



POLITECHNIKA RZESZOWSKA

im. Ignacego Łukasiewicza

WYDZIAŁ BUDOWY MASZYN I LOTNICTWA

KATEDRA ODLEWNICTWA I SPAWALNICTWA

Rozprawa doktorska

**MODELOWANIE MIKROSTRUKTURY ZŁĄCZY
SPAWANYCH ZE STALI AISI 304L i AISI 316L
W ASPEKCIE POPRAWY ODPORNOCI
KOROZYJNEJ ZBIORNIKÓW PROCESOWYCH**

mgr inż. Andrzej Dec

Promotor pracy

prof. dr hab. inż. Antoni Władysław Orłowicz

Rzeszów 2025

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi prof. dr. hab. inż. Antoniemu W. Orłowiczowi za wskazanie możliwości badawczych dotyczących modelowania mikrostruktury złączy spawanych wymienników ciepła, za możliwość realizacji wspólnych badań naukowych i wnioskowanie.

Pod życzliwą Pana opieką mogłem doskonalić swój warsztat naukowy, co będzie przydatne w dalszej mojej pracy.

Dziękuję Panu Prezesowi Emenuale Bosio za życzliwą pomoc i wsparcie przy opracowaniu koncepcji i w pracach nad innowacyjnym rozwiązaniem procesu wytwarzania zbiorników procesowych dla firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o.

Dziękuję Panu mgr. inż. Dariuszowi Pająkowi za pomoc w pierwszych etapach badań metalograficznych. Dziękuję bardzo Pani dr inż. Paulinie Sobolewskiej, Pani mgr Magdalenie Lenik oraz Panu dr. inż. Grzegorzowi Wnukowi za pomoc techniczną przy opracowaniu doktoratu do druku.

Spis treści:

1. WPROWADZENIE	4
2. PROBLEMATYKA WYTWARZANIA I EKSPLOATACJI ZBIORNIKÓW PROCESOWYCH.....	10
2.1. Wymagania stawiane materiałom na zbiorniki procesowe dla przemysłu spożywczego	10
2.2. Materiały na budowę zbiorników i urządzeń w przemyśle spożywczym.....	12
2.3. Mechanizmy korozji urządzeń do produkcji żywności.....	14
2.4. Zasady utrzymania i czyszczenia instalacji.....	23
2.5. Metody zapobiegania i ochrony przed korozją zbiorników w przemyśle spożywczym	25
3. STRUKTURA ZŁĄCZY SPAWANYCH AUSTENITYCZNYCH STALI NIERDZEWNYCH.....	28
4. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA – TEZY PRACY.....	37
5. BADANIA WŁASNE.....	41
5.1. Cel i program badań	41
5.2. Materiał do badań.....	42
5.3. Metodyka badań	45
6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA	49
6.1. Prace przedprojektowe	49
6.2. Założenia i wykonanie zautomatyzowanego stanowiska spawalniczego do wytwarzania zbiorników procesowych.....	55
6.3. Struktura geometryczna powierzchni lica spoin	61
6.4. Modelowanie, drogą obróbki pospawalniczej, mikrostruktury spoin wykonanych na zrobotyzowanym stanowisku wytwarzania zbiorników procesowych	62
6.5. Badania podatności materiału spoin do tworzenia ogniw korozyjnych inicjujących korozję wżerową w testowym środowisku korozyjnym.....	65
6.6. Badania właściwości mechanicznych złączy spawanych w stanie po spawaniu i po obróbce pospawalniczej	67
7. STWIERDZENIA I WNIOSKI.....	69
STRESZCZENIE.....	70
SUMMARY	72
LITERATURA.....	74

1. WPROWADZENIE

W przemyśle spożywczym do przetwarzania owoców i warzyw stosowane są linie technologiczne wyposażone w zbiorniki procesowe z austenitycznych stali nierdzewnych (z ang. Austenitic Stainless Steels – ASSs), zwykle AISI 304L i AISI 316L. Stale te spełniają wysokie wymagania dotyczące odporności na korozję, trwałości oraz neutralności wobec przetwarzanych produktów spożywczych. Właściwości te są szczególnie istotne w kontekście procesów obróbki termicznej tych produktów. Stal nierdzewna AISI 316L, dzięki zawartości molibdenu, wykazuje wysoką odporność na korozję wżerową i szczelinową, co zdecydowało o jej zastosowaniu na urządzenia do wytwarzania środków spożywczych o wysokiej zawartości soli i kwasów, takich jak przeciery owocowe czy koncentraty. Z kolei stal AISI 304L, choć mniej odporna na agresywne środowiska, doskonale sprawdza się w przetwarzaniu produktów mniej agresywnych (np. mleka) zapewniając korzystniejszy stosunek kosztów do trwałości [1]. Obie te stale odznaczają się neutralnością w kontakcie z żywnością, co zapobiega zmianom smaku, zapachu lub składu chemicznego produktów [2].

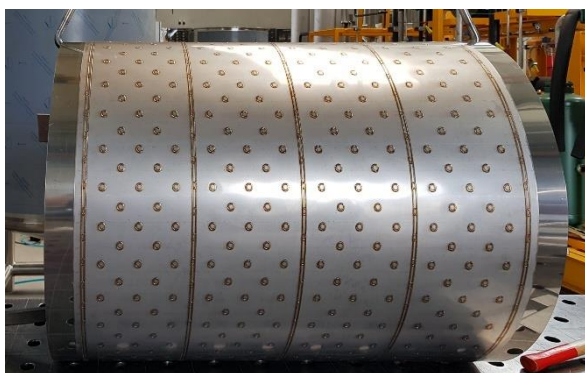
Odporność na korozję, jaka cechuje stal nierdzewną, wynika przede wszystkim z obecności pasywnej warstwy tlenkowej na jej powierzchni, która chroni materiał przed działaniem agresywnych substancji, takich jak środki czyszczące stosowane w systemach CIP (Cleaning-In-Place). Warstwa ta, choć skuteczna, może ulec uszkodzeniu w wyniku nieodpowiedniej konserwacji lub eksploatacji urządzeń, co wymaga stosowania dodatkowych metod ochrony, takich jak procesy pasywacji czy trawienia [3]. Trwałość stali nierdzewnej przekłada się na dłuższą żywotność urządzeń procesowych, co w połączeniu z jej właściwościami antykorozyjnymi pozwala na zminimalizowanie kosztów eksploatacyjnych poprzez ograniczenie konieczności częstych wymian czy napraw komponentów. Jest to szczególnie istotne w przemyśle spożywczym, gdzie minimalizacja przestojów produkcyjnych ma kluczowe znaczenie dla zachowania ciągłości procesów i obniżenia kosztów operacyjnych [1].

Dla uzyskania produktów takich jak przeciery owocowe, dżemy, nadzienia cukiernicze, ketchupy, soki owocowe, syropy czy czekolady wymagane jest magazynowanie i mieszanie składników wsadu oraz zastosowanie zabiegów

termicznych takich jak podgrzewanie, chłodzenie czy też utrzymanie wymaganego poziomu temperatury w procesach pasteryzacji, fermentacji, upłynniania zacierów, gotowania ich czy też procesów syntezy chemicznej.

Dotychczas powszechnie stosowane zbiorniki procesowe zawierają wymienniki ciepła w ścianach, które są zbudowane z dwóch płaszczy z blachy ze stali nierdzewnej, połączonych ze sobą spoinami punktowymi (rys.1). W przestrzeni pomiędzy płaszczyzami odbywa się wymuszony przepływ medium grzewczo-chłodzącego o kontrolowanej temperaturze na wlocie i na wylocie wymiennika ciepła.

Z uwagi na koszty eksploatacji jako medium grzewczo-chłodzące stosowana jest zdemineralizowana woda. Zastosowanie niedokładnie zdemineralizowanej wody skutkuje wytrąceniem się na powierzchni wewnętrznej wymiennika ciepła kamienia kotłowego. Skutkuje to w pierwszych fazach jego powstawania stworzeniem warunków do przebiegu procesów korozyjnych. Szczególnie niekorzystne jest stosowanie wody zawierającej chlor, który inicjuje uszkodzenia pasywnej warstwy tlenków chroniącej powierzchnię stali nierdzewnej przed korozją.



Rys. 1. Widok zbiornika procesowego z płaszczowym wymiennikiem ciepła oraz wycinek płaszczowego wymiennika ciepła

Zwiększenie odległości pomiędzy płaszczem wewnętrznym i płaszczem zewnętrznym, celem ułatwienia przepływu medium grzewczo-chłodzącego, realizuje się poprzez wtłoczenie do wymiennika ciepła wody pod odpowiednim ciśnieniem aby wywołać trwałe odkształcenie plastyczne zewnętrznej ścianki wymiennika ciepła. Zastosowanie podczas eksploatacji zbiornika ciśnienia medium grzewczo-chłodzącego powyżej 6 barów (w szczególności niedostatecznie wypełnionego wsadem) skutkować

może nadmierną, niedopuszczalną deformacją ścian zbiornika lub zerwaniem spoin punktowych i jego rozszczelnieniem.

Nawet przy prawidłowo wykonanym zabiegu kształtowania rozstępu pomiędzy płaszczem wewnętrznym i płaszczem zewnętrznym w obszarach wokół spoin punktowych, efekt zwiększenia szczeliny jest znikomy. W powstałych w ten sposób mikroszczelinach brak jest przepływu medium i przy obecności chloru lub fluoru rozwija się korozja szczelinowa ścian zbiornika. Obciążanie ścian wymiennika ciepła wprowadzanym pod ciśnieniem medium grzewczo-chłodzących skutkuje pojawieniem się w nich złożonego stanu naprężeń. Stwarza to warunki do rozwoju korozji naprężeniowej stali nierdzewnej.

Te niedoskonałości przedstawionego powyżej rozwiązania konstrukcyjnego wymiennika ciepła wpływają na zbyt krótki czas eksploatacji zbiorników procesowych do pierwszego remontu, w stosunku do potrzeb użytkowników.

Firma FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. ocenia, że czas wykonania całego zbiornika procesowego o pojemności 2500 l z płaszczowym wymiennikiem ciepła wynosi 460 godzin.

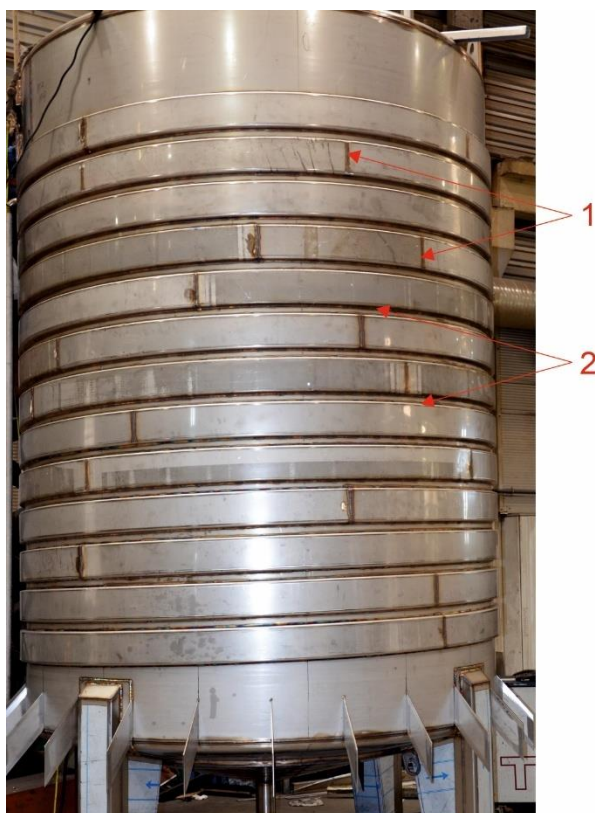
W ostatnim okresie czasu firma podjęła decyzję o potrzebie udoskonalenia konstrukcji i procesu technologicznego wytwarzania zbiorników procesowych, bazującej na innej koncepcji budowy, w której wymiennik ciepła wykonany jest w kształcie węzownicy połączonej spoinami ze ścianką zewnętrzną zbiornika.

Zdecydowano, że złącza spawane będą wykonywane metodą TIG, za którą przemawia względnie niski koszt urządzeń, szerokie możliwości regulacji przebiegów prądowych oraz niska masa źródeł prądu i osprzętu spawalniczego, a zatem wysoka ich mobilność. W metodzie tej ochronę jeziorka ciekłego metalu prowadzi się zwykle mieszankami gazów na bazie argonu z uwagi na ich akceptowalną cenę. Jako gaz do osłony grani spoiny wykorzystuje się argon, azot lub mieszanki argonu z wodorem oraz azotu z wodorem.

Złącza spawane z austenitycznych stali nierdzewnych, będące przedmiotem niniejszej pracy są powszechnie stosowane w praktyce przemysłowej. Z uwagi na zawartość ferrytu δ , złącza te charakteryzują się mniejszą podatnością do pęknięć na

gorąco. Ferryt δ wpływa korzystnie na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz podwyższa niskotemperaturową odporność na pękanie.

W dotychczasowym wariantcie rozwiązania wymiennika ciepła, w postaci wężownicy, jest on przyspawany ręcznie do płaszcza zbiornika, co ilustruje rysunek 2. Po wykonaniu warstwy izolacyjnej poprzez naklejenie wełny mineralnej wykonuje się płaszcz ochronny. Zaletą takiego rozwiązania jest mała pojemność wodna wymiennika ciepła, wymuszony ukierunkowany przepływ medium grzewczo-chłodzącego, co jest korzystne z uwagi na zmniejszenie podatności stali nierdzewnej do rozwoju korozji oraz zmniejszenie skłonności do osadzania się kamienia kotłowego na ściankach wymiennika ciepła. Dotychczasowe warunki wykonawcze firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. pozwalają na wykonanie wymienników ciepła w postaci wężownicy w trzech etapach procesu wytwarzania.



Rys. 2. Widok wężownicy wykonanej na powierzchni zewnętrznej płaszcza wewnętrznego zbiornika; 1 – spoiny łączące odcinki ceownika, 2 – spoiny montażowe wężownicy

W pierwszym etapie z wycinków blach ze stali nierdzewnej profilowane są, odcinki ceownika, które następnie łączone są ze sobą doczołowo, techniką spawania

ręcznego (metodą TIG). W drugim uzyskaną wstęgę ceownika poddaje się profilowaniu, tak aby uzyskać kształt spirali o wymiarach umożliwiających nasunięcie jej na zewnętrzną powierzchnię cągi wewnętrznej zbiornika. Po wykonaniu spoin szcpeńnych dla ustabilizowania położenia ścianek bocznych ceownika względem powierzchni zewnętrznej płaszczu wewnętrznego zbiornika układa się spoiny montażowe techniką spawania ręcznego (rys. 3).



Rys. 3. Łączenie techniką spawania (metoda TIG) ceownika do powierzchni zewnętrznej płaszczu wewnętrznego zbiornika, 1 – spoiny montażowe

Przedstawione etapy procesu produkcyjnego wytwarzania wymiennika ciepła uwarunkowane były możliwościami sprzętowymi firmy. Przykładowo zastosowana prasa krawędziowa pozwala na kształtowanie ceowników z blach o maksymalnej długości równej 4000 mm, a wykrawarka laserowa pozwala na cięcie na maksymalną długość 3000 mm. Stąd wymagane było łączenie odcinków ceowników.

W zastosowanym rozwiązaniu montaż wstęgi ceownika rozpoczyna się od strony dennicy dolnej zbiornika, dbając o zachowanie określonego skoku pomiędzy zwojami. Ich stabilizację ustala się spoinami szcpeńnymi. Dla eliminacji procesu utleniania grani spoin, podczas spawania wprowadza się do kanału węzownicy gaz ochronny azot lub argon. Przepływ gazu, a więc jego zużycie w zależności od długości węzownicy wynosi od 5 do 15 litrów na minutę. Na wypływie gazu z węzownicy mierzona jest ilość tlenu szczątkowego. Jeżeli jego poziom nie przekracza 300 ppm to rozpoczyna się proces spawania.

Okazuje się, że na powierzchni wewnętrznej płaszczu zbiornika, pojawiają się lokalnie efekty oddziaływania cieplnego procesu ręcznego spawania montażowego. Są to zwykle utlenienia i nierówności powierzchni. Zgodnie z wymogami GMP (Good

Manufacturing Practice) powierzchnia wewnętrzna zbiornika z uwagi na kontakt z żywnością nie może być utleniona i posiadać nierówności. Wartość parametru charakteryzującego jej gładkość powinna być mniejsza niż $Ra < 0,8 \mu\text{m}$. W związku z tym powierzchnia wewnętrzna zbiornika musi być szlifowana i polerowana. Firma FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. ocenia, że pracochłonność wykonania, według przedstawionej technologii, tylko samej wężownicy o długości 64 m na zbiorniku o pojemności całkowitej 2500 litrów wynosi 360 roboczogodzin.

2. PROBLEMATYKA WYTWARZANIA I EKSPLOATACJI ZBIORNIKÓW PROCESOWYCH

2.1. Wymagania stawiane materiałom na zbiorniki procesowe dla przemysłu spożywczego

Technologie wytwarzania zbiorników procesowych ze stali ASSs bazują na zaawansowanych technikach produkcji oraz rygorystycznych standardach jakości. Powszechnie stosowane w produkcji zbiorników procesowych stale AISI 304L i AISI 316L charakteryzują się wysoką odpornością na korozję oraz neutralnością w kontakcie z przetwarzanymi mediami spożywczymi. Stal nierdzewna AISI 316L, dzięki zawartości molibdenu, cechuje się wyższą odpornością na korozję chlorkową, co czyni ją szczególnie odpowiednią dla aplikacji obejmujących przetwarzanie produktów o wysokiej zawartości soli, takich jak koncentraty owocowe [4]. Natomiast stal AISI 304L, bardziej ekonomiczna w zastosowaniach, doskonale sprawdza się w środowiskach mniej agresywnych, takich jak przetwarzanie mleka. Walcowanie na zimno stali nierdzewnych, pozwala na zachowanie doskonałej jakości powierzchni blach, minimalizując ryzyko adhezji biofilmów oraz korozji mikrobiologicznej, co jest ważne w przypadku aparatury dla przemysłu spożywczego [5]. Musi ona uwzględniać właściwości chemiczne oraz fizyczne przetwarzanego medium, takie jak pH, zawartość soli oraz wymagania temperaturowe, aby zapewnić wysoką trwałość i funkcjonalność zbiorników.

Ważną właściwością urządzeń pracujących w przemyśle spożywczym jest higieniczność oraz odporność na działanie substancji chemicznych [5]. Odpowiedni dobór stali nierdzewnej, uwzględniający czynniki takie jak zakres temperatury pracy czy wartość pH przetwarzanych produktów, ogranicza ryzyko degradacji chemicznej urządzeń. Zastosowanie stali AISI 316L w procesach pasteryzacji i sterylizacji przebiegających w wysokiej temperaturze, zmniejsza problem trwałości urządzenia związanej z korozją naprężeniową [6]. W przetwarzaniu produktów mleczarskich, neutralność stali AISI 304 względem składników mleka minimalizuje ryzyko zmiany

właściwości organoleptycznych produktu końcowego [1]. Optymalizacja procesów technologicznych poprzez odpowiedni dobór materiałów oraz stosowanie zaawansowanych technologii czyszczenia i konserwacji przyczynia się do zwiększenia efektywności wymiany ciepła oraz bezpieczeństwa wytwarzanych produktów [2].

Produkcja zbiorników procesowych ze stali nierdzewnej obejmuje formowanie elementów, takich jak płaszcz boczny, dno oraz węzownice, przy użyciu zaawansowanych technik gięcia i walcowania w celu precyzyjnego dostosowania geometrii komponentów. Pozwala to na minimalizację naprężeń wewnętrznych, które mogą osłabić konstrukcję zbiornika [4]. Poprawny dobór materiału z uwagi na grubość płaszcza czy przewodność cieplną ma istotny wpływ na bezpieczeństwo i wydajność termiczną zbiorników procesowych [5]. Proces spawania musi zapewniać szczelność oraz trwałość konstrukcji, minimalizując ryzyko uszkodzeń warstwy pasywnej. Procesy polerowania elektrolitycznego usuwają mikrouszkodzenia i poprawiają właściwości antykorozyjne, umożliwiając wydłużenie żywotności eksploatacyjnej zbiorników [5].

Jednym z kluczowych etapów wytwarzania zbiorników procesowych jest zastosowanie procesów trawienia oraz pasywacji. Trawienie umożliwia usunięcie zanieczyszczeń powierzchniowych oraz zgorzeliny powstałej w wyniku spawania, co poprawia ogólną odporność na korozję materiału [4]. Pasywacja z kolei pozwala na utworzenie warstwy ochronnej poprzez tworzenie stabilnej warstwy tlenkowej, która chroni stal nierdzewną przed działaniem czynników takich jak kwasy organiczne czy chlorki obecne w detergentach stosowanych w procesach mycia CIP [7]. Poprawne stosowanie tych procedur w trakcie produkcji zbiorników nie tylko zwiększa ich odporność na czynniki korozyjne, ale także zapewnia ich długotrwałą funkcjonalność w wymagających środowiskach przetwórczych [5].

Innowacyjnym rozwiązaniem w technologii wytwarzania zbiorników procesowych jest zastosowanie funkcjonalizowanych powierzchni, takich jak powłoki FOOSC (Food-Safe Oil-Based Slippery Coating), które skutecznie zmniejszają adhezję biofilmów i mikroorganizmów na powierzchniach stali nierdzewnej. Dzięki chemicznej modyfikacji powierzchni oraz zastosowaniu spożywczych olejów powłoki te redukują mikroskopijne nierówności, które sprzyjają osadzeniu się bakterii, co znacząco zwiększa higieniczność procesów przetwórczych [5]. Powłoki FOOSC poprawiają

również właściwości antykorozyjne powierzchni, poprzez wzrost trwałości warstwy pasywnej w warunkach kontaktu z agresywnymi mediami chemicznymi [5]. Dzięki wysokiej odporności na intensywne procedury czyszczenia, takie jak CIP, powłoki te obniżają koszty konserwacji i zwiększają efektywność operacyjną zbiorników procesowych [5].

Ostatnim etapem procesu produkcji zbiorników procesowych jest ich kontrola jakości. Inspekcje wizualne koncentrują się na wykrywaniu uszkodzeń, takich jak nieregularności powierzchni, nadmierna chropowatość czy pęknięcie spoin, które wpływają na trwałość i higienę urządzeń [7]. Testy szczelności, wykonywane zarówno metodami hydraulicznymi, jak i pneumatycznymi, potwierdzają zdolność zbiornika do pracy pod wymaganym ciśnieniem bez ryzyka przecieków [4]. Badania nieniszczące, takie jak metoda penetracyjna, pozwalają zidentyfikować mikrouszkodzenia, które nie są widoczne podczas standardowych testów, ale mają znaczenie dla długoterminowego bezpieczeństwa i niezawodności urządzeń [8].

Zastosowanie systemów CIP po każdorazowym wypróżnieniu w zbiornikach procesowych gwarantuje ich higieniczność, co jest istotnym czynnikiem w procesach wymagających wysokiego standardu czystości, takich jak produkcja mleka i jogurtów pitnych [9]. Gładka powierzchnia wewnętrzna zbiorników, uzyskana dzięki technikom polerowania, redukuje osadzanie się resztek produktów, co zwiększa efektywność wymiany ciepła oraz znacznie wspiera higienę procesu [10]. Zapewnienie higieniczności zbiorników procesowych pozwala na ograniczenie strat wartości organoleptycznych produktów, jak denaturacja białek czy utrata aromatów, co czyni pasteryzację w takich zbiornikach wysoce precyzyjną i skuteczną [11].

2.2. Materiały na budowę zbiorników i urządzeń w przemyśle spożywczym

Przemysł spożywczy stawia wysokie wymagania wobec materiałów stosowanych w produkcji zbiorników i urządzeń. Kluczowe cechy to: odporność na korozję, łatwość czyszczenia, zgodność z normami sanitarnymi oraz trwałość mechaniczna. Dobór odpowiednich materiałów ma bezpośredni wpływ na bezpieczeństwo żywności, efektywność procesów produkcyjnych oraz zgodność z przepisami prawnymi. Stale ASSs stanowią podstawowy materiał stosowany do

produkcji zbiorników, rurociągów oraz urządzeń technologicznych w przemyśle spożywczym. Jednym z podstawowych materiałów są stale nierdzewne. Ich popularność wynika z unikalnych właściwości, takich jak odporność na korozję, dobra spawalność, wysoka czystość powierzchni oraz zgodność z wymaganiami sanitarnymi i regulacjami prawnymi dotyczącymi bezpieczeństwa żywności. Dzięki gładkiej powierzchni ograniczającej przywieranie zanieczyszczeń i ułatwiającej mycie, stal nierdzewna pozwala na projektowanie instalacji zgodnych z zasadami higienicznego projektowania urządzeń przemysłowych (ang. hygienic design). Wybór odpowiednich materiałów do produkcji zbiorników procesowych jest równie ważnym aspektem w zapobieganiu korozji. W przemyśle spożywczym stosuje się przede wszystkim stale ASSs, które zawierają chrom i nikiel [12].

Stal AISI 304L (1.4307) – stosowana jest w instalacjach do kontaktu z produktami spożywczymi o niskim stężeniu chlorków i umiarkowanej agresywności chemicznej. Sprawdza się w przetwórstwie mleka, piwa, wody pitnej czy słodocy. Jej ograniczeniem jest stosunkowo niska odporność na korozję wżerową w środowiskach zawierających chlorki.

Stal AISI 316L (1.4404) – o podwyższonej odporności korozyjnej dzięki dodatkom molibdenu, znajduje zastosowanie w produkcji soków owocowych, koncentratów, napojów izotonicznych, a także w urządzeniach pracujących w środowiskach o podwyższonej agresywności chemicznej na przykład przy przetwórstwie ryb, serów czy w procesach fermentacji. Obniżona zawartość węgla (oznaczenie "L") ogranicza ryzyko korozji międzykrystalicznej. Dzięki zawartości molibdenu, stal ta cechuje się lepszą odpornością na korozję szczelinową i wżerową, co czyni ją szczególnie przydatną w przetwórstwie solanek czy koncentratów owocowych, które zawierają chlorki [13].

Stal AISI 316Ti (1.4571) – stabilizowana tytanem, co dodatkowo chroni przed korozją międzykrystaliczną, zwłaszcza po spawaniu, jest wykorzystywana tam, gdzie procesy technologiczne wiążą się z podwyższoną temperaturą.

Stale dwufazowe typu duplex UNS S32205, S31803 (1.4462) łączą w sobie cechy stali ferrytycznych i austenitycznych, co przekłada się na ich właściwości [14,15]. Dzięki podwyższonej zawartości chromu (ok. 22%), molibdenu (3%) i azotu (0,15%),

stale duplex sprawdzają się w środowiskach o wysokim stężeniu chlorków na przykład przy produkcji przetworów owocowych, koncentratów, solanek czy zalew solno - octowych. Wytrzymałość na rozciąganie stali duplex jest o około 30–50% wyższa niż standardowych stali austenitycznych, co pozwala na stosowanie cieńszych blach i zmniejszenie masy konstrukcji. Stale duplex są coraz częściej wykorzystywane w zbiornikach do przechowywania słonej wody, aparaturze do produkcji serów, urządzeniach do przetwórstwa ryb, a także w instalacjach CIP, gdzie występują agresywne środki myjące.

Pomimo wielu zalet, stosowanie stali nierdzewnych wiąże się także z pewnymi ograniczeniami, ponieważ w środowiskach o wysokim stężeniu soli lub w obecności kwasów organicznych (np. kwasu octowego, mlekowego), nawet stal 316L może ulec korozji [7]. Dlatego konieczna jest staranna ocena warunków pracy urządzenia.

Super-austenityczne stale, takie jak AISI 904L, oferują dodatkową odporność na agresywne media chemiczne, co wydłuża trwałość urządzeń w przemyśle spożywczym [16].

Równie istotne są aspekty ekonomiczne doboru materiałów. Stale o wysokiej odporności na korozję zmniejszają koszty konserwacji i wymiany urządzeń, co ma znaczenie w długoterminowym planowaniu inwestycji w infrastrukturę zakładową [16]. W innym przypadku należy dołożyć wszelkich starań i zapewnić właściwy proces przeróbki plastycznej, spawania i obróbki powierzchniowej i obróbki pospawalniczej aby uzyskać finalnie wysoką odporność korozyjną.

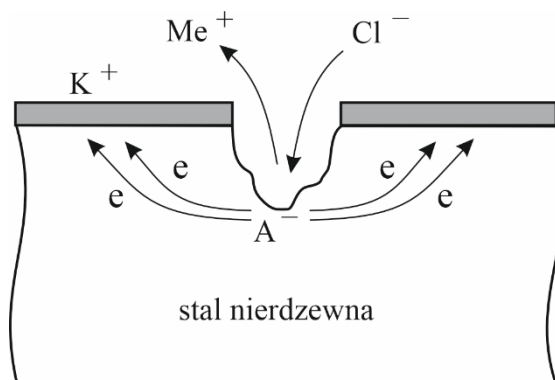
2.3. Mechanizmy korozji urządzeń do produkcji żywności

Korozja w zbiornikach ze stali nierdzewnej używanych w przemyśle spożywczym jest zjawiskiem, które znacząco wpływa na trwałość urządzeń oraz bezpieczeństwo i jakość przetwarzanych produktów spożywczych. Korozja ogólna, wżerowa, międzykrystaliczna, naprężeniowa oraz korozja mikrobiologiczna stanowią duże wyzwania w środowisku produkcji żywności, szczególnie w kontekście wymagającej chemicznie i temperaturowo obróbki termicznej.

Korozja ogólna polega na równomiernym ubytku grubości elementu. W przypadku stali odpornych na korozję przyjmuje się średni roczny ubytek grubości

nie większy niż 0,1 mm.

Korozja wżerowa jest groźniejsza od korozji ogólnej. Dotyczy lokalnych uszkodzeń warstwy pasywnej stali nierdzewnej, prowadzącej do powstawania małych, ale głębokich wżerów, szczególnie w środowiskach o wysokiej zawartości chlorków. Warstwa tlenków chromu, która zapewnia stalom nierdzewnym odporność na działanie agresywnych substancji, może zostać naruszona w obecności jonów chlorkowych, które penetrują strukturę metalu. Proces korozji wżerowej obejmuje etap inicjacji wżeru i jego rozwoju. Pierwszy etap w zależności od warunków trwa od kilku minut do kilkunastu miesięcy. Drugi etap przebiega z narastającą szybkością procesu, aż do przerwania ciągłości materiału. Uzyskanie odporności korozyjnej stali nierdzewnej polega na wytworzeniu warstewki pasywnej na jej powierzchni poprzez zabieg pasywacji. Proces ten może przebiegać w sposób naturalny z wykorzystaniem tlenu atmosferycznego i w sposób przyśpieszony z użyciem pasywatora jakim jest roztwór kwasu azotowego HNO_3 . Warstwa pasywacyjna ma grubość 0,03 – 0,08 μm [17]. Tworzą ją produkty korozji pierwiastków będących składnikami stali nierdzewnych, a w szczególności Cr_2O_3 . W miejscu przebicia warstewki pasywnej, na skutek oddziaływania chloru zawartego w roztworach wodnych. Odsłonięty obszar staje się anodą i jest elektroujemny, a spasywowana powierzchnia jest katodą i jest elektrododatnia. Różnica potencjałów powoduje powstanie prądu korozyjnego obszaru elektroujemnego (anody) do obszaru elektrododatniego (katody), co skutkuje roztwarzaniem materiału w obszarze anody (rys. 4).

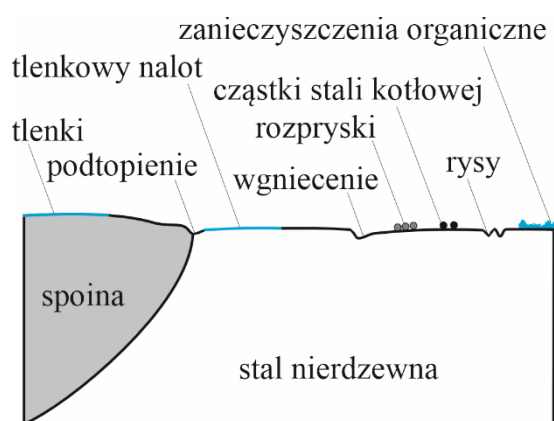


Rys. 4. Schemat niszczenia warstwy pasywnej i procesu roztwarzania stali nierdzewnej

W stali chromowo – niklowej, do której należą stale AISI 304L, AISI 316L najłatwiej pasywacji ulega chrom, a dużo słabiej nikiel. W związku z tym, im więcej

jest w stali chromu, tym łatwiej następuje pasywacja powierzchni blach. Zawartość chromu na poziomie 15 do 25% i niklu od 8 do 20% zapewnia odporność na korozję.

Tworzenie się ciągłej warstwy pasywacyjnej jest utrudnione w mikroobszarach występowania wtrąceń niemetalicznych, takich jak na przykład MnS, lokalnych odkształceń powierzchni materiału w wyniku uderzeń i zarysowań, w szczególności elementami ze stali węglowej, przy obecności mikrocząstek pyłów pochodzących z procesów obróbki mechanicznej (cięcia, szlifowania) stali węglowych i zanieczyszczonego powietrza w hali produkcyjnej. Tworzenie się zwartej warstwy pasywnej jest również utrudnione w obszarach zewnętrznych niezgodności spawalniczych, nalotów tlenkowych, czy też zanieczyszczeń organicznych (rys. 5).



Rys. 5. Przykłady niezgodności utrudniających skuteczne wykonanie procesu pasywacji powierzchni złącza spawanego stali nierdzewnej

W czasie transportu, a później na etapie przeróbki plastycznej (gięcia, walcowania) i cięcia elementów do spawania, a następnie ich przygotowania do szepiania i spawania, należy stosować takie narzędzia i przyrządy, które nie dadzą możliwości wprowadzenia do materiału odkształceń plastycznych. Procesy te należy prowadzić w środowisku, które uniemożliwi naniesienie na elementy ze stali nierdzewnej pyłów metali, a w szczególności cząstek stali węglowych. Cząstki te korodując niszczą warstwę pasywną inicjując proces korozji wżerowej. Z tego względu podczas obróbki tych gatunków stali należy zachować czystość, separację od miejsc gdzie wytwarza się konstrukcję ze stali niestopowej oraz narzędzia dedykowane do obróbki stali nierdzewnych.

Niezgodności spawalnicze utrudniają uzyskanie gładkiej powierzchni, która jest niezbędna dla poprawnego wykonania zabiegu pasywacji. Jeżeli jest to możliwe to koryguje się je poprzez szlifowanie i polerowanie. Procesy te należy wykonać tak, aby nie spowodować naprężeń w warstwie przypowierzchniowej.

W stalach AISI 304L i AISI 316L lokalne zmniejszenie zawartości chromu w mikroobszarach złącza spawanego do zawartości 12%Cr skutkuje brakiem ich odporności korozyjnej. Mikroobszary zawierające mniej niż 12% chromu wykazują ujemną wartość potencjału elektrochemicznego (-0,6 V), a mikroobszary bogatsze w chrom (powyżej 12%Cr), charakteryzują się dodatnią wartością potencjału elektrochemicznego (+0,2 V). Obszary o dodatnim potencjale są odporne na korozję w środowisku utleniającym.

Tworzenie mikroogniw korozyjnych skutkuje inicjacją korozji wżerowej. Przykładowy widok powierzchni urządzenia ze stali nierdzewnej oraz widok powierzchni rury z licznymi wżerami przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Korozja wżerowa na powierzchni urządzeń ze stali nierdzewnej, pracujących w środowisku zawierającym chlorki - zdjęcia własne

Autor pracy [18], przytacza dane z praktyki o możliwości eliminacji korozji stali nierdzewnej poprzez dodatek do wody związków organicznych typu tanina, które mogą

utworzyć na powierzchni stali nierdzewnej warstwę ochronną taninianów żelaza.

Na korozję wżerową szczególnie narażone są obszary przebarwień złączy spawanych [19]. Według tych autorów barwa nalotowa na stali AISI 304, powstająca na powietrzu w zależności od temperatury nagrzania, zmienia się od jasnosłomkowej (290°C), ciemnożółtej (370°C), brązowej (390°C), czerwono-brązowej (420°C), ciemno-czerwonej (450°C), niebieskiej (540°C) do ciemnoniebieskiej wpadającej w czerń (600°C).

W procesie tworzenia się warstw tlenkowych bierze udział chrom i inne pierwiastki stopowe. Proces utleniania tych pierwiastków prowadzi do zubożenia w nie warstwy przypowierzchniowej stali. W szczególności zubożenie jej w chrom prowadzi do obniżenia odporności na korozję. Najbardziej podatny na korozję wżerową w roztworach wodnych zawierających chlorki okazał się materiał podłoża zalegający pod warstwą tlenku o barwie ciemnoniebieskiej i czarnej. Przywrócenie wysokiej odporności na korozję tych obszarów konstrukcji jest możliwe tylko przez usunięcie przebarwień i cienkiej warstewki materiału o obniżonej zawartości chromu oraz odbudowę warstwy pasywnej [18,19].

Autor pracy [20] podaje, że instalacja ze stali AISI 304 wypełniona wodą zawierającą 70 mg/l chlorków i 50 mg/l siarczanów uległa zniszczeniu w czasie 1,5 miesiąca, wskutek korozji wżerowej w obszarze spoin i strefy wpływu ciepła. Woda w instalacji miała temperaturę 70°C. W przypadku zimnej wody pitnej przyjmuje się, że bezpieczna zawartość jonów chlorkowych (Cl^-) nie powinna przekraczać 150 mg/l, a w przypadku wody ciepłej 100 mg/l [21,22].

Firma FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. – producent urządzeń ze stali nierdzewnej wymaga, aby woda charakteryzowała się następującymi parametrami: chlor (Cl_2) – max 0,2 mg/l, żelazo max 0,2 mg/l, siarczan (SO_4) – max 100 mg/l, przewodność (mS/m) – max 100, twardość 10°dH (max 180 mg/l CaCO_3), pH 7-8, zmętnienie 3 NTU, substancje rozproszone – max 500 mg/l.

Według autorów pracy [23] wysuszone obszary o dużej koncentracji chlorków są narażone na korozję po ponownym nawilżeniu, w wyniku czego następuje zmiana wartości parametrów elektrochemicznych powierzchni sprzyjająca przebiciu warstwy pasywnej. Autorzy zalecają w związku z tym przepłukiwanie instalacji środkiem

usuającym z powierzchni związki zawierające chlor. Autorzy pracy [23] sugerują, że:

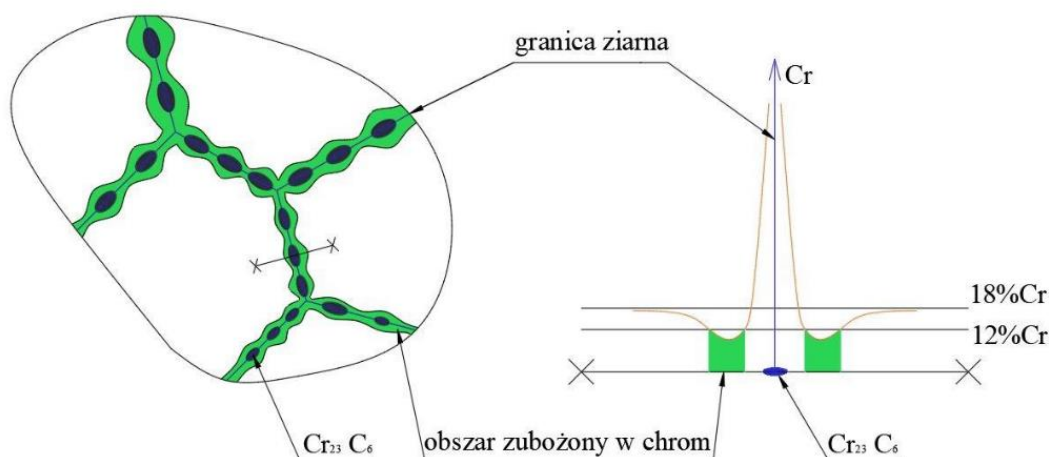
- w zbiornikach ze stali nierdzewnej nie powinna zalegać przez dłuższy czas (dni, miesiące) woda zawierająca chlor,
- zbiorniki powinny być całkowicie wypełnione płynem dla zapobieżenia powstania różnicy potencjałów pomiędzy powierzchniami mokrymi i suchymi,
- woda w instalacji powinna krążyć, aby zapobiec lokalnemu jej odtlenianiu i powstaniu organizmów żywych i osadów,
- po oczyszczeniu i odkażeniu zbiorników należy je wypełnić wodą dejonizowaną lub dokładnie wysuszyć.

Proces korozji wżerowej intensyfikuje się w wysokiej temperaturze oraz przy niskim pH środowiska, co jest charakterystyczne dla obróbki produktów takich jak solanki czy koncentraty owocowo-warzywne. Stal AISI 304L narażona jest na tego rodzaju degradację, podczas gdy stal AISI 316L wykazuje większą odporność dzięki dodatkowi molibdenu [24,25].

Według [20] oraz [26] obniżenie temperatury instalacji, obecność reduktorów oraz wyeliminowanie z wody jonów Fe^{+3} , Cu^{+2} oraz Mn^{+2} , prowadzi do podwyższenia odporności stali nierdzewnej na korozję wżerową. Autor ten uważa, że znaczenie ma również wartość pH roztworu. Przy wartości pH powyżej 9 korozja wżerowa jest mniejsza niż przy wartości pH równej 7. Wyjaśnia to możliwość obniżenia się poziomu zakwaszenia roztworu w przestrzeni wewnątrz wżeru. Niewłaściwe procedury CIP, które nie usuwają skutecznie resztek soli lub produktów spożywczych, wzmacniają ryzyko wystąpienia korozji wżerowej [27]. Skuteczne usunięcie korozji wżerowej i utworzenie szczelnej warstwy pasywnej jest praktycznie niemożliwe [24].

Korozja międzykrystaliczna występuje w obszarach granicznych ziaren. Jest ona wynikiem tworzenia węglików chromu w materiale. Proces ten występuje głównie w stalach nierdzewnych o podwyższonej zawartości węgla, takich jak AISI 304 (maksymalnie 0,08% węgla). W wyniku oddziaływania cyklu cieplnego w zakresie 800 - 500°C podczas spawania stali nierdzewnej, w obrębie spoiny i strefy wpływu ciepła, przebiega proces dyfuzyjnego przemieszczania się chromu w kierunku granic ziaren i proces wydzielania się na granicach węglików bogatych w chrom [28,29]. Węgliki zarodkują i rozrastają w postaci łańcuszków po granicach ziaren. Obszary ziaren

austenitu przy granicach są zubożone w chrom, który został zużyty do utworzenia węglików (rys. 7).



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie idei zjawiska uczulenia – tworzenia węglików na granicy ziaren stali nierdzewnej (18%Cr) kosztem zubożenia w chrom obszarów austenitu przy tych granicach [29]

Skutki strukturalne i korozyjne tego procesu nazywa się uczuleniem stali nierdzewnej. Spadek zawartości chromu do poziomu niższego niż 12% skutkuje utratą zdolności do tworzenia warstwy pasywnej. Rośnie więc podatność na korozję. Powstałe mikroogniwa korozyjne powodują szybkie roztwarzanie się obszarów stali zubożonych w chrom.

W szeregu prac wskazuje się na możliwość ujednorodnienia mikrostruktury złączy spawanych ze stali nierdzewnych w wyniku ich przesycania obejmującego proces wygrzewania w temperaturze z zakresu 1050 – 1190°C z następnym chłodzeniem w wodzie [30,31].

Problem ten można minimalizować, stosując stale stabilizowane tytanem lub niobem, takie jak AISI 321 lub stal AISI 304L, która posiada obniżoną zawartość węgla do maksymalnie 0,03%. Niższa zawartość węgla zmniejsza ryzyko tworzenia węglików chromu na granicach ziaren podczas spawania, co poprawia odporność na korozję międzykryształiczną [25,32]. W sektorze spożywczym korozja międzykryształiczna może prowadzić do rozwoju mikroorganizmów w nierównościach powierzchni, co pogarsza jakość produktów.

Korozja naprężeniowa jest wynikiem łącznego oddziaływania złożonego stanu

naprężeń i agresywnego środowiska korozyjnego, co prowadzi do powstawania pęknięć. Jest to szczególnie niebezpieczne w przypadku zbiorników pracujących pod wysokim ciśnieniem, co ma miejsce w procesach sterylizacji, gdzie wartości ciśnienia mogą sięgać 5 - 35 barów, a temperatury 120 - 160°C. Zjawisko to intensyfikuje się w obecności. Widok przykładowego elementu który uległ korozji naprężeniowej przedstawiono na rysunku 8.

Według autorów [33] do korozji naprężeniowej może dojść w przypadku wystąpienia naprężeń rozciągających wprowadzonych do materiału w wyniku obróbki powierzchni i naprężeń powstałych podczas eksploatacji instalacji w środowisku wodnym o podwyższonej temperaturze, zawierającym chlorki, fluorki, bromki, jodki. Przyjmuje się, że temperatura wody w której występują chlorki nie powinna być wyższa niż 60°C. W przypadku wody zawierającej substancje nadające jej charakter zasadowy, jej temperatura nie powinna być wyższa niż 100°C. Przyjmuje się, że im wyższa jest temperatura środowiska, tym wyższe jest ryzyko wystąpienia korozji naprężeniowej.



Rys. 8. Przykład korozji naprężeniowej rury parowej pod warstwą izolacji [34]

Autorzy pracy [19] w oparciu o wyniki badań rur węzownicy wykonanej ze stali nierdzewnej stwierdzili, że proces pęknięcia naprężeniowego charakteryzował się pewnym okresem inkubacji, podczas którego dokonało się przerwanie warstwy pasywnej. Miejscem inicjacji tego rodzaju pęknięć były powierzchnie pod osadami, gdzie rozpoczęła się korozja wżerowa. Pęknięcia z charakterystycznymi rozgałęzieniami – pęknięciami wtórnymi – typowymi dla korozji naprężeniowej, przebiegały śródkrystalicznie.

Korozja mikrobiologiczna, będąca wynikiem aktywności mikroorganizmów na nierównościach powierzchni zbiorników stanowi poważny problem w przemyśle spożywczym. Przykładowy widok instalacji ze śladami korozji mikrobiologicznej przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Przykład korozji mikrobiologicznej [35]

Mikroorganizmy takie jak bakterie fermentacyjne tworzą biofilmy, które wydzielając kwasy organiczne mogą obniżać lokalnie pH, co prowadzi do degradacji pasywnej warstwy ochronnej stali nierdzewnej [25]. Przykładem może być produkcja jogurtów, gdzie bakterie fermentacji mlekowej przyczyniają się do intensyfikacji korozji w środowisku o niskim pH [32]. Czynnikiem przyspieszającym korozję są obecność kwasów organicznych występujących w sokach owocowych oraz zastosowanie środków czyszczących zawierających chlor. Związki te stanowią istotne zagrożenie dla trwałości zbiorników ze stali nierdzewnej. Kwasy, które są dodawane podczas przetwórstwa owoców i warzyw, zapobiegające ciemnieniu i utlenianiu tych produktów, takie jak kwas askorbinowy (witamina C) czy kwas cytrynowy, mogą intensyfikować korozję wżerową. Szczególnie jest to widoczne w stalach nierdzewnych o niższej odporności korozyjnej (AISI 304L), co czyni koniecznym stosowanie stali AISI 316L w przetwarzaniu produktów zwłaszcza o wysokiej kwasowości [27]. Chlorowane środki czyszczące, choć skuteczne w eliminacji biofilmów, mogą powodować uszkodzenia warstwy pasywnej, szczególnie w procesach mycia w wyższej temperaturze. Optymalizacja procesów CIP, w tym dobór mniej agresywnych

detergentów oraz systematyczne monitorowanie środowiska produkcyjnego, pozwalają na ograniczenie czynników przyspieszających korozję [32]. Wprowadzenie nowoczesnych systemów monitorowania termo-procesów dodatkowo wspiera koncepcję wydłużenia żywotności zbiorników przy minimalizacji ryzyka korozji [25]. Zastosowanie odpowiednich materiałów, regularnych procedur czyszczenia i konserwacji oraz innowacyjnych technologii ochronnych pozwala na maksymalizację trwałości urządzeń w przemyśle spożywczym.

2.4. Zasady utrzymania i czyszczenia instalacji

Procesy czyszczenia i konserwacji instalacji procesowych odgrywają ważną rolę w utrzymaniu higieny oraz wydajności technologicznej w przemyśle spożywczym. Systemy CIP stanowią jedno z najważniejszych narzędzi w osiągnięciu wysokiego poziomu czystości instalacji bez potrzeby ich demontażu. Ich zastosowanie przyczynia się do ograniczenia przestojów operacyjnych, co bezpośrednio wpływa na zwiększenie efektywności produkcyjnej. Automatyzacja procesów CIP, umożliwiająca jednolitą i powtarzalną jakość czyszczenia [36]. Badania potwierdzają, że automatyzacja systemu pozwala na precyzyjne dostosowanie parametrów procesowych, takich jak temperatura, przepływ i stężenie chemikaliów, co przekłada się na skuteczniejsze usuwanie biofilmów i osadów [9]. Wprowadzenie takich rozwiązań minimalizuje konieczność manualnego czyszczenia i ryzyka uszkodzenia mechanicznego powierzchni [37].

Wybór odpowiednich detergentów chemicznych odgrywa kluczową rolę w skuteczności procesów czyszczenia instalacji. Środki na bazie kwasów, takie jak kwas fosforowy, cechują się wysoką skutecznością w usuwaniu osadów wapnia oraz osadów mleczanowych, które powstają w wyniku przetwarzania produktów mlecznych [9]. Natomiast środki zasadowe, takie jak wodorotlenek sodu, doskonale radzą sobie z usuwaniem tłuszczów, białek i innych osadów organicznych, które często pozostają na powierzchniach zbiorników i wymienników ciepła po procesach produkcyjnych [38]. Regularne pasywowanie powierzchni stali nierdzewnej przy pomocy kwasu azotowego i fosforowego odtwarza naturalną warstwę ochronną, co zwiększa odporność na korozję wżerową i międzykrystaliczną w środowiskach produkcyjnych bogatych w chlorki [36]. Ważnym aspektem pozostaje dostosowanie stężenia oraz czasu działania detergentów

do specyficznych właściwości przetwarzanego medium, aby zminimalizować potencjalny wpływ agresywnych środków chemicznych na stal nierdzewną, co w dłuższej perspektywie wpływa na wydłużenie żywotności urządzeń [9].

Systematyczna konserwacja infrastruktury procesowej, w tym inspekcje wizualne i analiza chemiczna, odgrywa kluczową rolę w utrzymaniu wysokich standardów higieny i efektywności technologicznej. Wizualne inspekcje pozwalają na wykrycie widocznych uszkodzeń mechanicznych, śladów korozji czy osadów mineralnych, co umożliwia szybkie podjęcie działań naprawczych [9]. Analiza chemiczna pozostałości, takich jak biofilmy czy zanieczyszczenia organiczne, dostarcza informacji o potencjalnych nieprawidłowościach w parametrach procesu CIP, dotyczących temperatury procesu i stężenia detergentów [36]. Regularne pasywowanie powierzchni stali nierdzewnej oraz wymiana uszczelek zapobiegają degradacji materiału i ograniczają ryzyko zanieczyszczenia produktów spożywczych [37]. Zastosowanie techniki ultradźwiękowej pozwala na skuteczne czyszczenie trudno dostępnych miejsc i stanowi istotne uzupełnienie standardowych procedur konserwacyjnych, poprawiając efektywność wymiany ciepła i zmniejszając ryzyko skażenia produktów [38]. Usuwanie osadów i biofilmów stanowi kluczowy element utrzymania wydajności cieplnej wymienników ciepła oraz higieny instalacji procesowych. W szczególności w przemyśle mleczarskim oraz przy produkcji soków owocowych. Osady takie jak białka, tłuszcze czy węglan wapnia mogą znacząco obniżać przewodność cieplną. Metody chemiczne, takie jak płukanie wodorotlenkami, są szczególnie efektywne w usuwaniu pozostałości organicznych, podczas gdy osady mineralne usuwa się przy użyciu detergentów kwasowych [9]. Połączenie metod chemicznych i mechanicznych, takich jak zastosowanie turbulentnego przepływu lub ultradźwięków, pozwala na szybkie i skuteczne usuwanie osadów, co znacząco redukuje czas przestoju instalacji [36]. Regularne usuwanie biofilmów zapobiega kontaminacji produktów spożywczych oraz przedłuża żywotność urządzeń, co jest istotne w kontekście efektywności operacyjnej [37].

Automatyzacja procesów czyszczenia, w tym monitorowanie parametrów CIP w czasie rzeczywistym, zwiększa efektywność operacyjną, ograniczając zużycie zasobów naturalnych oraz minimalizując wpływ na środowisko. Zastosowanie

zaawansowanych sensorów, takich jak przepływomierze i mierniki przewodności, umożliwiają precyzyjną kontrolę procesu, co pozwala na dynamiczne dostosowanie temperatury, czasu działania i stężenia detergentów do warunków w instalacji [36]. Automatyczne systemy raportujące umożliwiają śledzenie historii czyszczenia, co wspiera zarówno audyty higieniczne, jak i optymalizację procesów konserwacyjnych [9]. Efektem zastosowania automatyzacji jest zmniejszenie zużycia wody nawet o 40%, co nie tylko obniża koszty operacyjne, ale również ma pozytywny wpływ na środowisko naturalne [37]. Automatyzacja redukuje błędy ludzkie oraz zapewnia większą precyzję procesową, co jest istotne w kontekście rygorystycznych wymagań przemysłowych [9].

Powłoki ochronne oraz technologia wykończenia powierzchni takie jak elektropolerowanie znacząco wspierają łatwość czyszczenia powierzchni zbiorników procesowych i zmniejszają ryzyko korozji. Elektropolerowanie wygładza mikroskopijne nierówności powierzchni stali nierdzewnej, co ogranicza przyczepność osadów oraz tworzenie biofilmów, a tym samym poprawia efektywność CIP [36]. Podsumowując, procesy czyszczenia i konserwacji instalacji procesowych w przemyśle spożywczym wymagają zastosowania innowacyjnych technologii, precyzji w doborze parametrów oraz zaawansowanych narzędzi diagnostycznych. Efektywne zarządzanie tymi procesami przekłada się na zwiększoną wydajność produkcyjną, poprawę higieny oraz minimalizację wpływu na środowisko.

2.5. Metody zapobiegania i ochrony przed korozją zbiorników w przemyśle spożywczym

Zapobieganie korozji w zbiornikach procesowych ze stali nierdzewnej odgrywa ważną rolę w przemyśle spożywczym, gdzie wymagania dotyczące higieny i trwałości urządzeń są wysokie. Żeby zapewnić wysoką odporność, korozyjną cały proces technologiczny wytwarzania maszyn i urządzeń ze stali nierdzewnych musi być dokładnie zaplanowany i wykonany. Należy stosować blachy i rury, które są zabezpieczone na czas transportu foliami ochronnymi. Należy unikać rysowania tych powierzchni. Niedopuszczalne jest, aby na tej samej hali produkcyjnej elementy wykonane ze stali nierdzewnej miały kontakt z elementami ze stali węglowej. Zabronione jest szlifowanie, cięcie stali węglowej w obecności zbiorników i urządzeń

ze stali nierdziennej, ponieważ cząstki stali węglowej mogą osiąść na powierzchni stali nierdzewnych i w kontakcie z wilgocią będą przyczyną korozji elektrochemicznej. Ważnym elementem zapobiegania korozji jest właściwa technologia spawania minimalizująca naprężenia spawalnicze, które wraz z naprężeniami eksploatacyjnymi zbiorników procesowych sprzyjają rozwojowi korozji [16]. Dodatkowe procesy obróbki powierzchniowej, takie jak szlifowanie, polerowanie czy też elektropolerowanie, eliminują mikrouszkodzenia powierzchni, które mogłyby sprzyjać przywieraniu mikroorganizmów i powstawaniu biofilmów [13]. Również automatyzacja procesów spawania i odpowiedni dobór technologii spawania pozwala na redukcję niezgodności spawalniczych, a to przekłada się na wyższą trwałość i odporność na korozję [16].

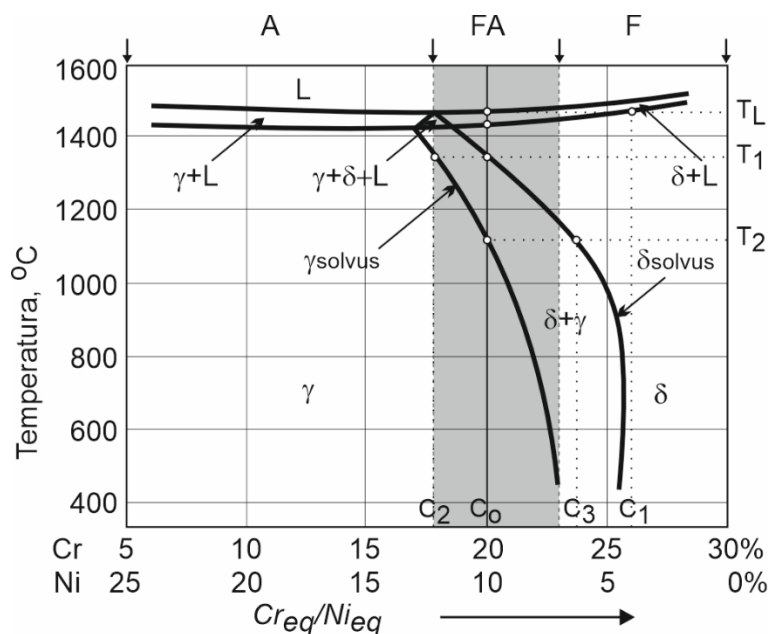
Jednym z podstawowych sposobów ochrony przed korozją jest proces pasywacji, polegający na chemicznym utlenieniu powierzchni stali nierdziennej w celu utworzenia stabilnej warstwy tlenkowej, która działa jako bariera ochronna. Regularne stosowanie pasywacji jest istotne, szczególnie w środowiskach produkcyjnych o wysokiej temperaturze i wilgotności, zawierających chlorki czy kwasy organiczne. Stosowanie chemikaliów, takich jak kwas azotowy lub cytrynowy, w procesie pasywacji pozwala na efektywne usuwanie zanieczyszczeń powierzchniowych, co wzmacnia warstwę ochronną i minimalizuje ryzyko powstawania korozji wżerowej [16]. Nieprawidłowe przeprowadzenie lub brak pasywacji może prowadzić do osłabienia warstwy ochronnej zwiększając jej podatność na działanie substancji korozyjnych, szczególnie w sektorach mleczarskim i owocowo-warzywnym [25].

Higieniczne procedury konserwacyjne, takie jak optymalizacja metod CIP i skład chemiczny roztworów myjących, są podstawą zapobiegania korozji urządzeń oraz instalacji będących w trakcie eksploatacji. Regularne czyszczenie zbiorników z użyciem środków dopasowanych do specyfiki przetwarzanych produktów pozwala na eliminację biofilmów, które mogą prowadzić do degradacji warstwy pasywnej stali nierdzewnych. Środki czyszczące na bazie kwasu fosforowego lub azotowego wspierają proces pasywacji stali usuwając resztki osadów oraz zanieczyszczeń, które mogłyby inicjować korozję szczelinową [13]. Automatyzacja, pomiar stężenia, temperatury, wartości pH roztworu myjącego jest podstawą doboru czasu mycia i płukania, co redukuje ryzyko błędów ludzkich i zwiększa skuteczność usuwania substancji sprzyjających degradacji

materiałów [25]. Wykorzystanie obrotowych i wysokociśnieniowych głowic myjących w procedurach mycia, wspomaga efektywne oczyszczanie trudno dostępnych miejsc w zbiornikach, minimalizuje ryzyko korozji mikrobiologicznej [39]. Wprowadzenie dodatków podczas płukania, które mają za zadanie przeciwdziałanie formowaniu się biofilmów, takich jak nanocząsteczki metali szlachetnych, jeszcze bardziej zwiększa odporność stali na agresywne oddziaływania mikrobiologiczne, co jest szczególnie ważne w środowiskach produkcji wyrobów mlecznych, jogurtów, przecierów czy soków owocowych [25]. Stosowanie tych metod pozwala na wzrost trwałości zbiorników w przemyśle spożywczym, jednocześnie zachowując najwyższe standardy higieniczne.

3. STRUKTURA ZŁĄCZY SPAWANYCH AUSTENITYCZNYCH STALI NIERDZEWNYCH

W zawiązku tym, że w pracy zajmowano się złączami spawanymi ze stali AISI 316L i AISI 304L przy wykorzystaniu jako materiału dodatkowego, drutu o składzie chemicznym odpowiadającym stali AISI 316L, to problem został zawężony do struktury stali uzyskiwanej w trybie krystalizacji FA. W tym przypadku proces krystalizacji przebiega z wydzieleniem ferrytu δ jako fazy pierwotnej (rys. 10) [40].



Rys. 10. Wykres równowagi dla układu 70%Fe i 30% (Ni+Cr), typy krystalizacji. Szarym kolorem oznaczono skład chemiczny stopów krystalizujących według typu krystalizacji FA (ferrytyczno – austenitcznej) [41-43]

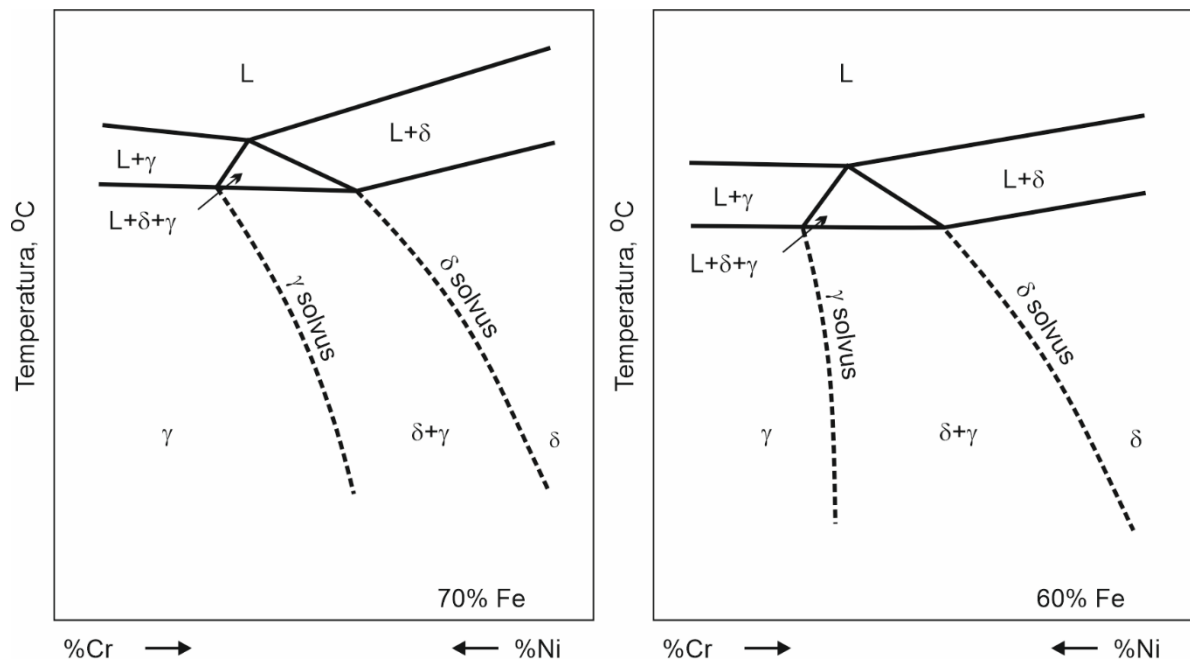
Przebieg krystalizacji równowagowej stopu o składzie chemicznym stopiwa 20%Cr i 10%Ni podaje się w literaturze zwykle na tle wykresu równowagi układu 70%Fe i 30%(Ni+Cr) (rys. 10). Krystalizacja zaczyna się od wydzielenia ferrytu delta δ w temperaturze likwidus T_L . Z cieczy o składzie C_0 powstają najpierw kryształy ferrytu δ o składzie C_1 (26%Cr, 4%Ni). W miarę obniżania się temperatury w zakresie $T_{Likwidus} - T_{Solidus}$ kształtują się komórki i dendryty ferrytu δ o składzie C_0 .

Po ochłodzeniu stopu do temperatury T_1 odpowiadającej punktowi na linii obszaru dwufazowego austenitu i ferrytu δ (linia solvus δ), z ferrytu δ o składzie C_0 zaczyna się wydzielać austenit o składzie C_2 , który w porównaniu do ferrytu δ jest

bogatszy w Ni i ubożony w Cr. Przy wolnym chłodzeniu stopu (zgodnie z warunkami równowagi) tworzący się z ferrytu δ austenit będzie zmieniał swój skład zgodnie z linią solvus austenitu czyli będzie coraz bogatszy w Cr i coraz uboższy w Ni, dopóki nie osiągnie składu C_0 , co nastąpi w temperaturze T_2 . Ferryt δ w tej temperaturze będzie się charakteryzował składem C_3 . Ten tryb krystalizacji znany jest jako ferrytyczno-austeniczny FA [44-46].

Na proces krzepnięcia i związaną z tym mikrostrukturę spoiny wpływa lokalna segregacja pierwiastków stopowych w tym również żelaza. Z wykresu równowagi (rys. 11) dla układu 70%Fe i 30%(Ni+Cr) wynika, że linia γ_{solvus} zmienia się mniej stromo w miarę obniżania się temperatury w porównaniu do linii γ_{solvus} dla układu 60%Fe i 40%(Ni+Cr). To oznacza, że lokalne zróżnicowanie zawartości żelaza będzie wywierać wpływ na skład chemiczny austenitu i ferrytu δ .

Podczas przemiany ferrytu δ w fazę γ pozostały nieprzemieniony ferryt wzbogaca się w Cr, Mo i Si co sygnalizują autorzy pracy [47-49].

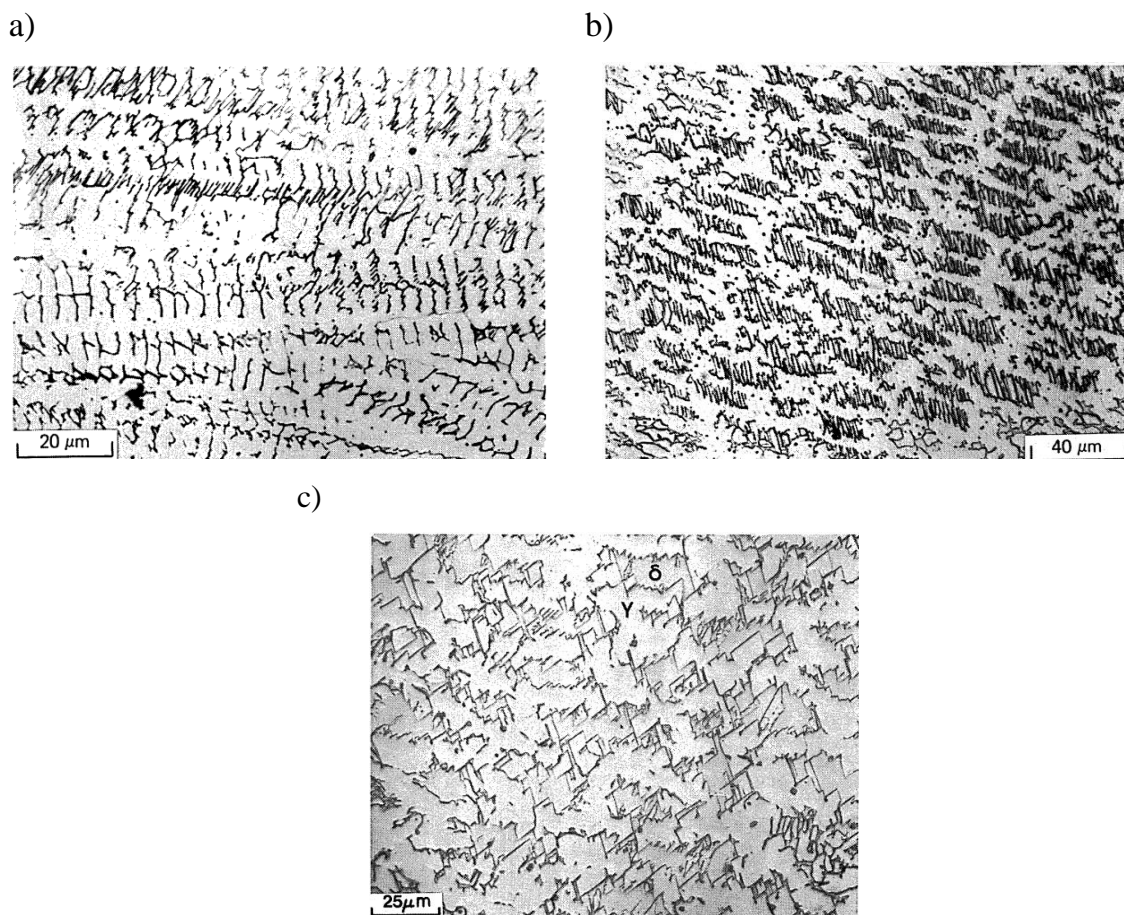


Rys. 11. Wykres równowagi dla układu 70% Fe i 30% (Ni+Cr) oraz 60%Fe i 40% (Ni +Cr) [47-49]

Według profesora E. Tasaka [42] rdzeń ferrytu powstałego podczas krzepnięcia jest bogatszy w Cr w porównaniu do obszarów przypowierzchniowych dendrytów, które jako pierwsze ulegają przemianie w austenit. Pozostały w rdzeniu ferryt δ uzyskuje

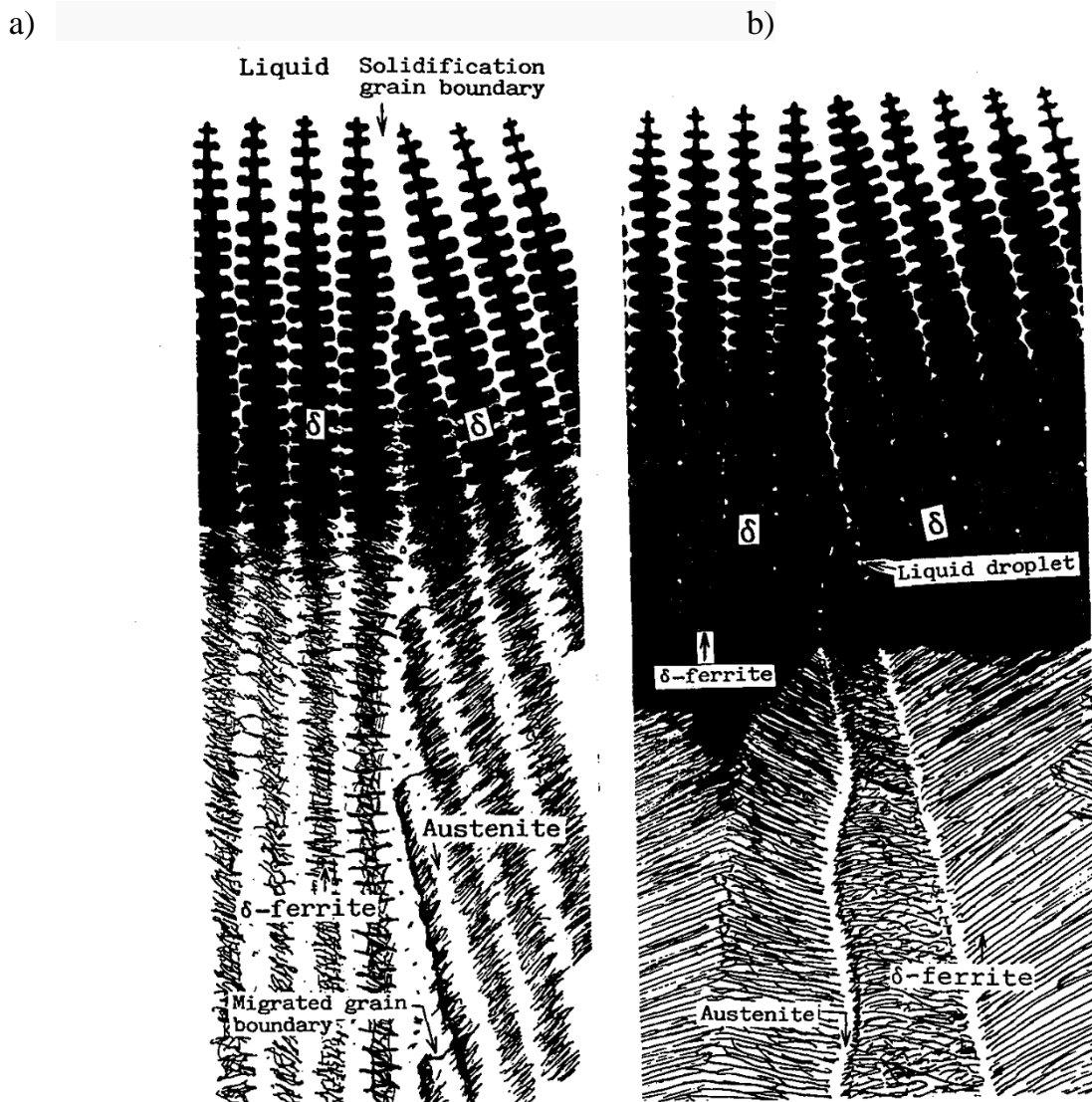
morfologię przypominającą szkielet. Ten ferryt nazywany jest szkieletowym, wermikularnym lub międzykomórkowym.

W przypadku przebiegu krystalizacji w trybie FA w strukturze stali, obserwuje się wydzielenia ferrytu δ o morfologii wermikularnej (dendrytycznej, szkieletowej) [42,47,48,50], wermikularnej – siatkowej [42], listkowej (lathy) [40,47,48,50], koronkowej (lacy) [48]. Autorzy pracy [51] wyodrębniają jeszcze ferryt międzyblokowy (rys. 12).



Rys. 12. Mieszanka wydzielen ferrytu o morfologii: a) wermikularnej i lathy, b) ferryt o morfologii lathy, c) ferryt międzyblokowy [51]

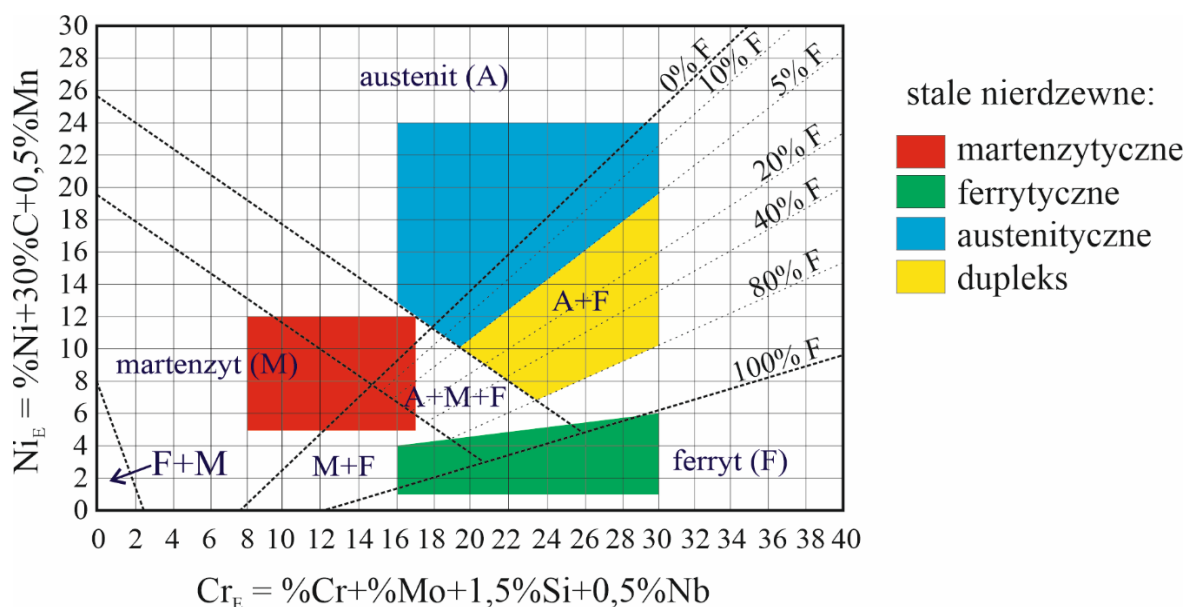
Autorzy pracy [47] przedstawili w sposób schematyczny miejsca tworzenia się ferrytu δ o zróżnicowanej morfologii [rys.13]. Problematyką tą zajmowali się też inni badacze [44,51-53]. Wskazują oni, że ferryt δ znajdujący się w rdzeniu komórek lub dendrytów i ferryt znajdujący się na granicach komórek lub dendrytów charakteryzuje się inną morfologią.



Rys. 13. Typ krystalizacji FA: a) ferryt wermikularny, b) ferryt lathy [47]

Do prognozowania mikrostruktury spoin stali odpornych na korozję można zastosować wykres Schaeffera (rys.14) przedstawiający wpływ składu chemicznego wyrażonego poprzez równoważnik chromu oraz poprzez równoważnik niklu z uwagi na przewidywany udział ferrytu δ [44,54].

Według [55] stopień wymieszania materiału podstawowego i materiału dodatkowego w jeziorku ciekłego metalu wywiera wpływ na typ krystalizacji, a przez to na zróżnicowanie zawartości ferrytu δ w spoinie.



Rys. 14. Wykres Schaeffera przedstawiający prognozowaną zawartość ferrytu w stali nierdzewnej w zależności od jej składu chemicznego z naniesionym zakresem występowania w spoinie ferrytu o morfologii wermikularnej (A), morfologia różnicowana z przewagą siatkowej ze spłaszczonymi oczkami (z ang. Lathy) [54]

Wraz ze wzrostem wartości natężenia prądu spawania zdolność penetracji łuku elektrycznego rośnie. Efektem tego jest silniejsze nadtopienie krawędzi łączonych elementów, ale również wzrostem stopnia wymieszania ciekłego metalu [56]. Autorzy ci zwracają uwagę, że typ krystalizacji w różnych mikroobszarach wymieszania zależy od ich składu chemicznego, a więc między innymi od zawartości chromu i molibdenu stabilizujących ferryt oraz niklu i manganu stabilizujących austenit. Autorzy pracy [57] stwierdzili, że wprowadzenie do jeziora ciekłego metalu o składzie chemicznym zawierającym się w zakresie $1,48 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,95$, który preferuje krystalizację typu FA wyższej wartości energii skutkowało utworzeniem się ferrytu o morfologii wermikularnej w austenitycznej osnowie, podczas gdy zastosowanie mniejszej wartości energii wpłynęło na utworzenie się ferrytu acicularnego i ferrytu listkowego (lathy). Niestety w przedstawionych w pracy przykładowych mikrostrukturach nie można rozróżnić tych wydzieleni między sobą.

Według autorów pracy [41] w przypadku przebiegu krystalizacji w trybie FA, morfologię ferrytu δ można kształtować poprzez zmianę szybkości chłodzenia. W przypadku umiarkowanej szybkości chłodzenia uzyskiwano ferryt δ o morfologii

vermikularnej, ale zastosowanie wysokiej szybkości chłodzenia skutkowało tworzeniem się ferrytu o morfologii listkowej (lathy). Autorzy sugerują, że duża szybkość chłodzenia skutkuje ograniczeniem dyfuzji podczas procesu przemiany ferrytu δ w austenit.

Autorzy prac [40,44] przyjmują, że ferryt listkowy (lathy) powstaje w wyniku lokalnych wahań składu chemicznego oraz lokalnych zmian warunków chłodzenia [58,59].

Według autorów pracy [60] mikrostruktura spoiny ze stali 309L zawierała ferryt δ o morfologii wermikularnej i austenit. Uzyskano ją przy umiarkowanej szybkości chłodzenia. Przyjęto, że przemiana ferrytu δ w austenit w miarę obniżania się temperatury dokonuje się w wyniku przemiany kontrolowanej dyfuzją. Również autorzy pracy [41] sugerują, że ilości wydzieleni ferrytu δ i jego morfologia zależą od składu chemicznego, a proces przemiany ferrytu δ w austenit dokonuje się na drodze dyfuzyjnej.

Autorzy pracy [55,61] sugerują, że austenit zarodkuje i rośnie wzdłuż granic ziaren ferrytu δ z uwagi na mniejszą energię swobodną w tych miejscach i powoduje całkowite pokrycie granic ziaren ferrytu δ . Wewnątrz ziaren ferrytu δ tworzy się austenit wewnątrzkrystaliczny, co wymaga wyższego stopnia przechłodzenia niż w przypadku austenitu tworzącego się na granicach ziaren. Wymaga on również znacznie większej siły pędnej do zarodkowania w niższej temperaturze przemiany. Przemiana wewnątrz ziarna odbywa się drogą dyfuzji w sieci krystalograficznej. Jest wolniejsza w porównaniu do dyfuzji po granicach ziaren ferrytu δ , stąd potrzebna jest wyższa energia aktywacji.

Pomimo wielu badań [41,46,47,51,62] mechanizm powstawania różnych morfologii ferrytu δ w stalach nierdzewnych jest nadal opisany mało dokładnie. Interpretacja powstawania różnych morfologii ferrytu δ jest skomplikowana ze względu na nierównowagowe warunki związane z procesem spawania. Problem kształtowania ferrytu δ komplikuje się dodatkowo poprzez przemianę w stanie stałym podczas chłodzenia. Ze względu na segregację pierwiastków stopowych materiałów w poszczególnych mikroobszarach różni się ich zawartością co utrudnia interpretację mikrostruktury w oparciu o konkretny wykres układu równowagi Fe-Ni-Cr. Autor pracy

[63] badał wpływ szybkiej krystalizacji stopu AISI 304 na morfologię ferrytu δ . Stwierdził, że w mikroobszarach dendrytów, które tworzyły się w warunkach szybkiej krystalizacji powstał ferryt o morfologii listkowej (lathy). W dalej oddalonych mikroobszarach, gdzie szybkość chłodzenia była znacznie mniejsza powstał ferryt o morfologii wermikularnej. W oparciu o te eksperymenty autor pracy [63] stwierdził, że ferryt δ o morfologii wermikularnej powstaje w wyniku przemiany kontrolowanej dyfuzyjnym przemieszaniem się niklu do austenitu oraz chromu do ferrytu tworząc ferrytowy rdzeń wzdłuż osi dendrytów. Jest on bogaty w chrom i ubogi w nikiel. Ferryt ten jest stabilny w temperaturze pokojowej. Podobny przebieg kształtowania ferrytu wermikularnego w spoinach podali autorzy pracy [64,65].

Badania dla warunków szybkiej krystalizacji przebiegającej podczas hartowania małych odlewów i spoin [44,63] z nierdzewnej stali austenitycznej (304, 308) wykazały, że 75 ÷ 80% cieczy przemieniło się w ferryt δ , wokół którego z reszty cieczy utworzył się austenit. Taka sekwencja krzepnięcia jest charakterystyczna dla perytektyki. Badacze ci sugerują, że w trakcie chłodzenia w stanie stałym duża część ferrytu δ ulega przemianie w austenit na drodze kontrolowanej dyfuzji .

W pracy [66] sugerowano, że szybkie chłodzenie poniżej temperatury krystalizacji utrudniają dyfuzyjne przemieszanie pierwiastków stopowych. Autorzy przyjmują więc, że dokonuje się masywna przemiana w wyniku której tworzy się ferryt acicularny i ferryt listkowy (lathy).

Autorzy [67] sugerują, że warunki tworzenia się ferrytu o morfologii wermikularnej powstała już podczas początkowego etapu krzepnięcia w obszarach rdzeni dendrytów, które były wzbogacone w chrom i zubożone w nikiel. Sugerują oni, że ze względu na wysokie szybkości chłodzenia spoin rzędu 550°C/s i czas dyfuzji rzędu 0,2s dyfuzja dalekiego zasięgu nie jest możliwa aby mogła dokonać się przemiana ferrytu w austenit. Twierdzą więc, że może ona jedynie dokonywać się jako przemiana masywna, bazująca na dyfuzji międzyfazowej. Nie zgadzają się z tym autorzy pracy [46], którzy wykonali badania rozłożenia chromu oraz niklu w ferrycie i austenicie oraz na granicy tych składników mikrostruktury, spoin ze stali AISI 309. Stwierdzili, że mikroobszary przylegające do osi komórek austenitu były wyraźnie bogatsze w nikiel

i uboższe w chrom, w porównaniu do mikroobszarów przy granicy z austenitem. Tak więc zarówno w austenicie jak i w ferrycie występują gradienty składu chemicznego.

Podobny charakter rozłożenia chromu i niklu w austenicie i w ferrycie wykazali autorzy prac [65] w spoinach ze stali AISI 309, [68] w spoinach AISI 304 i [45] w spoinach ze stali AISI 308. Sugerują oni, że procesy dyfuzji odgrywają ważną rolę w kształtowaniu mikrostruktury. Autorzy pracy [46] odnosząc się do koncepcji przemiany masowej w kształtowaniu struktury stali nierdzewnej wykonali eksperyment, w którym dokonuje się szybka krystalizacja i uzyskali silnie rozdrobnioną mikrostrukturę. W przypadku takiej mikrostruktury przebieg przemiany fazowej realizowany jest przy mniejszych drogach dyfuzji. Ponieważ tworzenie się austenitu odbywa się kosztem zmniejszenia udziału objętościowego ferrytu δ to wskazuje to, że znaczenie ma wartość dyfuzji w ferrycie. Szybkość dyfuzji w ferrycie jest 100 krotnie większa [67,68] niż szybkość dyfuzji w austenicie.

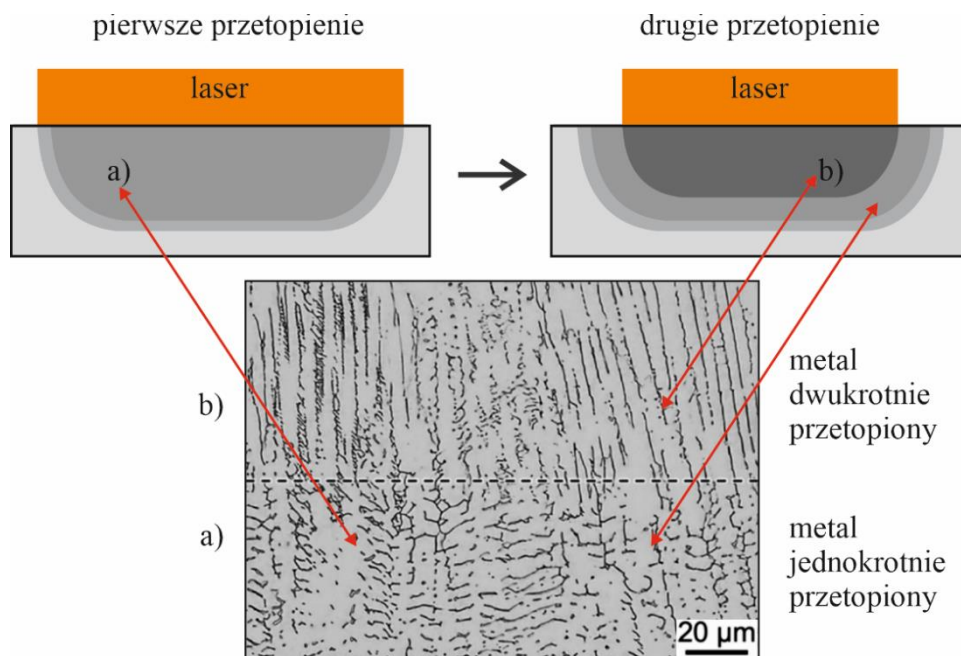
W związku z powyższym autorzy pracy [46] uważają, że ujawniony przez nich w spoinach wykonanych ze stali AISI 309 ferryt δ o morfologii wermikularnej oraz morfologii listkowej (lathy) powstał w wyniku przemiany kontrolowanej procesami dyfuzyjnymi a nie w wyniku przemiany masowej.

Autorzy pracy [68] stwierdzili, że w mikroobszarach zawierających ferryt δ o różnej morfologii istnieją duże różnice w składzie chemicznym zarówno ferrytu jak i austenitu. We wszystkich analizowanych mikroobszarach ferryt δ był bogatszy w chrom w porównaniu do austenitu ale uboższy w nikiel. Stwierdzono w obu składnikach mikrostruktury występowanie gradientów zawartości pierwiastków stopowych. Profile rozłożenia pierwiastków na szerokości ramion dendrytów i na szerokości wydzieleni ferrytu δ nie były symetryczne względem ich osi.

Autorzy pracy [69] oraz [70] zakładają, że tworzenie się ferrytu listkowego (lathy) zależy od orientacji krystalograficznej pomiędzy ferrytem i austenitem, ustalonej podczas procesu krzepnięcia, poprzez preferencyjne kierunki ich wzrostu, które powinny być zgodne z kierunkiem przepływu ciepła.

Autorzy ci [69] dla uzyskania wysokiego gradientu temperatury stosowali metodę spawania TIG lub spawanie laserowe [70]. Materiał dodatkowy zapewniał typ krystalizacji FA. Stwierdzili, że ferryt δ oraz austenit wzrastał epitaksjalnie,

odpowiednio z ferrytem δ i austenitem materiału podstawowego na linii wtopienia. Stwierdzili, że ferryt o morfologii koronkowej (lacy) oraz austenit miały identyczną orientację krystalograficzną. Na kształtowanie się ferrytu δ o morfologii wermikularnej lub koronkowej (lacy) wywiera wpływ orientacja krystalograficzna ziaren podłoża i kierunek przepływu ciepła. Tą pierwszą skorygowano poprzez laserowe nadtopienie podłoża, w pierwszym przejściu wiązki laserowej. Skutkowało to krystalizacją ferrytu δ o morfologii wermikularnej w drugim przejściu wiązki laserowej (rys. 15).



Rys. 15. Schematyczne przedstawienie wyników prac nad modelowaniem mikrostruktury spoiny w ASSs poprzez ukierunkowany przepływ ciepła w warunkach dużych szybkości chłodzenia. Mikrostruktura laserowo nadtapianej płytki ze stali nierdzewnej 304 o grubości 5mm; a) strefa pierwszego przetopienia, ferryt o morfologii wermikularnej, b) strefa powtórnego przetopienia, ferryt o morfologii lathy [70]

Autorzy pracy [64] uważają, że ferryt δ o morfologii wermikularnej jest najczęściej występującym składnikiem struktury spoin austenitycznych stali nierdzewnych.

Szereg autorów uważa, że wzrost udziału ferrytu δ o morfologii listkowej (lathy) poprawia właściwości korozyjne i wytrzymałościowe [40,58] oraz udarność [69,71] w porównaniu do materiału o wyższym udziale ferrytu δ o morfologii wermikularnej.

Jednakże pomimo wielu wyników badań jednoznaczny mechanizm kształtowania się ferrytu δ o różnej morfologii jest nadal niejasny [70].

4. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA – TEZY PRACY

Jak wykazuje doświadczenie zastąpienie procesu spawania łukowego ręcznego procesem zautomatyzowanym i zrobotyzowanym daje możliwości otrzymania powtarzalnych i wysokojakościowych złączy spawanych. Zastosowanie mechanizacji i robotyzacji procesu spawania wymaga opracowań naukowych, dotyczących ustalenia wpływu parametrów procesu technologicznego spawania wpływających na ilość ciepła wprowadzonego do złącza spawanego HI (z ang. Heat Input) oraz wpływu rodzaju materiału dodatkowego i metody spawania na geometrię spoiny, jakość jej lica oraz mikrostrukturę. Wiadomo, że to właśnie mikrostruktura decyduje o właściwościach użytkowych materiałów.

W procesie wytwarzania złączy spawanych z ASSs z zastosowaniem materiału dodatkowego o podobnym składzie chemicznym, proces krystalizacji przebiega z wydzieleniem ferrytu δ jako fazy pierwotnej. Przemiana ferrytu δ w austenit podczas chłodzenia stopu już w stanie stałym, została scharakteryzowana w literaturze technicznej jako eutektyczna [40].

Przy wytwarzaniu złączy spawanych z popularnych ASSs takich jak AISI 304L i AISI 316L skład chemiczny materiału dodatkowego do spawania dobiera się tak, aby spoina zawierała osnowę austenityczną oraz nieco ponad 2 FN ferrytu δ [72], a korzystnie 3 – 8 FN [73], w celu uniknięcia pęknięć na gorąco. Taki dobór materiałów dodatkowych wyjaśnia się potrzebą zmniejszenia niskotopliwych faz zawierających siarkę lub fosfor [51]. W ASSs pierwiastki takie jak węgiel, mangan, nikiel i azot obniżają udział ferrytu δ i stabilizują austenit, natomiast chrom, krzem i molibden stabilizują ferryt δ i wpływają na wzrost jego zawartości [74]. Autorzy szeregu publikacji wykazują, że zawartość ferrytu δ w złączu spawanym wykonanym materiałem dodatkowym, o składzie ASSs zależy również od ilości wprowadzonego ciepła HI oraz od warunków chłodzenia [75,76].

W wielu przypadkach obecność ferrytu δ , w ASSs uważa się jednak za niekorzystną. Ferryt δ obniża podatność tych stali do przeróbki plastycznej na gorąco, ponieważ wykazuje w porównaniu do austenitu inny mechanizm odkształcenia, co skutkuje powstawaniem pęknięć na granicy tych składników strukturalnych [77,78].

Pod wpływem podwyższonej temperatury w miarę upływu czasu wygrzewania złączy spawanych z ASSs, ferryt δ przemienia się w fazy międzymetaliczne takie jak σ , X i η [78 - 82].

Pojawienie się tych faz, a w szczególności fazy δ , obniża ciągliwość, wytrzymałość na rozciąganie i odporność korozyjną ASSs [28 - 32]. Faza δ jest twarda i krucha, a jej udział objętościowy rośnie wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania stali w temperaturach w zakresie 500-900°C [83]. Można ją usunąć z mikrostruktury stali poprzez wygrzewanie w temperaturze z zakresu 1040-1090°C i szybkie chłodzenie [84].

Stale ASSs są dostarczane jako półfabrykaty po wyżarzeniu w temperaturze z zakresu 1000-1120°C [78]. W przypadku stali niestabilizowanych stosowany jest dolny zakres temperatury obróbki. Stale AISI 304L i AISI 316L po takiej obróbce zawierają zwykle niewielką ilość ferrytu δ .

Według [85] zawartość ferrytu δ można znacząco obniżyć poprzez długotrwałe wygrzewanie w temperaturze z zakresu 1050-1250°C. Jednakże ze względów ekonomicznych zabieg pełnego wyżarzenia nie jest realizowany przez producentów stali. Najpopularniejsze stale takie jak AISI 304L i AISI 316L są dostarczane w stanie po obróbce cieplnej prowadzonej najczęściej w temperaturze 1050°C przez 1 godzinę z następnym chłodzeniem w wodzie [85,86]. Po takiej obróbce cieplnej stal zawiera niewielką zawartość ferrytu δ . Stale takie są preferowane jako półfabrykaty dla instalacji szczególnie w przemyśle farmaceutycznym. Wiadomo, że podatność stali ASSs na korozję wżerową zależy w dużej mierze od warunków środowiskowych eksploatacji [87]. Autorzy pracy [88] stwierdzili, że odporność na korozję wżerową ASSs zmniejszyła się wraz ze wzrostem stężenia jonów Cl^- oraz wraz ze wzrostem temperatury ośrodka.

Korozja wżerowa ASSs pojawia się w instalacjach wodnych, oczyszczalniach ścieków, zbiornikach na wodę, w systemach oczyszczania gazów czy też w zbiornikach procesowych z wymiennikami ciepła, pracujących w środowisku kwaśnych roztworów zawierających jony chloru Cl^- . Szereg ekspertyz i innych opracowań naukowych wskazuje, że stale austenityczne ulegają w tych warunkach depasywacji, a następnie korozji wżerowej [19, 21, 89 - 94]. W szeregu przypadków stwierdzono, że niskie pH

i brak ruchu cieczy zawierającej wysoki poziom jonów Cl^- , są warunkiem odpowiednim do inicjacji i propagacji korozji wżerowej. Pewną odmianą tej korozji jest korozja postojowa, która występuje w opróżnionej lecz niedokładnie wypłukanej instalacji. Jest ona wynikiem dostępu zawilgoconego powietrza [95].

W konstrukcjach z ASSs, w których występują naprężenia resztkowe, będące efektem odkształceń materiału na zimno i naprężeń spawalniczych oraz naprężeń eksploatacyjnych, stworzone są warunki do inicjacji pęknięć korozyjno-naprężeniowych SCC (z ang. Stress Corrosion Cracking) w środowisku zawierającym jony chlorkowe i siarczkowe [92].

Oddziaływanie ferrytu δ na odporność korozyjną austenitycznych stali nierdzewnych wyjaśnia się kształtowaniem wokół niego obszaru zubożonego w chrom [96] oraz niską zawartością chromu i molibdenu w austenicie [97]. Według autorów pracy [98, 99] austenit wykazuje wyższą odporność korozyjną niż ferryt δ w roztworach zawierających niską zawartość jonów Cl^- . Austenit staje się podatny na atak korozyjny w roztworach zawierających siarkę [100, 101].

Autor pracy [102] podał, że w instalacji ze stali AISI 304 wypełnionej wodą o temperaturze 60°C , urządzenie do produkcji przetworów spożywczych wykazało pierwsze przecieki po upływie 1,5 miesiąca od uruchomienia. Badania wody wykazały podwyższone zawartości chlorków, bo 95 mg/l i siarczanów, bo 122 mg/l. Instalację ze względu na dużą ilość przecieków zdemontowano po 2,5 miesiącach. Opisane powyżej przykłady uszkodzeń instalacji ze stali ASSs wskazują na znaczenie dbałości o zapewnienie właściwych parametrów fizyko-chemicznych stosowanej w nich wody, w szczególności z uwagi na zawartość chloru.

Pomimo dużej wagi problemu odporności korozyjnej konstrukcji spawanych z austenitycznych stali nierdzewnych, brak jest wystarczającej wiedzy o możliwości jej poprawy drogą fizycznego modelowania mikrostruktury z wykorzystaniem obróbki pospawalniczej. Niniejsza praca dotyczy właśnie tej problematyki.

Rywalizacja na konkurencyjnym rynku producentów maszyn i urządzeń linii technologicznych wykorzystywanych do przetwarzania owoców i warzyw zmusiło firmę FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. do działań mających na celu poprawę jakości złączy spawanych i podwyższenie trwałości swoich wyrobów.

Przegląd literatury oraz dotychczasowe badania własne w tym w ramach projektu RPO WE na lata 2014 – 2020 realizowane w firmie FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. pt.: „Prace badawczo – rozwojowe zmierzające do opracowania technologii wytwarzania innowacyjnego typoszeregu zbiorników procesowych dla przemysłu spożywczego” były podstawą do sformułowania następujących tez:

- *zastosowanie do wytwarzania wymienników ciepła zbiorników procesowych, zautomatyzowanego stanowiska do profilowania węzownicy oraz zautomatyzowanego stanowiska spawania metodą TIG do jej łączenia z płaszczem zbiornika, pozwoli na znaczną poprawę jakości złączy spawanych oraz powtarzalności ich mikrostruktury z uwagi na zawartość ferrytu,*
- *zastosowanie nowoopracowanej obróbki pospawalniczej złączy spawanych zbiorników procesowych pozwoli na modelowanie mikrostruktury w aspekcie podwyższenia wytrzymałości na rozciąganie oraz odporności korozyjnej.*

5. BADANIA WŁASNE

Badania własne wykonano w firmie produkcyjnej FME Food Machinery Europe Sp. z o.o., w laboratorium Katedry Odlewnictwa i Spawalnictwa Politechniki Rzeszowskiej oraz w laboratorium Wydziału Mechaniczno – Technologicznego w Stalowej Woli.

5.1. Cel i program badań

Dla udowodnienia przyjętych tez pracy podjęto i zrealizowano badania:

- opracowanie zrobotyzowanego stanowiska do profilowania ścianki zewnętrznej wymienników ciepła i jego spawania ze ścianką zbiornika,
- modelowanie mikrostruktury spoin złączy spawanych poprzez zmianę ilości wprowadzonego ciepła HI,
- modelowanie mikrostruktury spoin obróbką pospawalniczą w aspekcie podwyższenia właściwości mechanicznych i odporności na korozję wżerową.

W części projektowej zwrócono uwagę na:

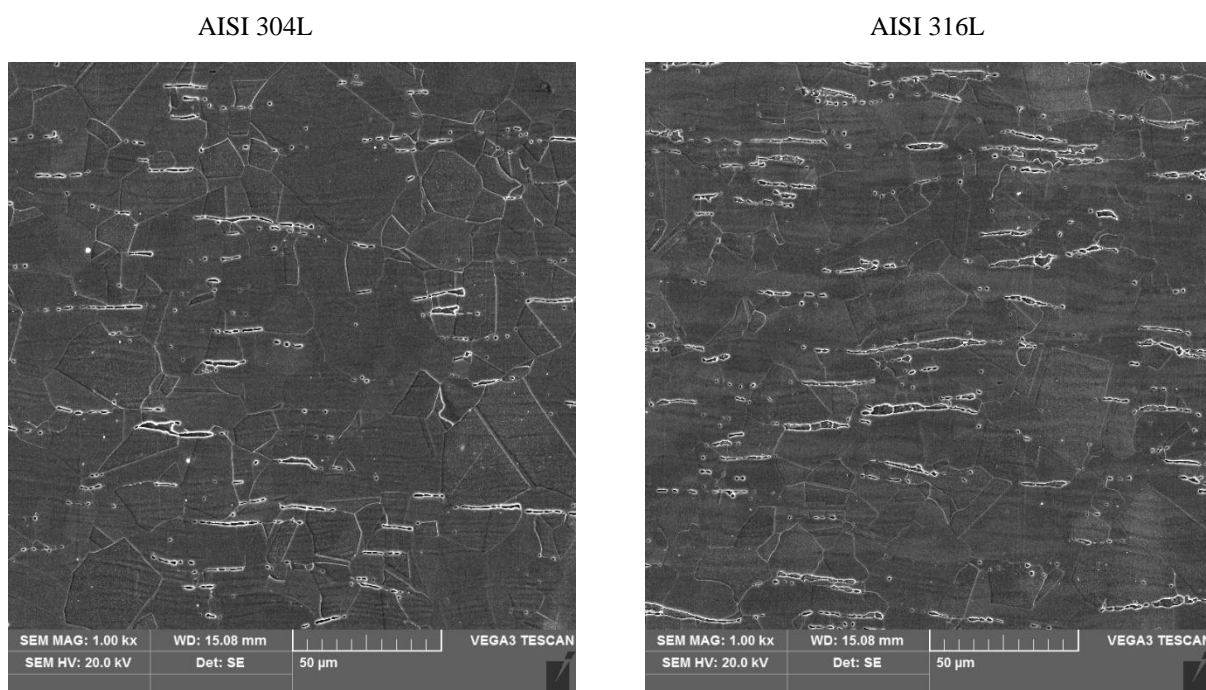
- opracowanie koncepcji zautomatyzowanego stanowiska wytwarzania węzownic,
- wykonanie symulacji komputerowej do oceny dopuszczalnych naprężeń w nowoopracowanym wariantcie konstrukcyjnym węzownicy,
- opracowanie wpływu parametrów spawania na sprawność cieplną procesu TIG ,
- opracowanie parametrów spawania zapewniających klasę jakości B spoin,
- testowanie fizyczne prototypowego wycinka wymiennika ciepła dla zbadania jego odporności na odkształcenia,
- wykonanie prototypowego stanowiska,
- wykonanie testowego zbiornika procesowego z wymiennikiem ciepła.

W części dotyczącej modelowania mikrostruktury spoin minimalizującej zawartość ferrytu δ zwrócono uwagę na:

- badania wpływu wydzielen ferrytu δ na inicjację korozji wżerowej w spoinach,
- modelowanie fizyczne mikrostruktury spoin drogą obróbki pospawalniczej zapewniającej minimalizację udziału ferrytu δ ,
- badania porównawcze wytrzymałości na rozciąganie i udarność złączy spawanych przed i po obróbce pospawalniczej.

5.2. Materiał do badań

Na podstawie analizy literatury naukowej i branżowej oraz doświadczenia firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. zdecydowano, że na płaszcz wewnętrzny zbiornika będzie zastosowana blacha zimnowalcowana ze stali austenicznej AISI 316L. Na profil wymiennika ciepła w postaci wężownicy w celu obniżenia kosztów materiałów zdecydowano że będzie zastosowana blacha ze stali austenicznej AISI 304L. Mikrostrukturę materiału blach przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Mikrostruktura blach zimnowalcowanych ze stali AISI 304L i AISI 316L w stanie dostawy; Ferryt δ – ciemne podłużne pasma na tle austenitu z widocznymi granicami ziaren

Materiał do badań laboratoryjnych dotyczących modelowania mikrostruktury spoin w procesie spawania były próbki odwzorowujące wycinki wymiennika ciepła, zbiornika procesowego, zawierające u podstawy płytki ze stali AISI 316L o wymiarach 255 x 58 x 4 mm. Do płytek tych przymocowano spoinami szepnymi, pod kątem 60° płytki ze stali AISI 304L o wymiarach 250 x 25 x 1,5 mm (rysunek 17).

a)



b)



Rys. 17. Widok przykładowej próbki o grubości podstawy równej 4 mm (stal AISI 316L) i ustawionej pod kątem 60° płytki o grubości 1,5 mm (stal AISI 304L) - a). Widok dotychczas stosowanego w procesie wytwarzania profilu węzownicy wymiennika ciepła, spawanego do płaszcza zbiornika metodą TIG - b)

Skład chemiczny materiału próbek do badań, oceniany z zastosowaniem spektrometru emisyjnego Q4 Tasman Bruker, podano w tabeli 1.

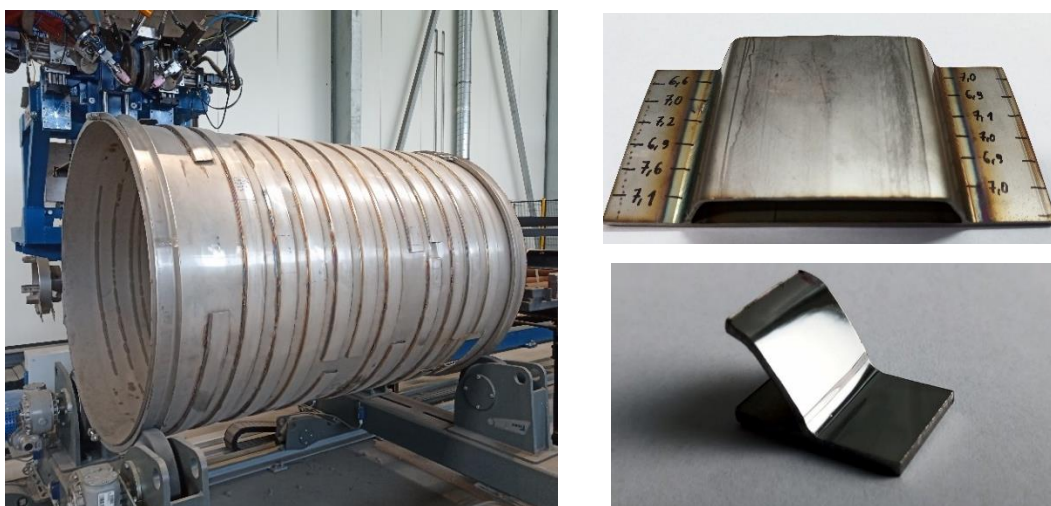
Tabela 1. Skład chemiczny materiałów stosowanych w pracy

Material	Zawartość pierwiastków, %														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	V	W	P	Nb	N	S	Fe
AISI 304L	0,025	0,24	1,80	18,39	8,28	0,15	0,20	0,02	-	-	0,03	0,01	0,11	0,005	reszta
AISI 316L	0,021	0,50	0,90	17,71	9,84	2,02	0,43	0,20	0,06	0,02	0,04	0,02	0,03	0,005	reszta
Materiał dodatkowy: drut spawalniczy MIGWELD 316LSi, \varnothing 1,0 mm, firmy Metalweld: 0,02%C; 0,84%Si; 1,84%Mn; 0,026%P; 0,005%S; 18,8%Cr; 11,16%Ni; 0,3%Cu; 2,56%Mo.															

Proces spawania prowadzono z zastosowaniem urządzenia EWM Tetrix 351 ARC AC/DC, prądem stałym z biegunowością ujemną na elektrodzie. Gazem osłonowym była mieszanka Ar + 2% H₂. Przepływ gazu osłonowego ustalono na poziomie 12 l/min. Do ochrony grani zastosowano azot. Przepływ azotu ustalono na poziomie 15 l/min. Stosowano elektrodę wolframową z dodatkiem lantanu (E3), o średnicy \varnothing 2,4 mm. Spoiwo stanowił drut ze stali AISI 316L o średnicy \varnothing 1,0 mm. W dotychczasowym procesie wytwarzania z zastosowaniem spawania ręcznego

stosowano natężenie prądu spawania $I = 90$ A, prędkość spawania $V_{sp\ \acute{s}r} = 3,8$ mm/s, prędkość podawania drutu wynosiła $V_{dr} = 0,5$ m/min. W testach doboru parametrów procesu spawania dla przyszłego zrobotyzowanego stanowiska do wytwarzania węzownic uchwyt spawalniczy był zamontowany na wózku jezdnym PROMOTECH PRO 13 z programowaną liniową prędkością jazdy.

Materiał do badań dotyczących modelowania mikrostruktury spoin drogą obróbki pospawalniczej były wycinki testowego zbiornika procesowego z wymiennikiem ciepła, na którym prowadzono testowanie wartości parametrów spawania, z uwagi na jakość spoin i wydajność procesu. Widok testowego zbiornika i próbek do testów obróbki pospawalniczej oraz próbek do badań odporności korozyjne, przedstawiono na rysunku 18.



Rys. 18. Widok prototypowego zbiornika procesowego po testach spawania na zautomatyzowanym stanowisku wytwarzania; a) przykładowy wycinek wymiennika ciepła do testów obróbki pospawalniczej i oceny zawartości ferrytu, b) przykładowe próbki do testów odporności korozyjnej

Bazując na wynikach badań laboratoryjnych dotyczących modelowania mikrostruktury spoin i opracowanych wartości parametrów spawania.

Proces spawania dla warunków sprzętowych firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. prowadzono metodą TIG z zastosowaniem urządzenia firmy Cloos GL 500 CWS 100 prądem impulsowym z biegunowością ujemną na elektrodzie. Gazem osłonowym była mieszanka $Ar + 2\% H_2$. Przepływ gazu osłonowego ustalono na poziomie 12 l/min. Do ochrony grani zastosowano azot. Przepływ azotu ustalono na

poziomie 15 l/min. Stosowano elektrodę wolframową z dodatkiem lantanu (E3), o średnicy $\varnothing 2,4$ mm. Spoiwo stanowił drut ze stali AISI 316L o średnicy $\varnothing = 1,0$ mm.

Zastosowano następujące wartości parametrów spawania: $I_{sr} = 110$ A, $V_{sp} = 4,0$ mm/s, $U = 11,5$ V. Dla takich wartości sprawność cieplna procesu TIG oceniona z wykorzystaniem kalorymetru przepływowego Orłowicza [103 - 105], który zapewnia większą precyzję pomiarów niż kalorymetr Havaldy czy też kalorymetr Sebeck'a [104], wynosiła $\eta = 0,7$. Stąd ilość wprowadzonego ciepła $HI = 0,221$ kJ/mm.

5.3. Metodyka badań

Kontrola geometrii spoin i zawartość ferrytu

Producent zbiorników procesowych, firma FME przyjęła w Instrukcji Technologicznej Spawania – WPS (Welding Procedure Specification), że spoiny mają mieć grubość 1,5 mm, charakteryzować się wklęsłym licem i łagodnym przejściem do powierzchni spawanych elementów. W odniesieniu do zrobotyzowanego stanowiska wytwarzania przyjęto, że złącza spawane mają się charakteryzować poziomem jakości B (EN-PN ISO 5817). Do oceny grubości testowych spoin zastosowano spoinomierz SP140-02-004. Grubość spoiny uznawano za spełniającą wymagany poziom jakości, gdy suma obliczonej wartości wklęsłości h ($h \leq 0,3$ mm + $0,1a$) i zmierzonej grubości spoiny a nie była większa od założonej wartości $a = 1,5$ mm, czyli że wartość wklęsłości h nie mogła być większa od 0,45 mm.

Pomiary liczby ferrytowej FN (zawartość ferrytu) wykonano z zastosowaniem przyrządu Fischer FERITSCOPE model FMP30, wyskalowanego wzorcem AWS A4.24. Pomiaru dokonano umieszczając czujnik w kolejnych 10-ciu punktach wzdłuż długości lica spoiny.

Sprawność cieplna procesu spawania

Do określenia ilości ciepła wprowadzonego do spawanych próbek celem obliczenia sprawności cieplnej procesu spawania zastosowano kalorymetr przepływowy [105,106,107], który zapewnia większą precyzję pomiarów w porównaniu do kalorymetru Havaldy, czy też kalorymetru Sebeck'a. Dla zapewnienia dobrego kontaktu

dolnej powierzchni testowej próbki z wodą w kalorymetrze i dla eliminacji pęcherzy pary wodnej, na rotametrze przewodu dopływowego ustalono przepływ na poziomie 7,5 l/min. Temperatura wody nagrzewanej, mierzona na jej wypływie z kalorymetru stabilizowała się po czasie $t = 8$ s, od momentu rozpoczęcia układania ściegu. Długość układanego ściegu z uwagi na wymiar długości próbki i sposób jej zamocowania w kalorymetrze wynosiła 200 mm. Z uwagi na stabilizację temperatury wody nie uwzględniono w pomiarach odcinka początkowego spoiny, o długości 50 mm. Po zmierzeniu czasu układania ściegu na pozostałym odcinku (150 mm), na podstawie ilości przepływającej wody i jej temperatury na wlocie i wylocie obliczono ilość ciepła Q przejętego przez próbkę, stosując powszechnie znane zależności fizyczne.

Sprawność cieplną procesu spawania η obliczono z wyrażenia:

$$\eta = \frac{Q}{U \times I \times t} \quad (1)$$

gdzie:

- U jest napięciem łuku elektrycznego [V],
- I jest natężeniem prądu spawania [A],
- t jest czasem spawania [s],
- Q jest ilością ciepła przejętego z próbki przez kalorymetr [kJ].

Wszystkie pomiary i obliczenia odnosiły się do długości pomiarowej równej 150 mm.

Badania metalograficzne

Badania metalograficzne, dotyczące mikrostruktury spoin w stanie po spawaniu i po obróbce pospawalniczej oraz miejsc inicjacji mikrowżerów na powierzchni lica spoiny i w płaszczyźnie prostopadłej do niej prowadzono na próbkach przedstawionych na rysunku 18. Obserwacje wydzielenia ferrytu δ na powierzchni lica wykonano po jego zapolerowaniu i pasywacji w warunkach produkcyjnych.

Do ujawniania mikrostruktury próbki trawiono elektrolitycznie w 10% $C_2H_2O_4$ z zastosowaniem polaryzacji plus na próbce, napięcia elektrycznego 6 V, natężenia prądu 1,5 A i czasu trawienia w temperaturze otoczenia, równym 10 s, do obserwacji z zastosowaniem mikroskopu optycznego oraz 20 s do obserwacji z zastosowaniem

mikroskopu skaningowego. Katodą była kształtka ze stali ASSs. Badania prowadzono z zastosowaniem mikroskopu optycznego Zeiss Axio Vert. AI MAT oraz mikroskopu skaningowego VEGA XMH firmy Tescan, wyposażonego w przystawkę do mikroanalizy składu chemicznego INCA x-act firmy Oxford Instruments.

Opracowanie wartości parametrów obróbki pospawalniczej

W oparciu o dane literaturowe, dotyczące wartości temperatury początku przemiany ferrytu δ w austenit, dokonującej się w stali 18%Cr, 9%Ni po jej zakrzepnięciu (wykres Fe-Cr-Ni dla 70%Fe) i niepublikowane badania wstępne z wykorzystaniem pieca Carbolite HTF 1800, zapewniającego szybkie nagrzewanie przyjęto, że zastosowane zostaną temperatury wyżarzania równe 1200°C i 1250°C. Spoiny wycinków wymiennika ciepła były nagrzewane odcinkami o długości 100 mm, płomieniem obojętnym palnika acetylenowo-tlenowego (Perun typ PS-216A, nr 2A), zasilanego tlenem pod ciśnieniem 4,0 bar i acetylenem pod ciśnieniem 0,5 bar. Pomiar temperatury lica spoiny w punkcie leżącym w połowie długości nagrzewanego odcinka realizowano w sposób ciągły przyrządem Raytek M12 z laserowym wskaźnikiem położenia punktu pomiarowego. Przy realizacji kilku sposobów chłodzenia wykorzystywano sprężone pod ciśnieniem 8 bar powietrze podawane przez uchwyt z dyszą o średnicy \varnothing 3,0 mm.

Efekty stosowanych schematów obróbki pospawalniczej oceniano poprzez pomiary zawartości ferrytu δ w punktach co 10 mm na długości spoiny oraz z zastosowaniem mikroskopu skaningowego na zglądach próbek wyciętych w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzdłużnej spoin.

Badanie właściwości mechanicznych złączy spawanych

Do badań przygotowano doczołowe złącza spawane blach (\neq 5 mm) ze stali AISI 316L i AISI 304L, wykonane z zastosowaniem wózka jezdnego PROMOTECH PRO 13 z zamocowanym uchwytem spawalniczym. Wykonano dwie płyty próbne. Jedną z nich poddano obróbce pospawalniczej według wariantu uznanego za najkorzystniejszy. Badania właściwości mechanicznych wykonano w certyfikowanym

Laboratorium Badań Niszczących i Nieniszczących. Na próbkach o grubości 5 mm przeprowadzono próbę rozciągania, próbę zginania i próbę udarności. Badania prowadzono z zastosowaniem:

- maszyny wytrzymałościowej Autograph AG-X plus o zakresie pomiarowym 0-300 kN i dokładności wskazań 0,001 kN (temperatura badania 20°C),
- młota udarnościowego PSW 300 (temperatura badania 40°C).

Sprzętem pomocniczym był termometr DT 2, suwmiarka, mikrometr, czujnik zegarowy i lupa z podziałką.

Badanie odporności na korozję

Badaniom odporności na korozję poddano 12 próbek w stanie surowym i 12 próbek pobranych z wycinków po obróbce pospawalniczej według najkorzystniejszego wariantu. Wszystkie próbki poddano polerowaniu i zabiegowi pasywacji lica spoiny w warunkach przemysłowych. Testy korozyjne prowadzono w ośrodku będącym 10% roztworem wodnym $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze równej 20°C. Po każdych kolejnych 10 godzinach trwania testu, z ośrodka korozyjnego wyjmowano jedną próbkę w stanie surowym oraz jedną po obróbce pospawalniczej. Próbki te poddano badaniom metalograficznym i wykonano mikroanalizę rentgenowską składu chemicznego w miejscach ujawnionej inicjacji korozji wżerowej. Badania te miały na celu ujawnienie rozkładu pierwiastków i przyczyn tworzenia się mikroogniw korozyjnych na powierzchni lica spoiny. Następnie próbki te inkludowano w żywicy przewodzącej prąd elektryczny dla wyeksponowania ich powierzchni bocznych celem wykrycia miejsc inicjacji i rozwoju korozji wżerowej rozwijającej się od powierzchni w głąb spoiny. Dla każdej próbki badania prowadzono na dziesięciu przekrojach uzyskiwanych poprzez zeszlifowanie czoła zainkludowanej próbki. Obserwacje te wykonywano niezwłocznie po tym zabiegu, aby nie pojawiły się dodatkowe efekty korozyjne w szczelinie pomiędzy powierzchnią lica spoiny i żywicą.

6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

6.1. Prace przedprojektowe

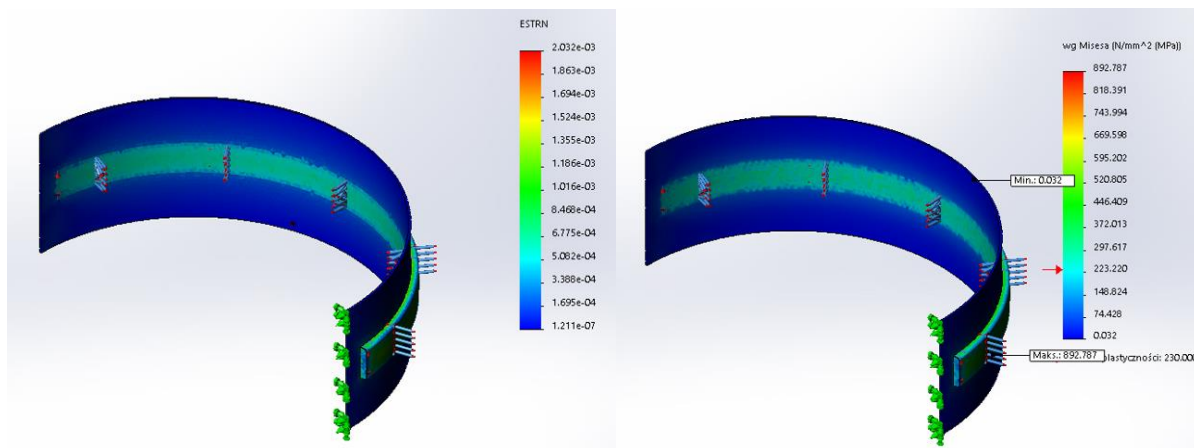
Prace przedprojektowe zrealizowano w celu ustalenia dopuszczalnych naprężeń, które może przenosić zewnętrzna ścianka węzownicy bez jej odkształcenia oraz ustalenia parametrów spawania zapewniających uzyskanie spoin o założonej geometrii w klasie jakości B wg normy PN-EN ISO 5817. Ważnym z naukowego punktu widzenia było wykorzystanie możliwości modelowania mikrostruktury spoin w aspekcie zawartości ferrytu δ oraz morfologii jego wydzielen.

Symulacja komputerowa dopuszczalnych naprężeń w nowym wariacie węzownicy

W programie komputerowym Solid Works zaprojektowano zbiornik procesowy wraz z nowym wariantem węzownicy spawanej do płaszcza bocznego. Założono średnicę zbiornika $\Phi 1200$ mm oraz wysokość 2000 mm. Według obliczeń grubość konstrukcyjna ścianki zbiornika wynosiła 2 mm. Przyjęto grubość węzownicy 1,5 mm, ciśnienie jakie panuje w jej wnętrzu ustalono na 6 barów (jest to ciśnienie pary wodnej o temperaturze 160°C – najczęściej wykorzystywane w procesach obróbki termicznej soków i przecierów owocowo - warzywnych).

Przyjęto różne szerokości i wysokości węzownicy od 50 do 150 mm, natomiast wysokość określono na 18 mm. Według tych parametrów wykonano symulację komputerową w programie Solid Works. Przykładowe wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 19.

Na podstawie wyników symulacji komputerowej i możliwości technologicznych związanych z najmniejszą średnicą zbiornika na którym będzie wykonany ten wymiennik ciepła przyjęto, że szerokość kanału węzownicy będzie wynosić 85 mm a jej wysokość 18mm. Dla tych wymiarów nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych odkształceń sprężystych dla założonych parametrów pracy wymiennika ciepła.



Rys. 19. Wyniki komputerowej symulacji poziomów naprężeń i odkształceń w ścianie zewnętrznej węzownic o grubości 1,5 mm, o profilu ceownika, wykonanej ze stali AISI 304 w warunkach obciążenia jej medium roboczym o temperaturze 160°C i ciśnieniu 6 barów

Geometria testowych spoin

Wyniki pomiarów geometrii spoin wklęsłych w testowych złączach spawanych, dla ustalenia ich klasy jakości przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki pomiaru geometrii spoin wklęsłych w testowych złączach spawanych, dla ustalenia ich klasy jakości oraz wartości liczby ferrytowej FN

Wariant próbki	Parametry spawania: natężenie prądu, prędkość spawania, napięcie łuku elektrycznego	Zmierzona grubość a [mm]	Różnica w grubości projektowanej $a = 1,5$ mm i zmierzonej, definiująca wklęsłość h mm	Liczba ferrytowa FN
I	140 A, 5,0 mm/s, 11,8 V	1,1	0,4	7,4
II	100 A, 3,3 mm/s, 10,4 V	1,5	0,0	8,5
III	100 A, 6,7 mm/s, 10,4 V	1,5	0,0	10,1

Ustalona według normy dopuszczalna wartość głębokości wklęsłości $h = 0,45$ mm, pozwalająca zakwalifikować spoinę w klasie jakości B, gdy jej projektowana grubość $a = 1,5$ mm.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że spoiny wklęsłe w klasie jakości B można uzyskać dla zróżnicowanych szybkości spawania przy stałym natężeniu prądu, ale również dla zróżnicowanych wartości natężenia prądu i szybkości spawania.

Problem kształtowania geometrii spoin w wymiennikach ciepła rozwiązuje się w praktyce na drodze eksperymentalnej, gdyż modelowanie geometrii spoin jest trudne.

Ma na to wpływ również ustawienie palników spawalniczych a także prędkość spawana i miejsce podawania drutu do jeziora ciekłego metalu. Problem kształtowania geometrii spoin komplikuje dodatkowo zastosowanie zmiennych w czasie przebiegów prądowych – prądu pulsacyjnego.

Ilość wprowadzonego ciepła do złączy spawanych

Wyniki pomiarów i obliczenia sprawności cieplnej procesu wytwarzania testowych złączy spawanych oraz ilości wprowadzanego ciepła dla trzech wariantów wartości parametrów spawania podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów i obliczeń sprawności cieplnej procesu wytwarzania testowych, złączy spawanych oraz ilości wprowadzonego ciepła HI

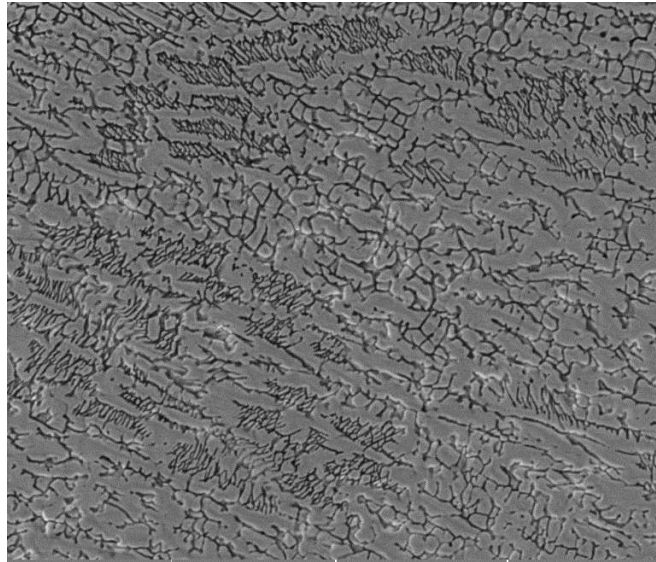
Wariant próbki	Parametry spawania: natężenie prądu, prędkość spawania, napięcie łuku elektrycznego	Sprawność cieplna η	Ilość wprowadzonego ciepła HI [kJ/mm]
I	140 A, 5,0 mm/s, 11,8 V	0,72	0,237
II	100 A, 3,3 mm/s, 10,4 V	0,71	0,223
III	100 A, 6,7 mm/s, 10,4 V	0,58	0,090
Ciepło wprowadzone (z ang. Heat Input, HI). $HI = \eta \cdot U \cdot I / (1000 \cdot V_{sp})$, gdzie: η - sprawność cieplna, U - napięcie łuku elektrycznego [V], I natężenie prądu spawania [A], V_{sp} - prędkość spawania [mm/s].			

Uzyskane rezultaty wskazują, że wraz ze wzrostem szybkości spawania przy stałej wartości natężenia prądu spawania, sprawność cieplna procesu TIG maleje, a wraz ze wzrostem natężenia prądu spawania sprawność cieplna rośnie. Okazuje się, że sprawność cieplna dla wariantu pierwszego jest najwyższa, natomiast dla wartości parametrów procesu spawania dla wariantu trzeciego jest najniższa. Będzie to miało wpływ na szybkość chłodzenia jeziora ciekłego metalu, a poprzez to na jego mikrostrukturę.

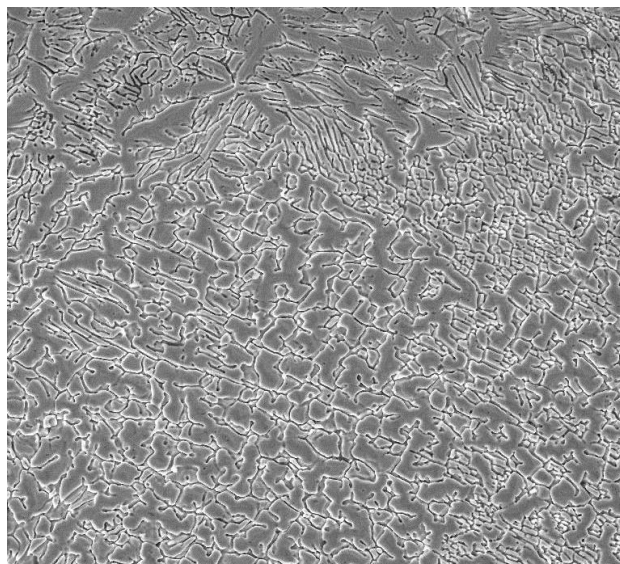
Mikrostruktura spoin uzyskanych dla różnych ilości wprowadzonego ciepła HI

Mikrostrukturę spoin trzech testowych złączy spawanych przedstawiono na rysunkach 20, 21 i 22. Analizowane mikroobszary leżały tuż pod powierzchnią lica,

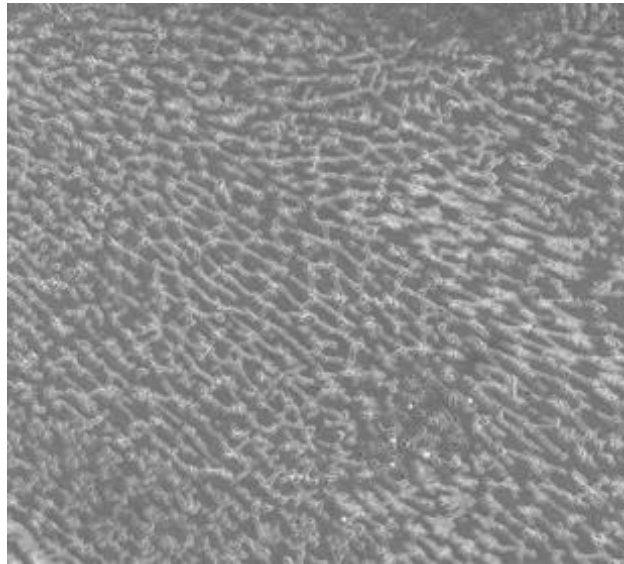
w połowie szerokości spoin. Górne krawędzie mikrografii leżą około 30 μm pod powierzchnią lica.



Rys. 20. Mikrostruktura spoiny testowego złącza spawanego w wariancie I ($I = 140\text{ A}$, $v_{sp\ \acute{s}r} = 5,0\text{ mm/s}$, $U = 11,8\text{ V}$, $HI = 0,237\text{ kJ/mm}$). Widoczne dendryty i komórki dendrytyczne austenitu (szare), ukierunkowane nieco na skos, ku powierzchni lica, otoczone ferrytem δ (czarne linie) o zróżnicowanej morfologii. Ferryt wermikularny na przemian z ferrytem listkowym (lathy).. Pow. 1000x, traw. 40% KOH. Mikroskopia skaningowa



Rys. 21. Mikrostruktura spoiny testowego złącza spawanego w wariancie II ($I = 100\text{ A}$, $v_{sp\ \acute{s}r} = 3,3\text{ mm/s}$, $U = 10,4\text{ V}$, $HI = 0,223\text{ kJ/mm}$). Widoczne komórki dendrytyczne austenitu (szare), otoczone ferrytem δ (czarne linie), o morfologii wermikularnej. U podstawy, ale i u góry widoczne są gniazda ferrytu o morfologii koronkowej (lacy), otaczające bardzo drobne, wydłużone wydzielenia austenitu, w których środku widoczne są okrągłe lub wydłużone, śladowe wydzielienia ferrytu δ . Pow. 1000x, traw. 40% KOH. Mikroskopia skaningowa



*Rys. 22. Mikrostruktura spoiny testowego złącza spawanego w wariancie III ($I = 100$ A, $v_{sp\ \dot{s}r} = 6,7$ mm/s, $U = 10,4$ V, $HI = 0,090$ kJ/mm). Widoczne drobne, wydłużone komórki dendrytyczne austenitu (szare), ukierunkowane nieco na skos ku powierzchni lica, otoczone ferrytem δ (czarne linie), o morfologii wermikularnej, która w obszarze środka mikrofotografii wykazuje tendencję do przejścia w morfologię wermikularną-komórkową a na obrzeżach przechodzącą w morfologię listkową (lathy). Pow. 1000x, traw. 40% KOH.
Mikroskopia skaningowa*

Analizując zaprezentowane rysunki, należy mieć na uwadze, że przedstawiają one jedynie typową mikrostrukturę dla analizowanego obszaru spoiny. Przedstawione rezultaty wskazują na znaczne zróżnicowanie mikrostruktury w badanych wariantach wytwarzania złączy spawanych. Stwierdzono, że wraz z obniżeniem ilości ciepła wprowadzanego HI, wzrasta ilość ferrytu δ . Wyjaśnić to można krótszym czasem krzepnięcia i schładzania spoiny, co powoduje, że mniejsza ilość ferrytu δ ulega przemianom w austenit. Efektem wprowadzenia mniejszej HI, jest silniejsze rozdrobnienie mikrostruktury.

Testowanie fizyczne wycinków wymiennika ciepła

Testowane profile odtwarzające ściankę zewnętrzną zbiornika wykonano techniką gięcia wycinków blach o szerokości 100 mm i o długości 1200 mm ze stali AISI 304L o grubości 1,5 mm na prasie krawędziowej. Następnie profile zostały połączone techniką spawania z wykorzystaniem wózka jezdnych PROMOTECH PRO 13 i II-go wariantu parametrów spawania z wycinkami blachy ze stali AISI 316L

o grubości 2 mm, która jest stosowana do wytwarzania płaszcza zbiornika. Widok przekroju poprzecznego testowego profilu węzownicy, wykonanej przez spawanie metodą TIG ceownika o geometrii opracowanej w wyniku symulacji komputerowej z blachą stosowaną do wytwarzania płaszcza zbiornika, przedstawiono na rysunku 23.



Rys. 23. Widok przekroju testowego profilu węzownicy do badań na stanowisku prób hydrostatycznych. Ceownik z blachy stalowej AISI 304L o grubości 1,5 mm. Płaszcz zbiornika z blachy stalowej AISI 316L o grubości 2 mm

Testowe profile węzownicy poddano badaniom odporności na odkształcenie przy ciśnieniu 140 barów. Na stanowisku do prób hydrostatycznych przedstawionym na rysunku 24. Czas trwania próby szczelności wynosił jedną godzinę. W czasie trwania próby hydrostatycznej dokonywano pomiarów odkształcenia.



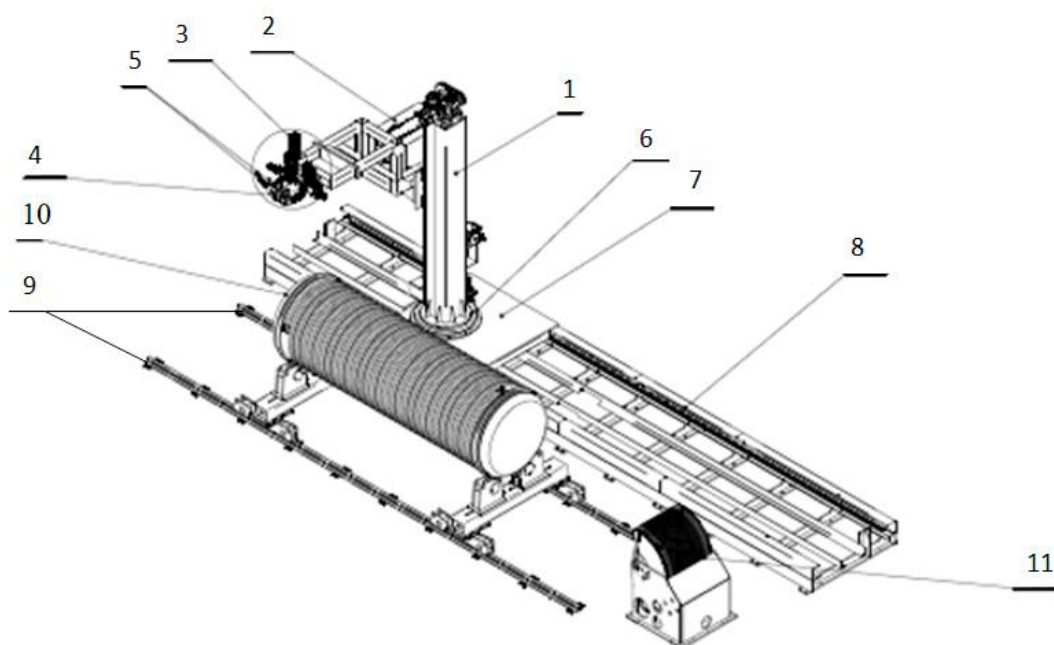
Rys. 24. Widok stanowiska do prób hydrostatycznych testowych profili węzownicy o długości 1200 mm, celem zbadania ich podatności na odkształcenie

Po zakończeniu próby hydrostatycznej nie stwierdzono odkształceń plastycznych testowanych profili węzownicy.

6.2. Założenia i wykonanie zautomatyzowanego stanowiska spawalniczego do wytwarzania zbiorników procesowych

Głównym założeniem projektu stanowiska do wykonywania wężownic na zewnętrznej powierzchni płaszcza zbiornika było wykonanie w jednym cyklu technologicznym ścianki zewnętrznej wężownicy i przyspawanie jej do płaszcza zbiornika procesowego.

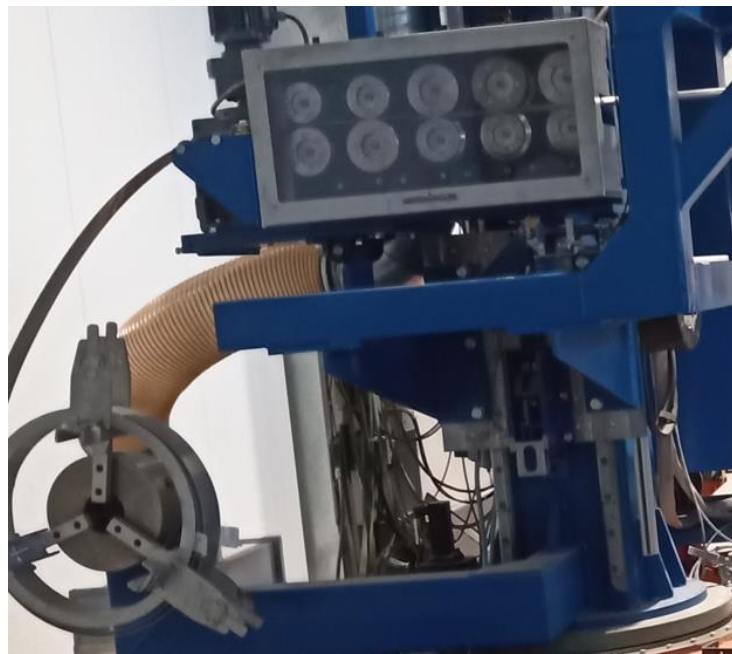
Zespoły tego stanowiska przedstawione są na rysunku 25. Po torowisku I przemieszcza się słupowysięgnik stanowiska spawalniczego. Jest on zamocowany obrotowo na wózku jezdnym osadzonym na torowisku za pośrednictwem łożyska wieńcowego. Obrót słupowysięgnika następuje za pośrednictwem przekładni zębatej i serwonapędu. Na torowisku II osadzone są podpora rolkowa czynna oraz podpora rolkowa bierna, na których zamocowany jest zbiornik. Podpora rolkowa czynna powoduje wymuszony obrót zbiornika zależny od prędkości spawania. Stanowisko spawalnicze posiada pozycjoner przechylny-obrotowy do wykonywania wężownic na zbiornikach w zakresie średnic między $\Phi 780$ a $\Phi 1200$ mm.



Rys. 25. Stanowisko do wykonywania wężownicy na zewnętrznej powierzchni płaszcza zbiornika: 1 – słupowysięgnik, 2 – walcarka rolkowa, 3 – siłownik, 4 – rolka dociskowa, 5 – zespół spawalniczy, 6 – łożysko wieńcowe, 7 – wózek jezdny, 8 – torowisko I, 9 – torowisko II, 10 – zbiornik, 11 – pozycjoner przechylny - obrotowy

Na ramieniu słupowysięgnika zamocowany jest zespół spawalniczy zawierający dwa palniki spawalnicze TIG z podajnikiem drutu do jeziora spawalniczego oraz układ prowadnic krzyżowych mających za zadanie dopasowanie położenia palników do miejsca układania spoiny oraz regulację ich położenia z uwagi na ewentualną deformację i niedokładności wykonania zbiornika. Każdy z zespołów pozycjonowania działa niezależnie względem siebie dzięki zastosowaniu serwonapędów. Sterownik PLC mierzący wartość napięcia w łuku elektrycznym generuje sygnał sterujący do serwonapędów celem korekty odległości czół palników względem jeziora ciekłego metalu.

Taśmę wężownicy do procesu spawania przygotowuje się z zastosowaniem walcarki rolkowej przedstawionej na rysunku 26 do której wprowadza się taśmę płaskownika pobieranego z obrotowego bębna.



Rys. 26. Widok zespołu do kształtowania plastycznego profilu zewnętrznego wężownicy wraz z podajnikiem taśmy

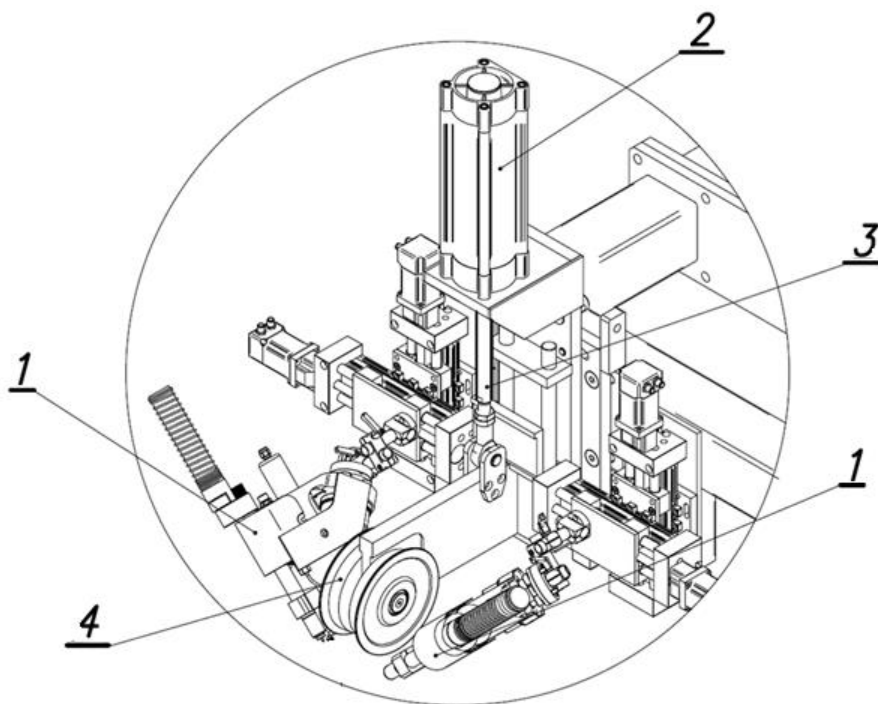
Walcarka rolkowa zawiera pięć par rolek walcujących. Każda rolka walcująca jest napędzana z motoreduktora za pośrednictwem przekładni łańcuchowej i kół zębatach.

Założony kształt profilu wężownicy uzyskiwany jest przez przejście płaskownika przez kolejne pary rolek które zwiększają odkształcenie plastyczne a efektem końcowym jest właściwy kształt profilu wężownicy (rys. 27).



Rys. 27. Widok 5 par kół walcarki rolkowej kształtujących plastycznie profil węzownicy

Aby zapewnić prawidłowe przyleganie taśmy o profilu węzownicy zastosowano rolkę dociskowa połączona z tłoczyskiem siłownika pneumatycznego, co przedstawia rysunek 28. Rolka dociska taśmę o profilu węzownicy do zewnętrznej powierzchni płaszcza zbiornika. Siła docisku jest proporcjonalna do ciśnienia w siłowniku pneumatycznym. Ciśnienie powietrza w siłowniku jest regulowane za pomocą regulatora ciśnienia. Docisk rolki jest regulowany w zależności od średnicy zbiornika i grubości jego ścianki.



Rys. 28. Schemat zespołu układającego węzownicę na płaszczu zbiornika; 1 – palniki TIG, 2 – siłownik, 3 – tłoczysko siłownika, 4 – rolka dociskowa

Opracowana nowa koncepcja wytwarzania zbiorników procesowych z wymiennikami ciepła pozwoliła na wykonanie nowoopracowanego stanowiska i procesu wytwarzania zbiorników procesowych.

Jako źródła prądu zainstalowano dwa urządzenia firmy CLOOS-Polska Sp. z o.o. o maksymalnym prądzie spawania 500 A. Zastosowane urządzenia komunikują się poprzez sieć Profinet z sterownikiem PLC oraz pozwalają na utrzymanie stałej długości łuku elektrycznego między jeziorkiem spawalniczym a palnikiem niezależnie od dokładności wykonania płaszcza zbiornika. Stanowisko wraz z zbiornikiem testowym przedstawione jest na rysunku 29.

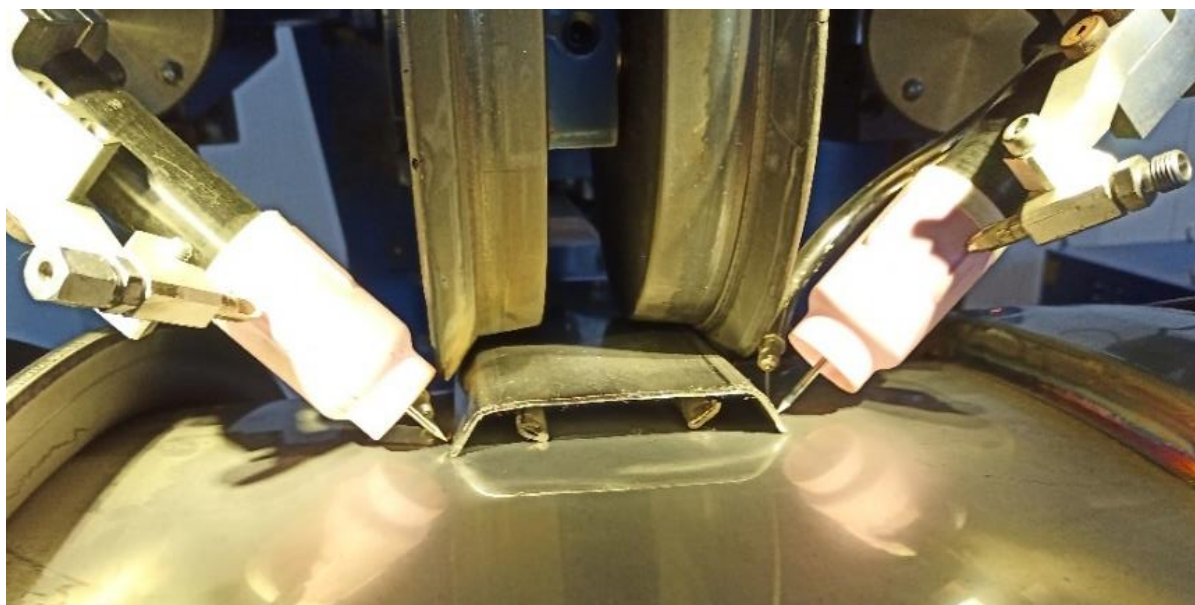


Rys.29. Zautomatyzowane stanowisko do wykonywania wężownicy na płaszczu zbiornika testowego wraz z walcarką do kształtowania profilu

W obrotowym zasobniku znajduje się zwój taśmy ze stali AISI 304L o szerokości 95 mm i grubości 1,5 mm. Taśma jest podawana do walcarki rolkowej kształtującej profil ceownika który podaje się na zewnętrzną powierzchnię płaszcza zbiornika i dociska do niej rolką dociskową. Za pomocą palników spawa się obustronnie krawędzie ceownika do tej powierzchni. Podczas spawania zbiornik wprowadza się w ruch obrotowy. Zespół spawalniczy jest przemieszczany ruchem prostoliniowym po

długości zbiornika, zsynchronizowanym z ruchem obrotowym zbiornika. Spawanie prowadzone jest metodą TIG. Stosuje się gaz osłonowy w postaci argonu. Grań spoiny jest chroniona azotem podawanym do wnętrza wężownicy w miejscu spawania. Podczas spawania podaje się drut do jeziora spawalniczego.

Widok czoła wyprofilowanej taśmy z blachy AISI 304L dociśniętej do powierzchni płaszczu zbiornika procesowego z blachy AISI 316L, tuż przed rozpoczęciem procesu spawania przedstawiono na rysunku 30.



Rys. 30. Widok czoła wyprofilowanej blachy ze stali AISI 304L, dociśniętej do płaszczu zbiornika procesowego ze stali AISI 316L, tuż przed procesem spawania

W trakcie wykonywania wężownicy na płaszczu zbiornika należy poprzez sterownik PLC zsynchronizować prędkość obrotową zbiornika z prędkością liniową wózka słupowysięgnika, kąt skręcenia słupowysięgnika, prędkość kształtowania i prędkość podawania ceownika na płaszcz zbiornika oraz moc palników. Stwierdzono że wymiennik ciepła wykonywany na tym stanowisku pozwala uzyskać wysoką powtarzalność i wysoką jakość spoin oraz eliminację nierówności powierzchni, które występują w przypadku spawania ręcznego. Ten nowy sposób wykonania wymienników ciepła pozwala utrzymać gładkość powierzchni wewnętrznej zbiornika poniżej wartości $Ra\ 0,8\ \mu\text{m}$. Zastosowane rozwiązanie pozwala na wykorzystanie jako półproduktu taśmy ze stali AISI 304L do kształtowania profilu wężownicy o długości nawet do 300 m. Opracowane wartości parametrów spawania pozwalają na uzyskanie

złączy spawanych w klasie jakości B według PN-EN ISO 5817. Uzyskuje się wąską strefę wpływu ciepła, co jest ważne z uwagi na zapewnienie korzystnych właściwości użytkowych. Przykładowy zbiornik wykonany nową technologią jest przedstawiony na rysunku 31.



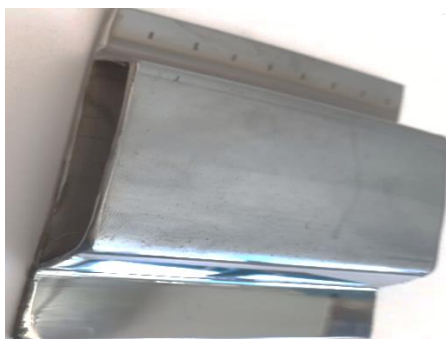
Rys. 31. Widok zbiornika wykonanego na zautomatyzowanym stanowisku spawalniczym do wykonywania wężownic przed operacją trawienia i pasywacji spoin oraz montażem izolacji i płaszczu zewnętrznego

Przedstawione stanowisko wytwarzania wymienników ciepła na zbiornikach procesowych eliminuje możliwość tworzenia się lokalnych przegrzań oraz odkształceń spawalniczych typowych dla dotychczas stosowanego procesu produkcyjnego. Pozwoli to na zmniejszenie grubości blach płaszczu zbiornika co poprawi jego przewodność cieplną. Poprawa gładkości ścian zbiornika ułatwi jego mycie i utrzymanie wysokiej czystości powierzchni wewnętrznych. Pozwoli to na stosowanie do mycia mniej agresywnych środków myjących, co przyczyni się do poprawy odporności korozyjnej połączeń spawanych a poprzez to wydłuży czas eksploatacji urządzeń.

Zaprezentowane stanowisko wytwarzania zostało zgłoszone do ochrony patentowej nr P.433821 w dniu 8 maja 2020 roku pt. „Stanowisko spawalnicze do wykonywania wężownicy na zewnętrznej powierzchni płaszczu zbiornika oraz sposób wykonania wężownicy na zewnętrznej powierzchni płaszczu zbiornika”. W 2022 roku uzyskano patent na przedstawioną technologię i stanowisko do wytwarzania wężownic nr PL 241864.

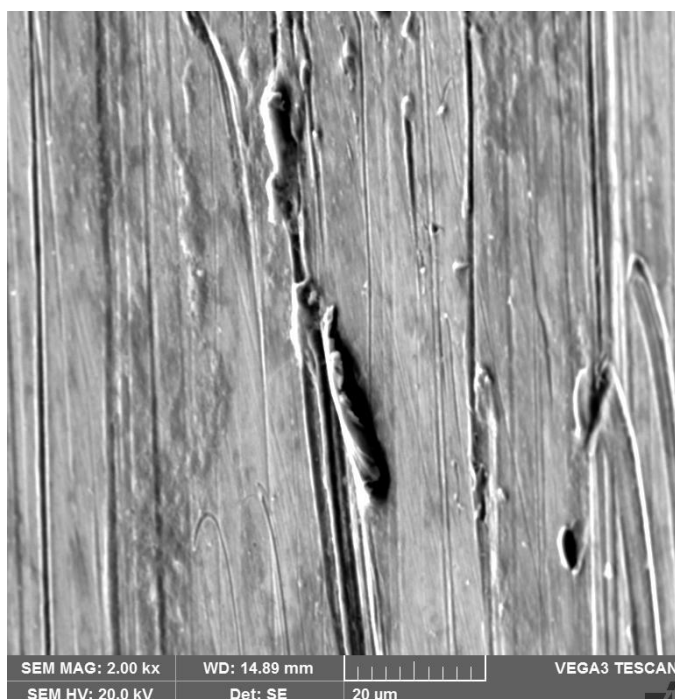
6.3. Struktura geometryczna powierzchni lica spoin

Obserwacje wizualne powierzchni lica spoiny po zabiegu polerowania i pasywacji według procedur stosowanych w firmie FME Food Machinery Europe Sp. z o.o. wykazały zadowalającą wysoką jej gładkość. Ilustruje to rysunek 32.



Rys. 32. Widok powierzchni wycinka węzownicy z wypolerowaną i pasywowaną powierzchnią

Oceniona w ten sposób gładkość powierzchni jest akceptowalna przez wytwórcę i odbiorców urządzeń. Jednak obserwacje mikroskopowe (rys. 33) wskazują na możliwość pojawienia się problemów związanych z podatnością takiej powierzchni na zarodkowanie mikrokorozyj w miejscach głębokich zarysowań i w miejscach wykruszonego ferrytu δ .



Rys. 33. Widok wystających wydzieli ferrytu δ oraz mikrorys na wypolerowanej i pasywowanej powierzchni lica spoiny. Pow. 2000x mikroskopia skaningowa

6.4. Modelowanie, drogą obróbki pospawalniczej, mikrostruktury spoin wykonanych na zrobotyzowanym stanowisku wytwarzania zbiorników procesowych

Bazując na przeglądzie literatury wskazującej na możliwość modelowania struktury austenitycznych stali nierdzewnych w kierunku zmniejszenia zawartości ferrytu δ , który różni się zawartością pierwiastków stopowych w porównaniu do austenitu, co jest niekorzystne z uwagi na możliwość tworzenia się mikroogniw korozyjnych, podjęto próby opracowania atrakcyjnego schematu obróbki pospawalniczej.

Z przeglądu literatury wiadomo również, że korzystne temperatury wygrzewania blach, celem zmniejszenia zawartości ferrytu δ to 1000 – 1250°C. W procesach obróbki cieplnej blach z austenitycznych stali nierdzewnych stosowane są długie czasy wygrzewania, bo 1 godzinę i więcej z następnym chłodzeniem w wodzie. Taki schemat obróbki pospawalniczej spoin złączy spawanych z tych stali nie jest możliwy z uwagi na wymiary konstrukcji spawanych.

W związku z tym podjęto decyzję, że spoiny będą nagrzewane odcinkami o długości 100mm do temperatury 1200 lub 1250°C. Temperatura nagrzewania będzie mierzona miernikiem temperatury Raytek M12 w punkcie leżącym w połowie długości każdego odcinka.



Rys. 34. Widok nagrzewanego palnikiem gazowym odcinka spoiny w testach obróbki pospawalniczej

Wycinki węzownicy układano na macie izolacyjnej (rys. 34). Sposób nagrzewania polegał na nagrzewaniu odcinka spoiny o długości 100 mm w prawo, a następnie w lewo palnikiem gazowym, przemieszczając płynnym ruchem płomień obojętny, którego czoło jąderka było oddalone od powierzchni nagrzewanej o około 5 mm. Czas przejścia palnika w jedną stronę wynosił 5 sekund. Proces nagrzewania prowadzono przez taką ilość przejść, które zapewniły uzyskanie na całej długości odcinka spoiny temperatury 1200°C lub 1250°C, kontrolowanej miernikiem temperatury Raytek M12. Czas nagrzewania do zadanych wartości temperatury wynosił odpowiednio 40 s i 50 s. Dla uzyskania stabilnej wartości temperatury w czasie wygrzewania, wydłużano proces wprowadzania ciepła poprzez dodatkowe przejścia palnika tam i z powrotem. Po upływie przyjętego czasu wygrzewania palnik był odsuwany na bok i rozpoczynał się proces schładzania według wariantów, z których zaprezentowano dwa.

- Wariant I: czas nagrzewania do 1200°C równy 40 s, wygrzewanie 60 s, chłodzenie 1200°C - 800°C w powietrzu, a potem sprężonym powietrzem.
- Wariant II: czas nagrzewania do 1250°C równy 50 s, wygrzewanie 120 s, chłodzenie 1250°C - 800°C w czasie 60 s w powietrzu z podgrzewaniem płomieniem, a potem sprężonym powietrzem.

Uzyskane wartości liczby ferrytowej FN w spoinach próbek, w stanie po obróbce pospawalniczej i w stanie wyjściowym przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości FN ferrytu δ na długości spoin w stanie po obróbce pospawalniczej, a w nawiasach w stanie wyjściowym

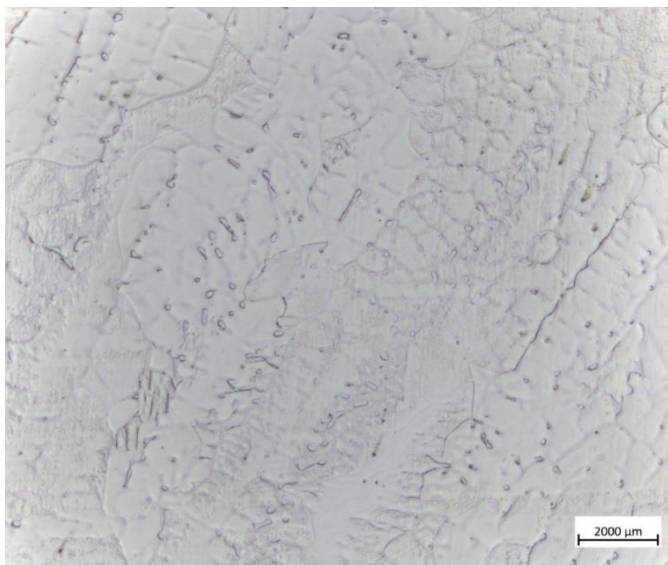
Wariant obróbki pospawalniczej	Zawartość ferrytu δ FN, w punktach co 10 mm na długości spoiny									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
I	2,0 (7,2)	1,9 (7,4)	2,0 (7,2)	2,3 (7,4)	2,4 (6,7)	2,1 (7,6)	1,7 (6,8)	1,2 (6,6)	0,9 (6,9)	1,3 (6,6)
II	0,9 (6,7)	0,9 (6,6)	0,9 (6,5)	1,1 (6,5)	1,0 (6,5)	0,9 (5,9)	1,1 (6,5)	1,0 (6,1)	0,9 (6,1)	0,9 (6,2)

Przedstawione wyniki badań wskazują, że najniższe wartości liczby ferrytowej FN uzyskana w przypadku II wariantu obróbki pospawalniczej. Sądzić należy, że automatyzacja procesu nagrzewania i chłodzenia odcinków złączy spawanych

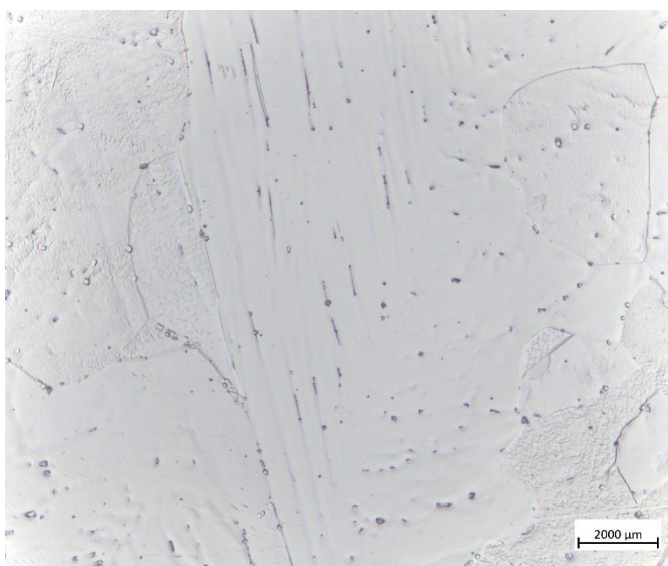
pozwołałaby na utrzymanie powtarzalnych efektów tej technologii poprawy struktury złączy spawanych austenitycznych stali.

Mikrostruktura spoin po ich obróbce pospawalniczej

Na rysunkach 35 i 36 przedstawiono przykładową mikrostrukturę spoin po obróbce pospawalniczej wycinków węzownicy według wariantu I i według wariantu II.



Rys. 35. Mikrostruktura spoiny wycinka węzownicy po obróbce pospawalniczej, według wariantu I. Widoczne drobne wydzielenia ferrytu na tle austenitu. Traw. 10% C₂H₂O₄, pow. 500x mikroskopia optyczna



Rys. 36. Mikrostruktura spoiny wycinka węzownicy po obróbce pospawalniczej według wariantu II. Widoczne śladowe wydzielienia ferrytu na tle austenitu. Traw. 10% C₂H₂O₄, pow. 500x mikroskopia optyczna

Uzyskane wyniki wskazują, że dokonano wyraźnego zmniejszeniem udziału wydzieleń ferrytu δ . Innym korzystnym skutkiem obróbki pospawalniczej, zastosowanej w pracy będzie ujednorodnienie składu chemicznego, bo zgodnie z zaleceniami autora pracy [42], temperatura homogenizacji od 1080 do 1280°C jest korzystna dla zmniejszenia segregacji molibdenu w austenitycznych stalach nierdzewnych, ponieważ wysoka temperatura poprawia warunki dyfuzji atomów chromu i molibdenu w kierunku od ferrytu δ do austenitu.

6.5. Badania podatności materiału spoin do tworzenia ogniw korozyjnych inicjujących korozję wżerową w testowym środowisku korozyjnym

Wartości parametrów fizykochemicznych testowego środowiska korozyjnego oraz wartości zalecane przez producenta zbiorników procesowych w stosunku do medium stosowanego w wymiennikach ciepła podano w tabeli 5.

Tabela 5. Wartości parametrów fizyko-chemicznych zastosowanego środowiska korozyjnego oraz wartości wymagane dla wody stosowanej w wymiennikach ciepła

Parametr	Środowisko zastosowane w badaniach	Wymagania dla wody w wymiennikach ciepła
Odczyn pH	2,4	7-9
Twardość, dH	-	10
Mętność, NTU	495	3
Przewodność właściwa, $\mu\text{S/cm}$	$122 \cdot 10^3$	max 1000
Żelazo, mg/l	$6 \cdot 10^3$	0,2
Chlorki, mg/l	$78 \cdot 10^3$	max 30

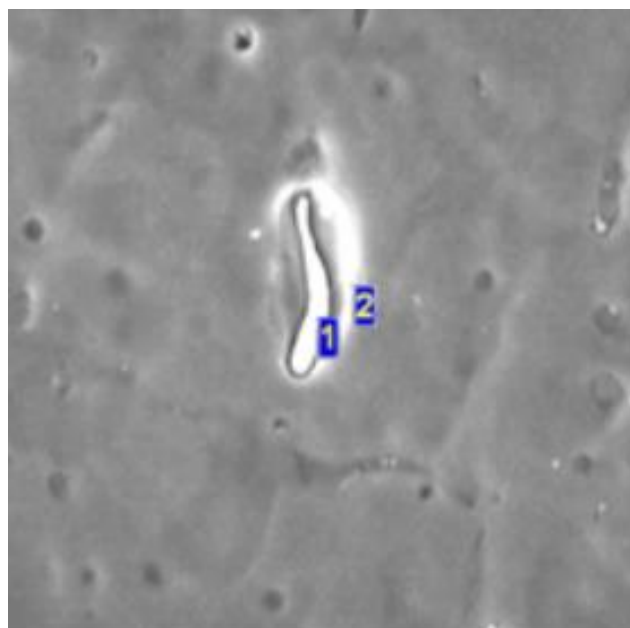
W przypadku testowego środowiska korozyjnego, wysoka barwa wynikająca z obecności żelaza oraz mętność wody były czynnikami przeszkadzającymi w oznaczeniu chlorków i żelaza, co zmusiło do wykonania 100-krotnego rozcieńczenia próbek odczynnika celem wykonania oznaczeń. Z tych samych powodów nie udało się oznaczyć twardości wody.

Uzyskane wyniki badań wskazują na niekorzystny kwaśny odczyn roztworu oraz znaczne przekroczenie wartości pozostałych analizowanych parametrów w porównaniu do wartości zalecanych dla wody w wymiennikach ciepła.

Mikroogniwa korozyjne przy granicy ferryt – austenit

Na rysunku 37 przedstawiono widok typowych wgłębień korozyjnych tworzących się w obszarze przy granicy ferryt δ - austenit w wyniku utworzenia się mikroogniwa korozyjnego w środowisku zastosowanym w badaniu.

Uzyskane rezultaty wskazują na silne zróżnicowanie składu chemicznego ferrytu δ (p.1) i przylegającego do niego austenitu (p.2), co sprzyja utworzeniu mikroogniwa korozyjnego. Mikroobszar austenitu, w którym utworzył się mikrowżer charakteryzował się w porównaniu do ferrytu δ niższą zawartością Mo, Cr i Si oraz wyższą zawartością Ni, Fe i Mn.

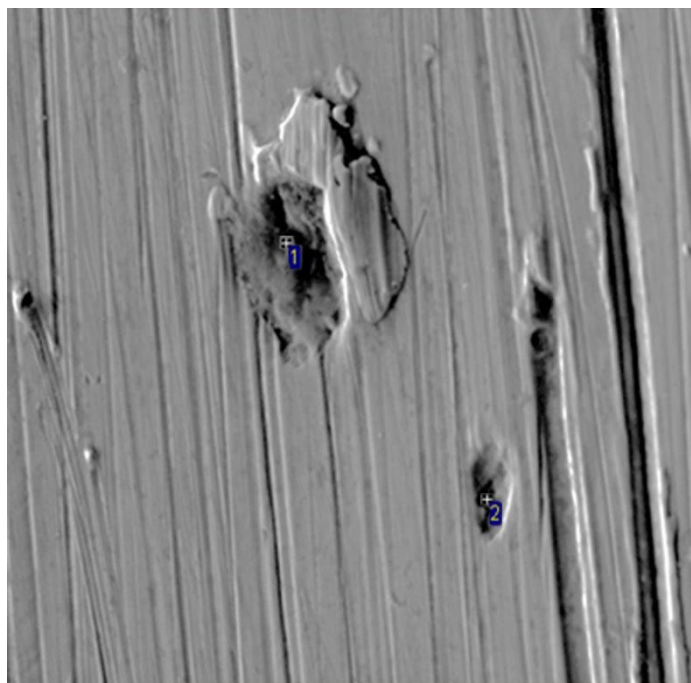


Mikroobszar	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	1,03	22,71	1,40	65,92	6,41	2,53
2	0,57	19,13	1,80	68,00	8,28	2,22

Rys. 37. Ujawnione wgłębienia korozyjne na granicy ferryt δ - austenit na powierzchni bocznej testowanej próbki, po 50 godzinach testu

Mikrowżer po wykruszonym ferrycie

W przypadku wykruszonych w procesie polerowania wydzieleń ferrytu δ na powierzchni lica spoiny w zagłębieniach na granicy ferryt δ - austenit trudno jest uzyskać szczelną warstwę pasywną. Stają się one więc naturalnym mikrowżerem w którym gromadzi się chlor. Ilustracją tego jest rysunek 38.



Mikroobszar	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	1,40	0,83	21,37	1,49	67,43	6,06	1,42
2	1,05	0,24	19,83	1,57	68,01	8,23	1,07

Rys. 38. Widok mikrowzoru, który został zainicjowany na powierzchni lica w miejscu wykruszonego, w procesie polerowania ferrytu δ . Czas testu równy 20 godzin

6.6. Badania właściwości mechanicznych złączy spawanych w stanie po spawaniu i po obróbce pospawalniczej

Certyfikowane Laboratorium Badań Nieniszczących, w oparciu o wyniki badań, doczołowych złączy spawanych z blach ze stali AISI 304L i AISI 316L w stanie po spawaniu oraz w stanie po obróbce pospawalniczej, stwierdziło w swoim sprawozdaniu, że kształt spoin był zgodny z pWPS. Strefa wpływu ciepła była równomiernie rozłożona w głąb materiału spawanego względem osi spoiny, brak było nieakceptowalnych niezgodności.

W przypadku próby zginania, przy wymaganym kącie zginania równym 180° , dla obu stanów złączy spawanych nie stwierdzono naderwań i pęknięć.

W przypadku próby rozciągania dla złączy w stanie po spawaniu stwierdzono wartość wytrzymałości na rozciąganie $R_m = 580$ MPa (zerwanie poza spoiną) oraz 575 MPa (zerwanie w spoinie), a dla stanu po obróbce pospawalniczej $R_m = 602$ MPa (zerwanie poza spoiną) oraz $R_m = 614$ MPa (zerwanie poza spoiną).

Wyniki testów zginania wskazują, że materiał w obszarze spoiny i strefy wpływu ciepła nie wykazuje kruchości, która mogłaby doprowadzić do zniszczenia złącza pod działaniem statycznych momentów zginających.

W przypadku próby udarności dla złączy w stanie po spawaniu stwierdzono wartości $U = 108 \text{ J/cm}^2$ i $U = 108 \text{ J/cm}^2$, a dla stanu po obróbce pospawalniczej uzyskano $U = 108 \text{ J/cm}^2$, $U = 108 \text{ J/cm}^2$ i $U = 116 \text{ J/cm}^2$.

Uzyskane wyniki wskazują, że obróbka pospawalnicza złączy spawanych z austenitycznych stali nierdzewnych, stosowanych na konstrukcje zbiorników procesowych, pozwoliła na podwyższenie ich wytrzymałości na rozciąganie przy udarności nie gorszej niż w stanie po spawaniu.

Taka udarność złączy spawanych w stanie po obróbce pospawalniczej spełnia wymaganą dla urządzeń ciśnieniowych wg dyrektywy WE/68/2014 oraz EN 10272, wynoszącą 60 J/cm^2 .

7. STWIERDZENIA I WNIOSKI

- Zostało opracowane i zbudowane stanowisko zautomatyzowanego wytwarzania zbiorników procesowych z nowym wariantem wymiennika ciepła. Pozwoliło to na wzrost produktywności firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o.
- Klasę jakości B według PN-EN ISO 5817 jednościegowych teowych złączy spawanych na zautomatyzowanym stanowisku ze spoinami o wklęsłym licu można uzyskać przy zastosowaniu zróżnicowanych co do wartości parametrów spawania, ale skutkować to będzie innymi wartościami HI.
- Poprzez zmianę wartości HI można modelować wartości liczby ferrytowej i morfologię ferrytu δ .
- Złącza spawane austenitycznych stali nierdzewnych pracujące w środowisku zawierającym jony chlorkowe są podatne na uszkodzenia warstwy pasywnej, pod którą na skutek lokalnego zróżnicowania składu chemicznego tworzą się mikroogniwa, w szczególności na granicy ferryt δ /austenit.
- Poprzez zmniejszenie ilości wydzielań ferrytu δ w spoinach austenitycznych stali nierdzewnych można zmniejszyć liczbę mikroogniw tworzących się na granicy ferryt δ - austenit, co pozwoli na podwyższenie odporności na korozję wżerową pod warunkiem poprawionego wygładzenia powierzchni i poprawnego wykonania zabiegu pasywacji.
- Znaczącą redukcję zawartości ferrytu δ w spoinach austenitycznych stali nierdzewnych drogą nowoopracowanej obróbki pospawalniczej, osiągnięto poprzez zapewnienie, podczas chłodzenia, dłuższego czasu dla przebiegu przemiany ferrytu δ w austenit, w zakresie wysokich temperatur, w porównaniu do warunków chłodzenia po spawaniu.
- Opracowana obróbka pospawalnicza złączy spawanych pozwoliła na podwyższenie ich wytrzymałości na rozciąganie i zapewnienie udarnośći nie gorszej niż w stanie po spawaniu.

STRESZCZENIE

Praca zawiera dwa bloki tematyczne. Pierwszy dotyczy opracowania innowacyjnego rozwiązania procesu wytwarzania zbiorników procesowych z wymiennikami ciepła, z austenitycznych stali nierdzewnych ASSs (z ang. austenitic stainless steels), dla warunków firmy FME Food Machinery Europe Sp. z o.o., który pozwolił na zmniejszenie czasu i kosztochłonności. Uzyskano to poprzez zastąpienie dotychczas stosowanego przygotowania wycinków z arkuszy blach, które były następnie profilowane na prasie krawędziowej do kształtu cewników i po dociśnięciu do płaszcza zbiornika były z nim łączone metodą TIG, technika spawania ręcznego. Opracowane zautomatyzowane stanowisko kształtowane z taśmy profilu ścianki zewnętrznej wymiennika ciepła i zespołu jego układania na powierzchni zbiornika oraz zespołu zrobotyzowanego procesu spawania, pozwoliło na poprawę wydajności procesu wytwarzania. Uzyskano złącza spawane w klasie B, charakteryzujące się wyższą estetyką w porównaniu do dotychczas wytwarzanych.

Drugi blok tematyczny dotyczył modelowania mikrostruktury spoin drogą zmiany ilości wprowadzonego ciepła HI (z ang. Heat Input) oraz poprzez obróbkę pospawalniczą. Wykazano, że poprzez zmianę wartości HI można modelować strukturę spoin. Zmniejszenie wartości HI pozwala podwyższyć wartość FN i udział ferrytu δ o morfologii listkowej (z ang. lathy) i morfologii koronkowej (z ang. lacy), kosztem udziału ferrytu δ o morfologii wermikularnej, która też uległa modyfikacji. Problematyce tej poświęcono również publikację pt.: „Microstructure of welded joints of a heat exchanger, proces tank made of AISI 304L and AISI 316L steel” (15 str.), która została przesłana do druku w czasopiśmie Przegląd Spawalnictwa.

W spoinach konstrukcji z ASSs występuje niewielka ilość ferrytu δ z uwagi na potrzebę zmniejszenia ich podatności do pęknięć gorących. Z drugiej strony w warunkach pracy tych konstrukcji w środowisku zawierającym chlor, w mikroobszarach austenitu przylegających do ferrytu δ , tworzą się mikroogniwa korozyjne inicjujące korozję wżerową. Dla zminimalizowania tego problemu wykonano fizyczne modelowanie mikrostruktury drogą obróbki pospawalniczej, które pozwoliło na zdecydowane zmniejszenia zawartości ferrytu δ do (FN ok 1%), co wpłynęło korzystnie

na zmniejszenie podatności spoin do zarodkowania korozji wżerowej. Okazało się, że złącza spawane po zaprezentowanym w pracy wariancie obróbki pospawalniczej charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na rozciąganie i udarnością nie gorszą niż z stanie po spawaniu.

Ta nowa wiedza dotycząca możliwości modelowania mikrostruktury złączy spawanych austenitycznych stali nierdzewnych, przedstawiona w niniejszej pracy, była prezentowana w szerszym zakresie na kilku konferencjach spawalniczych. Duże zainteresowanie spawalników skutkowało zobowiązaniem do jej rozpowszechnienia poprzez przygotowanie kolejnej publikacji w Przeglądzie Spawalnictwa. Publikacja pt.: „Modelowanie fizyczne mikrostruktury złączy spawanych wymiennika ciepła zbiornika procesowego ze stali AISI 304L i AISI 316L, dla zmniejszenia jego podatności na korozję” (17 str.). Została ona już przekazana do druku.

MICROSTRUCTURE MODELING OF WELDED JOINTS MADE OF AISI 304L AND AISI 316L STEEL IN THE TERMS OF IMPROVING CORROSION RESISTANCE OF PROCESS VESSELS

SUMMARY

The thesis consists of two thematic blocks. The first one concerns the development of an innovative solution for the production of process tanks with heat exchangers, made of austenitic stainless steels (ASSs), for the conditions of FME Food Machinery Europe Sp. z o.o., which allowed for a reduction in time and costs. This was achieved by replacing the previous method of preparing cut-outs from metal sheets, which were then profiled on a press brake to the shape of coils and, after being pressed against the tank shell, were joined to it using the TIG manual welding technique. The developed automated station, shaped from the outer wall profile strip of the heat exchanger and its assembly on the tank surface, as well as the robotic welding process assembly, allowed for an improvement in the efficiency of the manufacturing process. Class B welded joints were obtained, characterized by higher aesthetics compared to those previously manufactured.

The second thematic block concerned the modeling of the microstructure of welds by changing the amount of heat input (HI) and through post-weld treatment. It was shown that by changing the HI value, the structure of welds can be modeled. Reducing the HI value increases the FN value and the proportion of δ ferrite with lath and lace morphology at the expense of the proportion of δ ferrite with vermicular morphology, which was also modified. This issue was also addressed in the publication entitled: "Microstructure of welded joints of a heat exchanger, process tank made of AISI 304L and AISI 316L steel" (15 pages), which was submitted for publication in the journal *Przegląd Spawalnictwa* (Welding Review).

There is a small amount of δ ferrite in the welds of ASSs structures due to the need to reduce their susceptibility to hot cracks. On the other hand, under the operating conditions of these structures in a chlorine-containing environment, micro-corrosion

cells form in the micro-areas of austenite adjacent to δ ferrite, initiating pitting corrosion. To minimize this problem, physical modeling of the microstructure was performed by post-weld treatment, which allowed for a significant reduction in the δ ferrite content to (FN approx. 1%), which had a positive effect on reducing the susceptibility of welds to pitting corrosion initiation. It turned out that welded joints after the post-weld treatment presented in the paper were characterized by higher tensile strength and impact resistance no worse than in the as-welded condition.

This new knowledge on the possibilities of modeling the microstructure of welded joints made of ASSs, presented in this paper, was presented in more detail at several welding conferences. The great interest of welders resulted in a commitment to disseminate it by preparing another publication in *Przegląd Spawalnictwa* (Welding Review). The publication is entitled: “Physical modeling of the microstructure of welded joints in a heat exchanger made of AISI 304L and AISI 316L steel for a process tank to reduce its susceptibility to corrosion” (17 pages). It has already been submitted for printing.

LITERATURA

- [1] A. Dewangan, A. Patel, A. Bhadania: Stainless steel for dairy and food industry, *Journal of Material Sciences & Engineering*, nr 4, s. 191–196, 2015, doi: <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000191>.
- [2] J. Kwaśny, M. Banach, Z. Kowalski: Technologies of biogas production from different sources - a review, *Czasopismo techniczne*, 2015, [Online]. Dostępne na: <http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmeta1.element.ojs-nameId-6e3e8ea9-5a94-37a7-828b-e6cd5da23db6-year-2015-article-2134>
- [3] V. K. Jha, K. Banerjee, S. K. Bhaumik: Enhanced thermal stability of novel helical-finned jacketed stirred tank heater, *Thermal Engineering*, s. 184, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116250>.
- [4] F. Moerman: Hygienic design of closed equipment for the processing of liquid food, *Woodhead Food protection and security*, s. 167–266, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-251-8.00007-2>.
- [5] T. S. Awad, D. Asker, i D. B. Hatton: Food-Safe modification of stainless steel food-processing surfaces to reduce bacterial biofilms, *ACS Applied Materials & Interfaces*, t. 10(27), s. 22902–22912, 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03788>.
- [6] J. Rouweler: Heat process values F (2nd ed.) for several commercial pasteurization and sterilization processes: Overview, uses, and restrictions, *Terra Food Tech*, 2015, [Online]. Dostępne na: <https://www.terrafoodtech.com/wp-content/uploads/2020/11/terra-food-tech-heat-process-values-pasteurization-sterilization.pdf>
- [7] A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria: Corrosion of stainless steel in food and pharmaceutical industry, *Current Opinion in Electrochemistry*, t. 29, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100760>.
- [8] G. V. M. Pereira, K. T. Magalhães, E. G. de Almeida, I. D. S. Coelho, R. F. Schwan: Spontaneous cocoa bean fermentation carried out in a novel-design stainless steel tank: Influence on the dynamics of microbial populations and physical-chemical properties, *International Journal of Food Microbiology*, t. 161(2), s. 121–133, 2013, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.11.018>.

- [9] R. P. Singh: Heat transfer in food processing. In Academic Press (Ed.), Department of Biological and Agricultural Engineering, University of California, t. Davis, s. 265–397, 2009, doi: <https://cdn.prexams.com/7278/chapter%204.pdf>.
- [10] S. Gupta: Studies Related to Microbially Induced Corrosion of Stainless Steel 304 and 316, South Dakota State University, t. Praca magisterska, South Dakota State University, 2015, doi: <https://openprairie.sdstate.edu/etd/1846/>.
- [11] S. Hedayati, E. Ansarifar, S. M. Jafari: Plate heat exchangers in the food industry. W Thermal Processing of Food Products by Steam and Hot Water, Woodhead Publishing, t. Unit Operations and Processing Equipment in the Food Industry, s. 111–128, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818616-9.00013-4>.
- [12] A. Suhail: Food Grade Stainless Steel: 304 vs 316, AZO Materials, t. 12, s. 304, 2025.
- [13] F. Stręk, Mieszanie i mieszalniki. WNT, 1971.
- [14] strona www: <https://www.langleyalloys.com/knowledge-advice/what-are-the-applications-for-duplex-stainless-steels>
- [15] The Advantages of Using Duplex 2205 Plates in the Food Industry Metals & alloys, JLS, 2023, [Online]. Dostępne na: <https://www accuratellp.com/blog/the-advantages-of-using-duplex-2205-plates-in-the-food-industry>
- [16] A. Rudawska: Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączeń klejowych blach ze stali odpornej na korozję, t. 3, s. 36–39, 2010.
- [17] D. Mejsster: Chemiczna obróbka stali nierdzewnych, Telox, 2016, [Online]. Dostępne na: <https://telox.pl/chemiczna-obrobka-stali-nierdzewnych>
- [18] Post weld cleaning and finishing of stainless steels, British Stainless Steel Association, [Online]. Dostępne na: https://bssa.org.uk/bssa_articles/post-weld-cleaning-and-finishing-of-stainless-steels
- [19] J. Łabanowski i M. Głowacka: Przebarwienia powierzchni złączy spawanych stali odpornych na korozję, Przegląd Spawalnictwa, nr 6, s. 3–6, 2008.
- [20] J. Marianowski: Dlaczego stale chromowo – niklowe odporne na korozję korodują w środowisku wodnym oraz profilaktyka antykorozyjna, Polska Rolna, t. Nowy Przegląd Mleczarski, 2016, [Online]. Dostępne na:

<https://polskarolna.pl/dlaczego-stale-chromowo-niklowe-odporne-na-korozje-koroduja-w-srodowiskach-wodnych-oraz-profilaktyka-antykorozyjna,3,4,4,5,4843.html>

- [21] J. Łabanowski, M. Jurkowski, D. Frydrych, Rogalski: Trwałość spawanych instalacji wodnych wykonanych z nierdzewnych stali austenitycznych, *Przegląd Spawalnictwa*, t. 8, nr 89, s. 35–40, 2017.
- [22] A. Górecki: Trwałość instalacji – materiały metalowe instalacji wodnych, *Instal*, nr 7–8, s. 60–63, 2008.
- [23] Zastosowanie stali AISI 304 w przemyśle browarniczym, Polska Unia Dystrybutorów Stali Nierdzewnych, s. 1–5.
- [24] I. Gergianakis: Implementation of anti-corrosion nano-containers in the processes of surface treatment, *Rozprawa doktorska*, Université Paul Sabatier - Toulouse, 2016, [Online]. Dostępne na: <https://theses.hal.science/tel-01473870/>
- [25] J. G. Brennan, A. S. Grandison: *Food Processing Handbook* (2 ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/9783527634361>.
- [26] A. H. Tuthill, R. E. Avery: Specifying stainless steel surface treatments, nr 142, s. 6, 1992.
- [27] A. Kannan, P. C. G. Sandaka: Heat transfer analysis of canned food sterilization in a still retort, nr 88(2), s. 213–228, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.02.007>.
- [28] C. Garcia, M. P. Tiedra, Y. Blanco, O. Martin, F. Martin: Intergranular corrosion of welded joint of austenitic stainless steel studied by using an electromechanical minicell, *Corrosion Science*, t. vol.50, nr 8, 2008.
- [29] E. Tasak: *Spawalność Stali*. Kraków: Wydawnictwo Forbit, 2002.
- [30] L. Dobrzański: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Gliwice: WNT, 2002.
- [31] A. Świerczyńska, G. Rogalski, D. Frydrych: Badania struktury i właściwości spawanych austenitycznych rur wymienników ciepła, *Przegląd Spawalnictwa*, nr 6, s. 11–16, 2000.

- [32] H. Zhang, A. Datta, I. A. Taub, C. Doona: Electromagnetics, heat transfer, and thermokinetics in microwave sterilization, *AIChE Journal*, t. 47(9), s. 1957–1968, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690470907>.
- [33] „Korozja stali nierdzewnej. Jakie są jej rodzaje.”, *Inox Polska*, 2002.
- [34] P. Rudling: Example of stress corrosion cracking of a Type 316 stainless steel under thermal insulation at 50 to 60°C, *ResearchGate*, 2016.
- [35] A. Sałek: Biokorozja w przemysłowych systemach wodnych. Cz.2. Biokorozja tlenowa i beztlenowa, *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2010.
- [36] Heat exchangers for hygienic use: The complete line, Alfa Laval, 2015, [Online]. Dostępne na: <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/fluid-handling/heat-exchangers-for-hygienic-use---the-complete-line---brochure.pdf>
- [37] S. U. S. Choi, J. A. Eastman: Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *International Mechanical Engineering Congress and Exhibition*. San Francisco, CA, s. 12–17, 1995, doi: <https://www.osti.gov/biblio/196525>.
- [38] S. Kakac, H. Liu, A. Pramuanjaroenkij: Heat exchangers: Selection, rating, and thermal design, *CRC Press*, 2002, doi: <https://doi.org/10.1201/9781420053746>.
- [39] G. B. Awuah, H. S. Ramaswamy, A. Economides: Thermal processing and quality: Principles and overview, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, t. 46(6), s. 584–602, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.004>.
- [40] P. Bilmes, A. Gonzalez, C. Llorente, M. Solari: Effect of δ ferrite solidification morphology of austenitic stainless steel weld metal on properties of welded joints, *Welding International*, t. 10, s. 797–808, 1996, doi: <https://doi.org/10.1080/09507119609549091>.
- [41] J. C. Lippold, D. J. Kotecki, *John Wiley and Son: Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel, INC*, t. Hoboken, NJ, 2005.
- [42] E. Tasak: *Metalurgia Spawania*. Kraków: Wydawnictwo JAK, 2008.
- [43] J. Łabanowski: *Stale odporne na korozję*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2024.

- [44] N. Suutala, T. Takalo, T. Moisio: Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds, *Metallurgical Transactions A*, t. 11, s. 717–725, 1980, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02661201>.
- [45] S. A. David: Ferrite morphology and variations in ferrite content in austenitic stainless steel welds, *Welding Research Supplement*, 1981.
- [46] J. A. Brooks, J. C. Williams, A. W. Thompson: Microstructural origin of the skeletal ferrite morphology of austenitic stainless steel welds, *Metallurgical Transactions A*, s. 1271–1281, 1983, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02664809>.
- [47] S. Katayama, T. Fujimoto, A. Matsunawa: Correlation among solidification process, microstructure, microsegregation and solidification cracking susceptibility in stainless steel weld metals, *Trans. JWRI*, t. 14, nr 1, s. 123–138, 1985.
- [48] J. J. Smith, R. A. Farrar: Effect of composition on the transformation behaviour of duplex 316 weld metal, *Journal of Materials Science*, t. 26, s. 5025–5036, 1991, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00549887>.
- [49] V. B. Ankur, P. P. Awanikumar, P. M. Abhijeet, S. Sourabh: Microstructural and Electrochemical Evaluation of Fusion Welded Low-Nickel and 304 SS at Different Heat Input, *Journal of Materials Engineering and Performance*, t. 26, nr 12, s. 5847–5863, 2017, doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-017-3054-3>.
- [50] J. Fu, J. Sun, X. Cen, X. Zhang, F. Li, Y. Wu: Growth behavior and orientation relationships in AISI 304 stainless steel during directional solidification, *Materials Characterization*, t. 139, s. 241–248, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.015>.
- [51] J. A. Brooks, A. W. Thompson: Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds, *International Materials Reviews*, t. 36, nr 2, s. 16–43, 1991, doi: <https://doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.16>.
- [52] V. Kujanpaa, T. Moisio, N. Suutala, T. Takalo: Correlation between solidification cracking and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds, *Weld. Res. Int*, t. 9, nr 2, s. 55–75, 1979.

- [53] J. A. Brooks, A. W. Thompson, J. C. Williams: A Fundamental Study of the Beneficial Effects of Delta Ferrite in Reducing Weld Cracking, *Welding Research Supplement Welding Jurnal*, s. 71–83, 1984.
- [54] A. H. Schaeffler: Constitution diagram for stainless steels weld metal, *Metal Progress*, t. 56, nr 11, s. 680, 1949.
- [55] A. Eghlimi, M. Shamanian, M. Eskandarian, A. Zabolian, M. Nezakat, J. A. Szpunar: Evaluation of microstructure and texture across the welded interface of super duplex stainless steel and high strength low alloy steel, *Surface and Coatings Technology*, t. 264, s. 150–162, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.060>.
- [56] S. Gupta, A. R. Raja, M. Vashista, M. Z. K. Yusufzai: Effect of heat input on microstructure and mechanical properties in gas metal arc welding of ferritic stainless steel, *Materials Research Express*, t. 6, nr 3, 2019, doi: DOI%2010.1088/2053-1591/aaf492.
- [57] K. G. Santosh, A. P. Patil, C. R. Rathod, V. Tandon, A. Gupta: Characterization of microstructure, mechanical and corrosion response in AISI 304L and Ti-stabilized 439 stainless steels weld joints, *Journal of Manufacturing Processes*, t. 101, s. 721–736, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.05.107>.
- [58] M. Alali, I. Todd, B. P. Wynne: Through-thickness microstructure and mechanical properties of electron beam welded 20 mm thick AISI 316L austenitic stainless steel, *Materials & Design*, t. 130, s. 488–500, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.080>.
- [59] J. W. Fu, Y. S. Yang, J. J. Guo, J. C. Ma, W. H. Tong: Microstructure evolution in AISI 304 stainless steel during near rapid directional solidification, *Materials Science and Technology*, t. 25, s. 1013–1016, 2019, doi: <https://doi.org/10.1179/174328408X3>.
- [60] S. Aguilar, R. Tabares, C. Serna: Microstructural Transformations of Dissimilar Austenite-Ferrite Stainless Steels Welded Joints, *Journal of Materials Physics and Chemistry*, t. 1, nr 4, s. 65–68, 2013, doi: DOI:10.12691/jmpc-1-4-2.
- [61] V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, S. K. Seshadri, S. Sundaresan: Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless

- steel welds, *Materials Science and Engineering*, t. 385, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00077-7).
- [62] H. Fredriksson: The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification, *Metallurgical Transactions A*, t. 3, s. 2989–2997, 1972.
- [63] Y. Arata, F. Matsuda, S. Katayama: Solidification crack susceptibility in weld metals of fully austenitic stainless steels. I. Fundamental investigation on solidification behavior of fully austenitic and duplex microstructures and effect of ferrite on microsegregation, *Japanese Welding Research*, t. 5, nr 2, s. 35–51, 1976.
- [64] S. A. David, G. M. Goodwin, D. N. Braski: Solidification behavior and microstructural analysis of austenitic stainless steel laser welds, *Welding Journal*, t. 58, s. 330–336, 1979.
- [65] J. Verma, R. V. Taiwade, R. Kataria, A. Kumar: Welding and electrochemical behavior of ferritic AISI 430 and austeno-ferritic UNS 32205 dissimilar welds, *Journal of Manufacturing Processes*, t. 34, nr part A, s. 292–302, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.06.019>.
- [66] W. A. . Baeslack, J. C. Lippold, W. F. Savage: Unmixed Zone Formation in Austenitic Stainless Steel Weldments, *Welding Journal*, t. 56, s. 362–374, 1979.
- [67] L. A. Perkins: Lattice transformations related to unique mechanical effects, *Metallurgical Transactions*, t. 4, s. 1665–1689, 1973.
- [68] L. A. Perkins, L. A. Padgett, N. K. Tunali: Tracer diffusion of ^{59}Fe and ^{51}Cr in Fe-17 Wt Pet Cr-12 Wt Pet Ni austenitic alloy, *Metallurgical Transactions*, t. 4, s. 2535–2540, 1973.
- [69] H. Inoue, T. Kosecki, S. Ohikita, M. Fuji: Formation mechanism of vermicular and lacy ferrite in austenitic stainless steel weld metals, *Science and Technology of Welding and Joining*, t. 5, nr 6, s. 385–397, 2000, doi: <https://doi.org/10.1179/136217100101538452>.
- [70] K. Kadoi, M. Kogure, H. Inoue: Formation condition of lacy ferrite during solidification and subsequent transformation in austenitic stainless steels

- solidified with primary ferrite, *Materials & Design*, t. 241, nr 112984, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112984>.
- [71] K. Kadoi, M. Kogure, H. Inoue: Effect of ferrite morphology on pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel weld metals, *Corrosion Science*, t. 221, s. 111356, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111356>.
- [72] V. Shankar, T. P. S. Gill, S. L. Mannan, S. Sundaresan: Solidification cracking in austenitic stainless steel welds, *Sadhana*, t. 28, s. 359–382, 2003, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02706438>.
- [73] J. R. Davis, *Corrosion of weldments*. USA: ASM International, 2006.
- [74] A. N. Kamel, A. F. Waheed: Correlation between corrosion and ferrite number of 316L stainless steels deposited on carbon steel aged at 550°C, *European Academic Research*, t. 7, nr 3, s. 2023–2035, 2019.
- [75] R. Saluja, K. M. Moeed: Formation, quantification and significance of delta ferrite for 300 Series stainless steel weldments, *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*, t. 3, s. 23–36, 2015.
- [76] A. V. Bansod, A. P. Patil, J. Verma, S. Shukla: Microstructure, mechanical and electrochemical evaluation of dissimilar low Ni SS and 304 SS using different filler materials, *Materials Research*, t. 22, nr 1, 2019, doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0203>.
- [77] F. Czerwiński, J. Y. Cho, A. Brodtka, A. Zielińska - Lipiec, J. H. Sunwoo, J. A. Szpunar: The edge-cracking of AISI 304 stainless steel during hot-rolling, *Journal of Materials Science*, t. 34, s. 4727–4735, 1999, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1004670602478>.
- [78] R. L. Plaut, C. Herrera, D. M. Escriba, P. R. Rios, A. F. Padilha: A Short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance, *Materials Research*, t. 10, nr 4, s. 453–460, 2007, doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000400021>.
- [79] A. F. Padilha, R. L. Plaut, P. R. Rios: Stainless steel: heat treatment. In: *Steel Heat Treatment Handbook*, CRC Press, t. 2, s. 695–739, 2006, doi: <https://doi.org/10.1201/9781482293029>.

- [80] D. W. Wasnik, G. K. Dey, V. Kain, I. Samajdar: Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel, *Scripta Materialia*, t. 49, nr 2, s. 135–141, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00220-3).
- [81] D. M. E. Villanueva, F. C. P. Junior, R. L. Plaut, A. F. Padilha: Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex, *Materials Science and Technology*, t. 22, nr 9, s. 1098–1104, 2006, doi: <https://doi.org/10.1179/174328406X109230>.
- [82] B. Weiss, R. Stickler: Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions*, t. 3, s. 851–866, 1972, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02647659>.
- [83] C. C. Tseng, Y. Shen, S. W. Thompson, M. C. Mataya, G. Krauss: Fracture and the formation of sigma phase, M₂₃C₆, and austenite from delta-ferrite in an AISI 304L stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, t. 25, s. 1147–1158, 1994, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02652290>.
- [84] S. Kožuh, M. Gojić, L. Kosec: Mechanical properties and microstructure of austenitic stainless steel after welding and post-weld heat treatment, *Kovove Materijali*, t. 47, s. 253–262, 2009.
- [85] S. H. Kim, H. K. Moon, T. Kang, C. S. Lee: Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process, *Materials Science and Engineering*, t. A 356, nr 1–2, s. 390–398, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00152-7).
- [86] C. Tembhurkar, R. Kataria, S. Ambade, J. Verma, A. Sharma, S. Sarkar: Effect of fillers and autogenous welding on dissimilar welded 316L austenitic and 430 ferritic stainless steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, t. 30, s. 1444–1453, 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05395-4>.
- [87] T. P. S. Gill, J. B. Gnanamoorthy: A method for quantitative analysis of delta-ferrite, sigma and M₂₃C₆ carbide phases in heat treated Type 316 stainless steel weldments, *Journal of Materials Science*, t. 17, s. 1513–1518, 1982, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00752268>.

- [88] J. H. Wang, C. C. Su, Z. Szklarska-Smialowska: Effects of Cl⁻ Concentration and Temperature on Pitting of AISI 304 Stainless Steel, *Corrosion*, t. 44, nr 10, s. 732–737, 1988, doi: <https://doi.org/10.5006/1.3584938>.
- [89] J. Łabanowski, M. Głowacka: Eksploatacyjne uszkodzenia stali austenitycznych w urządzeniach energetycznych, *Przegląd Spawalnictwa*, t. 12, s. 3–9, 2010.
- [90] Z. Opiekun, A. Trytek, D. Pająk, P. Sobolewska, A. W. Orłowicz: Badania materiałowe odcinka instalacji wody chłodzącej. Opracowanie dla Elbud sp. z o. o. Przedsiębiorstwo Prefabrykatów Elektromagnetycznych w Przemysłu. Oddział Instal Rzeszów, Praca niepublikowana, s. 1–18, 2012.
- [91] R. Marelllo, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Martes, M. Marcos: Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels, *Corrosion Science*, t. 45, s. 909–921, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00154-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00154-3).
- [92] P. Sharma, H. Roy: Pitting corrosion failure of an AISI stainless steel pointer rod, *Engineering Failure Analysis*, t. 44, s. 400–407, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.06.001>.
- [93] S. H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Fatmehsari Haghshenas, K. Ghahtan: Stress corrosion cracking in Type.316 plates of a heat exchanger, *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, t. 5–6, s. 59–66, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.csefa.2016.03.001>.
- [94] A. D. Bedoya-Zapata, C. M. Franco-Rendón, H. León-Henao, J. F. Santa, J. E. Giraldo Barrada: Failure analysis of a welded stainless-steel piping system with premature pitting, *Engineering Failure Analysis*, t. 119, s. 104986, 2021.
- [95] M. Liu et al.: Failure investigation of a 304 stainless steel geothermal tube, *Engineering Failure Analysis*, t. 129, s. 105694, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105694>.
- [96] A. J. Sedriks: *Corrosion of stainless steels*. w 63-67. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [97] M. Hajian et al.: Microstructure and mechanical properties of friction stir processed AISI 316L stainless steel, *Materials & Design*, t. 67, s. 82–94, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.082>.

- [98] G. Bai, S. Lu, D. Li, Y. Li: Intergranular corrosion behavior associated with delta-ferrite transformation of Ti-modified Super304H austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, t. 90, s. 347–358, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.031>.
- [99] L. Peguet, A. Gaugain: Localized corrosion resistance of duplex stainless steels: methodology and properties; a review paper, *Metallurgical Research & Technology*, t. 108, nr 4, s. 231–243, 2011, doi: <https://doi.org/10.1051/metal/2011062>.
- [100] C. Örnek, A. H. Ahmed, D. L. Engelberg: Effect of microstructure on atmospheric - induced corrosion of heat-treated grade 2205 and 2507 duplex stainless steels, Conference: Eurocorr At: Istanbul in Turkey, 2012, doi: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3765.3607>.
- [101] J. Ritter: The Application of duplex stainless steels in different media, *Surface and Materials Engineering, Corrosion Laboratory*, 2013.
- [102] C. Örnek, D. L. Engelberg: Kelvin probe force microscopy and atmospheric corrosion of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel, *Corrosion and Protection Centre & Materials Performance Centre, The University of Manchester*, s. 1–10, 2014, doi: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1143.9207>.
- [103] A. W. Orłowicz i A. Trytek: Susceptibility of iron castings to heat absorption from an electric arc and to hardened-layer shaping, *Metallurgical and Materials Transactions A*, t. 34, nr 12, s. 2973–2984, 2003, doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0196-8>.
- [104] A. W. Orłowicz, A. Trytek: Kształtowanie mikrostruktury i właściwości użytkowych odlewów żeliwnych uszlachetnionych plazmą łuku elektrycznego: monografia, *Archiwum Odlewnictwa, PAN Katowice*, t. 23, nr 7, 2007.
- [105] A. W. Orłowicz, A. Trytek: Use of the GTAW method for surface hardening of cast-iron, *Welding International*, t. 19, nr 5, s. 341–348, 2005, doi: <https://doi.org/10.1533/wint.2005.3438>.