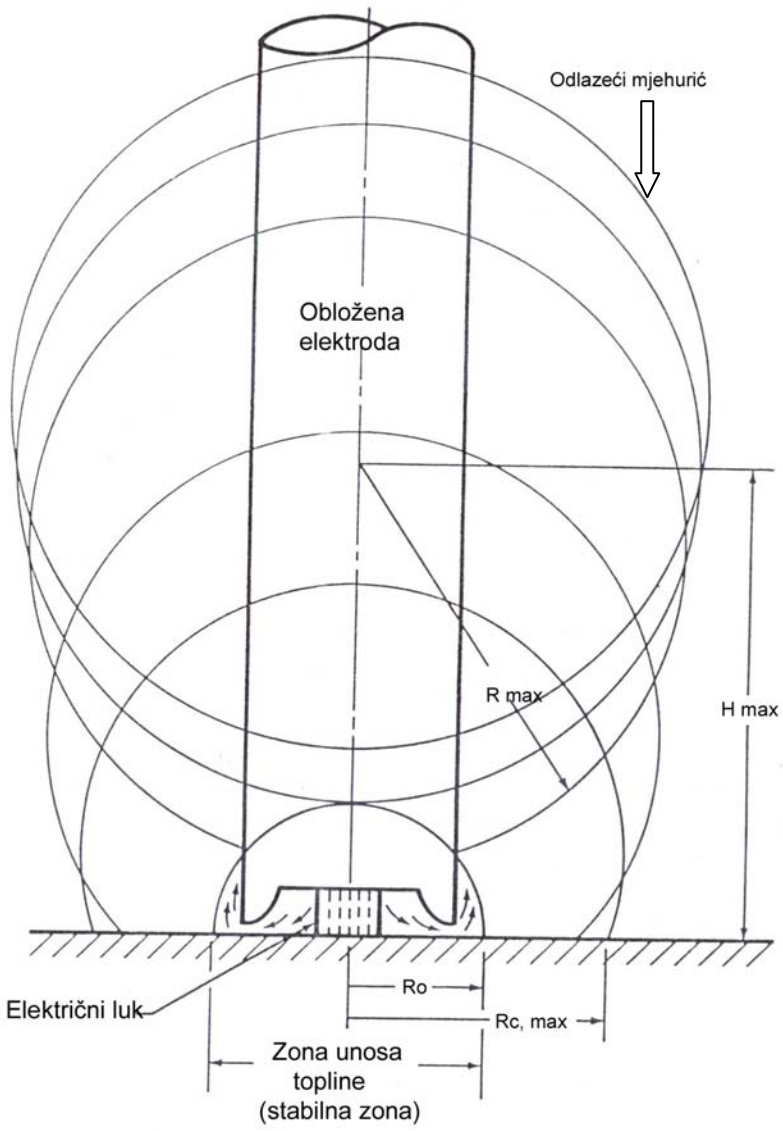
Inferiorna kvaliteta mehaničkih svojstava podvodnih mokrih zavara direktna je posljedica vodenog okruženja. Kada se steknu uvjeti da se formira zavarivački strujni krug i uspostavi električni luk, moguće je započeti s procesom zavarivanja. Aktivni dijelovi električnog luka, stup, katodno i anodno područje, nisu u direktnom dodiru s tekućinom. Kod mokrog podvodnog zavarivanja obloženom elektrodom energija luka je tako intenzivna da sva voda oko električnog luka trenutno ispari pa se stvara relativno stabilan mjehurić oko vrha elektrode koji se održava sve do prekidanja električnog luka.

Prema [1] mjehurić ima višestruku ulogu i utjecaj na proces zavarivanja:

- Osigurava zaštitu pri prijenosu rastaljenog metala i štiti talinu na osnovnom materijalu.
- Smanjuje brzinu hlađenja metala zavara i zone utjecaja topline.
- Kod postupaka s plinskom zaštitom, zaštitni plin kolidira s mjehurićem pa se smanjuje efekt zaštite i utjecaja zaštitnog plina.
- Plinovi u mjehuriću utječu na formiranje poroziteta.
- Zbog visoke temperature električnog luka, stvaraju se uvjeti za pojavu atomarnog vodika koji lako difundira u metal zavara i zonu utjecaja topline.

Kako se električni luk kod podvodnog mokrog zavarivanja podržava u parno-plinskoj atmosferi nastaloj od izgaranja i raspadanja obloge elektrode i disocijacijom vode u električnom luku , dolazi do stalnog rasta mjehurića do trenutka kada njegov polumjer postane tangenta inicijalne praznine, slika 2.1. Tada se mjehurić odvaja dok istovremeno počinje stvaranje i rast novog mjehurića.
Visina H_{max} na kojoj dolazi do odvajanja mjehurića jednaka je zbroju maksimalnog promjera mjehurića R_{max} i promjeru inicijalne praznine R_o. $R_{C,max}$ predstavlja maksimalni promjer zaštitnog mjehura na površini ploče.

Tako je pomoću ovog mehanizma električni luk konstantno zaštićen [1,4]. Rast i kretanje mjehura prikazani su na slici 2.1. Dinamika i frekvencija rasta i kolabiranja mjehura ovisi o postupku zavarivanja i vrsti elektroda. Protok generiranog plina prema različitim autorima iznosi između 33 i 100 cm^3/s, uz frekvenciju od 13 do 14 mjehurića u sekundi.



Slika 2.1 Rast i odvajanje plinskog mjehura pri mokrom podvodnom zavarivanju [1]

Mogućnost elektrolučnog zavarivanja pod vodom zasniva se na sposobnosti luka da automatski regulira svoje energetsko stanje. Ako se pojača hlađenje bilo kojeg dijela luka, npr. površine katodne mrlje, onda se u hlađenoj zoni pojačava izdvajanje energije, što se manifestira povećanjem pada napona na hlađenoj sekciji, te se hlađenje kompenzira povećanim generiranjem topline. Zbog toga električni luk pod vodom tali metal isto tako intenzivno kao i na zraku, bez obzira na intenzivno odvođenje topline uzrokovano fizikalnim svojstvima sredine koja ga okružuje [4]. Vodik koji nastaje toplinskom disocijacijom vode, čini veći udio u plinu koji nastaje prilikom mokrog podvodnog zavarivanja. Kisik, koji se oslobađa pri istom procesu, izgara materijal elektrode. Pare metala i komponente obloge,

regirajući s vodom, kondenziraju u sitne čestice, koje se pretežito sastoje od oksida željeza, a u vodi čine koloidni rastvor sivo-crne boje, koji se ne taloži.

Disocijacija vode pri mokrom podvodnom zavarivanju odvija se prema reakciji (2.1) te raste parcijalni tlak vodika i kisika u električnom luku [5]:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \tag{2.1}$$

Uz to, ugljik koji dijelom nastaje izgaranjem obloge elektrode s kisikom stvara ugljični dioksid koji također disocira prema reakciji (2.2), [5]:

$$2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2 \tag{2.2}$$

Prema navedenim reakcijama, isparavanjem i disocijacijom vode te sagorijevanjem obloge dolazi do stvaranja plinova sljedećeg sastava [1]:

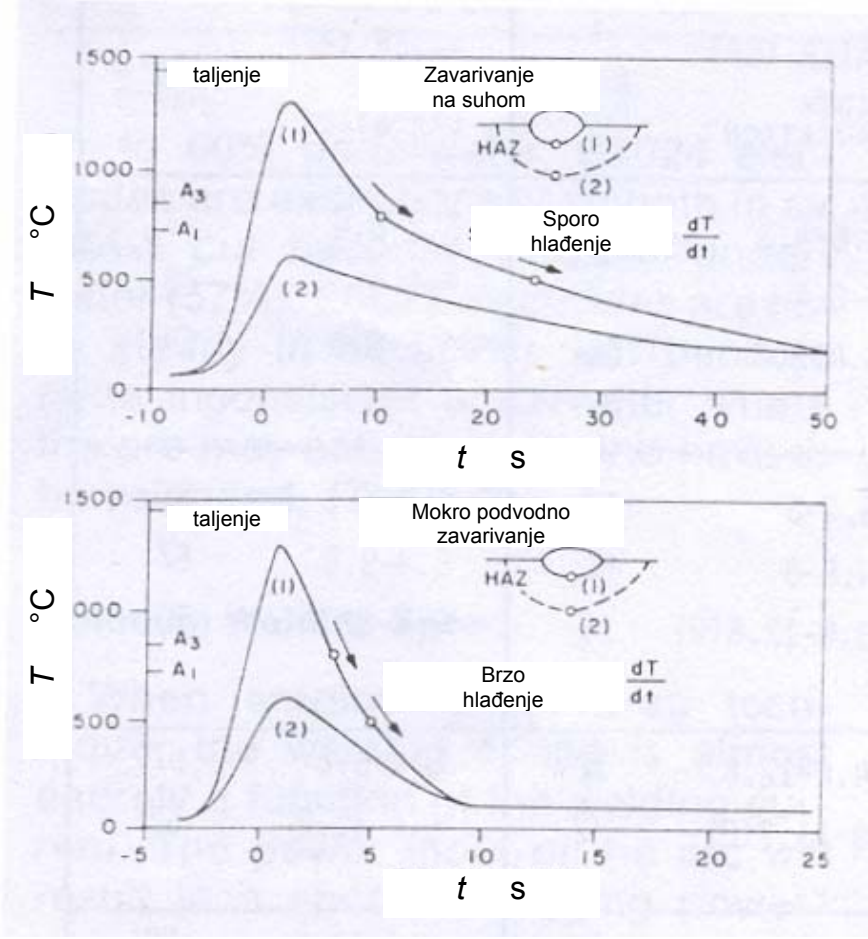
- 62-82% H_2 (vodik)
- 11-24% CO (ugljični monoksid)
- 4-6% CO_2 (ugljični dioksid)
- O_2 (kisik)
- N_2 (dušik)

Sastav nastalih plinova ostaje uglavnom isti , bez razlike da li se radi o slatkoj ili slanoj vodi [4].

Sastav plina u porama pokazao je da se u porama nalazi između 96 i 99% vodika , a ostatak je ugljični monoksid [6]. Modeli stvaranja pora pokazali su da se kritičan radijus za stvaranje pore smanjuje s povećanjem tlaka. Kritični radijus je minimalna veličina pri kojoj je pora stabilna. Što je kritični promjer niži, lakše dolazi do nukleacije pora. To su dokazala istraživanja koja pri kojima je pokazano da poroznost raste s povećanjem dubine [6,7]. Pri mokrom podvodnom zavarivanju moguće je regulirati samo dva parametra koji utječu na pojavu pora a to su brzina hlađenja i koncentracija vodika [8,9]. Za postizanje najboljih rezultata u smislu produžavanja vremena skrućivanja i smanjenja koncentracije vodika

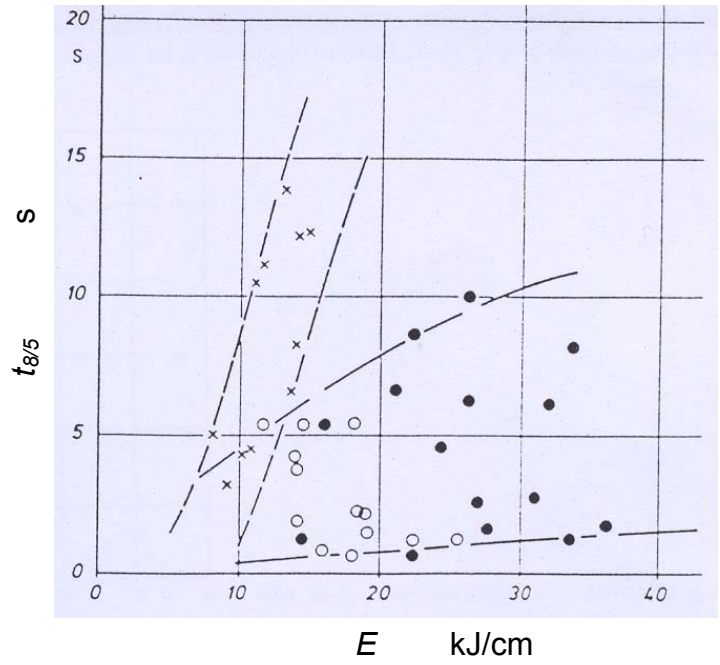
preporuča se gibanje taline u kupki što se postiže transverzalnim njihanjem elektrode ili djelovanjem vanjskog magnetskog polja.

Hlađenje u vodenom okruženju znatno je intenzivnije od hlađenja u normalnim uvjetima. Iako plinski mjehur donekle izolira proces zavarivanja, brzina odvođenje topline s radnog komada u vodu je intenzivna. Slika 2.2 prikazuje usporedbu intenziteta hlađenja pri zavarivanju u normalnim uvjetima na suhom i pri mokrom podvodnom zavarivanju dok je na slici 2.3 prikazan utjecaj unosa topline na $t_{8/5}$.



Slika 2.2 Usporedba brzina hlađenja pri zavarivanju u normalnim uvjetima (gornji dio dijagrama) i mokrom podvodnom zavarivanju (donji dio dijagrama) [3]

Vremena hlađenja od 800 do 500°C su, ovisno o uvjetima i parametrima zavarivanja, između 2 i 4 sekunde [1,5,8]. Da bi se produžila, provedena su brojna istraživanja pri kojima su primijenjene posebne izolacijske mase ili pak prilagodbe postupaka zavarivanja. Takva rješenja znatno povećavaju zahtjeve pri izvedbi u realnim uvjetima te nisu primjenjiva za sve oblike konstrukcije.

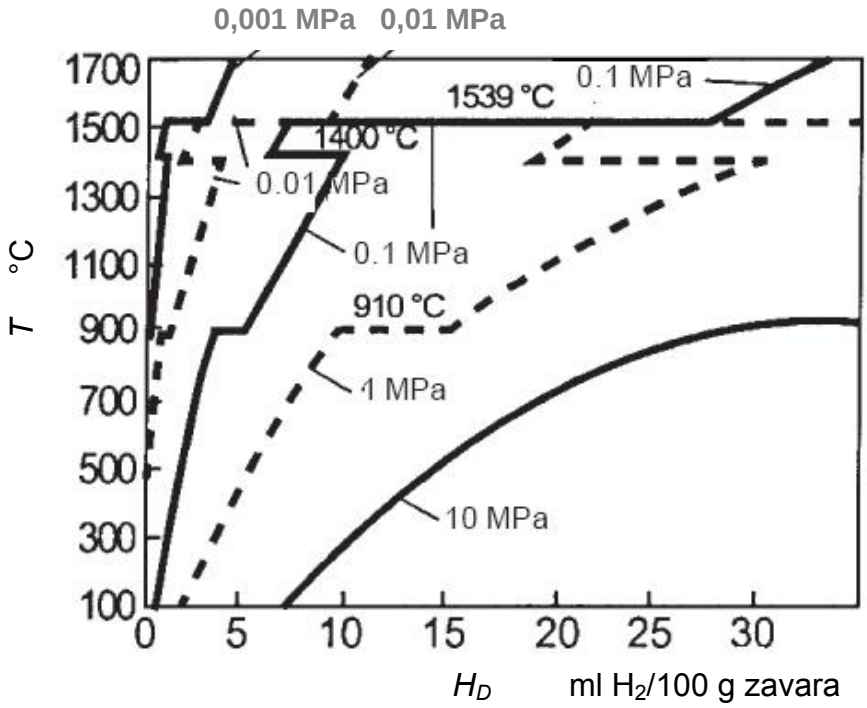


Slika 2.3 Dijagram ovisnosti $t_{8/5}$ o unosu topline za zavarivanje u normalnim uvjetima i pri mokrom podvodnom zavarivanju obloženom elektrodom; osnovni materijal St 37-2, debljina 20mm;
mokro podvodno zavarivanje ○- rutilno-celulozna obloga, ● rutilna obloga;
x-zavarivanje u normalnim uvjetima, rutilna obloga [5]

Direktan pristup vode mjestu zavarivanja ima nekoliko negativnih posljedica na svojstva zavarenog spoja. Zbog brzog hlađenja, dolazi do stvaranja lokalno zakaljene strukture visoke tvrdoće u zavarenom spoju čija tvrdoća nerijetko prelazi 350 HV10 u zoni utjecaja topline. Uz to, visok udio difundiranog vodika koji se kreće u granicama između 30 i 80 ml H_2/100g zavara [9,10], čini takvu strukturu osjetljivom na pojavu vodikove krhkosti, tj. dovodi do pojave pukotina uzrokovanih vodikom. Takvoj situaciji pridonosi i niz mikropora, koje nastaju zbog brze solidifikacije i nemogućnosti otplinjavanja metala zavara. Prema nekim istraživanjima, sadržaj vodika u materijalu raste i zbog primjene katodne zaštite pri čemu na površini metala nastaje atomarni vodik koji brzo difundira u rešetku materijala. To je posebno intenzivno ako se u npr. radnom mediju cjevovoda nalazi H_2S pri čemu koncentracija vodika raste s koncentracijom H_2S.

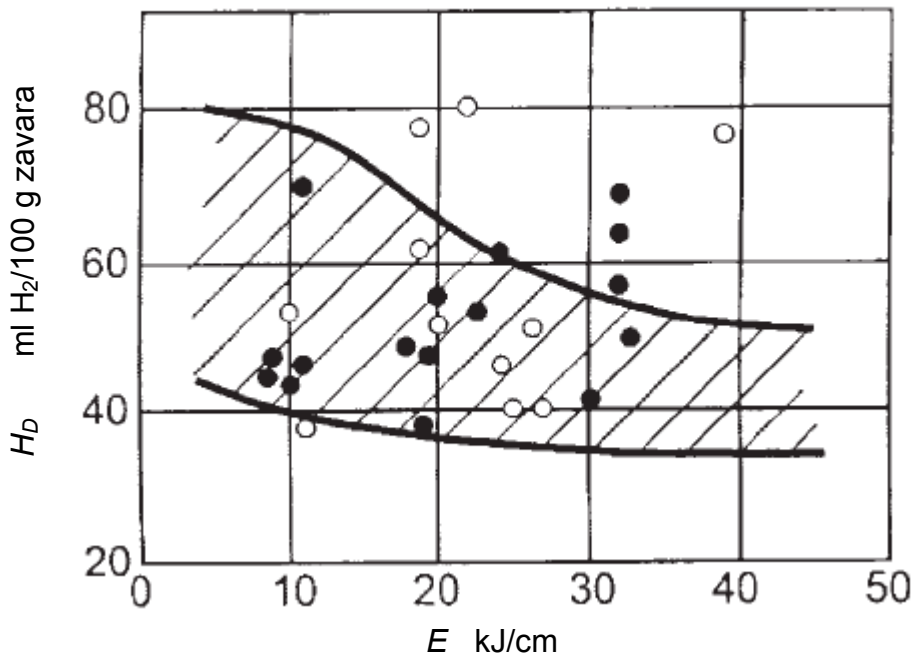
Povišeni udio vodika u zavaru posljedica je povišenog parcijalnog tlaka vodika u električnom luku. Glavni izvor vodika je vodena para, koja na visokim temperaturama disocira na vodik i kisik. Vodik u zavar može doprijeti i iz obloge elektrode, posebno ako je obloga kontaminirana vlagom pri proizvodnji ili tijekom rukovanja.

Uz to potrebno je spomenuti da je udio vodika u metalu zavara pri mokrom podvodnom zavarivanju veći i zbog povišenog hidrostatskog tlaka, koji je uvijek viši nego je to slučaj kod zavarivanja na zraku. To znatno utječe na rastvorljivost plina u metalu. S porastom tlaka rastvorljivost vodika u talini čelika raste pri čemu također raste i udio vodika u metalu zavara [10], slika 2.4.

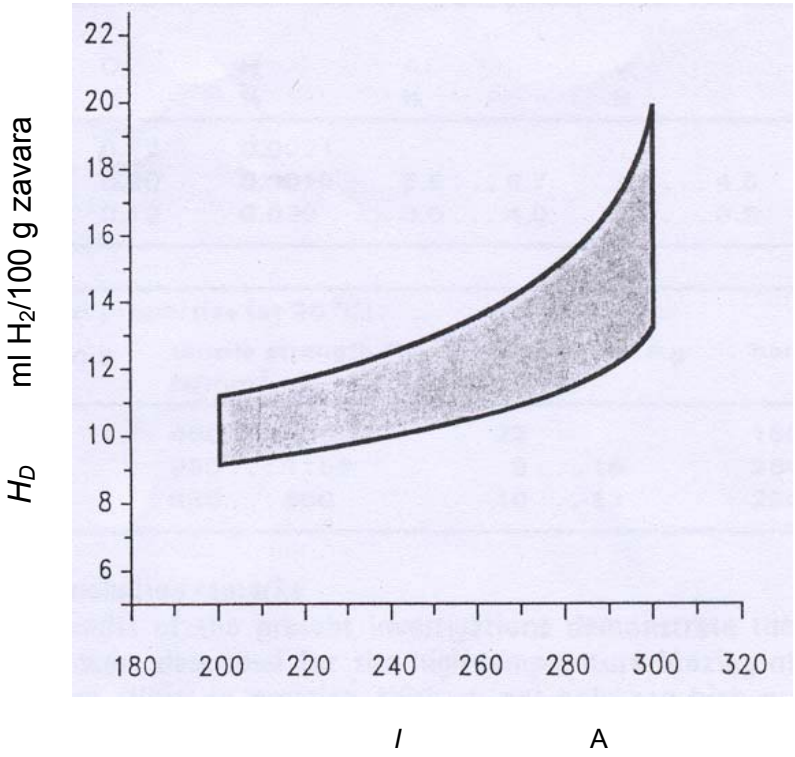


Slika 2.4 Rastvorljivost vodika u željezu ovisno o tlaku i temperaturi [10]

Unos topline, osim na mikrostrukturu i mehanička svojstva zavara, utječe i na količinu difundiranog vodika. Iako se velikim povećanjem unosa topline, a zbog visokog intenziteta hlađenja, ne utječe znatno na produženje vremena hlađenja, zabilježen je utjecaj unosa topline na količinu difundiranog vodika [10,19], slike 2.5 i 2.6.

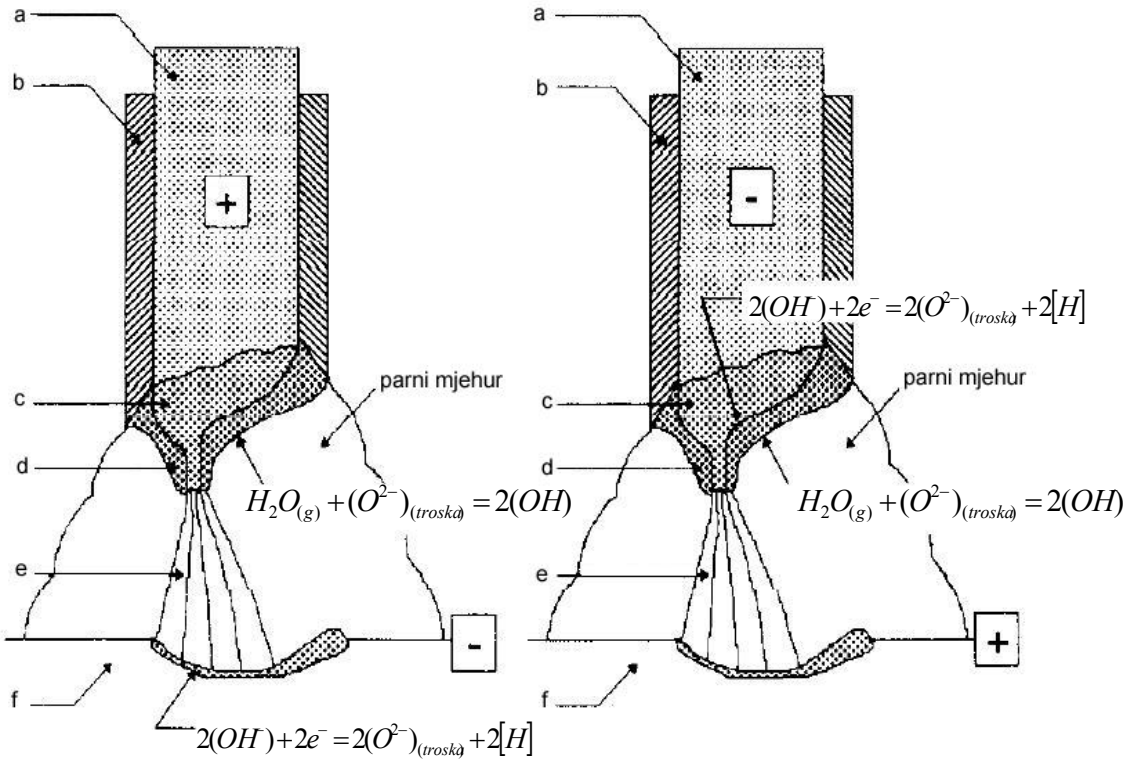


Slika 2.5 Utjecaj unosa topline na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika St 37-2 (I=180 do 250A, U= 28 do 48 V, v_z=11 do 21 cm/min, ●-E4332, ○-E5122) [10]



Slika 2.6 Utjecaj struje zavarivanja na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju praškom punjenom žicom bez plinske zaštite [19]

Na apsorpciju vodika, osim sastava obloge i parametara zavarivanja, znatno utječe i polaritet elektrode. U [11] je pokazano da se manje vodika apsorbira ako je elektroda na negativnom polu. To se objašnjava nižom temperaturom na katodi koja uzrokuje sporije reakcije između troske i okoline. U slučaju kada je obložena elektroda anoda apsorpcija vodika se odvija u talini metala na osnovnom materijalu. Sasvim suprotan proces se odvija kada je obložena elektroda katoda gdje se apsorpcija vodika odvija na vrhu elektrode. Shematski je taj proces prikazan na slici 2.7.



Slika 2.7 Shematski prikaz mehanizama apsorpcije vodika ovisno o polaritetu elektrode (a-jezgra elektrode, b-obloga elektrode, c-rastaljeni metal, d-rastaljena troska, e-stup električnog luka, f-osnovni materijal s rastaljenim metalom) [11]

Povećani udio vodika te difuzija kroz rešetku koja slijedi nakon toga predstavlja značajan problem u zoni utjecaja topline s aspekta pojave hladnih pukotina. Vjerojatnost pojave ove vrste pukotina raste s porastom brzine hlađenja, a koja je kod podvodnog mokrog zavarivanja (i do 300°C/s) i nekoliko puta veća u odnosu na hlađenje na zraku. Visoka brzina hlađenja pri

mokrom podvodnom zavarivanju je posljedica brzog odvođenja topline s područja zavarivanja u okolinu.

Osim toga, brzo hlađenje pri mokrom podvodnom zavarivanju povećava deformaciju kristalne rešetke u zoni utjecaja topline te je pojava krhkosti zbog vodika koji pristiže iz metala zavara znatno povećana. Brzo hlađenje uzrok je stvaranju krhkih zakaljenih struktura koje povećavaju rizik od pojave pukotina. Kod gotovo svih podvodnih zavara pokazano je da postoji lokalno stvaranje martenzitne strukture tik uz liniju staljivanja. Širine ovog međusloja obično ne prelazi 0,5mm. Ovaj međusloj u zavarenom spoju uvelike povećava opasnost od nastanka hladnih pukotina, jer osim strukturalne krhkosti ovog sloja, u ovom se području nakon zavarivanja nalazi maksimalna koncentracija vodika. Zbog niskog koeficijenta difuzije vodika u martenzitu, priljev vodika iz metala zavara je znatno viši od odljeva vodika u osnovni materijal. Na taj način, martenzitni međusloj djeluje kao barijera koja spriječava difuziju vodika [10].

Prema iskustvima iz prakse, nelegirani konstrukcijski čelici s ekvivalentom ugljika *CE* između 0,35 i 0,4% te granicom tečenja ispod 345 N/mm^2 nisu osjetljivi na pojavu hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju. Međutim, metode određivanja zavarljivosti primjenom mokrog podvodnog zavarivanja su konvencionalne te često ne uzimaju u obzir udio difundiranog vodika kao i naprezanja u zavarenom spoju.

Osjetljivost na pojavu hladnih pukotina se puno kvalitetnije može procijeniti na temelju ispitnih uzoraka koji uzimaju u obzir udjel vodika u zavaru. Treba napomenuti da do sada nisu provedena istraživanja ili napravljeni modeli koji bi definirali maksimalno dozvoljenu granicu udjela vodika u zavarenom spoju, koja bi garantirala da neće doći do pojave hladnih pukotina, a da je pri tom zavar načinjen podvodnim mokrim zavarivanjem. Podaci koji vrijede za normalne uvjete nisu primjenjivi u vodenom okružju. Vrlo je važno provesti istraživanja kako bi se definirala korelacija između koncentracije vodika i sklonosti pojavi pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju za određenu vrstu čelika.

Pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika s $CE > 0{,}4\%$ i granicom tečenja višom od 345 N/mm^2 moguće je koristiti austenitne dodatne materijale zbog znatno više rastvorljivosti vodika u FCC rešetki. Zbog miješanja osnovnog i dodatnog materijala, na granici staljivanja nastaju formacije krhkih međuslojeva martenzita s visokim koncentracijama difundiranog vodika. Međutim, čak i kada su korišteni austenitni materijali, primijećene su hladne pukotine u zoni utjecaja topline. S druge strane, austenitni dodatni materijali su jako osjetljivi na pojavu toplih pukotina pri skrućivanju [10].

Osim austenitnih dodatnih materijala, zadovoljavajuću otpornost na pojavu hladnih pukotina pokazale su elektrode s oblogom od željeznog oksida. To je povezano s povoljnim djelovanjem visokog udjela željeznog oksida na koncentraciju difundiranog vodika u metalu zavara te njegovom niskom čvrstoćom. Pretpostavlja se da željezni oksid služi kao sakupljač vodika i time spriječava difuziju vodika na granice zrna i daljnje nastajanje i propagaciju pukotina. Čisto željezo iz obloge koje sadrži tragove legirnih elemenata uzrokuje smanjenje čvrstoće i osjetljivost na vodikovu krhkost. S druge strane, elektrode sa željeznim prahom u oblozi su tehnološki inferiornije u odnosu na rutilne elektrode ali imaju i još jedan, često zanemarivani nedostatak. Naime, čestice željeznog praha mogu prouzročiti spoj između metalne jezgre i vode te tako realizirati paralelni strujni tok koji ima za posljedicu smanjenje struje zavarivanja i probleme s održavanjem električnog luka, što je posebno moguće u slanoj morskoj vodi koja ima visoku električnu vodljivost. Zamjetne razlike kod izvođenja mokrih podvodnih zavara primijećene su u slučajevima kada se radi o slatkoj ili slanoj morskoj vodi. Prisutnost otopljenih soli u morskoj vodi stvara elektrolitički efekt koji značajno povećava stabilnost električnog luka.

Sadržaj soli povećava veličinu kapljice rastaljenog metala u prijenosu s elektrode na osnovni materijal ali smanjuje se broj kapljica. Slana voda može donekle utjecati na kvalitetu zavara, međutim to se ne može generalizirati. Istraživanja su pokazala da se kod zavarivanja u slanoj vodi, u odnosu na slatku vodu, smanjuje penetracija i presjek metala zavara, posebice ako postoji neizolirani dio u zavarivačkom strujnom krugu. Kabeli i držač elektrode su potencijalna mjesta nastanka «curenja» ili gubitka električne struje. To uzrokuje stvaranje manje količine topline, te ako se zadrže isti parametri zavarivanja (struja zavarivanja, brzina zavarivanja) dolazi do smanjenja kvalitete zavarenih spojeva. Parametri zavarivanja se moraju kompenzirati ako se primijete takvi problemi, tj. struja zavarivanja se za istu brzinu zavarivanja mora povećati 10-20% kako bi se zadržale istovjetne geometrijske zanačajke zavarenog spoja [4,12] .

Zabilježeno je da pri solidifikaciji metala, u područje ispred fronte skrućivanja nastaje međusloj s visokim udjelom vodika iznad maksimalne vrijednosti rastvorljivosti. To pogoduje stvaranju uvjeta za nastanak pora. Istraživanja su pokazala da porozitet raste s porastom hidrostatskog tlaka, tj. s porastom dubine zavarivanja [7].

Područja s povećanom tvrdoćom, kao i zone zaostalih naprezanja direktno su povezana s visokim brzinama hlađenja zavara u vodi i sadržajem ugljika. Zaostala naprezanja egzistiraju i u zavarima izvedenima u normalnim uvjetima, međutim u podvodnim zavarima u sprezi s drugim faktorima predstavljaju velike poteškoće. Brzina hlađenja podvodnih mokrih zavara

vrlo je velika zbog visokog specifičnog toplinskog kapaciteta vode, kao i radi dobrog provođenja topline mehanizmom konvekcije iz zavara prouzročenom gibanjem vode nastalom zbog dinamičnog generiranja ili kolabiranja mjehurića oko električnog luka. U nekim istraživanjima pokazano je da dolazi do vodikove krhkosti na podmorskim konstrukcijama od čelika povišene čvrstoće kod kojih postoji tzv. prezaštita kod katodne zaštite, posebno kada u mediju postoje spojevi sumpora kojih posebno ima na morskom dnu ili u radnom mediju cjevovoda, nafti ili plinu. Pojam prezaštite podrazumijeva slučaj kada je katodni potencijal negativniji od optimalne vrijednosti. Područja martenzita u ZUT-u su posebno osjetljiva na pojavu hladnih pukotina. Međutim, mikrolegiranjem i unosom topline je moguće utjecati na mikrostrukturu zavarenog spoja i time minimalizirati mogućnost pojave pukotina.

Pukotine uslijed napetosne korozije uzrokovane vodikom na podvodnim strukturama ne predstavljaju veliki problem jer držanje zavarenog spoja u morskoj vodi s katodnom zaštitom neće dovesti do visoke koncentracije vodika kao što je to slučaj pri mokrom podvodnom zavarivanju. Međutim, u zoni utjecaja topline u kojoj mogu postojati zakaljena područja postoji osjetljivost na pojavu korozijskih pukotina zbog previsokih napetosti. To je posebno izraženo kod čelika s povišenom tvrdoćom.

Zbog toga se posebno u obzir moraju uzeti situacije pri reparaturnom zavarivanju podvodnih konstrukcija s katodnom zaštitom, jer to može dodatno povećati ionako visoku razinu vodika. Osim toga, mogu nastati sumporovodični spojevi pri radu na cjevovodima s agresivnim transportnim medijima te mikrobiološka aktivnost.

Visoke brzine hlađenja rezultiraju visokim vrijednostima tvrdoće u ZUT-u, te niskom žilavošću u području ZUT-a nastalima zbog visoke koncentracije martenzita, učestalom pojavom poroziteta, uključaka troske te pojavom ugorina.

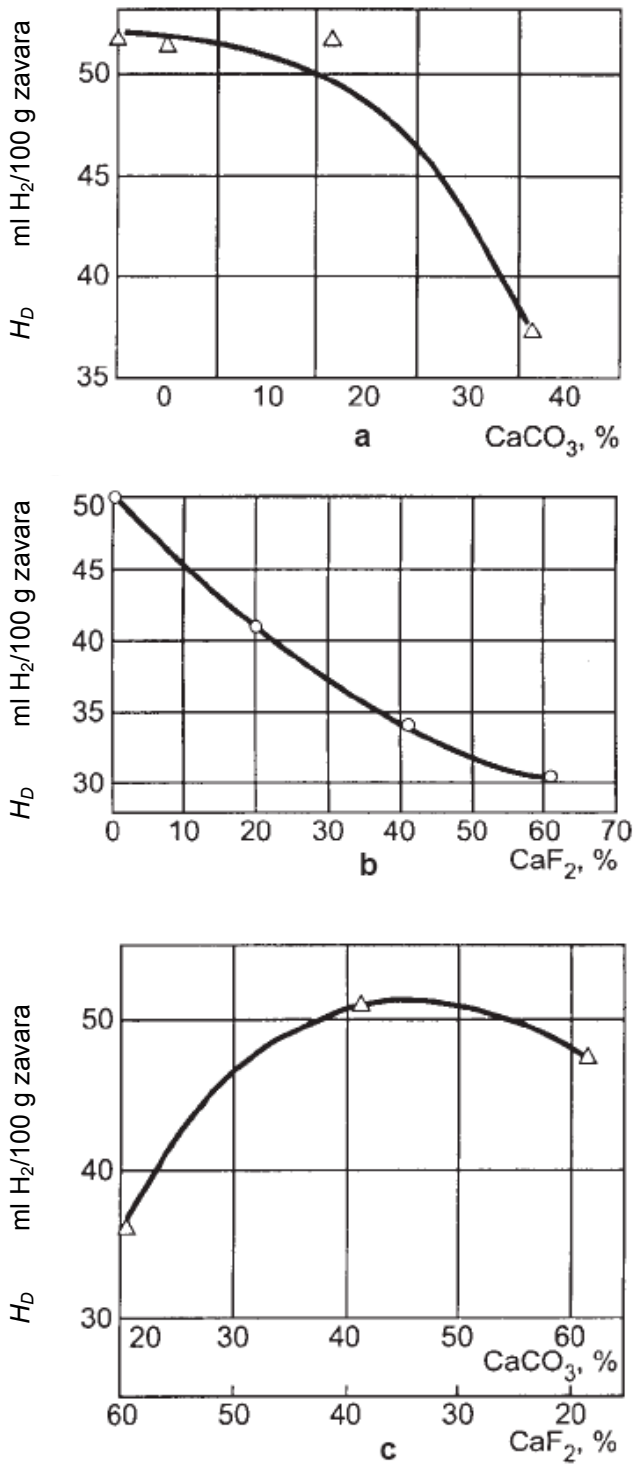
Razvidno je da se veći dio istraživanja i radova usmjerava na razvoj tehnologije zavarivanja, dok se samo mali dio bavi istraživanjem problematike vezane uz povećani sadržaj vodika i mogućih posljedica. Trenutno je jedan od glavnih problema razvoj tehnike podvodnog zavarivanja i dodatnih materijala koji ostvaruju minimalnu koncentraciju vodika u metalu zavara. Treba naglasiti da se postupkom zavarivanja, odabirom parametara i dodatnog materijala može utjecati na sadržaj vodika u zavaru. To je još značajnije kada se ima u vidu činjenica da je većina istraživanja o zavarljivosti čelika za cjevovode provedena i realizirana u normalnim uvjetima. Međutim, primjena takvih materijala za podvodne cjevovode znatno povećava složenost i mogućnost izvedbe mokrog podvodnog zavarivanja u realnim uvjetima.

2.2. Dodatni materijali za mokro podvodno zavarivanje

Mnogobrojna istraživanja na području razvoja obloženih elektroda za podvodno REL zavarivanje pokazala su da je optimalna primjena rutilne obloge koja omogućuje dobru stabilnost električnog luka i dobru geometriju zavara [6,12,13,14,15]. Polazeći od rutilne obloge kao baze proveden je niz eksperimenata s dodavanjem različitih elemenata u oblogu elektrode prvenstveno u cilju smanjivanja sadržaja vodika u zavaru te poboljšanja mehaničkih svojstava spoja. Dodavanjem željeznog praha u oblogu elektrode smanjuje se količina difundiranog vodika kao i mogućnost nastajanja hladnih pukotina. Neki radovi ukazuju na dodavanje titana, bora, mangana i kalcijevog karbonata $CaCO_3$ u rutilnu oblogu. Dodavanjem titana i bora postignuto je 60% igličastog ferita u mikrostrukturi pri zavarivanju na 10m dubine što rezultira boljim mehaničkim svojstvima od grubog feritnog zrna. Uz to, titan i bor su dobri dezoksidanti te vezivanjem kisika nastalog disocijacijom vode utječu na smanjenje poroziteta. Ako se kao dezoksidant koristi mangan, u mikrostrukturi zavara se dobiva znatno manje igličastog ferita. Međutim, umjereni udjeli mangana povoljno utječu na mehanička svojstva zavara. Također, dodavanjem $CaCO_3$ u udjelu od 9 do 12% moguće je smanjiti porozitet do 50%. Pri tome se snizuje i količina difundiranog vodika zbog razlaganja $CaCO_3$ na CO_2 i CO što rezultira smanjenjem parcijalnog tlaka vodika u stupu električnog luka [13,14]. Eksperimentirano je i s dodavanjem rijetkih zemalja u rutilnu oblogu, tj. elemenata koji imaju visok afinitet oksidaciji. Na ispitivanjima pri većim dubinama pokazalo se da ti elementi nisu zaštitili ostale legirne elemente od oksidacije [6].

Također, jedan od osnovnih uvjeta mokrog podvodnog REL zavarivanja uključuje primjenu obloženih elektroda s nepromočivim premazom, koji zadržava kompaktnost obloge prilikom zavarivanja. Obloga elektrode se izvana hladi vodom, te se obloga uvijek sporije tali u odnosu na metalnu jezgru. Na vrhu elektrode se formira krater, koji omogućuje postojanje stabilnog električnog luka i održavanje plinsko-parnog mjehura. Karakteristike vodonepropusnog premaza moraju osigurati i čuvanje tog kratera prilikom zavarivanja, tj. ne smije se dozvoliti prodor vode u oblogu. Ako je obloga vodopropusna, tj. promočiva, voda koja isparava na vrućoj površini elektrodne jezgre razara oblogu i otkida je s jezgre u sitnim komadićima. Vlažna obloga također postaje električki provodljiva. Zatvara se strujni krug između jezgre i okolne vode, te se narušava stabilnost procesa. Nadalje, vodik koji se burno izdvaja na površini jezgre također razlaže oblogu i čini elektrodu potpuno neupotrebljivom. Intenzivna elektroliza u slanoj vodi zbog njene dobre električne vodljivosti postavlja vrlo visoke zahtjeve na vodonepropusne premaze elektroda za mokro podvodno zavarivanje [11,12,15].

Sastav obloge tj. udio pojedinih komponenti u oblozi elektrode ili praška u punjenim žicama značajno utječe na količinu difundiranog vodika [10], slika 2.8.



Slika 2.8 Utjecaj udjela $CaCO_3$ i CaF_2 u oblozi elektrode na količinu difundiranog vodika pri mokrom podvodnom zavarivanju [10]

Prednosti zavarivanja praškom punjenom žicom se prvenstveno odnose na povećanje produktivnosti, bolja mehanička svojstva zavara i mogućnost automatizacije uz smanjeni udio vodika u zavaru. Današnji sustavi mogu se primijeniti za rezanje i za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom. Uz to, razvijeni su i dodavači žice koji su potpuno uronjeni u vodu i mogu se koristiti do 40m dubine. Izvor struje i upravljačka konzola su na suhom. Radi eliminacije utjecaja hidrostatskog tlaka dodavač se puni vodom, pri čemu je samo kućište elektromotora za pogon žice zabrtvljeno i ispunjeno dielektričnom tekućinom zbog izolacije. Upotrebljavaju se namoti žice mase 3,5kg koji se mogu mijenjati pod vodom. Koristi se izvor struje s ravnom karakteristikom kapaciteta 400A pri 60%-tnoj intermitenciji. Na kontrolnoj konzoli koja je na suhom podešavaju se i mjere parametri zavarivanja, provjerava se ispravnost sustava i upravlja se dodavanjem žice [16,17]. Komparativna ispitivanja REL i FCAW postupkom pokazala su da je pri zavarivanju lima debljine 14mm moguće postići smanjenje troškova oko 40%. Primjena praškom punjene žice pri mokrom podvodnom zavarivanju značajno podiže zahtjeve za opremu i izvore struje za zavarivanje tako da su potrebna daljnja istraživanja. Dobava dodatnog materijala i eventualno zaštitnog plina je znatno otežana na većim dubinama. Međutim, upravo veća mogućnost varijacija dodatnog materijala i zaštitnog plina uz optimalizaciju parametara može znatno utjecati na kvalitetu zavarenih spojeva. Dokazano je da primjena zaštitnih plinova poput freona pri mokrom podvodnom zavarivanju taljivom elektrodom u plinskoj zaštiti smanjuje količinu vodika u zavaru [18]. Međutim, primjena takvih plinova iz poznatih razloga nije dozvoljena. Uz već razvijene sustave za automatsko podvodno zavarivanje, koji zahtjevaju znatna financijska ulaganja, vidljivo je da postoji potreba za optimalizacijom parametara, dodatnih materijala i zaštitnih plinova kako bi se u potpunosti iskoristile mogućnosti tih inače visoko produktivnih sustava. Problem optimalizacije parametara je složeniji ako se radi o visokočvrstim čelicima koji su znatno osjetljiviji na parametre zavarivanja.

Istraživanja koja su provedena s dvostrukom metalnom ovojnicom pokazala su da se praškom punjenom žicom postižu i do 50% manje količine difundiranog vodika [19]. Uz to, područje regulacije parametara za određeni promjer praškom punjene žice je znatno šire u odnosu na određeni promjer elektrode što poboljšava operativno područje rada. Također, navedeno je da kombinirana primjena zaštitnog plina i elektrode ne osigurava najbolje uvjete i zaštitu procesa što se objašnjava kolizijom zaštitnih mehanizama pri čemu se oni međusobno poništavaju [19].

Zavarivanje praškom punjenom žicom omogućuje primjenu sofisticiranih izvora struje čime se može znatno utjecati na prijenos rastaljenog metala i stabilnost procesa.

2.3. Razvoj i primjeri primjene mokrog podvodnog zavarivanja

Zahvaljujući postignutim rezultatima u razvoju podvodnog mokrog zavarivanja bilježi se veliki broj primjena na realnim objektima. Dokaz kvalitete je uvođenje podvodnog mokrog zavarivanja kao službene tehnologije održavanja plovila u britanskoj mornarici. Podaci navedeni u [16] pokazuju da su uštede primjenom podvodnih tehnologija u odnosu na klasične popravke na suhom doku u prosjeku oko 74%.

Kada se govori o podvodnom zavarivanju cjevovoda vidljiv je porast intenziteta istraživanja u nekoliko zadnjih godina iako postoje i podaci o primjeni na realnim objektima poput popravka cjevovoda na LNG terminalu Mossey Bay u Južnoafričkoj Republici na dubini od 20m [20], slika 2.9.

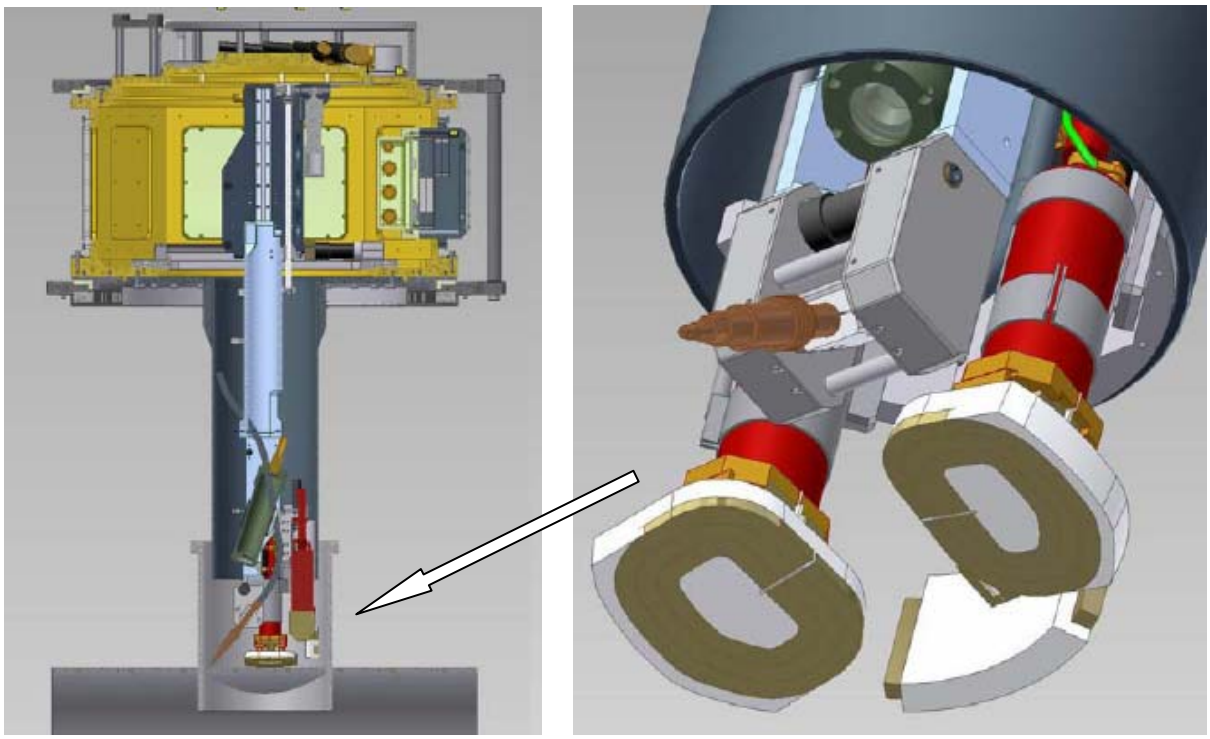
Slika 2.9 Podvodno mokro REL zavarivanje ojačanja na cjevovodu promjera 355mm [20]

Tome je svakako uzrok sve veći broj instaliranih podmorskih cjevovoda ali i veće dubine i zahtjevniji materijali. Zbog porasta dubine i limitirajućih čimbenika, intenzivno se razvijaju autonomni sustavi za zavarivanje cijevnih priključaka i to u suhom okruženju. Trend

istraživanja ide u pravcu razvoja dodatnih materijala, zaštitnog plina i optimalizacije parametara zavarivanja. Koriste se digitalni impulsni uređaji što samo potvrđuje da je jedna od alternativa razvoja podvodnog zavarivanja razvoj sofisticiranih i posebno prilagođenih izvora struje, iako se to često zanemaruje. Ispitivanja su provedena na čelicima X65 i X70 sa i bez predgrijavanja. Dodatni materijal je metalnim prahom punjena žica. Interesantno je spomenuti činjenicu da se pri ispitnim tlakovima od 18 bar, što odgovara dubini od 180m, vremena $t_{8/5}$ iznose oko 2 do 3 s, ovisno o predgrijavanju. Za temperaturu radnog komada od 14°C, prosječno vrijeme hlađenja $t_{8/5}$ iznosi 2,1s što je usporedivo s brzinom hlađenja pri mokrom podvodnom zavarivanju za približno isti unos topline. Međutim, količina vodika iznosi od 5 do 10 ml H_2/100g zavara što je u odnosu na mokro podvodno zavarivanje znatno manje. To su potvrdila i ispitivanja na hladne pukotine Tekken testom koja su pokazala da se predgrijavanjem od 50°C u potpunosti eliminira pojava hladnih pukotina u korijenskom zavaru. Ovo opsežno istraživanje potvrdilo je mogućnost primjene MAG postupka u hiperbaričnim uvjetima do čak 2500m dubine, međutim primjena opreme za automatsko zavarivanje zahtjeva enormna financijska ulaganja kao i sofisticiranu opremu [21,22]. Jedno od tehničkih rješenja za izvedbu automatiziranog zavarivanja cjevnog priključka prikazano jena slici 2.10. Posebno je zanimljiv induktivni sustav za predgrijavanje koji je integriran u opremu što govori o važnosti predgrijavanja i u hiperbaričnim uvjetima.

Slična istraživanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom na čeliku X60 opisana su u [23], samo što je korištena puno jednostavnija oprema i uređaji uz poluautomatsko zavarivanje. Za dobavu žice primijenjen je «push-pull» sustav. Ovisno o promjeru žice i parametrima, postignut je depozit od 2 do 6 kg/h nataljenog materijala što potvrđuje veću produktivnost FCAW procesa u odnosu na REL.

U radovima [25,26,27] dani su primjeri istraživanja primjene podvodnog zavarivanja, suhog i mokrog, za reparaturu na cjevovodima od čelika X65 i X70. U [30] se navodi da nema puno praktičnih iskustava s područja reparaturnog zavarivanja visokočvrstih čelika te da je potrebno i nužno , baš zbog sve većih zahtjeva i potražnje, provesti obimna ispitivanja kako bi se riješilo pitanje tehnologije. Zanimljivo je da se isto spominju uspješni popravci na čeliku X70 primjenom mokrog podvodnog zavarivanja ali bez ikakvih detaljnih podataka.



Slika 2.10 Sustav za pozicioniranje cijevnog priključka s glavom za zavarivanje koja je opremljena kamerom, pištoljem za zavarivanje i indukcijskim zavojnicama za predgrijavanje [22]

2.4 Vodikove pukotine i mehanizmi nastanka

Povezanost hladnih pukotina i mokrog podvodnog zavarivanja prirodno je određena postojanjem svih kritičnih faktora a to su vodik, lokalno zakaljena struktura i zaostala naprezanja. Kako se pri mokrom podvodnom zavarivanju predgrijavanje i usporeno kontrolirano hlađenje ne provode zbog ekonomsko tehničkih čimbenika nužno je minimalizirati pojavu hladnih pukotina optimalnim parametrima zavarivanja, mikrolegirnim dodacima u dodatnom materijalu ili utjecajem zaštitnog plina te prihvatljivim termodinamičkim ciklusima. Svakako treba napomenuti da svi konvencionalni postupci ispitivanja materijala na pojavu hladnih pukotina nisu praktično primjenjivi za uvjete koji egzistiraju u mokrom podvodnom zavarivanju. Osim navedenog u obzir se moraju uzeti uvjeti eksploatacije i karakter transportiranog medija jer postoji mogućnost pojave vodikom uzrokovanih pukotina i bez zavarivanja.

Generalno, vodik pri konvencionalnim postupcima zavarivanja dolazi iz vezane vlage u oblogi elektrode kod REL zavarivanja ili prašku kod EPP i FCAW zavarivanja. Kod

postupaka s plinskom zaštitom , tj. TIG i MIG/MAG česta je pojava unosa vodika iz zaštitnog plina. Uz vlagu, iz obloge vodik se pojavljuje iz krutih spojeva vode i konstituenata obloge, npr. ugljikovodici u celulozi, hidratirani oksidi iz produkata hrđe ili kristalna voda vezana u glini ili azbestu. Uz to, vodik se apsorbira iz prljavštine na radnom komadu ili dodatnom materijalu u obliku masti, ulja i sl. Kod mokrog podvodnog zavarivanja situacija je znatno drugačija jer veliki dio vodika dolazi iz stupa električnog luka gdje vodena para disocira na vodik i kisik. Time se parcijalni tlak vodika u mješavini plinova u stupu električnog luka povećava [3,31,32,33].

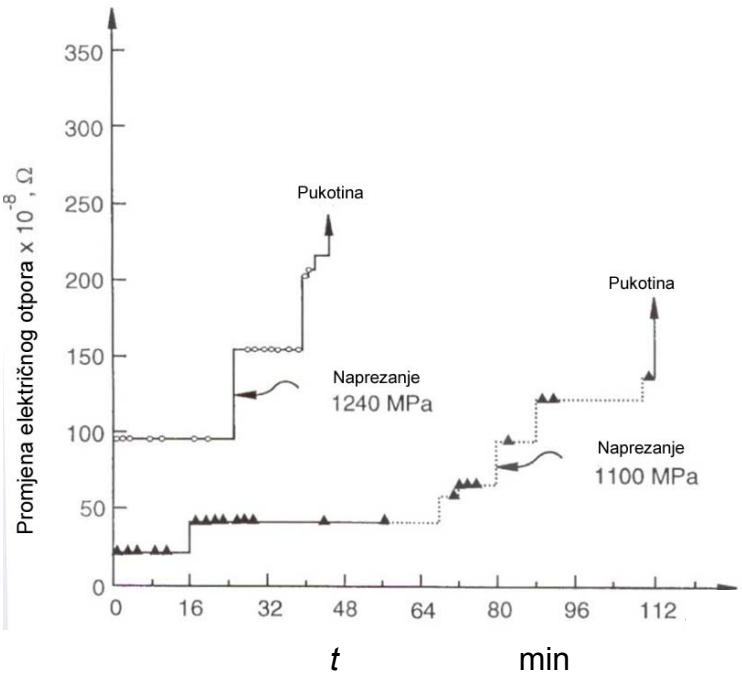
Pukotine inducirane vodikom karakterizira krhki lom inače duktilnih materijala pri kontinuiranom opterećenju i uz prisutnost vodika, i to pri naprezanju nižem od granice tečenja. Mehanizam pukotine se općenito opisuje kao podkritična (eng. sub-critical) propagacija pukotine koja često uzrokuje zakašnjele prijelome, te ovisi o koncentraciji vodika, čvrstoći materijala, mikrostrukturi, naprezanjima i temperaturi [31,34].

Vodikova krhkost tj. pojava pukotina induciranih vodikom je prvenstveno fenomen povezan s feritnim čelicima i grubozrnatom lokalno zakaljenom strukturom ZUT-a. Te pukotine se najčešće javljaju u ZUT-u, ali se vremenom mogu pojaviti i u metalu zavara. Proces pojave vodikovih pukotina je vremenski zavisan, što znači da se one mogu javiti u različitim vremenskim intervalima nakon zavarivanja.

Mehanizme vodikovih pukotina definiraju slijedeće činjenice [30,31,32,34]:

- Ovisnost o vrsti kristalne rešetki; pojava vodikovih pukotina se veže uz BCC i BCT kristalne rešetke tj. feritne i martenzitne čelike. Austenitni čelici i aluminijske legure koje imaju FCC rešetku nisu osjetljive na pojavu vodikovih pukotina.
- Ovisnost o mikrostrukturi; martenzitni čelici su osjetljiviji na pojavu vodikovih pukotina od feritnih čelika, ali martenzitna mikrostruktura nije nužni preduvjet za inicijaciju pukotine.
- Ovisnost o promjeni intenziteta naprezanja; vodikova krhkost se javlja pri vlačnim naprezanjima sporog intenziteta promjene. Kod brze porasta naprezanja difuzija vodika se ne odvija dovoljno brzo da bi držala korak s propagacijom pukotine, tj. ne dolazi do nakupljanja vodika oko vrška pukotine.
- Ovisnost o temperaturi; vodikove pukotine se najčešće javljaju u intervalu od -150°C do 200°C. Ovisnost o temperaturi ukazuje da su za propagaciju pukotine nužne kritične veličine sadržaja vodika i veličine naprezanja oko vrška pukotine.

- Ovisnost o vremenu; kako je proces pojave vodikovih pukotina kontroliran difuzijom vodika, pukotine će se širiti u «stepeničastom» obliku kako bi se omogućio dolazak vodika na sami vršak pukotine iz okolne matrice.



Slika 2.11 Stepeničasto širenje pukotine u vlačno napregnutom uzorku praćeno promjenom električnog otpora [31]

Uz pojavu vodikovih pukotina veže se pojam tzv. zamki, tj. lokacija na kojima dolazi do skupljanja vodika. Postoji klasifikacija tih zamki prema veličini [34,36]:

- točkaste (elementi poput Mn, Ti, Cr, Nb itd.);
- linearne (dislokacije);
- planarne ili bidimenzionalne (površine čestica, granice zrna itd.);
- volumne ili prostorne (šupljine, pukotine, čestice).

Zamke mogu biti reverzibilne ili ireverzibilne ovisno o tome da li je vodik čvrsto vezan ili se može lagano otpustiti. Uz to, zamke mogu biti mobilne (dislokacije) ili stacionarne (čestice).

Postoji više teorija koje opisuju pojave oštećenja i pukotina uslijed prisustva vodika [31,32,34,45,46]:

- Teorija porasta tlaka vodika u plinovitom stanju-Zapfee i Sims, po kojoj atomarni vodik ulazi u mikrošupljine i nepravilnosti gdje dolazi do spajanja u molekularni vodik. Pri tom dolazi do porasta tlaka – za feritne čelike ti tlakovi dostižu 10^6 do 10^7 bar, što je dovoljno da dođe do pojave lokalnih pukotina i širenja postojećih nehomogenosti u strukturi.

- Teorija smanjenja površinske energije-Petch i Stables, po kojoj apsorbcija vodika uz vršak pukotine smanjuje efektivnu površinsku energiju metala i reducira količinu energije potrebne za njeno širenje. Prema Griffithovoj teoriji pod tim uvjetima pukotina može nastati pri nižim naprezanjima uz prisustvo vodika. Iako ima dosta argumenata protiv ove teorije, njome se objašnjava pojava pukotina visokočvrstih čelika u okružjima gdje postoji niski tlak vodika.

- Teorija smanjenja otpora klizanja eng. Slip softening- Beachem ili teorija interakcija između nepravilnosti i lokalne strukture, koja uzima u obzir eksperimentalna saznanja da uzorci koji imaju određenu količinu vodika imaju niže naprezanje tečenja od uzoraka u kojima nema vodika. To sugerira da određena visoka koncentracija rastvorenog vodika u strukturi ispred vrška pukotina predstavlja koncentraciju naprezanja koja ima za posljedicu pojavu različitih pukotina ovisno o mikrostrukturi, obliku vrška pukotine i koncentraciji vodika. Ovaj model ujedinjuje nekoliko teorija, isključujući teorije porasta tlaka i smanjenja površinske energije.

- Teorija dekohezije-Troiano i Graville, koji opisuje utjecaj rastvorenog vodika u rešetki metala na jačinu veza između pojedinih atoma. Vodik teži difundiranju i nakupljanju uz vršak pukotine (poznato kao područje hidrostatskog vlačnog naprezanja). Ovaj fenomen značajno reducira sile kohezije između atoma metala. Ovo oslabljenje veza čini normalna vlačna naprezanja okomito na ravninu pukotine jednakim ili višim od čvrstoće osnovne strukture materijala što rezultira pojavom pukotine.

- Napredna teorija plastičnog tečenja temelji se na fraktografskim istraživanjima površina pukotina i odnosi se na interakciju vodika i dislokacija. Smatra se da vodik povećava kinetiku dislokacija i stvara nove dislokacije poput vršaka pukotina. Ovaj fenomen lokalno smanjuje čvrstoću materijala te dolazi do povećanja plasticiteta.

- Teorija stvaranja hidrida, kojom se opisuje stvaranje krhkih hidridnih spojeva na vršku pukotine iz kojih se uslijed naprezanja počinje širiti pukotina.

- Teorija napada vodika, koja opisuje mehanizam razugljičenja čelika i ovisi o temperaturi, vremenu i parcijalnom tlaku vodika.

Međutim, ne može se sa sigurnošću tvrditi koji je od ovih modela prisutan pri uvjetima u zavarivanju [31,32,34,45,46]. Vjerojatno dolazi do interakcije nekoliko mehanizama, ovisno o koncentraciji vodika, mikrostrukturi, postojanju diskontinuiteta i nepravilnosti, naprezanjima, vremenu i temperaturi.

2.5. Metode ispitivanja sklonosti hladnim pukotinama i postojeći modeli

U načelu, kvalitetan kriterij ispitivanja zavarljivosti bi morao omogućiti korisniku da odabere kombinaciju čelika, dodatnog materijala i postupka zavarivanja koji bi osigurali dovoljan stupanj sigurnosti od pojave vodikovih pukotina uz minimalan trošak. Uz to, ispitivanjem bi se morao razlučiti utjecaj svakog utjecajnog faktora koji može dovesti do pojave pukotine. Do sad je definiran cijeli niz empirijskih metoda ispitivanja materijala na sklonost pukotinama uslijed vodika koje se mogu svrstati u dvije kategorije: ispitivanja s vanjskim narinutim naprezanjem (npr. Implant, TRC-Tensile Restraint Cracking, LTP) ili ispitivanja s vlastitim zaostalim naprezanjima (npr. Tekken, CTS-Controlled Thermal Severity, WIC-Welding Institute of Canada, IRC-Instrumented Restraint Cracking, Lehigh Restraint Test, RGW test itd.) [31,42,43,44,45,46].

Implant metoda se pokazala najsvrsishodnijom kada se govori o ispitivanju u uvjetima podvodnog zavarivanja jer je moguća odvojena procjena različitih metalurških i operativnih uvjeta koji uzrokuju pojavu vodikovih pukotina. To se prvenstveno odnosi na različite nivoe naprezanja, brzine hlađenja i količine vodika. Uz to, moguće je dobiti kvantitativne rezultate kritičnog naprezanja za dane uvjete koji se mogu primijeniti u izradi matematičkih modela.

U [47] primijenjena je Implant metoda za uvjete mokrog podvodnog REL zavarivanja na osnovnom materijalu St 52-3 i St E 355 pri čemu je pokazano da kritično Implant naprezanje ovisi o uvjetima i parametrima zavarivanja, čime je dokazana opravdanost primjene. Implant testom pokazano je u [33] da velika količina vodika dolazi iz obloge elektrode te da je elektrode prije primjene nužno držati suhim i dodatno osušiti. Iako su za zavarivanje API X60 i visokočvrstih čelika korišteni i austenitni dodatni materijali [48], nisu postignuti puno bolji rezultati pri Implant ispitivanju. Implant test je zbog fleksibilnosti moguće primijeniti i pri komparaciji jednoprolaznog i višeprolaznog zavarivanja što je pokazano u [49,50]. Pri mokrom podvodnom zavarivanju REL postupkom drugim prolazom na čeliku visoke čvrstoće HT60 znatno je povećana kritična Implant čvrstoća te je poboljšana mikrostruktura. Naime, drugim prolazom provedeno je poboljšavanje prvotne martenzitne strukture.
Spomenuti primjeri potvrđuju da je primjena Implant metode za uvjete mokrog podvodnog zavarivanja opravdana zbog postignutih rezultata i fleksibilnosti ispitivanja. Postoje primjeri Tekken i WIC testova [21,22], međutim upravo zbog izražene varijabilnosti utjecajnih parametara Implant test je puno više primjenjivan.

Prema s modelu iz [31] kritično Implant naprezanje R_{IK} moguće je prikazati u diferencijalnom obliku kao sumu četiri utjecajne veličine:

$$\Delta R_{IK} = \frac{\partial R_{IK}}{\partial CE} dCE_w + \frac{\partial R_{IK}}{\partial t_{8/5}} d\Delta t_{8/5} + \frac{\partial R_{IK}}{\partial \log H_F} d \log H_{FM} + \frac{\partial R_{IK}}{\partial \sqrt{\Delta t_{333}}} d\sqrt{\Delta t_{333}} \tag{2.3}$$

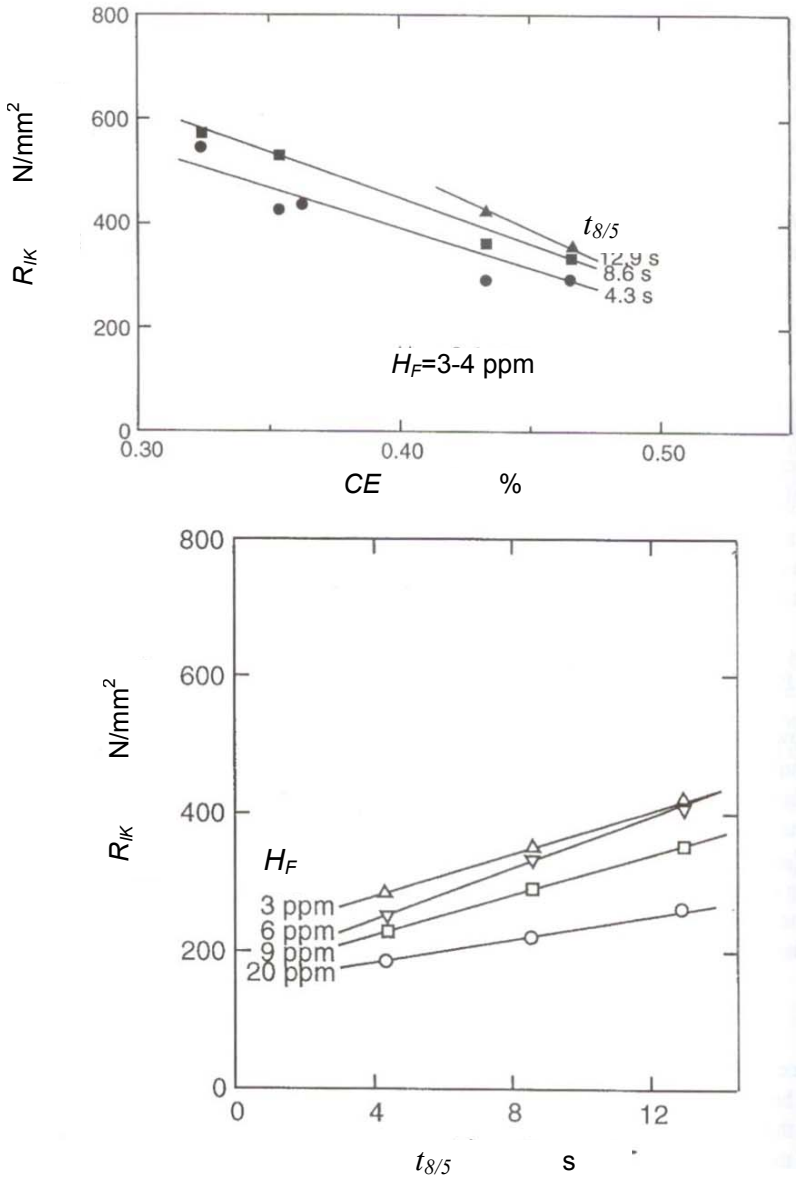
Parametar CE odgovara tzv. ekvivalentu ugljika po IIW-u:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} + \frac{\%Ni + \%Cu}{15} \tag{2.4}$$

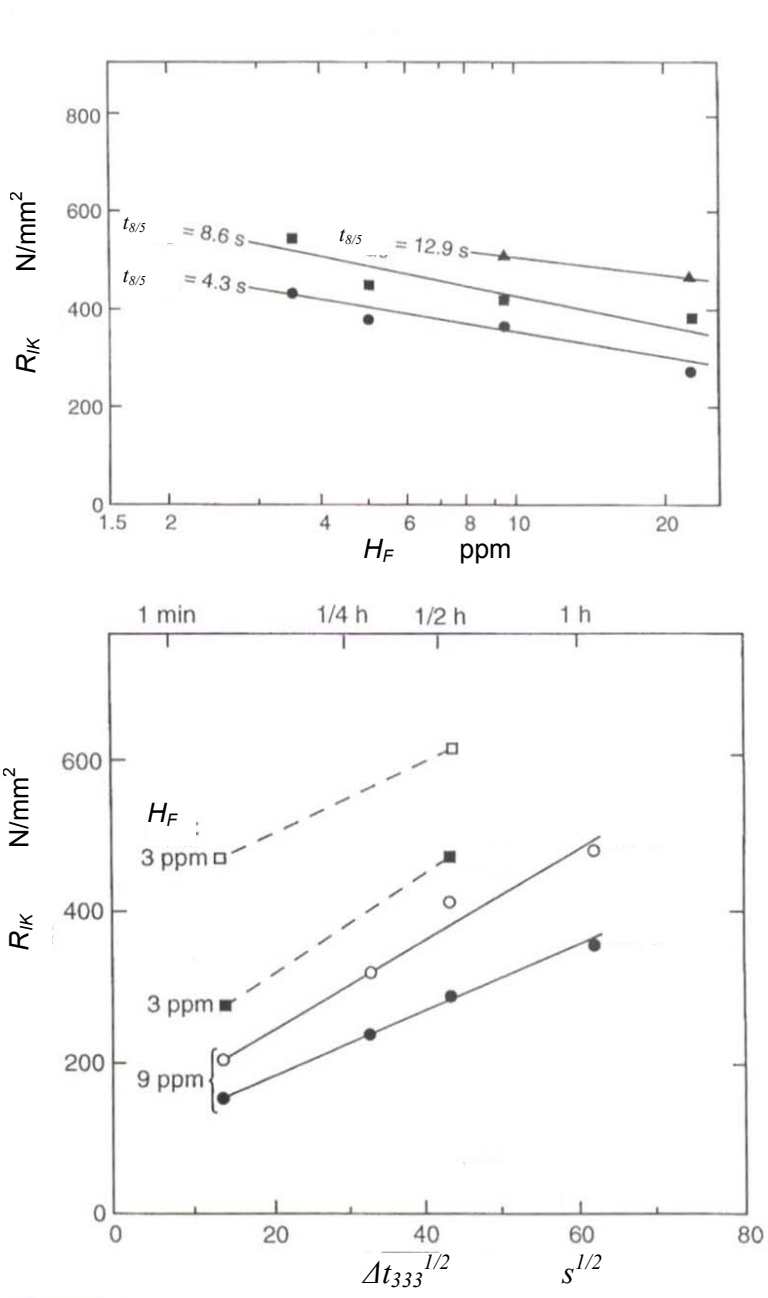
Parametar difuzije vodika Δt_{333} uzima u obzir varijacije kritične Implant čvrstoće nakon toplinskih tretmana što uključuje predgrijavanje i toplinsku obradu nakon zavarivanja i može se izraziti:

$$\Delta t_{333}(s) \approx 406 \int_{573K}^{T_c} \exp\left(-\frac{2000}{T}\right) dt \tag{2.5}$$

Iz izraza za R_{IK} slijedi da prva dva člana daju utjecaj mikrostrukture dok zadnja dva člana uzimaju u obzir utjecaj analitički određenog H_F vodika i lokalne koncentracije vodika. Numeričke vrijednosti parcijalnih derivacija $\partial R_{IK} / \partial CE$, $\partial R_{IK} / \partial t_{8/5}$, $\partial R_{IK} / \partial log\, H_F$ i $\partial R_{IK} / \partial \Delta t_{333}^{1/2}$ mogu varirati u širokom području vrijednosti , ovisno o kemijskom sastavu čelika i operativnim uvjetima zavarivanja. Međutim, ovaj model može poslužiti za kvantitativnu procjenu osjetljivosti na pojavu pukotina u ZUT-u [31], slike 2.12 i 2.13.

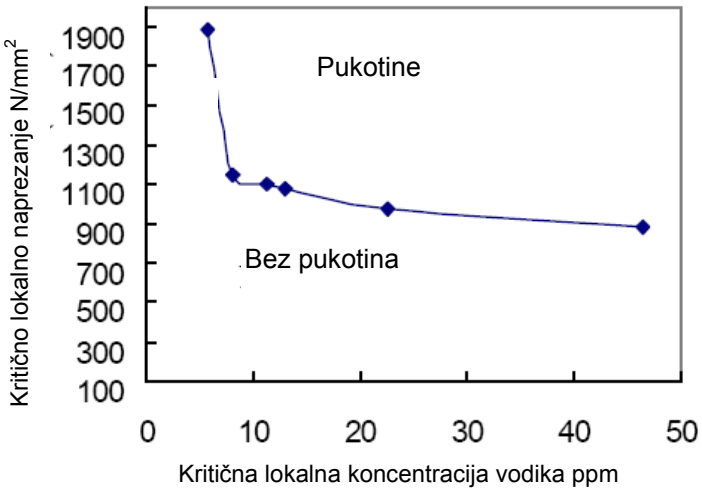


Slika 2.12 Ovisnost kritičnog Implant naprezanja o *CE* i $t_{8/5}$ za jedan mikrolegirani čelik[31]



Slika 2.13 Ovisnost kritičnog Implant naprezanja o koncentraciji i difuziji vodika za jedan mikrolegirani čelik (gornja slika) i jedan poboljšani čelik (donja slika) [31]

U [51,52,53] korištena je metoda u svrhu izrade modela za predviđanje hladnih pukotina. Kao glavni problem spominje se nemogućnost određivanja koncentarcije vodika u samoj blizini strukture ili mikronepravilnosti podobne za pojavu hladne pukotine. Iz tog razloga kombinirane su matematičke metode i kvantitativne metode ispitivanja tj. Implant test. Za određene vrste čelika dobivene su krivulje koje definiraju opasno i sigurno područje, ovisno o naprezanju, koncentraciji vodika i dobivenoj strukturi, slika 2.14.



Slika 2.14 Kriterij pojave vodikovih pukotina za čelik 20MnNiMo s mikrostrukturom 90% martenzit i 10% bainit u grubozrnatom ZUT-u [51]

U [58] dan je izraz koji definira vrijednost dodatnog naprezanja σ_{ad} koji uzrokuje vodik:

$$\sigma_{ad} = -14{,}1 + 3{,}89C_0 \tag{2.6}$$

pri čemu je C_o koncentracija vodika u ppm.

Također, konkretno za čelik X80 definiran je izraz za graničnu vrijednost naprezanja σ_{HIC} koje uzrokuje hladne pukotine pri čemu se to naprezanje smanjuje s logaritamskom vrijednošću koncentracije vodika C_o:

$$\sigma_{HIC} = 669 - 124 \ln C_0 \tag{2.7}$$

U [105] se također preporučuje Implant test za primjenu u podvodnom zavarivanju. Postupci ispitivanja osjetljivosti prema hladnim pukotinama koji se koriste mehanizmom vlastitih

zaostalih naprezanja nisu adekvatni jer su zaostala naprezanja pri mokrom podvodnom zavarivanju znatno niža. Za sučeljeni spoj na čeliku API 5L X60 napravljena je usporedba zaostalih naprezanja na uzorcima zavarenim u zraku i u vodi. Kod uzoraka zavarenih na zraku izmjereno je longitudinalno zaostalo naprezanje od 260 N/mm^2, dok je pri uzorku zavarenom u vodi izmjereno samo 60 N/mm^2. U konačnici se tvrdi da na pojavu hladnih pukotina najveći utjecaj imaju mikrostruktura i koncentracija vodika u metalu. Za procjenu osjetljivosti na pojavu hladnih pukotina definira se omjer kritičnog Implant naprezanja i vlačne čvrstoće materijala. Ako je taj omjer veći od 1, nema opasnosti od pojave hladnih pukotina. Ako je taj omjer manji od 1, onda se sa sniženjem omjera povećava opasnost od pojave hladnih pukotina. [105].

2.6. Pregled metoda određivanja vodika u zavarenim spojevima

Vodik već pri sobnim temperaturama vrlo brzo difundira te mogu nastati značajni gubici tj. greške u mjerenju. Uz to, koncentracije koje se mjere su vrlo niske , red veličine ppm – dijelova na milijun (eng. parts per million) tako da su potrebne stroge procedure i postupci. Kako bi se mogli uspoređivati rezultati iz različitih ispitnih ustanova načinjene su standardne procedure. Standardizirane metode koje se danas najčešće koriste su slijedeće [24,31,32,54,55,56,57]:

- Japanska metoda (JIS Z 313 -1975) koja se razvila iz bivše ASTM A 316-48T metode. Ova metoda se bazira na sakupljanju difundiranog vodika u glicerinu iz jednog navara u roku 48h na temperaturi 45°C. Količina vodika se izražava u ml na 100g nataljenog metala. Od prekidanja električnog luka do pothlađivanja epruvete dozvoljeno je vrijeme od najviše 5s.
- Francuska metoda (N.F.A. 81-305-1975) pri kojoj se dva sloja deponiraju na žice smještene u bakrenom kalupu. Vodik iz ovih navara se skuplja u živi i količina se iskazuje u ml na 100g protaljenog metala u što je uključen i rastaljeni osnovni metal.
- Metoda IIW-a (International Institute of Welding) pri kojoj se na izvaganu čeličnu epruvetu smještenu u bakrenom nosaču nanosi navar. Epruveta se pothlađuje u strogo propisanom režimu. Vodik difundira na temperaturi od 25°C u roku 72h i skuplja u živi. Dobivena količina se izražava na dva načina: ml na 100g nataljenog materijala, oznaka H_D ili u ml na 100g protaljenog metala koji uzima u obzir poprečni presjek zavara, oznaka H_F.

Za očekivati je da rezultati u ove tri metode neće biti jednaki te su određene relacije za usklađivanje rezultata japanskom, francuskom i IIW metodom. Za obložene elektrode dani su slijedeći izrazi [31]:

$$[H_F] \cong 0{,}84[H_{FR}] \tag{2.8}$$

$$[H_D] \cong 1{,}27[H_{JIS}] + 2{,}19 \tag{2.9}$$

pri čemu su:
H_F – količina difundiranog vodika izražena preko protaljenog metala;
H_D – količina difundiranog vodika izrađena preko nataljenog metala;
H_{FR} – količina difundiranog vodika prema francuskoj metodi;
H_{JIS} – količina difundiranog vodika prema japanskoj metodi.

Preporuča se upotreba H_F jer pretpostavlja racionalniji kriterij koncentracije vodika. Štoviše, rezultati izraženi u H_D bili bi izrazito netočni za visokopenetracijske procese poput elektrolučnog zavarivanja pod praškom. Treba naglasiti da IIW procedura definira količinu difundiranog vodika. Ako se traži količina totalnog vodika, zaostali vodik se mora izlučiti vakuumskom metodom ili ekstrakcijom pomoću vrućeg plina na 650°C. Vrlo male količine tzv. fiksnog vodika mogu se dobiti vakuumskom fuzijom. Za određivanje ove tri kategorije vodika ne postoje egzaktne granice, međutim kod jednoslojnih navara obloženom elektrodom difundirani vodik čini 90% ukupne ili totalne količine vodika u metalu zavarenog spoja [31,32].

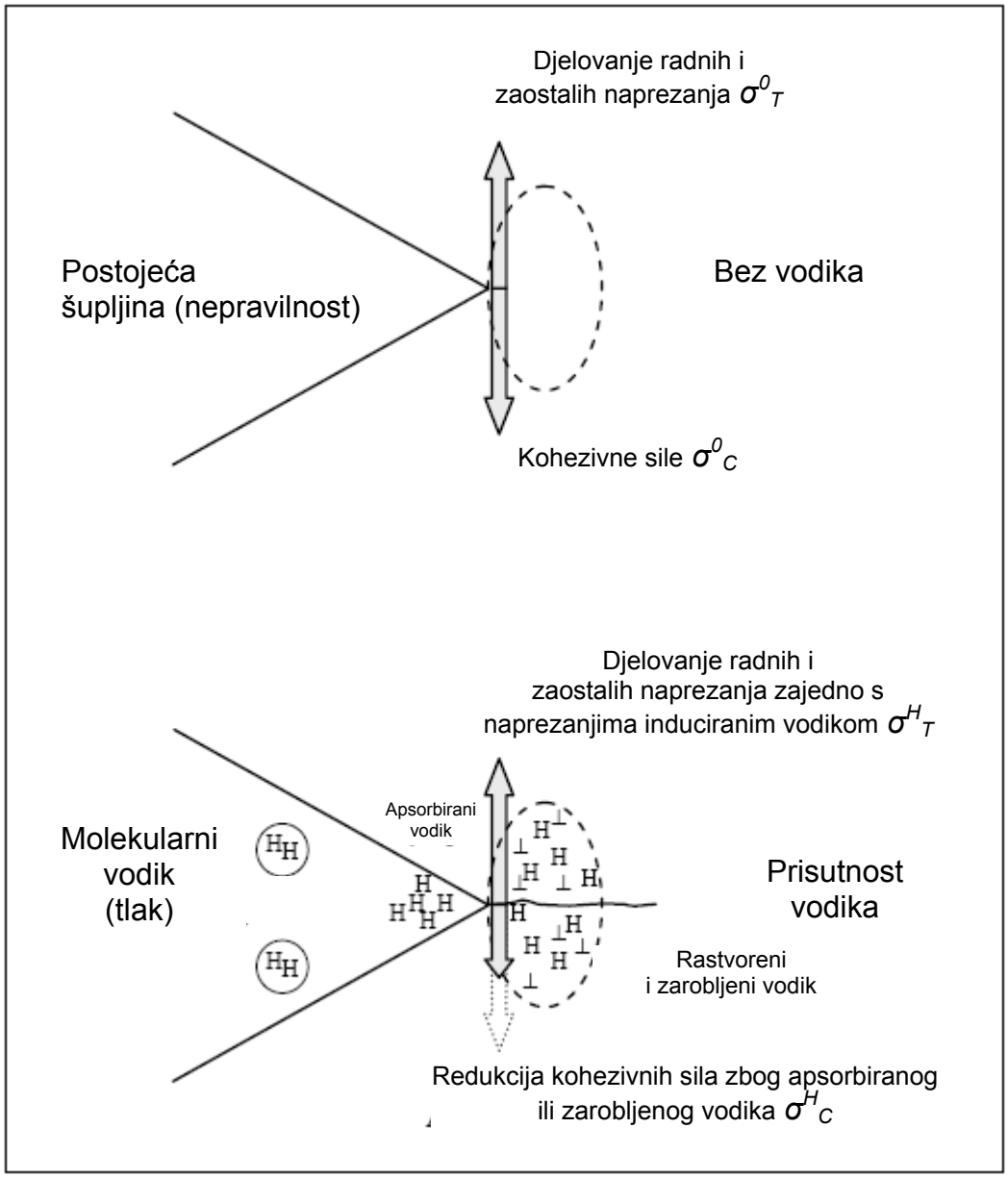
Što se tiče određivanja količine vodika u višeslojnom zavarivanju za sada nema standardiziranih metoda. Kod nekih prijašnjih istraživanja potvrđeno je da postoji konstantan omjer između količine difundiranog vodika i mase rastaljenog metala [31,32].

2.7. Utjecaj katodne zaštite na cjelovitost konstrukcija

Difuzija vodika u čelik ovisi o elektrokemijskim faktorima i utjecaju okoline. Ako se promatraju podvodne konstrukcije s katodnom zaštitom, difuzija vodika raste s intenzitetom katodne polarizacije. Slučajevi iz prakse pokazali su da pojava vodikove krhkosti kao posljedica katodne zaštite nije zabilježena kod čelika niže čvrstoće, međutim kada se govori o čelicima visoke čvrstoće, situacija je sasvim suprotna. Štoviše, dosadašnja istraživanja pokazala su da se pri tzv. prezaštiti, tj. preintenzivnim parametrima katodne zaštite, javljaju fenomen smanjenja duktilnosti čelika i hladne pukotine [34,58,65,66-89].

Kako pretjerana katodna zaštita rezultira intenzivnim stvaranjem vodika na površini materijala, smatra se da je gubitak duktilnosti posljedica nakupljanja vodika oko vrška pukotina i nepravilnosti na ili blizu površine materijala. Ako je cjevovod dodatno zaštićen prevlakom, uvjeti prezaštite na mjestima oštećenja prevlake također generiraju atome vodika koji difuzijom ulaze u osnovni materijal cijevi i povećavaju opasnost od nastajanja pukotina. To može biti posebno opasno ako u strukturi materijala postoje nepravilnosti poput pora, uključaka i mikropukotina nastalih zavarivanjem.

Slika 2.15 prikazuje shematski model utjecaja apsorbiranog i rastvorenog vodika na smanjenje kohezivnih sila koje spriječavaju propagaciju inicijalne pukotine nastale u postojećoj šupljini. Kada nema vodika kohezivne sile kompenziraju djelovanje radnih i zaostalih naprezanja koja djeluju na postojeću šupljinu ili nepravilnost te ne dolazi do propagacije pukotine. U slučaju kada postoji prisustvo vodika dolazi do pojave vodikom induciranih naprezanja koja u interakciji s radnim i zaostalim naprezanjima djeluju na inicijalnu pukotinu. Zbog apsorbiranog i rastvorenog vodika kohezivne sile su reducirane te dolazi do propagacije pukotine u strukturu.



Slika 2.15 Shematski prikaz utjecaja vodika na postojeće nepravilnosti (šupljine) [34]

Vodikom uzrokovane pukotine na opremi za proizvodnju i distribuciju nafte i plina, posebice na podmorskim cjevovodima, mogu nastati uslijed apsorpcije vodika iz kiselih (eng. sour) plinova nakon lokalne anodne reakcije koja se zbiva pri jamičastoj koroziji ili kao rezultat katodne prezaštite u slanoj vodi. Bez obzira na mehanizam nastajanja vodikovih atoma i iona osjetljivost materijala na vodikovu krhkost reflektira se kroz smanjenje duktilnosti koje je posljedica galvanostatskog nakupljanja vodika tijekom vlačne probe a što se najlakše determinira vlačnim testom sa sporom brzinom prirasta opterećanja tzv. SSRT ispitivanjem (eng. slow strain rate test) [60].

Ispitivanja koja su provedena u [59] pokazuju da se kod čelika vodik apsorbiran katodnom reakcijom većinom distribuira u tankom sloju do 0,1mm od površine materijala. U [39,41] dokazano je da katodna zaštita uzrokuje stvaranje vodika koji ulazi u materijal te uzrokuje zakašnjele pukotine posebno kada postoji vlačna komponenta naprezanja. Uz to, određene bakterije mogu svojim djelovanjem izazvati ubrzavanje tih procesa. Za visokočvrste čelike se preporuča radno područje potencijala katodne zaštite od −850mV do −1050mV ali se navodi da se moraju izbjeći zaostala naprezanja i postići niže tvrdoće nakon zavarivanja. Međutim, jasno je da zbog visokog temperaturnog gradijenta pri hlađenju pri mokrom podvodnom zavarivanju ove zahtjeve je vrlo teško ispuniti.

Postoje tri osnovna tipa katodne zaštite i to žrtvenim anodama (eng. SACP sacrificial anode cathodic protection), narinutom strujom (eng. ICCP impressed current cathodic protection) i hibridnim sustavima u kojima se kombiniraju žrtvene anode i narinuta struja. SACP se najviše primjenjuje pri zaštiti pomorskih konstrukcija pri čemu se žrtvene alumunijske i cinkove anode postavljaju uz konstrukciju kako bi se postigao potencijal od −850 mV prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi. Zbog složenosti struktura i lokalnih specifičnosti moguće je da se u blizini anoda javljaju potencijali negativniji od −1000 mV (Ag/AgCl) što povećava rizik od vodikove krhkosti i ubrzanog širenja pukotine, dok se na relativno udaljenijim lokacijama bilježe potencijali pozitivniji od −750 mV (Ag/AgCl) što opet povećava mogućnost pojave lokalne korozije. Očito je da se za materijale koji su osjetljivi na vodik, a da bi se postigla zadovoljavajuća zaštita, nužno odrediti usko područje radnog potencijala katodne zaštite [30].

Katodna zaštita može vrlo negativno utjecati na mehanička svojstva materijala i njegovo ponašanje u eksploataciji. U nizu istraživanja koja su poduzeta tijekom 1980-ih godina na «off-shore» platformama na konstrukciji nogu «jack-up» platformi detektirane su pukotine za koje se ustanovilo da su nastale uslijed djelovanja vodika. Naknadno je ustanovljen potencijal od −805 mV (Ag/AgCl) koji je predstavljao granicu preko koje se ne smije ići a da bi se izbjegli problemi s vodikom. Daljnjim istraživanjem ustanovljeno je da se u 65% operativnih sustava katodne zaštite koriste potencijali negativniji od −900 mV (Ag/AgCl) dok je u 30% slučajeva izmjeren negativniji potencijal od −1050 mV (Ag/AgCl). Time je dokazano da u praksi sustavi katodne zaštite sa žrtvujućim anodama predstavljaju povećani rizik posebno kada se radi o konstrukcijama od čelika povišene i visoke čvrstoće. Time je i potvrđeno da se potencijal katodne zaštite, vrsta osnovnog materijala i karakter neposredne okoline moraju pažljivo analizirati kako bi se definirale moguće posljedice.

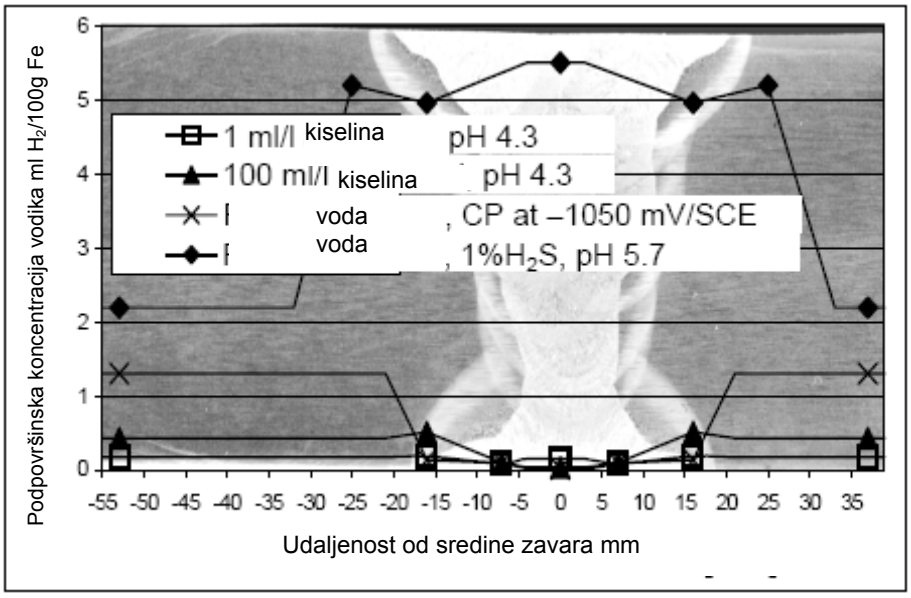
Sistemi katodne zaštite s narinutom strujom ili hibridni sistemi su u prednosti pred sustavima s žrtvujućim anodama jer je moguće kontrolirati katodni potencijal. Međutim, to vrijedi samo ako je sustav za praćenje ispravan i djelotvoran. Također, sustavi katodne zaštite s narinutom strujom zahtjevaju izdržljive i kvalitetne referentne elektrode, moguće su zone interferencije te postoji potreba za stalnim održavanjem električnog sustava. U suprotnom, lako se sustav može dovesti u stanje ekstremne prezaštite ili nedovoljne zaštite. Postoje metode za spriječavanje ovih pojava koje uključuju primjenu dielektričnih slojeva, žrtvujućih premaza, dioda za ograničavanje napona, električnih otpora i niskonaponskih anoda.

Jedan od načina snižavanja katodnog potencijala je i uvođenje novih aluminijskih legura s 0,1% Ga koje daju potencijal od -773 do -803 mV (Ag/AgCl) [30, 35].

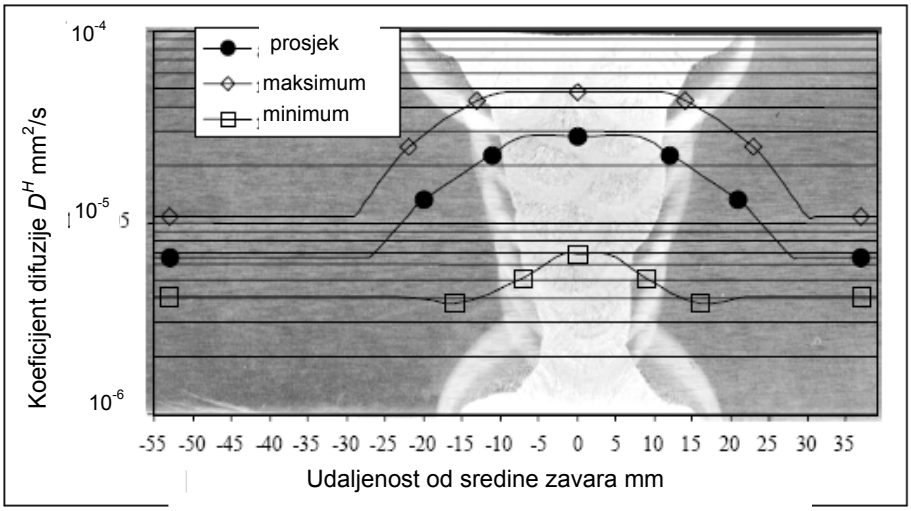
Kada se govori o cjevovodima, proveden je veliki broj istraživanja na području utjecaja katodne zaštite na svojstva materijala na sustavima u radu, tzv. «in-service». Za promatrane sustave nakon 1 do 2 godine u radu došlo je do šesterostrukog povećanja sadržaja vodika u materijalu cijevi pri površini dok je nakon 15 godina sadržaj vodika povećan 10 puta. To je povezano s činjenicom da su svi plinovodi u kojima je došlo do pucanja bili više od 10 godina u radu s primijenjenim sustavom katodne zaštite. Uz to, kao glavni mehanizam pukotina detektiran je vodik. 1982. godine je White primjetio da bi glavni uzročnik tih havarija plinovoda mogla biti katodna zaštita. Nakon 4 godine, 1986., provedena je prva rasprava o negativnom utjecaju katodne zaštite na integritet i pouzdanost plinovoda. Pri tom je ustanovljeno da su vodikove pukotine glavni razlog havarija katodno zaštićenih ukopanih plinovoda u Kanadi, Italiji, Rusiji, Nizozemskoj i SAD-u između 1987. i 1990. godine. Zadnja istraživanja provedena na čelicima API 5L X52 i X80 u skoro neutralnim pH medijima pokazala su ubrzano napredovanje napetosne korozije s porastom negativnog potencijala katodne zaštite. SIMS (eng. secondary ion mass spectrometry) mjerenjima ustanovljena je difuzija vodika u materijalu te skupljanje i povećana koncentracija oko vrška pukotine što dokazuje da je do širenja pukotine došlo zbog apsorbcije vodika nastalog u procesu katodne zaštite. Problematiku katodne zaštite potvrdio je NACE-National Association of Corrosion Engineers tijekom konferencije 2002. u Edmontonu, gdje je tema s nazivom «Katodna zaštita uzrokuje vodikovu krhkost na čelicima za cjevovode» (eng. Cathodic protection causes hydrogen embrittlement of steel pipelines» ocijenjena kao jedna od 12 najvažnijih za kanadsku industriju koja se bavi cjevovodima. Zajednički naglasak svih istraživanja koja su provedena na području katodne zaštite a u korelaciji s pojavom vodikovih pukotina upućuju na potrebu za daljnjim istraživanjem i eksperimentiranjem kako bi se definirali strogi okviri parametara [61].

Da su vodikove pukotine nastale zbog vodika dobivenog u procesu katodne zaštite i kemijskim reakcijama sumpora iz transportiranog medija i materijala cijevi i danas uzročnici havarija cjevovoda, pokazuje i pukotina na cjevovodu duljine 52 km, promjera 16" od materijala API 5L X52 u Egiptu gdje je analizom ustanovljeno da je inicijalno mehaničko oštećenje uz integralno djelovanje nabrojenih faktora dovelo do rupture stijenke [62].

U [63] pokazano je da koncentracija vodika u čeliku visoke čvrstoće S890 prema normi EN 10137 u podpovršinskom dijelu iznosi i do 2 ml/100g Fe pri katodnoj zaštiti od −1050 mV prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi-SCE. Koeficijent difuzije D^H također ovisi o narinutom katodnom potencijalu, slike 2.16 i 2.17.



Slika 2.16 Utjecaj okolišnog okruženja na koncentraciju vodika kod čelika visoke čvrstoće S890 [63]



Slika 2.17 Ovisnost koeficijenta difuzije vodika o lokaciji u zavarenom spoju [63]

Ovime je pokazano da vrsta i karakter medija, uz katodnu zaštitu, dodatno opterećuju strukturu metala zavara s povećanom koncentracijom vodika što potvrđuje više istraživača [64,68].

Iako su poznati trendovi razvoja da se u čelicima za tlačne sustave i cjevovode minimalizira udio sumpora i nečistoća, iz navedenog primjera u Egiptu [62] i Brazilu [67] vidljivo je da transportirani mediji koji sadrže visok udio sumpora (i do 4%), pospješuju stvaranje vodika i korozije. Uz to, manjak tehničke discipline koji je previdio inicijalno oštećenje pri pregledu objekta, ukazuje na potrebu za striktnom kontrolom što je višestruko teže ostvariti u podvodnim uvjetima.

Posebno je važan utjecaj katodne zaštite na dinamičku čvrstoću konstrukcija gdje se pokazalo da zaštitni potencijal donekle smanjuje dinamička svojstva međutim za konkretne zaključke i modele potrebna su još opsežnija i detaljnija istraživanja [71,72].

Što se tiče normi i pravilnika, povezivanje katodne zaštite i vrste čelika je provedeno kroz niz limitirajućih faktora sa strane katodnog potencijala ili čvrstoće čelika. Npr. DNV-Det Norske Veritas Offshore standard daje smjernice za primjenu katodne zaštite na konstrukcijama od čelika visoke čvrstoće koje klasificiraju kao osjetljive na vodikove pukotine. Za čelike s granicom razvlačenja višom od 550 N/mm^2 preporuča se katodni potencijal između -770 do -830 mV (Ag/AgCl). Te vrijednosti se preklapaju s preporukama u britanskom Health and Safety Executive- HSE. U normi ISO CD 19901 , sekcija 19 obrađena je problematika katodne zaštite gdje stoji da se za čelike s minimalnom granicom razvlačenja od 720 N/mm^2 trebaju poduzeti posebne mjere te da se ne bi trebali koristiti za kritična mjesta ako je na

istima primijenjena katodna zaštita. U istoj normi propisano je da se zavarivanjem ne smije prekoračiti tvrdoća 350 HV10. Na taj način se indirektno želi izbjeći primjena čelika s granicom razvlačenja iznad 550 N/mm^2. Također, propisane su i vrijednosti katodnog potencijala između –800 mV i – 1100 mV (Ag/AgCl) za srednje čvrste čelike [30].

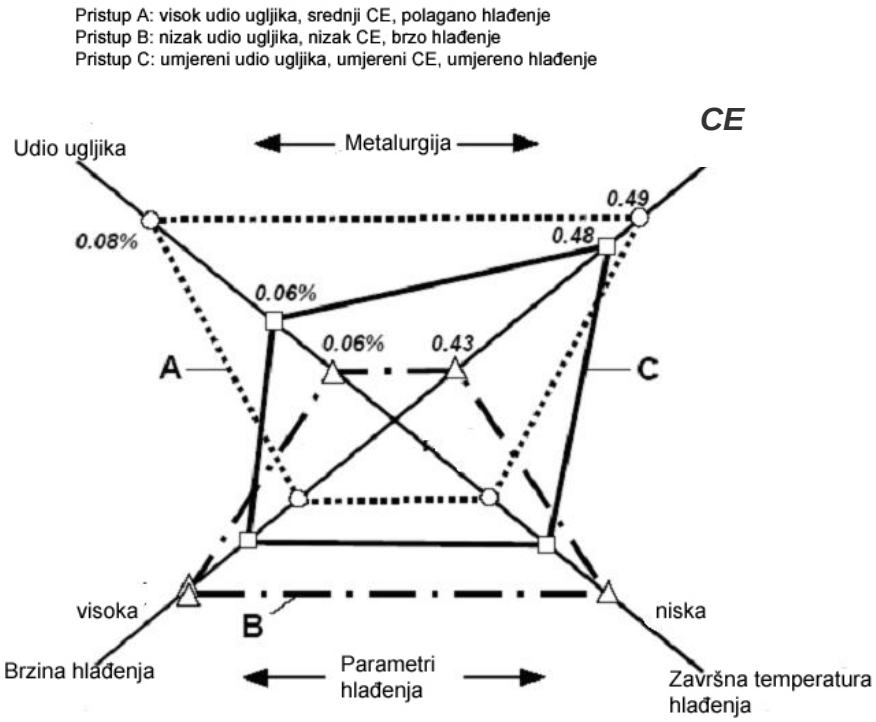
Ako se to analizira za postupke konvencionalnog zavarivanja, onda se može zaključiti da će se tvrdoća uz određene parametre zavarivanja zadržati ispod 350 HV10. Međutim, za mokro podvodno zavarivanje uz uvjete ekstremno brzog hlađenja i visok udio difundiranog vodika, teško je očekivati da se barem lokalno neće pojaviti zakaljena krhka struktura osjetljiva na hladne pukotine. Iako se u normama nalaze propisi za normalne situacije, za mokro podvodno zavarivanje nema specificiranih podataka, posebno ne za čelike povišene i visoke čvrstoće.

2.8. Razvoj i zavarljivost čelika za cijevi

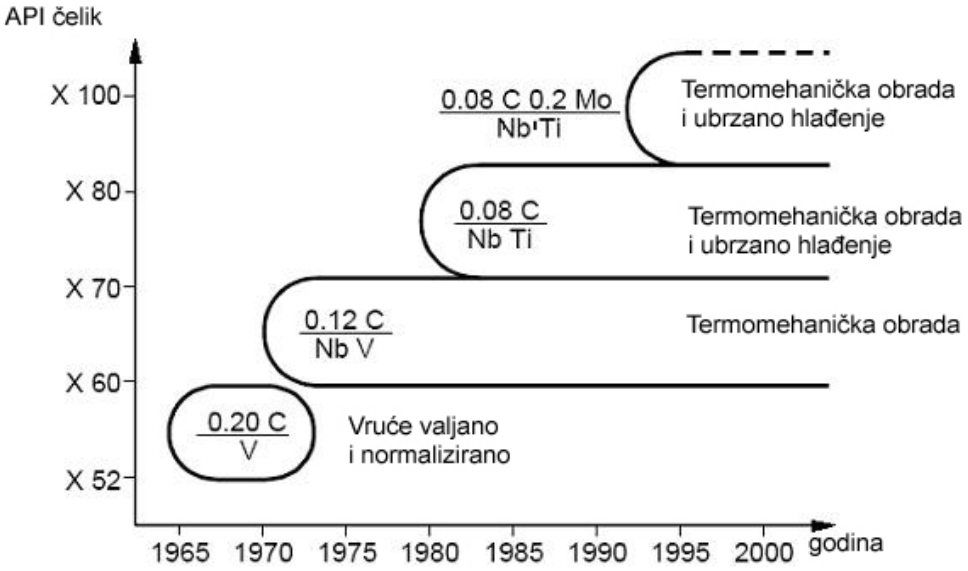
Čelici grupe X70 prema API 5L imaju dobra mehanička svojstva i odličnu zavarljivost. To je rezultat razvoja na području metalurgije i termomehaničke obrade. Smanjenje udjela ugljika ispod 0,1%, mikrolegiranje s Nb, V ili Al u korelaciji s parametrima toplinske obrade rezultiralo je sitnozrnatom strukturom odličnih mehaničkih svojstava. X70 čelici se svakodnevno primjenjuju za izgradnju cjevovoda te u manjoj mjeri i u off-shore postrojenjima. Međutim, zbog njihove mikrostrukture potrebno je definirati parametre zavarivanja u uskim područjima kako bi se omogućilo dobivanje zavarenih spojeva zadovoljavajućih mehaničkih svojstava [90-103].

Obzirom da duljina i operativni tlak cjevovoda konstantno rastu [80], razvoj čelika visoke čvrstoće znatno doprinosi smanjenju troškova pri izgradnji. Za podmorske off-shore cjevovode, radni tlak nije najvažniji čimbenik pri projektiranju. Znatno veći utjecaj ima hidrostatski tlak okoline, tj. od kriterija čvrstoće materijala znatno je važnija otpornost cjevovoda na kolaps-spljoštenje uslijed tlačnog opterećenja što od proizvođača zahtjeva kvalitetniju geometriju i oblik cijevi. Povećanjem udjela H_2S u transportiranom plinu, rastu i problemi s pojavom vodikom uzrokovanih pukotina. Ako uz to postoji i voda u plinu, CO_2, H_2S i kloridi postaju ekstremno korozijski agresivni. Za takve slučajeve predviđeno je navarivanje osnovnog materijala slojem visokolegiranog čelika. Međutim, za većinu današnjih zahtjeva za transport nafte i plina najčešće se koriste čelici gradacije X70 i X80 prema API 5L, dok se X90 i X100 tek uvode u primjenu. U proteklih 30 godina jako su

povećani zahtjevi za materijale od kojih se grade cjevovodi. Cjevovodi velikih promjera danas transportiraju 75% svjetske proizvodnje prirodnog plina i to na najekonomičniji i najsigurniji način [90,91,92]. Slika 2.18 definira glavne mehanizme unapređivanja čelika za cijevi. Na slici 2.19 prikazan je razvoj čelika za cjevovode. Sedamdesetih godina vruće valjanje i normalizacija zamijenjeni su termomehaničkim valjanjem što je omogućilo dobivanje gradacije X70 uz mikrolegiranje niobijem i vanadijem te uz smanjeni udio ugljika do 0,12%. Daljnjim mikrolegiranjem i unapređenjem termomehaničke obrade uz ubrzano hlađenje dobiveni su čelici gradacije X80 povećane čvrstoće, ali je uz daljnju redukciju ugljika zadržana dobra zavarljivost. Godišnja proizvodnja od 8 miliona tona cijevi pri čemu su gradacije X70 i X80 najviše zastupljene govori o važnosti daljnjeg razvoja tehnologija zavarivanja i održavanja u eksploataciji. Kako se i nalazišta nafte i plina sele u dublje vode tako se i podmorski cjevovodi instaliraju na sve većim dubinama [90,103].

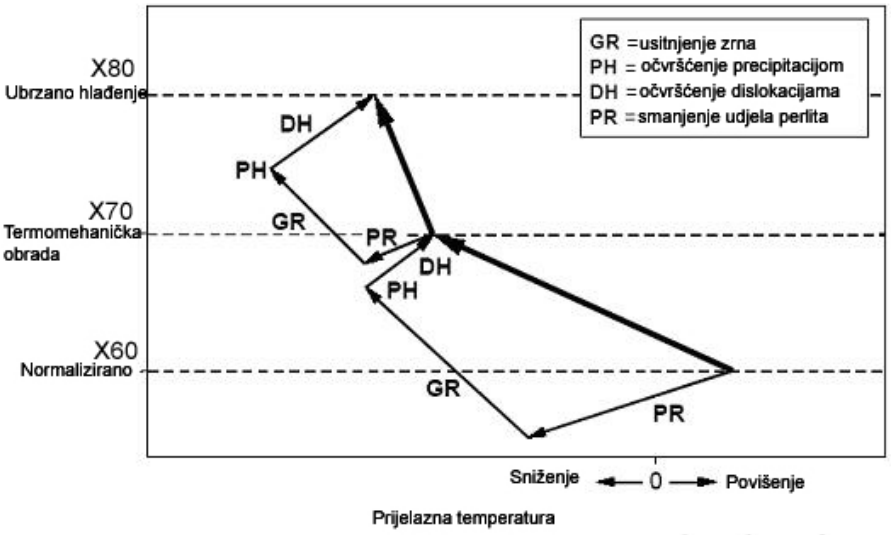


Slika 2.18 Glavni mehanizmi unaprijeđivanja čelika za cijevi [90]



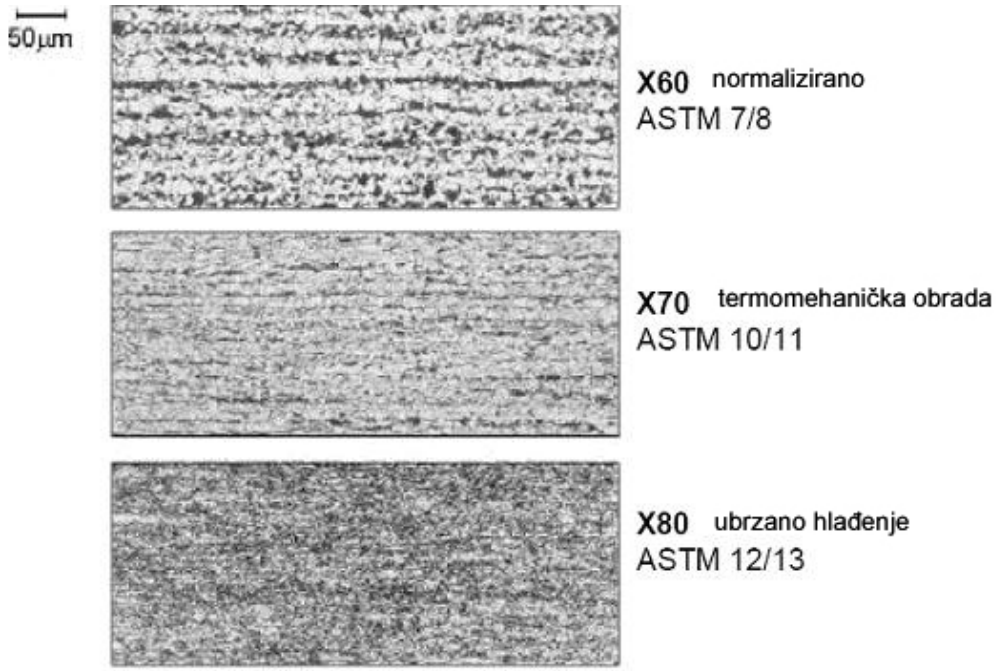
Slika 2.19 Kronološki razvoj čelika za cijevi [90]

Mehanička svojstva čelika određena su mikrostrukturnim značajkama poput granica zrna, precipitata i dislokacija. Kod niskolegiranih čelika se navedeni mehanizmi razvijaju tijekom transformacije austenita pri hlađenju a na što se utječe brzinom hlađenja kao i završnom temperaturom hlađenja. Na slici 2.20 prikazan je način na koji se spomenutim mehanizmima očvršćivanja, počevši od čelika gradacije X60 koji je primjenjivan u ranim sedamdesetim godinama došlo do gradacije X70 i X80. Čelici gradacije X60 su normalizirani i uobičajeno sadrže 0,2% ugljika, 1,55% mangana, 0,12% vanadija, 0,03% niobija i 0,02% dušika. Kod čelika X70 udio ugljika smanjen je na 0,12% i manje ali je primijenjena termomehanička obrada što je rezultiralo smanjenjem feritnog zrna [90,93,96-101].



Slika 2.20 Mehanizmi očvršćavanja za čelike X60, X70 i X80 [90]

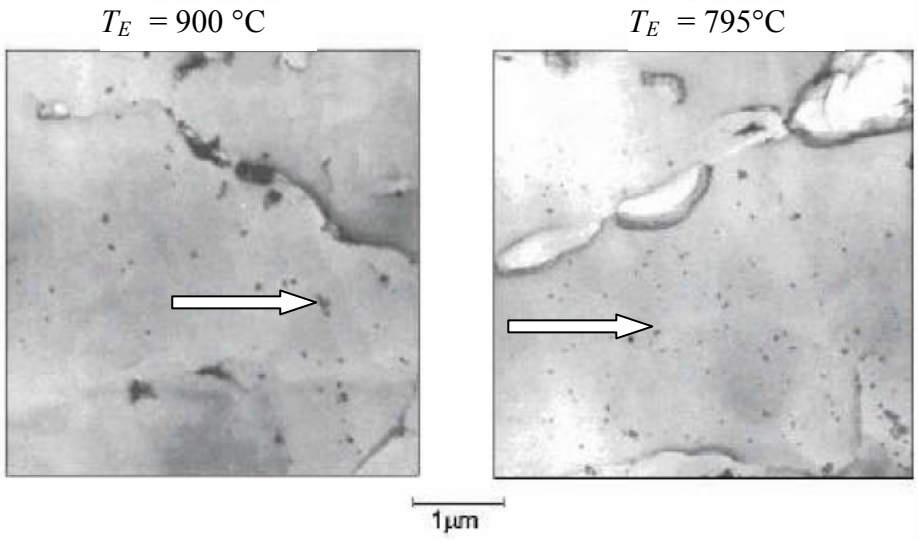
Usitnjavanjem veličine zrna se istovremeno povećava čvrstoća i snižava prijelazna temperatura. Gubitak čvrstoće nastao redukcijom udjela perlita nadomješten je precipitacijskim očvršćavanjem i dislokacijama. Smanjenje udjela perlita, usitnjavanje zrna, očvršćavanje mehanizmom umrežavanja dislokacija i precipitacijom rezultiralo je kombinacijom svojstava gradacije X70 prema API 5L pri čemu je zadržana dobra zavarljivost i prihvatljive prijelazne temperature iz žilavog u krhko stanje. Daljnji razvoj prema gradaciji X80 dobiven je isključivo promjenom feritno-perlitne strukture u feritno-bainitnu. Kod čelika X80 još više je smanjen udio ugljika , usitnjeno je zrno te povećena gustoća dislokacija. Ova dva čelika se razlikuju i po svojstvima precipitata. Slika 2.21 prikazuje karakteristične mikrostrukture čelika X60, X70 i X80. Čelici X60 imaju normaliziranu trakastu feritno-perlitnu strukturu veličine zrna po ASTM 7/8. Struktura čelika X70 je ujednačenija a zrno je veličine po ASTM 10/11. Čelik X80 ima feritno-bainitnu strukturu veličine zrna po ASTM 12/13.



Slika 2.21 Tipične mikrostrukture čelika X60, X70 i X80-usporedba veličine zrna [90]

Kod termomehanički valjanih cijevi velikih promjera utjecaj mikrolegirajućih elemenata se očituje u sklonosti vezivanju s dušikom i ugljikom. Za svrsishodan razvoj mikrolegiranih čelika nužno je poznavati i razumijevati mehanizme vezivanja. Kao što je prikazano na slici

2.22, niža temperatura završnog valjanja dovodi do znatnog smanjenja broja i veličine precipitiranih karbonitrida, što se ne može reći za titanove karbonitride gdje nije ustanovljen utjecaj završne temperature valjanja. Kod Mn-Nb-Ti mikrolegiranih čelika s omjerom titana i dušika ispod stehiometrijskog omjera precipitacija počinje s titanovim nitridima i s vrlo niskim udjelom niobija i ugljika, čak i pri višim temperaturama. Niobij precipitira u obliku karbida. Temperatura rastvaranja karbida se znatno snizuje zbog prisustva zaostalog dušika. Kod ponovnog zagrijavanja pri valjanju određena količina niobija se rastvori za razliku od stabilnih titanovih nitrida. Pri termomehaničkom valjanju u području donjeg austenita dolazi do stvaranja finih čestica niobijevih precipitata što rezultira sitnijim austenitnim zrnom a što pak pridonosi čvršćoj feritnoj strukturi.



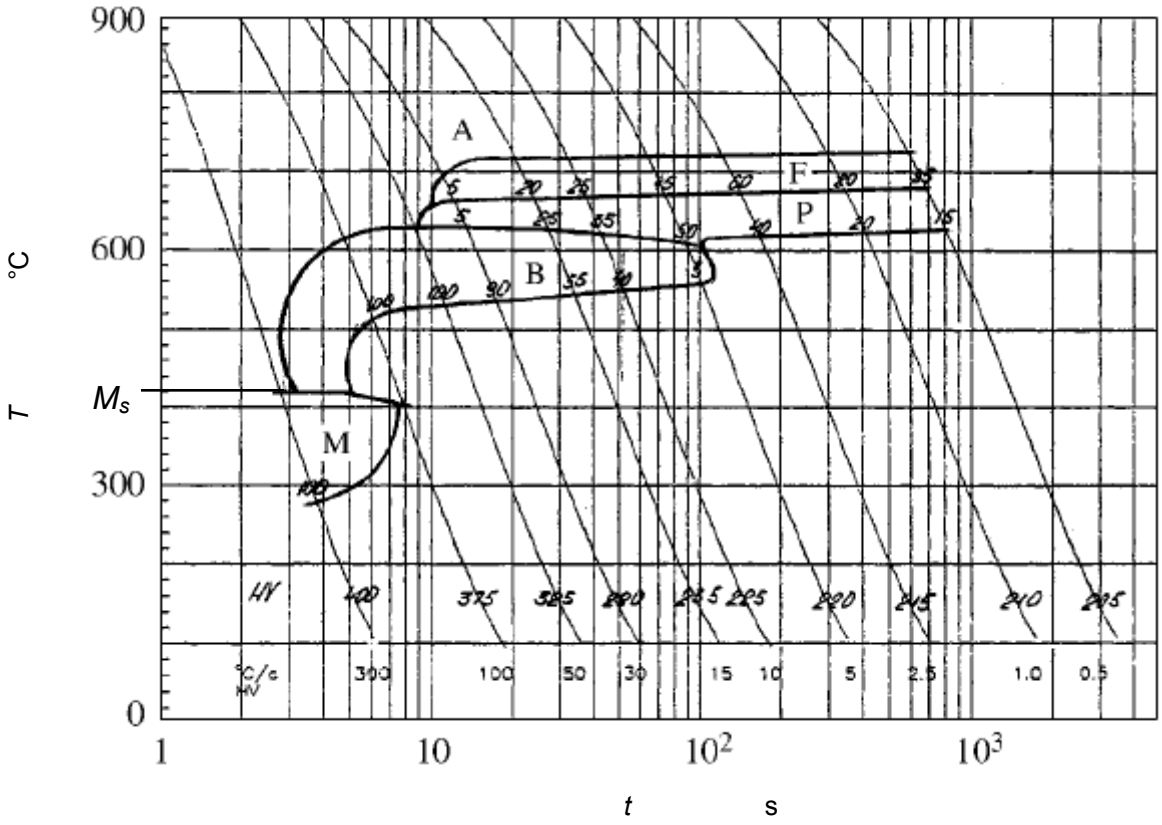
Slika 2.22 Utjecaj temperature završnog valjanja na količinu i strukturu karbonitrida (crne točkice) [90]

Ovakav složeni mehanizam očvršćavanja znatno povisuje zahtjeve pri određivanju parametara valjanja kao i određivanja kemijskog udjela mikrolegirnih elemenata. Štoviše, postavlja se pitanje kako zavarivanje i miješanje dodatnog materijala utječu na prvotnu mikrostrukturu čelika, te kako se odabirom parametara i dodatnog materijala može postići maksimalno moguća kvaliteta zavarenog spoja.

Analizom TTT dijagrama za tipični X70 čelik, slika 2.23, vidljivo je da se pri brzinama hlađenja uobičajenim za REL od 20 do 70 °C/s i čak sporije za EPP od 7 do 13 °C/s dobiva feritna, perlitna i bainitna struktura. Neujednačenost strukture ukazuje na moguću slabiju žilavost [97]. Pri brzinama hlađenja od 70 °C/s i više, a koje su prisutne u mokrom

podvodnom zavarivanju [5,8], pojavljuje se martenzitna struktura s tvrdoćama višim od 350HV10 što definira osjetljivo područje za pojavu vodikovih pukotina. Formiranje martenzita počinje na približno 420°C (Ms≈420°C). Već iz navedenog se može zaključiti da se pri zavarivanju čelika X70 s nižim unosima topline ili debljih limova i pri konvencionalnom zavarivanju formiraju uvjeti za pojavu hladnih pukotina. Slijedi da se , unatoč dobroj zavarljivosti i širokoj primjeni, moraju egzaktno definirati parametri i tehnologija zvarivanja jer se može izaći iz granica koje garantiraju homogenu strukturu i mali rizik od pojave pukotina [97].

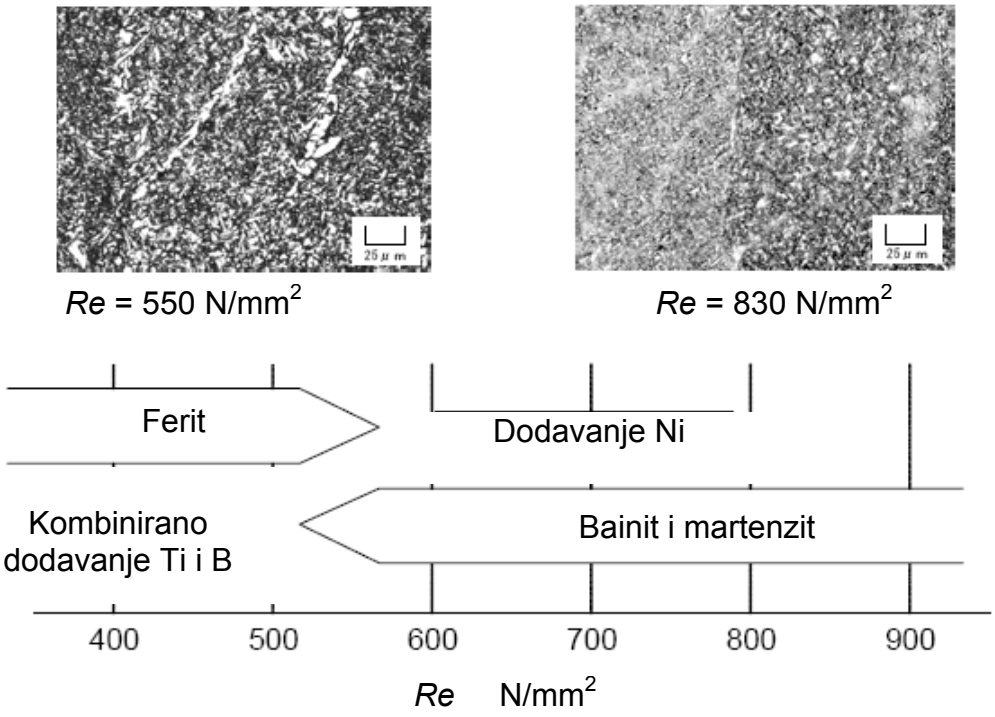
.



Slika 2.23 TTT dijagram čelika X70 [97]

Razvoj čelika povišene i visoke čvrstoće paralelno prati i razvoj dodatnih materijala za zavarivanje pri čemu se, posebno za odobalne strukture, zbog hladnoće i dinamičkih opterećenja, traže visoke vrijednosti udarne radnje loma, niske prijelazne temperature i dovoljna vlačna čvrstoća. Glavni mehanizmi dobivanja željenih mehaničkih svojstava su smanjivanje udjela kisika za povećanje te mikrolegiranje s borom, titanom i niklom [103]. U razvoju dodatnih materijala najbolja svojstva se dobivaju primjenom praškom punjenih žica jer je moguće provesti mikrolegiranje iz praška.

Slika 2.24 prikazuje trendova razvoja dodatnih materijala za zavarivanje čelika visoke čvrstoće.



Slika 2.24 Metode legiranja za povećanje čvrstoće metala zavara [103]

Vidljivo je da se pomicanjem podvodnih struktura na veće dubine i u hladnija podneblja postavljaju rigorozni zahtjevi na čvrstoću i udarnu radnju loma pri čemu se nužno moraju zadovoljiti uvjeti dobre zavarljivosti. Međutim, previđa se da kod podvodnih struktura , osim proizvodnih zavarivanja koja se provode na suhom i u normalnim uvjetima, sve češće bilježe i podvodno reparaturno ili montažno zavarivanje što donosi novi niz problema. Iako se čelici klase X70 smatraju izvrsno zavarljivima u normalnim uvjetima, pri mokrom podvodnom zavarivanju uz ubrzano hlađenje cilj je dobiti mikrostrukture koje imaju veću otpornost na pojavu i propagaciju pukotina. Za to je nužno razviti adekvatne tehnologije zavarivanja i dodatne materijale.

3. EKSPERIMENTALNI RAD

3.1. Opis eksperimenta

Eksperimentalni rad proveden je u Laboratoriju za zavarivanje Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Pri planiranju pokusa, a na temelju postavljene hipoteze te definiranog sustava i organizacije istraživanja, oblikovan je koncept u kojem je zatvoren ciklus od izrade uzoraka strojnom obradom, podvodnog zavarivanja pa do ispitivanja zavarenih uzoraka.

Podvodno mokro zavarivanje provedeno je u laboratorijskim uvjetima u malom bazenu dimenzija 1100 x 600 x 750 mm, zapremine 500 litara. Veliki bazen nije korišten zbog kompleksnosti nadogradnje nužne za primjenu sustava za automatsko zavarivanje. Zavarivanje svih uzoraka provedeno je na dubini od 250 mm, u umjetnoj morskoj vodi saliniteta 35 do 38 ‰, uz temperaturu vode od 22 do 27 °C i zraka od 22 do 30°C.

Kako bi se pokrili najčešći postupci koji se danas primjenjuju u mokrom podvodnom zavarivanju i oni koji imaju najveći potencijal za razvoj odabrani su postupci REL zavarivanja, praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti i samozaštićujućom praškom punjenom žicom. Za svaki postupak predpokusom su optimalizirani parametri koji su dali tri jednaka unosa topline od približno 12, 15 i 18 kJ/cm. Parametri zavarivanja su konstantno provjeravani pri radu , napon zavarivanja digitalnim voltmetrom a jakost struje zavarivanja strujnim kliještima.

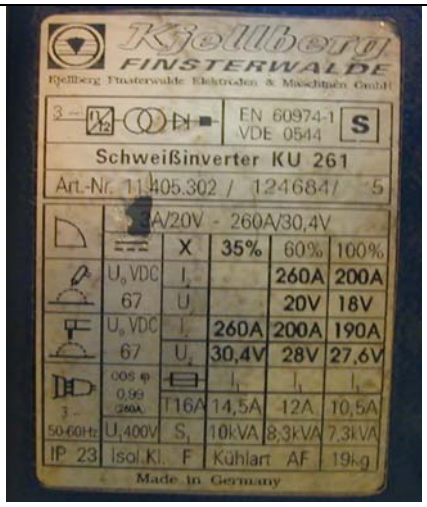
Uzorci za određivanje difundiranog vodika i Implant ispitivanje izrađeni su iz stijenke cijevi debljine 16mm i promjera 700mm. Iz cijevi su prvo plinskim plamenom izrezane trake iz kojih su cirkularnim glodalom izrezani prizmatični komadi. Uzorci za ispitivanje difundiranog vodika su strojno obrađeni, prvo na blanjalici te završno prebrušeni. Uzorci za Implant test su izrađeni strojnom obradom tokarenjem. Na kraju je strojnom nareznicom narezan navoj M8 koji predstavlja koncentrator naprezanja.

Za analizu utjecaja katodne zaštite odabrana su tri stupnja; bez zaštite, s parametrima optimalne zaštite i s parametrima tzv. prezaštite. Uzorci za određivanje difundiranog vodika i Implant test su prije zavarivanja podvrgnuti katodnoj zaštiti u simulacijskom sustavu i to u periodu od 24 sata prije zavarivanja. Nakon toga, epruvete za ispitivanje difundiranog vodika i epruvete za Implant su podvrgnute daljnjem testiranju.

Ukupno je zavareno 108 uzoraka za određivanje difundiranog vodika i 137 uzoraka za određivanje kritičnog Implant naprezanja. Rezultati mjerenja su obrađeni statistički i izrađeni su matematički modeli.

3.1.1. Izvori struje za zavarivanje

Tablica 3.1 Izvori struje za podvodno zavarivanje i karakteristike

Postupak zavarivanja	Slika uređaja	Karakteristike uređaja
REL zavarivanje		
Zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti FCAW		
Zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom INNER		

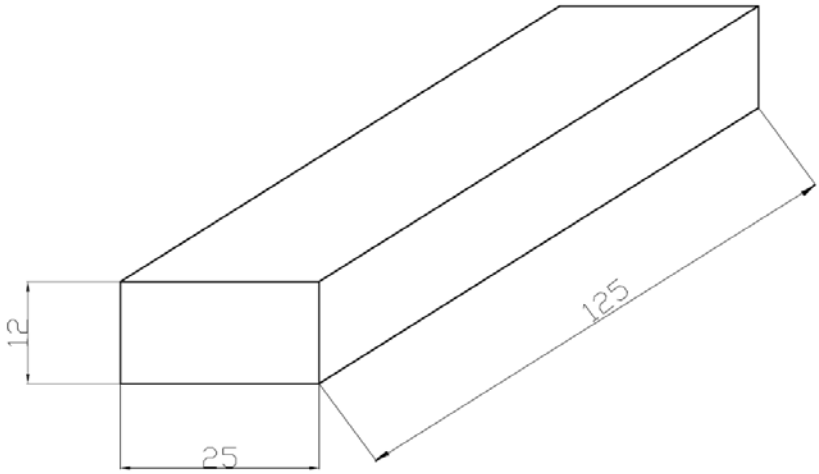
3.1.2. Uređaj za automatsko zavarivanje

Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti i samozaštićujućom praškom punjenom žicom upotrebljen je sustav za automatsko zavarivanje Bugo Systems BUG-5300. Sustav i vodeća zubna letva postavljeni su na nosače preko kojih je omogućeno gibanje pištolja za zavarivanje paralelno s dužom stranicom bazena približno 1100mm, slika 3.1.

Slika 3.1 Sustav za automatsko zavarivanje Bugo Systems BUGO-5300 postavljen na laboratorijski bazen

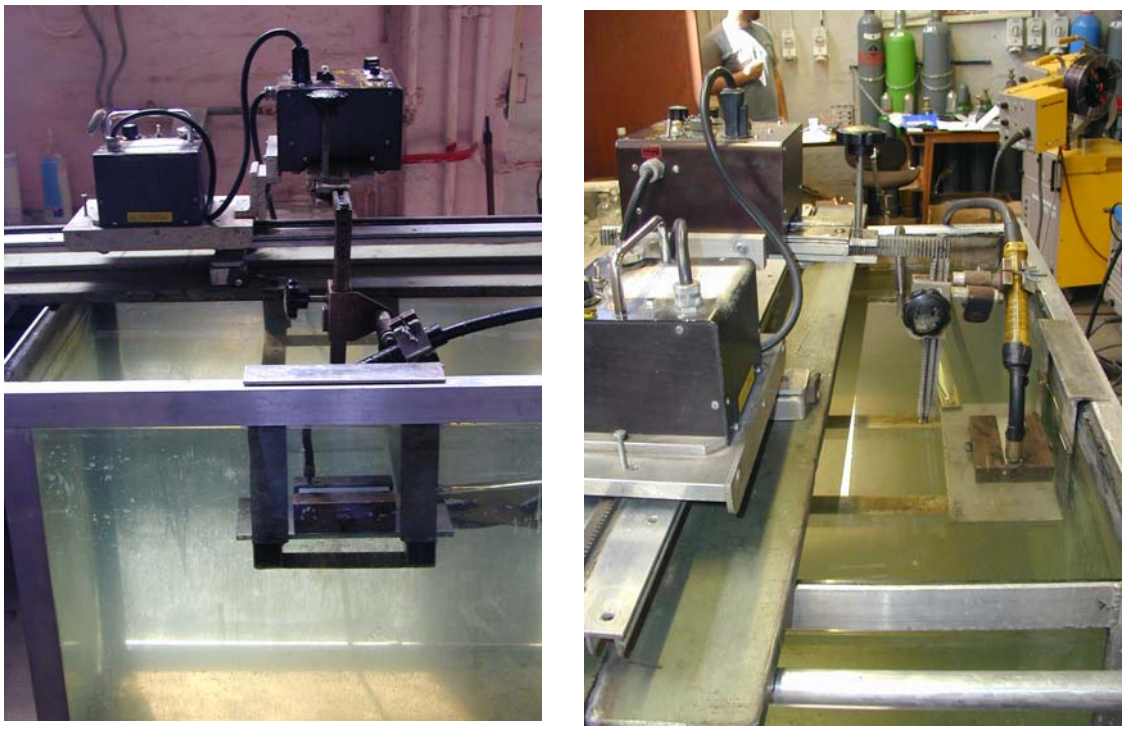
3.1.3. Organizacija radnog mjesta za zavarivanje uzoraka za određivanje difundiranog vodika

Uzorci za određivanje difundiranog vodika načinjeni su od osnovnog materijala API 5L X70 prema dimenzijama na slici 3.2. Organizacija radnog mjesta za podvodno zavarivanje prikazana je na slici 3.3. Nakon tretmana u katodnoj zaštiti pričvršćeni su u bakrene čeljusti. Načinjen je navar približne duljine od 100mm. Posebno važno je da se stezanje uzorka svaki puta provede korektno jer intenzitet odvođenja topline ovisi o dodirnoj površini i njenoj čistoći, slika 3.4.



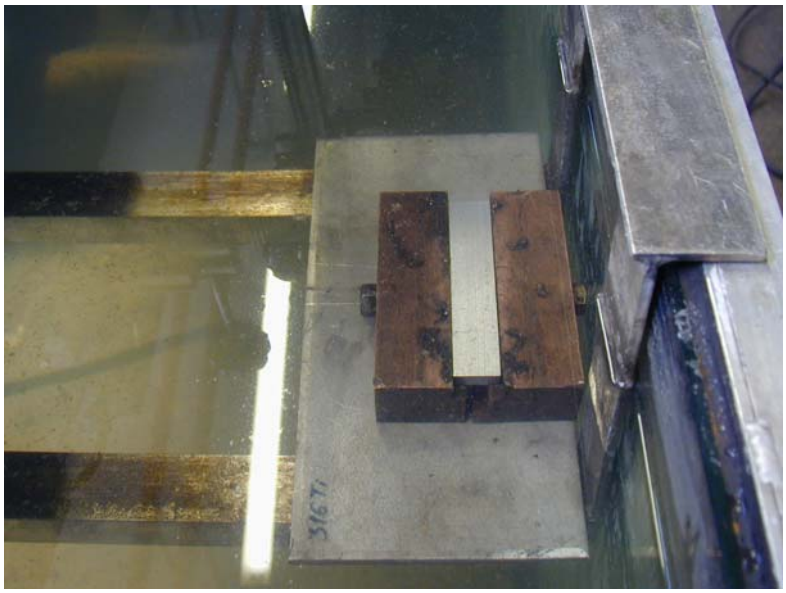
Slika 3.2 Oblik i dimenzije epruvete za navarivanje za određivanje difundiranog vodika

Kod zavarivanja praškom punjenom žicom prije svakog navara je odrezano približno 1m žice kako bi se odbacio dio žice koji je kontaminiran vlagom. Pozicioniranje pištolja je također važno jer se mora osigurati isti slobodni kraj žice za sve uzorke kao i ista tehnika zavarivanja, slika 3.5. Kod REL zavarivanja umetnuti su čelični rubnici koji su poslužili kao vodilice jer je ručno relativno teško dobiti ravan i jednoliki navar.

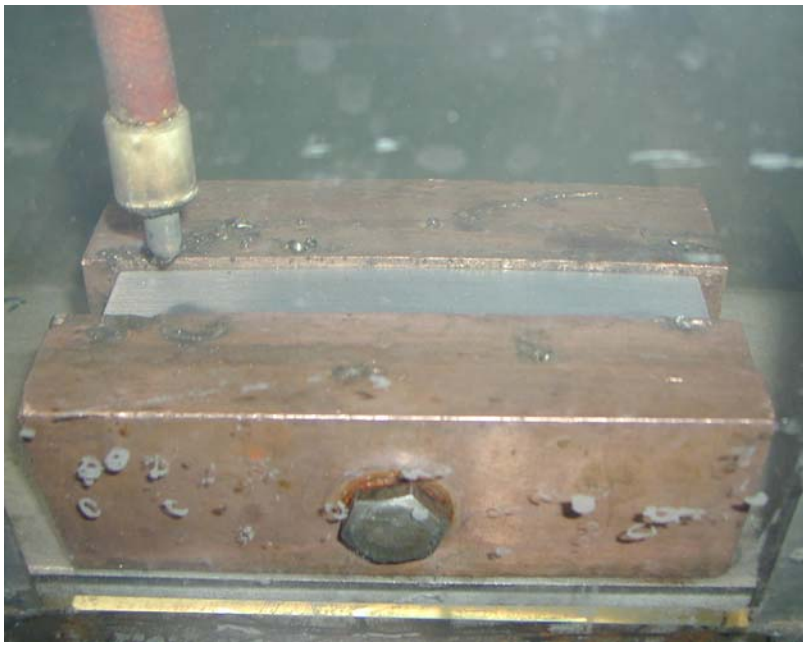


Slika 3.3 Prikaz kompletne opreme i postava za podvodno mokro navarivanje uzoraka za određivanje difundiranog vodika

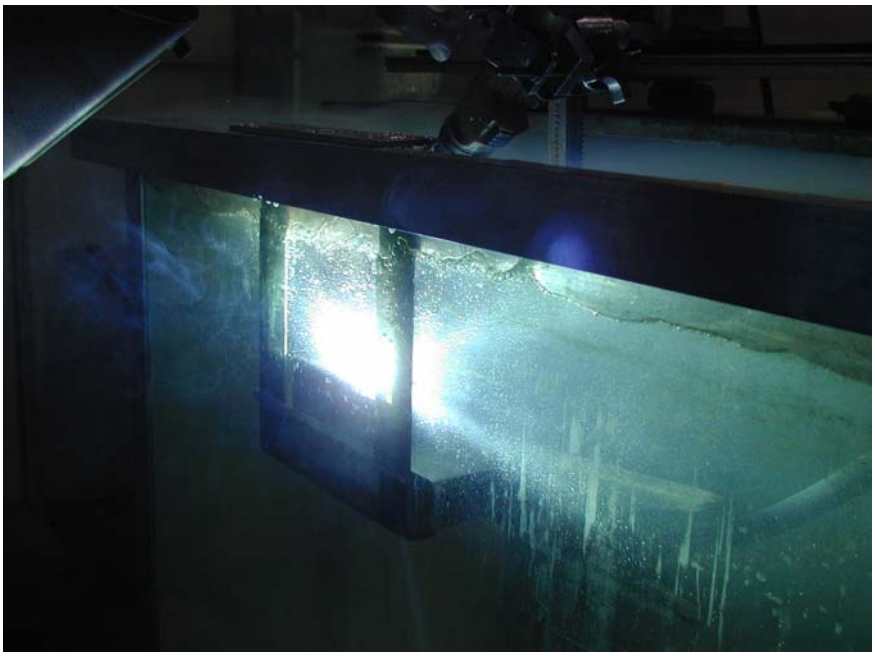
Na slici 3.3 vidi se postav opreme pripremljen za navarivanje. Prije svakog navara provedena je kontrola gibanja putanje pištolja jer se za vrijeme zavarivanja zbog loše vidljivosti teško može korigirati putanja, slika 3.6.



Slika 3.4 Uzorak za određivanje difundiranog vodika u bakrenoj čeljusti



Slika 3.5 Priprema za navarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom-pozicioniranje pištolja



Slika 3.6 Automatsko podvodno zavarivanje praškom punjenom žicom uzoraka za određivanje difundiranog vodika

3.1.4. Određivanje difundiranog vodika

Nakon zavarivanje uzoraka provedeno je određivanje difundiranog vodika primjenom glicerinske metode prema normi JIS Z3118-1992. Uzorci su nakon izrade označeni, odmašćeni i izvagani digitalnom vagom s preciznošću ±0.1g.
Prije početka mjerenja uključen je električni grijač u uređaju za mjerenje difundiranog vodika kako bi se postigla radna temperatura vode od 45 ± 2 °C, slika 3.7. Odjednom se u uređaj stavljaju 4 uzorka što znači da se za svako stanje pokusa navarivanje ponavlja 4 puta te se kao mjerodavna veličina uzima srednja vrijednost.

Redoslijed operacija kod izvođenja glicerinske metode za određivanje količine difundiranog vodika je slijedeći:

1. stezanje uzorka u bakrenu čeljust;
2. pozicioniranje pištolja ili elektrode, određivanje slobodnog kraja žice i provjera putanje gibanja;
3. navarivanje u duljini približno 100mm (nakon završetka navarivanja počinje odbrojavanje 30 s za kojih je potrebno uzorak staviti u biretu ispunjenu glicerinom);

4. čišćenje troske u vodi zbog lakšeg odvajanja troske;
5. vađenje uzorka iz bakrene čeljusti;
6. ispiranje i pothlađivanje uzorka u etilnom alkoholu temperature 0°C;
7. sušenje uzorka u filter papiru;
8. stavljanje uzorka u plinsku biretu i punjene glicerinom pomoću šprice,
9. potapljanje plinske birete u vodu;
10. bilježenje vremena i početak izlučivanja vodika u periodu 48 sati.

Nakon 48 sati očitava se volumen difundiranog vodika na mjernoj skali cjevčice birete pri čemu je važno održati isti nivo glicerina u bireti i staklenoj bočici, slika 3.8.

Očitane vrijednosti preračunavaju se na temperaturu 0°C i tlak 1,013 bar prema slijedećem izrazu:

$$V_{ntp} = \frac{V \cdot B \cdot 273}{1.013 \cdot T_k} \tag{3.1}$$

gdje su:
V_{ntp}-volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar
V-očitan volumen vodika na mjernoj cjevčici, ml
B-tlak okoline,bar
T_k-temperatura okoline, 273.13+ T_s, K
T_s-temperatura okoline, °C

Količina difundiranog vodika može se izraziti i u ppm (parts per million) po izrazu:

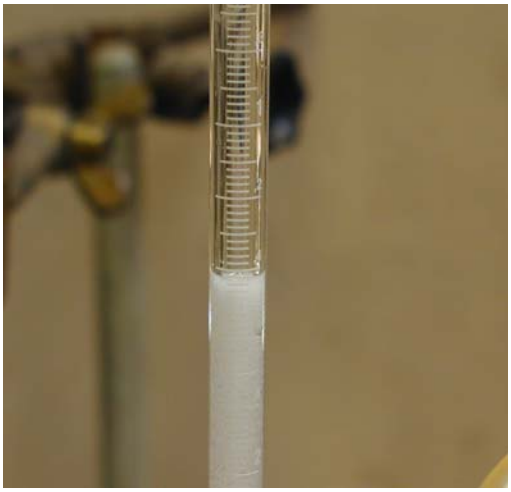
$$\textit{sadržaj vodika u ppm}=(\textit{ml } H_2/100 \textit{ g zavara}) \textit{ x } 0.9 \tag{3.2}$$

Da bi se moglo usporediti količinu difundiranog vodika različitih uzoraka potrebno je rezultate izraziti u mililitrima vodika na sto grama zavara(ml H_2/100 g zavara).

Slika 3.7 Uređaj za mjerenje difundiranog vodika glicerinskom metodom

Slika 3.8 Izjednačavanje nivoa pri očitavanju razine vodika

Kako bi se smanjili gubici posebno je važno držati se propisanog protokola jer je intenzitet izlučivanja vodika najveći u prvim minutama, slika 3.9. Slika 3.10 prikazuje izlučivanje vodika sa stražnjeg dijela epruveta gdje nema navara već dolazi do izlučivanja dijela vodika koji je u materijal ušao u procesu katodne zaštite.



Slika 3.9 Mjehurići vodika u cjevčici

Slika 3.10 Izlučivanje mjehurića vodika iz uzorka

Slika 3.11 Navareni uzorak za određivanje difundiranog vodika -REL

Slika 3.12 Navareni uzorak u uređaju za određivanje difundiranog vodika

Slika 3.11 prikazuje tipičan uzorak načinjen REL postupkom nakon zavarivanja. Uzorak mora biti očišćen od troske. Čišćenje troske je teže što je površina zavara hrapavija i zavar neravnomjerniji tako da je izuzetno važno dobiti navar dobre geometrije.

Treba napomenuti da je pri prelasku na novi postupak zavarivanja svaki put stavljen svježi glicerin kako bi se smanjio utjecaj nakupljanja vodika što može dovesti do odstupanja u mjerenjima [32].

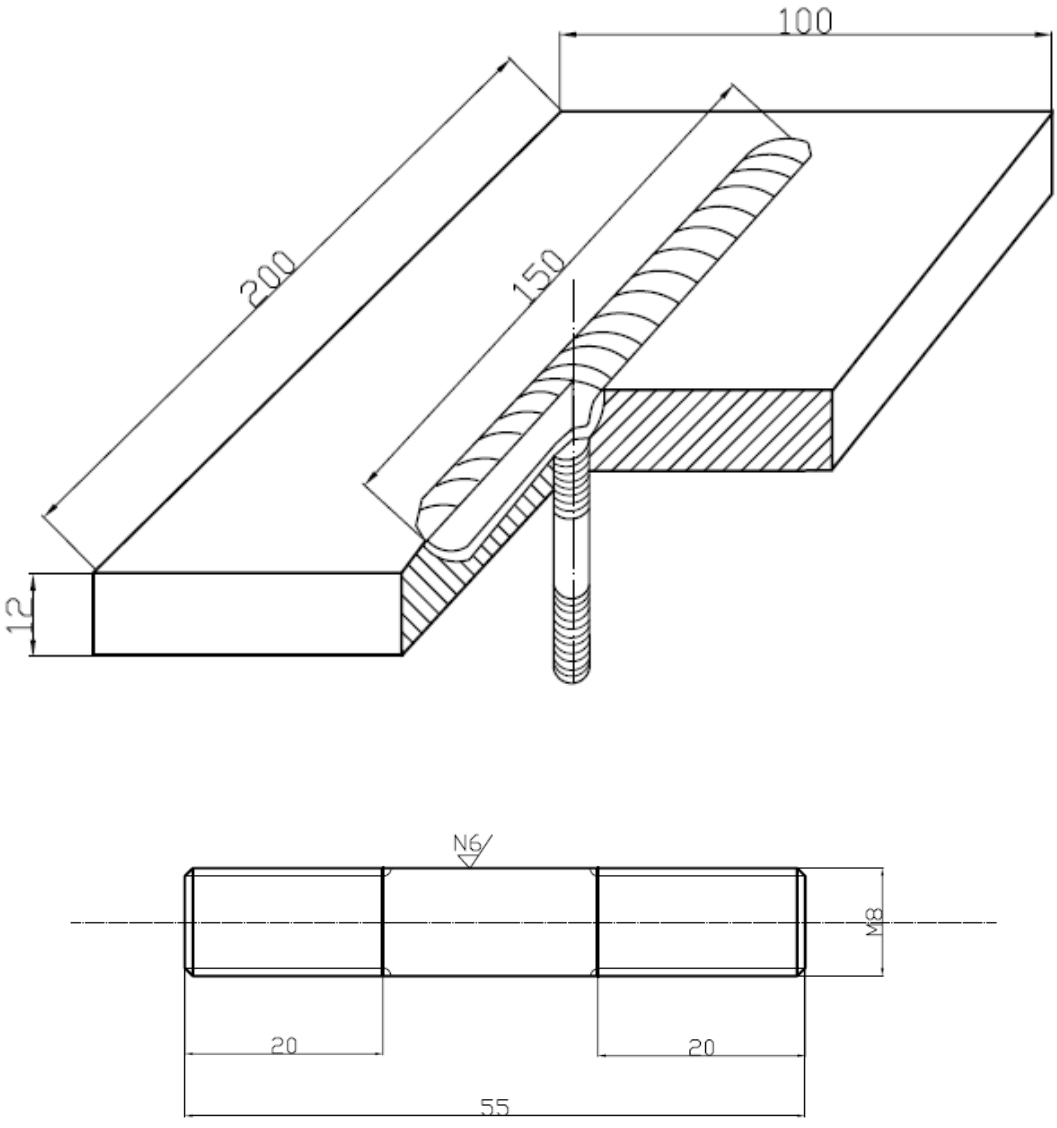
3.1.5. Organizacija radnog mjesta za zavarivanje uzoraka za Implant test

Kao materijal osnovne ploče primijenjen je nelegirani konstrukcijski čelik debljine 12mm. Ploče su plazmom izrezane na dimenzije 200 x 100mm te je u sredini napravljen provrt 8,1mm. Nakon toga ploče su ispjeskarene i označene metalnim žigovima.

Prije zavarivanja Implant epruvete su tretirane u katodnoj zaštiti prema planu pokusa.

Za svaki postupak zavarivanja i za sve tri razine unosa topline načinjen je jedan prolaz prema slici 3.13, pri čemu dolazi do spajanja Implant epruvete za osnovnu ploču te je pomoću uređaja za Implant ispitivanje moguće ostvariti vlačno naprezanje u ZUT-u.

Na slici 3.13 prikazan je način zavarivanja uzoraka koji se kasnije opterećuju u Implant uređaju kao i dimenzije Implant epruveta.



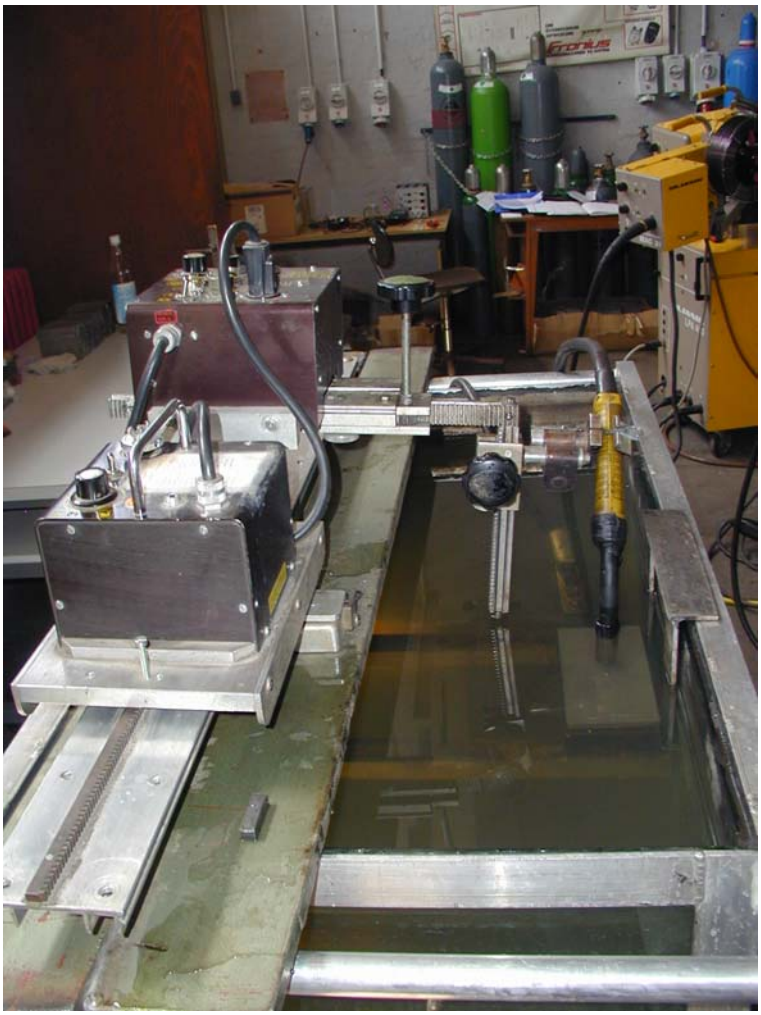
Slika 3.13 Način zavarivanja i dimenzije epruvete za Implant test

Radna ploča na kojoj se provodi zavarivanje je izrađena od nelegiranog konstrukcijskog čelika. Dimenzije su 220 x 100 x 50 mm, pri čemu je u sredini napravljen prolazni provrt promjera 8,1mm. S donje strane je provrta je urezan navoj za potrebe ugrađivanja vijka za podešavanje razine Implant epruvete kako bi uvijek gornja površina osnovne ploče i vrh epruvete bili u istoj ravnini, slika 3.14.

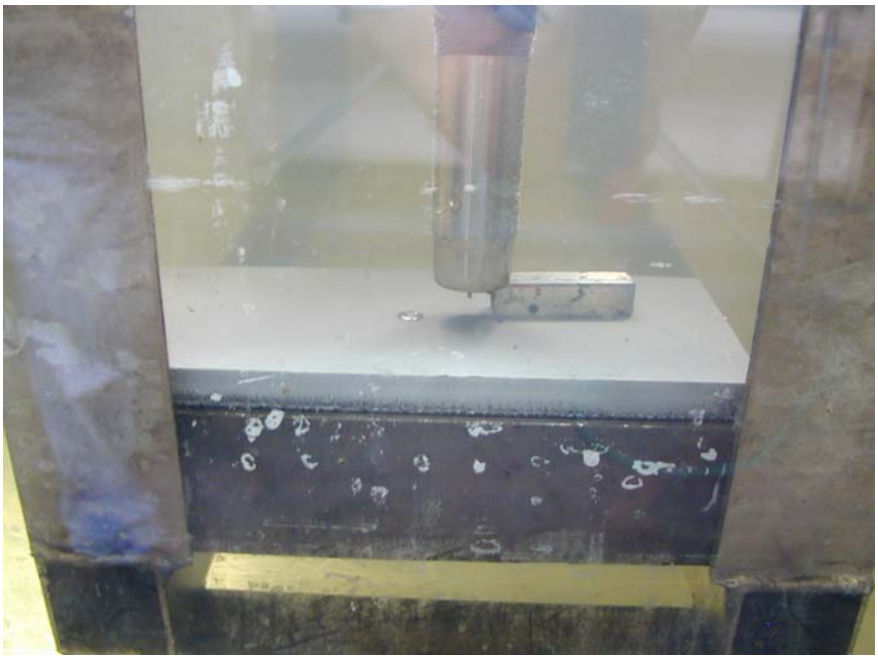
Slika 3.14 Priprema za zavarivanje i pozicioniranje uzorka za Implant test

Pozicioniranjem Implant uzorka zajedno s osnovnom pločom, osiguran je fiksni okomiti položaj uzorka na ploču što je vrlo važno kako bi se izbjeglo savojno naprezanje pri opterećenju u uređaju za Implant test.

Nakon pozicioniranja naprave, podešava se položaj i smjer pištolja za zavarivanje. Potrebno je osigurati kretanje dodatnog materijala tj. vrha žice po simetrali gornje površine Implant uzorka kako bi se jednako protalio. Pozicioniranje i priprema su izuzetno važni jer se radi o automatskom zavarivanju tako da korekcije u radu nisu moguće ili ih je vrlo teško provesti, slike 3.15 i 3.16.



Slika 3.15 Postav opreme za podvodno mokro zavarivanje uzoraka za Implant test



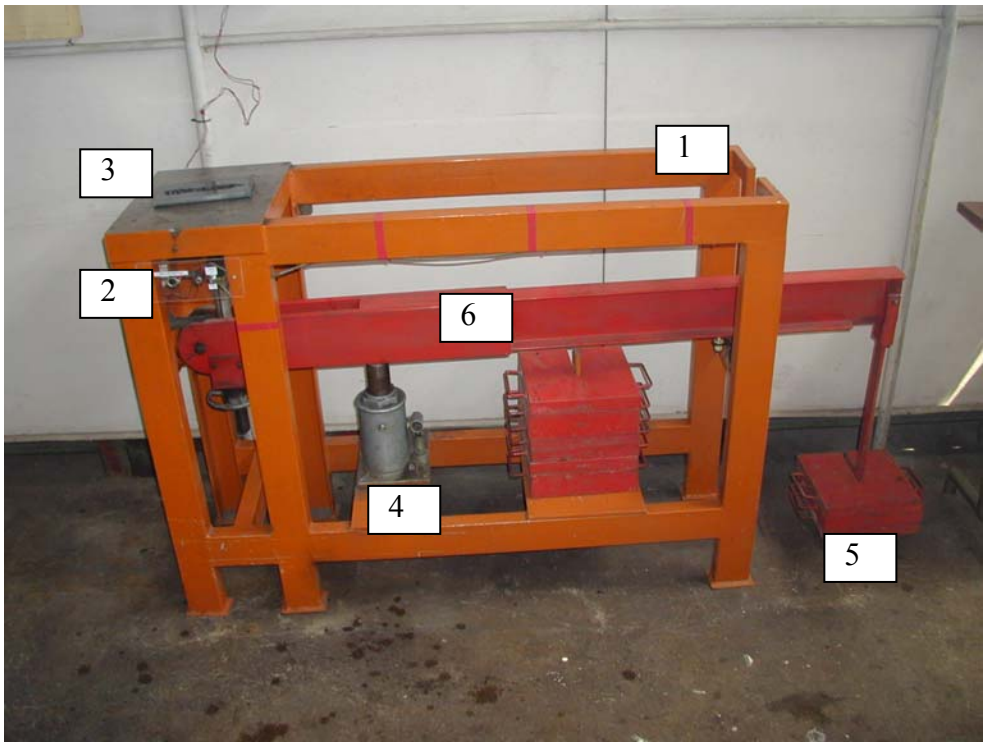
Slika 3.16 Etalon za određivanje slobodnog kraja žice pri zavarivanju Implant uzoraka praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Duljina navara iznosila je 150mm za svaki uzorak kako bi se održao isti toplinski ciklus tj. jednaki intenzitet zagrijavanja i hlađenja Implant uzorka, slika 3.17.

Slika 3.17 Izgled zavarenog uzorka za Implant test –zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Po završetku zavarivanja i čišćenja troske u vodi, uzorak se pričvršćuje preko navoja u glavu Implant uređaja te se polako opterećuje određenom masom utega preko poluge. Naprezanje u epruveti se izračuna preko podataka o promjeru epruvete i narinutoj sili pomoću određene kombinacije utega. Kod spuštanja poluge potrebno je dozirati brzinu porasta naprezanja preko hidraulike.

Istovremeno se aktivira satni mehanizam koji počinje s mjerenjem vremena do loma. Ako ne dođe do loma unutar 24 sata onda je maksimalna vrijednost tog naprezanja kritično Implant naprezanje za to stanje pokusa.



Slika 3.18 Uređaj za Implant test

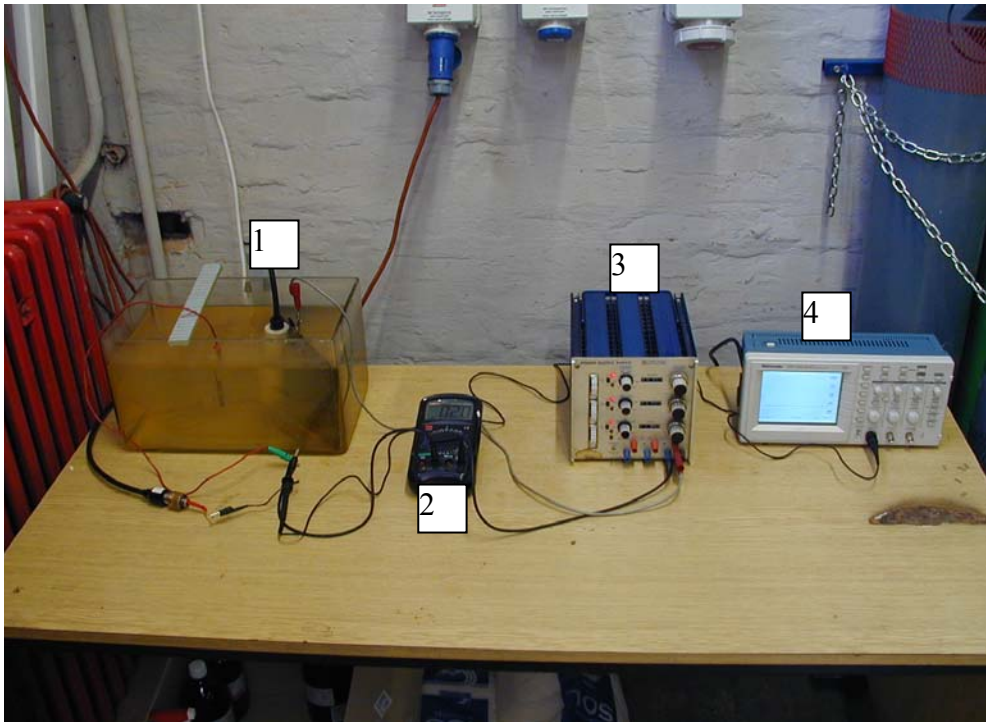
1-okvir uređaja, 2-upravljačka konzola, 3-ispitni uzorak, 4-hidraulička dizalica, 5-utezi za opterećenje, 6-radna poluga

Slika 3.19 Prikaz zavarene ploče s Implant epruvetom pod opterećenjem

3.1.6. Sustav za simulaciju katodne zaštite

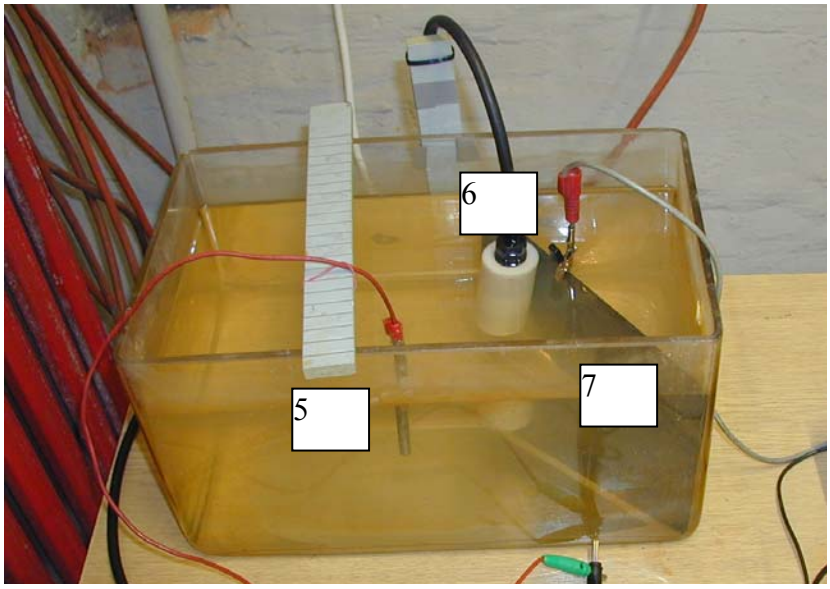
Katodna zaštita uzoraka simulirana je pomoću sustava prikazanog na slikama 3.20 i 3.21. Katodni potencijal narinut je pomoću potenciostata/galvanostata Eltronix B 603 D. Kao referentna elektroda primijenjena je Ag/AgCl elektroda dok je kao protuelektroda korištena čelična ploča. Mjerenje i praćenje promjena katodnog potencijala provedeno je pomoću digitalnog osciloskopa Tektronix TDS 210, dok je jačina struje katodne zaštite mjerena digitalnim ampermetrom UNI-T UT51.

Volumen posude u kojoj su uzorci podvrgnuti katodnoj zaštiti je 10 litara. Korištena je umjetna morska voda saliniteta 35 ‰. Period katodne zaštite je bio 24 sata, pri čemu se za svaki set uzoraka pripremala nova otopina umjetne morske vode i nova pjeskarena protuelektroda. Uzorci su prije stavljanja u katodnu zaštitu odmašćeni 30 minuta u alkoholu i osušeni. Za svaki uzorak predviđeno je oko 60min za stabilizaciju parametara katodne zaštite.



Slika 3.20 Sustav za simulaciju katodne zaštite

1-posuda s umjetnom morskom vodom, 2-digitalni ampermetar, 3-potenciostat/galvanostat, 4-osciloskop



Slika 3.21 Sustav za simulaciju katodne zaštite: 5-radni komad, 6- referentna elektroda Ag/Ag Cl, 7-čelična protuelektroda

Tijekom katodne zaštite na epruvetama za određivanje difundiranog vodika ili Implant test vidljiva je reakcija stvaranja mjehurića vodika. Reakcija je intenzivnija ako je stupanj katodne zaštite veći, slika 3.22.

Slika 3.22 Nastajanje vodika na površini Implant uzorka u katodnoj zaštiti
U_{kat}= −1,25V prema Ag/Ag Cl

Na uzorcima koji su podvrgnuti katodnoj zaštiti vidljivo je stvaranje prevlake koja prema [78] ima veliki utjecaj na učinkovitost korozijske zaštite, slika 3.23.

Slika 3.23 Izgled epruvete za Implant test nakon 24 sata u umjetnoj morskoj vodi
iznad – katodna zaštita , vidljiva je nastala prevlaka,
ispod – bez katodne zaštite, vidljivi su korozijski produkti

U planu pokusa je predviđeno da se uzorci tretiraju u tri stupnja katodne zaštite; bez katodne zaštite, katodne zaštite u okviru optimalnih parametara i regulative te katodne zaštite u spektru tzv. »prezaštite» (eng. overprotection) s nižim katodnim potencijalom od dopuštenog, ali koji se može u određenim situacijama javiti na realnim konstrukcijama.

Stupanj bez katodne zaštite je predviđen kao referentni obzirom da se na taj način lako mogu definirati promjene nastale utjecajem katodne zaštite. Potencijal slobodne korozije prema Ag/AgCl elektrodi za dane uvjete iznosio je U_{kat}= - 0,65V.

Na temelju literature i iskustava tijekom podvodnog ispitivanja platforme u Jadranskom moru, određena su dva nivoa parametara katodne zaštite:

1. Optimalni parametri katodne zaštite, potencijal U_{kat}=−0,95 V prema referentnoj Ag/AgCl elektrodi.
2. Prezaštita, potencijal U_{kat}=−1,25 V prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl.

Gustoće struje određene su na temelju omjera jakosti struje katodne zaštite i oplošja uzoraka koji su podvrgnuti katodnoj zaštiti.

Uzorci za određivanje difundiranog vodika stavljani su u setovima po 4 komada pri čemu je gustoća struje za potencijal U_{kat}=−0,95V iznosila 0,1 mA/cm^2 . Za isti broj uzoraka pri potencijalu U_{kat} =−1,25V gustoća struje iznosila je 0,23 mA/cm^2 .

Uzorci za Implant test stavljani su u različitim setovima od 1 do 4 uzorka pri čemu je gustoća struje za potencijal U_{kat} =−0,95V iznosila 0,1 mA/cm^2 dok je pri potencijalu U_{kat} =−1,25V gustoća struje iznosila je 0,22 mA/cm^2 .

Gustoće struje odgovaraju stvarnim vrijednostima u realnim uvjetima i podacima objavljenim u [78,80,83]

3.1.7. Izrada uzoraka za analizu makro i mikrostrukture

Svaki zavareni Implant uzorak koji je izdržao 24 sata bez pucanja pod određenim opterećenjem iskorišten je za izradu uzoraka za makro i mikrostrukturnu analizu. Osnovne ploče sa zavarenim Implant uzorcima su prvo izrezane plazmom na trake širine 25mm, a zatim je cirkularnim glodalom odrezan segment duljine do 20mm čiji jedan rez prolazi po sredini Implant epruvete.

Slijedila je strojna obrada blanjanjem kako bi se dobile planparalelne površine što je izrazito važno za određivanje tvrdoće. Nakon blanjanja uzorci su brušeni u vodi brusnim papirom različitih zrnatosti; slijedom 120, 240, 320, 400 i na kraju 600. Prilikom prelaska na finiji brusni papir uvijek je mijenjan smjer brušenja za 90°. Kod zadnjeg brušenja provedeno je ispiranje s etilnim alkoholom.

Za potrebe makrostrukturnih ispitivanja uzorci su nagriženi u 5% -tnoj otopini dušične kiseline HNO_3 u destiliranoj vodi.

Tako pripremljeni uzorci iskorišteni su za mjerenje tvrdoće i određivanje geometrijskih karakteristika zavara. Tvrdoća HV10 je izmjerena na uređaju Reicherter TM12. Geometrijske značajke zavara izmjerene su pomoću programske aplikacije Image J.

Nakon toga isti uzorci su pripremljeni za mikrostrukturna ispitivanja. Prvo je provedeno zalijevanje u dvokomponentnu akrilnu masu Durofix 2-kit –Struers. Zatim su uzorci ispolirani na polirci DAP s glavom za automatsku obradu Pedemin-2. Primijenjena je podloga za poliranje čeličnih materijala s dijamantnim suspenzijama 1μm i 6 μm.

Slika 3.24 Zaliveni uzorak za analizu mikrostrukture

3.2. Dodatni materijali

3.2.1. Elektrode za REL zavarivanje

Za mokro podvodno REL zavarivanje korištena je elektroda Lastek 1008 promjera 3,2 i 4,0 mm. To je elektroda namijenjena za podvodno mokro zavarivanje čelika povišene i visoke čvrstoće s rutilnom oblogom kojoj je dodan željezni prah i nikal. Obloga elektrode premazana je prozirnim polimerskim slojem koji održava stabilnost obloge i spriječava prodor vode te je ujedno i izolator čime se povećava sigurnost ronilaca i stabilnost električnog luka. Preporuča se primjena istosmjerne struje DC na minus (-) polu.
Kemijski sastav i mehanička svojstva metala zavara prikazana su u tablicama 3.2 i 3.3.

Tablica 3.2 Kemijski sastav metala zavara elektrode Lastek 1008 (suho zavarivanje) [133]

Kemijski element	**C**	**Mn**	**Si**	**S**	**P**	**Ni**
Maseni udio, %	0,05	0,5	0,45	0,025	0,025	0,30

Tablica 3.3 Mehanička svojstva metala zavara elektrode Lastek 1008 [133]

Uvjeti zavarivanja	**Vlačna čvrstoća R_m N/mm^2**	**Istezljivost A %**	**Kontrakcija Z %**	**Udarna radnja loma K_v**
Suho zavarivanje	540	26	70	62 J pri 0°C
Mokro zavarivanje	564	12 do 13,5	47	50 do 54 J pri -20°C

Elektroda Lastek 1008 zadovoljava sve zahtjeve na mehanička svojstva za klasu zavara B prema normi AWS D3.6-1999 dok su pri ispitivanjem prozračivanjem postignuti zahtjevi klase zavara A prema normi AWS D3.6-1999.

Klasifikacija prema normama (najbliži ekvivalent):
AWS: E 7014 (E 6013)
EN 499: E 46 2 1Ni RR 5 1 H15

3.2.2. Praškom punjena žica za zavarivanje u plinskoj zaštiti

Za podvodno mokro zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti korištena je praškom punjena žica Lincoln Outershield 550-H, promjera 1,2mm. To je žica punjena rutilnim praškom, namijenjena za zavarivanje čelika povišene i visoke čvrstoće sa specificiranom količinom difundiranog vodika < 5ml/100g zavara. Namijenjena je za rad na plus (+) polu istosmjerne struje DC uz plinsku zaštitu mješavina grupe M21 (od 5 do 25% CO_2 , ostatak Ar) prema normi HRN EN 439:, uz protok plina od 15 do 25 l/min.
Kemijski sastav i mehanička svojstva metala zavara prikazana su u tablicama 3.4 i 3.5.

Tablica 3.4 Kemijski sastav metala zavara praškom punjene žice Lincoln Outershield 550-H (suho zavarivanje u zaštiti mješavine HRN EN 439: M21) [134]

Kemijski element	**C**	**Mn**	**Si**	**S**	**P**	**Ni**	**Mo**
Maseni udio, %	0,04	1,4	0,2	0,010	0,012	0,30	0,3

Tablica 3.5 Mehanička svojstva metala zavara praškom punjene žice Lincoln Outershield 550-H [134]

Mehanička svojstva	**Vlačna čvrstoća R_m N/mm^2**	**Granica razvlačenja R_e N/mm^2**	**Istezljivost A %**	**Udarna radnja loma K_v**
Vrijednosti	730	700	19	60 J pri -40°C

Klasifikacija prema normama:
AWS: A5.29-98: E 101T1-K3 MJ-H4
EN 12535-00: T55 4 Z P M 1 H5

3.2.3. Zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Za podvodno mokro zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom korištena je praškom punjena žica Lincoln Innershield NR-232, promjera 1,7mm. To je žica punjena rutilnim praškom, namijenjena za zavarivanje čelika povišene i visoke čvrstoće. Namijenjena je za rad na minus (-) polu istosmjerne struje.

Kemijski sastav i mehanička svojstva metala zavara prikazana su u tablicama 3.6 i 3.7.

Tablica 3.6 Kemijski sastav metala zavara praškom punjene žice Lincoln Innershield NR-232 (suho zavarivanje) [134]

Kemijski element	**C**	**Mn**	**Si**	**S**	**P**	**Al**
Maseni udio, %	0,18	0,65	0,27	0,004	0,006	0,55

Tablica 3.7 .Mehanička svojstva metala zavara praškom punjene žice Lincoln Innershield NR-232 [134]

Mehanička svojstva	**Vlačna čvrstoća R_m N/mm^2**	**Granica razvlačenja R_e N/mm^2**	**Istezljivost A %**	**Udarna radnja loma K_v**
Vrijednosti	590	490	26	65 J pri -20°C

Klasifikacija prema normama:
AWS: A5.20-95: E 71T-8

3.3. Parametri zavarivanja

Tablica 3.8 Parametri REL zavarivanja

Razina	Vrsta struje i polaritet	Struja A	Napon V	Promjer elektrode mm	Brzina zavarivanja cm/min	Nagib elektrode °	Unos topline J/cm
1	DC, -	180	31	3,2	22	70 do 80	12175
2	DC, -	235	29,1	4,0	22	70 do 80	14920
3	DC, -	270	30	4,0	22	70 do 80	17673

Tablica 3.9 Parametri zavarivanja za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Razina	Vrsta struje i polaritet	Struja A	Brzina žice m/min	Napon V	Promjer žice mm	Protok zaštitnog plina l/min	Brzina zavarivanja cm/min	Nagib elektrode °	Unos topline J/cm
1	DC, +	260	8	30	1,2	25	30	90	12480
2	DC, +	320	10,1	30,2	1,2	25	30	90	15460
3	DC, +	350	12	32	1,2	25	30	90	18432
Slobodni kraj žice: 12mm Nagib elektrode: 90°									

Tablica 3.10 Parametri zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Razina	Vrsta struje i polaritet	Struja A	Brzina žice m/min	Napon V	Promjer žice, mm	Brzina zavarivanja cm/min	Unos topline J/cm
1	DC, -	290	4	27	1,7	30	12528
2	DC, -	350	6	27,9	1,7	30	15630
3	DC, -	390	7,16	30	1,7	30	18720
Slobodni kraj žice: 12mm Nagib elektrode: 90°							

Unos topline određen je prema izrazu:

$$E = \frac{UI}{v_z}\eta \quad \text{J/mm} \tag{3.3}$$

pri čemu su:

U-napon zavarivanja, V
I-jakost struje zavarivanja, A
v_z-brzina zavarivanja, mm/s
η-stupanj iskorištenja postupka zavarivanja, prema normi EN 1011.1-1998 za zavarivanje praškom punjenom žicom i REL postupkom iznosi 0,8

3.4. Osnovni materijal

Osnovni materijal za izradu epruveta za određivanje difundiranog vodika i Implant test je čelik X70 prema normi API 5L. Kemijski sastav čelika određen je u Laboratoriju za analizu metala FSB i prikazan je u tablici 3.11.

Tablica 3.11 Kemijski sastav čelika API 5L X70

Kemijski element	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Ti**	**Nb**	**V**
Maseni udio %	0,091	0,30	1,72	0,011	0,001	0,03	0,03	0,12	0,025	0,05	0,06
Zahtjev prema normi API 5L max %	0,22	-	1,65	0,025	0,015	-	-	-	-	-	-

Za udio ugljika vrijedi da je za svako smanjenje od 0,01% od specificiranog maksimalnog udjela moguće povećati udio mangana za 0,05% iznad maksimalnog specificiranog udjela do najviše 2% mangana za čelike gradacije X70 tako da vrijednost od 1,72% mangana zadovoljava zahtjeve.
Udio nečistoća fosfora i sumpora ispod je dozvoljene granice.

Mehanička svojstva čelika X70 dana su tablici 3.12.

Tablica 3.12 Zahtjevi za mehanička svojstva za čelik X70 prema normi API 5L

Gradacija čelika	**Granica razvlačenja** $R_{e\ min}$ **N/mm²**	**Granica razvlačenja** $R_{e\ max}$ **N/mm²**	**Vlačna čvrstoća** $R_{m\ min}$ **N/mm²**	**Vlačna čvrstoća** $R_{m\ max}$ **N/mm²**
X70	483	621	565	758

Prema normi API 5L za čelike s manje od 0,12% ugljika ekvivalent ugljika se izračunava prema Itto-Bessyo formuli [121]:

$$Pcm = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \qquad (3.4)$$

pri čemu *Pcm* ne smije biti veći od 0,25%.

Za šaržu čelika primijenjenu u ovom eksperimentu *Pcm* iznosi **0,204**.

Ako se analizira zavarljivost čelika gradacije X70 prema normi AWS D3.6M: 1999 Specification for underwater welding potrebno je odrediti *CE* prema izrazu (3.5) , [122]:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} + \frac{\%Ni + \%Cu}{15} \qquad (3.5)$$

Za šaržu čelika primijenjenu u ovom eksperimentu dobiva se vrijednost CE=0,423. Ako se uzmu u obzir preporuke iz norme AWS D3.6M: 1999 Specification for underwater welding koje definiraju materijale s CE>0,4 kao neprikladne za podvodno zavarivanje, vidljivo je da se za ovu šaržu primjena mokrog podvodnog zavarivanja može smatrati problematičnom.

S druge strane, postoji sve intenzivnija primjena ove vrste čelika, pa i onih viših čvrstoća, u izgradnji podvodnih cjevovoda i struktura. To svakako ukazuje na potrebu za razvojem tehnologija podvodnog zavarivanja koje će moći osigurati adekvatna mehanička svojstva i kompenzirati specifičnosti osnovnog materijala. Istovremeno, nužno je usvojiti odgovarajuće modele za procjenu zavarljivosti modernih čeličnih materijala s aspekta podvodnog zavarivanja jer je proces zavarivanja daleko kompleksniji nego u normalnim uvjetima te nije moguće primijeniti iste kriterije i ulazne varijable.

3.5. Oblikovanje eksperimenta

Cilj eksperimenta je definirati parametre koji utječu na pojavu hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika X70 i odrediti operativno područje koje predstavlja minimalni rizik od pojave hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika X70 pomoću matematičkog modela razvijenog metodom odzivnih površina.

Metoda odzivnih površina (eng. Response Surface Method-RSM) daje mogućnost kvantifikacije relacija između ulaznih varijabli i odzivnih vrijednosti uz optimizaciju odziva, tj. određivanje vrijednosti ulaznih varijabli koje rezultiraju željenim odzivom. U ovom slučaju cilj je definirati ulazne uvjete koji će minimalizirati količinu difundiranog vodika H_D i maksimalizirati kritično Implant naprezanje R_{IK}.

Kako postoje tri ulazne varijable koje su razmatrane a to su postupak zavarivanja, unos topline i katodna zaštita te svaka od njih ima tri nivoa vrijednosti (stanja) moguće je načiniti model faktorskog plana pokusa 3^3 s tri utjecajne varijable na tri razine što predstavlja 27 stanja pokusa. Međutim, kako su postupci zavarivanja kategoričke (nije ih moguće kvantificirati tj. prikazati u brojčanom obliku) a ne numeričke veličine nastaju poteškoće pri definiranju matematičkog modela. Uz to, nivoi unosa topline jesu podjednakih vrijednosti ali nisu identični za sve postupke zavarivanja. Naime, za nominalnu vrijednosti od 12, 15 i 18 kJ/cm stvarni unosi topline za pojedine postupke zavarivanja odstupaju i do 0,5 kJ/cm, što definitvno utječe na odzivne varijable. Ne smije se zanemariti činjenica da je REL zavarivanje ručno, a praškom punjenom žicom automatsko, te to predstavlja dodatni faktor utjecaja zavarivača.

Da bi se to izbjeglo, načinjen je hijerarhijski plan pokusa s dvije razine. U prvoj razini su tri postupka zavarivanja, dok na drugoj razini postoje tri veličine unosa topline i potencijala katodne zaštite. Razine stupnja katodne zaštite su identične za sve postupke zavarivanja i unose topline.

Drugim riječima, razmatra se svaki postupak zavarivanja zasebno te se za svaki postupak može oblikovati faktorski plan pokusa 3^2 , tj. dvije ulazne varijable, unos topline i potencijal katodne zaštite, na tri razine, tablica 3.13. Za optimalizaciju parametara i smanjenja rizika s

aspekta pojave hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika X70 primjenjena je metoda odzivnih površina. Za svako stanje pokusa definira se odzivna funkcija koja predstavlja matematički model koji opisuje ovisnost odzivnih vrijednosti ovisno o veličini ulaznih varijabli.

Potpuni faktorski plan pokusa 3^2 nije najekonomičniji za određivanje zakrivljenosti odziva već da su za to efikasnija rješenja centralno kompozitni i Box-Behnkenov model [120]. Kako postoje samo tri razine za svaki faktor odgovarajući je model drugog reda. Međutim, Box-Behnkenov model je predviđen za slučajeve s minimalno 3 do maksimalno 10 faktora (u ovom eksperimentu postoje dva ulazna faktora). Za centralno kompozitni ,odel s dva faktora u ovom slučaju je prepreka dobivanje osnih točaka (-α,0), (+α ,0), (0, - α), (0, + α) zbog kompliciranog određivanja tehnoloških parametara koji osiguravaju stabilan proces zavarivanja i realne uvjete katodne zaštite. Unosi topline niži od 12 kJ/cm i viši od 18 kJ/cm jednostavno izlaze iz područja preporučenih ali i izvedivih parametara te jednostavno nije moguće dobiti prihvatljivu kvalitetu zavara nužnu za kasnije analize i ispitivanja. Što se tiče katodne zaštite, također se s potencijalima višim od -0,65V a nižim od -1,25V napušta područje tehnički preporučenih i primjenjivih parametara.

Tablica 3.13. Prikaz razina hijerarhijskog plana pokusa

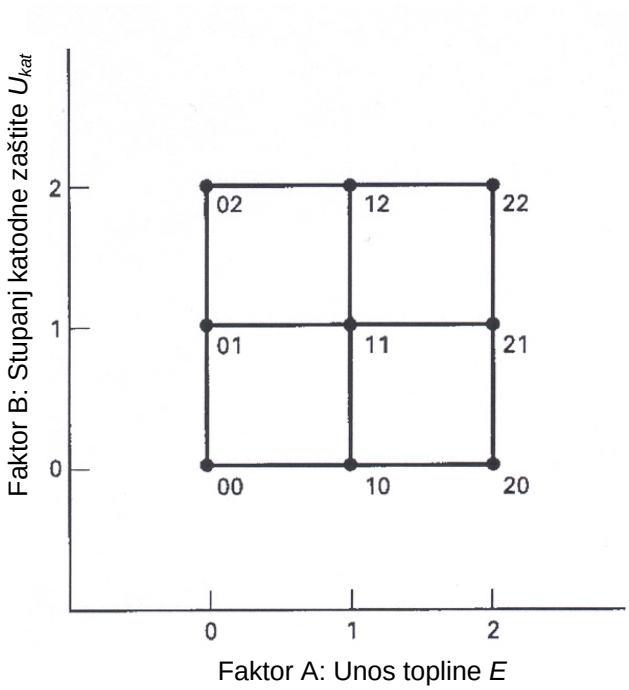
Postupak zavarivanja	**REL**			**FCAW**			**INNER**		
Potencijal katodne zaštite V	**Unos topline REL Nominalni (stvarni)**			**Unos topline FCAW Nominalni (stvarni)**			**Unos topline INNER Nominalni (stvarni)**		
	12 (12,18)	15 (14,92)	18 (17,67)	12 (12,48)	15 (15,46)	18 (18,43)	12 (12,53)	15 (15,63)	18 (18,72)
-0,65	RB1	RB2	RB3	FB1	FB2	FB3	IB1	IB2	IB3
-0,95	R11	R12	R13	F11	F12	F13	I11	I12	I13
-1,25	R21	R22	R23	F21	F22	F23	I21	I22	I23

Slijedi da su za svaki pojedini postupak zavarivanja količina difundiranog vodika H_D i kritičnog Implant naprezanja R_{IK} funkcije unosa topline E i stupnja tj. potencijala katodne zaštite U_{kat} :

$$H_{Di}, R_{IKi} = f(E, U_{kat}) + \varepsilon \tag{3.6}$$

pri čemu ε predstavlja šum ili grešku odziva dok indeks i predstavlja postupak zavarivanja.

Kod faktorskih pokusa s tri razine definiraju se točke 0, 1 i 2 (niska, srednja i visoka razina), slika 3.25. Kao što je već napomenuto da bi se postigla ortogonalnost, posebno za ulaznu varijablu unos topline, potrebni su opsežni predpokusi.



Slika 3.25 Razine ulaznih varijabli za faktorski plan pokusa 3^2 [119]

U prvom stupnju hijerarhijske organizacije je kategorička varijabla postupak zavarivanja:

1. REL ručno elektrolučno zavarivanje;
2. FCAW elektrolučno zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti mješavine plinova Ar/CO_2 u omjeru 82%Ar/18% CO_2;
3. INNERSHIELD elektrolučno zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom.

Unos topline je numerička varijabla s tri nominalne razine:

1. Niska razina -unos topline 12 kJ/cm,
2. Srednja razina - unos topline 15 kJ/cm;
3. Visoka razina - unos topline 18 kJ/cm.

Stupanj katodna zaštita je numerička varijabla s tri razine:

1. Niska razina- bez katodne zaštite;U_{kat}=−0,65V
2. Srednja razina- optimalna katodna zaštita; U_{kat}=−0,95V
3. Visoka razina - prezaštita, U_{kat}=−1,25V

Unosi topline se za svaki pojedini postupak i razinu razlikuju od nominalnih što je uzeto u obzir pri izradi matematičkog modela. U ovom dijelu se zbog notacije i lakše komparacije i prikaza rezultata definiraju samo nominalne vrijednosti.

Notacija koje je primijenjena pri označavanju uzoraka je slijedeća:

- prva oznaka je slovo koje određuje postupak zavarivanja (REL-R; FCAW-F; INNERSHIELD-I)
- druga oznaka je slovo/broj koji odeđuje stupanj katodne zaštite (B-bez katodne zaštite, 1-optimalna katodna zaštita, 2-prezaštita)
- treća oznaka je broj koji određuje unos topline (12 kJ/cm-1, 15 kJ/cm-2, 18 kJ/cm-3).

Primjenjujući spomenuta pravila uzorci za Implant test i određivanje difundiranog vodika su za stanja pokusa označeni prema tablici 3.14. Potrebno je napomenuti da su uzorci za Implant test još označeni rednim brojem od 1 do najviše 6 koliko je bilo potrebno da se odredi vrijednost kritičnog Implant naprezanja.

Tablica 3.14 Označavanje uzoraka u eksperimentu prema navedenoj notaciji

Stanje eksperimenta	Postupak zavarivanja	Katodna zaštita	Unos topline	Oznaka uzorka
1	REL	Bez k.z.	12 kJ/cm	**RB1**
2	REL	Bez k.z.	15 kJ/cm	**RB2**
3	REL	Bez k.z.	18 kJ/cm	**RB3**
4	REL	Optimalna k.z.	12 kJ/cm	**R11**
5	REL	Optimalna k.z.	15 kJ/cm	**R12**
6	REL	Optimalna k.z.	18 kJ/cm	**R13**
7	REL	Prezaštita	12 kJ/cm	**R21**
8	REL	Prezaštita	15 kJ/cm	**R22**
9	REL	Prezaštita	18 kJ/cm	**R23**
10	FCAW	Bez k.z.	12 kJ/cm	**FB1**
11	FCAW	Bez k.z.	15 kJ/cm	**FB2**
12	FCAW	Bez k.z.	18 kJ/cm	**FB3**
13	FCAW	Optimalna k.z.	12 kJ/cm	**F11**
14	FCAW	Optimalna k.z.	15 kJ/cm	**F12**
15	FCAW	Optimalna k.z.	18 kJ/cm	**F13**
16	FCAW	Prezaštita	12 kJ/cm	**F21**
17	FCAW	Prezaštita	15 kJ/cm	**F22**
18	FCAW	Prezaštita	18 kJ/cm	**F23**
19	INNERSHIELD	Bez k.z.	12 kJ/cm	**IB1**
20	INNERSHIELD	Bez k.z.	15 kJ/cm	**IB2**
21	INNERSHIELD	Bez k.z.	18 kJ/cm	**IB3**
22	INNERSHIELD	Optimalna k.z.	12 kJ/cm	**I11**
23	INNERSHIELD	Optimalna k.z.	15 kJ/cm	**I12**
24	INNERSHIELD	Optimalna k.z.	18 kJ/cm	**I13**
25	INNERSHIELD	Prezaštita	12 kJ/cm	**I21**
26	INNERSHIELD	Prezaštita	15 kJ/cm	**I22**
27	INNERSHIELD	Prezaštita	18 kJ/cm	**I23**

3.5.1. Obrada i analiza podataka

Za obradu i analizu dobivenih podataka primjenjena je programska aplikacija Design Expert verzija 7.1.4. Za pojedino stanje pokusa nisu provedena ponavljanja jer to za odzivne vrijednosti, difundrani vodik i kritično Implant naprezanje, zahtjeva značajna vremenska i ekonomska ulaganja. Slijedi da nije moguće provesti «Lack of fit» analizu niti procjenu «pure error» koji determiniraju odstupanje vrijednosti od modela i procjenu prilagođenosti modela. Međutim, mora se napomenuti da su vrijednosti difundiranih količina vodika za pojedino stanje eksperimenta prosječne vrijednosti od 4 epruvete, dok su rezultati kritičnih vrijednosti Implant naprezanja dobiveni kao maksimalna vrijednost naprezanja u periodu od 24 sata za određeno stanje pokusa i to na nizu od minimalno 5 epruveta. Time je već smanjenja mogućnost pogreške koja se mogla javiti zbog grubog propusta ili nepravilnosti u provođenju mjerenja ili provedbe samo jednog mjerenja. Nadalje, rasipanje dobivenih rezultata nije veliko što dodatno ukazuje na vjerodostojnost i pouzdanost eksperimenta.

Analiza podataka u programskoj aplikaciji Design Expert 7.1.4. provedena je u pet koraka:

1. Redukcija modela – eliminacijom unatrag , tj. isključivanjem neznačajnih članova čija p-vrijednost je veća od 0,05. Svi članovi čija je p-vrijednost manja od 0,05 sačinjavaju model. Pravi smisao p-vrijednosti je u testiranju hipoteze H_0 prema alternativnoj hipotezi H_1. Naime, to je vjerojatnost postizanja F vrijednosti ako se prihvati H_0, tj. ako nema utjecaja faktora. Male p-vrijednosti upućuju na odbacivanje H_0 i prihvaćanje alternativne hipoteze H_1, tj. ukazuju da postoji značajan utjecaj faktora na promatranu izlaznu veličinu. Vjerojatnost odgovara površini ispod krivulje F-razdiobe koja se nalazi iza promatrane F vrijednosti. Formalno, p-vrijednost se definira kao najniža razina signifikantnosti koja rezultira odbacivanjem H_0. Ne treba uvijek odbaciti članove čije su p-vrijednosti malo veće od 0,05 jer to može biti rezultat odstupanja u mjerenju ili sl. Ovakvim pristupom unazad svi članovi imaju mogućnost uključivanja te je dobiveni model znatno robustniji od pristupa uključivanja unaprijed.

2. ANOVA za definirani model – analizom varijance provjerava se značajnost predloženog modela. Ako je p-vrijednost manja od 0,05 model je značajan. Određuju se vrijednosti R^2 koja definira iznos varijacije oko srednje vrijednosti objašnjene

modelom. *Prilagođena vrijednost* R^2 definira iznos varijacije oko srednje vrijednosti objašnjene modelom i koja uzima u obzir broj uvjeta u modelu. *Prilagođena vrijednost* R^2 se smanjuje kako broj uvjeta u modelu raste i ako ti novi uvjeti ne dodaju nikakvu vrijednost modelu. *Predviđena vrijednost* R^2 je mjera iznosa varijacija novih podataka objašnjenih u modelu. Razlika između *prilagođene vrijednosti* R^2 i *predviđene vrijednosti* R^2 ne smije biti veća od 0,2 inače postoji problem ili s podacima ili s modelom. Također se definira i matematički model ovisnosti izlaznih mjerenih veličina o ulaznim parametrima.

Vrijednosti R^2 , *prilagođeni* R^2 i *predviđeni* R^2 definirani su izrazima:

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{ost}}{(SS_{ost} + SS_{\mathrm{mod}\,el})} \right] \tag{3.7}$$

Prilagođeni $$R^2 = 1 - \left[\left(\frac{SS_{ost}}{df_{ost}} \right) \Big/ \left(\frac{SS_{ost} + SS_{\mathrm{mod}\,el}}{df_{ost} + df_{\mathrm{mod}\,el}} \right) \right] \tag{3.8}$$

Predviđeni $$R^2 = 1 - \left[\frac{PRESS}{SS_{ost} + SS_{\mathrm{mod}\,el}} \right] \tag{3.9}$$

pri čemu su:

SS_{ost}-suma kvadrata ostataka

SS_{model}-suma kvadrata modela

df_{ost} – stupnjevi slobode ostataka

df_{model}- stupnjevi slobode modela

PRESS-predviđeni ostaci greške sume kvadrata tj. mjera koliko model odgovara točkama eksperimenta.

3. Dijagnostika modela – pomoću postojećih kriterija tj. programskih alata se provjeravaju i analiziraju podaci kako bi se odredila pouzdanost modela i kritične točke koje utječu na odziv modela. Time se može utjecati na isključivanje pojedinih točaka ili provjeru razultata mjerenja kako bi se smanjila mogućnost pojave greške (npr. ako neka točka jako odstupa možda je došlo do greške pri unosu podataka). Osim toga, predlažu se i eventualne transformacije izmjerenih vrijednosti koje bolje aproksimiraju model.

4. Izrada grafičkih prikaza modela u 2D i 3D – u predzadnjoj fazi se izrađuju grafički prikazi odzivnih površina mjerenih izlaznih varijabli u ovisnosti o stanju eksperimenta u 2D ili 3D obliku. Grafički se mogu vizualizirati kritična područja ili predočiti rješenja za poboljšavanje modela.

5. Optimalizacija odzivnih veličina – definiranje rješenja tj. veličine ulaznih parametara koji će minimalizirati (količina difundiranog vodika H_D) ili maksimalizirati (kritično Implant naprezanje R_{IK}) odzivnu funkciju.

4. REZULTATI ISPITIVANJA, ANALIZA I RASPRAVA

4.1. Rezultati određivanja difundiranog vodika H_D

Iako se glicerinska metoda određivanja difundiranog vodika često spominje u kontekstu velikih odstupanja u mjerenjima [32], kroz cijeli niz mjerenja pokazalo se je da se uz dobru proceduru i organizaciju mogu dobiti vjerodostojni rezultati.

Za REL postupak izmjerena je količina difundiranog vodika u rasponu od 50,44 do 72,08 ml H_2/100g zavara. Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti-FCAW izmjerene su vrijednosti od 22,58 do 37,14 ml H_2/100g zavara, dok su za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom-INNER izmjerene vrijednosti od 27,73 do 33,79 ml H_2/100g zavara.

Vidljivo je da najmanji raspon imaju rezultati kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom, dok je najveći raspon zabilježen kod REL zavarivanja. To se može objasniti činjenicom da su uzorci za REL zavarivanje načinjeni ručno dok su ostala dva postupka zavarivana automatski. Jasno je da se tu mora uzeti u obzir utjecaj zavarivača, oscilacija električnog luka i promjene brzine zavarivanja. Međutim, to je realna situacija koju karakterizira utjecaj ljudskog faktora. Tu dolazi do izražaja velika prednost automatskog zavarivanja gdje se zbog regulacije visine električnog luka postižu relativno stabilni parametri i sami proces.

Iako je možda bilo za očekivati da će zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti dati minimalne količine difundiranog vodika i ovdje se je potvrdila teza o koliziji izvornog parno-plinskog mjehura i zaštitnog plina pri čemu dolazi do pogoršanja zaštite procesa.

Rezultati mjerenja difundiranog vodika su dani u tablici 4.1.
U tablici 4.2. prikazani su rezultati mjerenja s obzirom na stanje eksperimenta.
Grafički prikaz rezultata dan je na slikama 4.1, 4.2 i 4.3.

Tablica 4.1 Prikaz rezultata određivanja difundiranog vodika

Redni broj	Oznaka	Masa metala navara *m* g	Temperatura okoline *Tk*, K	Tlak okoline *B* bar	Očitani volumen vodika *V* ml	Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar *Vntp* ml	Sadržaj difundiranog vodika na 100g zavara, ml H_2/100 g	Srednja vrijednost difundiranog vodika H_D ml H_2/100 g
1	RB1	7,9	294,13	1,0145	5,25	4,88	61,77	57,78
2	RB1	8,1	294,13	1,0145	5,72	5,32	65,64	
3	RB1	10,8	294,13	1,0145	5,11	4,75	43,98	
4	RB1	11,5	294,13	1,0145	7,39	6,87	59,73	
5	RB2	17	293,13	1,0154	11,24	10,49	61,72	50,44
6	RB2	18,8	293,13	1,0154	8,8	8,22	43,70	
7	RB2	15,7	293,13	1,0154	7,52	7,02	44,71	
8	RB2	14,5	293,13	1,0154	8,02	7,49	51,63	
9	RB3	14,3	294,13	1,0187	7,61	7,10	49,67	53,30
10	RB3	14,6	294,13	1,0187	8,23	7,68	52,61	
11	RB3	15,8	294,13	1,0187	9,06	8,46	53,52	
12	RB3	14,6	294,13	1,0187	8,98	8,38	57,41	
13	R11	7,4	296,13	1,018	4,74	4,39	59,34	62,55
14	R11	9,5	296,13	1,018	6,55	6,07	63,88	
15	R11	10,3	296,13	1,018	7,16	6,63	64,40	
16	R11	8,5	296,13	1,018	5,74	5,32	62,56	
17	R12	9,7	295,13	1,011	6,31	5,83	60,05	55,36
18	R12	12,8	295,13	1,011	7,45	6,88	53,73	
19	R12	12,6	295,13	1,011	7,28	6,72	53,34	
20	R12	13,5	295,13	1,011	7,94	7,33	54,30	
21	R13	14,9	294,13	1,0229	9,14	8,57	57,49	58,77
22	R13	15,4	294,13	1,0229	11,31	10,60	68,83	
23	R13	14,9	294,13	1,0229	8,12	7,61	51,08	
24	R13	18,1	294,13	1,0229	11,14	10,44	57,68	
25	R21	8,5	294,13	1,0262	7,28	6,85	80,53	72,08
26	R21	10,8	294,13	1,0262	7,8	7,33	67,91	
27	R21	7,5	294,13	1,0262	5,74	5,40	71,96	
28	R21	10,3	294,13	1,0262	7,44	7,00	67,92	
29	R22	17,5	292,13	1,0287	9,87	9,37	53,52	59,11
30	R22	16,6	292,13	1,0287	10,5	9,96	60,03	
31	R22	16,6	292,13	1,0287	11,75	11,15	67,17	
32	R22	18,9	292,13	1,0287	11,10	10,53	55,73	
33	R23	20,1	293,13	1,023	17,2	16,18	80,48	62,02
34	R23	22,1	293,13	1,023	13,92	13,09	59,24	
35	R23	21	293,13	1,023	13,15	12,37	58,89	
36	R23	19	293,13	1,023	9,99	9,40	49,45	
37	FB1	25,5	303,13	1,015	7,41	6,69	26,22	22,58
38	FB1	22,2	303,13	1,015	3,24	2,92	13,17	
39	FB1	21,6	303,13	1,015	6,44	5,81	26,90	
40	FB1	21,5	303,13	1,015	6,22	5,61	26,11	
41	FB2	25,7	303,13	1,0154	6,84	6,17	24,03	25,13
42	FB2	26,5	303,13	1,0154	6,61	5,97	22,52	
43	FB2	27,9	303,13	1,0154	8,85	7,99	28,64	
44	FB2	31	303,13	1,0154	8,7	7,85	25,33	

Tablica 4.1 Prikaz rezultata određivanja difundiranog vodika (nastavak 1.)

Redni broj	Oznaka	Masa metala navara *m* g	Temperatura okoline *Tk*, K	Tlak okoline *B* bar	Očitani volumen vodika *V* ml	Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar *Vntp* ml	Sadržaj difundiranog vodika na 100g zavara, ml H_2/100 g	Srednja vrijednost difundiranog vodika H_D ml H_2/100 g
45	FB3	35,8	303,13	1,0134	11,92	10,74	30,00	30,21
46	FB3	34,9	303,13	1,0134	10,95	9,87	28,27	
47	FB3	36,8	303,13	1,0134	11,73	10,57	28,72	
48	FB3	34,1	303,13	1,0134	12,81	11,54	33,85	
49	F11	20,9	297,13	1,0155	7,56	6,96	33,32	29,90
50	F11	18,4	297,13	1,0155	4,64	4,27	23,23	
51	F11	18,1	297,13	1,0155	5,65	5,20	28,75	
52	F11	19,1	297,13	1,0155	7,11	6,55	34,29	
53	F12	25,7	293,13	1,0182	8,49	7,95	30,92	29,79
54	F12	28,7	293,13	1,0182	9,15	8,57	29,84	
55	F12	29	293,13	1,0182	8,99	8,42	29,02	
56	F12	30,1	293,13	1,0182	9,45	8,85	29,39	
57	F13	33,8	295,13	1,0184	13,83	12,86	38,05	37,14
58	F13	33	295,13	1,0184	12,61	11,73	35,54	
59	F13	32,5	295,13	1,0184	15,1	14,04	43,21	
60	F13	32,6	295,13	1,0184	11,14	10,36	31,78	
61	F21	17,7	294,13	1,0217	6,42	6,01	33,95	33,52
62	F21	21,6	294,13	1,0217	7,78	7,28	33,72	
63	F21	21,8	294,13	1,0217	8,08	7,56	34,70	
64	F21	21,6	294,13	1,0217	7,32	6,85	31,72	
65	F22	28	295,13	1,0249	10,34	9,68	34,56	31,92
66	F22	26	295,13	1,0249	9,2	8,61	33,12	
67	F22	25,3	295,13	1,0249	8,02	7,51	29,67	
68	F22	26,3	295,13	1,0249	8,52	7,97	30,32	
69	F23	32,7	295,13	1,0222	11,31	10,56	32,28	35,61
70	F23	28,8	295,13	1,0222	10,81	10,09	35,04	
71	F23	32,2	295,13	1,0222	14,76	13,78	42,79	
72	F23	31,8	295,13	1,0222	11,02	10,29	32,35	
73	IB1	13,3	303,13	1,013	4,36	3,93	29,52	27,73
74	IB1	13	303,13	1,013	4,32	3,89	29,93	
75	IB1	13,8	303,13	1,013	4,06	3,66	26,50	
76	IB1	14	303,13	1,013	3,98	3,49	24,96	
77	IB2	22,8	301,13	1,011	6,91	6,25	27,42	28,34
78	IB2	26,5	301,13	1,011	8,41	7,61	28,71	
79	IB2	25,5	301,13	1,011	8,11	7,34	28,78	
80	IB2	24,2	301,13	1,011	7,61	6,89	28,45	
81	IB3	27,5	300,13	1,0129	9,18	8,35	30,36	29,75
82	IB3	30,4	300,13	1,0129	9,24	8,40	27,64	
83	IB3	27,4	300,13	1,0129	9,34	8,49	31,00	
84	IB3	30,4	300,13	1,0129	10,02	9,11	29,98	
85	I11	15,6	295,13	1,0172	5,28	4,90	31,44	29,83
86	I11	11,4	295,13	1,0172	2,93	2,72	23,87	
87	I11	13,2	295,13	1,0172	4,48	4,16	31,52	
88	I11	13,1	295,13	1,0172	4,58	4,25	32,47	

Tablica 4.1 Prikaz rezultata određivanja difundiranog vodika (nastavak 2.)

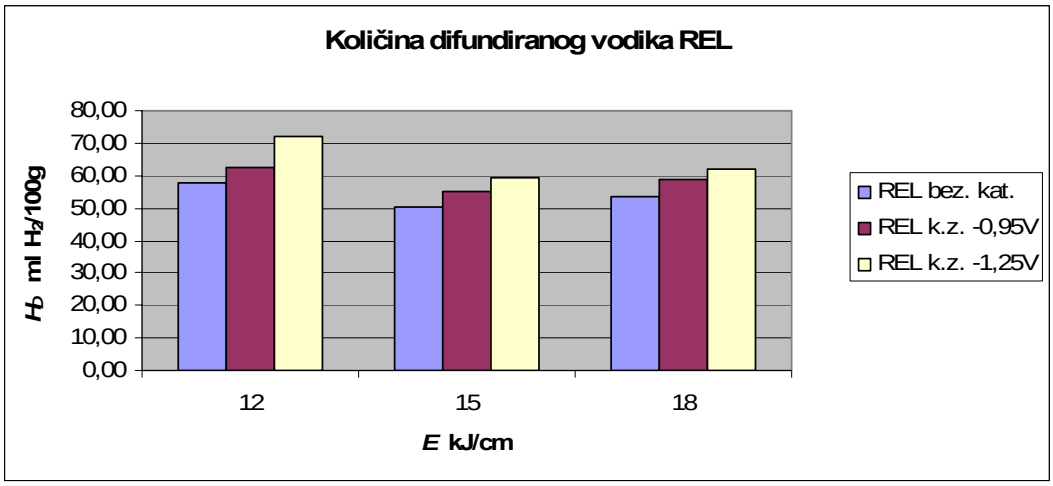
Redni broj	Oznaka	Masa metala navara *m* g	Temperatura okoline *Tk*, K	Tlak okoline *B* bar	Očitani volumen vodika *V* ml	Volumen vodika preračunat na 0°C i 1,013 bar *Vntp* ml	Sadržaj difundiranog vodika na 100g zavara, ml H_2/100 g	Srednja vrijednost difundiranog vodika H_D ml H_2/100 g
89	I12	25,9	295,13	1,0159	8,24	7,64	29,51	30,43
90	I12	24	295,13	1,0159	7,78	7,22	30,07	
91	I12	24	294,13	1,0194	7,23	6,75	28,14	
92	I12	23,3	295,13	1,0159	8,54	7,92	34,00	
93	I13	27,1	295,13	1,0215	9,07	8,46	31,22	31,44
94	I13	27,7	295,13	1,0215	8,99	8,39	30,27	
95	I13	28,7	295,13	1,0215	11,31	10,55	36,76	
96	I13	30,6	295,13	1,0215	9,02	8,41	27,50	
97	I21	14,5	296,13	1,018	4,87	4,51	31,12	30,50
98	I21	15,7	296,13	1,018	5,38	4,98	31,75	
99	I21	16	296,13	1,018	5,2	4,82	30,11	
100	I21	15,1	296,13	1,018	4,73	4,38	29,02	
101	I22	22,8	295,13	1,0182	7,42	6,90	30,26	31,12
102	I22	26,9	295,13	1,0182	9,13	8,49	31,56	
103	I22	25,5	295,13	1,0182	8,25	7,67	30,08	
104	I22	25	295,13	1,0182	8,76	8,14	32,58	
105	I23	29,4	294,13	1,0123	10,28	9,53	32,43	33,79
106	I23	30,3	294,13	1,0123	11,02	10,22	33,73	
107	I23	31,7	294,13	1,0123	12,81	11,88	37,48	
108	I23	23,5	294,13	1,0123	7,98	7,40	31,50	

Tablica 4.2 Prikaz rezultata H_D prema stanjima eksperimenta

Stanje eksperimenta	**Postupak zavarivanja**	**Stupanj katodne zaštite**	**Unos topline**	**Oznaka uzorka**	**H_D, količina difundiranog vodika, ml H_2/100 g**
1	REL	Bez k.z.	12 kJ/cm	**RB1**	**57,78**
2	REL	Bez k.z.	15 kJ/cm	**RB2**	**50,44**
3	REL	Bez k.z.	18 kJ/cm	**RB3**	**53,30**
4	REL	Optimalna	12 kJ/cm	**R11**	**62,55**
5	REL	Optimalna	15 kJ/cm	**R12**	**55,36**
6	REL	Optimalna	18 kJ/cm	**R13**	**58,77**
7	REL	Prezaštita	12 kJ/cm	**R21**	**72,08**
8	REL	Prezaštita	15 kJ/cm	**R22**	**59,11**
9	REL	Prezaštita	18 kJ/cm	**R23**	**62,02**
10	FCAW	Bez k.z.	12 kJ/cm	**FB1**	**22,58**
11	FCAW	Bez k.z.	15 kJ/cm	**FB2**	**25,13**
12	FCAW	Bez k.z.	18 kJ/cm	**FB3**	**30,21**
13	FCAW	Optimalna	12 kJ/cm	**F11**	**29,90**
14	FCAW	Optimalna	15 kJ/cm	**F12**	**29,79**
15	FCAW	Optimalna	18 kJ/cm	**F13**	**37,14**
16	FCAW	Prezaštita	12 kJ/cm	**F21**	**33,52**
17	FCAW	Prezaštita	15 kJ/cm	**F22**	**31,92**
18	FCAW	Prezaštita	18 kJ/cm	**F23**	**35,61**
19	INNERSHIELD	Bez k.z.	12 kJ/cm	**IB1**	**27,73**
20	INNERSHIELD	Bez k.z.	15 kJ/cm	**IB2**	**28,34**
21	INNERSHIELD	Bez k.z.	18 kJ/cm	**IB3**	**29,75**
22	INNERSHIELD	Optimalna	12 kJ/cm	**I11**	**29,83**
23	INNERSHIELD	Optimalna	15 kJ/cm	**I12**	**30,43**
24	INNERSHIELD	Optimalna	18 kJ/cm	**I13**	**31,44**
25	INNERSHIELD	Prezaštita	12 kJ/cm	**I21**	**30,50**
26	INNERSHIELD	Prezaštita	15 kJ/cm	**I22**	**31,12**
27	INNERSHIELD	Prezaštita	18 kJ/cm	**I23**	**33,79**

Izmjerene količine difundiranog vodika koreliraju s podacima iz literature za sva tri postupka zavarivanja [10,15,24,105].

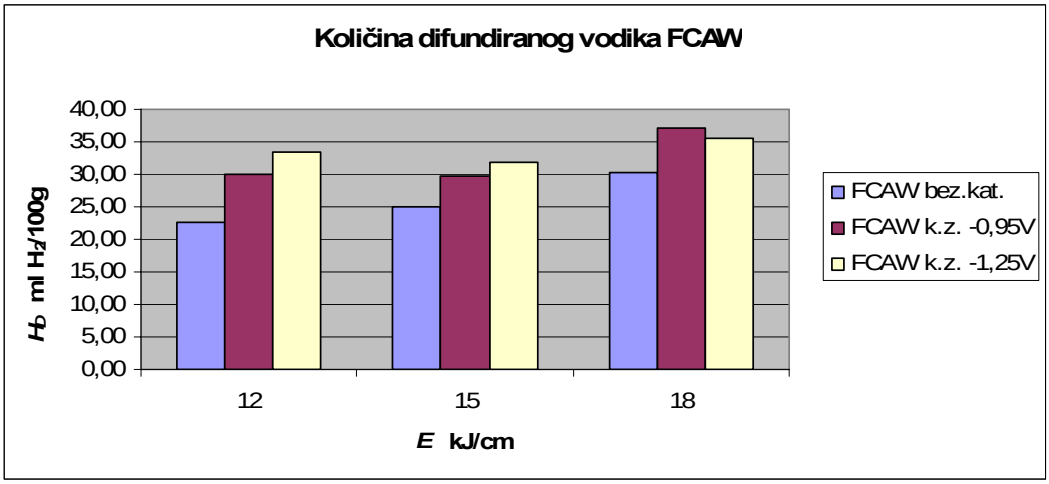
Za REL se uobičajeno navode količine od 30 do 80 ml H_2/100g zavara ovisno o vrsti obloge, položaju zavarivanja i unosu topline. Prema [10] količina difundiranog vodika je najveća pri unosu topline do 10 kJ/cm te s povećanjem unosa topline dolazi do postupnog smanjivanja. To se potvrdilo i u provedenim mjerenjima jer su pri unosu topline od 12 kJ/cm količine difundiranog vodika nešto veće u odnosu na unos topline od 15 i 18 kJ/cm, slika 4.1.
U [109] se taj fenomen objašnjava činjenicom da se pri većem unosu topline značajno produžuje vrijeme za efuziju tj. izlazak vodika iz metala zavara.



Slika 4.1 Prikaz H_D za REL postupak

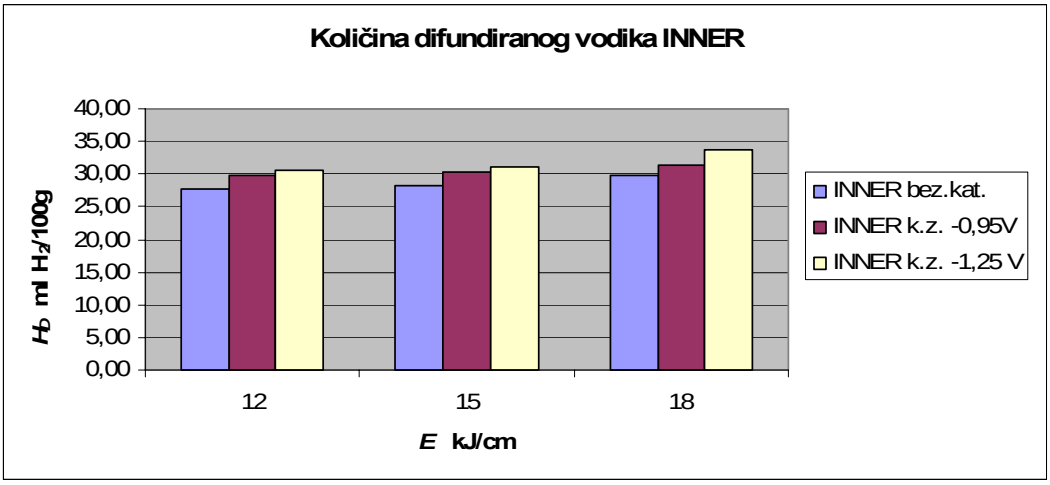
Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti dobivene vrijednosti količine difundiranog vodika nešto su veće od objavljenog u [18]. Proizašla razlika nastala je zbog praškom punjene žice dok je u [18] korištena klasična puna žica. Ako se analiziraju podaci s aspekta unosa topline vidljiv je porast količine difundiranog vodika s povećanjem unosa topline, slika 4.2. To odgovara navedenom u [32] gdje se za praškom punjenu rutilnu žicu u zaštiti mješavine 80% Ar /20 % CO_2 ustanovio linearan porast količine difundiranog vodika s porastom struje zavarivanja od 160 do 260 A. U ovom slučaju struje zavarivanja iznosile su od 260 do 350A. To se objašnjava činjenicom da je za veće jakosti struje veća i brzina žice. To znači da će se za isti slobodni kraj žice vrijeme elektrootpornog predgrijavanja žice smanjiti što rezultira većom količinom vodika. Drugim riječima, slobodnim krajem žice se regulira sušenje praškom punjene žice.

Iako je napon zavarivanja bio relativno konstantan (30V za 12 i 15 kJ/cm , 32 V za 18 kJ/cm) jedan dio povećanja difundiranog vodika , što je posebno vidljivo za unos topline 18 kJ/cm, se upravo može pripisati povećanju napona zavarivanja. Naime, povećanje napona električnog luka povezano je s povećanjem visine električnog luka. Za viši napon vrijedi da će kapljice rastaljenog materijala duže putovati kroz atmosferu električnog luka u kojoj je parcijalni tlak vodika relativno visok. Posljedica je kontaminacija rastaljenih kapljica vodikom.



Slika 4.2 Prikaz H_D za FCAW postupak

Izmjerene količine difundiranog vodika za postupak zavarivanja praškom punjenom žicom bez plinske zaštite odgovaraju podacima iz [19,105]. Porastom unosa topline primijećen je samo manji rast količine difundiranog vodika, slika 4.3. Pri ovom postupku elektrootporno predgrijavanje i sušenje žice je najintenzivnije zbog visokih struja zavarivanja od 290 do 390 A dok su brzine žice relativno manje pa je za isti slobodni kraj žice vrijeme predgrijavanja dulje. Raspon napona električnog luka je od 27V za 12 kJ/cm , 28V za 15 kJ/cm pa do 30V za 18 kJ/cm.



Slika 4.3 Prikaz H_D za INNER postupak

Ako se analizira količina difundiranog vodika s aspekta povećanja intenziteta katodne zaštite vidljiv je trend porasta s povećanjem intenziteta katodne zaštite za isti nivo unosa topline kod svih postupaka zavarivanja. Prema literaturi količina vodika u katodno štićenim strukturama, ovisno o narinutom potencijalu i prisutnosti agresivnih komponenata poput H_2S iznosi od 1ppm do 30ppm [63,85,108].

Ako se zna da pri potencijalima nižim od -800mV Ag/AgCl u morskoj vodi [76] dolazi do izlučivanja vodika na površini materijala pri katodnoj zaštiti za očekivati je da će sa sve nižim potencijalom doći do intenzivnijeg stvaranja vodika na površini te difundiranja u strukturu materijala i skupljanja u nepravilnostima, mikroporama i sl. Može se zaključiti da nastala razlika u količini difundiranog vodika za iste unose topline za pojedine postupke zavarivanja potiče od uvjeta katodne zaštite kojima su podvrgnuti uzorci prije zavarivanja.

Kao što je već naglašeno kod REL postupka znatno su veća rasipanja što se može pripisati ručnom zavarivanju pri kojemu dolazi do promjena u brzini zavarivanja, visini električnog luka, prekidanju električnog luka i sl. Međutim, ako se uzme u obzir utjecaj katodne zaštite vidljivo je da za sve tri razine unosa topline postoji porast količine difundiranog vodika s porastom intenziteta zaštite.

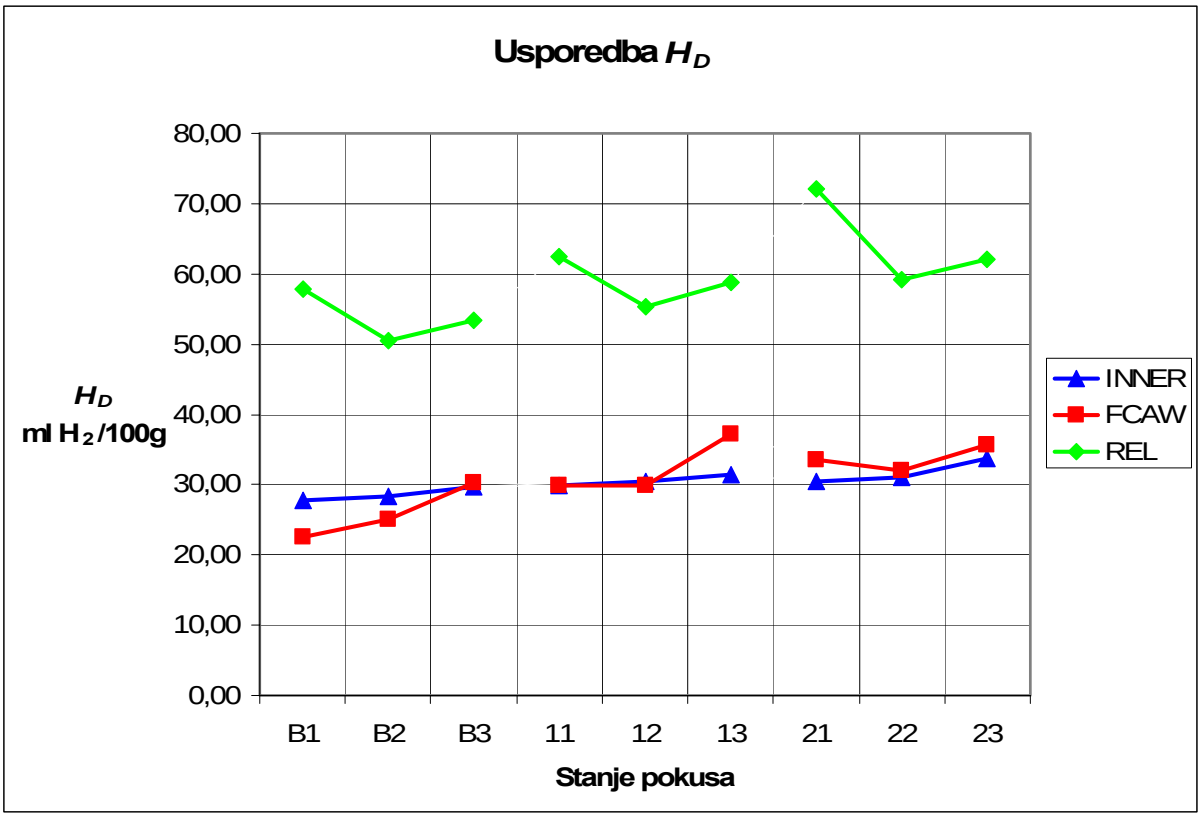
Za automatske postupke zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti i samozaštićujućom praškom punjenom uočava se trend porasta količine difundiranog vodika od 0,5 do 3 ml H_2/100g zavara s porastom intenziteta katodne zaštite. Posebno je situacija

nepovoljna ako se na katodno štićenom objektu primjenjuju parametri tzv. prezaštite, što su pokazali i rezultati iz pokusa. Primjenom zaštitnog potencijala od -1,25V situacija s aspekta koncentracije vodika postaje opasna jer se povećava opasnost od pojave hladnih pukotina.

To svakako ukazuje na potrebu za optimalizacijom parametara katodne zaštite kako bi se minimalizirala količina apsorbiranog vodika s površine materijala, ali što je također važno, potrebno je to staviti u kontekst primjenjivosti određenih tehnologija koje se koriste pri održavanju podvodnih objekata, a koje zbog prirode procesa mogu superponirati koncentraciju vodika u strukturi kao što je to slučaj pri mokrom podvodnom zavarivanju. Štoviše, ako se pretpostavi da se uslijed katodne zaštite u određenoj metalnoj strukturi povećala koncentracija vodika mora se uzeti u obzir da se moguće nepravilnosti u mikrostrukturi ispunjene vodikom te da se uz određene mehanizme djelovanja vodika mogu pojaviti mikropukotine. Mokro podvodno zavarivanje na te kritične dijelove strukture djeluje još nepovoljnije. Prvo, toplina električnog luka disocira vodu što dovodi do povećanja koncentracije vodika u materijalu; drugo, moguće je nastajanje novih nepravilnosti poput mikropora, uključaka, dislokacija i sl.; treće, zbog visokog intenziteta pukotina dolazi do stvaranja krhkih struktura osjetljivih na pojavu i širenje mikropukotina; i četvrto, dolazi do pojave zaostalih naprezanja nastalih zbog zavarivanja. U integraciji s postojećim stanjem, vrlo je vjerojatna mogućnost pojave pukotina i nastajanja havarija. Slijedi, da se pri planiranju mokrog podvodnog zavarivanja osim određivanja optimalnih parametara zavarivanja i dodatnog materijala mora uzeti u obzir i postojeće stanje i uvjeti eksploatacije što uključuje intenzitet i parametre katodne zaštite. Ako podaci ukazuju na opasnost od visoke koncentracije vodika, moraju se poduzeti mjere za spriječavanje nastajanja vodikovih pukotina što uključuje predgrijavanje i korištenje austenitnog dodatnog materijala. Međutim, predgrijavanje je pod vodom jako teško provesti tako da ta opcija ne predstavlja realnu alternativu.

Što se tiče izbora postupka i parametara zavarivanja, očito je da se promjenom unosa topline tj. struje zavarivanja i napona električnog luka te brzine zavarivanja može utjecati na sniženje količine difundiranog vodika a time i samog rizika pojave pukotina.

4.1.1. Usporedba H_D za postupke zavarivanja



Slika 4.4 Usporedba H_D za postupke zavarivanja

Iz slike 4.4. vidljivo je da su količine difundiranog vodika najveće kod REL postupka zavarivanja. Skoro 50% niže vrijednosti izmjerene su kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti, dok su još niže vrijednosti dobivene kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom.

U kontekstu opasnosti od pojave vodikovih pukotina očito je da zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom ima prednost jer značajno smanjuje jedan od nužnih uvjeta za pojavu pukotina, koncentraciju vodika u zavaru. Osim toga, kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom najmanje su varijacije u količini difundiranog vodika zbog utjecaja unosa topline. To povećava fleksibilnost odabira parametara.

4.2. Rezultati određivanja kritičnog Implant naprezanja R_{IK}

Određivanje kritičnog Implant naprezanja pokazalo je da postoje velike razlike s obzirom na primijenjeni postupak zavarivanja, unos topline i stupanj katodne zaštite.

Za REL postupak izmjerena su kritična Implant naprezanja u rasponu od 402 N/mm^2 za uzorak R215 do 481,5 N/mm^2 za uzorak RB35.

Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti minimalno kritično Implant naprezanje od 311,7 N/mm^2 izmjereno je kod uzorka F235 dok je maksimalna vrijednost od 434,5 N/mm^{2}izmjerena kod uzorka FB25.

Kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom minimalna vrijednost iznosi 432,5 N/mm^2 za uzorak I215 dok je maksimalna vrijednost od 625,1 N/mm^2 izmjerena kod uzorka IB33.

Ako se uzme u obzir da je granica tečenja za osnovni materijal X70 minimalno 480 N/mm^2 a vlačna čvrstoća minimalno 565 N/mm^2 vidljivo je da je kod velike većine uzoraka do loma došlo kod značajno nižih naprezanja. To konkretno znači da je opasnost od pojave hladnih pukotina prisutna već kod relativno malih naprezanja (zaostalih ili narinutih).

U tablici 4.3. dani su rezultati određivanja kritičnog Implant naprezanja, dok je u tablici 4.4. dan prikaz rezultata po stanjima eksperimenta. Grafički prikaz rezultata dan je na slikama 4.5 do 4.16 .

Tablica 4.3 Prikaz rezultata određivanja kritičnog Implant naprezanja

Oznaka epruvete	Sila utega N	Implant naprezanje, N/mm^2	Vrijeme do loma min
RB11	15740	453,9	12,5
RB12	15000	432,5	252
RB13	**14310**	**412,6**	**1440**
RB14	17070	492,2	93
RB15	19140	551,9	7
RB21	19140	551,9	18
RB22	15740	453,9	91
RB23	20570	593,1	7
RB24	**15000**	**432,5**	**1440**
RB25	17070	492,2	58
RB31	20570	593,1	4
RB32	19240	554,8	25
RB33	17810	513,6	46
RB34	15740	453,9	1440
RB35	**16700**	**481,5**	**1440**
R111	15740	453,9	24
R112	17070	492,2	36
R113	**14520**	**418,7**	**1440**
R114	19240	554,8	12,5
R115	20200	582,5	2,5
R121	19240	554,8	12
R122	15000	432,5	181
R123	20200	582,5	9
R124	**14680**	**423,3**	**1440**
R125	17070	492,2	2
R131	20570	593,1	27
R132	18870	544,1	6
R133	17070	492,2	38
R134	15740	453,9	1440
R135	**16110**	**464,5**	**1440**
R211	17440	502,9	24
R212	18550	534,9	7
R213	15000	432,5	397
R214	14680	423,3	129
R215	**13940**	**402,0**	**1440**
R221	18500	533,4	5,5
R222	19610	565,5	12
R223	17440	502,9	12,5
R224	15740	453,9	273
R225	**14660**	**422,7**	**1440**
R231	18500	533,4	21
R232	19610	565,5	1
R233	17440	502,9	116
R234	**15740**	**453,9**	**1440**
R235	16810	484,7	14

Tablica 4.3 Prikaz rezultata određivanja kritičnog Implant naprezanja (nastavak 1.)

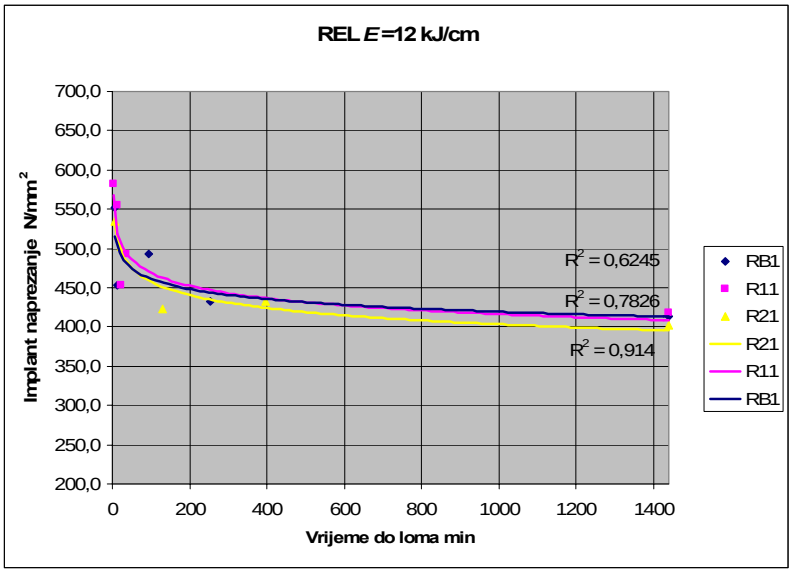
Oznaka epruvete	Sila utega N	Implant naprezanje N/mm^2	Vrijeme do loma min
FB11	15000	432,5	115
FB12	17070	492,2	99
FB13	13200	380,6	1440
FB14	20570	593,1	1
FB15	**13800**	**397,9**	**1440**
FB21	20570	593,1	1
FB22	18500	533,4	15
FB23	16700	481,5	158
FB24	13940	402,0	1440
FB25	**15070**	**434,5**	**1440**
FB31	20570	593,1	1
FB32	18500	533,4	1
FB33	16700	481,5	1
FB34	15440	445,2	16
FB35	13570	391,3	1
FB36	**11870**	**342,3**	**1440**
F111	17070	492,2	65
F112	15000	432,5	8
F113	13940	402,0	151
F114	**13200**	**380,6**	**1440**
F115	19240	554,8	21
F121	15000	432,5	4
F122	18500	533,4	1
F123	16700	481,5	105
F124	13940	402,0	3
F125	**14560**	**419,8**	**1440**
F131	18500	533,4	1
F132	13940	402,0	3,5
F133	15370	443,2	1
F134	13200	380,6	1
F135	11870	342,3	47
F136	**11500**	**331,6**	**1440**
F211	15000	432,5	5,5
F212	**12900**	**372,0**	**1440**
F213	17070	492,2	31
F214	19240	554,8	1
F215	13940	402,0	97
F221	19240	554,8	1
F222	17070	492,2	3,5
F223	**13940**	**402,0**	**1440**
F224	15640	451,0	1
F225	15000	432,5	4
F231	11500	331,6	2,5
F232	12240	352,9	3
F233	10440	301,0	1440
F234	11180	322,4	37
F235	**10810**	**311,7**	**1440**

Tablica 4.3 Prikaz rezultata određivanja kritičnog implant naprezanja (nastavak 2.)

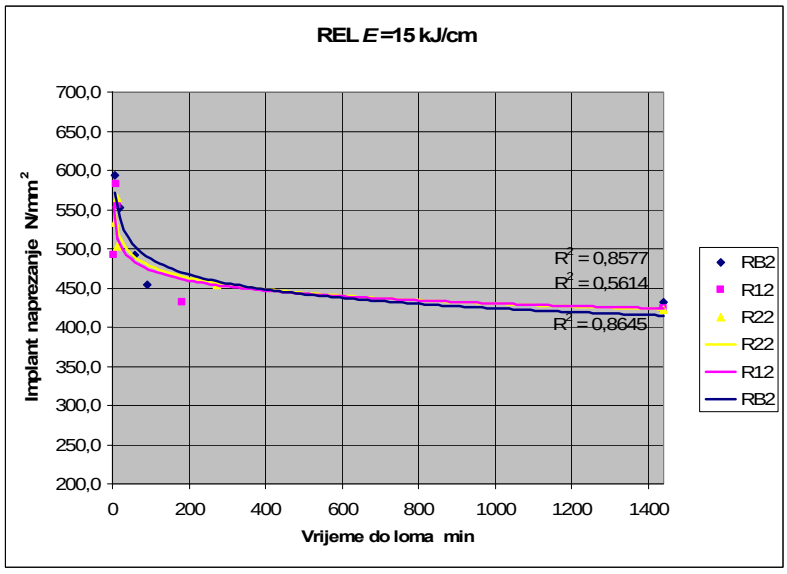
Oznaka epruvete	Sila utega N	Implant naprezanje N/mm^2	Vrijeme do loma min
IB11	**18500**	**533,4**	**1440**
IB12	20570	593,1	46
IB13	21680	625,1	1
IB14	17070	492,2	1440
IB15	19240	554,8	10
IB21	**20570**	**593,1**	**1440**
IB22	18500	533,4	1440
IB23	21680	625,1	29
IB24	22270	642,2	15
IB25	23010	663,5	18
IB31	19240	554,8	1440
IB32	23010	663,5	8
IB33	**21680**	**625,1**	**1440**
IB34	20570	593,1	1440
IB35	22270	642,2	79
I111	19240	554,8	2,5
I112	**17070**	**492,2**	**1440**
I113	20940	603,8	1,5
I114	18500	533,4	3
I115	17810	513,6	7,5
I121	21680	625,1	1
I122	20570	593,1	91
I123	**20200**	**582,5**	**1440**
I124	22270	642,2	8
I125	19980	576,1	1440
I131	22270	642,2	6
I132	21900	631,5	21
I133	21680	625,1	17
I134	**21150**	**609,9**	**1440**
I135	21310	614,5	31
I211	17070	492,2	8,5
I212	17810	513,6	1
I213	16480	475,2	9
I214	15740	453,9	3,5
I215	**15000**	**432,5**	**1440**
I221	19980	576,1	12
I222	19240	554,8	26
I223	20570	593,1	17
I224	**18870**	**544,1**	**1440**
I225	21680	625,1	5
I231	21680	625,1	22
I232	22270	642,2	23
I233	22640	652,8	4,5
I234	20570	593,1	23,5
I235	19980	576,1	43
I236	**19240**	**554,8**	**1440**

Tablica 4.4 Prikaz rezultata određivanja R_{IK} prema stanjima eksperimenta

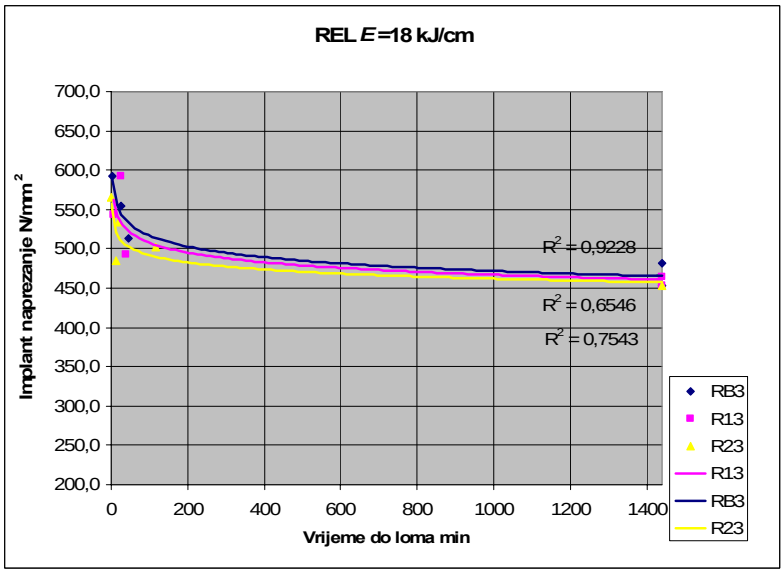
Stanje eksperimenta	**Postupak zavarivanja**	**Stupanj katodne zaštite**	**Unos topline**	**Oznaka uzorka**	**Kritično implant naprezanje N/mm^2**
1	REL	Bez k.z.	12 kJ/cm	**RB13**	**412,6**
2	REL	Bez k.z.	15 kJ/cm	**RB24**	**432,5**
3	REL	Bez k.z.	18 kJ/cm	**RB35**	**481,5**
4	REL	Optimalna	12 kJ/cm	**R113**	**418,7**
5	REL	Optimalna	15 kJ/cm	**R124**	**423,3**
6	REL	Optimalna	18 kJ/cm	**R135**	**464,5**
7	REL	Prezaštita	12 kJ/cm	**R215**	**402,0**
8	REL	Prezaštita	15 kJ/cm	**R225**	**422,7**
9	REL	Prezaštita	18 kJ/cm	**R234**	**453,9**
10	FCAW	Bez k.z.	12 kJ/cm	**FB15**	**397,9**
11	FCAW	Bez k.z.	15 kJ/cm	**FB25**	**434,5**
12	FCAW	Bez k.z.	18 kJ/cm	**FB36**	**342,3**
13	FCAW	Optimalna	12 kJ/cm	**F114**	**380,6**
14	FCAW	Optimalna	15 kJ/cm	**F125**	**419,8**
15	FCAW	Optimalna	18 kJ/cm	**F136**	**331,6**
16	FCAW	Prezaštita	12 kJ/cm	**F212**	**372,0**
17	FCAW	Prezaštita	15 kJ/cm	**F223**	**402,0**
18	FCAW	Prezaštita	18 kJ/cm	**F235**	**311,7**
19	INNERSHIELD	Bez k.z.	12 kJ/cm	**IB11**	**533,4**
20	INNERSHIELD	Bez k.z.	15 kJ/cm	**IB21**	**593,1**
21	INNERSHIELD	Bez k.z.	18 kJ/cm	**IB33**	**625,1**
22	INNERSHIELD	Optimalna	12 kJ/cm	**I112**	**492,2**
23	INNERSHIELD	Optimalna	15 kJ/cm	**I123**	**582,5**
24	INNERSHIELD	Optimalna	18 kJ/cm	**I134**	**609,9**
25	INNERSHIELD	Prezaštita	12 kJ/cm	**I215**	**432,5**
26	INNERSHIELD	Prezaštita	15 kJ/cm	**I224**	**544,1**
27	INNERSHIELD	Prezaštita	18 kJ/cm	**I236**	**554,8**



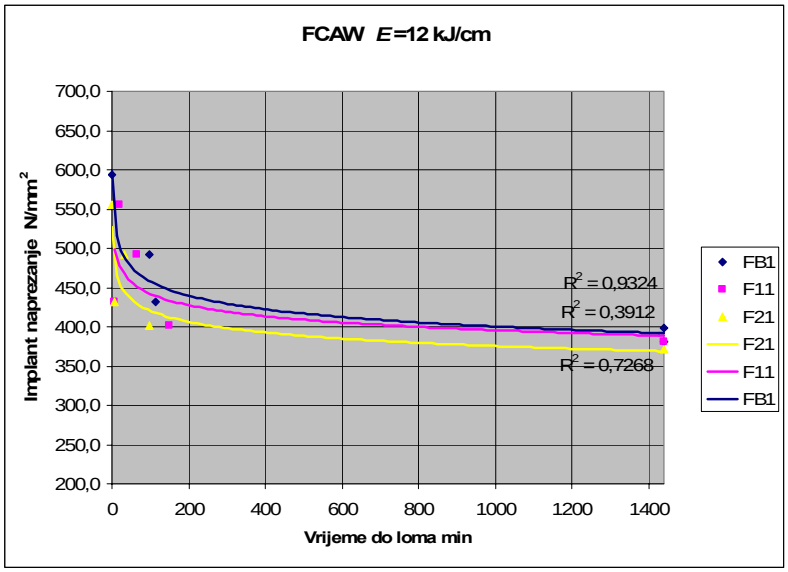
Slika 4.5 Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 12 kJ/cm



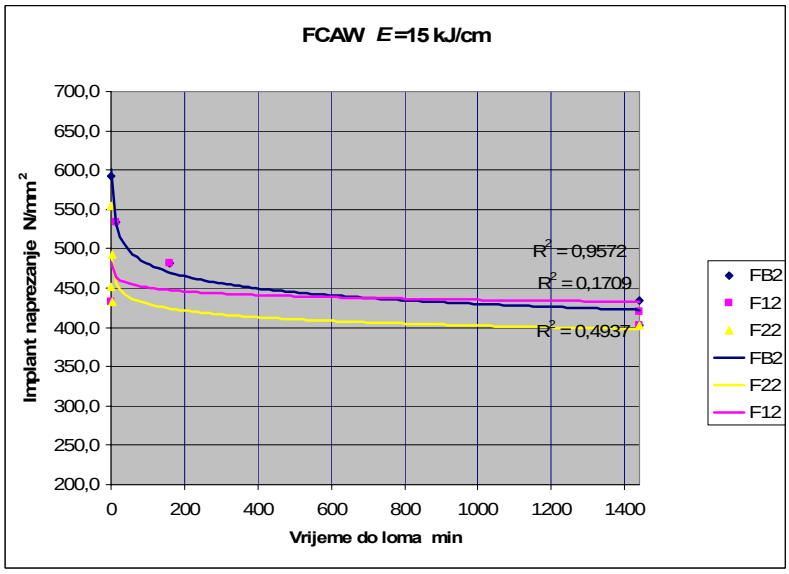
Slika 4.6 Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 15 kJ/cm



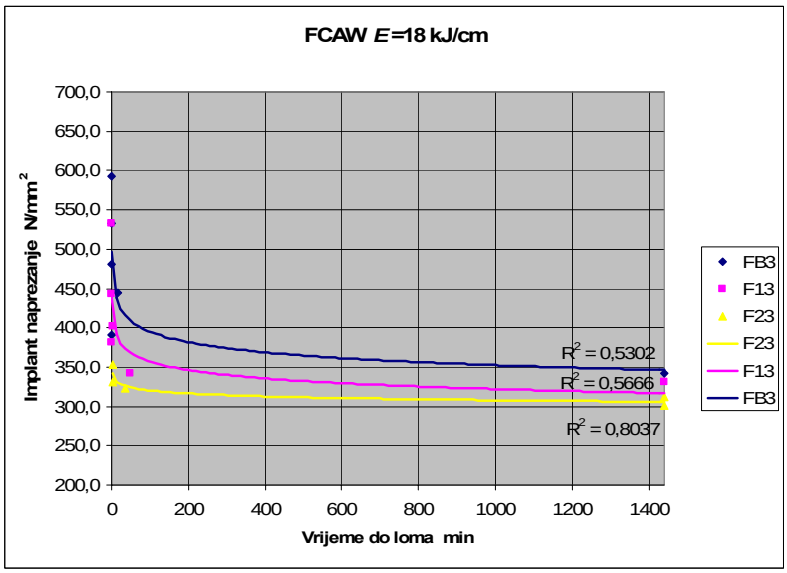
Slika 4.7 Određivanje R_{IK} za REL, unos topline 18 kJ/cm



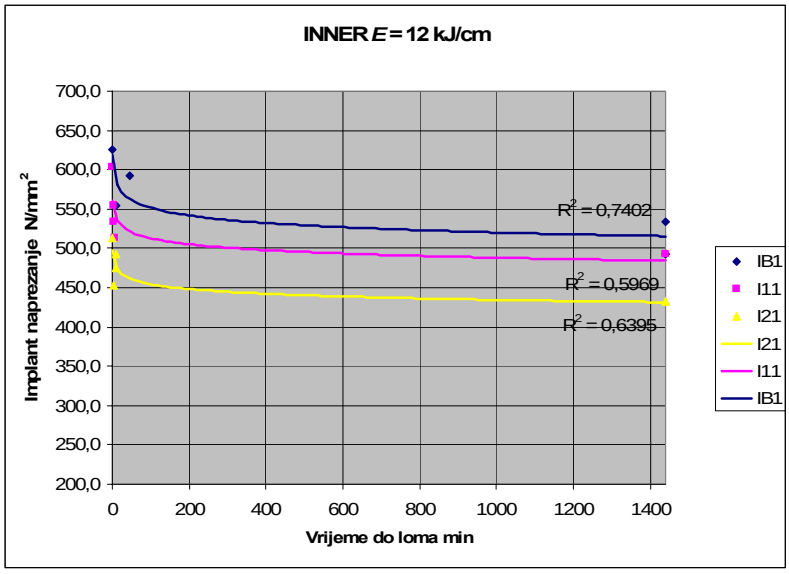
Slika 4.8 Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 12 kJ/cm



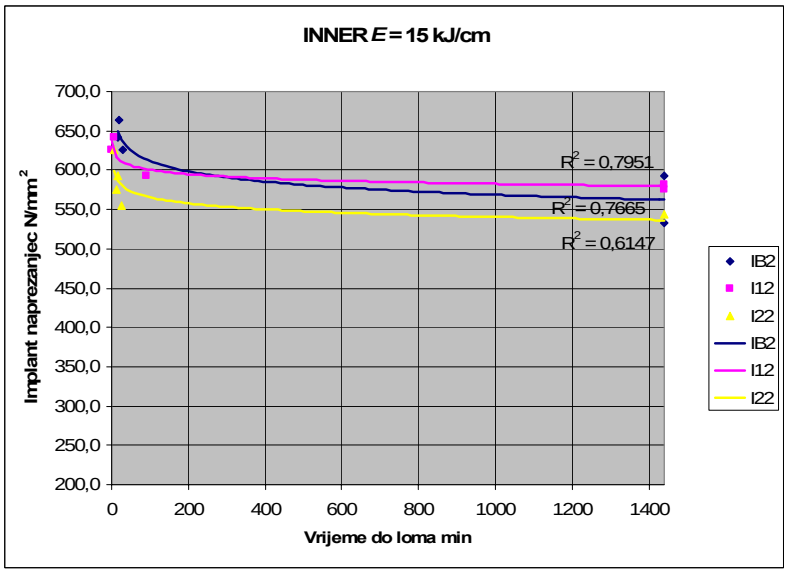
Slika 4.9 Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 15 kJ/cm



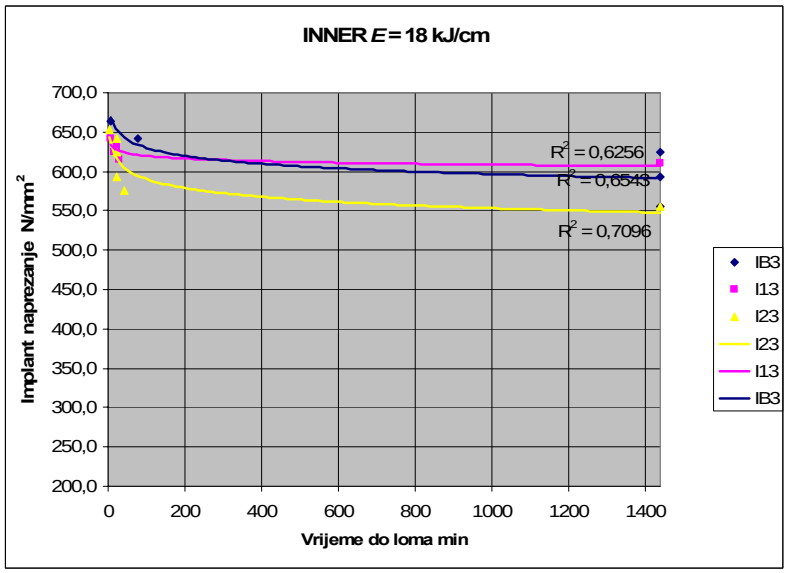
Slika 4.10 Određivanje R_{IK} za FCAW, unos topline 18 kJ/cm



Slika 4.11 Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 12 kJ/cm

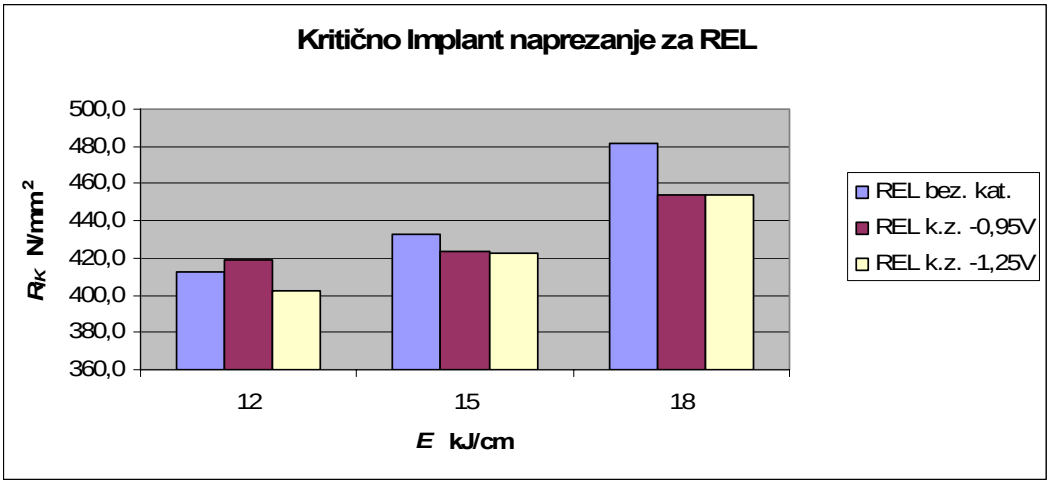


Slika 4.12 Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 15 kJ/cm



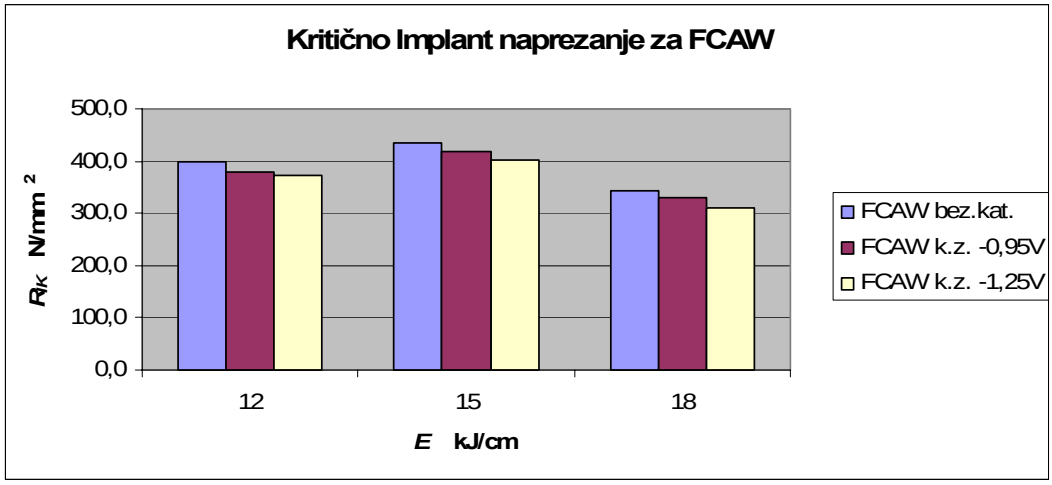
Slika 4.13 Određivanje R_{IK} za INNER, unos topline 18 kJ/cm

Za REL postupak je očito da se porastom unosa topline dobivaju znatno viša kritična Implant naprezanja što je u korelaciji s [47] gdje je za osnovni materijal St 52-3 i unos topline od 15 kJ/cm dobivena vrijednost R_{IK} od 230 N/mm^2 iako su izmjerene niže količine difundiranog vodika. U ovom slučaju za materijal X70 pri unosu topline od 15 kJ/cm dobivena je vrijednost od 432,5 N/mm^2 . Općenito, u [32] se navodi da se pri razvoju novih materijala jako vodi računa o smanjenju osjetljivosti na hladne pukotine formiranjem otpornijih mikrostruktura.
Također je iz slike 4.14. vidljivo da (osim za slučaj unosa topline od 12 kJ/cm) vrijednosti R_{IK} opadaju s povećanjem intenziteta katodne zaštite čime se potvrđuju navodi iz [30, 34-36,] o povećanoj učestalosti pojave vodikovih pukotina na katodno štićenim podvodnim objektima posebno na čelicima visoke čvrstoće.



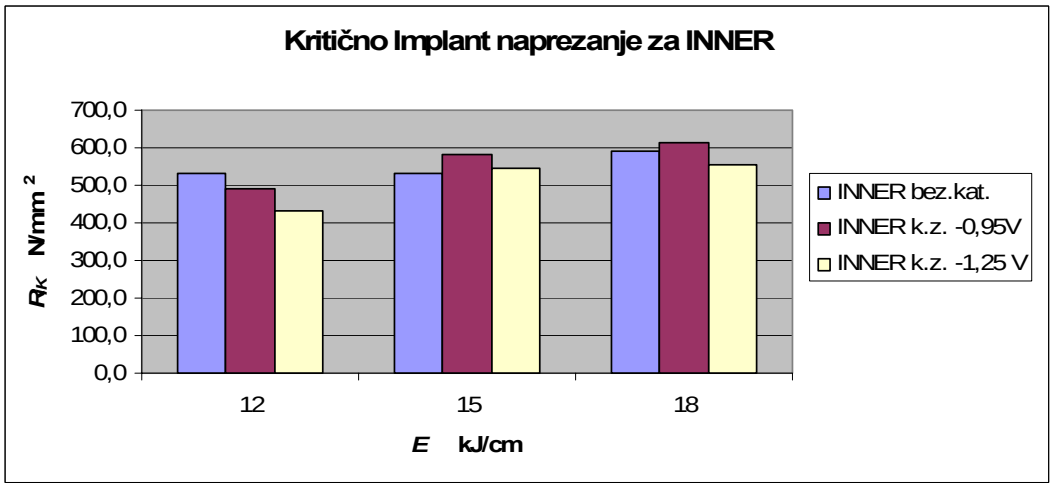
Slika 4.14 Prikaz rezultata R_{IK} za REL

Rezultati R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti pokazali su da je optimalna vrijednost unosa topline 15 kJ/cm gdje je izmjerena maksimalna vrijednost od 434,5 N/mm^2. U ovom slučaju nije došlo do očekivanog porasta R_{IK} s povećanjem unosa topline već sasvim suprotno, do pada, i to za sve razine stupnja katodne zaštite, slika 4.15. To dodatno ukazuje na potrebu dodatne evaluacije podataka koji definiraju osjetljivost materijala na hladne pukotine a koji su opet izvedeni na temelju analize uzoraka dobivenih konvencionalnim postupcima zavarivanja na suhom. Naime, pri mokrom podvodnom zavarivanju dolazi do pojava koje su povezane sa specifičnim okolišnim uvjetima a koje nisu svojstvene onome što podrazumijevamo pod pojmom optimalni tehnološki uvjeti. Objašnjenje za ovu pojavu dano je kasnije u ovom poglavlju.



Slika 4.15 Prikaz rezultata R_{IK} za FCAW

Najviše vrijednosti R_{IK} dobiveni su pri ispitivanju uzoraka zavarenih samozaštićujućom praškom punjenom žicom. Analizom slike 4.16 vidljiv je porast R_{IK} s povećanjem unosa topline. Vrijednosti koje su jednake ili nadmašuju vlačnu čvrstoću osnovnog materijala dobivene su kod unosa topline od 15 i 18 kJ/cm. Sa stajališta katodne zaštite očito je da su za sva tri unosa topline relativno najniže vrijednosti R_{IK} kod uzoraka sa potencijalom katodne zaštite U_{kat}= -1,25V čime se , i u slučaju kada postupak i parametri zavarivanja daju optimalne rezultate, potvrđuje opasnost od tzv. katodne prezaštite.



Slika 4.16 Prikaz rezultata R_{IK} za INNER

Analiza kritičnog Implant naprezanja ukazuje na utjecaj katodne zaštite, unosa topline i samog postupka zavarivanja. S povećanjem intenziteta katodne zaštite razvidno je snižavanje kritičnog Implant naprezanja što se može pripisati većoj koncentraciji vodika u strukturi. Uz to, sami oblik epruveta za Implant naprezanje s narezanim navojem koji služi kao koncentrator naprezanja, inicira ulazak vodika u strukturu materijala i to poglavito na mjestima površinskih nepravilnosti nastalih djelovanjem strojne obrade. I u [61,62] ukazuje se na važnost površinskih nepravilnosti kao mjesta na kojima dolazi do skupljanja vodika te kasnije do nastajanja i propagacija pukotina.

S porastom unosa topline, dobivene su i niže tvrdoće, poglavlje 4.4, što ukazuje na sastav i karakter mikrostrukture ZUT-a. To je pozitivan utjecaj koji povećava kritično Implant naprezanje kod uzoraka s višim unosom topline. Međutim kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti izostao je porast kritičnog Implant naprezanja.

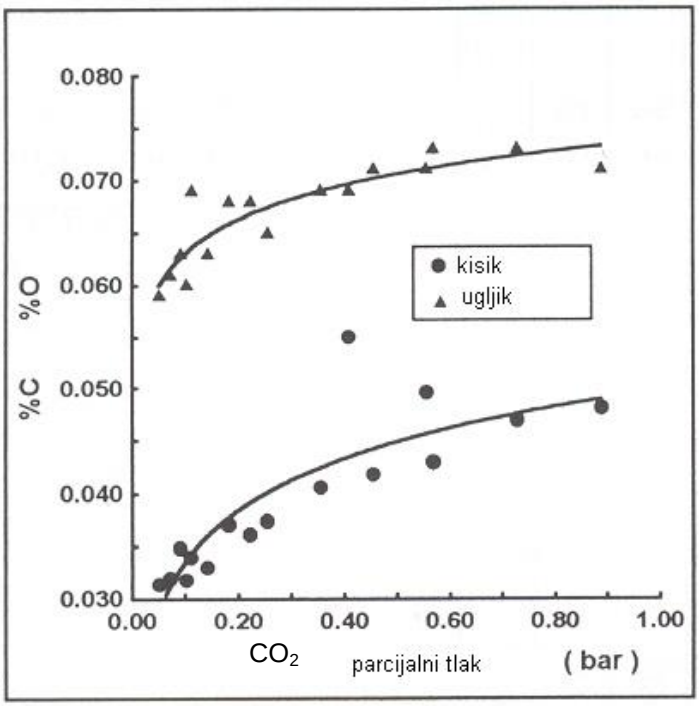
Za REL i zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom zamjetno je da se porastom unosa topline smanjuju maksimalne tvrdoće, što je i logična posljedica blažih intenziteta hlađenja. Međutim, kod FCAW zavarivanja nema pada tvrdoće s porastom unosa topline što predstavlja svojevrsnu kontradikciju. Mikrostrukturna analiza ponudila je razumno objašnjenje. U grubozrnatom ZUT-u, tik uz liniju staljivanja, vidljivi su karbidi po granicama zrna što nije bio slučaj kod REL postupka i zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom, poglavlje 3.5. Nastanak karbida po granicama zrna može se povezati sa zaštitnom atmosferom kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti koja se sastoji od produkata izgaranja praška iz dodatnog materijala i mješavine zaštitnog plina Ar/CO_2 82/18.
Pri visokim temperaturama u električnom luku dolazi do disocijacije CO_2. Prema [5], nastali CO opet disocira prema izrazu:

$$CO \rightarrow C + 1/2O_2 \qquad (4.1)$$

U atmosferi električnog luka i talini raste koncentracije ugljika nastalog iz ove reakcije [5]. Može se zaključiti da ugljik nastao disocijacijom iz zaštitnog plina potiče stvaranje karbida po granicama zrna što rezultira visokom tvrdoćom i pri višim unosima topline. Uz to, intenzivnija je i disocijacija jer je šire područje u električnom luku u kojem je dovoljna temperatura za odvijanje disocijacije.

Iz ovog se može zaključiti da zaštitna atmosfera plinova koji sadrže CO_2 pri mokrom podvodnom zavarivanju nije preporučljiva jer se uz vrlo velike intenzitete hlađenja dobivaju martenzitne strukture uz mogućnost pojave karbida po granicama zrna kao posljedica stvaranja ugljika iz atmosfere zaštitnog plina. Potvrda ove pretpostavke može se očitati i u vrijednostima kritičnog Implant naprezanja za uzorke zavarene praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti koje su bile najniže.

Povećanje ugljika iz zaštitne atmosfere zabilježeno je i u [106] pri puno nižem udjelu CO_2 od svega 0,1 do 0,8% ali pri višim tlakovima. Ovisnost udjela vodika u metalu zavara prikazana je na slici 4.17 iz čega se može zaključiti da pri mokrom podvodnom zavarivanju prorastom parcijalnog tlaka raste CO_2 i sadržaj ugljika u zavaru. Ova saznanja potvrđuju navode u [1,19] da se pri plinskoj zaštiti u mokrom podvodnom zavarivanju događa svojevrsno poništavanje pozitivnog efekta zaštitnog plina jer dolazi do kolizije mehanizama parnog mjehura i strujanja plina. Pri tom se pri povišenim tlakovima i atmosferi s puno disociranog vodika i kisika može očekivati pojava svojevrsnih metalurških pojava koje nisu svojstvene pri zavarivanju u normalnim uvjetima.



Slika 4.17 Utjecaj parcijalnog tlaka CO_2 na sadržaj ugljika i kisika[106]

4.2.1. Osvrt na interpretaciju rezultata H_D i R_{IK}

Analizom makrostrukture, poglavlje 4.3., vidljivo je da postupak zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom ima najveću penetraciju i najveću površinu provara. Poznato je da vodik ima sporu difuziju kroz martenzitnu strukturu [10]. Ako se to poveže s koncentracijom vodika po ZUT-u, slijedi da će za istu količinu vodika u metalu zavara spojevi s malom penetracijom i malom površinom provara imati najveću koncentraciju vodika uz liniju staljivanja tj. martenzitnom pojasu. Iz istog slijedi da će kod takvih spojeva osjetljivost na pojavu hladnih pukotina biti znatno veća nego kod zavara s velikom penetracijom jer će vodik koji difundira iz zavara prema osnovnom materijalu sporo prolaziti kroz martenzitnu barijeru te će doći do lokalno visokih koncentracija vodika. Zato je bitno količine difundiranog vodika osim u H_D, koji uzima u obzir količinu nataljenog materijala, difundirani vodik izraziti i u obliku H_F , tj. količini vodika izraženoj preko protaljene površine. H_F daje znatno bolji kriterij za procjenu koncentracije vodika u metalu zavara.

U [32] dan je izraz za H_F :

$$H_F = H_D \cdot 0{,}9 \frac{A_D}{A_F + A_D} \tag{4.2}$$

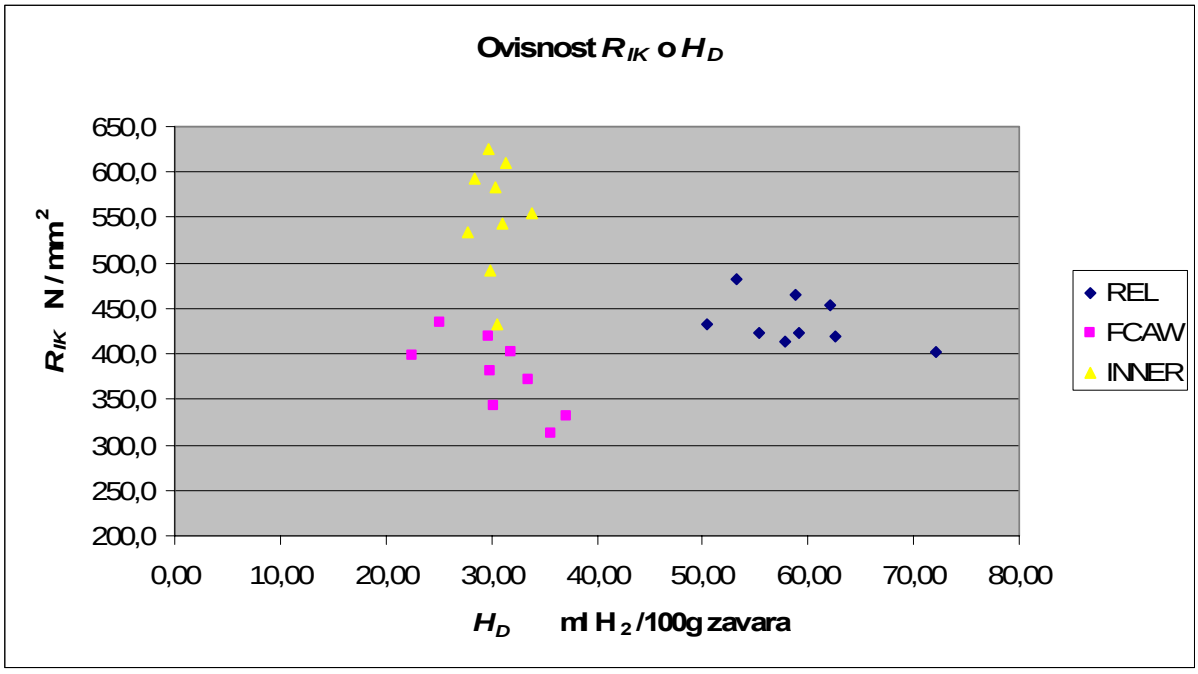
pri čemu su:

H_D - količina difundiranog vodika izražena preko mase nataljenog materijala;
H_F - količina difundiranog vodika izražena preko protaljene površine ;
A_D - poprečni presjek navarenog metala;
A_F - poprečni presjek protaljenog metala.

Drugim riječima, ako se uspoređuju postupci zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom s REL postupkom i praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti, vidljivo je da je površina provara kod samozaštićujuće praškom punjene žice veća i do 50%. Za pretpostavljenu istu količinu difundiranog vodika, iako su kod REL postupka te količine veće i preko 100%, omjer $A_D/(A_{F+} A_D)$ je za samozaštićujuću žicu relativno manji.

Slijedi da je za postupak zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom manja veličina H_F koja kvantificira i daje predodžbu o koncentraciji vodika u zavaru. To svakako ide u prilog višim vrijednostima R_{IK} dobivenim pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom. Uz to, prema [10, 32] pokazano je metodom laserske ablacije da je koncentracija vodika najveća na liniji staljivanja te postupno opada prema niskotemperaturnom ZUT-u i dalje prema osnovnom materijalu. Slijedi da je u ZUT-u najveća koncentracija vodika koji vremenom iz metala zavara difundira prema osnovnom metalu.

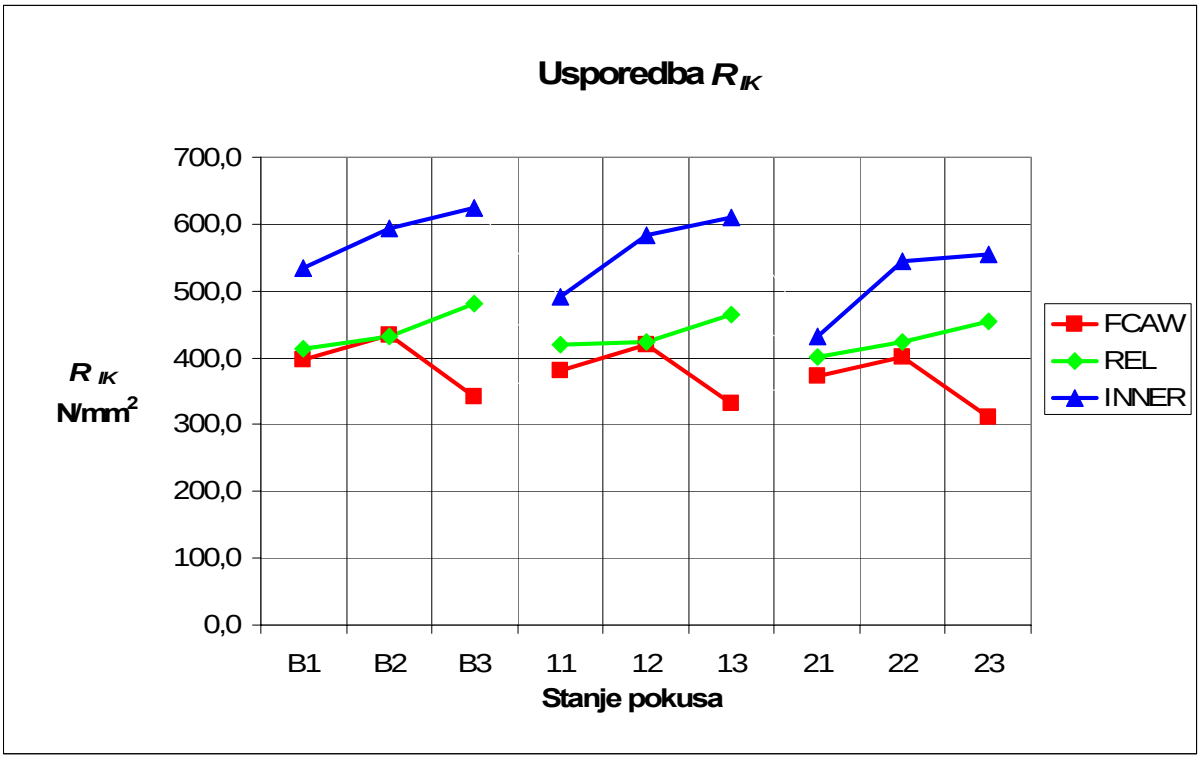
Ako se analizira ovisnost kritičnog Implant naprezanja o količini difundiranog vodika vidljivo je grupiranje vrijednosti prema postupku zavarivanja, slika 4.18. To se djelomično poklapa s objavljenim u [47] gdje su za veće količine difundiranog vodika dobivene manje vrijednosti kritičnih Implant naprezanja. U ovom slučaju dolazi do odstupanja za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti koja ima podjednake količine difundiranog vodika kao i zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom ali značajno manje vrijednosti kritičnih Implant naprezanja. Objašnjenje je dano u poglavlju 4.2 i 4.5 i odnosi se na utjecaj zaštitnog plina na mikrostrukturu. Time se potvrđuje da uz koncentraciju vodika mikrostruktura ima najveći utjecaj na pojavu i propagaciju vodikovih pukotina.



4.18 Prikaz ovisnosti kritičnog Implant naprezanja o količini difundiranog vodika

4.2.2. Usporedba R_{IK} za postupke zavarivanja

Slika 4.19 prikazuje grafički prikaz vrijednosti kritičnog Implant naprezanja ovisno o postupku zavarivanja i stanju eksperimenta.



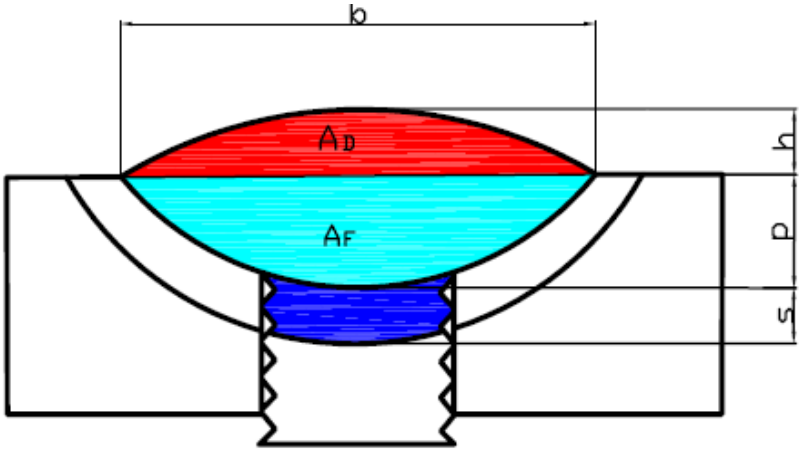
Slika 4.19 Usporedba kritičnog Implant naprezanja za postupke zavarivanja

Iako je prema slici 4.19 vidljivo da je pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom vrijednost kritičnog Implant naprezanja za određena stanja pokusa i dvostruko viša, to ne znači da REL i zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti nisu upotrebljivi za mokro podvodno zavarivanje čelika X70.

Valja napomenuti da dobra praksa u mokrom podvodnom zavarivanju podrazumijeva višeprolazno a ne jednoprolazno zavarivanje. To je i potvrđeno u [49,50] gdje se drugim prolazom poboljšava martenzitna mikrostruktura koja ima značajno bolju otpornost na pojavu hladnih pukotina. S druge strane, ako se uspoređuje ekonomičnost onda slijedi da se za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom u jednom prolazu mogu dobiti dobra mikrostruktura i kvaliteta zavara za razliku od REL postupka i zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti.

4.3. Analiza makrostruktura

U tablici 4.5 prikazani su makroizbrusci načinjeni iz Implant uzoraka zajedno sa izmjerenim vrijednostima karakterističnih geometrijskih veličina određenih i izmjerenih prema slici 4.20.



Slika 4.20 Mjerene geometrijske značajke makroizbrusaka

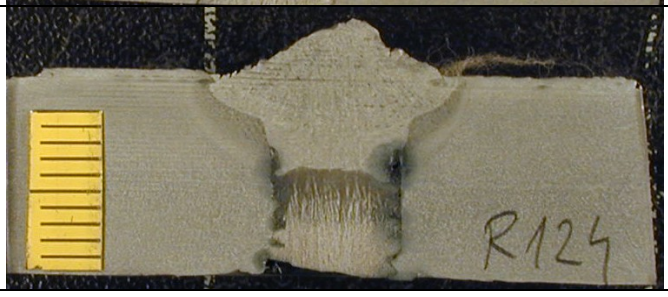
Pregledom makroizbrusaka vidljivo je da uzorci zavareni REL postupkom imaju čisti metal zavara, bez pora i uključaka. Kako su elektrode za REL i namijenjene za mokro podvodno zavarivanje čist i homogen metal zavara dokazuje da je obloga elektrode posebno formulirana i prilagođena za specifične uvjete.

Zavari načinjeni praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti imaju dosta pora i uključaka troske. To se svakako može pripisati djelovanju zaštitnog plina kao i neprilagođenoj formulaciji praška. Usprkos svemu, geometrija zavara je prihvatljiva. Zbog brze solidifikacije pri mokrom podvodnom zavarivanju pojava pora kada se koristi zaštitni plin predstavlja poseban problem.

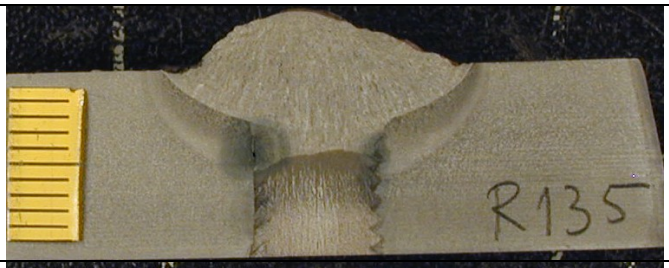
Zavari načinjeni samozaštićujućom praškom punjenom žicom također imaju uključke troske i relativno manje pora od zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti. Međutim, ovdje se mora napomenuti da se ovdje radi o promjeru žice od 1,7mm te relativno velikoj količini praška. Kako je intenzitet hlađenja velik po licu zavara ima dosta površinskih uključaka troske.

Međutim za najniži unos topline od 12 kJ/cm širina navara nije dovoljna da u potpunosti protali Implant epruvetu i rubove osnovne ploče. Iako se kod tih uzoraka nalaze uključci troske u metalu zavara, sami ZUT je homogen i zadržava osnovnu geometriju. Pregledom uzoraka koji su pukli vidljivo je da usprkos uključcima troske u zavaru do inicijacije i propagacije pukotine dolazi u ZUT-u tako da su i ti uzorci razmatrani s aspekta geometrije zavara.

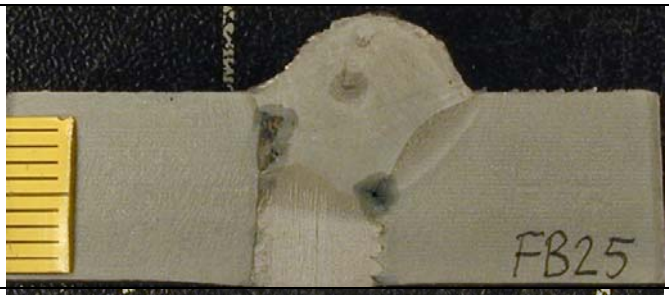
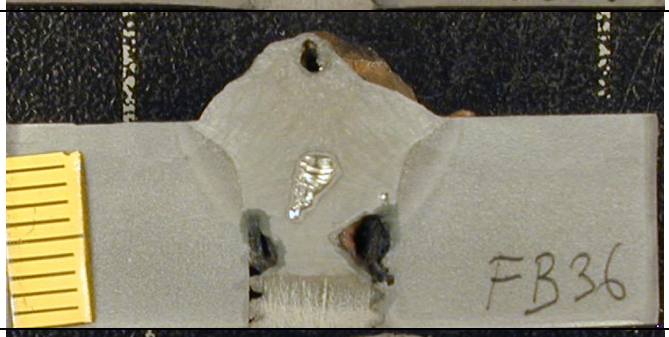
Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci

Oznaka uzorka	Širina zavara *b* mm	Nadvišenje zavara *h* mm	Penetracija *p* mm	Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm	Površina mm^2		Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka
					A_F	A_D	
RB13	11,46	3,10	3,5	3,94	32,0	14,6	
RB24	17,24	3,52	4,84	3,26	51,0	28,8	
RB34	16,45	3,47	4,52	3,42	54,8	26	
R113	10,14	3,21	3,05	3,21	25,8	15,5	
R124	14,87	3,36	5,68	3,26	53,9	19,6	

Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci (nastavak 1.)

Oznaka uzorka	Širina zavara *b* mm	Nadvišenje zavara *h* mm	Penetracija *p* mm	Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm	Površina mm^2		Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka
					A_F	A_D	
R135	18,82	3,52	5,36	3,47	61,6	34,7	
R215	12,06	3,99	3,89	3,63	39,8	19,6	
R225	11,93	3,05	3,73	3,65	38,8	23,2	
R234	20,29	4,31	5,36	4,36	63,2	40,6	
FB15	12,82	3,78	4,68	2,26	36	28,9	

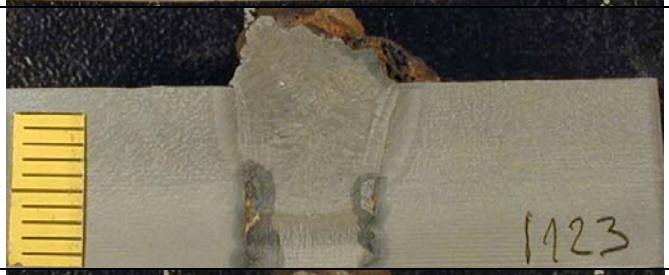
Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci (nastavak 2.)

Oznaka uzorka	Širina zavara *b* mm	Nadvišenje zavara *h* mm	Penetracija *p* mm	Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm	Površina mm^2		Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka
					A_F	A_D	
FB25	14,14	4,84	4,94	2,30	46,2	41,0	
FB36	15,24	4,89	7,36	2,16	74,8	36,6	
F114	12,35	3,68	4,57	2,00	37,6	28,7	
F125	13,98	4,36	5,52	2,14	45,7	25,6	
F136	14,56	4,42	6,89	2,40	56,0	34,3	

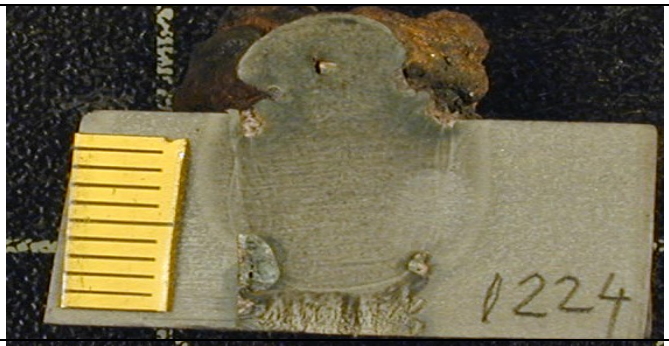
Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci (nastavak 3.)

Oznaka uzorka	Širina zavara *b* mm	Nadvišenje zavara *h* mm	Penetracija p mm	Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm	Površina mm^2		Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka
					A_F	A_D	
F212	12,30	3,36	4,78	2,10	42,7	19,9	
F223	13,83	2,73	6,78	2,18	52,0	25,1	
F235	17,40	5,62	6,62	2,28	60,8	46,3	
IB11	10,54	3,52	5,57	2,26	46,7	21,2	
IB21	11,67	5,20	8,04	2,87	71,8	45,4	

Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci (nastavak 4.)

Oznaka uzorka	**Širina zavara *b* mm**	**Nadvišenje zavara *h* mm**	**Penetracija *p* mm**	**Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm**	**Površina mm^2**		**Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka**
					A_F	A_D	
IB33	13,09	3,78	7,83	2,73	73,1	35,4	
I112	9,04	4,26	6,52	2,44	42,8	25,7	
I123	10,62	4,25	8,02	2,42	66,1	27,2	
I134	9,99	5,73	8,94	2,65	74,6	48,0	
I215	8,94	3,42	7,12	2,37	49,8	19,1	

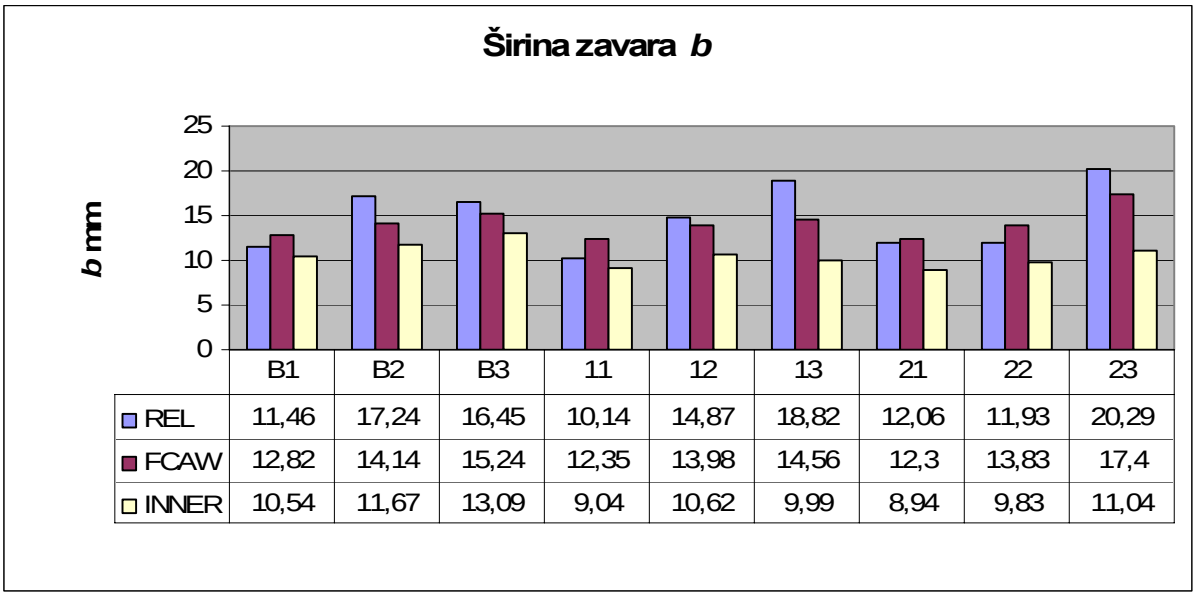
Tablica 4.5 Geometrijske značajke zavarenih Implant uzoraka i makroizbrusci (nastavak 5.)

Oznaka uzorka	Širina zavara *b* mm	Nadvišenje zavara *h* mm	Penetracija *p* mm	Širina ZUT-a u Implant uzorku *s* mm	Površina mm^2		Makroizbrusak zavarenog Implant uzorka
					A_F	A_D	
I224	9,83	5,83	10,4	2,53	87,0	45,0	
I236	11,04	7,52	10,7	2,57	92,5	63,4	

4.3.1. Analiza geometrije zavara

Na slikama 4.21 do 4.25 dan je grafički prikaz geometrijskih značajki zavarenih Implant uzoraka.

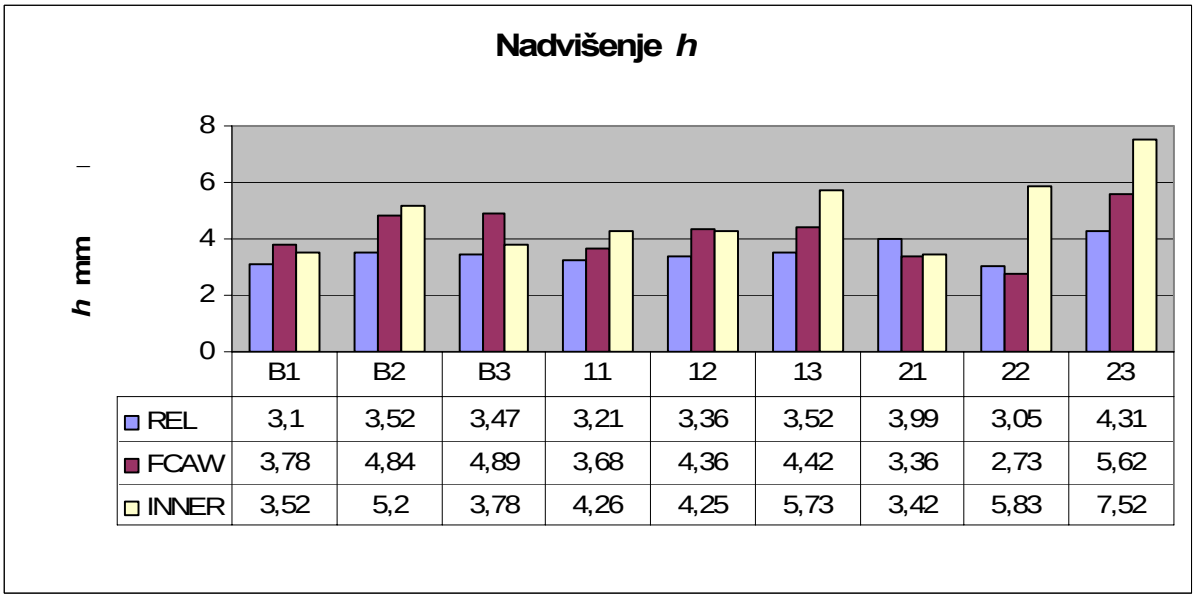
Širina zavara, ovisno o stanju eksperimenta, je najveća za REL postupak i zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti. Najuži zavari, i to na svim razinama unosa topline, dobiveni su kod samozaštićujuće praškom punjene žice, slika 4.21. To se lako može objasniti preko napona električnog luka gdje se za REL i praškom punjenu žicu u plinskoj zaštiti naponi kreću u istom rasponu od minimalno 29,5 do 32 V, dok je za samozaštićujuću praškom punjenu žicu napon između 27 i maksimalno 30V.



	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	11,46	17,24	16,45	10,14	14,87	18,82	12,06	11,93	20,29
FCAW	12,82	14,14	15,24	12,35	13,98	14,56	12,3	13,83	17,4
INNER	10,54	11,67	13,09	9,04	10,62	9,99	8,94	9,83	11,04

Slika 4.21 Širine zavara *b* prema stanju pokusa

Daljnja analogija s aspekta napona električnog luka se može pratititi preko vrijednosti nadvišenja zavara, slika 4.22. U najvećem broju slučajeva nadvišenje je najveće kod samozaštićujuće praškom punjene žice, jer relativno niži napon električnog luka limitira širinu zagrijavanja i taljenja osnovnog metala tako da se jedan dio rastaljenog dodatnog materijala ne distribuira u širinu već se brzo skrućuje na licu zavara. Takav oštri oblik prijelaza s visokim nadvišenjem nije dobar posebno pri dinamičkim naprezanjima jer predstavlja koncentraciju naprezanja.

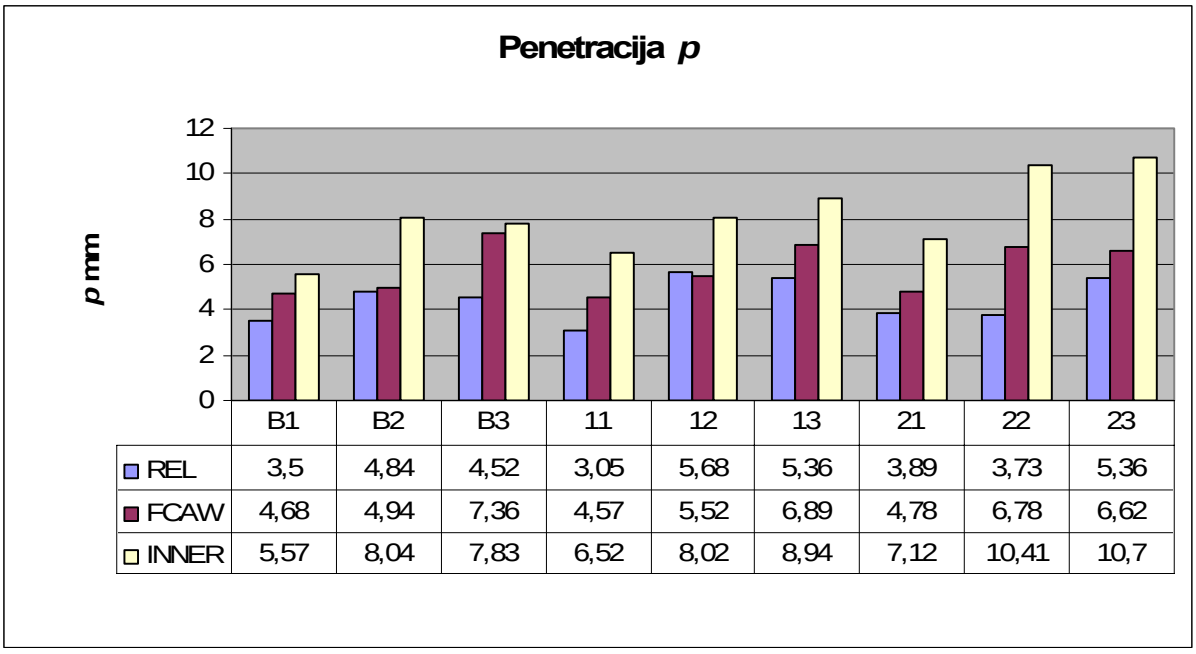


	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	3,1	3,52	3,47	3,21	3,36	3,52	3,99	3,05	4,31
FCAW	3,78	4,84	4,89	3,68	4,36	4,42	3,36	2,73	5,62
INNER	3,52	5,2	3,78	4,26	4,25	5,73	3,42	5,83	7,52

Slika 4.22 Nadvišenje zavara *h* prema stanju pokusa

Iako su za sva tri postupka zavarivanja razine unosa topline približno jednake iz slike 4.23 je očito da veličina penetracije ovisi o postupku zavarivanja. To slijedi iz same fizike pojedinog procesa i razlike u struji zavarivanja i naponu električnog luka. Daleko najviša penetracija u svim stanjima eksperimenta je kod uzoraka zavarenih samozaštićujućom praškom punjenom žicom. Za iste razine unosa topline kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom naponi su relativno najniži dok su struje najviše i dosežu 390A za 18 kJ/cm. Fizikalno to znači da će se velika koncentracija energije dispergirati na relativno užem području zbog niskog napona električnog luka tj. njegove male širine. Kod REL postupka i zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti naponi su viši te se toplina električnog luka distribuira u širem području te dolazi do boljeg razlijevanja ali značajno slabije penetracije. Penetracija ima jako važnu ulogu obzirom na koncentraciju vodika, vidi poglavlje 4.2.1.

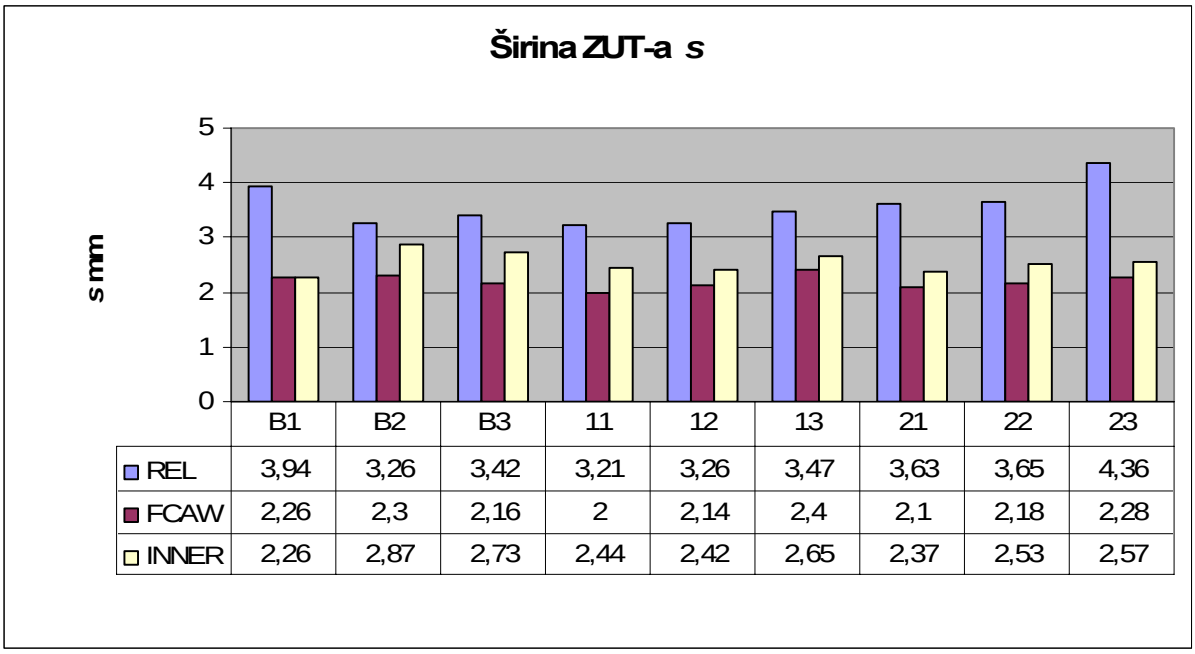
Osim toga, zbog otežane pripreme spoja u podvodnim uvjetima, jaka penetracija može anulirati veće razmake, loša nalijeganja i sl. To je posebno važno pri zavarivanju kutnih spojeva, koji se i najviše primjenjuju pri mokrom podvodnom zavarivanju, kako bi se protalile obje ploče u korijenu. Uobičajena je pojava tzv. crvotočine duž kutnog spoja koja nastaje kao posljedica isparavanja vode iz raspora između dvije ploče koja kasnije djeluje kao inicijator naprezanja.



	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	3,5	4,84	4,52	3,05	5,68	5,36	3,89	3,73	5,36
FCAW	4,68	4,94	7,36	4,57	5,52	6,89	4,78	6,78	6,62
INNER	5,57	8,04	7,83	6,52	8,02	8,94	7,12	10,41	10,7

Slika 4.23 Penetracija *p* prema stanju pokusa

Interesantno je da je širina ZUT-a najveća pri REL zavarivanju, dok zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom ima najmanju širinu ZUT-a. To se može objasniti činjenicom da je pri REL postupku brzina zavarivanja najmanja (22cm/min u odnosu na 30cm/min) te je i distribucija topline drugačija u odnosu na automatske postupke. Pri sporijem zavarivanju i radni komad i epruveta se polako zagrijavaju. Kod bržeg automatskog zavarivanja nema dovoljno vremena za distribuciju topline te je ZUT uži.



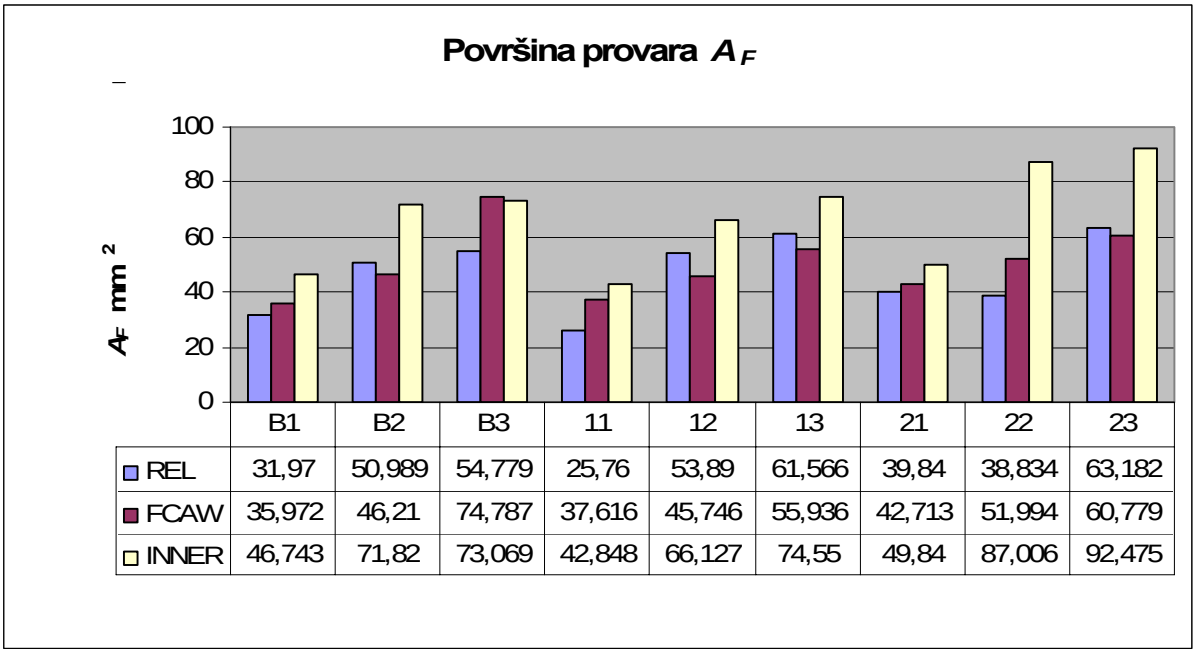
	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	3,94	3,26	3,42	3,21	3,26	3,47	3,63	3,65	4,36
FCAW	2,26	2,3	2,16	2	2,14	2,4	2,1	2,18	2,28
INNER	2,26	2,87	2,73	2,44	2,42	2,65	2,37	2,53	2,57

Slika 4.24 Širina ZUT-a *s* prema stanju pokusa

Analiza površine provara pokazala je da primjena samozaštićujuće praškom punjene žice rezultira najvećom površinom provara. Ta razlika u odnosu na ostale postupke je najveća kod unosa topline od 18 kJ/cm, slika 4.25. REL postupak i praškom punjena žica u plinskoj zaštiti imaju podjednake poprečne presjeke. Ovakvi rezultati slijede iz visoke penetracije koju omogućava primjena samozaštićujuće praškom punjene žice. Ako se to poveže s koncentracijom vodika onda slijedi da samozaštićujuća praškom punjena žica kod koje je izmjerena relativno najniža količina difundiranog vodika ima najmanju koncentraciju vodika u zavarenom spoju.

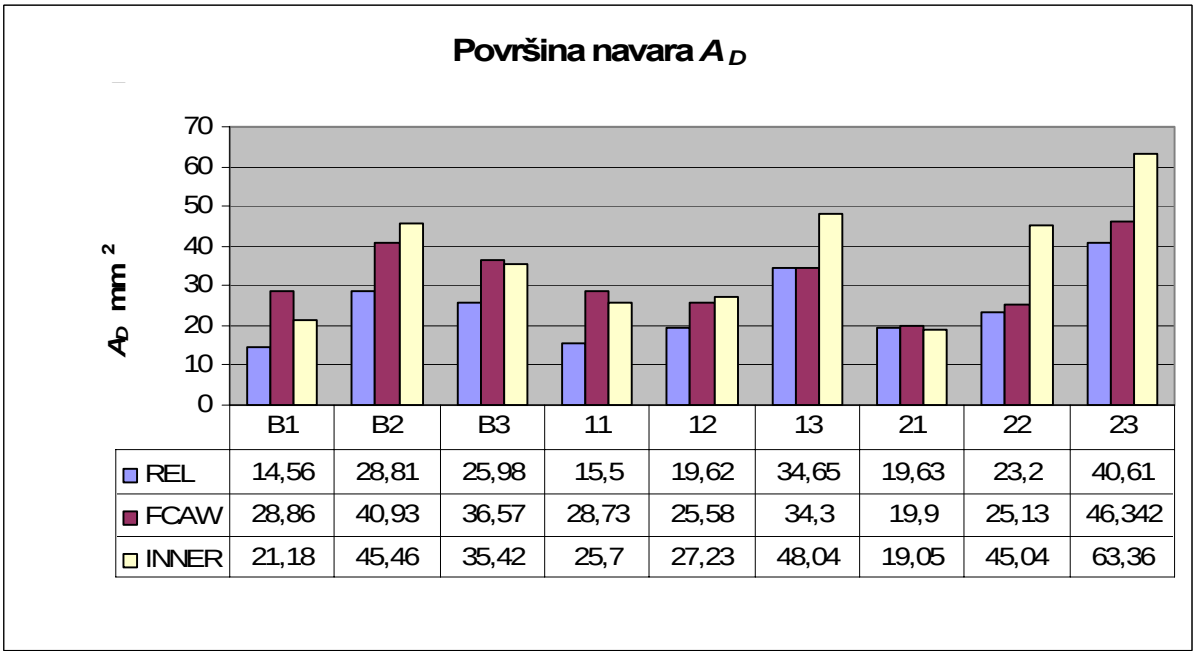
To se najbolje može pokazati iskazivanjem količine difundiranog vodika preko H_F koji uzima u obzir presjeke nataljenog i protaljenog dijela zavara, poglavlje 4.2.1.

Površina navara A_D također raste s porastom unosa topline i to za sva tri postupka. To je logično obzirom da porastom unosa topline raste i količina nataljenog metala.



	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	31,97	50,989	54,779	25,76	53,89	61,566	39,84	38,834	63,182
FCAW	35,972	46,21	74,787	37,616	45,746	55,936	42,713	51,994	60,779
INNER	46,743	71,82	73,069	42,848	66,127	74,55	49,84	87,006	92,475

Slika 4.25 Površina provara A_F prema stanju pokusa



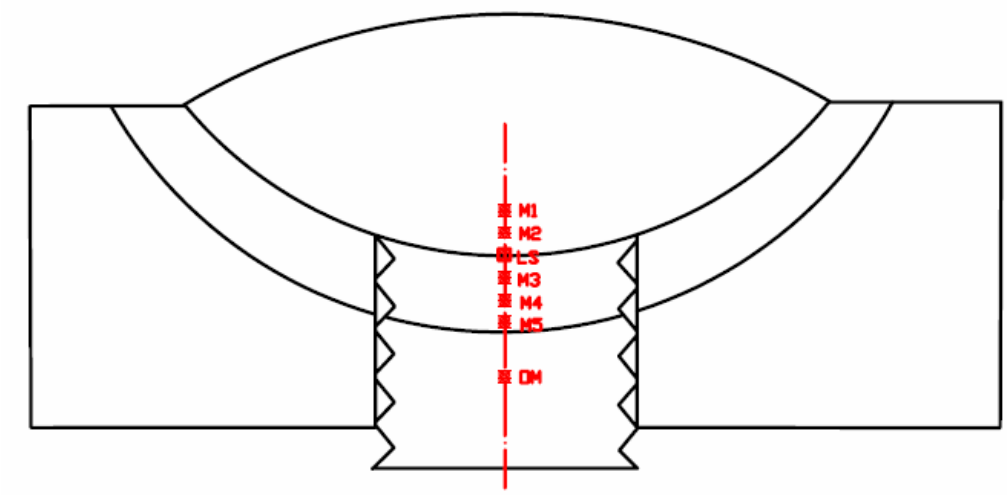
	B1	B2	B3	11	12	13	21	22	23
REL	14,56	28,81	25,98	15,5	19,62	34,65	19,63	23,2	40,61
FCAW	28,86	40,93	36,57	28,73	25,58	34,3	19,9	25,13	46,342
INNER	21,18	45,46	35,42	25,7	27,23	48,04	19,05	45,04	63,36

Slika 4.26 Površina navara A_D prema stanju pokusa

4.4. Rezultati mjerenja tvrdoće HV10

Tvrdoća HV10 se vrlo često uzima kao kontrolni faktor kada se govori o procjeni zavarljivosti materijala posebno u slučaju mokrog podvodnog zavarivanja. Iako se u normi AWS D3.6M: 1999 kao maksimalna tvrdoća za zavare klase B i minimalnu vlačnu čvrstoću osnovnog materijala od 550 N/mm^2 specificira 375HV10 nije rijetkost da se u praksi pojave i više vrijednosti.

Tvrdoća HV10 mjerena je na makroizbruscima prema rasteru prikazanom na slici 4.27. Na svakom uzorku načinjeno je 7 mjerenja što ukupno čini 189 mjernih točaka. Udaljenost između mjernih točaka je približno 0,5mm. Posebne točke od interesa su LS-linija staljivanja i M3-0,5mm ispod linije staljivanja gdje su izmjerene maksimalne vrijednosti tvrdoća.
Ustanovljeno je da se promjenom intenziteta katodne zaštite vrijednosti tvrdoća ne mijenjaju, što je i bilo za očekivati.



Slika 4.27 Raspored mjernih mjesta za određivanje tvrdoće HV10

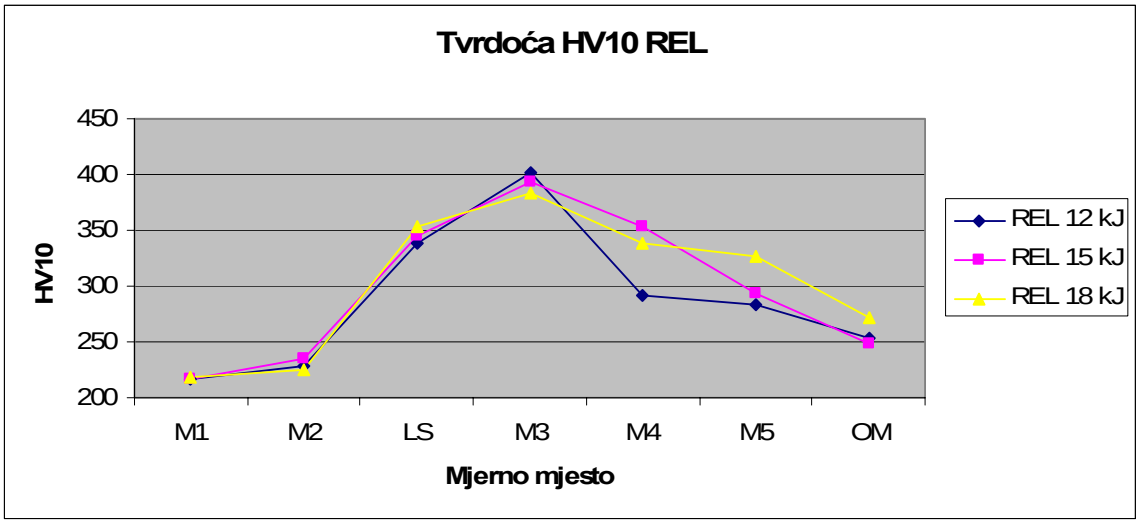
U tablici 3.6 prikazane su vrijednosti maksimalnih izmjerenih tvrdoća HV10.
Na slikama 4.28 do 4.33 prikazani su profili izmjerenih vrijednosti tvrdoća kao i usporedba profila tvrdoća za postupke zavarivanja za sva tri unosa topline.

Tablica 4.6 Maksimalne vrijednosti tvrdoće HV10

Postupak zavarivanja	**Unos topline kJ/cm**	**Maksimalna tvrdoća HV10**
REL	12	409
REL	15	394
REL	18	383
FCAW	12	390
FCAW	15	409
FCAW	18	405
INNERSHIELD	12	409
INNERSHIELD	15	380
INNERSHIELD	18	370

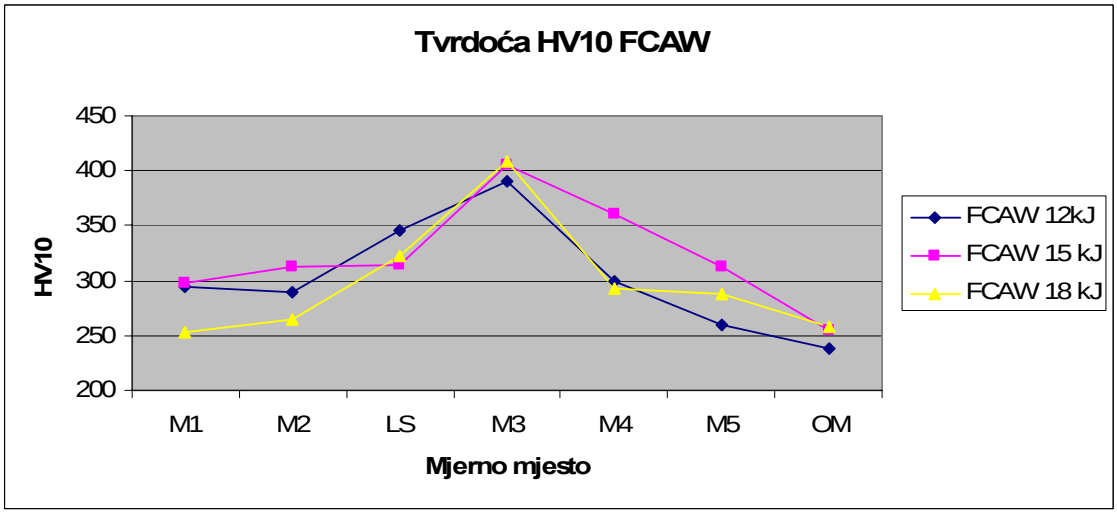
Maksimalne vrijednosti tvrdoća poklapaju se sa navodima iz [105] gdje su za čelike sa *CE* od 0,36 do 0,40 izmjerene maksimalne tvrdoće u ZUT-u od 350 do 410HV10.
Vrijednost CE za šaržu čelika X70 koji je primijenjen u ovom eksperimentu iznosi 0,423 tako da se i maksimalne vrijednosti tvrdoća kreću do 409HV10 za sva tri postupka.
Izmjerene maksimalne vrijednosti tvrdoće korespondiraju s podacima iz TTT dijagrama iz [97], slika 2.23, gdje se za velike brzine hlađenja preko 100°C/s dobivaju tvrdoće preko 400HV10.

Za REL zavarivanje maksimalne tvrdoće izmjerene su na mjernom mjestu M3 i to za sve razine unosa topline. S porastom unosa topline dolazi do pada maksimalne tvrdoće od maksimalnih 409HV10 za 12 kJ/cm do 383HV10 za 18 kJ/cm. Pri većim unosima topline krivulje hlađenja su nešto blaže tako da se uz martenzit u mikrostrukturi nalazi i određeni udio bainita.
Tvrdoće u metalu zavara, mjerna mjesta M1 i M2, su gotovo identične za sva tri unosa topline od 218 do 225HV10. Mjerna mjesta M4 i M5 karakteriziraju tvrdoće od 354 do 283HV10 što prema TTT dijagramu ukazuje na bainitnu mikrostrukturu.



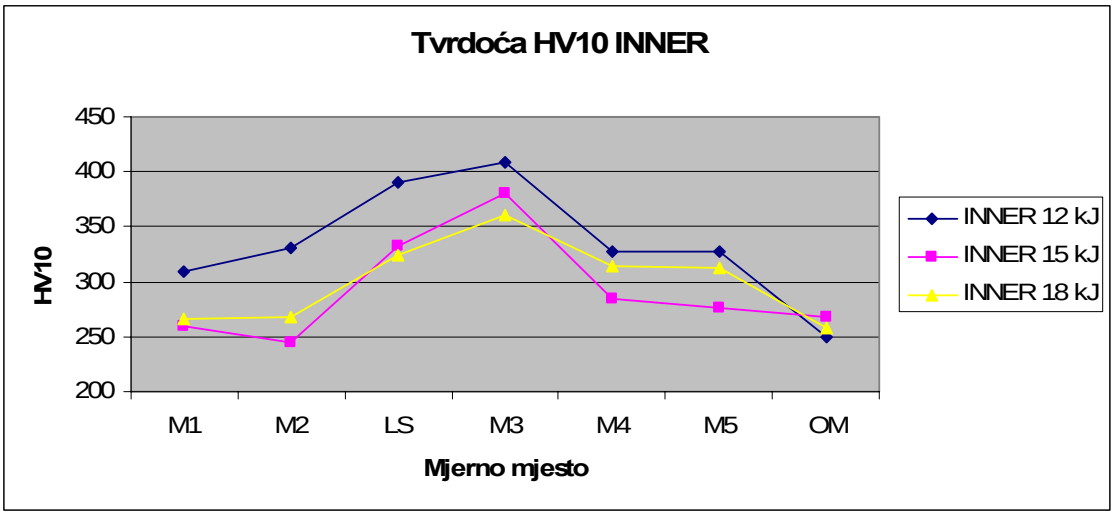
Slika 4.28 Profil tvrdoće za REL postupak zavarivanja

Kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti maksimalne tvrdoća je najniža kod unosa topline od 12 kJ/cm: Za razliku od REL postupka i zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom porastom unosa topline ne dolazi do pada tvrdoće, već suprotno, do porasta, slika 4.29. Objašnjenje je dano u poglavlju 4.2. U metalu zavara se tvrdoće kreću u rasponu od 250 do 300HV10.



Slika 4.29 Profil tvrdoće za FCAW postupak zavarivanja

Rezultati mjerenja tvrdoće za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom dali su očekivane rezultate. Tvrdoća je od maksimalnih 409HV10 za unos topline od 12 kJ/cm , smanjena na 380HV10 za 15 kJ/cm te 370HV10 za 18 kJ/cm. U metalu zavara su tvrdoće i preko 320HV10 što se može objasniti udjelom ugljika u dodatnom materijalu od 0,18%.



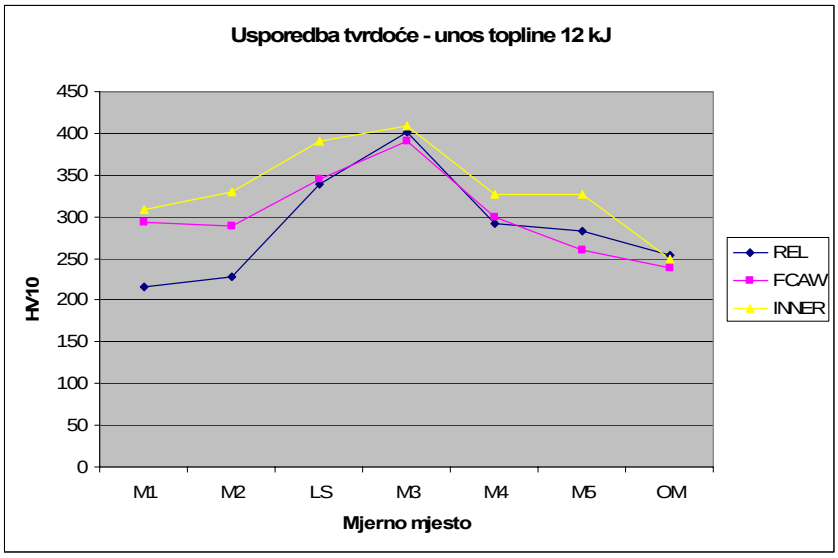
Slika 4.30 Profil tvrdoće za INNER postupak zavarivanja

Prema rezultatima mjerenja maksimalne tvrdoće za klasu zavara B prema normi AWS D3.6M:1999 zadovoljavaju samo vrijednosti maksimalne tvrdoće niže od 375HV10. Te uvjete zadovoljio je postupak zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom za unos topline od 18 kJ/cm ($HV10_{max}$ 370). Međutim, kao prihvatljivi mogu se uzeti i REL postupak s unosom topline od 18 kJ/cm ($HV10_{max}$ 383) i zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom s unosom topline od 15 kJ/cm ($HV10_{max}$ 380).

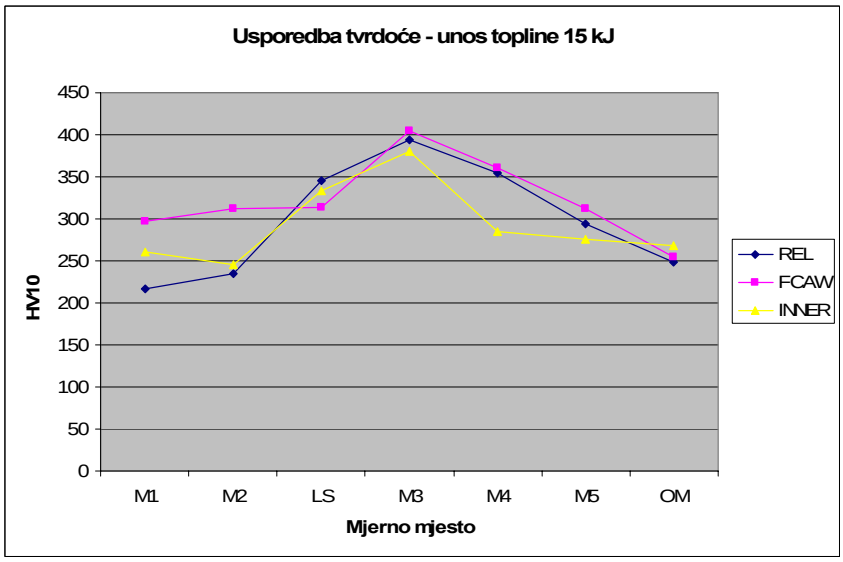
Usporednom analizom tvrdoće za postupke zavarivanja za unos topline 12 kJ/cm vidljivo je da su za sva tri postupka maksimalne tvrdoće oko 400HV10, slika 4.31. U metalu zavara REL ima najnižu tvrdoću jer je taj dodatni materijal namijenjen za mokro podvodno zavarivanje i ima nizak udio ugljika.

Za unos topline od 15 kJ/cm tvrdoće se za REL i samozaštićujuću žicu smanjuju dok praškom punjena žica u plinskoj zaštiti ima maksimum od 409HV10. Za unos topline od 18 kJ/cm tvrdoće za REL i samozaštićujuću praškom punjenu žicu se dodatno snižavaju dok praškom punjena žica u plinskoj zaštiti zadržava nivo od 405HV10. Profil pada tvrdoće prema osnovnom materijalu sada je puno blaži, slika 4.33. Uz to, u metalu zavara tvrdoće ne prelaze granicu od 250HV10.

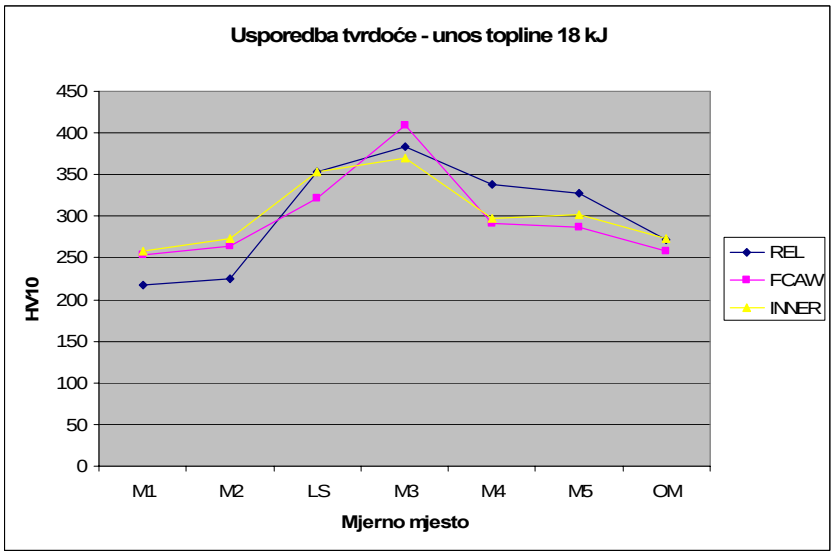
Potrebno je napomenuti da se pri konvencionalnom zavarivanju čelika X70 bez predgrijavanja i uz unose topline od 5,9 kJ/cm navode vrijednosti tvrdoće od 295HV10 [74,75]. Ispitivanjem tih uzoraka dobiveni su rezultati koji ukazuju na veliku osjetljivost tih zavara na pojavu vodikom uzrokovanih pukotina i napetosne korozije. Usporedba s višim vrijednostima tvrdoće dobivenih u ovom eksperimentu dodatno potencira taj rizik.



Slika 4.31 Usporedba profila tvrdoće –unos topline 12kJ/cm



Slika 4.32 Usporedba profila tvrdoće-unos topline 15 kJ/cm



4.33 Usporedba profila tvrdoće – unos topline 18 kJ/cm

4.5. Analiza mikrostrukture

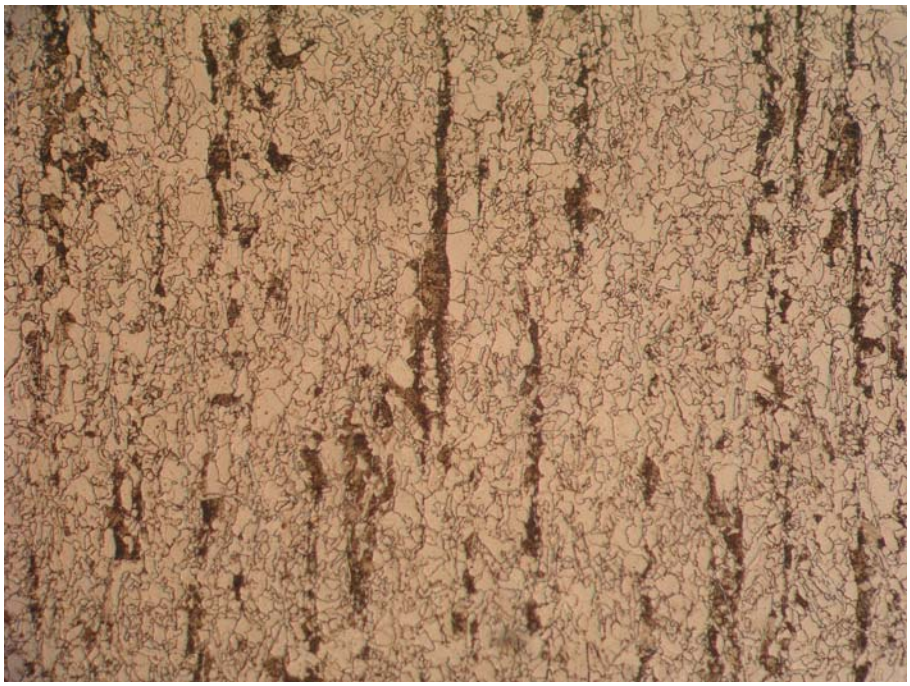
Veliki broj istraživanja u posljednje vrijeme napravljen je na području procjene osjetljivosti mikrostruktura na pojavu hladnih pukotina [32,34,74,75,92,93,94]. Općenito, zajednički zaključak je da su na mehanizme djelovanja vodika najotpornije poboljšane martenzitne strukture te da su za iste razine čvrstoće normalizirane i bainitne mikrostrukture osjetljivije od poboljšanih sitnozrnatih mikrostruktura u kojima je gustoća dislokacija manja. Nepopuštene martenzitne strukture su jako osjetljive na pojavu HIC i SCC. Feritno-perlitna struktura je najosjetljivija na pojavu hladnih pukotina posebno ako postoje MnS uključci u kojima dolazi do skupljanja vodika.

Pri jednoprolaznom mokrom podvodnom zavarivanju uobičajene su martenzitne mikrostrukture koje su osjetljive na pojavu pukotina. Prema [3,10] širina tog martenzitnog sloja iznosi oko 0,5mm, ovisno o unosu topline. Iz rezultata tvrdoće vidljivo je da su redom maksimalne vrijednosti izmjerene na udaljenosti 0,5mm od linije staljivanja. Već u slijedećoj mjernoj točki koja je udaljena otprilike 1mm od linije staljivanja tvrdoća počinje opadati. Slijedi da se širina martenzitnog pojasa tik uz liniju staljivanja kreće oko 0,5mm.

Iz tog razloga preporuča se primjena višeprolaznog zavarivanja kako bi se te prvotne martenzitne mikrostrukture poboljšale i dobila bolja otpornost na hladne pukotine. Međutim, kod zadnjih prolaza nije moguće naknadnim prolazima poboljšati mikrostrukturu i tu su tvrdoće redovito više. To konkretno znači da će maksimalne tvrdoće biti blizu površine cijevi. Uz mogućnost difuzije vodika s površine nastalog korozijskim mehanizmima u medijima koji sadrže H_2S ili uslijed katodne zaštite opet dolazi do povećanog rizika od pojave pukotina. To se može riješiti zavarivanjem završnih prolaza koji bi poboljšali kritičnu mikrostrukturu a koji se kasnije mogu pobrusiti.

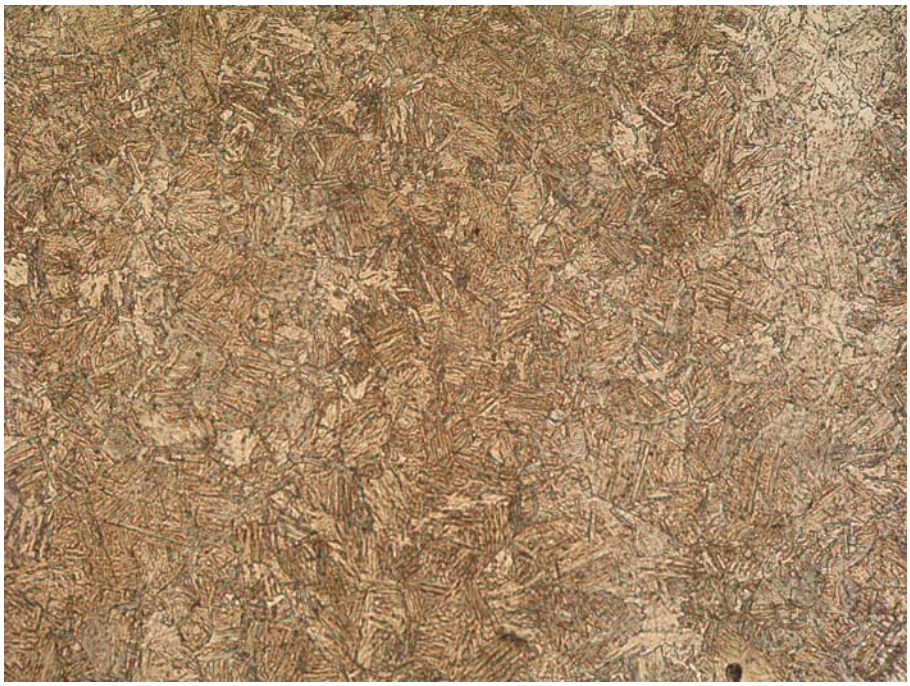
Mikrostrukturna analiza provedena je prema otprilike istom rasteru kao i mjerenje tvrdoće, slika 4.27. Osnovni materijal ima tipičnu sitnozrnatu trakastu feritno-perlitnu strukturu što odgovara opisu mikrostrukture čelika X70 iz [90], slika 4.34. Na slici 4.35 vidi se područje normaliziranog sitnozrnatog područja ZUT-a i prijelaz u grubozrnati dio ZUT-a s bainitnom mikrostrukturom. Slika 4.36 prikazuje grubozrnati dio ZUT-a s bainitno-martenzitnom strukturom. Slika 4.37 prikazuje metal zavara, liniju staljivanja i grubozrnatu martenzitnu mikrostrukturu. U grubozrnatom dijelu ZUT-a uz liniju staljivanja prevladava martenzitna dok se udaljavanjem od linije staljivanja formira martenzitno –bainitna struktura.

Analizom mikroizbrusaka vidljivo je da dobivena mikrostruktura nakon zavarivanja korelira TTT dijagramu [97] ovisno o brzini hlađenja tj. unosu topline.



Slika 4.34 Mikrostruktura osnovnog materijala API 5L X70 - povećanje 200x

Slika 4.35 Prijelaz sitnozrnatog u grubozrnati ZUT - uzorak IB21, povećanje 200x



Slika 4.36 Grubozrnati ZUT –uzorak IB21, povećanje 200x

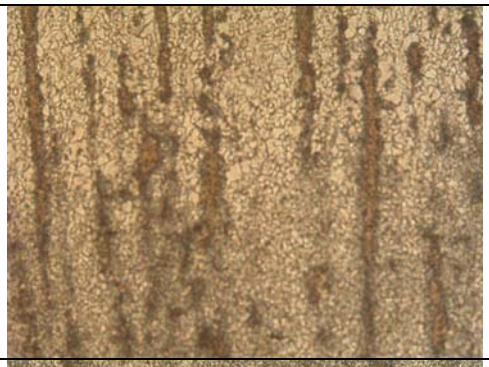
Slika 4.37 Linija staljivanja –uzorak IB21, povećanje 200x

Tablice 4.7 , 4.8 i 4.9 prikazuju tipična područja ZUT-a za sve postupke zavarivanja za unos topline od 18 kJ/cm.

Tablica 4.7 Prikaz mikrostrukture u uzorku RB34

Specifična mikrostruktura	Prikaz mikrostruktura
Prijelaz OM niskotemperaturni ZUT	
Niskotemperaturni ZUT	
Sitnozrnati normalizirani ZUT	
Visokotemperaturni grubozrnati ZUT	
Linija staljivanja - grubozrnati visokotemperaturni ZUT i metal zavara	

Tablica 4.8 Prikaz mikrostrukture u uzorku IB33

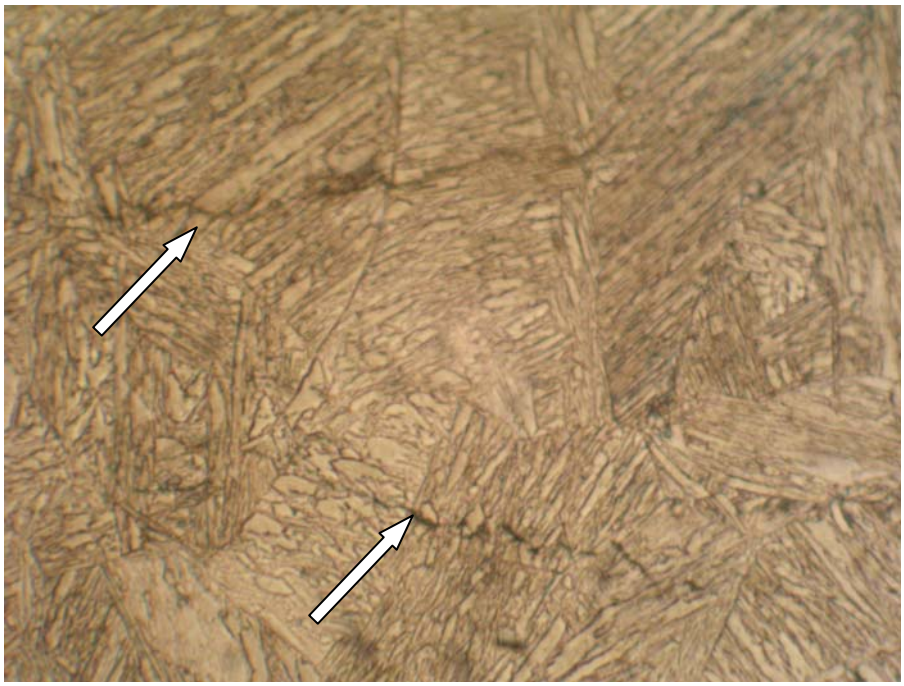
Specifična mikrostruktura	Prikaz mikrostruktura
Prijelaz OM niskotemperaturni ZUT	
Niskotemperaturni ZUT	
Sitnozrnati normalizirani ZUT	
Visokotemperaturni grubozrnati ZUT	
Linija staljivanja - grubozrnati visokotemperaturni ZUT i metal zavara	

Tablica 4.9 Prikaz mikrostrukture u uzorku F136

Specifična mikrostruktura	Prikaz mikrostruktura
Prijelaz OM niskotemperaturni ZUT	
Niskotemperaturni ZUT	
Sitnozrnati normalizirani ZUT	
Visokotemperaturni grubozrnati ZUT	
Linija staljivanja - grubozrnati visokotemperaturni ZUT i metal zavara	

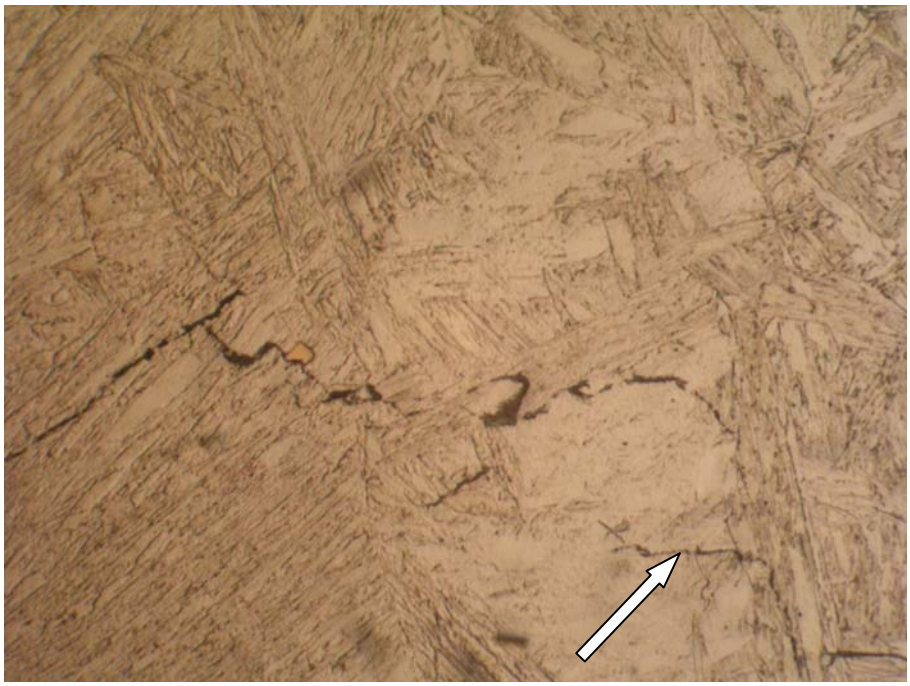
4.5.1. Pukotine u ZUT-u i metalu zavara

Hladne pukotine mješovitog karaktera primijećene su u grubozrnatom visokotemperaturnom području ZUT-a u martenzitnom pojasu i to kod sva tri postupka zavarivanja. Međutim treba napomenuti da su kod uzoraka zavarenih samozaštićujućom praškom punjenom žicom pukotine detektirane samo kod najnižeg unosa topline od 12 kJ/cm kod kojeg su maksimalne tvrdoće u ZUT-u iznosile 409HV10, slika 4.38. Međutim, za REL i praškom punjenu žicu u plinskoj zaštiti pukotine su detektirane i kod najviših unosa topline od 18 kJ/cm, slike 4.39 i 4.40. To se može objasniti visokom tvrdoćom u ZUT-u za praškom punjenu žicu u plinskoj zaštiti od 405HV10 a kod REL-a unatoč nešto nižoj tvrdoći treba imati na umu vrlo visoke količine difundiranog vodika.

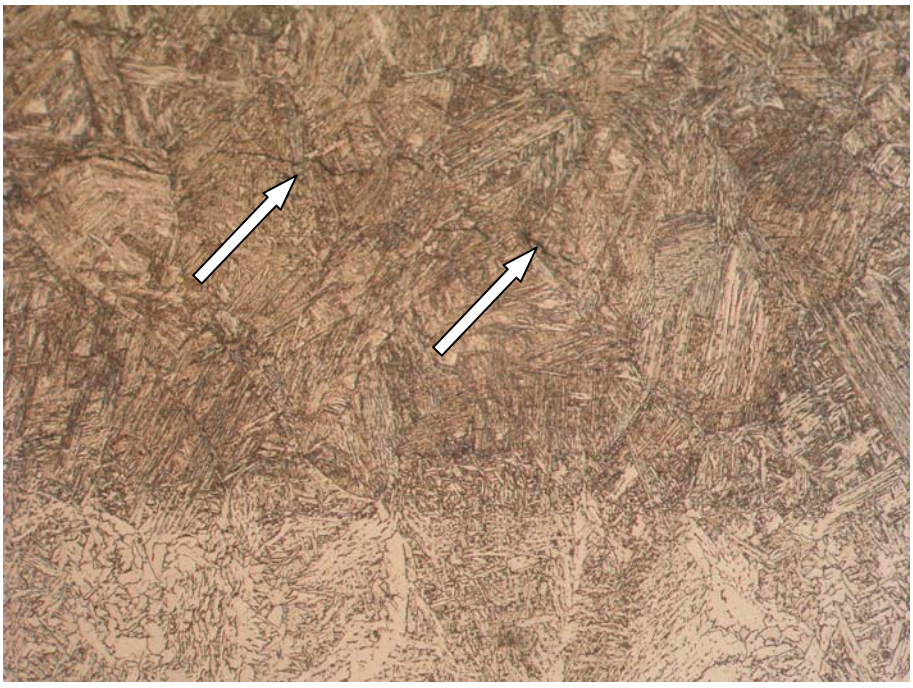


Slika 4.38 Paralelni niz pukotina u grubozrnatom ZUT-u-uzorak IB11, povećanje 1000x

Pojava ovih pukotina potvrđuje podatke iz [34,74,75,105] o osjetljivosti grubozrnate martenzitne mikrostrukture na pojavu hladnih pukotina. Međutim ipak je važno napomenuti da su uz određene parametre zavarivanja dobivene povoljnije mikrostrukture kod kojih nisu primijećene pukotine.

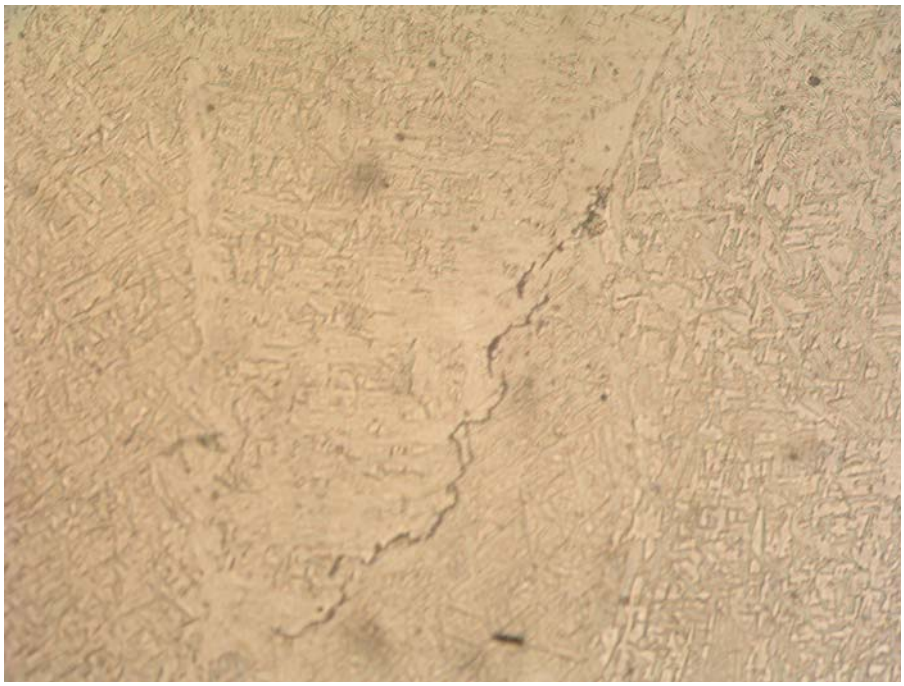


Slika 4.39 Pukotina u grubozrnatom ZUT-u – uzorak F136, povećanje 1000x



Slika 4.40 Pukotina u grubozrnatom ZUT-u – uzorak RB34 , povećanje 500x

Osim pukotina u ZUT-u kod nekih uzoraka detektirane su pukotine i u metalu zavara, slika 4.41. To se posebno odnosi na zavarivanje praškom punjenim žicama. Zbog veće učestalosti nehomogenosti u metalu zavara postoji daleko više inicijalnih kritičnih točaka što dodatno ukazuje na potrebu razvoja posebno prilagođenih dodatnih materijala.



Slika 4.41 Pukotina u metalu zavara- uzorak F125, povećanje 200x

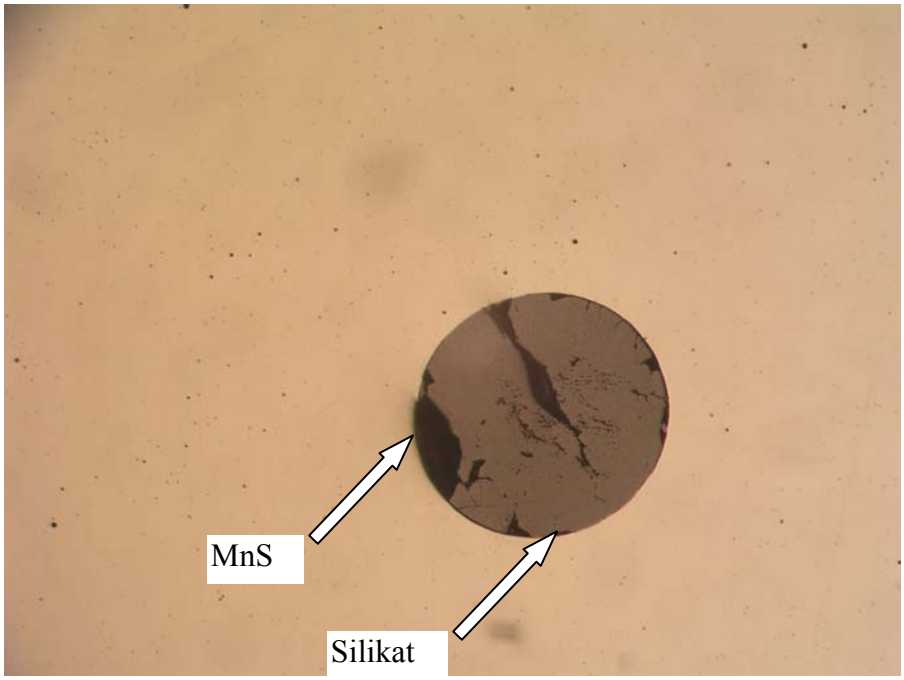
4.5.2 Uključci troske u metalu zavara

Uz postizanje optimalne mikrostrukture izuzetno je važno dobiti homogen metal zavara bez uključaka. Zavari načinjeni REL postupkom nemaju uključaka troske dok je u oba slučaja kod zavarivanja praškom punjene žice zabilježena prisutnost sulfidnih, silikatnih i oksidnih uključaka. To se objašnjava prilagođenim sastavom obloge elektrode koji je namijenjen isključivo za podvodno mokro zavarivanje. Uključci u metalu zavara predstavljaju inicijaciju naprezanja, slika 4.42. Oblik uključaka ima veliki utjecaj na intenzitet naprezanja. Sferoidalni ili kuglasti uključci jednoliko distribuiraju naprezanja i iz slike 4.43 je vidljivo da nema nastajanja mikropukotine. S druge strane, duguljasti uključci oštrih rubova koncentriraju naprezanja u pojedinim oštrim točkama iz kojih počinje propagacija pukotine što se dobro vidi na uzorku F212, slika 4.45.

Što se tiče učinkovitosti koncentracije naprezanja od narezanog navoja na Implant epruveti , slika 4.46 prikazuje koncentraciju naprezanja u normalizirano područje ZUT-a.

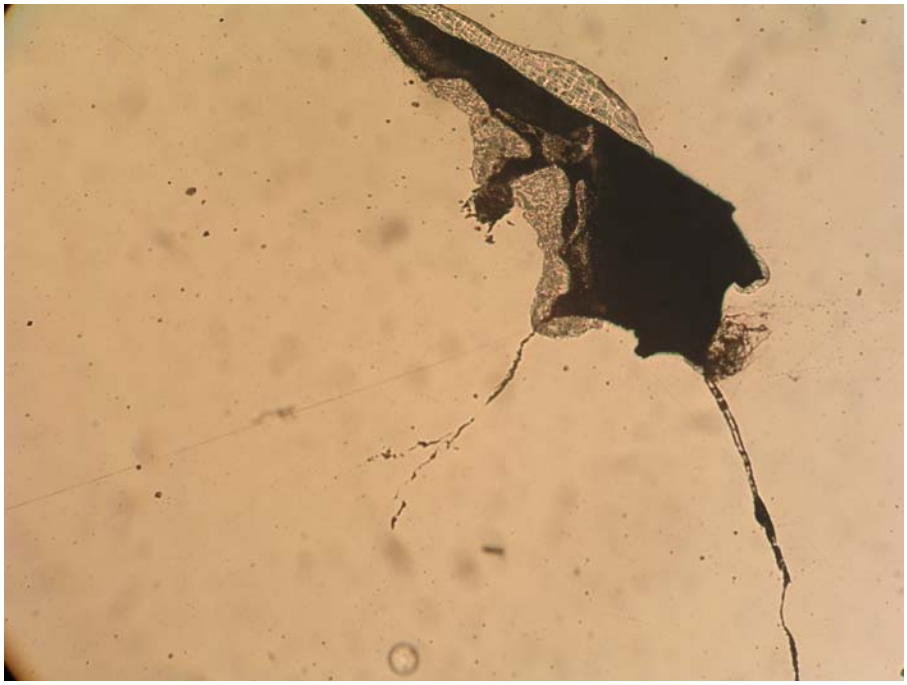
Kod uzoraka zavarenih praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti metala zavara vidljiva je relativno viša koncentracija sferoidalnih MnS uključaka što se može objasniti višim udjelom mangana i sumpora u dodatnom materijalu.

Slika 4.42 Duguljasti silikatni uključak kao inicijacija pukotine –uzorak F125, povećanje 500x, polirano stanje

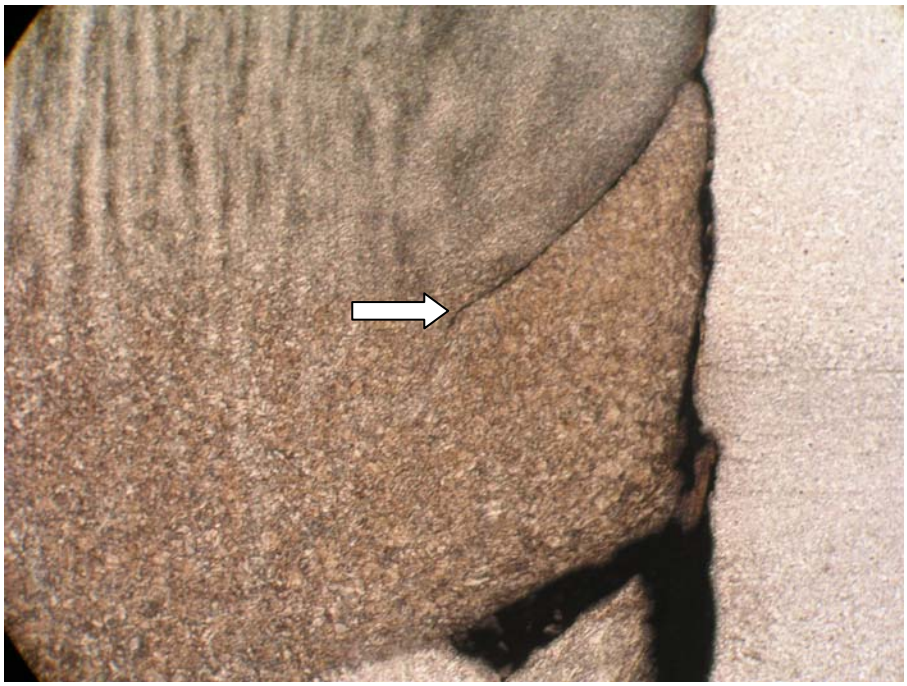


Slika 4.43 Sferoidalni MnS i silikatni uključak u MZ, uzorak F125 povećanje 200x, polirano stanje

Slika 4.44 Niz uključaka u metalu zavara- uzorak F135, povećanje 50x, polirano stanje



Slika 4.45 Propagacije pukotine iz uključka – uzorak F212, povećanje 200x, polirano stanje



Slika 4.46 Inicijacija pukotine iz narezanog navoja na Implant epruveti-uzorak R215, povećanje 50x

Na slici 4.47 prikazani su karbidi po granicama zrna koji su detektirani samo kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti. Pretpostavlja se da je uzrok tome povećani sadržaj ugljika nastalog disocijacijom zaštitnog plina CO_2 .

Slika 4.47 Karbidi po granicama zrna kod zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti-uzorak F136, povećanje 1000x

4.6. Statistička analiza i određivanje matematičkog modela

Matematički modeli definirani su za sve postupke zavarivanja za dvije odzivne veličine; količinu difundiranog vodika H_D i veličinu kritičnog naprezanja $R_{IK,}$ u ovisnosti o ulaznim parametrima; unosu topine E i stupnju katodne zaštite U_{kat}.
Za stanja eksperimenta prikazane su i odzivne površine koje vizualno predočuju utjecaj određenih varijabli.

4.6.1. Matematički modeli za REL postupak zavarivanja

Količina difundiranog vodika

Redukcijom modela unazad dobiven je reducirani kvadratni model (članovi A,B, A^2).
ANOVA za reducirani kvadratni model pokazala je da F vrijednost od 32,67 implicira da je model značajan i da postoji samo 0,1% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

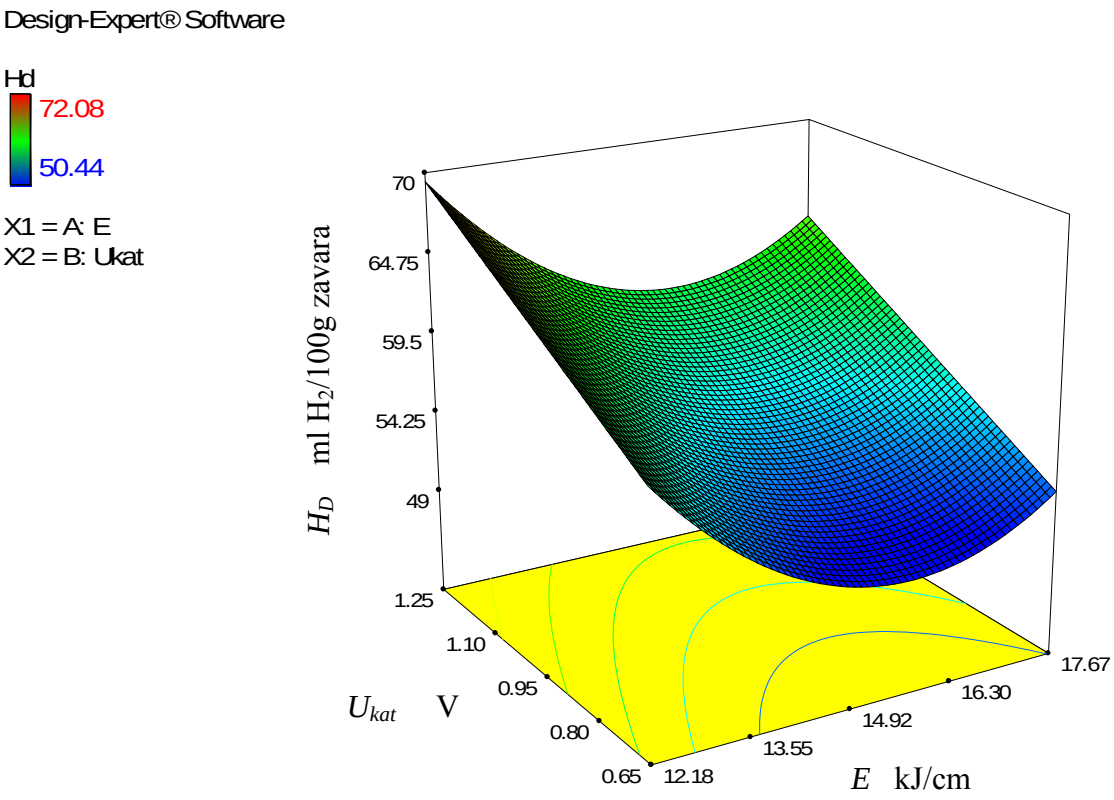
Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,0127), B- stupanj katodne zaštite (0,0007) i A^2 (0,0042).
Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 16,979 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.
Vrijednost R^2 iznosi 0,9515. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9223 i predviđene vrijednosti R^2=0,8233 je manja od 0,2 što ukazuje na dobro podudaranje modela i podataka.
Dijagnostika modela pokazala je da podatak količine difundiranog vodika (za unos topline od 12 kJ/cm i stupanj katodne zaštite od -1,25 V) od 72,08 ml H_2/100g zavara izlazi iz kontrolnih granica vanjske Studentizirane[1)] razdiobe koja definira točke pokusa s velikim odstupanjima. To u načelu podrazumijeva procjenu ostataka pomoću t-testa. U ovom slučaju, kako se radi o određivanju količine difundiranog vodika glicerinskom metodom, mogući su utjecaji ambijentalnog tlaka i temperature ispitivanja na rezultate mjerenja što može biti jedno od objašnjenja. Za istu točku se javila i velika «Cook-ova udaljenost» koja definira promjenu regresije ako bi se podatak izostavio iz ispitivanja. Ponovnom analizom bez te točke dobiven je još prilagođeniji model s većom vrijednošću R^2. Međutim, kako ima samo 9 stanja pokusa u modelu, odlučeno je da se ova točka ne izostavlja.

[1)] *W. Gosset - Student*

Konačni izraz za H_D za REL postupak zavarivanja:

$$H_D = 235.49208 - 25.32369 * E + 17.60556 * U_{kat} + 0.81121 * E^2 \quad (4.3)$$

Grafički prikaz odzivne površine dan je na slici 4.48 dok slika 4.49 daje prikaz kontura tzv. «contour plot» tj. izokvanti za količinu difundiranog vodika.

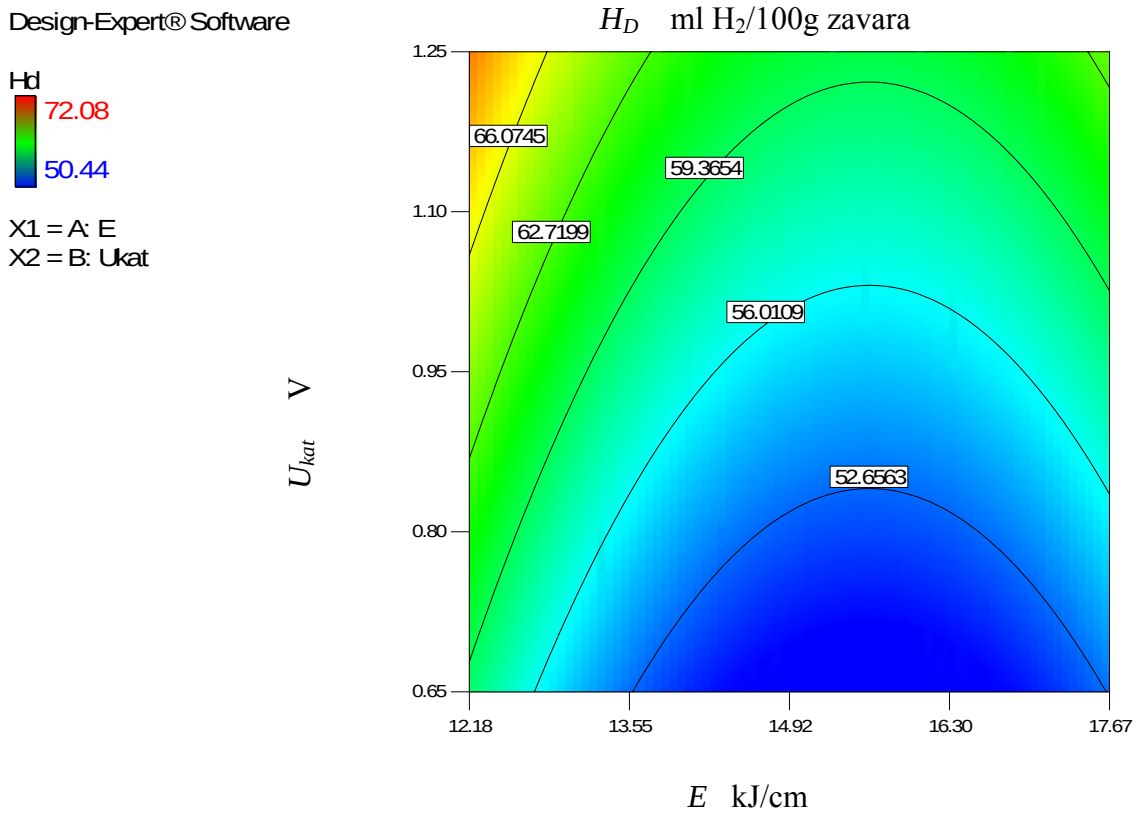


Slika 4.48 Odzivna površina H_D za REL postupak zavarivanja

Iz (4.3) se vidi da pri REL postupku zavarivanja najveći utjecaj na količinu difundiranog vodika ima unos topline. Katodna zaštita je značajan faktor ali relativno manje utječe na povećanje difundiranog vodika što se i poklapa s podacima iz literature [34,85].

Analizom slike 4.48 vidljivo je da je količina difundiranog vodika maksimalna za uvjete minimalnog unosa topline od 12 kJ/cm i maksimalnog potencijala katodne zaštite -1,25V. Porastom unosa topline i smanjenjem stupnja katodne zaštite dolazi do pada količine difundiranog vodika.

Optimizacijom modela uz uvjet minimalizacije količine difundiranog vodika (ispod 52 ml/H_2 100g zavara) dobivena su rješenja u području unosa topline od 15 do 16,5 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,835 V, slika 4.49.



Slika 4.49 Izokvante H_D za REL postupak zavarivanja

Kritično Implant naprezanje

Redukcijom modela unazad dobiven je reducirani kvadratni model (članovi A,B, A^2). ANOVA za reducirani kvadratni model pokazala je da F vrijednost od 42,96 implicira da je model značajan i da postoji samo 0,05% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,0001), B- stupanj katodne zaštite (0,0285) i A^2 (0,0383).

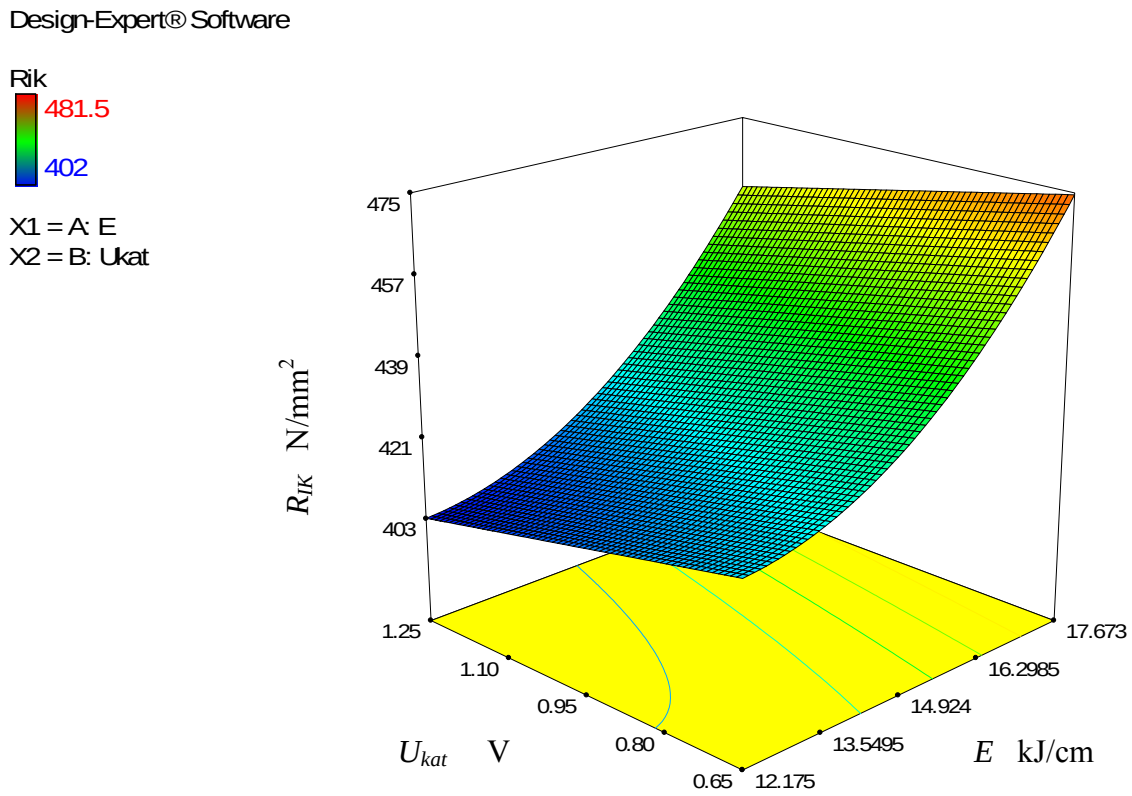
Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 16,681 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.
Vrijednost R^2 iznosi 0,9627. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9402 i predviđene vrijednosti R^2=0,8729 je manja od 0,2 što ukazuje na dobro podudaranje modela i podataka.

Dijagnostika modela pokazala je normalnu razdiobu ostataka i nema podataka koji izlaze izvan kritičnih vrijednosti ispitivanja.

Konačni izraz za R_{IK} za REL postupak zavarivanja:

$$R_{IK} = 675.06223 - 40.06074 * E - 26.66667 * U_{kat} + 1.68056 * E^2 \quad (4.4)$$

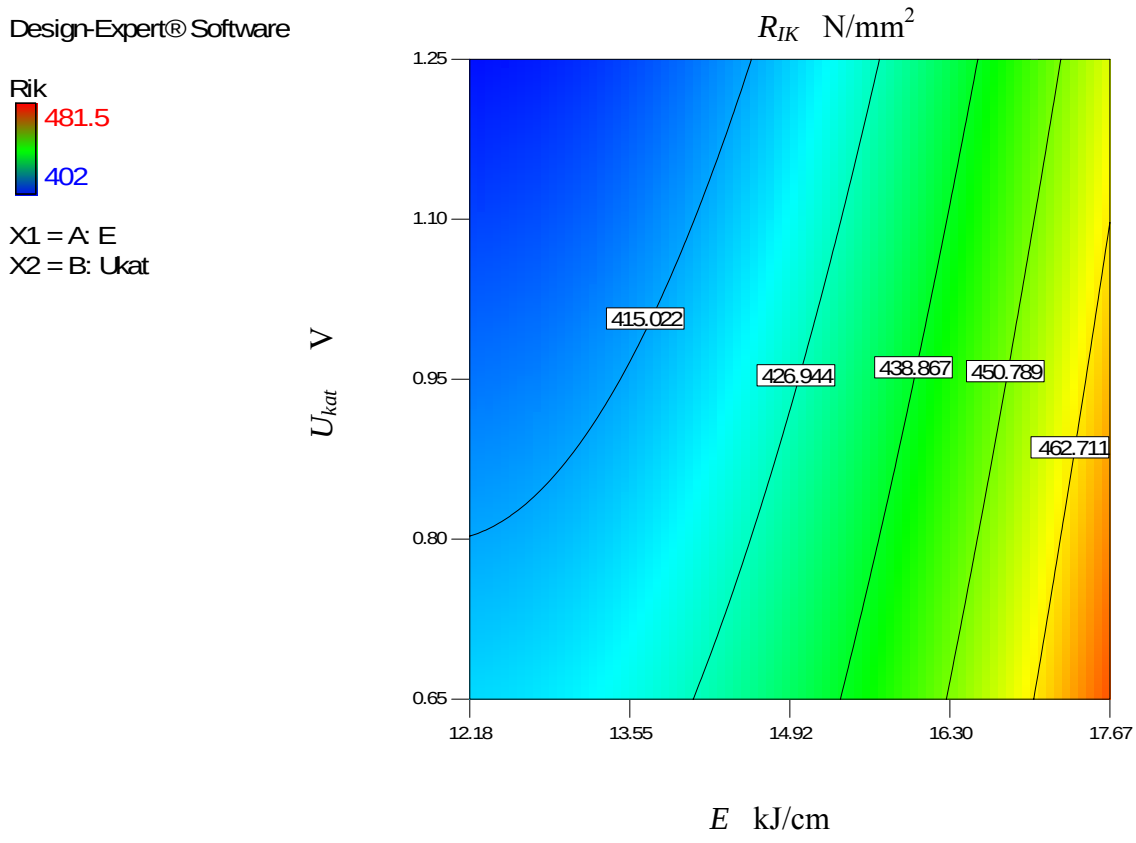
Grafički prikaz odzivne površine dan je na slici 4.50 dok slika 4.51 prikazuje konture tzv. «contour plot» tj. izokvante za kritično Implant naprezanje.



Slika 4.50 Odzivna površina R_{IK} za REL postupak zavarivanja

Slika 4.50 sugerira da su vrijednosti kritičnog Implant naprezanja minimalne za unos topline od 12 kJ/cm i najintenzivniju katodnu zaštitu. Smanjenjem intenziteta katodne zaštite (za sva tri unosa topline) vrijednost R_{IK} raste što se i vidi iz (4.4). Usporedbom odziva za H_D , slika 4.48 i odziva R_{IK} slika 4.50 može se primijetiti obrnuto proporcionalni odnos H_D i R_{IK} . tj. porastom H_D se smanjuje iznos $R_{IK.}$ To svakako potvrđuje utjecaj količine difundiranog vodika na osjetljivost pojave hladnih pukotina.

Optimizacijom modela uz uvjet maksimalnog kritičnog Implant naprezanja dobivena su rješenja u području unosa topline od 18 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,83V, slika 4.51.



Slika 4.51 Izokvante R_{IK} za REL postupak zavarivanja

4.6.2. Matematički modeli za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Količina difundiranog vodika

Dobiven je potpuni kvadratni model (članovi A,B, AB, A^2 , B^2). Redukcija modela uzrokovala je veliko smanjenje vrijednosti R^2 tako da je prihvaćen predloženi potpuni kvadratni model.
ANOVA za reducirani kvadratni model pokazala je da F vrijednost od 25,96 implicira da je model značajan i da postoji samo1,13% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

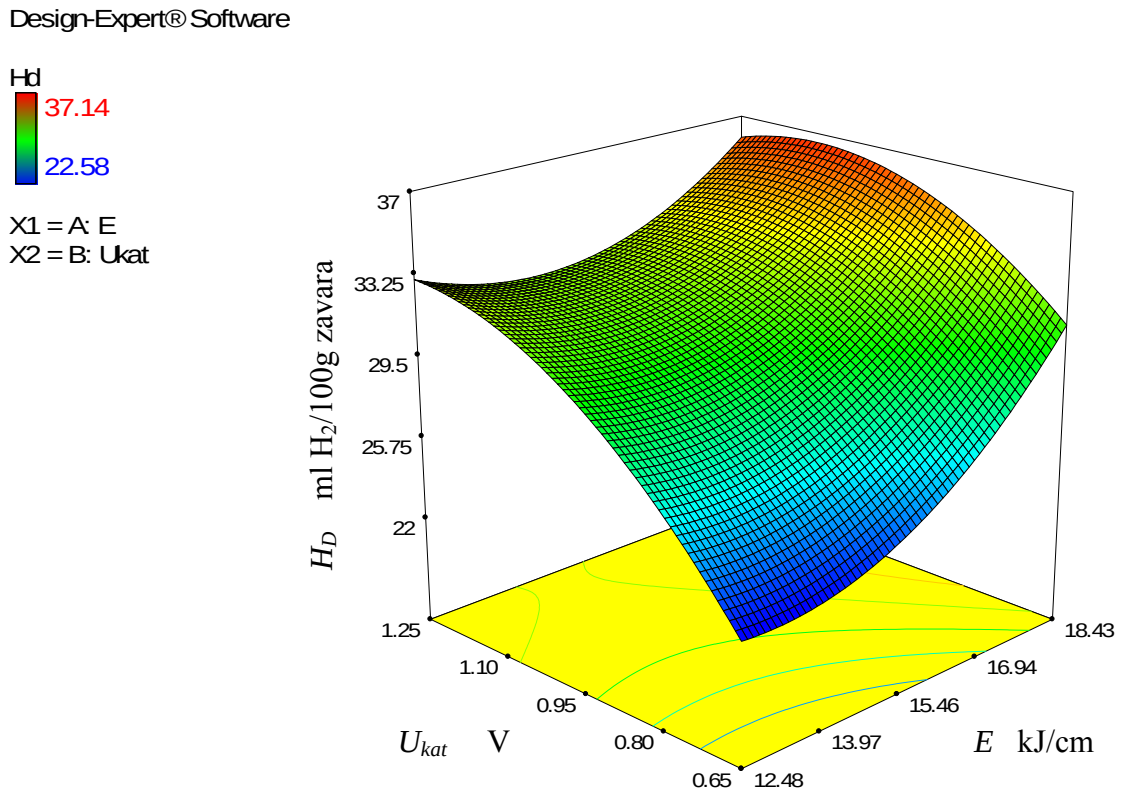
Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,009), B- stupanj katodne zaštite (0,0037). Međutim, vrijednosti za AB (0,094) i A^2 (0,0513) i B^2 (0,0564) indicira da su razlike jako male. Iako ih programski paket proglašava marginalno značajnim i odbacuje, ipak se ostavlja mogućnost korisniku da procijeni da li ti članovi mogu značajno utjecati na model. U ovom slučaju prihvaćeni su svi članovi jer imaju relativno veliki utjecaj na odziv.
Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 14,312 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.
Vrijednost R^2 iznosi 0,9774. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9398 i predviđene vrijednosti R^2=0,7629 je manja od 0,2 štoukazuje na dobro podudaranje modela i podataka.

Za dvije točke (unos topline 18 kJ/cm i stupanj katodne zaštite –0,65 i -0,95V) vrijednost DFFITS izlazi izvan granica. Vrijednost DFFITS je mjera koliko svaka točka ima utjecaja na predviđenu vrijednost tj. kolika bi bila promjena u predviđenoj vrijednosti ako se ove točke ispuste. Slijedi da ove dvije točke izlaze iz standardiziranih vrijednosti. Uz to podatak za unos topline od 18 kJ/cm i stupanj katodne zaštite -0,65 V ima preveliko «Cook-ovo odstupanje» koja definira promjenu regresije ako bi se podatak izostavio iz ispitivanja. Ponovnom analizom bez te točke dobiven je još prilagođeniji model s većom vrijednošću R^2. Međutim, kako ima samo 9 stanja pokusa u modelu, odlučeno je da se ova točka ne izostavlja.

Konačni model za H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti:

$$H_D = 25.07980 - 6.46963 * E + 88.52043 * U_{kat} - 1.55182 * E * U_{kat} + 0.28774 * E^2 - 27.20370 * U_{kat}^2 \quad (4.5)$$

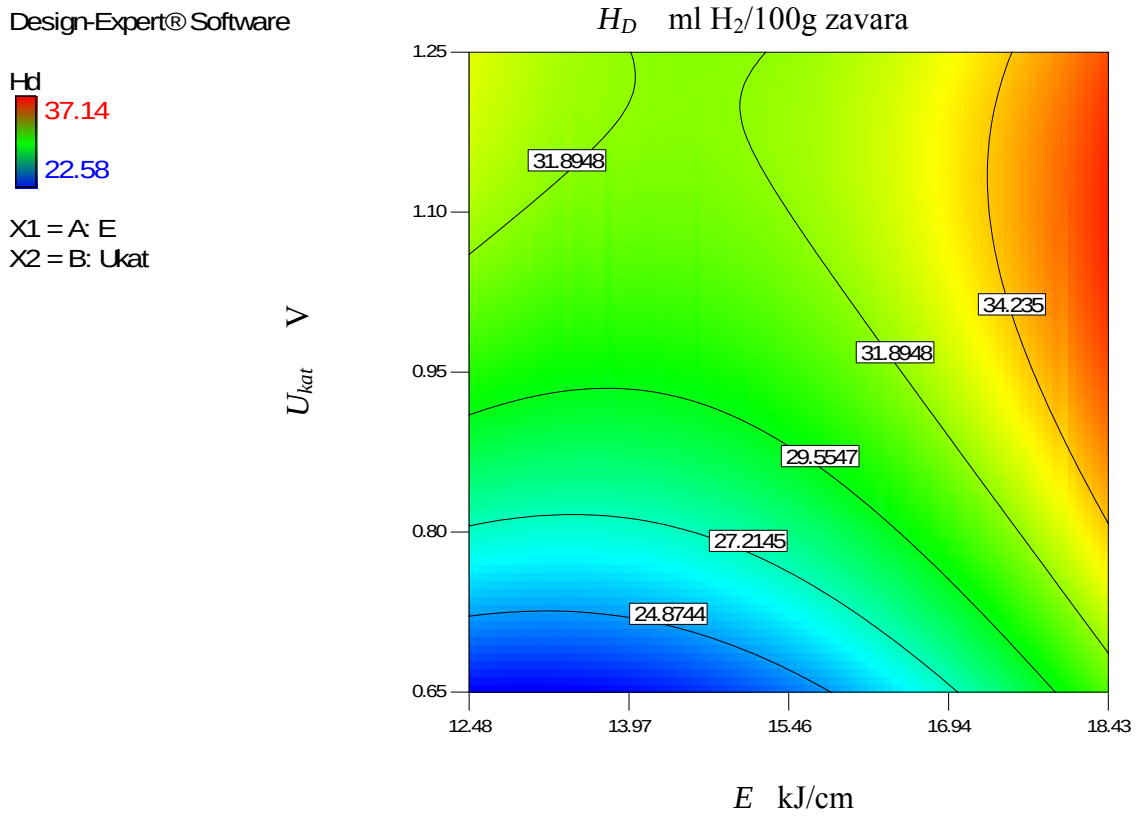
Slike 4.52 i 4.53 prikazuju odzivnu površinu i izokvante za dani matematički model.



Slika 4.52 Odzivna površina H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Prema odzivnoj površini na slici 4.52 vidljivo je da se najveće količine difundiranog vodika očekuju u području najintenzivnije katodne zaštite i unosa topline preko 18 kJ/cm dok se najmanje količine vodika dobivaju u području bez katodne zaštite i unosom topline od 12 do približno 15 kJ/cm.

Optimizacijom modela uz uvjet minimalizacije količine difundiranog vodika (ispod 25 ml/H_2 100g zavara) dobivena su rješenja u području unosa topline od 12,48 do 15 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,75V, slika 4.53. Međutim, kako taj zaštitni potencijal nije adekvatan potrebno je prijeći vrijednost od -0,8V što će za iste unose topline rezultirati višim vrijednostima H_D od približno 28 ml/H_2 100g zavara.



Slika 4.53 Izokvante H_D za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Kritično Implant naprezanje

Redukcijom modela unazad dobiven je reducirani kvadratni model (članovi A,B, A^2).
ANOVA za reducirani kvadratni model pokazala je da F vrijednost od 573,88 implicira da je model značajan i da postoji samo 0,01% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.
Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,0001), B- stupanj katodne zaštite (0,0001) i A^2 (0,0001).

Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 63,693 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.

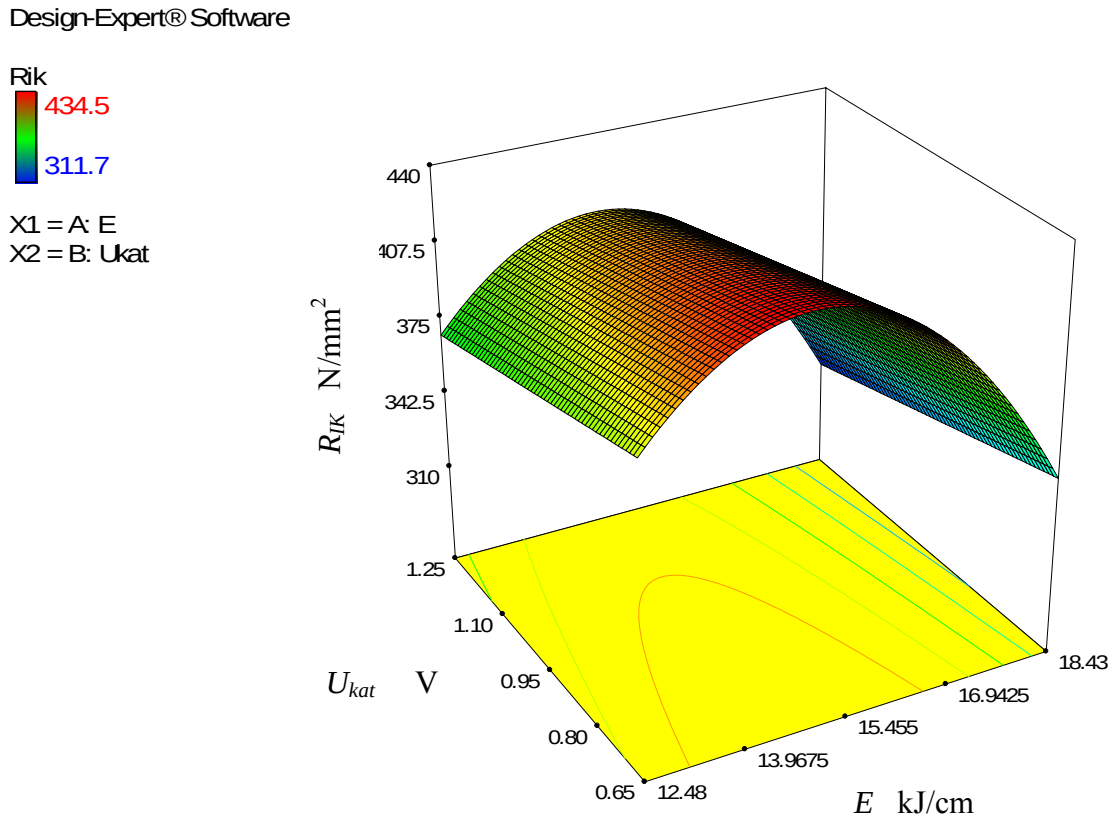
Vrijednost R^2 iznosi 0,9971. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9954 i predviđene vrijednosti R^2=0,9908 je gotovo zanemariva.

Dijagnostika modela pokazala je normalnu razdiobu ostataka i nema podataka koji izlaze izvan kritičnih vrijednosti ispitivanja osim jednog DFFITS ali pri kojem je razlika toliko mala (vrijednost na samoj kontrolnoj granici) tako da to nije posebno razmatrano.

Konačan izraz za R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti:

$$R_{IK} = -1084.95752+209.91055 * E - 49.44444 * U_{kat} - 7.08989 * E^2 \quad (4.6)$$

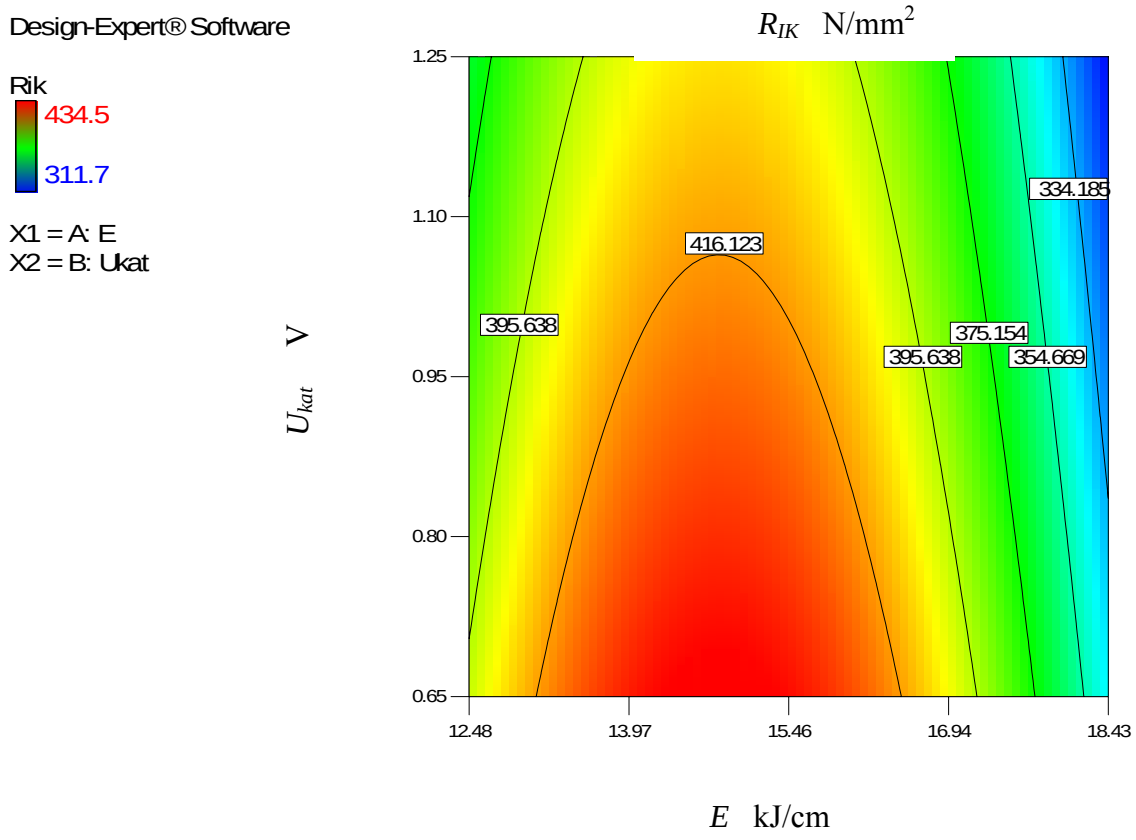
Grafički prikaz odzivne površine prikazan je na slici 4.54 dok su na slici 4.55 predočene konture tzv. «contour plot» tj. izokvante za kritično Implant naprezanje.



Slika 4.54 Odzivna površina R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

Iz slike 4.54 i izraza (4.6) vidljivo je da najveći utjecaj na R_{IK} pri zavarivanju praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti ima unos topline. Maksimalne vrijednosti predviđaju se unos topline oko 15 kJ/cm. Uz to vidi se linearan pad R_{IK} s povećanjem stupnja katodne zaštite za pojedine unose topline. Iako ovakav model odstupa od uobičajenih pretpostavki da se povećanjem unosa topline smanjuje tvrdoća a time i rizik od hladnih pukotina, pri ovom postupku dokazan je utjecaj zaštitnog plina koji uzrokuje metalurške promjene i povećava učestalost pojave karbida.

Optimizacijom modela uz uvjet maksimalnog kritičnog Implant naprezanja za ovaj postupak zavarivanja dobivena su rješenja u području unosa topline od 13,97 do 15,46 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,85V, slika 4.55.



Slika 4.55 Izokvante R_{IK} za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti

4.6.3. Matematički modeli za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Količina difundiranog vodika

Redukcijom modela unazad dobiven je linearni model (članovi A,B).
ANOVA za linearni model pokazala je da F vrijednost od 37,52 implicira da je model značajan i da postoji samo 0,04% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

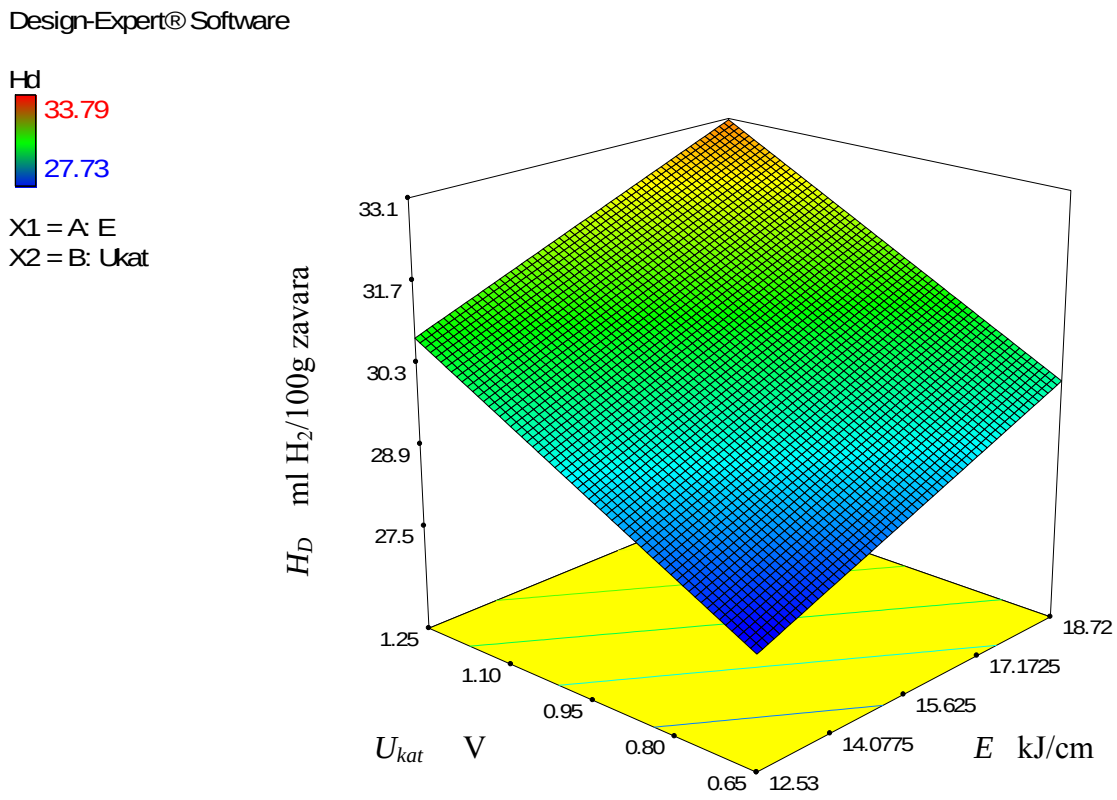
Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,023), B- stupanj katodne zaštite (0,0004) .
Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 17,102 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.
Vrijednost R^2 iznosi 0,9260. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9013 i predviđene vrijednosti R^2=0,8526 je manja od 0,2 što ukazuje na dobro podudaranje podataka i modela.

Dijagnostika modela pokazala je normalnu razdiobu ostataka i nema podataka koji izlaze izvan kritičnih vrijednosti ispitivanja.

Konačni izraz za H_D za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom:

$$\boldsymbol{H_D = 19.44160 + 0.37264 * E + 5.32778 * U_{kat}} \qquad (4.7)$$

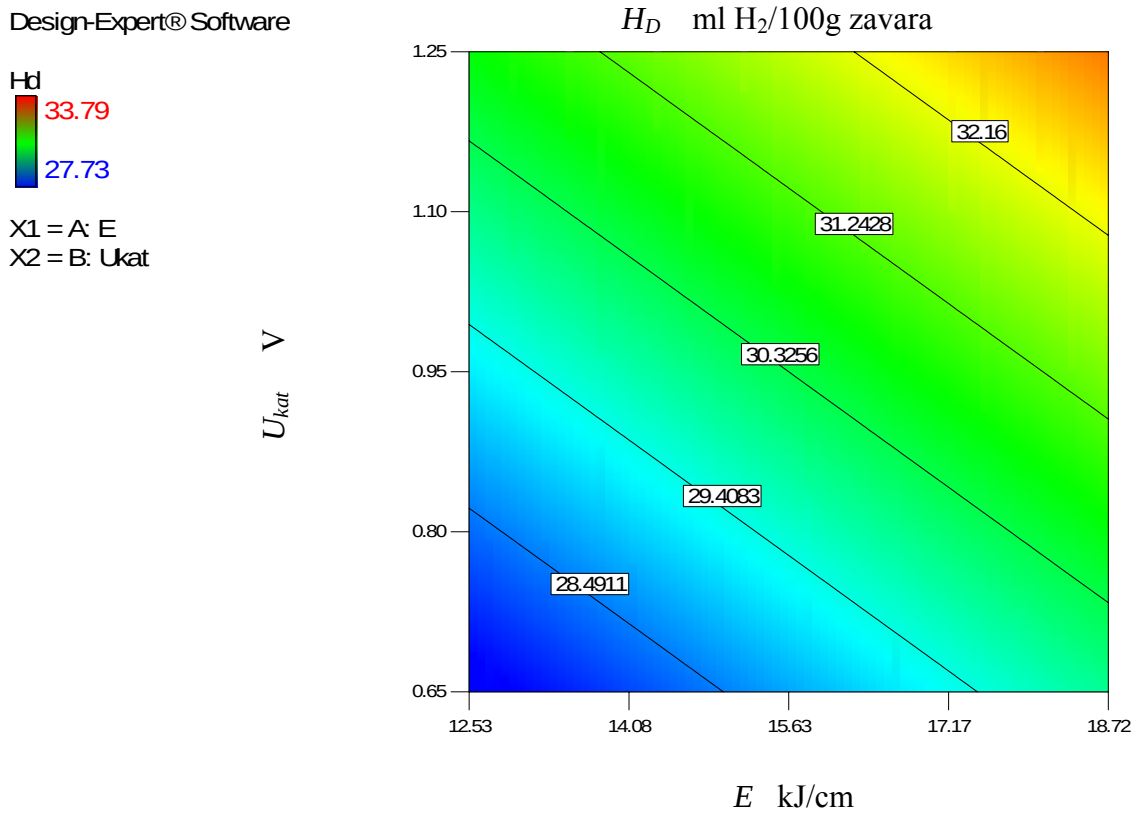
Grafički prikaz odzivne površine prikazan je na slici 4.56 dok je na slici 4.57 predočen prikaz kontura tzv. «contour plot» tj. izokvanti za kritično količinu difundiranog vodika.



Slika 4.56 Odzivna površina H_D za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Odzivna površina na slici 4.56 predviđa maksimalnu količinu difundiranog vodika za maksimalni unos topline i najveći stupanj katodne zaštite, isto kao i pri zavarivanju praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti. Međutim prema modelu slijedi da povećanja difundiranog vodika zbog povišenja unosa topline a za isti stupanj katodne zaštite neće biti veliko (do 2 ml/H_2 100g zavara) što nam daje puno veću fleksibilnost u odabiru parametara. Iz (4.7) se vidi da povećanje unosa topline i stupnja katodne zaštite imaju približno isti utjecaj na povećanje količine difundiranog vodika.

Optimizacijom modela uz uvjet minimalizacije količine difundiranog vodika (ispod 28,5 ml/H_2 100g zavara) dobivena su rješenja u području unosa topline od 12,53 do 15 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,82V, slika 4.57.



Slika 4.57 Izokvante H_D za zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Kritično Implant naprezanje

Redukcijom modela unazad dobiven je reducirani kvadratni model (članovi A,B, A^2).

ANOVA za reducirani kvadratni model pokazala je da F vrijednost od 41,90 implicira da je model značajan i da postoji samo 0,06% mogućnosti da je to uslijed greške ili šuma.

Vrijednost «prob > F» manja od 0,05 definira da su značajni faktori A-unos topline (0,0003), B- stupanj katodne zaštite (0,019) i A^2 (0,0301).

Vrijednost «Adeq precision» definira odnos signal-šum i iznosi 18,341 što je više od 4 i indicira da postoji odgovarajući signal.

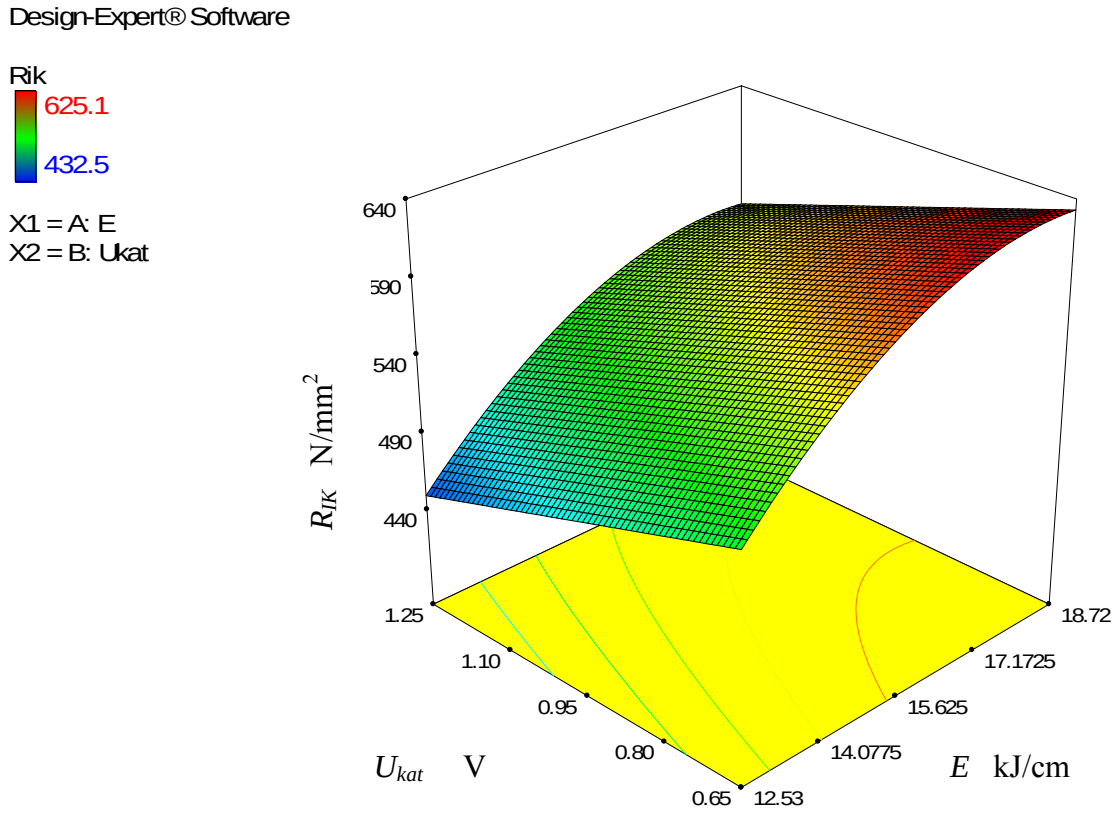
Vrijednost R^2 iznosi 0,9617. Razlika između prilagođene vrijednosti R^2 =0,9388 i predviđene vrijednosti R^2=0,8648 je manja od 0,2 što govori o visokom podudaranju modela i podataka.

Dijagnostika modela pokazala je normalnu razdiobu ostataka. Za dvije točke (unos topline 15 kJ/cm i stupanj katodne zaštite –0,65 i 12 kJ/cm -1,25V) vrijednost DFFITS izlazi izvan granica. Ispuštanje tih dviju vrijednosti rezultira jako malim povećanjem R^2 (0,9796) tako da znatno ne utječu na poboljšanje modela.

Konačni izraz za R_{IK} za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom:

$$\boldsymbol{R_{IK} = -403.10612+121.98504 * E -122.33333 * U_{kat} -3.33193 * E^2} \qquad (4.8)$$

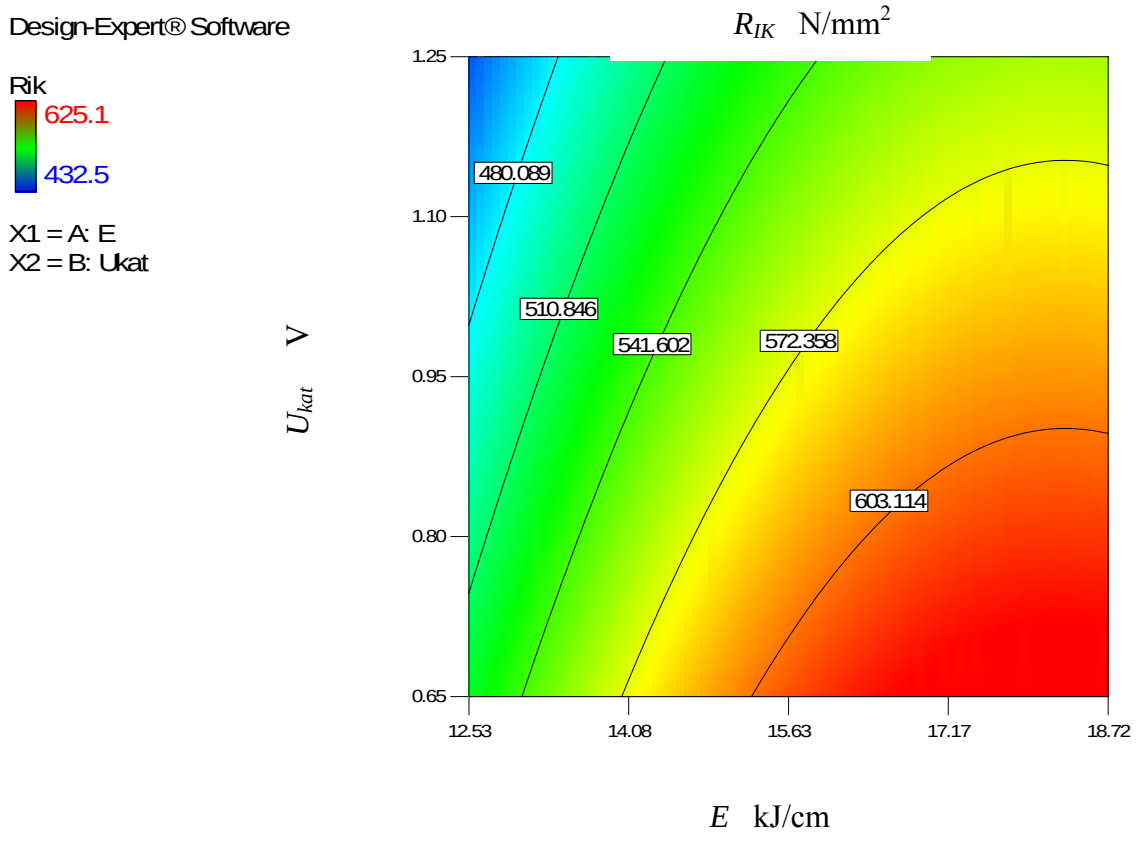
Grafički prikaz odzivne površine prikazan je na slici 4.58 dok je na slici 4.59 dan prikaz kontura tzv. «contour plot» tj. izokvanti za kritično Implant naprezanje.



Slika 4.58 Odzivna površina R_{IK} za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Prema slici 4.58 i izrazu (4.8) vidljivo je da unos topline ima najveći utjecaj na vrijednost kritičnog Implant naprezanja. Stupanj katodne zaštite s povećanjem linearno smanjuje kritično Implant naprezanje kod svih razina unosa topline. Kao i kod REL zaavrivanja najveće vrijednosti su pri unosu topline od 18 kJ/cm iako se kod REL postupka za tu razinu unosa topline vežu najmanje količine difundiranog vodika. Međutim, u ovom slučaju upravo su za 18 kJ/cm količine difundiranog vodika najviše. Ali kako taj porast količine vodika nije intenzivan, pozitivno djelovanje unosa topline na mikrostrukturu i snižavanje tvrdoće kompenzira povišenje vodika.

Optimizacijom modela uz uvjet maksimalnog kritičnog Implant naprezanja za ovaj postupak zavarivanja dobivena su rješenja u području unosa topline od 15,63 do 18,72 kJ/cm pri čemu bi potencijal katodne zaštite iznosio do -0,85V, slika 4.59.



Slika 4.59 Izokvante R_{IK} za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom

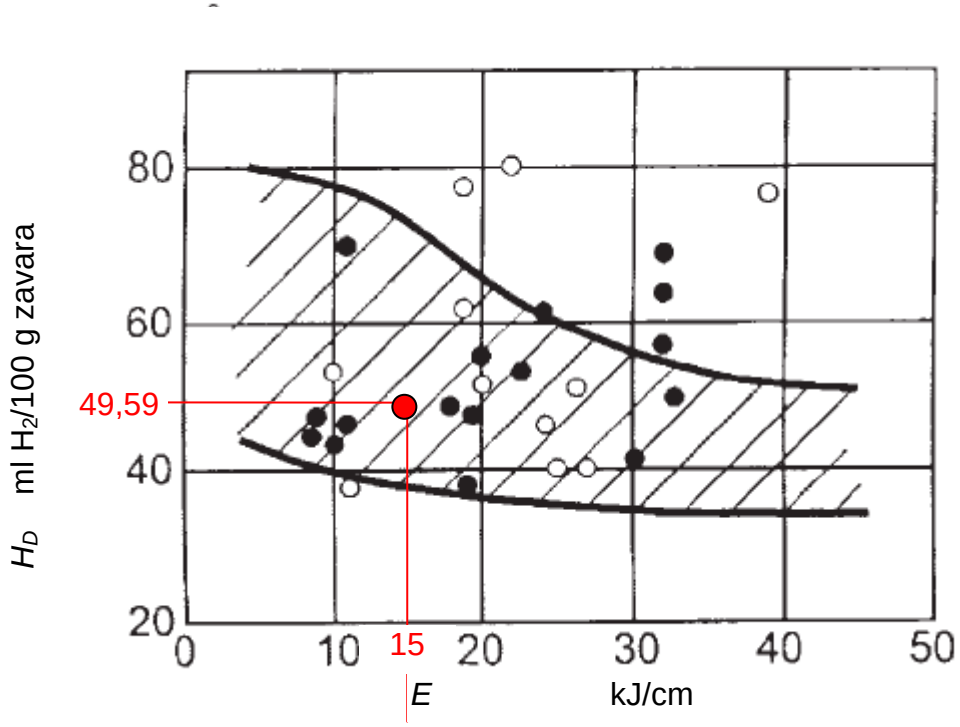
4.6.4 Analiza dobivenih matematičkih modela i usporedba s postojećim modelima

Svi matematički modeli za količinu difundiranog vodika pokazali su da su unos topline i stupanj katodne zaštite utjecajni elementi. Izuzevši zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom gdje je dobiven linearni model kod ostalih postupaka zavarivanja definirani su reducirani kvadratni ili potpuni kvadratni modeli koji dodatno naglašavaju utjecaj unosa topline.

Za REL postupak moguće je provjeriti dobiveni model na dijagramu iz slike 2.5. Ako se pretpostavi unos topline od 15 kJ/cm bez katodne zaštite moguće je prema (4.3) izračunati količinu difundiranog vodika:

$$H_D = 235.49208 - 25.32369 * 15 + 17.60556 * 0,65 + 0.81121 * 15^2$$

Slijedi da H_D za pretpostavljeni unos topline i stanje bez katodne zaštite (jer to nije uzeto u obzir u dijagramu iz slike 2.5) iznosi 49,59 ml H_2/100g zavara. Ako se ta točka ucrta u postojeći dijagram vidi se da pada u iscrtkano područje, slika 4.60.



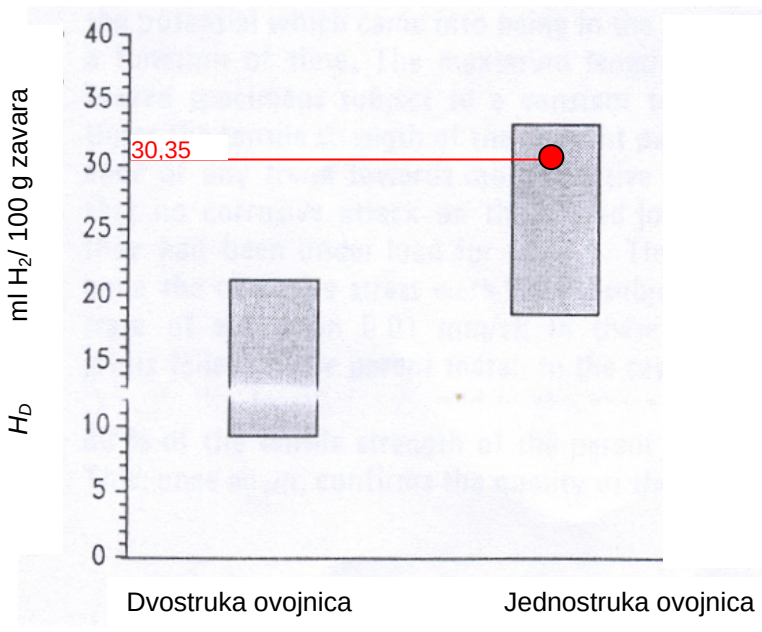
Slika 4.60 Provjera dobivenih modela za određivanje H_D pri REL zavarivanju

Za praškom punjenu žicu u plinskoj zaštiti i samozaštićujuću žicu u literaturi se navode podaci za H_D oko 30 ml H_2 / 100g zavara ali za praškom punjenu žicu u plinskoj zaštiti nisu detaljno specificirani podaci o parametrima zavarivanja kako bi se načinila egzaktna usporedba.

Za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom moguće je provjeriti dobiveni model prema podacima iz [19] , slika 4.61 gdje je dana usporedba za količine difundiranog vodika kod postupaka zavarivanja praškom punjenom žicom s dvostrukom metalnom ovojnicom i klasičnom žicom za unos topline između 19 i 20 kJ/cm.
Ako se to uvrsti u linearni model za H_D (4.7) za samozaštićujuću praškom punjenu žicu slijedi:

$$\boldsymbol{H_D = 19.44160 + 0.37264 * 20 + 5.32778 * 0{,}65}$$

Slijedi da H_D za pretpostavljeni unos topline od 20 kJ/cm i stanje bez katodne zaštite iznosi 30,35 ml H_2/100g zavara. Ako se ta točka ucrta u postojeći dijagram vidi se da se poklapa s područjem za klasičnu samozaštićujuću praškom punjenu žicu, slika 4.61.



Slika 4.61 Provjera dobivenih modela za određivanje H_D pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom

Za kritično Implant naprezanje također je pokazano da su utjecajni parametri unos topline i stupanj katodne zaštite pri čemu unos topline s kvadratnim članom ima znatno veći utjecaj. U postojećim modelima koji su definirali osjetljivost materijala prema hladnim pukotinama nije se vodilo računa o postupku zavarivanja. Ovdje se pokazalo da pri mokrom podvodnom zavarivanju ovisno o postupku zavarivanja a za iste unose topline dolazi do znatnih odstupanja u modelima.

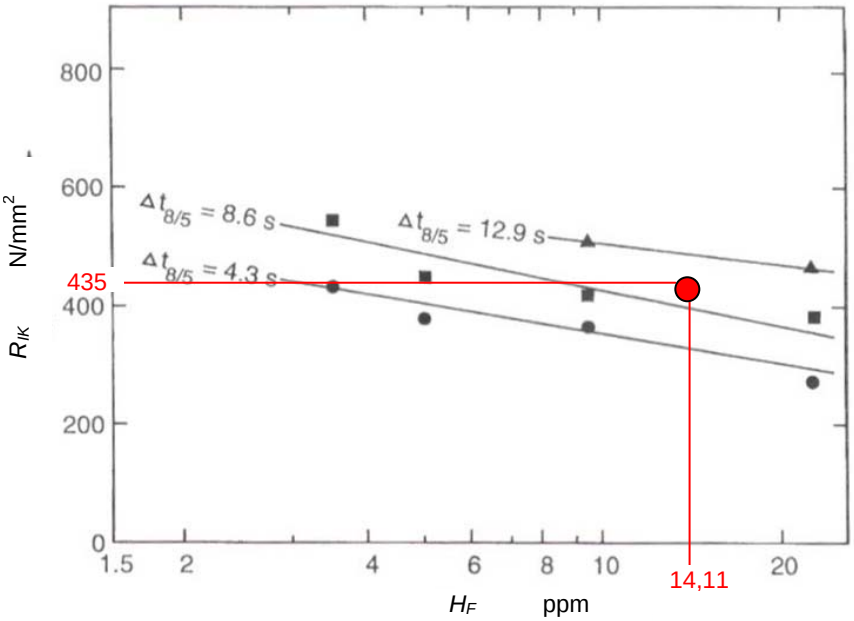
Da bi se usporedio rezultat s modelom iz [31] potrebno je količinu difundiranog vodika izraziti preko H_F (4.2). Za A_F i A_D uzet je kao primjer uzorak RB24 koji je zavaren s unosom topline od 15 kJ/cm. Uvrštavanjem H_D od 49,59 ml H_2 / 100g, A_F i A_D dobiva se vrijednost H_F=14,11 ppm. Vrijeme $t_{8/5}$ za unos topline od 15 kJ/cm određeno je prema [5] i iznosi oko 3,5 s što se može aproksimirati s postojećim pravcem za 4,3s.

Prema modelu za kritično Implant naprezanje za REL zavarivanje (4.3) ako se uvrste unos topline od 15 kJ/cm i stanje bez katodne zaštite može se izračunati R_{IK} :

$$\boldsymbol{R_{IK} = 675.06223 - 40.06074 * 15 - 26.66667 * 0{,}65 + 1.68056 * 15^2}$$

Slijedi da R_{IK} za pretpostavljeni unos topline od 15 kJ/cm i stanje bez katodne zaštite iznosi 435 N/mm^2.

Ako se H_F od 14,11ppm i R_{IK} od 435 N/mm^2 uvrste na apscisu i ordinatu dijagrama iz modela prema [31] dobije se položaj točke prema slici 4.62.



Slika 4.62 Provjera dobivenih modela za određivanje R_{IK}

Primjenjujući dobiveni model za H_D i R_{IK} za REL postupak zavarivanja konstruirana je točka koja je u modelu iz [31] pomaknuta više u odnosu na odgovarajuću vrijednost $t_{8/5}$.
To znači da se dobivenim modelima za određene uvjete unosa topline i količine difundiranog vodika dobiva približno 10 do 15 % viša vrijednost R_{IK} nego li je to određeno modelom iz [31] (za $t_{8/5}$=4,3s i H_F=14,11 ppm predviđeno R_{IK} iznosi oko 380 N/mm^2) .

Ako se usporedi model iz [58] onda bi za iste uvjete zavarivanja (REL postupak, unos topline 15 kJ/cm, bez katodne zaštite, H_F=C_0=14,11 ppm) kritično naprezanje za pojavu hladnih pukotina prema (2.7) iznosilo:

$$\sigma_{HIC} = 669 - 124 \ln C_0 = 669 - 124 \ln 14{,}11$$

slijedi da σ_{HIC} iznosi 290,8 N/mm^2.

Međutim, ovdje treba biti oprezan jer ovaj model ne uzima u obzir uvjete hlađenja i odnosi se na osnovnu mikrostrukturu čelika X80.

Ako se analizira samo utjecaj katodne zaštite onda je vidljivo da s povećanjem intenziteta dolazi do porasta količine difundiranog vodika i to kod svih postupaka zavarivanja. S druge strane, opet je vidljivo da i kritično Implant naprezanje pada s povećanjem intenziteta katodne zaštite. Rješenja za optimalizaciju operativnih parametara katodne zaštite u svrhu minimalizacije količine difundiranog vodika i maksimaliziranja veličine kritičnog Implant naprezanja predlažu ograničavanje potencijala katodne zaštite na maksimalno -830 mV što je u korelaciji s podacima iz [30,35]. Potencijali katodne zaštite od -0,95V koji se smatraju optimalnim za ovu klasu čelika predstavljaju veliki riz ik posebno u slučaju kada postoje tvrdoće u ZUT- iznad 400HV10 (za razliku od 350HV10 koja se često definira kao maksimalna tvrdoća) dok je potencijal katodne prezaštite od -1,25V neprihvatljiv.

4.7. Osvrt na operativne karakteristike primijenjenih dodatnih materijala

Elektrode za REL zavarivanje promjera 3,2 i 4mm imaju dosta dobre operativne karakteristike. Električni luk se lako uspostavlja i proces zavarivanja je stabilan. Problem nastaje kod skidanja vodonepropusnog premaza jer se oštećuje vrh obloge što utječe na naljepljivanje pri uspostavi luka jer jednostavno nema dovoljno obloge da se formira stabilan parno-plinski mjehur. Obloga zadržava cjelovitost tijekom zavarivanja i nije primijećeno raspadanje. Troska se čisti relativno lagano što najviše ovisi o tehnici rada i parametrima zavarivanja.

Praškom punjena žica za zavarivanje u plinskoj zaštiti promjera 1,2mm ima jako stabilan luk, samo je zbog strujanja zaštitnog plina teško pratiti proces. Električni luk se lako uspostavlja a troska se čisti jako lako. Problem nastaje kod zavarivanja jakim strujama jer je potrebna veća brzina žice (i preko 12,5 m/min) što zahtijeva pouzdan i robustan sustav za dodavanje žice.

Samozaštićujuća praškom punjena žica promjera 1,7mm ima jako stabilan električni luk. Za razliku od zavarivanja praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti moguće je vizualno pratitit proces jer nema mjehurića zaštitnog plina. Najveći problem ove žice je teško čišćenje troske koja ostaje zarobljena na površini zavara. Uz dobra mehanička svojstva i geometriju zavara, potrebno je načiniti preinake u sastavu praška kako bi se omogućilo brže isplivavanje troske i spriječila pojava uključaka.

Može se reći da postojeće praškom punjene žice predstavljaju dobru osnovu za razvoj dodatnih materijala za mokro podvodno zavarivanje jer je količina difundiranog vodika ostala u očekivanim okvirima (do 40 mlH_2/100g zavara) te su i mehanička svojstva kao i geometrija zavara u okvirima prihvatljivog. Također, važno je napomenuti da samozaštićujuća praškom punjena žica ima veliku prednost što se ne zahtijeva primjena zaštitnog plina što znatno komplicira provedbu zavarivanja posebno na većim dubinama.

5. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih ispitivanja i analize na uzorcima dobivenih eksperimentom te statističke obrade podataka moguće je donijeti zaključke za pretpostavljenu hipotezu kako slijedi:

1. *Primjenom tehnologije mokrog podvodnog zavarivanja moguće je na čeliku API 5L X70 dobiti zavareni spoj mehaničkih svojstava koja zadovoljavaju B-klasu prema normi AWS D3.6M:1999.*

   Zbog specifičnog oblika ispitnih uzoraka izmjerena je tvrdoća HV10 u području metala zavara, ZUT-a i osnovnog metala dok udarna radnja loma i savijanje nisu ispitani.

   Maksimalna dozvoljena tvrdoća za čelik API 5L X70 koji spada u grupu čelika sa minimalnom vlačnom čvrstoćom višom od 550 N/mm^2 iznosi 375HV10. Mjerenja tvrdoće pokazala su da taj uvjet zadovoljavaju uzorci zavareni samozaštićujućom praškom punjenom žicom za unos topline od 18 kJ/cm kod kojih je zabilježen ($HV10_{max}$ 370). Međutim, kao prihvatljivi mogu se uzeti i REL postupak s unosom topline od 18 kJ/cm ($HV10_{max}$ 383) i zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom s unosom topline od 15 kJ/cm ($HV10_{max}$ 380).

   Tu treba napomenuti da se ovdje radi o jednoprolaznom zavarivanju te da bi se dodatnim prolazima popustila martenzitna struktura i smanjila tvrdoća.

   Slijedi da je pretpostavljena hipoteza ispravna ali samo za određene postupke i parametre zavarivanja. Dobiveni rezultati mogu se primijeniti pri odabiru postupaka i parametara zavarivanja za mokro podvodno zavarivanje čelika X70 u cilju postizanja tražene kvalitete spoja.

2. *Postupak i parametri zavarivanja te okolišni uvjeti zavarivanja značajno utječu na količinu vodika u zavarenom spoju.*

Prema definiranom planu pokusa provedena su mjerenja količine difundiranog vodika glicerinskom metodom i to za različite postupke zavarivanja, unose topline (od 12 do 18 kJ/cm) i stupnjeve katodne zaštite (U_{kat}=-0,65V do -1,25V).

Rezultati su pokazali da je najveća količina difundiranog vodika zabilježena pri REL postupku zavarivanja i to , ovisno o stanju eksperimenta , od 50,44 do 72,08 ml H_2/100g zavara. Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti-FCAW izmjerene su vrijednosti od 22,58 do 37,14 ml H_2/100g zavara, dok su za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom-INNER izmjerene vrijednosti od 27,73 do 33,79 ml H_2/100g zavara. Kod REL postupka zavarivanja, s porastom unosa topline dolazi do smanjenja količine difundiranog vodika dok je kod postupaka zavarivanja praškom punjenom žicom trend suprotan.

S gledišta katodne zaštite, uočava se trend povećanja količine difundiranog vodika s porastom potencijala. Očito je da se promjenom parametara zavarivanja može utjecati na količinu difundiranog vodika ali se pri tome mora voditi računa o postizanju adekvatnih mehaničkih svojstava spoja. S druge strane, porast difundiranog vodika koji se veže uz povećanje intenziteta katodne zaštite u usporedbi s promjenama količine difundiranog vodika nastalih unosom topline je relativno manji ali se nikako ne smije zanemariti jer se pokazalo da su i te količine (2 do 5 ml H_2/100g zavara) dovoljne za inicijaciju pukotina na objektima u realnim uvjetima. Relativno najmanja odstupanja količine vodika promjenom unosa topline zabilježena su kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom što osigurava veću fleksibilnost pri izboru parametara zavarivanja.

Može se zaključiti da je pretpostavljena hipoteza ispravna i da se promjenom parametara zavarivanja i eksploatacijskih uvjeta (intenziteta katodne zaštite) može značajno utjecati na količinu difundiranog vodika u zavarenom spoju. Dobivene spoznaje se mogu primijeniti u realnim uvjetima pri definiranju operativnih parametara zavarivanja i intenziteta katodne zaštite u cilju smanjivanja koncentracije vodika u zavarenom spoju.

3. *Količina difundiranog vodika i parametri zavarivanja utječu na pojavu hladnih pukotina na čeliku X70.*

Za ocjenu utjecaja čelika X70 na osjetljivost prema pojavi hladnih pukotina provedeno je ispitivanje Implant metodom i to prema početnim uvjetima definiranim u planu pokusa. Sama provedba ispitivanja pokazala je primjenjivost Implant metode za procjenu zavarljivosti materijala pri mokrom podvodnom zavarivanju s aspekta pojave hladnih pukotina. Ako se uspoređuje s drugim metodama koje se baziraju na vlastitim zaostalim naprezanjim ovdje je moguće narinuti promjenjvo vanjsko opterećenje čime se može simulirati cijeli spektar zaostalih naprezanja. Na taj način se Implant testom dobivaju puno kvalitetniji i primjenjiviji razultati za procjenu zavarljivosti za uvjete koji su prisutni pri mokrom podvodnom zavarivanju.

Analiza izmjerenih kritičnih Implant naprezanja pokazala je utjecaj postupka zavarivanja, unosa topline i stupnja katodne zaštite na vrijednost R_{IK}. Za REL postupak izmjerena su kritična Implant naprezanja u rasponu od 402 N/mm^2 za uzorak R215 do 481,5 N/mm^2 za uzorak RB35.

Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti minimalno kritično Implant naprezanje od 311,7 N/mm^2 izmjereno je kod uzorka F235 dok je maksimalna vrijednost od 434,5 N/mm^{2}izmjerena kod uzorka FB25.

Kod zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom minimalna vrijednost iznosi 432,5 N/mm^2 za uzorak I215 dok je maksimalna vrijednost od 625,1 N/mm^2 izmjerena kod uzorka IB33.

Ako se uzme u obzir da je granica tečenja za osnovni materijal X70 minimalno 480 N/mm^2 a vlačna čvrstoća minimalno 565 N/mm^2 vidljivo je da je kod velike većine uzoraka do loma došlo kod značajno nižih naprezanja. To konkretno znači da je opasnost od pojave hladnih pukotina prisutna već kod relativno malih naprezanja.

Najveće vrijednosti kritičnog Implant naprezanja dobivene su pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom za unos topline od 18 kJ/cm. Općenito rezultati ukazuju da postupak zavarivanja samozaštićujućom praškom punjenom žicom za sve razine unosa topline ima najbolje rezultate što se može povezati s najmanjom količinom difundiranog vodika i najvećom penetracijom.

Iz rezultata je vidljivo da su za svaki postupak zavarivanja maksimalne vrijednosti kritičnog naprezanja dobivene za uzorke koji nisu bili u katodnoj zaštiti, dok su minimalne vrijednosti dobivene za uzorke koji su tretirani maksimalnim katodnim

potencijalom U_{kat}=-1,25V. To ukazuje na opasnost od pojave hladnih pukotina na katodno štićenim objektima posebno kada se radi o uvjetima tzv. prezaštite.

Može se zaključiti da se prvenstveno odabirom postupka a zatim definiranjem parametara zavarivanja može znatno utjecati na pojavu hladnih pukotina u materijalu. Uz to slijedi da se intenzitetom katodne zaštite dodatno utječe na rizik od pojave hladnih pukotina. Ako se osvrne na količine difundiranog vodika obzirom na postupak zavarivanja i stupanj katodne zaštite, vidljivo je da su najveća kritična Implant naprezanja zabilježena kod postupka koji je generirao najmanje vodika bez prisutnosti katodne zaštite. Ako se to stavi u kontekst hipoteze, onda se može ista potvrditi jer je minimalna količina vodika , ovisno o postupku i parametrima zavarivanja, uz eksploatacijske uvjete koji ne stvaraju dodatni vodik rezultirala najmanjim rizikom od pojave hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju čelika X70.

4. *Moguće je definirati model ovisnosti koji će povezivati količinu vodika, uvjete i parametre zavarivanja (unos topline, dodatni materijal, vrsta zaštitnog plina), mehanička svojstva zavarenog spoja i eksploatacijske uvjete s pojavom hladnih pukotina.*

Primjenom programskog paketa Design Expert načinjena je statistička analiza podataka dobivenih mjerenjem te su uz primjenu metode odzivnih površina definirani matematički modeli ovisnosti količine difundiranog vodika i kritičnog Implant naprezanja o ulaznim parametrima tj. unosu topline i stupnju katodne zaštite.

Kod REL postupka dobiveni su reducirani kvadratni modeli za količinu difundiranog vodika i kritično Implant naprezanje. Za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti je za količinu difundiranog vodika dobiven potpuni kvadratni model dok je za kritično Implant naprezanje dobiven reducirani kvadratni model. Pri zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom za količinu difundiranog vodika dobiven je linearni a za kritično Implant naprezanje reducirani kvadratni model. U svakom dobivenom modelu utjecajni faktori su unos topline i potencijal katodne zaštite, pri čemu je relativno veći utjecaj unosa topline.

Na kraju je provedena i optimalizacija operativnih parametara s aspekta minimalizacije količine difundiranog vodika i maksimaliziranja kritičnog Implant naprezanja. Unos topline kao operativni parametar ovisi o postupku zavarivanja i

najbolji rezultati su za zavarivanje samozaštićujućom praškom punjenom žicom i REL postignuti za unos topline od 18 kJ/cm, dok je za zavarivanje praškom punjenom žicom u plinskoj zaštiti optimalni unos topline oko 15 kJ/cm. Općenito, kod svih postupaka zavarivanja definiran je potencijal katodne zaštite od -830mV prema Ag/AgCl elektrodi za minimaliziranje rizika od pojave hladnih pukotina.

Dobiveni modeli su provjereni prema postojećim podacima iz literature. Modeli za količinu difundiranog vodika i kritično Implant naprezanje pri REL postupku i zavarivanju samozaštićujućom praškom punjenom žicom koreliraju s objavljenim rezultatima iz drugih istraživanja.

Slijedi da je pretpostavka iz hipoteze ispravna te da je moguće definirati modele koji će preko vrijednosti kritičnog Implant naprezanja kvantificirati osjetljivost čelika X70 na pojavu hladnih pukotina pri mokrom podvodnom zavarivanju. Definirani modeli mogu se primijeniti pri procjeni integriteta podvodnih konstrukcija i cjevovoda u eksploataciji kada postoji potreba za primjenom tehnologije mokrog podvodnog zavarivanja.

Potvrđivanjem pretpostavljene hipoteze dokazana je realna mogućnost primjene mokrog podvodnog zavarivanja različitim postupcima uz postizanje prihvatljive kvalitete zavara na čeliku API 5L X70. Pri tome je moguće uz optimalne parametre minimalizirati rizik od hladnih pukotina za koje se pokazalo da je učestalost pojave velika ako se primjenjuju neadekvatni parametri zavarivanja. Uz to, nužno je voditi računa i o eksploatacijskim uvjetima, što se posebno odnosi na katodnu zaštitu koja također ima veliki utjecaj na pojavu vodikovih pukotina i to na potencijalima nižim od -830 mV prema Ag/AgCl elektrodi.

Dobiveni rezultati mogu se primijeniti i za konvencionalne uvjete poglavito kada se zavaruju deblje stijenke cijevi kod kojih je dinamika odvođenja topline velika i može doći do povišenja tvrdoće u ZUT-u ili kada se koriste jako mali unosi topline ispod 5 kJ/cm pri zavarivanju korijenskog prolaza.

Razumijevanje utjecaja vodika na ponašanje zavarenog spoja u eksploataciji predstavlja jedan od glavnih problema u održavanju cjelovitosti podvodnih struktura. To potvrđuje i broj znanstvenih istraživanja koja se bave ovim područjem gdje je utjecaj vodika jedan od glavnih problema.

Znanstveni doprinos ovog rada moguće je podijeliti u nekoliko područja:

1. Ustanovljeno je integrirano djelovanje vodika koji nastaje u procesu katodne zaštite i pri mokrom podvodnom zavarivanju na cjelovitost podvodnih cjevovoda s aspekta pojave hladnih pukotina
2. Definiran je matematički model koji procjenjuje mogućnost nastanka hladnih pukotina na temelju ulaznih parametara zavarivanja i potencijala katodne zaštite. Isti modeli mogu se primijeniti za optimalizaciju parametara zavarivanja i određivanja granične vrijednosti katodne zaštite za osnovni materijal čelik API 5L X70 u kontekstu smanjenja rizika od nastanka hladnih pukotina.
3. Ustanovljeno je da se postojeće praškom punjene žice za zavarivanje čelika API 5L X70 mogu uz manje preinake primijeniti za mokro podvodno zavarivanje te da je moguće uz odgpvarajuće parametre zavarivanja postići zadovoljavajuću kvalitetu spoja.
4. Analizom mikrostrukture definirane se mikrostrukturne transformacije čelika API 5L X70 koje nastaju uslijed brzog hlađenja pri mokrom podvodnom zavarivanju što se može iskoristiti pri odabiru parametara zavarivanja, simulacijama toplinske obrade, ali i pri razvoju čelika za cjevovode.
5. Ustanovljena je ovisnost količine difundiranog vodika o postupku i parametrima zavarivanja što unaprijed omogućuje odabir postupka i parametara koji će dati minimalnu koncentraciju vodika u zavarenom spoju.

Prijedlog istraživanja koja bi osigurala nove spoznaje bi trebalo temeljiti na razvoju dodatnih materijala, i to posebno praškom punjenih žica, kojima bi se smanjila količina difundiranog vodika i mikrolegiranjem poboljšala mikrostruktura zavarenog spoja. Uz to, potrebno je detaljnije proučiti utjecaj višeprolaznog zavarivanja na postizanje najpovoljnije mikrostrukture s aspekta pojave hladnih pukotina. Spektar ispitivanja mehaničkih svojstava bi trebalo proširiti na razumijevanje utjecaja vodika na dinamičku čvrstoću zavarenih konstrukcija. Postojeće modele za procjenu osjetljivosti na pojavu hladnih pukotina potrebno je dopuniti s faktorima koji determiniraju utjecaj i uvjete eksploatacije ili drugih aktivnosti koje utječu na povećanje koncentracije vodika u zavarenom spoju.

6. LITERATURA

[1] K. Masubuchi, Underwater factors affecting welding metalurgy, Proceedings of Underwater welding of offshore platforms and pipelines, pp 81-98, New Orleans, USA, 1980.

[2] P. Szelagowski, Underwater wet welding part part I-wet SMA welding, IIW doc. SCUW, 1990.

[3] R.T.Brown, K. Masubuchi, Fundamental research on underwater welding, Welding Journal, June 1975.

[4] C.L. Tsai, Underwater welding, cutting and inspection, Welding Journal, pp 55-62, February 1995.

[5] S. Anik, L. Dorn, Schweisseignung mettalischer Werkstoffe, Dt. Verlag für Schweisstechnik, DVS-Verlag, ISBN 3-87155-141-4, Düsseldorf, 1995.

[6] M.D. Rowe, S. Liu, The effect of ferro-alloy additions and depth on the quality of underwater wet welds, Welding Journal, pp 156-166, August 2002.

[7] E.C. Pereira Pessoa, A.C. Bracarense, E.M. Zica, S. Liu, F. Perez-Guerrero, Porosity variation along multipass underwater wet welds and its influence on the mechanical properties, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 179, pp 239-243, 2006.

[8] N. Krnić, Istraživanje toplinskih učinaka pri mokrom podvodnom zavarivanju, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1999.

[9] S.Y. Maksimov, Evaluation of the influence of wet underwater welding conditions on the probability of pore formation in the weld metal, The Paton Welding Journal, pp 10-13, 2/2005.

[10] P.S. Maslennikov, V.L. Russo, Special features of the effect of hydrogen on the weldability of structural steels in underwater welding by the «wet» method, Welding International, Vol. 17(3), pp 221-225, 2003.

[11] R.C. de Medeiros, S. Liu, A predictive electrochemical model for weldmetal hydrogen pickup in underwater wet welds, Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Vol. 120, pp 243-248, 1998.

[12] S. Kralj, Z. Kožuh, I. Garašić, L. Dorn, Influence of the water environment on the parameters in underwater wet welding , Welding and Cutting, Vol. 55 , No. 2, pp 97-99, 2003.

[13] S. Liu, T.J. Reynolds, Innovative consumables for quality underwater wet welds, Proceedings of 2002 Underwater Intervention Conference, New Orleans, 2002.

[14] A. Sanchez-Osio, S. Liu, D.L. Olson, S. Ibarra, Underwater wet welding consumables for offshore applications, Proceedings of the 12th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, pp 119-128, 1993.

[15] P. Szelagowski, V. Osthus, H. Petershagen, R. Pohl, G. Lafaye, Improvement in wet welding technology by advanced testing procedures, Proceedings of 5th European Union Hydrocarbons Symposium, pp 662-682, Edinburgh , 1996.

[16] M.A. Cooper, Some aspects of underwater engineering-Ministry of Defence 1995-2003, IIW-Doc. XII-1874-05, 2005.

[17] M. Cooper, W. Lucas, Underwater wet welding and cutting using the FCA process, IIW-Doc. SC-UW-178-99, 1999.

[18] D. Chandiramani, Hydrogen reduced in wet underwater GMA welds, Welding Journal, pp 45-49, March 1994.

[19] H. Haferkamp, F.W. Bach, J.H. Hamkens, Underwater wet welding of structural steels for the off-shore sector using «self-shielded» flux-cored electrodes, Welding and Cutting, pp E71-E72, 5/1990.

[20] ....., Underwater pipeline repair at world`s largest LNG plant, Underwater contractor international, ISSN 1362-0487,Issue 3, Volume 11, pp 23, 2007.

[21] N.J. Woodward, D. Yapp, I.M. Richardson, D. Widgery, M.A.P. Armstrong, R.L.P. Verley, J.O. Berge, Subsea Pipeline Repair-Diverless GMA welding using fillet welded sleeve, IIW-Doc. XII-1868-05.

[22] N.J. Woodward, D. Yapp, I.M. Richardson, D. Widgery, M.A.P. Armstrong, R.L.P. Verley, J.O. Berge, Retrofit Tee Hot Tapping using Diverless Underwater GMA Welding, IIW-Doc. XII-1898-06.

[23] M. Parvu, Welding technology to repair by socket welding an underwater gas pipeline, Sudura, Vol. XVI-2, pp 5-13, 2006.

[24] S. Kralj, Z. Kožuh, I. Garašić, Electrodes for underwater wet welding , Proceedings of Welding and Joining 2000, Israel Society of Mechanical Engineering, Tel Aviv, pp 161-168, 2000.

[25] I. Marzoli, Underwater welding for offshore pipelines, IIW-Doc. XI-591-92, 1992.

[26] O.M. Akselsen, H. Fostervoll, A. Hårsvær, R. Aune, Weld metal mechanical properties in hyperbaric GTAW of X70 pipeline, International Journal of Offshore and Polar Engineering, Vol.16, No. 3, pp 233-240, 2006.

[27] B. Richards, Wet underwater welding- a real alternative, IIW Doc. XII-1870-05, 2005.

[28] T.C. West, W.E. Mitchell, R.I. Murray, Effects of water temperature on cracking of wet welded carbon steel, Welding Journal, pp 51-55, October 1996.

[29] C.E. Grubbs, T.J. Reynolds, Underwater welding: seeking high quality at greater depths, Welding Journal, pp 35-39, September 1998.

[30] J. Billingham, J.V. Sharp, J. Spurrier, P.J. Kilgallon, Review of the performance of high strength steels used offshore, ISBN 0 7176 2205 3, Research report 105, Cranfield, 2003.

[31] Ø. Grong, Metallurgical Modelling of Welding, The Institute of Materials, ISBN 1 86125 036 3, London, 1997.

[32] M. Pitrun, The effect of welding parameters on levels of diffusible hydrogen in weld metal deposited using gas shielded rutile flux cored wires, Doctoral Thesis, University of Wollongong, 2004

[33] S.H.V.D. Brink, G.W. Boftje, Cold cracking susceptibility of welds obtained by wet underwater welding, Proceedings of the IIW International Conference «Underwater welding», pp 271-276, Trondheim, 1983.

[34] B. Mishra, D.L. Olson, F. Sanchez, An assessment of magnetization effect on hydrogen cracking for thick walled pipelines, Report Nr. CSM/MT/CWJCR 2005/009 Centre for welding joining and coating research, School of Mines, Colorado, 2005.

[35] K. Abernethy, C. M. Fowler, R. Jacob, V.S. Davey, Hydrogen cracking of legs and spudcans on jack-up drilling rigs, HSE Books, ISBN 0 7176 06147, 1993.

[36] V.I. Shvachko, Cold cracking of structural steel weldments as reversible hydrogen embrittlement effect, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 25, pp 473-480, 2000.

[37] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, Hydrogen emrittlement of high strength pipeline steels, Corrosion science, Vol. 48, 2006.

[38] E.G. Signes, P. Powe, Hydrogen-assisted cracking in high-strength pipeline steels, Welding Journal, Vol. 67, pp 163-170, August 1988.
[39] L. Coudreuse, C. Renaudin, P. Bocquet, L. Cadiou, Evaluation of hydrogen assisted cracking ressistance of high strength jack-up steels, Marine Structures, Vol. 10, pp 85-106, 1997.
[40] J. Cwiek, Hydrogen assisted cracking of high-strength weldable steels in sea-water, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 164-165, pp 1007-1013, 2005.
[41] A. Zielinski, P. Domzalicki, Hydrogen degradation of high strength low-alloyed steels, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 133, pp 230-235, 2003.
[42] T. Boellinghaus, E. Viyanit, P. Zimmer, Cold cracking tests revision, IIW Doc. No II-A-111-03-Rev6, 2003.
[43] M. Dunđer, Utjecaj brzine hlađenja na tvrdoću i žilavost mikrolegiranih čelika, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
[44] Guideline DVS 1006, Cold Cracking Procedure Test Survey, IIW Doc. II-1522-04, 2004.
[45] D. Seferijan, Metalurgija zavarivanja, Izdavačko preduzeće Građevinska knjiga, Beograd, 1969.
[46] M. Beckert, A. Neumann, Grundlagen der Schweiβtechnik, Schweiβbarkeit der Metalle, VEB Verlag Technik, Berlin, 1980.
[47] D. Boehme, C. Eisenbeis, Investigations of the usefulness of the implant test method for detecting the cold cracking tendency of underwater wet welded joints, Schweissen und Schneiden, Vol. 40, pp 69-71, 1988.
[48] S.Y. Maksimov, X. Ilyahovaya, Structure and properties of the austenite weld metal in wet underwater welding of low-alloyed higher strength steel, IIW-Doc. ICRA-2005-IND-97, 2005.
[49] H. Yara, Y. Makishi, K. Heshiki, H. Nakagawa, F. Matsuda, Implant weldability test in wet underwater welding, Transactions of JWRI, Vol. 13, n 2, pp 77-82, 1984.
[50] H. Yara, Y. Makishi, Y. Kikuta, H. Matsuda, Study on wet underwater welding (report 3). Implant weldability testing for high strength steel, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol. 3, n 2, pp 392-397, 1985.
[51] C.Y. Tan, X.H. Zhang, P.Y. Chen, W. Jiao, Mathematical modelling and prediction of welding hydrogen induced cracking, IIW Doc. IX-2122-04, 2006.
[52] J. Ronda, O. Mahrenholtz, R. Hamman, Thermomechanical simulation of underwater welding process, Archive of Applied Mechanics, Vol. 62, pp 15-27, 1992.
[53] L. Lindhorst, O. Mahrenholtz, On the influence of the wet underwater welding on CTOD-δ_5, International Journal of Fracture 97, pp 263-277, 1999.
[54] ISO 3690-2005: Welding and allied processes-Procedures of determining the hydrogen content in arc weld metal
[55] ANSI/AWS A4.3-93: Standard methods for determination of diffusible hydrogen content of martensitic, bainitic and ferritic steel weld metal produced by arc welding
[56] DIN 8572-1: Determination of diffusible hydrogen in the weld metal-manual arc welding
[57] HRN EN ISO 14372:2002 Određivanje otpornosti na vlagu elektroda za ručno elektrolučno zavarivanje mjerenjem difundiranog vodika
[58] T. Zhang, W.Y. Chu, K.W. Gao, L.J. Qiao, Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement, Materials Science and Engineering, No. 347, pp 291-299, 2003.
[59] S.M. Beloglazov, Peculiarity of hydrogen distribution in steel by cathodic charging, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 356-357, pp 340-243, 2003.

[60] H. Hoffmeister, C. Jonas, J. Neuβ, I. Rommerkirschen, S. Lemken, Effect of cathodic current densities and strain rates on SSRT fracture behaviour of Lean Duplex Stainless Steels and a 13%Cr super-martensitic Stainless Steel in synthetic formation water, Proceedings of Stainless Steel Konferenz and Expo, P5036, Maastricht, 2005.

[61] S.A. Shipilov, I. Le May, Structural integrity of ageing buried pipelines having cathodic protection, Engineering Failure Analysis, Vol. 13, pp 1159-1176, 2006.

[62] H.M. Shalaby, W.T. Riad, A.A. Alhazza, M.H. Behbehani, Failure analysis of fuel supply pipeline, Engineering Failure Analysis, Vol. 13, pp 789-796, 2006.

[63] N. Enzinger, H. Cerjak, T. Boellinghaus, T. Dorsch, K. Saarinen, E. Roos, Properties of high strength steel S890 in dry aqueous environments, Proceedings of Super high strength steels, Paper No. 134, Rome, 2005.

[64] R.P. Hu, P. Manolatos, M. Jerome, M. Meyer, J. Galland, Hydrogen absorption by cathodically protected underground steel piping in thiosulfate containing media, Corrosion Science Vol. 40, pp 619-629, 1998.

[65] S.P. Trassati, E. Sivieri, F. Mazza, Susceptibility of a X80 steel to hydrogen embrittlement, Materials and Corrosion, No. 2, Vol. 56, pp 111-117, 2005.

[66] F. Zucchi, V. Grassi, C. Monticelli, G. Trabanelli, Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions, Corrosion Science, Vol. 48, pp 522-530, 2006.

[67] C.R.F. Azevedo, Failure analysis of a crude oil pipeline, Engineering Failure Analysis, No.14, pp 978-994, 2007.

[68] E. Lunarska, J. Birn, P. Domzalicki, Hydrogen uptake by structural steels at cathodic protection in sea water inoculated with sulphate reducing bacteria, Materials and Corrosion, Vol. 58, No.1, pp 13-19, 2007.

[69] S. Dey, A.K. Mandhyan, S.K. Sondhi, I. Chattoraj, Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media, Corrosion Science, No.48, pp 2676-2688, 2006.

[70] N. Hagiwara, M. Meyer, Evaluating hydrogen stress cracking of line pipe steels under cathodic protection using crack tip opening displacement tests, JSME International Journal, Series A, Vol. 44, No. 2, pp 309-317, 2001.

[71] H. Ouchi, J. Kobayashi, I. Soya, K. Okamoto, Fatigue crack growth in a high tensile steel in seawater and several other environments, ISJ International, Vol. 34, No. 5, pp 451-459, 1994.

[72] C. Lindley, W.J. Rudd, Influence of the level of cathodic protection on the corrosion fatigue properties of high-strength welded joints, Marine Structures, Vol. 14, pp 397-416, 2001.

[73] B. Huneau, J. Mendez, Fatigue behaviour of a high strength steel in vacuum, in air and in 3.5% NaCl solution under cathodic protection, Material Science and Engineering, A345, pp 14-22, 2003.

[74] G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, J.E. Ramirez, G. Koch, Performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments, Corrosion, Volume 59, No.7, pp 640-653, 2003.

[75] G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, J.E. Ramirez, G. Koch,, Effect of welding parameters and H_2S partial pressure on the susceptibility of welded HSLA steels to sulfide stress cracking, Welding Journal, pp 136s-144s, June, 2003.

[76] D. Fairhurst, Offshore Cathodic Protection. What we have learnt?, The Journal of Corrosion Science and Engineering, Vol. 4, 2003.

[77] P. Kentish, Stress corrosion cracking of gas pipelines-Effect of surface roughness, orientations and flattening, Corrosion Science, Vol. 49, pp 2521-2533, 2007.

[78] S.S. Leeds, R.A. Cottis, The effect of surface films on cathodic protection, The Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 9, Paper 3, 2004.

[79] A. Hazarabedian, G. Anteri, P. Bruzzoni, R.J. Cordoba, M.I. Luppo, J. Ovejero-Garcia, Hydrogen effects on a microalloyed X70 linepipe steel, Proceedings of the International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions, pp 939-948, Buenos Aires, 2003.

[80] W.H. Hartt, D. Lysogorski, H. Qian, K. Bethune, P. Pierson, Retrofit cathodic protection of marine pipelines associated with petroleum production, Center for Marine Materials, Florida Atlantic University, Sea Tech Campus, 2001.

[81] A. Sjaastad, H. Osvoll, O.J. Hauge, R.E. Lye, G. Bärs, CP design of a super 13%Cr flowline, Corrosion 2004, Paper No. 04092, 2004.

[82] J. Cwiek, K. Nikiforov, Hydrogen degradation of high-strength weldable steels in seawater, Materials Science, Vol. 40, No.6, 2004.

[83] Recommended Practice DNV-RP-B401, Cathodic Protection Design, Det Norske Veritas, 2005.

[84] P. Zimmer, T. Boellinghaus, T. Kannengiesser, Effects of hydrogen on weld microstructure mechanical properties of the high strength steels S690Q and S1100QL, IIW Doc. II-1525-04, 2004.

[85] P.E. Kvaale, New material chalenges for subsea applications, Statoil company, www.sintef.no, 2007.

[86] A. Zagorski, H. Matysiak, O. Tsyrulnyk, O. Zvirko, H. Nykyforchyn, K. Kurzydlowski, Corrosion and stress-corrosion cracking of exploited storage tank steel, Materials Science, Vol. 40, No. 3, pp 421-427, 2004.

[87] J. Malina, I. Samardžić, V. Gliha, Susceptibility to hydrogen induced cracking of weld beads on high strength structural steel, Materials Science, Vol. 41, No. 2, pp 253-258, 2005.

[88] M. Rogante, P. Battistella, F. Cesari, Hydrogen interaction and stress corrosion in hydrocarbon storage vessel, and pipeline weldings, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp 597-601, 2006.

[89] B. Fan, E.H. Han, J. Wang, Z. Zhu, W. Ke, Hydrgen in stress corrosion cracking of X70 pipeline steels in near neutral pH solutions, Journal of Material Science, Vol. 41, pp 1797-1803, 2006.

[90] H.G. Hillenbrand, M. Gräf, C. Kalva, Development and production of high-strength pipeline steels, Proceedings of the International Symposium Niobium, Orlando, USA, 2001.

[91] Y. Bai, Pipelines and risers-Elsevier Ocean Engineering Book Series Vol. 3, ISBN 0 08 0437125 , Elsevier Science Ltd, Oxford, United Kingdom, 2001.

[92] K. Khulka, S. Aleksandrov, Promising tube steels for gas pipelines, Metallurgist, Vol. 50, Nos. 3-4, pp 52-55, 2006.

[93] P. Korczak, Modeling of steel microstructure evolution during thermo-mechanical rolling of plate for conveying pipes, Journal of Materials Processing Technology 153-154, pp 432-435, 2004.

[94] J. Haicheng, W. Yong, H. Bin, C. Yuhua, Influence of cooling conditions on X70 pipeline steel in-service welding HAZ, China Welding-english edition, Vol. 15, n 2, pp 68-72, 2006.

[95] S.Y. Shin, B. Hwang, S. Kim, S. Lee, Fracture toughness analysis in transition temperature region of API X70 pipeline steels, Materials Science and Engineering, Vol. 429, pp 196-204, 2006.

[96] J. Wang, A. Atrens, Microstructure and grain boundary analysis of X70 pipeline steel, Journal of Material Science, Vol. 38, pp 323-330, 2003.

[97] A.O. Nosochenko, Yu.I. Matrosov, I.V. Ganoshenko, A.V. Nazarov, V.V. Volodarskii, Properties of pearlite-free pipe steel of pipe 0.03C-1.5Mn-0.09Nb in strength class X65-X70, Metallurgist, Vol. 47, Nos. 11-12, pp 491-498, 2003.

[98] S. Felber, Prediction of the mechanical properties and fracture mechanical values of welded joints out of the pipeline steels X70 and X80 and the duplex steel 1.4462 for flow lines, IIW Doc. XI-846-06, 2006.

[99] M. Gräf, J. Schröder, V. Schwinn, K. Hulka, Production of large diameter pipes grade X70 with high toughness using acicular ferite microstructures, Proceedings of International Conference on Application and Evaluation of High Grade Linepipes in Hostile Environment, Yokohama, 2002.

[100] M.C. Zhao, K. Yang, Y. Shan, The effects of thermomechanical control process on microstructure and mechanical properties of a commerrcial pipeline steel, Materials Science and Engineering, A335, pp 14-20, 2002.

[101] S. Felber, Prediction of the mechanical properties and fracture mechanical values of welded joints out of pipeline steels X70 and X80, IIW Doc. XI-838-05, 2005.

[102] S. Felber, Fracture mechanical values of modern pipeline steels, IIW Doc. XI-816-04, 2004.

[103] K. Suenaga, T. Sugino, State of the art welding consumables for offshore structures, IIW Doc. XII-1818-04, 2004.

[104] D. Nolan, B. Šuštaršič, W. Bruce, P. Grace, Small-scale fracture testing of heat affected zones of in-service welds of pipeline steels, Australasian Welding, Vol. 52., pp 41-48, 2007.

[105] Y.Y. Gretskii, S.Y. Maksimov, About assessment of low-alloyed steel weldability with considering of wet underwater welding conditions, Proceedings of the 2nd International Pipeline Technology Conference, Vol. II, pp 67-71, Ostende, 1995.
Rezultati vodik i tvrdoće

[106] V.R. dos Santos, J.C.F Forge, J.F. dos Santos, Deep Water Pipeline Repair: Weld Metal Metallurgical and Mechanical Properties in the Depth Range 500msw-1100msw, Proceedings of the 2nd International Pipeline Technology Conference, Vol. II, pp 47-59, Ostende, 1995.
Rezultati ugljik!

[107] V.Y. Kononenko, I.M. Savich, Wet mechanized welding using self-shielded flux-cored wires in underwater pipes repair, Proceedings of the 2nd International Pipeline Technology Conference, Vol. II, pp 73-, Ostende, 1995.

[108] C. Batt, M.J. Robinson, Optimum cathodic protection potentials for high strength steels in seawater, The Journal of Corrosion Science and Engineering, Vol. 4, 2003.

[109] I.K. Pokhodnya, Hydrogen behaviour in welded joints, Proceedings of the Seminar, pp 145-181, Melbourne, 1999.

[110] T. Fukioka, S. Fukui, Analysis of cooling process of underwater welding-comparison with welding in air, Bulletin of M.E.S.J., Vol. 22, No. 2, 1994.

[111] D. McKeown, Hydrogen and its control in weld metal, Metal Construction, pp 655-661, October, 1985.

[112] P. Szelagowski, Wet welding as a «serious» repair procedure?, Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Vol. 120, pp 191-196, 1998.

[113] C.E. Grubbs, O.W. Seth, Underwater wet welding with manual arc electrodes, Underwater welding for offshore installations, The Welding Institute, pp17-34, Abington, 1977.

[114] W. Wang, S. Liu, Alloying and microstructural management in developing SMAW electrodes for HSLA-100 Steel, Welding Journal, pp 132s-145s, July, 2002.
[115] P. Hart, I.M. Richardson, J.H. Nixon, The effects of pressure on electrical performance and weld bead geometry in high pressure GMA welding, IIW Doc. SCUW 187-00, 2000.
[116] I. M. Richardson, A flexible waveform representation for GMAW, IIW Doc. No. XII-1869-05, SCUW 212-05, 2005.
[117] S. Kralj, Z. Kožuh, I. Garašić, State-of-the-art and trends of development in underwater wet welding and inspection, Proceedings of Welding and Joinining 2005, The Association of Engineers and Architects of Israel, Tel Aviv, 2005.
[118] S. Kralj, Z. Kožuh, I. Garašić,Utjecaj vodonepropusnog premaza na karakteristike zavarenih spojeva načinjenih u morskoj vodi , Zbornik međunarodne konferencije Eurojoin 4, Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, pp 557-562, Cavtat, 2001.
[119] D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments-5th , John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-31649-0, 2001.
[120] D.C. Montgomery, Introduction to statistical quality control-4th edition, John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-31648-2, 2001.
[121] API 5L, Specification for line pipe, 42nd edition, 2000.
[122] AWS D3.6M: 1999, Specification for underwater welding
[123] HRN EN 10208-2, Čelične cijevi za cjevovode zapaljivih medija-Tehnički uvjeti isporuke-1 i 2 dio, 2001.
[124] DNV Guidelines for potential measurements on steel structures, 1984.
[125] EN ISO 15618-1 Approval testing of welders for underwater welding-part 1:Divers for hperbaric wet welding
[126] EN ISO 15618-1 Qualification testing of welders for underwater welding –part 1: Diver-welders for hyperbaric wet welding
[127] D.J. Hackman, D.W. Caudy, Underwater tools, Seaver Science Library, ISBN 0-934570-08-5, Batelle Press, Columbus , Ohio, 1981.
[128] M.R. Johnsen, Keeping shipshape through underwater welding, Welding Journal, pp 54-57, November, 2001.
[129] P.H.M Hart, The potential weldability problems in underwater welding offshore, Underwater welding for offshore installations, The Welding Institute, pp 9-14, Abington, 1977.
[130] V.Ya. Kononenko, Effect of water salinity and mechanized underwater welding parameters on hydrogen and oxygen content of weld metal, Fuzzy Sets and Systems, Vol. 43, No. 1, pp 113, 1991.
[131] S.J. Ibarra, T.J. Reynolds, G.A. Haymaker, Amoco Trinidad selects wet welding repair option, Proceeding of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Vol. 3, pp 109-112, Florence, 1996.
[132] D.M. Seeger, Wasserstoffaufnahme und diffusion in Schweißnahtgefügen hochfester Stähle, BAM Dissertationsreihe, Band 5, ISBN 3-86509-271-3, 2005.
[133] Katalog tvrtke Lastek, 2007.
[134] Katalog tvrtke Lincoln, 2007.

Kratki životopis

Ivica Garašić rođen je 4. svibnja 1973. godine u Zagrebu. Osnovnu školu je završio u Svetom Martinu pod Okićem, a srednješkolsko obrazovanje u CUO «Ruđer Bošković» u Zagrebu. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje diplomirao je 1999. godine na Katedri za zavarene konstrukcije gdje je i primio Rektorovu nagradu za studentski rad na području razvoja elektroda za podvodno zavarivanje. Od 2000. godine radi u svojstvu asistenta na Katedri za zavarene konstrukcije Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Poslijediplomski doktorski studij , smjer Strojarske tehnologije je upisao u školskoj godini 2000/01. Aktivno sudjeluje u provođenju nastavnih i znanstvenih aktivnosti, a kao član Hrvatskog društva za tehniku zavarivanja aktivan je kroz organizacijske odbore savjetovanja i održavanje nastave za osposobljavanje zavarivačkih kadrova prema EWF/IIW smjernicama. Dobitnik je Nagrade Vera Johanides za mladog znanstvenika 2004. koju dodjeljuje Akademija tehničkih znanosti Hrvatske za znanstveni i stručni doprinos na području zavarivanja i podvodnih nerazornih ispitivanja. 2007. završio je specijalizaciju za IWE/EWE inženjera za zavarivanje prema programu IIW-a. U IIW-u sudjeluje u radu komisije II-elektrolučno zavarivanje i dodatni materijali i komisije XI-tlačne posude i cjevovodi.

U okviru projekta 0120018 Razvoj podvodnog zavarivanja i ispitivanja te međunarodnih projekata Eureka -Welders Passport, European Welder i European Welding Consultant objavio je 30 radova. Sudjeluje i u radu projekta Hamster u okviru programa Leonardo. Koautor je nekoliko studija i ekspertiza koje obrađuju probleme zavarivanja kuglastih spremnika, određivanja zavarljivosti čelika za cjevovode, tehnologije podvodnog zavarivanja pri održavanju platformi, procjenu stanja plinovoda u eksploataciji, podvodno ispitivanje off-shore konstrukcija i izradu upravljačkih krivulja izvora struje za zavarivanje.

Govori engleski, a služi se njemačkim jezikom.

Short biography

Ivica Garašić was born on 4th of May, 1973 in Zagreb. He finished elementary school in Sveti Martin pod Okićem and completed his secondary education in CUO «Ruđer Bošković» in Zagreb. He graduated at Faculty of Mechanical Engineering on Chair of welded structures 1999. During studies he received Rectors award for student work on area of underwater welding filler materials development. Since year 2000. he is employed as sientific assistant on Chair of welded structures, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. In 2000. he enrolled postgraduate studies at divison of Manufacturing engineering. In 2004. he received Vera Johanides award form Croatian Academy of Technical Science for his research work. He is active participant in scientific projects and also included in education of students while as member of Croatian Welding Society he is active through organization boards of international conferences and he also participate in IIW education courses for welding personnel. In 2007. he finished specialization according IIW/EWF programmes and received IWE/EWE degree. In IIW he is included in work of two commisions Com II-arc welding and filler materials and Com XI-pressure vessels and pipelines.

Through participation in research project 0120018 Development of underwater welding and inspection he published 30 papers in conferences and journals.Beside that, he is involved in Euraka projects-Welders Passport, European Welder and European Welding Consultatnt. In Leonardo programme he is included in Hamster project. He is coautor of several projects and expertises which deal with issues of spherical tanks welding, weldability testing for pipeline steels, underwater welding repair of off-shore platforms, assessment of gaslines in exploitation, underwater inspection of off-shore platforms and design of synergic curves for welding power sources.

He is fluent in English while speaks basic German.