

# Utjecaj toplinske obrade na korozijska svojstva čelika 42CrMo4

---

Ćurković, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:915437>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

ODJEL ZA FIZIKU

Andrea Ćurković

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADNE NA KOROZIJSKA SVOJSTVA  
ČELIKA 42CrMo4

Diplomski rad

Rijeka, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

ODJEL ZA FIZIKU

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADNE NA KOROZIJSKA SVOJSTVA  
ČELIKA 42CrMo4

Diplomski rad

Sveučilišni diplomski studij inženjerstva i fizike materijala

Mentor: doc.dr.sc. Dario Iljkić

Andrea Čurković

Komentor: doc.dr.sc. Sunčana Smokvina Hanza

Rijeka, rujan 2019.

## Sadržaj

1.	Uvod .....	1
2.	Fazne pretvorbe i mikrostrukture u čeliku .....	2
2.1.	Željezo i čelik.....	2
2.2.	Fe-C dijagram.....	4
2.3.	Utjecaj legirajućih elemenata na fazne pretvorbe u čeliku.....	6
2.4.	Fazne pretvorbe .....	7
2.4.1.	Pretvorba austenita u perlit .....	7
2.4.2.	Pretvorba austenita u martenzit .....	8
2.4.3.	Pretvorba austenita u bainit.....	10
3.	Vrste toplinskih obrada .....	12
4.	TTT dijagram .....	14
5.	Poboljšavanje čelika s kaljenjem i popuštanjem .....	17
5.1.	Kaljenje .....	18
5.2.	Visoko-temperaturno popuštanje .....	19
5.3.	Čelici za poboljšavanje.....	20
6.	Ispitivanje tvrdoće materijala.....	22
6.1.	Brinellova metoda .....	23
6.2.	Vickersova metoda .....	24
6.3.	Rockwellova metoda .....	25
6.4.	Knoopova metoda .....	26
7.	Korozija metala.....	27
7.1.	Kemijska i elektrokemijska korozija .....	27
7.2.	Faradayev zakon elektrolize .....	29
7.3.	Ispitivanja korozije elektrokemijskim procesima .....	29
7.3.1.	Tehnika ispitivanja s istosmjernom strujom.....	30
8.	Ispitivanje korozije poboljšanog čelika 42CrMo4.....	35
8.1.	Plan eksperimenta .....	35
8.2.	Materijal uzorka .....	35
8.3.	Toplinska obrada uzorka .....	37
8.4.	Eksperimentalno određivanje brzine korozije poboljšanog čelika 42CrMo4 .....	38
8.5.	Rezultati.....	45
9.	Zaključak.....	52
	Bibliografija.....	53

Popis slika .....	56
Popis tablica .....	57
Popis oznaka i kratica .....	58

## Sažetak

Čelici su najznačajnija legura željeza. Kao takvi upotrebljavaju se u različitim područjima ali najviše su zastupljeni u strojarstvu. Radi postojanosti te postizanja širokog spektra mehaničkih svojstava često se upotrebljavaju toplinske obrade čelika. One za svrhu imaju poboljšanja svojstva kao što su: mehanička svojstva, stabilizacija strukture te smanjenje zaostalih naprezanja. Utjecaj toplinske obrade na karakteristike materijala ovisi o sastavu materijala, temperaturi pri kojoj se obrađuje te vremenu potrebnom za izvršavanje samog procesa toplinske obrade. Postupak toplinske obrade koji je najznačajniji kod obrade metala jest proces poboljšavanja kaljenjem i visokotemperaturnim popuštanjem. Elektrokemijskim ispitivanjem korozije može se ispitati kvaliteta toplinsko obrađenog čelika. Brzinu kojom korozija utječe na određeni materijal moguće je odrediti iz elektrokemijskih ispitivanja koristeći tehnike istosmjerne ili izmjenične struje. Takvim ispitivanjima moguće je odrediti koja je tehnika toplinske obrade povoljnija u pogledu korozijske otpornosti materijala.

Ključne riječi: čelik, toplinska obrada, elektrokemijsko ispitivanje korozije

## 1. Uvod

Poboljšavanjem karakteristika toplinskom obradom omogućeno je korištenje specifičnih metalnih materijala u područjima gdje to inače ne bi bilo moguće: auto industrija, pomorska industrija, zračnoj industrija, itd. Materijal koji se još i dan danas najčešće koristi u izradi strojnih dijelova i koji će biti opisan u ovom radu jest čelik.

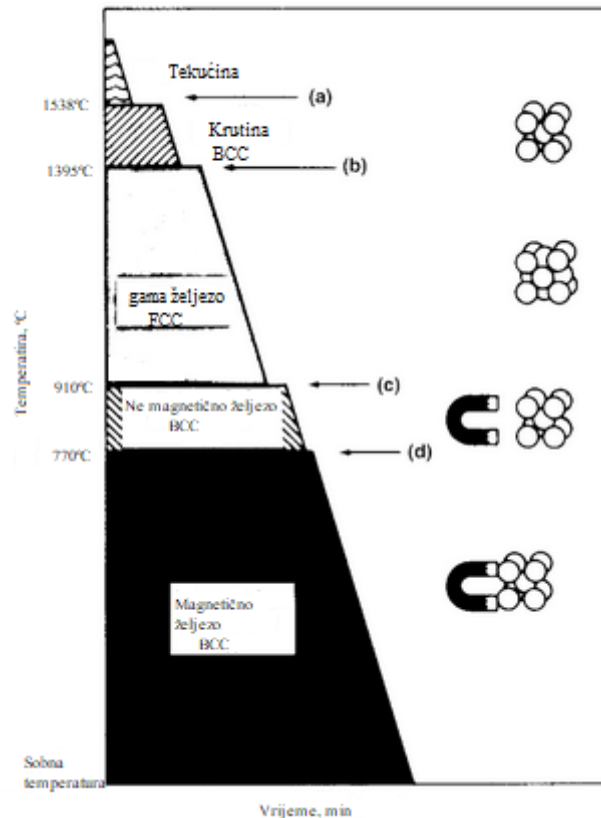
U ovom radu će biti detaljno opisan proces toplinske obrade materijala, s naglaskom na poboljšavanje čelika, koji za svoju zadaću ima poboljšanje mehaničkih svojstava.

Na početku rada će biti opisana svojstva čelika, mikrostrukture čelika i fazne promjene koje ovise o temperaturi grijanja čelika te vremenu potrebnom za zagrijavanje. Nakon toga slijedi teorijska obrada termalnih procesa, ponajviše procesa poboljšavanja koji se sastoji od kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja. Proces poboljšavanja čelika je jedan od najznačajnijih toplinskih obrada kojim se postižu bolja mehanička svojstva čelika. Teorijski dio uključuje također obradu postupka elektrokemijskog ispitivanja korozije, kojim se ispituje korozijska postojanost čelika, odnosno koliko brzo određeni ispitni uzorak korodira. Krajnji dio ovog rada biti će posvećen eksperimentalnom dijelu u kojem se uzorak podvrgnuo poboljšavanju na različitu čvrstoću postupcima toplinske obrade materijala nakon čega se ispitala korozijska otpornost. Cijeli eksperimentalni dio bio je proveden u prostorijama Tehničkog fakulteta Rijeka.

## 2. Fazne pretvorbe i mikrostrukture u čeliku

### 2.1. Željezo i čelik

Karakteristike željeza se najbolje mogu pokazati faznim dijagramom, u kojem je prikazana ovisnost temperature i vremena, odnosno kako temperatura utječe na mikrostrukturu željeza kroz određeno vrijeme. Fazni dijagram čistog željeza je prikazan na Slici 2.1.

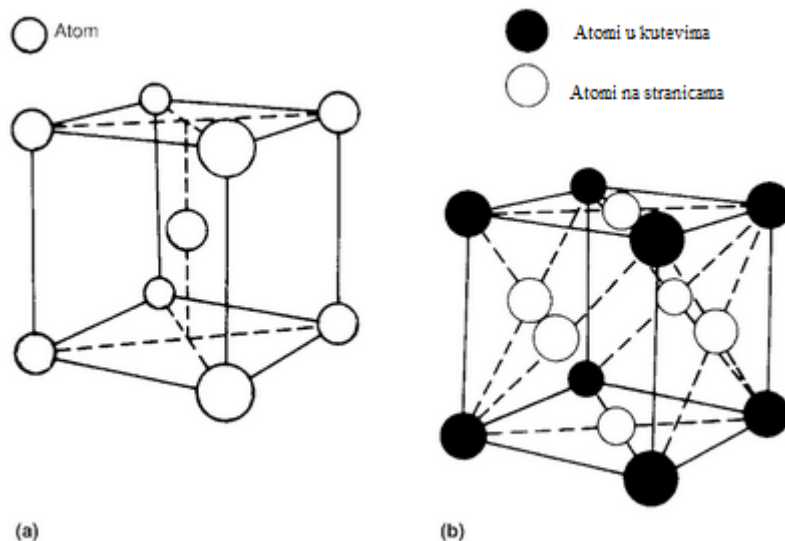


Slika 2.1 Promjena mikrostrukture željeza u ovisnosti o temperaturi

Na temperaturi od 1538°C čisto željezo prelazi iz tekućeg u čvrsto stanje. Dolazi do formiranja kristalne strukture poznate kao feritna struktura ili delta ( $\delta$ ) željezo, čiji su atomi raspoređeni u volumno centriranoj kubičnoj rešetki (BCC). Ovakva struktura ima devet atoma, od kojih je 8 raspoređeno po kutovima te jedan u sredini rešetke.

Daljnje hlađenje na temperaturi od 1395°C raspoređuje atome u rešetku sa 14 atoma. Takva struktura poznata je kao plošno centrirana kubična rešetka (FCC) kod koje su atomi raspoređeni po kutovima rešetke te na sredini svake plohe. Raspored atoma u rešetkama moguće je vidjeti na Slici 2.2.





Slika 2.2 Raspored atoma u dvije kristalne strukture čistog željeza. a) BCC - bazno centrirana rešetka, b) FCC- plošno centrirana rešetka

Snižavanje temperature na  $910^{\circ}\text{C}$  vraća strukturu u rešetku sa devet atoma zvanu alfa ( $\alpha$ ) željezo. Promjena na temperaturi od  $770^{\circ}\text{C}$  nije uzrokovana alotropskom promjenom, odnosno promjenom u kristalnoj strukturi. Ova točka označuje temperaturu na kojoj željezo postaje feromagnetično. Iznad ove specifične temperature željezo nema nikakvih magnetskih svojstava [1].

Čisto željezo je materijal koji nije lako proizvesti, no željezo sa vrlo malim postotkom nečistoća je jednostavno za proizvesti. Ukupni sadržaj nečistoća u željezu tada iznosi manje od 60 ppm (parts per milion), unutar kojih 10 ppm pripada nemetalnim nečistoćama kao što su ugljik, kisik, sumpor te fosfor dok ostatak predstavlja metalne nečistoće. Željezo kao takvo može biti vrlo slabo pri većim dimenzijama, ako se uzme za primjer pojedini kristal na sobnoj temperaturi čija sila smicanja iznosi 10 MPa, dok sila smicanja polikristaliničnog uzorka na istoj temperaturi može biti i iznad 50 MPa. Ako se veličina uzorka smanji na nekoliko  $\mu\text{m}$  svojstva se uvelike mijenjaju te sila smicanja može dostići i 19000 MPa. Do izuzetne promjene dolazi zbog toga što pri smanjenju kristala šansa za pronalazak defekata kao što su dislokacije u kristalu postaje vrlo mala. Uzmimo za usporedbu malu ugljičnu nanocijev, za koju se smatra da je stotinu puta jača od čelika, sa otporom na lom 130000 MPa. Ugljična nanocijev nije ni približno usporediva sa čvrstoćom čelika na veličinama većim od 2 mm, zbog toga što kako nanocijevi rastu tako rastu i defekti unutar kristala [2].

Kada se govori o čeliku definicija koja se najčešće upotrebljava jest: "Tvrd metal koji je kompozicija željeza, ugljika te ostalih metala kao što su magnezij, silicij, krom, itd." Jedna od preciznijih definicija čelika bi bila: "Legura bazirana na željezu, kovana u određenom temperaturnom rasponu, koja sadržava mangan, ugljik, te često druge legirajuće elemente. U ugljičnom čeliku te nisko legirajućim čelicima, maksimalni postotak ugljika je oko 2%, dok u visoko legirajućim čelicima oko 2,5% [1].

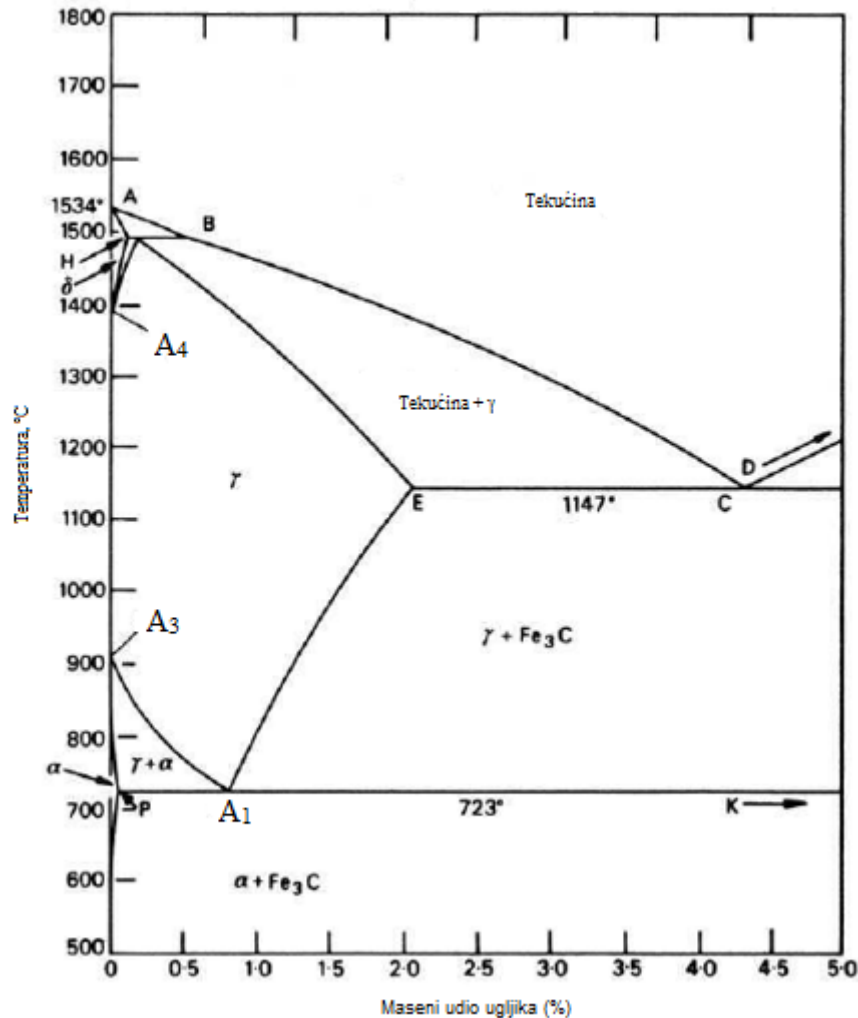
## 2.2. Fe-C dijagram

Toplinska obrada ima za svrhu postizanje željenih promjena u strukturi metala te poboljšanja karakteristika istog. Toplinska obrada kao takva utječe na karakteristike skoro svih metala i legura ali samo kod jedne skupine dolazi do drastičnih poboljšanja, a to su željezne legure odnosno čelici. Kada se čelik grije do visoko temperaturne austenitne faze te zatim polako hladi u uvjetima blizu ravnotežnim, stvara se jedna od najstabilnijih struktura čelika koja ima nisku razinu zaostalih naprezanja i čija se struktura može predvidjeti iz ravnotežnog dijagrama [3].

Da bi bilo moguće razumjeti svojstva i strukturu čelika i željeza, počinje se sa proučavanjem ravnotežnog dijagrama željezo-ugljik ( Fe-C ). Mnoge osnovne značajke ovog sustava mogu utjecati na ponašanje čak i onih najsloženijih legiranih čelika [2].

Struktura legura željeza i ugljika može sadržavati ili čisti ugljik u obliku grafita ili kemijski spoj cementit ( $Fe_3C$ ). Pošto je cementit također prisutan i kod sporo hlađenih slitina, Fe-C dijagram se može gledati kao Fe- $Fe_3C$  dijagram (Slika 2.3), zbog toga što da bi se cementit razložio na željezo i ugljik, strukturu je potrebno dugo držati na povišenim temperaturama. Dijagram stanja željezo-ugljik je stabilan dok se željezo-cementit dijagram smatra metastabilnim [3].

U Fe-C dijagramu područje od najveće važnosti je ono do 2% koncentracije ugljika, odnosno austenit i dvo-fazni ferit sa područjem željeznog karbida. Sadržaj željeza sa više od 2% ugljika tvori lijevano željezo [4].



Slika 2.3 Fazni dijagram Fe-Fe<sub>3</sub>C

Austenitna faza ili  $\gamma$  željezo zauzima puno veću površinu u dijagramu od feritne faze ili  $\alpha$  željeza, što znači mnogo veću topljivost ugljika u austenitnoj fazi sa maksimalnom vrijednošću od nešto više od 2% pri temperaturi od 1147°C. Ovako velika topljivost je vrlo važna u procesu toplinske obrade jer kada se austenit bogat ugljikom gašenjem ohladi na sobnu temperaturu, dolazi do nastajanja prezasićene otopine ugljika u željezu. Feritna faza odnosno  $\alpha$  željezo ima prilično ograničeno područje, sa maksimalnom topljivosti ugljika od 0.02% pri temperaturi od 723°C. Slično, područje  $\delta$  željeza je ograničeno na temperature između 1390°C i 1534°C te potpuno nestaje kada koncentracija ugljika prijeđe vrijednost od 0.5%.

U dijagramu postoji nekoliko važnih temperatura ili kritičnih točaka koje su vrlo bitne. Prvo imamo A<sub>1</sub> temperaturu od 723°C pri kojoj nastaje eutektoidna reakcija. Sljedeća je temperatura u točki A<sub>3</sub> gdje  $\alpha$  željezo ugrijavanjem prelazi u  $\gamma$  željezo. Za čisto željezo ta temperatura iznosi 910°C ali temperatura transformacije drastično pada pri povišenju koncentracije ugljika. Treća

točka je  $A_4$  pri kojoj  $\gamma$  željezo prelazi u  $\delta$  željezo što se događa na temperaturi od  $1390^\circ\text{C}$  za čisto željezo te raste kako se koncentracija ugljika povećava. Točka  $A_2$  je Curiejeva točka pri kojoj feritno željezo ohlađivanjem gubi feromagnetska svojstva te postaje paramagnetično [2].

### 2.3. Utjecaj legirajućih elemenata na fazne pretvorbe u čeliku

U čeliku se često nalaze različite primjese koje mogu utjecati na svojstva tog materijala. Također, ti dodatni elementi mogu utjecati na karakteristične temperature faznih pretvorbi kod čelika, te na topljivost ugljika u pojedinim fazama čelika [5].

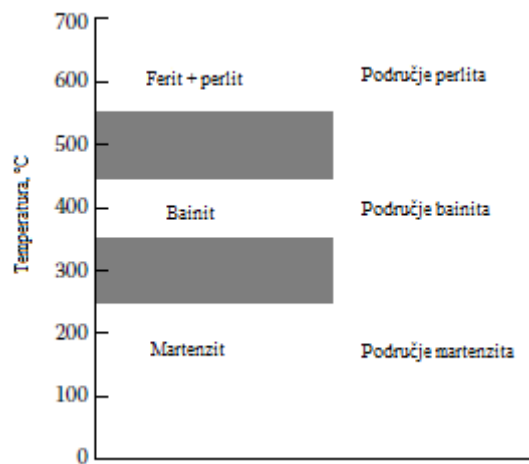
Elementi koji proširuju područje austenita nazivaju se  $\gamma$ -genim elementima a sastoje se od nikla, mangana, kobalta te bakra. Ovi elementi snižavaju kritične temperature kod pretvorbe austenita u ferit. Proširenje područja stabilnosti feritne faze postiže se dodavanjem titana, vanadija, molibdenu, volframa, kroma te silicija koji se još nazivaju i  $\alpha$ -genim elementima. Povišenjem koncentracije  $\alpha$ -genim elemenata povišuju se i kritične temperature raspada austenita. Mnogi elementi snižavaju eutektoidnu koncentraciju u čeliku dok na topljivost ugljika u austenitnoj fazi najviše utječu feritni elementi, koji povećanjem koncentracije snižavaju koncentraciju topljivosti ugljika u austenitu..

U čeliku još postoje karbidotvorni elementi: vanadij, volfram, titan, niobij, krom, molibden te mangan. Ovi elementi pri niskim koncentracijama tvore legirani cementit, sa malom razlikom od običnog cementita. Pri višim koncentracijama može doći do nastanka posebnih karbida, koji su u većini slučajeva teško taljivi te vrlo tvrdi.

Dodavanjem legirajućih elemenata možemo izrazito promijeniti ravnotežu u pojedinim fazama, dok osnovni mehanizmi pretvorbe i dalje ostaju isti [5].

## 2.4. Fazne pretvorbe

Kod toplinske obrade čelika, izradak se grije do visokih temperatura kako bi se cijela struktura pretvorila u austenit. Austenit je faza koja se karakterizira plošno centriranom kristalnom rešetkom. Austenit je jedno-fazna struktura željeza i ugljika koja je stabilna pri visokim temperaturama a pri sporom hlađenju se pretvara u perlit, koji je ravnotežna faza pri sobnoj temperaturi. No ako se čelik drastično brzo ohladi dolazi do nastanka vrlo tvrde i čvrste strukture zvane martenzit, koji je metastabilna faza ugljika otopljenog u željezu. Srednje brzine hlađenja dovode do ostalih struktura kao što su bainiti. Eutektoidni ugljični čelici uglavnom se sastoje od perlita i bainita, ovisno o brzini hlađenja [3]. Na Slici 2.4 možemo vidjeti temperaturna područja stvaranja pojedinih mikrostruktura u čeliku.



Slika 2.4 Temperaturni raspon formiranja mikrostruktura u nelegiranim čelicima

### 2.4.1. Pretvorba austenita u perlit

Zbog prisutnosti otopljenog ugljika u austenitu usporena je pretvorba FCC kristalne rešetke austenita u BCC rešetku ferita. Topljivost ugljika se znatno smanjuje u prijelazu iz austenita u ferit te se u skladu s metastabilnim Fe-Fe<sub>3</sub>C dijagramom, ugljik izlučuje u obliku željeznog karbida (cementita). Ovakva transformacija se može opisati sa 3 međusobno povezana procesa :

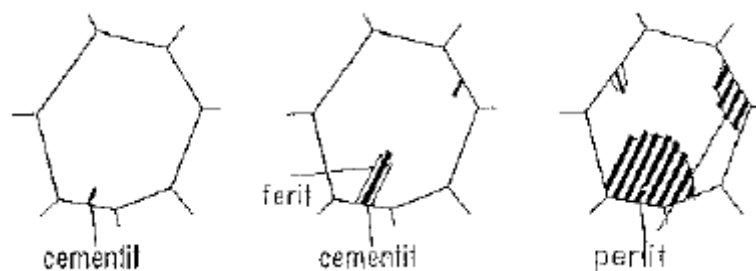
- 1) Pretvorba  $\gamma$ - Fe rešetke u  $\alpha$ - Fe rešetku
- 2) Izlučivanje ugljika u obliku karbida Fe<sub>3</sub>C (cementita)
- 3) Zgrušavanje karbida

Pri temperaturi u točki A<sub>1</sub> procesi 1 i 2 nastaju gotovo istodobno uz formiranje mješavine ferita i cementita. Atomi otopljenog ugljika su nasumično raspoređeni u rešetki. Zbog toga cementit nastaje u područjima koji su bogati ugljikom dok ferit nastaje u područjima osiromašenim

ugljikom. Nasumičan raspored ugljika se ostvaruje se difuzijom i ovisi o temperaturi te vremenu. Brzina difuzije ugljika u rešetkama  $\gamma$  i  $\alpha$  željeza drastično se smanjuje kako se temperatura snižava, zbog toga što koeficijent difuzije ovisi o temperaturi kao:

$$D = D_0^{-Q/RT} \quad (1)$$

Slobodan ferit ili karbidi se mogu izlučiti na granicama austenitnih zrna, gdje su formacija i rast zrna kontrolirani difuzijskom kristalizacijom (Slika 2.5). Difuzija željeza te drugih legirajućih elemenata također igra važnu ulogu. Snižavanjem temperature brzina difuzije opada i postiže se finija struktura.



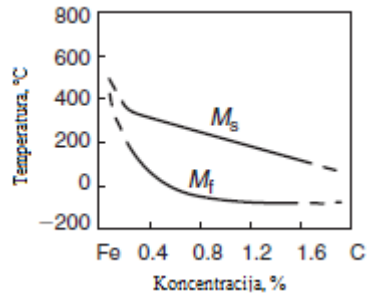
Slika 2.5 Prikaz perlitne pretvorbe [5]

Perlit se pretežno počinje formirati u područjima rešetke sa strukturnim defektima kao što su: granice zrna, netopljivi karbidi ili nemetalni uključci kao sulfidi. Jedna od važnijih karakteristika perlita je udaljenost između ploča, što je udaljenost manja to je čvrstoća čelika veća. Sa smanjenjem udaljenosti ploča također dolazi do finije strukture perlita. U eutektoidnim čelicima pretvorba perlita se događa pri hlađenju do temperatura od 700°-600°C, no ako se nastavi hladiti do temperatura od 600-500°C vrlo fina eutektoidna mješavina se stvara gdje je udaljenost između ploča perlita približno jednaka 0.1  $\mu\text{m}$  [3].

#### 2.4.2. Pretvorba austenita u martenzit

Tvorba martenzita se događa pri naglom hlađenju, u procesu koji je poznat kao kaljenje. Najznačajnija obilježja martenzitne pretvorbe su:

- Nastaje brzim hlađenjem austenita sa temperature iznad  $A_1$ , u vodi ili ulju
- Koncentracija ugljika u martenzitu je jednaka kao i u austenitu
- Razlika između martenzitne i perlitne pretvorbe je u difuzijskom procesu kod perlita
- Pretvorba austenita u martenzit počinje pri temperaturi  $M_s$ , a točna temperatura se određuje koncentracijom ugljika u čeliku ( Slika 2.6 )



Slika 2.6 Početak i kraj stvaranja martenzita, ovisnost temperature o koncentraciji ugljika [3]

- Izvan temperaturnog područja hlađenja  $M_s$ - $M_f$  prestaje stvaranje martenzita, koje se razlikuje od transformacije perlita, čija se pretvorba nastavlja do određene temperature ispod točke  $A_1$ .
- Pri hlađenju ispod linije  $M_s$  količina martenzita drastično raste zbog brzog stvaranja novih ploča martenzita, dok već nastale ploče ne rastu kroz vrijeme
- Rešetka martenzita je uobičajeno orijentirana u odnosu na austenitnu rešetku

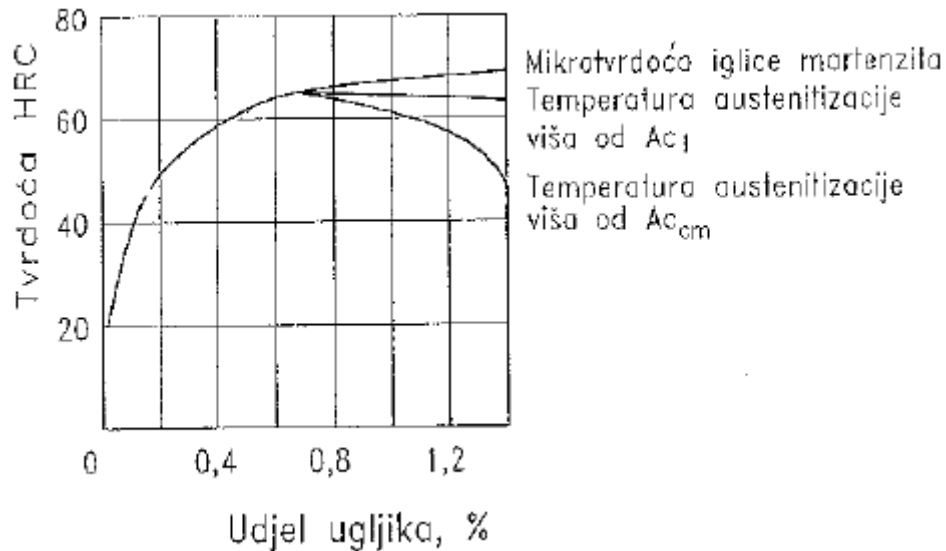
Kako se stupanj pothlađenosti povećava tako se povećava i neuređenost u rešetci martenzita. Pri pothlađivanju austenita do temperature od  $911^\circ\text{C}$  do  $750^\circ\text{C}$  dolazi do obične  $\gamma \rightarrow \alpha$  pretvorbe, dok pri pothlađivanju na temperaturama ispod  $750^\circ\text{C}$  nastaje martenzitna  $\gamma \rightarrow \alpha$  pretvorba. Kako bi zasigurno došlo do pretvorbe u martenzit, uzorak bi se trebao zagrijavati na visokim temperaturama te potom brzo ohladiti da ne bi došlo do ostalih faznih pretvorbi [3].

Struktura martenzita se odlikuje karakterističnim igličastim izgledom, gdje je kristalno zрно u obliku pločice odnosno iglice (Slika 2.7). Između iglica martenzita pojavljuje se zaostali austenit koji raste s koncentracijom ugljika nakon martenzitne pretvorbe. Orijentacijska ovisnost se javlja između kristalnih zrna austenita i martenzita [5].



Slika 2.7 Struktura martenzita

Tvrdoća martenzitne mikrostrukture ponajviše ovisi o sadržaju ugljika u fazi (Slika 2.8), što znači da se s povećanjem ugljika povećava i tvrdoća martenzita. Povećanjem tvrdoće uzrokuje se smanjenje žilavosti što dovodi do izrazito tvrde i krhke mikrostrukture [5].



Slika 2.8 Ovisnost tvrdoće o sadržaju ugljika u martenzitu i nelegirajućem čeliku

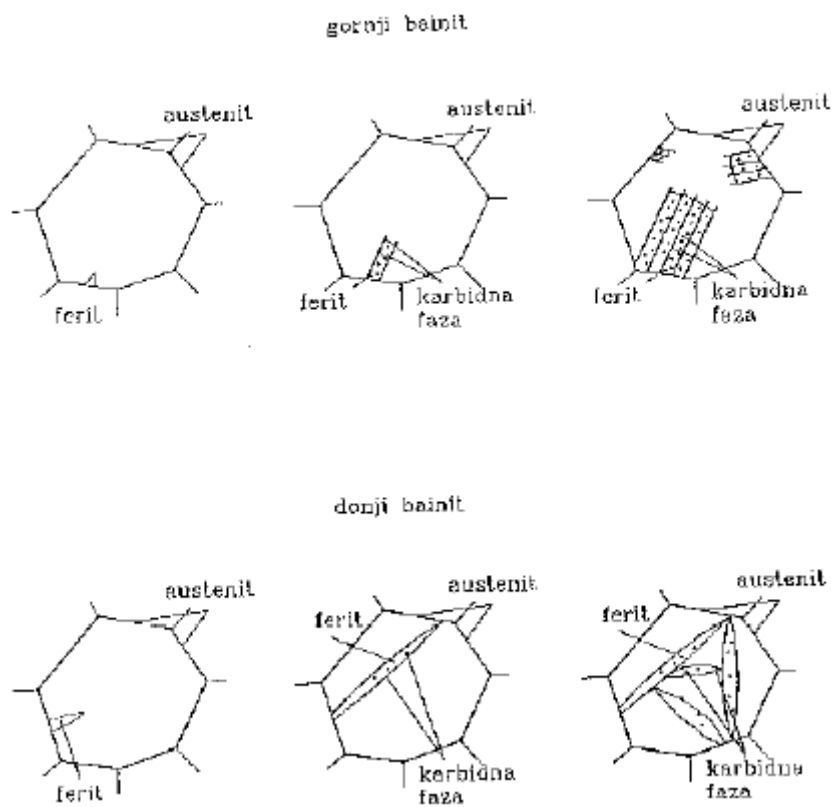
#### 2.4.3. Pretvorba austenita u bainit

Bainitna struktura je središnja struktura i kao takva nalazi se u temperaturnom rasponu između temperature stvaranja perlitne i martenzitne strukture. Nastala struktura i kinetika pretvorbe imaju značajke i difuzijske perlitne transformacije te martenzitne transformacije bez difuzije. Mehanizam pretvorbe uključuje  $\gamma \rightarrow \alpha$  reorganizaciju rešetke, redistribuciju ugljika te izlučenje karbida. Sličnost pretvorbe bainita s perlitnom i martenzitnom transformacijom može se objasniti ukratko. Difuzija atoma željeza je skoro u potpunosti potisnuta u rasponu bainitne strukture. Tada je  $\gamma \rightarrow \alpha$  formacija ferita vrlo teška za ostvariti zbog toga što je taloženje perlita potisnuto. No difuzija ugljika je aktivna te uzrokuje taloženje karbida. U središnjem području  $\gamma$  faze, kristali nastaju koherentnim rastom slično martenzitnim pločama. Ploče u  $\alpha$  fazi nastaju u duljem periodu vremena. To se događa zato jer se u središnjem temperaturnom rasponu  $\alpha$  faza može izlučiti samo iz  $\gamma$  faze gdje postoji područje osiromašenja ugljika. Zato stopa rasta kristala u  $\alpha$  fazi ovisi o stopi difuzije ugljika iz određene faze. Povećanjem temperature prevladavaju difuzijski procesi, dok kod nižih temperatura prevladavaju bezdifuzijski procesi.

U središnjem temperaturnom rasponu postoji razlika između donjeg i gornjeg bainita (Slika 2.9), koji su formirani u donjem i gornjem dijelu temperaturnog raspona. Temperaturna granica



koja dijeli gornji i donji bainit nalazi se na temperaturi od otprilike 350°C. Gornji bainit ima pernatu strukturu dok donji bainit posjeduje igličastu strukturu, sličnu martenzitu. Ovakva razlika u strukturama je razlog različite pokretljivosti atoma ugljika u temperaturnom rasponu bainita.

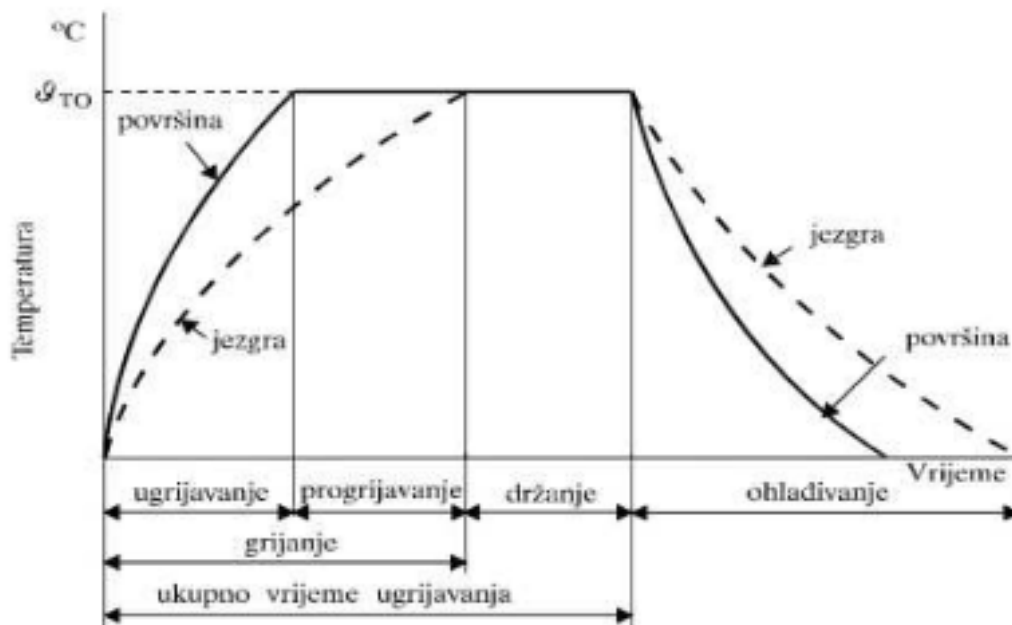


Slika 2.9 Pretvorba austenita u bainit [5]

### 3. Vrste toplinskih obrada

Toplinsku obradu možemo definirati kao proces ili kombinaciju procesa grijanja i hlađenja metala ili slitine u svrhu dobivanja željenih svojstava. Tijekom obrade poželjno je da se očuva oblik i dimenzija izratka [6]. Kada govorimo o toplinskoj obradi materijala, to najčešće podrazumijeva obradu željeza i njegovih slitina (legura), od kojih je najpoznatija čelik.

Prema [1] postupci toplinske obrade su u nekim slučajevima jasni kada se govori o tehnici i upotrebi, ali isto tako u drugim slučajevima obično objašnjenje i opis nisu dovoljni da se naglasi razlika između ciljeva pojedine tehnike. U ovom poglavlju će biti ukratko opisani različiti postupci toplinskih obrada i razlike između pojedinih, koji će biti uvod u daljnja poglavlja o strukturi i stvaranju faza u određenim obradama. Na Slici 3.1 možemo vidjeti dijagram toplinske obrade.



Slika 3.1 Dijagram toplinske obrade [7]

Prema [5] podjela toplinskih obrada dobivena je na temelju mikrostrukturnih promjena:

Žarenje bez prekrystalizacije gdje se legura grije ispod kritične temperature fazne pretvorbe, odnosno temperature pri kojoj se stvara nova faza ili se količinski udjeli postojećih faza bitno mijenjaju. Ovakvom toplinskom obradom legura se dovodi do stabilnog stanja sustava. Vrste bez prekrystalizacijskog žarenja su:

- Rekrystalizacijsko žarenje- Povećanjem stupnja hladne deformacije kod kristalnih zrna dolazi do deformacije u smjeru najveće plastične deformacije. Rekrystalizacijsko

žarenje ponovno provodi deformirana zrna u poligonalni oblik te dovodi zrno u stanje u kojemu se lakše oblikuje.

- Žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja- Pri obradi ili primjeni nekog strojnog dijela moguće je stvaranje vlastitih naprezanja. Takva naprezanja se umanjuju dugotrajnim držanjem na sobnoj temperaturi, elastičnim vibracijama ili ugrijavanjem odnosno žarenjem legura na određenim temperaturama.
- Stabilizacijsko žarenje- Takvim žarenjem se ubrzavaju spontani procesi u leguri koji dovode do promjene dimenzije strojnog dijela, nakon čega se legura nalazi u ravnotežnom stanju.

Žarenje s prekrizacijom kod kojeg dolazi do grijanja legure iznad kritične temperature fazne pretvorbe, odnosno temperature na kojoj nastaje nova faza. Hlađenjem slitina se ne smije udaljiti značajno od stabilnog stanja. Dvije osnovne vrste su:

- Normalizacijsko žarenje- Dolazi do ujednačavanja mikrostrukture, odnosno oblika i veličine kristalnih zrna te raspodjele mikrokonstituenata.
- Homogenizacijsko žarenje- Dolazi do ujednačavanja raspodjele elemenata u leguri.

Gašenje je proces brzog ohlađivanja legure kojim je onemogućena ravnotežna pretvorba. Procesom gašenja legura se udaljava od stabilnog stanja. Dijeli se na dvije osnovne vrste:

- Kaljenje- Nastaje nova neravnotežna faza ili mikrostruktura.
- Gašenje bez faznih pretvorbi- Ustaljenje mikrostrukturne faze na nižim temperaturama

Ugrijavanje nakon gašenja stvara stabilnije stanje u fazi. Ovdje također imamo dvije osnovne vrste:

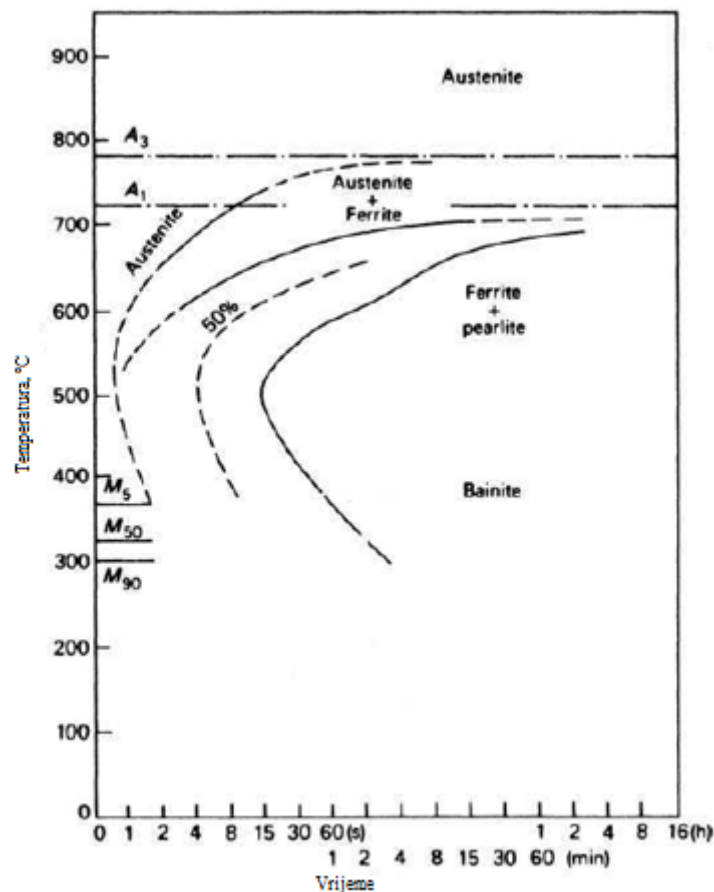
- Popuštanje- To je proces ponovnog ugrijavanja legura nakon kaljenja na temperaturama nižim od temperatura fazne pretvorbe te dobivanje djelomične ili potpune promjene mikrostrukture dobivene kaljenjem.
- Precipitacijsko žarenje- Postiže se izdvajanje precipitata odnosno nakupina iz pothlađene i prezasićene visokotemperaturne faze.

Toplinsko-kemijska obrada je grijanje legure u sredstvu s povišenim potencijalom difundirajućih elemenata. Difuzijom se sustav dovodi u stabilno stanje. Ovom obradom mijenja se kemijski sastav te mikrostruktura površine strojnog dijela [5].

## 4. TTT dijagram

Strukture kao što su ferit, grubi perlit i cementit mogu se predvidjeti u Fe-C dijagramu i povezani su sa vrlo sporom stopom hlađenja koja simulira ravnotežno stanje. Strukture kao što su martenzit, bainit i fini perlit nemaju ravnotežne uvjete. Formacija ovih strukturi te dimenzije pojedinih ovise o uvjetima austenizacije, vremenu i temperaturi hlađenja pojedine slitine te sastavu slitine. Strukture su uobičajeno prikazane u transformacijskim dijagramima koji pokazuju ovisnost temperature o vremenu mikrostrukturne formacije za određenu slitinu. Dva najčešće korištena dijagrama su TTT (time-temperature-transformaton) ili IT( isothermal transformation) i CCT( continous cooling transformation) dijagrami [4].

Izotermalni dijagrami su razvijeni tako što se zagrijavanjem malih uzoraka čelika do određene temperature postiže austenitna transformacija, zatim drastičnog hlađenja do temperature između temperature austenizacije i  $M_s$  temperature, držanja određeni period vremena i potom hlađenja do  $25^\circ\text{C}$  [8].



Slika 4.1 Izotermalni dijagram [9]

Austenit je stabilan jedino pri povišenim temperaturama te naglim hlađenjem dolazi do stvaranja martenzitne strukture. Na Slici 4.1 prikazan je izotermalni dijagram, gdje linija  $M_s$  označuje odgovarajuću temperaturu ispod koje dolazi do pretvorbe austenita u martenzit, ako je hlađenje dovoljno brzo da zadrži austenitnu strukturu do te temperature. Točka  $M_{50}$  znači da se 50% austenita pretvorilo u martenzit, dok točka  $M_{90}$  prikazuje 90%-tnu pretvorbu. Ovakav proces i dijagram su suprotnost procesu u kojem toplinska obrada uključuje mijenjanje temperature u ovisnosti o vremenu [4].

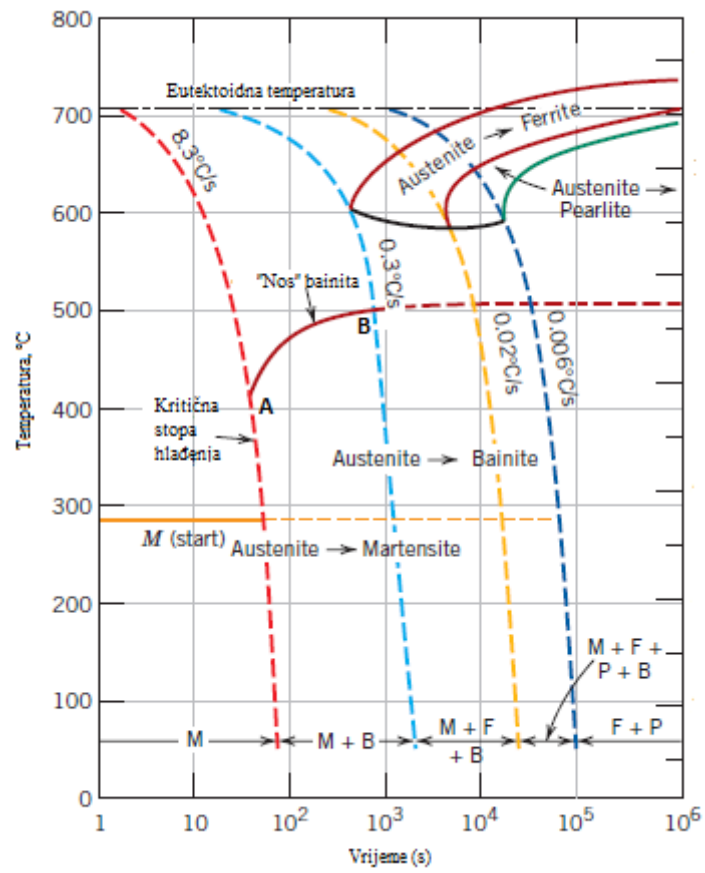
Primjer TTT dijagrama podeutektoidnog čelika za kontinuirano hlađenje može se vidjeti na Slici 4.2. Kod kontinuiranog hlađenja dolazi do promjene temperature raspada austenita odnosno uvjeta pri kojima se on raspada. Pri takvom hlađenju mikrostruktura nije u pravilu jednolična. Ako se pri nekoj obradi temperatura drastično promijeni može doći do stvaranja vlastitih naprezanja i deformacija koji su nepogodni za čelik [5].

Minimalna brzina hlađenja pri kojoj se sav austenit pretvori u martenzit naziva se gornja kritična brzinom gašenja. Brzine gašenja nisu kontinuirane i u početku gašenja su obično mnogo veće nego u kasnijim fazama gašenja čelika. Na TTT dijagramu za kontinuirano hlađenje ta se brzina prikazuje krivuljom nazvanom "nos bainita" koja označava početak pretvorbe u perlitni ili bainitni stupanj. Kada martenzitna struktura nije poželjna javlja se donja kritična brzina hlađenja odnosno najveća brzina pri kojoj još uvijek nije došlo do nastanka martenzita. Prema [5] kritične temperature ovise o:

- kemijskom sastavu austenita
- veličini kristalnog zrna austenita
- homogenosti kemijskog sastava austenita
- udjela netopljivih karbida

Pri promjeni kemijskog sastava u čeliku mijenja se i difuzija ugljika te ostalih elemenata, dok se u TTT dijagramu mijenja položaj i veličina određenih faza. Sa povećanjem koncentracije ugljika i legirajućih elemenata u čeliku usporavaju se difuzijski procesi te se temperature martenzitne pretvorbe pomiču prema dolje.

Kod određene temperature u IT dijagramu moguće je odrediti vrijeme početka i kraja pretvorbe kao i procijeniti svojstva čelika nakon određene pretvorbe, naprimjer mikrostrukturu i tvrdoću. Osnovna svojstva legure kao što su mikrostruktura i tvrdoća također je moguće odrediti pomoću TTT dijagrama za kontinuirano hlađenje [5].



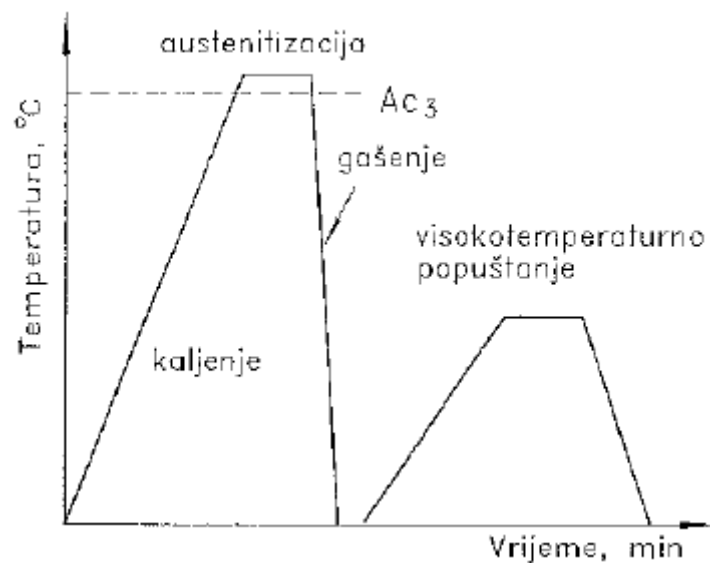
Slika 4.2 Dijagram kontinuiranog hlađenja legiranog čelika

## 5. Poboljšavanje čelika s kaljenjem i popuštanjem

Kod procesa poboljšavanja postoje dva osnovna postupka:

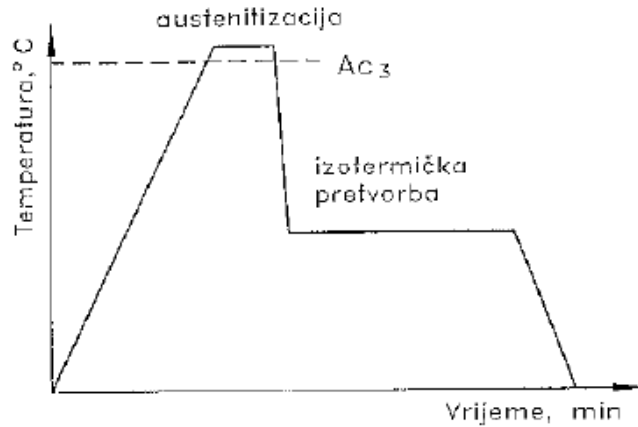
- Klasično poboljšavanje- kaljenje i visokotemperaturno popuštanje
- Izotermičko poboljšavanje- brzo ohlađivanje čelika do temperature gdje dolazi do izotermičke pretvorbe austenita u bainit ili finolamelarni perlit

Na Slici 5.1 prikazan je dijagram postupka poboljšavanja čelika.



Slika 5.1 Shema postupka poboljšavanja čelika [5]

Kod izotermičkog poboljšavanja uzorci se hlade u ugrijanim kupkama pri temperaturama od 350 do 450°C. Dijagram izotermičkog poboljšavanja čelika prikazan je na Slici 5.2. Kako bi se riješili nestabilnog austenita, držanjem u solnim kupkama on se raspada na bainit ili finolamelarni perlit. Svaki određeni čelik ima svoj specifični izotermički TTT dijagram pomoću kojeg se može odrediti prava temperatura raspada austenita te potrebno vrijeme držanja [5].

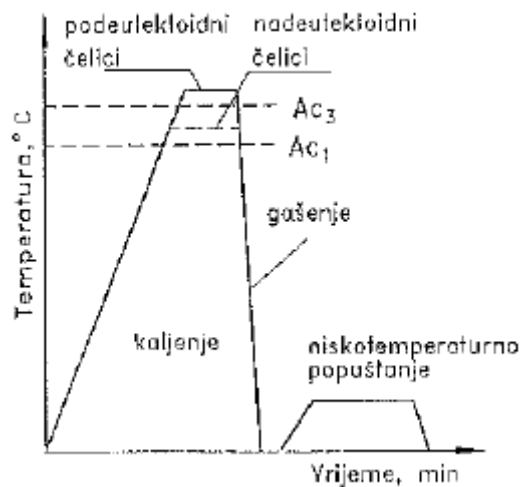


Slika 5.2 Shema izotermičkog poboljšavanja čelika [5]

### 5.1. Kaljenje

Glavni cilj procesa kaljenja je postizanje željene mikrostrukture, tvrdoće i čvrstoće te u isto vrijeme smanjenje zaostalih naprežanja i deformacija. Sredstva koja se najčešće koriste za gašenje tijekom kaljenja su tekućine što uključuje vodu, otopinu soli u vodi, vodene polimerne otopine i ulja za otvrdnjavanje. U procesu kaljenja (Slika 5.3), nakon zagrijavanja do temperature austenizacije izradak se naglo hladi kako bi se izbjegla difuzijska pretvorba u perlitnom području te kako bi se zadržala struktura koja se sastoji pretežito od martenzita i bainita [10].

Nakon kaljenja slijedi proces niskotemperaturnog popuštanja kako bi se riješili vlastitih i zaostalih naprežanja. Vrijeme držanja na najvišoj temperaturi u ovisnosti je o temperaturi popuštanja, ako su temperature između 180 i 220°C vrijeme držanja je oko 1,5 do 2 sata, dok je na nižim temperaturama od 100 do 120°C vrijeme držanja između 10 i 15 sati [5].

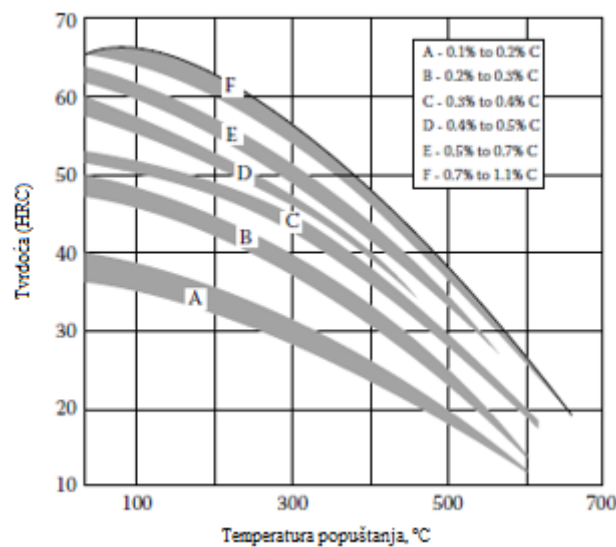


Slika 5.3 Proces kaljenja [5]



## 5.2. Visoko-temperaturno popuštanje

Popuštanje je pojam koji je povezan sa toplinskom obradom martenzita u čelicima, mijenjajući mikrostrukturu i mehanička svojstva držanjem komponente čelika na temperaturi gdje ne može doći do austenitne pretvorbe. Nakon kaljenja, martenzitna struktura čelika je vrlo tvrda ali i krta. Popuštanje je toplinska obrada očvrstnutih čelika u svrhu dobivanja željenih mehaničkih svojstava, koji uključuju poboljšanu žilavost i duktilnost, nižu tvrdoću i poboljšanu dimenzijsku stabilnost. Popuštanje se može provoditi na temperaturama do donje kritične temperature ( $A_{c1}$ ). Slika 5.4 prikazuje utjecaj koncentracije ugljika i temperature popuštanja na tvrdoću ugljičnog čelika [4].



Slika 5.4 Utjecaj koncentracije ugljika na čvrstoću čelika u procesu popuštanja [11]

Uobičajeno vrijeme popuštanja je najmanje 1 h. Nakon grijanja čelik se hladi do sobne temperature na zraku. U procesu popuštanja, mikrostruktura postaje sve bliža ravnotežnim uvjetima. Tijekom popuštanja, martenzitna struktura je podložna nizu reakcija, definiranim kao fazama popuštanja [4].

Faza 1: Kod visoko ugljičnih čelika, izlučivanje viška ugljika počinje sa formiranjem karbida, kao što je  $\epsilon$  ( $Fe_2C_4$ ) koji može rasti na niskim temperaturama čak i od  $50^{\circ}C$ . Ova faza počinje pri sobnoj temperaturi i doseže  $250^{\circ}C$ .

Faza 2: Popuštanje na povišenim temperaturama, u rasponu od  $200^{\circ}C$ - $300^{\circ}C$  u trajanju od 1h potiče zaostali austenit da se raspadne u smjesu cementita i ferita. Martenzit u čelicima sa manje od 0,5% koncentracije ugljika ima manje od 2% zaostalog austenita. Postoje neke naznake da se austenit raspada na ferit i cementit, ali nema opće suglasnosti da se ova struktura može

povezati sa donjim bainitom, koji nastaje izotermičkim raspadom austenita u temperaturnom rasponu od 230°C-300°C.

Faza 3: Popuštanje na još višim temperaturama dovodi do ogrubljenja čestica cementita. Cementit se može promatrati i tijekom kaljenja kada je  $M_s$  temperatura povišena, kao što je i u slučaju kod čelika sa niskom koncentracijom ugljika koja se viđa uglavnom u martenzitu formiranom odmah ispod temperature  $M_s$ . Ovaj fenomen se naziva "self-tempering".

Faza 4: U ovoj fazi popuštanja čestice cementita prolaze kroz proces ogrubljenja, kako bi na kraju u potpunosti izgubili svoju kristalografsku strukturu, te postali sferični. Proces počinje pri temperaturama između 300°C i 400°C, dok proces sferoidizacije može dostići i 700°C. Na gornjoj granici ovog temperaturnog raspona štapičasta zrna martenzita su zamijenjena feritnim zrnima, procesom koji se najbolje može opisati kao rekristalizacija. Rast cementita u ferit je povezan sa smanjenjem gustoće tako da su potrebne šupljine kako bi se smjestilo rastući cementit. Početne štapičaste granice martenzita ostaju stabilne do oko 600°C. Nakon tog praga, u rangu od 600°C i 700°C, dolazi do rekristalizacije, koja rezultira u stvaranju orijentiranih feritnih zrna sa sferičnim  $Fe_3C$  česticama u granicama te unutar zrna. Ovaj proces je moguće prepoznati u nisko legirajućim čelicima [4].

### 5.3. Čelici za poboljšavanje

Čelici za poboljšavanje spadaju u skupinu konstrukcijskih čelika, nelegiranih i niskolegirajućih, koji postižu odgovarajuće karakteristike kao što su granica razvlačenja, žilavost te vlačna čvrstoća procesom kaljenja i visoko-temperaturnim popuštanjem koji se odvijaju na temperaturama višim od 500°C. U ovu skupinu spadaju čelici sa koncentracijom ugljika između 0,25-0,60%, s optimalnim iznosom od 0,3-0,4% (Slika 5.5) [12].

Obradivost ove vrste čelika ne ovisi toliko o utjecaju legirajućih elemenata koliko o mikrostrukturi koja je rezultat prethodne toplinske obrade. Pri procesu visoko-temperaturnog popuštanja kaljenog čelika dolazi do promjene u strukturi martenzita i donjeg bainita, dok se ostale strukture ne mijenjaju, iz čega se može zaključiti da za dobivanje idealnih svojstva jednoličnosti materijala dolazimo jedino potpunim prokaljivanjem. Pod pojmom potpunog prokaljivanja podrazumijeva se gašenje cijelog izratka intenzitetom iznad kritične temperature kako bi se dobila u potpunosti martenzitna struktura. Da bi se postigla dovoljna žilavost srednje i visoko-ugljičnog martenzita potrebno je provesti visoko-temperaturno popuštanje. Procesom

nisko temperaturnog popuštanja postižu se više vrijednosti granice razvlačenja ali i krhkost izratka [12].

Oznaka čelika		Sastav "ostalo" %	Stanje meko žareno HB <sub>max</sub>	Promjer proizvoda 16-40 mm*				Promjer proizvoda 160-250 mm*				Toplinska obradba, °C/hlađenje	
DIN 17006	HRN			R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e0,2</sub> , N/mm <sup>2</sup> , min.	A <sub>5</sub> , %	KV, J, min.	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e0,2</sub> , N/mm <sup>2</sup> , min.	A <sub>5</sub> , %	KV, J, min.	Kaljenje	Popuštanje
C35 Ck35	C1330 Č1331	-	172	580-730	365	19	41					840-870 voda	550-660 zrak, peć
C45 Ck45	C1530 Č1531	-	206	660-810	410	16	27					820-850 voda	550-660 zrak, peć
C60 Ck60	C1630 Č1631	-	243	780-930	490	13	-					800-830 voda	550-660 zrak, peć
28 Mn 6	Č3135		223	690-840	490	15	48					830-860 voda, ulje	550-660 ulje
34 Cr 4	Č4130		217	780-930	590	14	48					840-870 voda, ulje	540-680 ulje
25 CrMo 4	Č4730	0,2 Mo	217	780-930	590	14	55					850-880 ulje	540-680 zrak, peć
34 CrMo 4	Č4731	0,2 Mo	217	880-1080	665	12	50	690-840	460	15	48	840-870 ulje	540-680 zrak, peć
42 CrMo 4	Č4732	0,2 Mo	217	980-1180	765	11	41	740-890	510	14	41	830-860 ulje	540-680 zrak, peć
30 CrMoV 9	Č4734	0,2 Mo 0,15 V	248	1230-1430	1030	9	34	880-1080	685	12	48	850-880 ulje	540-680 zrak, peć
50 CrV 4	Č4830	0,15 V	235	980-1180	785	10	34	780-930	590	13	34	830-860 ulje	540-680 zrak
36 CrNiMo 4	C5430	1 Ni 0,2 Mo	217	980-1180	785	11	41	740-890	540	14	48	830-860 ulje	540-680 zrak
30 CrNiMo 8	C5432	2 Ni 0,4 Mo	248	1230-1430	1030	9	34	880-1080	685	12	48	830-860 ulje	540-680 zrak

Slika 5.5 Čelici za poboljšavanje

## 6. Ispitivanje tvrdoće materijala

Ispitivanje tvrdoće se smatra najraširenijom metodom ispitivanja i određivanja mehaničkog svojstva materijala, tvrdoća koja se može ispitati na malom uzorku bez njegovog razaranja. Kod nekih slučajeva kada imamo ispitni uzorak tankih površinskih sojeva ili ispitivanje tvrdoće kod strukturnih konstituenata ovo je jedini način određivanja svojstva materijala [13].

Opća tehnička definicija tvrdoće jest da je tvrdoća otpornost ispitnog uzorka na prodiranje u njega pomoću drugog tijela sa znatno većom tvrdoćom. Kako bi se određeni rezultati ispitivanja mogli uspoređivati potrebno je točno definirati odnosno normirati uvjete ispitivanja kao što su sila i vrijeme djelovanja na ispitni uzorak te utiskivač odnosno indentor.

Prva metoda ispitivanja tvrdoće razvijena je od njemačkog mineraloga Friedrich Mohs 1822. godine, koji je napravio ljestvicu tvrdoće sa usporedbom deset čestih minerala. Ispitivanje tvrdoće po Mohs-u naziva se fizikalnom tvrdoćom, kojom se još koriste i geolozi, kemičari i ostali.

U 20. stoljeću za ispitivanje tvrdoće tehničkih materijala razvijen je niz metoda koje uključuju Brinellovu, Rockwellovu, Vickersovu, Knopovu te ostale. U inženjerstvu je vrlo bitno što je tvrdoća u međusobnom odnosu s drugim mehaničkim svojstvima materijala. Prije ispitivanja tvrdoće potrebno je površinu pripremiti kako bi mjerenje bilo što točnije. Utiskivači koji se koriste kod mjerenja plastičnih deformacija mogu biti u obliku kuglice, piramide ili stošca [13]. Na Slici 6.1 možemo vidjeti najčešće metode mjerenja tvrdoće.

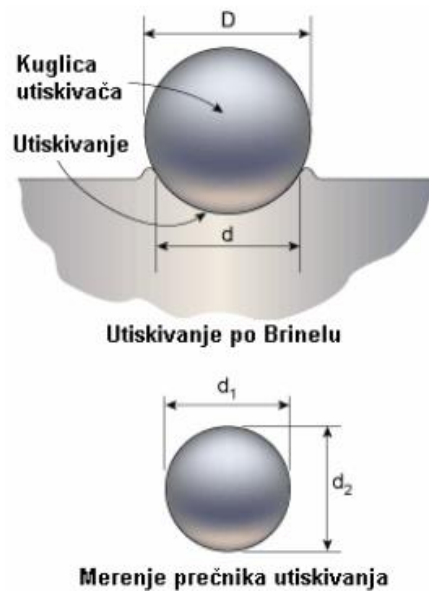
Test	Utiskivač	Opterećenje [kg]	Uporaba
Brinell	Kuglica od 10mm	3000	Lijeveno željezo i čelik
Brinell	Kuglica od 10mm	500	Ne magnetične legure
Rockwell A	Utiskivač	60	Vrlo tvrdi materijali
Rockwell B	Kuglica od 1/16 inča	100	Čelici male čvrstoće
Rockwell C	Utiskivač	150	Čelici velike čvrstoće
Rockwell D	Utiskivač	100	Čelici velike čvrstoće
Rockwell E	Kuglica od 1/8 inča	100	Vrlo meki materijali
Rockwell F	Kuglica od 1/16 inča	60	Aluminij, meki materijali
Vickers	Dijamantna piramida	10	Svi materijali
Knoop	Dijamantna piramida	0,5	Svi materijali

Slika 6.1 Usporedba tipičnih testova tvrdoće

## 6.1. Brinellova metoda

Ovisno o tvrdoćama koje se mjere koriste se različiti indentori, zakaljena čelična kuglica za manje tvrdoće te polirana kuglica od tvrdog metala za veće tvrdoće. Kuglice imaju normirane promjere od 10,5, 2,5, 2 i 1 mm kod kojih je raspon ispitnih sila od 9,81 do 29,42 kN [13].

Na Slici 6.2 možemo vidjeti shemu ispitivanja tvrdoće po Brinellu.



Slika 6.2 Shema ispitivanja tvrdoće po Brinellu [14]

Tvrdoća po Brinellu se izračunava kao omjer ispitne sile i ploštine otiska:

$$HB = \frac{F \times 0,102}{S} = \frac{0,102 \times F}{\pi \times D \times h} \quad (2)$$

gdje je:

F = sila [N]

S = ploština [mm<sup>2</sup>]

D = promjer kuglice [mm]

h = dubina otiska nakon rasterećenja [mm]

0,102 = konstanta (1/g<sub>n</sub>)

Prednosti ovakve metode mjerenja tvrdoće su jednostavna priprema površine te lako mjerenje promjera otiska, dok neki od nedostataka su nemogućnost mjerenja tvrdoće iznad 650 HBW, što je veći promjer kuglice to je veći otisak te je tvrdoća ovisna o opterećenju [13].

## 6.2. Vickersova metoda

Ova metoda smatra se univerzalnom metodom ispitivanja koja se pojavila 25 godina poslije Brinellove metode. Kod Vickersove metode kao utiskivač se koristi četverostrana dijamantna piramida koja ima kut između stranica od  $136^\circ$  (Slika 6.3). Tvrdoća po Vickersu se izračunava sljedećim izrazom:

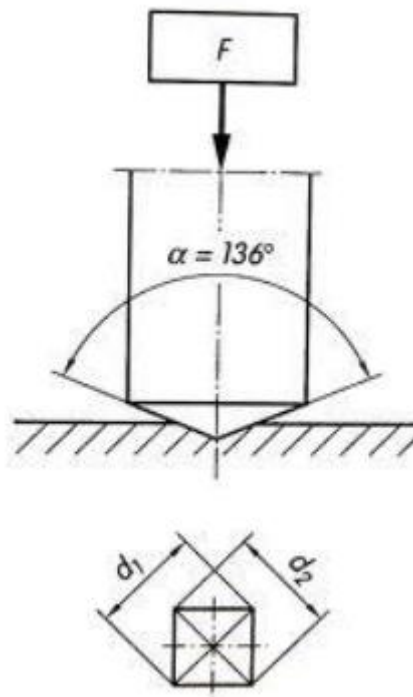
$$HV = \textit{konstanta} \times \frac{\textit{ispitna sila}}{\textit{ploština otisnuća piramide}} = 0,102 \times \frac{F}{S} \quad (3)$$

$$S = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}}, \quad d = \frac{d_1 * d_2}{2} \quad (4)$$

Tako da konačna formula iznosi:

$$HV = 0,102 \times \frac{2F \times \frac{\sin 136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

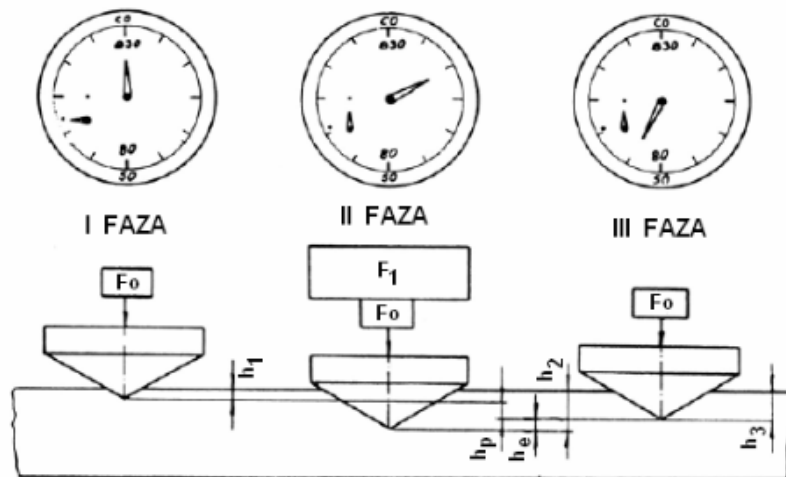
Najčešće korištena je klasična makrometoda gdje su opterećenja od 49 do 980 N, semi-makro metoda kod ispitivanja tankih slojeva te metoda ispitivanja mikrotvrdoće za ispitivanje mikrostrukturnih konstituenata. Trajanje opterećenja iznosi od 10 do 15 sekundi a po potrebi i duže ako se koriste mekši materijali [13].



Slika 6.3 Ispitivanje tvrdoće po Vickersu [15]

### 6.3. Rockwellova metoda

Kod Rockwellove metode postoji više ljestvica ispitivanja tvrdoće kod koje se mjeri dubina prodiranja utiskivača (Slika 6.4). Najveće dubine prodiranja utiskivača mogu iznositi 0,2 mm za glavne ljestvice (A, B, C, D, ...), ili 0,1 mm za ostale ljestvice pri manjim opterećenjima [13].



Slika 6.4 Ispitivanje tvrdoće Rockwellovom metodom [14]

Formula za mjerenje tvrdoće:

$$HR = N - \frac{h}{S}, \quad (6)$$

gdje su:

N = brojčana vrijednost za odgovarajuću ljestvicu (100 ili 130),

h = trajna dubina utiskivanja [mm]

S = podjela skale za odgovarajuće dubine (0,002 ili 0,001)

#### 6.4. Knoopova metoda

Ova metoda je metoda ispitivanja mikrotvrdoće te se koristi kod mjerenja tvrdoće tankih slojeva. Knoopovu metodu su razvili američki znanstvenici iz "National Bureau of Standards". Utiskivač koji se koristi jest dijamantna piramida s romboedarskom osnovom, kod koje su kutevi  $172,5^\circ$  i  $130^\circ$  (Slika 6.5).

Ispitivanje se provodi pri temperaturama od oko  $23^\circ\text{C}$  te silama od  $0,09807\text{N}$  do  $9,807\text{N}$ . Tvrdoća po Knoopu se izračunava kao:

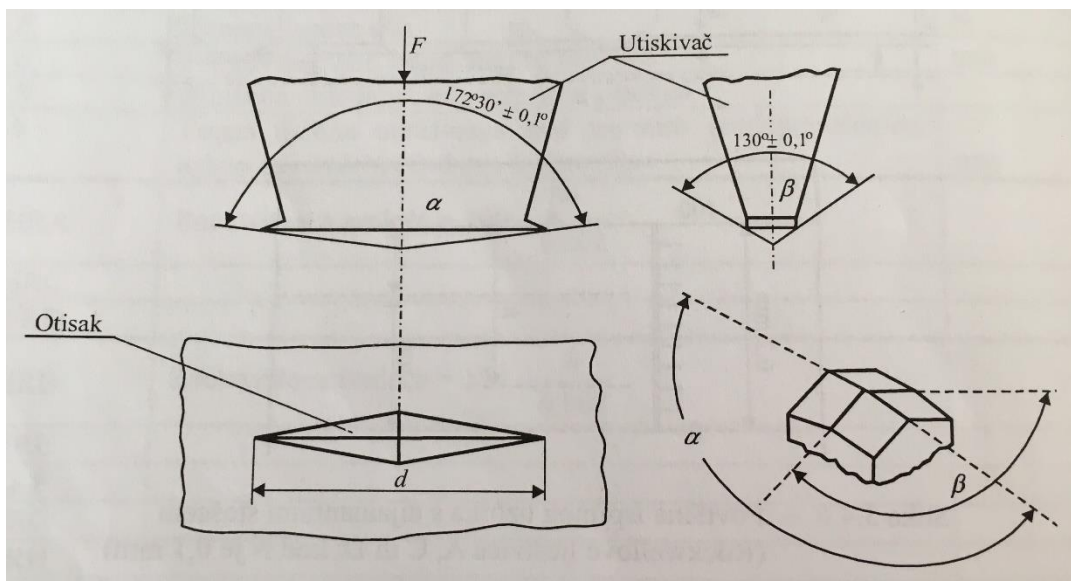
$$HK = \text{konstanta} \times \frac{\text{ispitna sila}}{\text{projekcija ploštine otiska}} = 0,102 \times \frac{F}{d^2 c} \quad (7)$$

gdje je:

$d$  = duža dijagonala [mm]

$c$  = konstanta utiskivača

$$c = \frac{\tan \frac{\beta}{2}}{2 \tan \frac{\alpha}{2}}, \quad \beta = 130^\circ, \quad \alpha = 172,5^\circ \quad (8)$$



Slika 6.5 Ispitivanje mikrotvrdoće po Knoopu [13]



## 7. Korozija metala

Korozija se može definirati kao pogoršanje karakteristika materijala čiji je uzrok međudjelovanje s okolinom. Pod pojmom "materijal" misli se na tehničke materijale koji su tehnički uporabljive tvari koje služe pri izradbi i proizvodnji najrazličitijih materijalnih tvorevina (predmeta, objekata, konstrukcija). Okolina koja utječe na stvaranje korozije može biti ili tekućeg stanja ili plinovitog, iako pod specijalnim uvjetima određene reakcije između krutina mogu biti uzrok korozije. Općenito, mehanizam korozije podrazumijeva proces atomskog, molekularnog ili ionskog prijelaza unutar materijala [16].

Proces korozije se pojavljuje kako bi se smanjila slobodna energija sistema koja traje određeni period vremena pri niskim ili visokim temperaturama [17].

Zbog nemogućnosti promatranja ovih procesa direktno na atomskoj razini, potrebno je uključiti mehanizme za indirektna mjerenja i promatranja. Neki od primjera su stopa promjene u težini ili dimenzijama, stopa izgradnje korozijskih proizvoda u okolini, promjene u izgledu površine promatrane optičkim ili elektronskim mikroskopom te promjene u mehaničkim ili fizičkim svojstvima [16].

### 7.1. Kemijska i elektrokemijska korozija

Kemijske reakcije su one u kojima se elementi dodavaju ili izdvajaju iz kemijske reakcije. Čiste kemijske reakcije su one u kojima se niti jedan sustav ne podliježe promjenama u valenciji, što znači da niti jedna reakcija nije oksidirana ili smanjena. Kao jedan od primjera može se uzeti željezov hidroksid,  $Fe(OH)_2$  koji je čista kemijska reakcija:



Niti jedan od atoma uključenih u reakciju nije promijenio valenciju, željezo i kisik su u dvovalentnom stanju dok je vodik bez valencije. Jedan od načina za proizvodnju željezovog iona potrebnog u gornjoj reakciji je oksidacijom metalnog željeza:



Kako bi došlo do ove reakcije, dva nastala elektrona moraju se upotrijebiti u reakciji redukcije kao što je redukcija otopljenog kisika:



Ako dvije reakcije nisu fizički puno razdvojene na metalnoj površini, kemijska reakcija između hidroksida i željeznih iona može proizvesti krutinu na površini metala. Kemijska i elektrokemijska reakcija mogu, te često i jesu međusobno povezane [18].

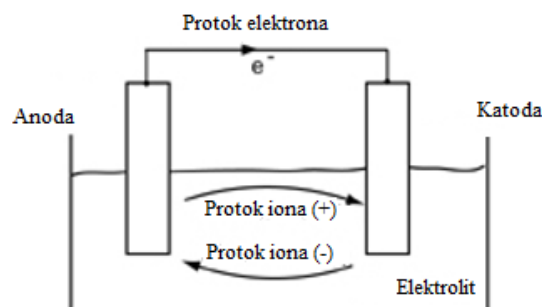
U medijima koji ne provode električnu struju, nastaje kemijska korozija uzrokovana djelovanjem agresivnog elementa na površinu materijala te se može prepoznati po vanjskoj promjeni izgleda površine. Odvijanje kemijske korozije događa se direktnim sudarima atoma reaktanata plinova i metala pri čemu energija reaktanata mora biti dovoljno visoka da bi savladala aktivacijske barijere pri sudaru [19].

Elektrokemijske reakcije su zapravo kemijske reakcije kod kojih se proces odvija na drugačiji način. U ovim reakcijama ima dodavanja i izdvajanja kemijskih elemenata ali i promjene u valenciji kod barem jednog od elemenata [18].

Velika većina materijala u inženjerstvu se otapa putem elektrokemijskih reakcija. Kemijski procesi su često važni, ali da bi se metalni element materijala učinio topljivim u tekućini potrebno ga je oksidirati. Za odvijanje procesa korozije postoje 4 zahtjeva:

- anoda – stvaranje oksidacije metala
- katoda – redukcija različitih elemenata
- elektrolitski put za provedbu iona između dva reakcijska mjesta
- električni put za provedbu elektrona između dva reakcijska mjesta

Ove zahtjeve moguće je shematski prikazati slikom 7.1.



Slika 7.1 Shematski dijagram zahtjeva za odvijanje procesa korozije [20]

Vrsta korozije koja se javlja u metalima i legurama koji su u dodiru s nekim elektrolitom naziva se elektrokemijska korozija. Elektrolit može biti voda te različite vodene otopine kiselina, lužina te soli. Uvjeti za nastanak elektrokemijske korozije su postojanje anode, katode, elektrolita te metala na kojemu se odvija korozija [19].

## 7.2. Faradayev zakon elektrolize

Početak 19. stoljeća Michael Faraday je izveo vrhunska kvantitativna eksperimentalna istraživanja u području elektrokemijskih reakcija. Uspio je pokazati da elektrokemijske reakcije prate sve kemijske stehiometrijske relacije te neke dodatne stehiometrijske zakone povezane s nabojem. Ti dodatni zakoni su danas poznati kao Faradayevi zakoni. Mogu se definirati kao:

- I. Faradayev zakon: Masa  $m$ , elementa otpuštenog na elektrodi je direktno proporcionalna iznosu električnog naboja  $Q$  koji prolazi kroz elektrodu
- II. Faradayev zakon: Ako se isti iznos električnog naboja  $Q$  pusti kroz nekoliko elektroda, masa  $m$ , elementa otpuštenog na svakoj od elektroda, će biti direktno proporcionalna i sa atomskom masom elementa  $i$  sa brojem molova elektrona  $z$ , potreban za otpuštanje jednog mola elementa iz bilo kojeg materijala koji se otpušta na toj elektrodi. Druga definicija ovog zakona može biti da mase tvari koje reagiraju na elektrodama su u direktnom omjeru sa njihovim ekvivalentnim masama

Ovi empirijski zakoni elektrolize su kritični za koroziju pošto dopuštaju električnim konstantama, kao što su naboj i struja, da budu povezani s promjenama mase i stopom gubitka materijala. Originalni Faradayev eksperiment je koristio samo elemente, ali se njegova ideja proširila na elektrokemijske reakcije koje uključuju spojeve i ione. Uključenje korozije u strukturu zahtjeva pretpostavku da se prodiranje vrši jednolikom stopom [18].

## 7.3. Ispitivanja korozije elektrokemijskim procesima

Korozija se po svojoj prirodi sastoji od elektrokemijskih i kemijskih procesa, te se zbog toga za određivanje intenziteta korozije mogu upotrebljavati brojne elektrokemijske tehnike mjerenja.

Tehnike se mogu rasporediti u dvije grupe:

- Tehnika mjerenja s istosmjernom strujom (DC tehnika, eng. direct current)
- Tehnika mjerenja s izmjeničnom strujom (AC tehnika, eng. alternative current)

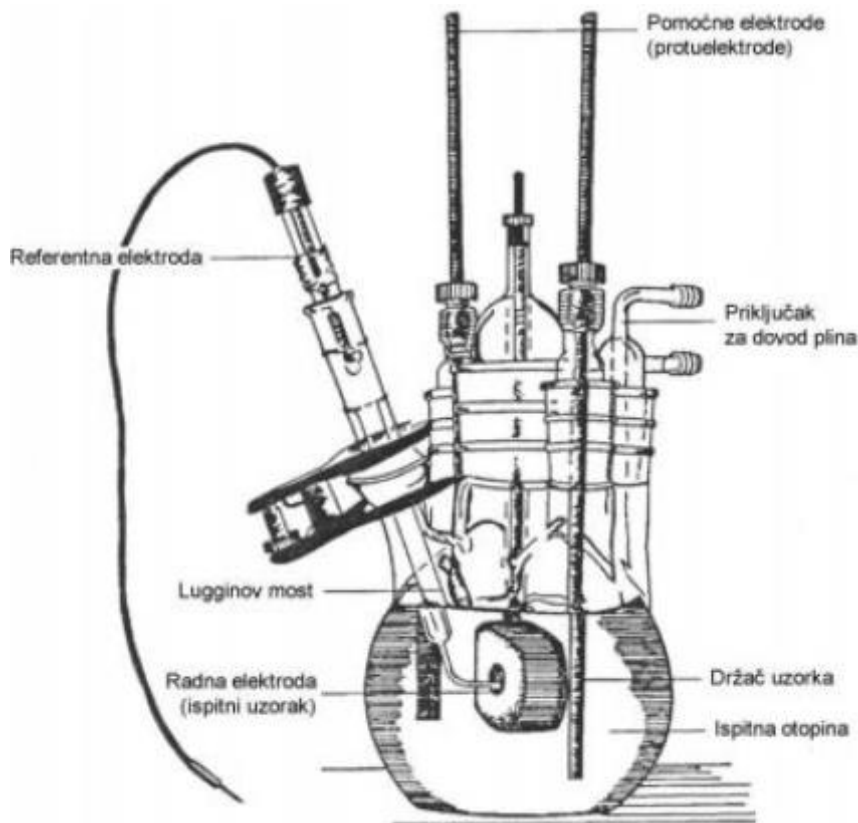
### 7.3.1. Tehnika ispitivanja s istosmjernom strujom

Kada se vrše elektrokemijska ispitivanja korozije s istosmjernom strujom, odnosno upotrebom DC tehnika, koriste se polarizacijske metode ispitivanja tj. potenciostatska i galvanostatska polarizacija.

Mjerenja potenciostatske polarizacije se provode uporabom potencioštata, posebnog uređaja koji nakon uspostave potencijala na mjernoj elektrodi mjeri struju odziva cijelog sustava. Kod galvanostatske polarizacije rabi se uređaj zvan galvanostat pomoću kojeg se mjeri napon odziva sustava dobivenog uspostavom struje na mjernoj elektrodi [21].

Polarizacijska mjerenja djeluju tako da signal dolazi izvan sustava nakon čega se prati odziv sustava. Cilj ovakvih mjerenja je snimanje krivulja polarizacije u ovisnosti o struji i naponu. Nakon toga se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobije slika o karakteristikama korozije specifičnog materijala u određenom mediju. Mjerenje se provodi u elektrokemijskoj ćeliji koja je sastavljena od 3 elektrode (Slika 7.2):

- Radna elektroda – ispitivani metal ili uzorak
- Referentna elektroda – živa/živin klorid, srebro/srebrov klorid, bakar/bakrov(II) sulfat
- Pomoćna elektroda – grafit ili platina



Slika 7.2 Raspored elektroda kod elektrokemijskog ispitivanja korozije [21]

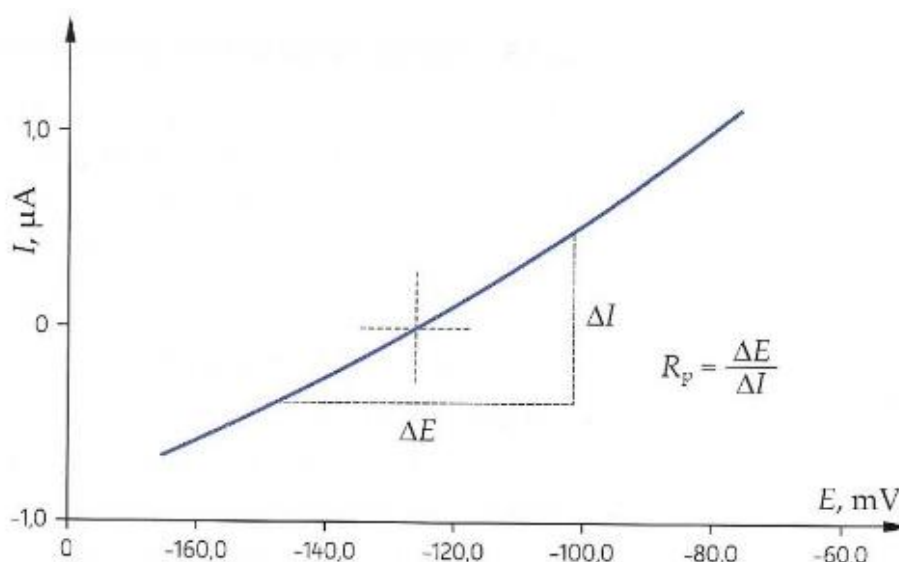
Radna elektroda je uzorak koji se ispituje, najčešće je u obliku valjka gdje je elektrolitu izložena površina od samo  $1 \text{ cm}^2$ . Referentna elektroda zapravo ne sudjeluje u strujnom krugu, ona je elektroda s već poznatim potencijalom i služi za mjerenje potencijala radne elektrode. Kao takva nije direktno uronjena u elektrolit nego se pomoću Lugginova mosta drži blizu radne elektrode. Pomoćne elektrode se još nazivaju i protuelektrode koji su napravljene od korozijski postojanih materijala koji imaju vrlo dobru vodljivost te služe za zatvaranje strujnog kruga odnosno kao vodiči [21].

Prije samog početka polarizacijskog mjerenja sustav treba biti stabilan što znači da električni krug između radne i pomoćnih elektroda mora biti otvoren, gdje se razlika potencijala prati kao funkcija vremena. Nakon nekog vremena se na određenoj vrijednosti potencijala stvara približno stacionarno stanje, te taj potencijal ima jednaku vrijednost kao i potencijal otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ . Na površini radne elektrode koja je uronjena u elektrolitnu otopinu stvori se stacionarno stanje, što se očituje u jednakim vrijednostima ali suprotnim smjerovima anodne struje otapanja metala i katodne struje redukcije [21].

Ako se prate promjene potencijala  $E_{ok}$  u stacionarnom stanju kroz neki period vremena, možemo dobiti informacije o korozijskom ponašanju ispitnog izratka:

- pozitivne vrijednosti  $E_{ok}$  → stabilnost elektrode te imunitet izratka u elektrolitnoj otopini
- negativne vrijednosti  $E_{ok}$  → nestabilnost elektrode, stvaranje korozije
- promjena vrijednosti između pozitivnih i negativnih upućuje na spontanu pasivaciju

Polarizacijski otpor predstavlja važnu stavku u elektrokemijskom ispitivanju korozije te se definira kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne u drugu fazu i obrnuto. Faze prolaza predstavljaju na jednoj strani metal ili leguru a na drugoj strani elektrolit. Polarizacijski otpor, još često nazivan i otpor Faradayevoj reakciji ( Slika 7.3), određuje se u odnosu na potencijal  $E_{ok}$  u rasponu od  $\pm 20\text{mV}$ . Kako se vrijednosti otpora povećavaju, tako se povećava i otpornost materijala na medij u kojem se nalazi [21].



Slika 7.3 Princip određivanja polarizacijskog otpora ili otpora Faradayevoj reakciji [21]

Kako bi odredili brzinu kojom korozija prodire u materijal koristimo se metodom Tafelove eksploatacije koja se temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi. Njom se opisuje prolazak ukupne struje kroz granicu faza na kojoj dolazi do nastanka anodne i katodne reakcije, koje nisu pod kontrolom difuzije:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \times z \times F \times \eta}{RT} \right] \right\} \quad (12)$$

gdje je:

$j$  = gustoća struje [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]

$j_0$  =gustoća struje izmjene

$F$  = Faradayeva konstanta,  $F= 9,648 \times 10^4 \text{ C/molJ/K/mol}$

$R$ = opća plinska konstanta,  $R= 8,314$

$\eta$ = prenapon,  $\eta= E - E^\circ$  [mV]

$T$ = termodinamička temperatura [K]

$z$ = broj elektrona

$\alpha$ = koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Kako povećavamo prenapon  $\eta$  tako se usporava reakcija redukcije, dok se reakcija oksidacije ubrzava. Kada je  $\eta$  toliko veliki da je moguće zanemariti struju redukcije, gornju jednadžbu možemo pisati u sljedećem obliku:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (13)$$

koja se nakon logaritmiranja provodi u obliku :

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (14)$$

što na kraju daje konačnu Tafelovu jednadžbu:

$$\eta = a + b \times \log j_0 \quad (15)$$

gdje su:

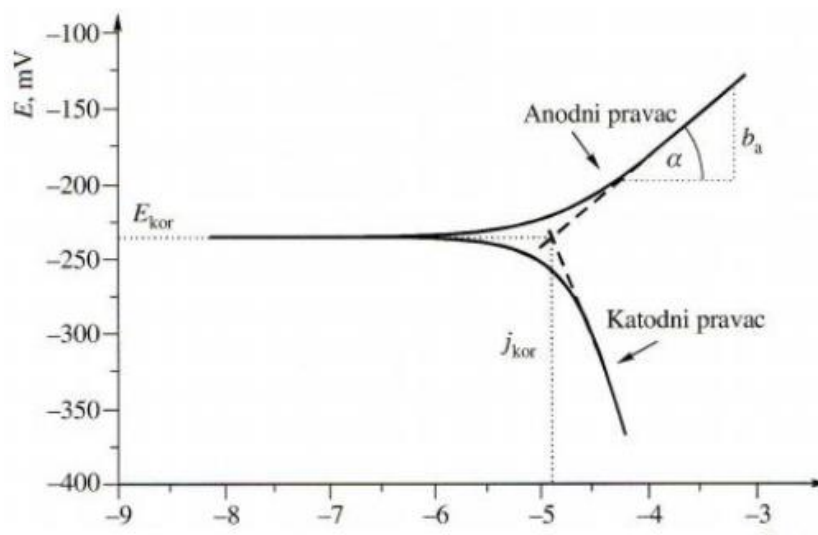
$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 = \text{odsječak na osi y anodnog pravca} \quad (16)$$

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 = \text{odsječak na osi y katodnog pravca} \quad (17)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} = \text{nagib anodnog Tafelova pravca} \quad (18)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} = \text{nagib katodnog Tafelova pravca} \quad (19)$$

Rezultati dobiveni polarizacijom moguće je grafički prikazati u polulogaritamskom obliku ( $E - \log j$ ), što je vidljivo na Slici 7.4. Ekstrapolacijom Tafelovih pravaca u sjecištima određujemo vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala.



Slika 7.4 Princip Tafelove ekstrapolacije [21]

Pomoću vrijednosti korozijske struje  $j_{kor}$  koja se odredila iz grafa te već znane ekvivalentne mase materijala i gustoće izračunava se brzina korozije:

$$U = \frac{3,3 \times 10^{-3} \times j_{kor} \times EW}{\rho} \quad (20)$$



## 8. Ispitivanje korozije poboljšanog čelika 42CrMo4

### 8.1. Plan eksperimenta

U praktičnom dijelu rada analiziran je utjecaj postupka toplinske obrade na korozijska svojstva čelika 42CrMo4. U tu svrhu korišteno je pet različito toplinski obrađenih uzoraka navedenog čelika (slika 8.1).



Slika 8.1 Pet ispitnih uzoraka

Prvi uzorak je ispitan u normaliziranom stanju, drugi uzorak je ispitan u kaljenom stanju. Treći, četvrti i peti uzorak su ispitan u poboljšanom stanju, pri čemu su temperature popuštanja iznosile 400, 500 i 600 °C.

Svi testni uzorci su hlađeni u vodi nakon obrade. Sljedeći zadatak je bio ispitivanje tvrdoće uzoraka na uređaju Meopta Modrany po Rockwell-ovoj metodi. Kada smo bili gotovi s time, uzorke je bilo potrebno pripremiti za ispitivanje korozijskih svojstava.

### 8.2. Materijal uzorka

Čelik 42CrMo4 je niskolegirani čelik za poboljšanje čiji je kemijski sastav prikazan u Tablici 8.1. Gustoća čelika iznosi 7,85g/cm<sup>3</sup>.

	C	S	Si	Fe	Cu	Mn	Mo	Cr	Ni	Al	Ti	V	P
%	0,40667	0,01733	0,21433	97,06667	0,167	0,84633	0,18333	1,07333	0,04073	0,0386	0,00887	0,01057	0,00563

Tablica 8.1 Kemijski sastav čelika 42CrMo4

U Tablici 8.2 prikazani su podaci o atomskoj masi svakog elementa, udjelu u čeliku te o valentnim elektronima pojedinog elementa.

	Atomska masa (M)	Udio u čeliku (f)	Valentni elektroni (n)
C	12,01	0,00407	4
S	32,06	0,00017	6
Si	28,086	0,00214	4
Fe	55,845	0,97067	3
Cu	63,546	0,00167	2
Mn	54,938	0,00846	4
Mo	95,94	0,00183	2
Cr	51,996	0,01073	3
Ni	58,693	0,00041	2
Al	26,982	0,00039	3
Ti	47,867	0,00009	4
V	50,94	0,00011	5
P	30,974	0,00006	5

Tablica 8.2 Podaci o elementima u ispitnom uzorku

Ekvivalentna masa definirana je izrazom:

$$E_k = \sum \frac{M \times f}{n} \quad (21)$$

gdje je:

M = atomska masa [g/mol]

f = udio u čeliku [%]

n = broj valentnih elektrona

Za čelik 42CrMo4 dobivamo ekvivalentnu masu:

$$E_k = 18,55833$$

### 8.3. Toplinska obrada uzoraka

Za čelik 42CrMo4 sa udjelom ugljika od 0,41% temperatura austenizacije iznosi 860°C. U procesu poboljšavanja kaljenjem koriste se četiri uzorka koja su stavljena u već zagrijanu peć ( Slika 8.2 i 8.3).



*Slika 8.2 Uzorci pripremljeni za obradu*



*Slika 8.3 Uzorci u zagrijanoj peći*

Uzorke smo držali u peći 20 minuta i nakon toga hladili u vodi. Nakon hlađenja slijedi proces visokotemperaturnog popuštanja, u kojem smo koristili 3 uzorka. Visokotemperaturno popuštanje spada u proces poboljšavanja čelika koje se izvodi na različitim temperaturama.

Svaki uzorak je stavljen u peć različite temperature, na 400°C, 500°C i 600°C. Uzorci su grijani na određenim temperaturama 120 minuta, odnosno 2 sata, nakon čega su izvađeni iz peći i ostavljeni da se ohlade na zraku.

Po završetku toplinskih obrada postavljenih uzoraka, bilo je potrebno ispitati tvrdoću te ustanoviti da li toplinska obrada zaista djeluje na poboljšanje svojstava materijala (Slika 8.4). Svih pet uzoraka ispitali smo po Rockwell-ovoj metodi i ustanovili da svi imaju različitu tvrdoću, što je bio i cilj.



*Slika 8.4 Ispitivanje tvrdoće*

**8.4. Eksperimentalno određivanje brzine korozije poboljšanog čelika 42CrMo4**  
Prije samog početka ispitivanja potrebno je uzorke detaljno očistiti i polirati kako bi se riješili neželjenih nečistoća i slojeva nastalih termalnih obradama. Poliranje se izvodi sa dvije vrste brusnih papira, P 320 te P600 ( Slika 8.5 i 8.6). Oznaka P te brojevi, označuju granulaciju brusnog papira. Što je broj veći to je granulacija sitnija te poliranje čini površinu glađom. Nakon poliranja slijedi detaljno čišćenje testnih uzoraka u alkoholu.



Slika 8.5 Brusni papir P 320



Slika 8.6 Brusni papir P 600

Za elektrokemijsko ispitivanje korozije prvo je potrebno pripremiti otopinu. Otopina je mješavina destilirane vode i 3,5%-tne soli, odnosno NaCl. Sastav otopine je 0,75 l destilirane vode te 26,25 g NaCl koje možemo vidjeti na Slici 8.7. Pripremljenu otopinu ulijevamo u peterogrlenu tikvicu koja je prikazana na Slici 8.8.

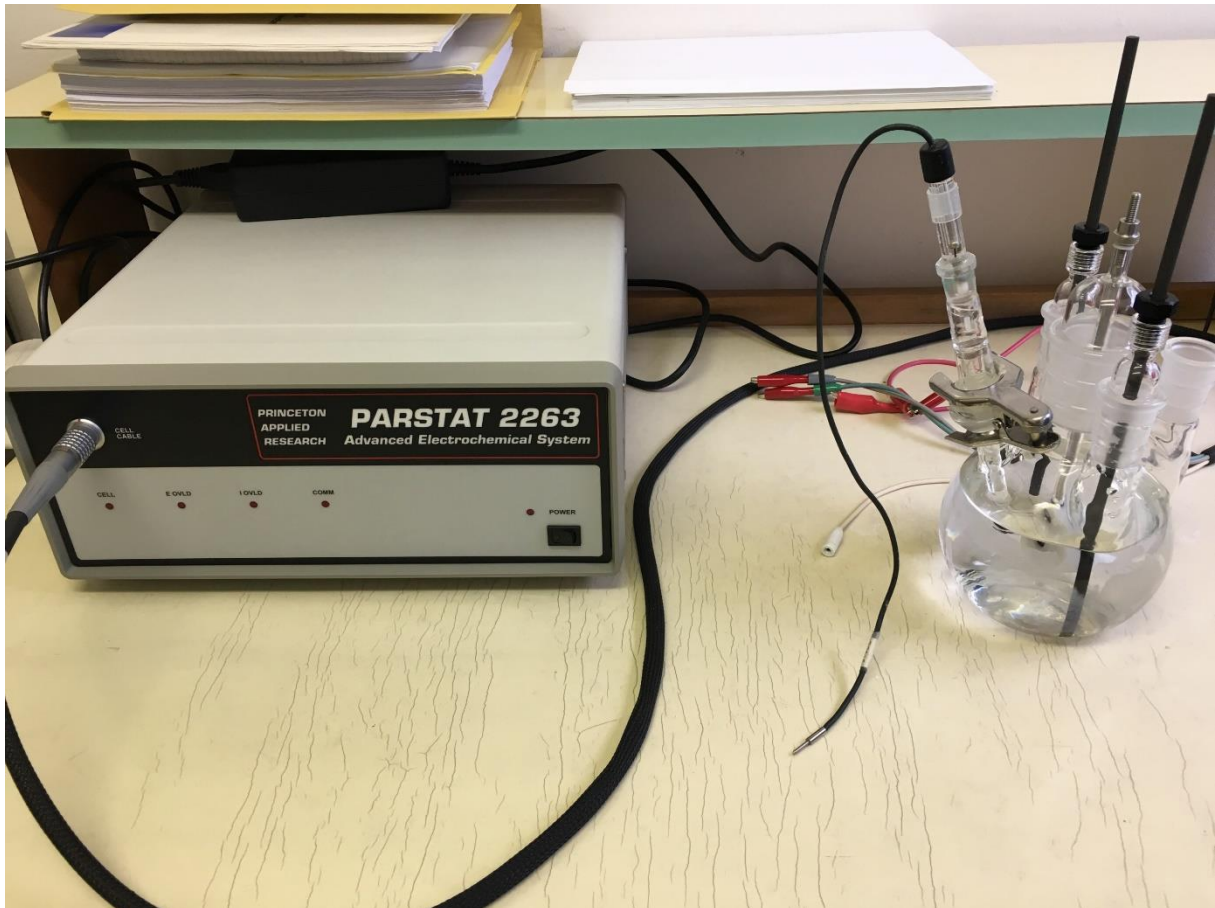


*Slika 8.7 Masa uzorka NaCl*



*Slika 8.8 Peterogrlena tikvica*

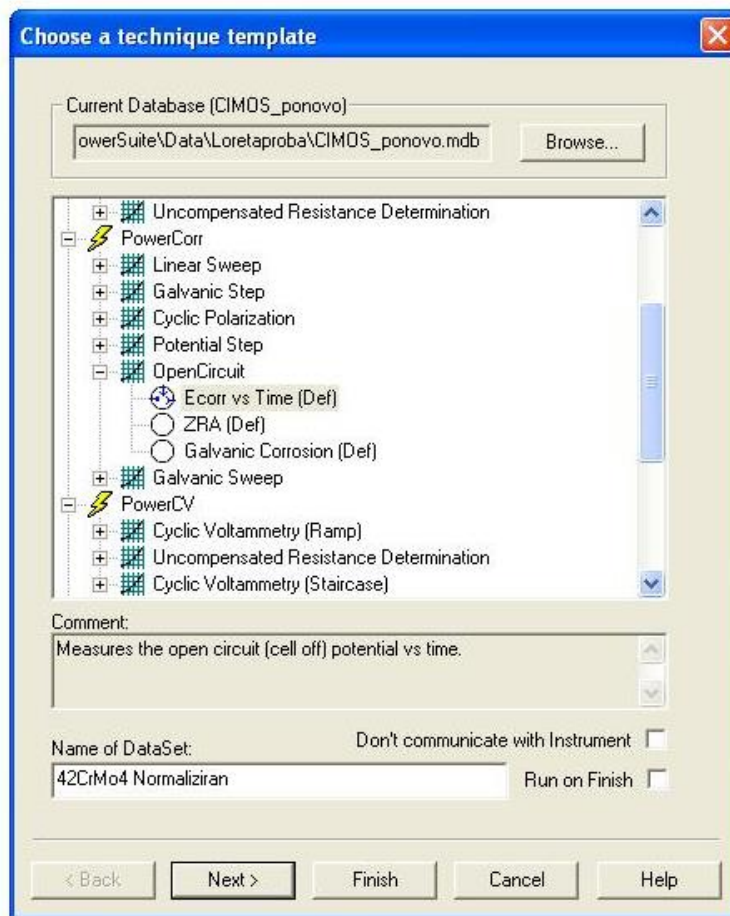
Sljedeći korak u pripremi za elektrokemijsko ispitivanje korozije je postav aparature. Postav se može vidjeti na Slici 8.9 te se sastoji od računala, potencijostata, peterogrlene tikvice s odgovarajućom otopinom te potrebnih elektroda.



*Slika 8.9 Postav opreme za elektrokemijsko ispitivanje korozije*

Uzorak koji želimo ispitivati stavimo na radnu elektrodu koja se uranja u elektrolitnu otopinu. Pomoćne ili protuelektrode su postavljene u tikvicu te služe kao vodiči. Bitno je da imamo dvije paralelne protuelektrode koje zatvaraju strujni krug te da su izrađene od korozijski postojanog materijala. Sve elektrode su spojene na potenciostat kojim se dakle mjeri potencijal određenog uzorka.

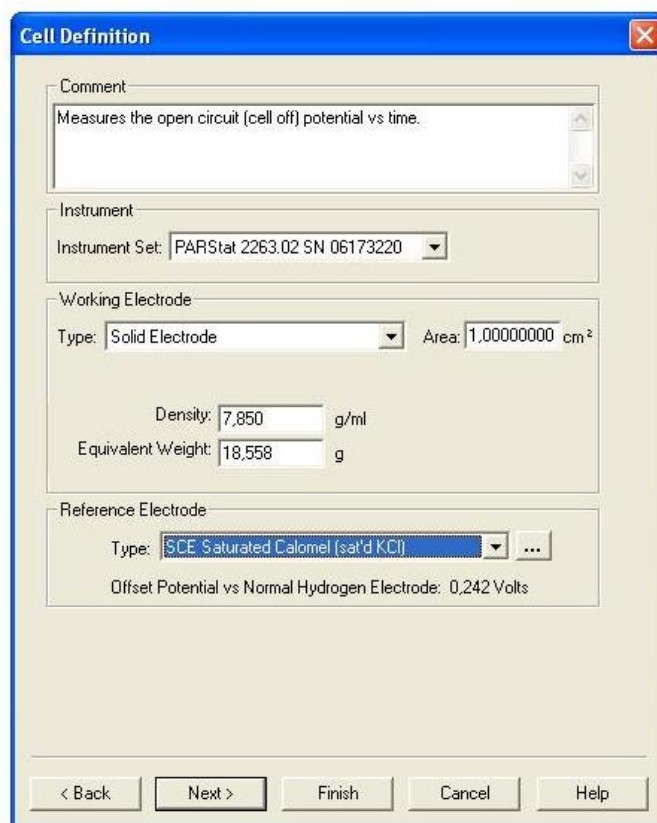
Ispitivanje počinjemo sa normaliziranim uzorkom za kojeg će biti prikazani detaljni koraci u postupku. Iste korake ponavljamo za ostale ispitne uzorke. Ispitivanje elektrokemijske korozije počinje određivanjem potencijala na radnoj elektrodi. Potencijal se određuje pomoću programa PowerSuite. Prvi korak je odabir vrste ispitivanja, za koju odabiremo mjerenje u otvorenom krugu (Open circuit) te ovisnost elektrokemijske korozije o vremenu. Odabir metode možemo vidjeti na Slici 8.10.



Slika 8.10 Odabir tehnike mjerenja potencijala

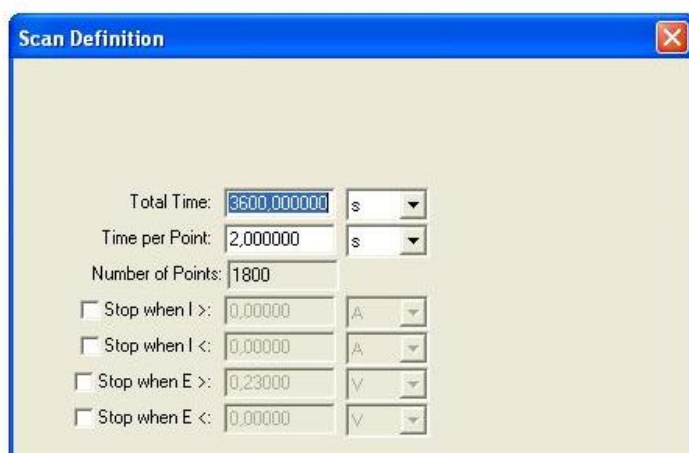
Sljedeći korak nakon odabira tehnike mjerenja je unošenje podataka koji su nam potrebni za određivanje potencijala na radnoj (ispitnoj) elektrodi (Slika 8.11). Podaci koji su nam potrebni su gustoća čelika 42CrMo4, te ekvivalentna masa. Površina radne elektrode koja je izložena elektrolitu je  $1\text{cm}^2$ .





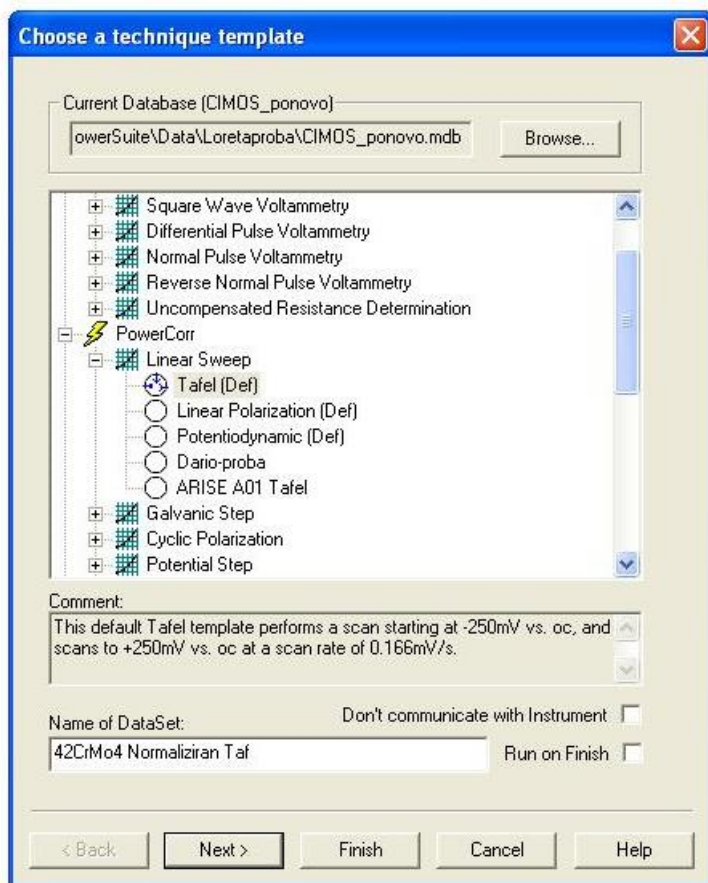
Slika 8.11 Definiranje vrijednosti radne elektrode

Zadnji korak prije početka ispitivanja jest odabir trajanja cijelog postupka ispitivanja (Slika 8.12). Za ukupno trajanje postupka odabrali smo 3600s ili 1h, sa iščitavanjem na dijagramu svakih 2s.



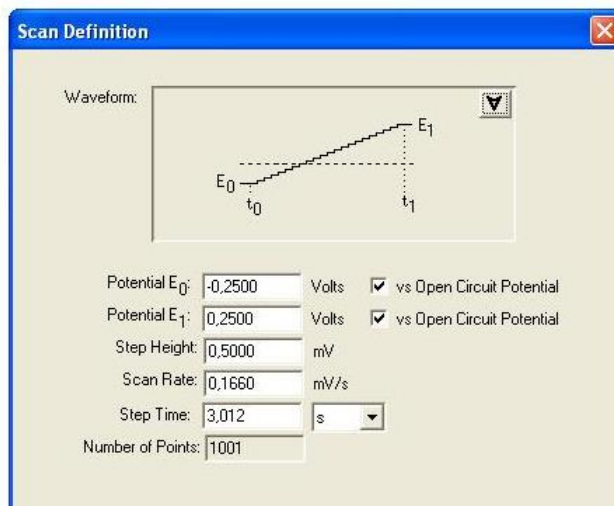
Slika 8.12 Unos trajanja postupka

Nakon dobivanja potencijala radne elektrode prelazimo na određivanje Tafelove krivulje. Na Slici 8.13 vidimo odabir tehnike. Sljedeći korak je unos podataka koji su potrebni za određivanje krivulje, te se ovdje ponavlja unos podataka sa Slike 37. kao i vrijeme trajanja postupka od 1h.



Slika 8.13 Odabir tehnike- Tafelova ekstrapolacija

Korak koji nam slijedi je postavljanje granice potencijala, koji možemo vidjeti na Slici 8.14.



Slika 8.14 Postavljanje granica potencijala

Unosom svih potrebnih podataka dobiva se grafički prikaz u polulogaritamskom obliku (E- log j).

## 8.5. Rezultati

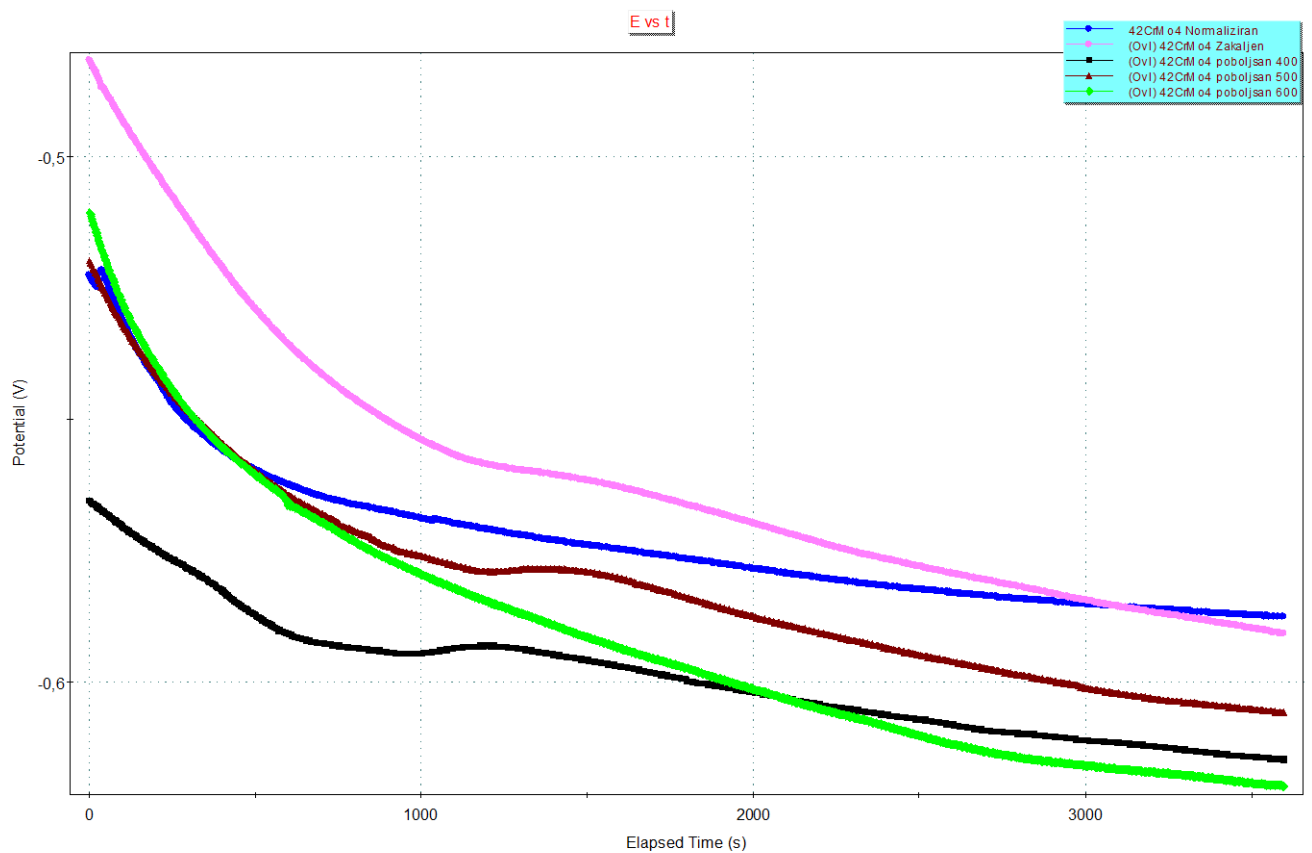
Postupcima toplinske obrade nastojali smo poboljšati svojstva ispitnih uzoraka. Da bi ustanovili da li je cilj postignut prvo su izmjerene tvrdoće svih uzoraka koje je moguće vidjeti u Tablici 8.3. Tvrdoća je mjerena po Rockwell-u, te je izražena u HRC.

Ispitni uzorak	Normaliziran	Kaljen	Poboljšan 400°C	Poboljšan 500°C	Poboljšan 600°C
Tvrdoća	90	55	45	37	30

Tablica 8.3 Izmjerene tvrdoće za pripadajuće uzorke

Iz rezultata koje smo dobili mjerenjem, možemo vidjeti da toplinskom uistinu djelujemo na promjenu tvrdoće u materijalu. Nakon procesa poboljšavanja kaljenjem izvodimo i visokotemperaturno popuštanje koje dodatno smanjuje tvrdoću i povećava duktilnost materijala, te ujedno poboljšava mehanička svojstva.

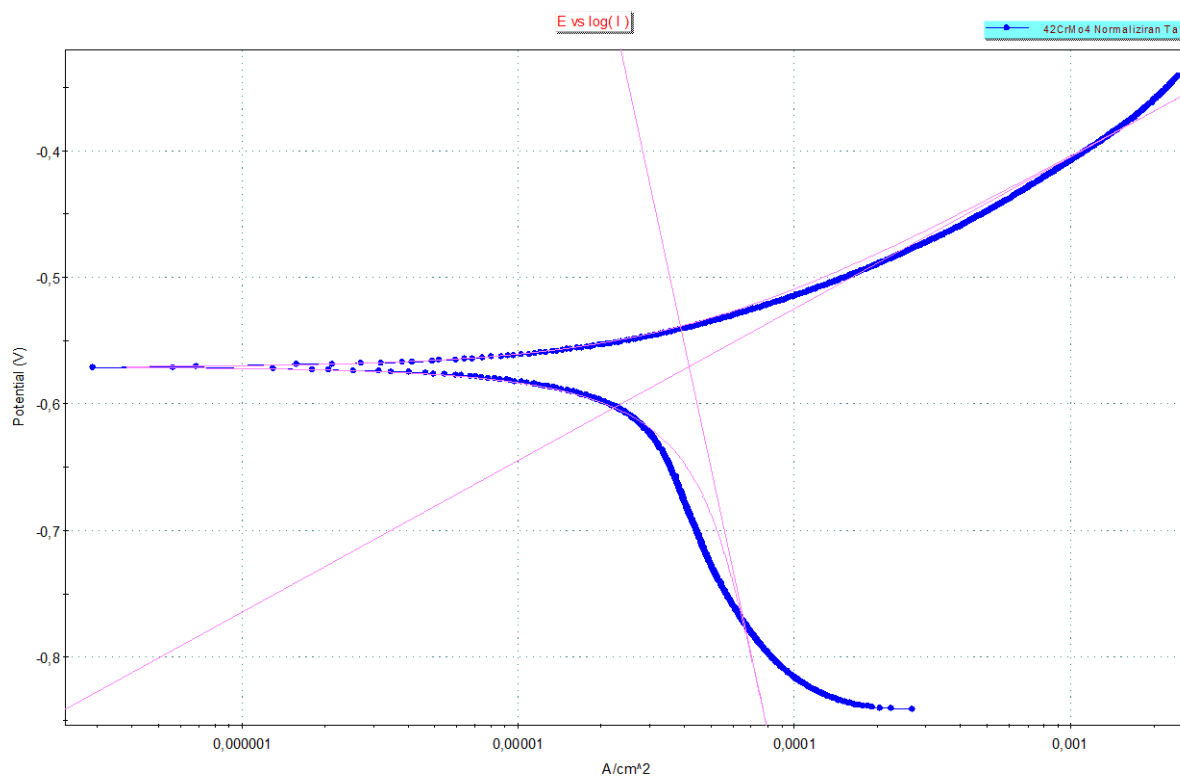
Mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga pomoću programa PowerSuite dobili smo sljedeće rezultate:



Slika 8.15 Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu

Iz slike 8.15 možemo zaključiti da zakaljeni (roza boja) uzorak ima najvišu početnu vrijednost potencijala dok uzorak poboljššan na 400°C (crna boja) ima najnižu. Kod uzorka poboljššanog na 600°C (zeleno boja) možemo uočiti najbrži pad potencijala u ovisnosti o vremenu.

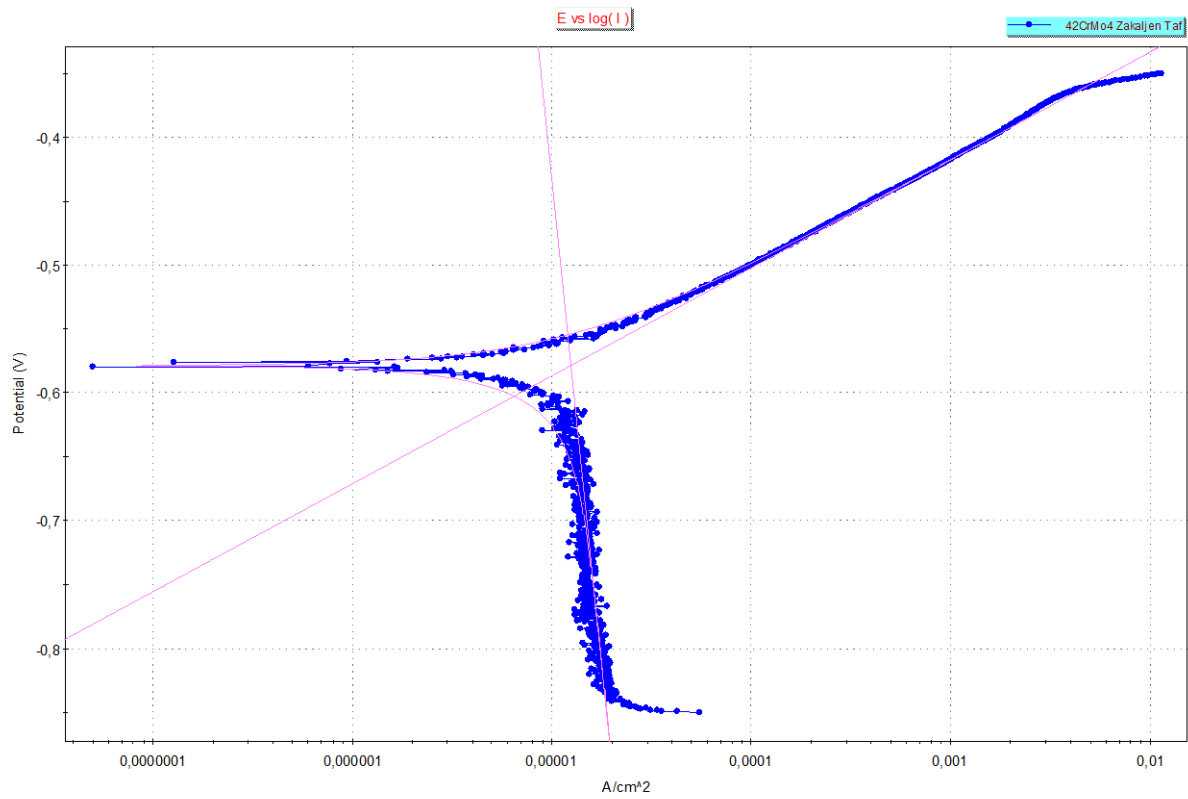
Da bismo izračunali brzinu kojom korozija prodire u materijal potrebno je odrediti vrijednost korozijske struje iz Tafelove krivulje uz pomoć gustoće i ekvivalentne mase dobivene iz Tablice 8.2.



Slika 8.16 Tafelova krivulja za normalizirani uzorak

Prvi uzorak je normalizirani, za koji smo dobili ove vrijednosti:

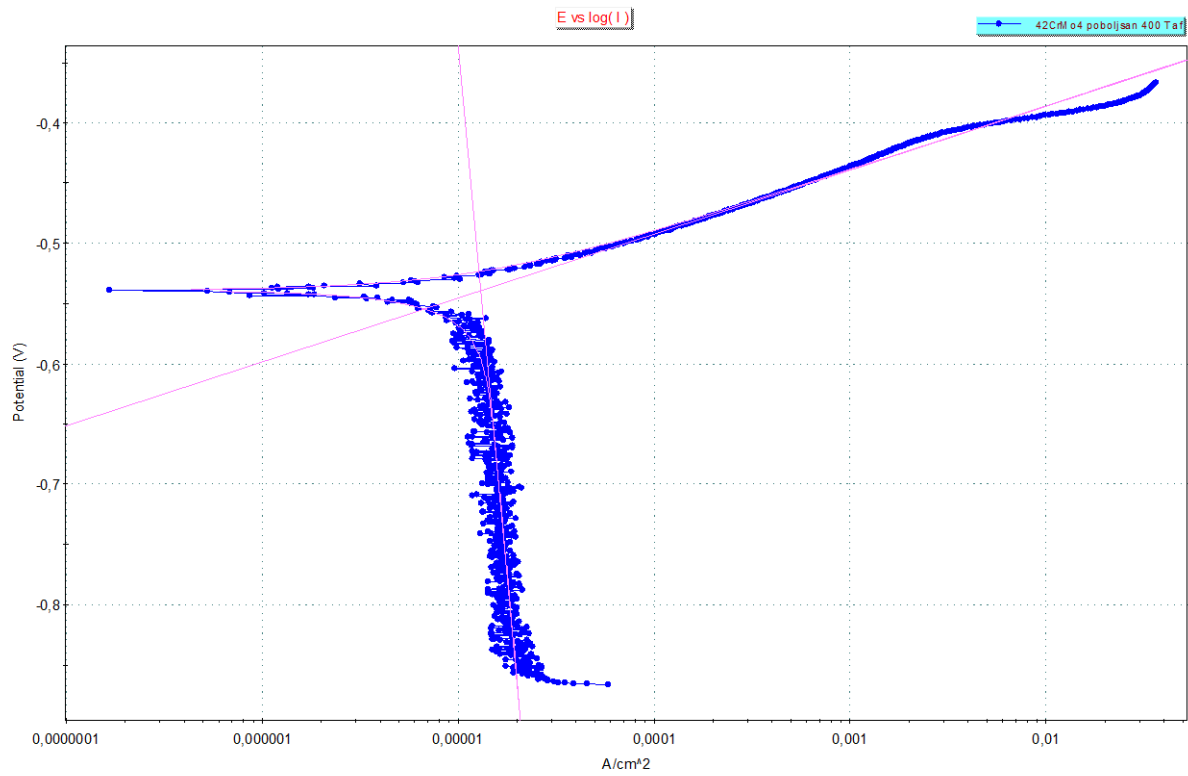
- Korozijski potencijal:  $E = -0,570904 \text{ V}$
- Korozijska struja:  $I_{\text{kor}} = 41,7 \mu\text{A}$
- Brzina korozije:  $v_{\text{kor}} = 0,3224 \text{ mm/god}$



Slika 8.17 Tafelova krivulja za zakaljeni uzorak

Sljedeći uzorak je zakaljeni:

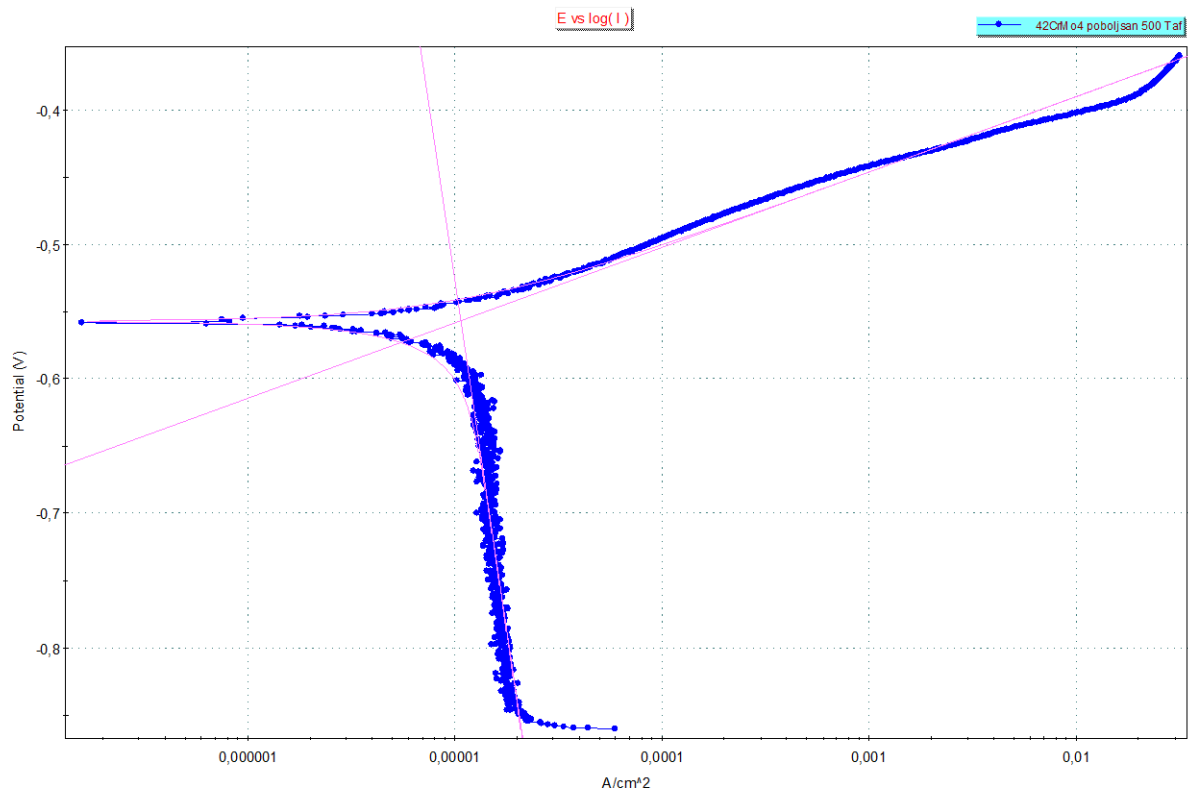
- Korozijski potencijal:  $E = -0,57857 \text{ V}$
- Korozijska struja:  $I_{\text{kor}} = 12,5 \mu\text{A}$
- Brzina korozije:  $v_{\text{kor}} = 0,0969 \text{ mm/god}$



Slika 8.18 Tafelova krivulja za uzorak poboljšani na 400°C

Treći je poboljšani uzorak na 400°C:

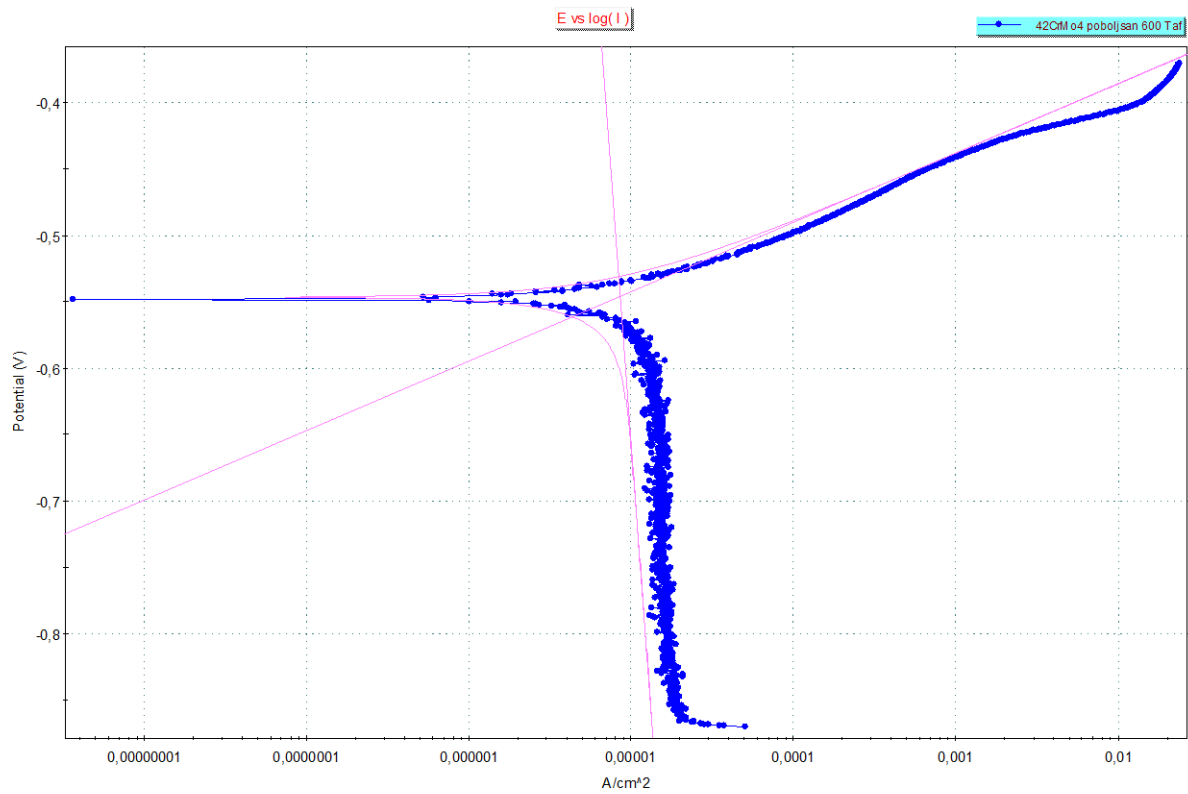
- Korozijski potencijal:  $E = -0,53967 \text{ V}$
- Korozijska struja:  $I_{\text{kor}} = 13,2 \mu\text{A}$
- Brzina korozije:  $v_{\text{kor}} = 0,1018 \text{ mm/god}$



Slika 8.19 Tafelova krivulja za uzorak poboljšan na 500°C

Sljedeći je uzorak poboljšan na 500°C:

- Korozijski potencijal:  $E = -0,55708 \text{ V}$
- Korozijska struja:  $I_{kor} = 10,8 \mu\text{A}$
- Brzina korozije:  $v_{kor} = 0,0831 \text{ mm/god}$



Slika 8.20 Tafelova krivulja za uzorak poboljšán na 600°C

Zadnji ispitni uzorak je poboljšán na 600°C:

- Korozijski potencijal:  $E = -0,54628 \text{ V}$
- Korozijska struja:  $I_{\text{kor}} = 8,55 \mu\text{A}$
- Brzina korozije:  $v_{\text{kor}} = 0,0661 \text{ mm/god}$



<b>UZORCI</b>	<b>KOROZIJSKI POTENCIJAL [V]</b>	<b>KOROZIJSKA STRUJA [<math>\mu</math>A]</b>	<b>BRZINA KOROZIJE [mm/god]</b>
<b>Normalizirani</b>	-0,57090	41,7	0,3224
<b>Zakaljeni</b>	-0,57857	12,5	0,0969
<b>Poboljšan 400°C</b>	-0,53967	13,2	0,1018
<b>Poboljšan 500°C</b>	-0,55708	10,8	0,0831
<b>Poboljšan 600°C</b>	-0,54628	8,55	0,0661

*Tablica 8.4 Sažetak mjerenih vrijednosti kod ispitnih uzoraka*

Procesima toplinske obrade se djelovalo na tvrdoću samih uzoraka. U Tablici 8.3 je prikazana promjena tvrdoće po pojedinim obradama, gdje se očituje kako poboljšavanje visokotemperaturnim popuštanjem na najvišoj temperaturi pruža najnižu tvrdoću u čeliku.

Uz pomoć Tablice 8.4 možemo zaključiti da se korozivna otpornost doista mijenja pri različitim obradama ispitnih uzoraka. Iz tablice se vidi da čelik koji je poboljšan na najvišoj temperaturi ima najveću korozivnu otpornost.

## 9. Zaključak

Čelik kao legura željeza se smatra jednim od najtvrdih metala koji se najčešće može naći u primjesama s ostalim metalima i nemetalima. Najveći utjecaj na karakteristike čelika ima ugljik koji sa svojim udjelom drastično mijenja mikrostrukturu materijala.

Procesima toplinske obrade može se uvelike utjecati na mikrostrukturu obrađivanog materijala. Koliko ćemo utjecati na promjenu ovisi o sastavu čelika, temperaturi obrade te vremenu izvođenja postupaka obrade. Najznačajniji postupak obrade kod čelika jest poboljšavanje kaljenjem i visokotemperaturnim popuštanjem. Kaljenjem se dobivaju zaostala i vlastita naprezanja kojih se moguće riješiti daljnjom obradom visokotemperaturnog popuštanja.

Jedan od najvećih problema današnjice je utjecaj korozije na metalne materijale. Kako bi se ustanovilo kojom brzinom će neki određeni metal korodirati koristi se metoda elektrokemijskog ispitivanja korozije.

Rezultatima elektrokemijskog ispitivanja korozije ustanovilo se da na površini nije došlo do pasivacije te da kontinuirani pad elektrodnog potencijala upućuje na koroziju ispitivanog čelika.

## Bibliografija

- [1] J. L. Dossett i H. E. Boyer, Practical heat treatment, Asm international, 2006.
- [2] H. K. Bhadeshia i R. W. Honeycombe, Steels, Microstructure and Properties, Oxford: Elsevier Ltd., 2006.
- [3] A. V. Sverdlin i A. R. Ness, »Fundamental Concepts in Steel Heat Treatment,« u *Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [4] L. C. Canale i G. E. Totten, »Hardening of Steels,« u *Quenching Theory and Technology*, BocaRaton, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [5] B. Smoljan, Toplinska obrada čelika, sivog i nodularnog lijeva, Zagreb: Hrvatsko društvo za toplinsku obradu i inženjerstvo površina, 1999..
- [6] S. J. Rosenberg i T. G. Digges, Heat treatment and properties of Iron and Steel, US Government Printing Office, 1960.
- [7] T. Lisak, »Poboljšanje kontrole parametara procesa toplinske obrade,« Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015..
- [8] American society for Metals, Atlas of isothermal transformation and cooling transformation diagrams, Materials Park, OH: ASM, 1980.
- [9] K. E. Thelning, Steel and its heat treatment, Butterworth-Heinemann, 1984.
- [10] H. M. Tensi, A. Stich i G. E. Totten, »Quenching and Quenching Technology,« u *Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2007.
- [11] Seco i Warwick, Heat Treating Data Book, Meadville, PA: Seco/Warwick Corporation, 2000.
- [12] S. Kožuh, »Specijalni čelici,« Zagreb, 2010.
- [13] I. Vitez, Ispitivanje mehaničkih svojstava metalnih materijala, Slavonski Brod: Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2006..
- [14] »Tehnička dijagnostika, Predavanje 4,« Sveučilište u Beogradu, Fakultet rudarstva i geologije, Beograd.
- [15] N. Kovačić, »Utjecaj mjerne sposobnosti tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće Vickers metodom,« Sveučilište u Zagrebu, Fakultet Strojarsstva i Brodogradnje, Zagreb, 2013..
- [16] E. E. Stansbury i R. A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.

- [17] D. R. Askeland, P. P. Fulay i W. J. Wright, »Corrosion and Wear,« u *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Learning, 2010.
- [18] R. G. Kelly, u *Electrochemical techniques in Corrosion Science and Engineering*, New York, Marcel Dekker, Inc. , 2003.
- [19] F. Dominiković, »Fizikalno-kemijska svojstva poliamidnog premaza,« Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [20] »Avoiding Galvanic Corrosion,« Jiangyin Donghao Stainless Steel Pipe Co., Ltd, [Mrežno]. Available: <https://tubingchina.com/Avoiding-Galvanic-Corrosion.htm>.
- [21] I. Juraga, V. Alar i I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [22] H. Chandler, »Practices and procedures for irons and steels,« u *Heat treater's guide*, ASM international, 1994.
- [23] H. Chandler, »Practices and procedures for nonferrous alloys,« u *Heat treater's guide*, ASM international, 1996.
- [24] M. Hansen, A. Kurt i H. W. Salzberg, »Constitution of binary alloys,« *Journal of the Electrochemical Society*, 1958.
- [25] E. Tarney, »Heat treatment of tool steels,« u *Tooling & Production*, 2000.
- [26] W. D. J. Callister i D. G. Rethwisch, »Phase Transformations,« u *Material science and engineering*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [27] H. E. McGannon, »The making, shaping and treating of steel,« *United States Steel*, 1971.
- [28] G. E. Totten, C. E. Bates i N. A. Clinton, Hnadbook of quenchants and quenching technology, ASM International, 1993.
- [29] H. E. Boyer, P. Archambault i F. Moreaux, »Techniques of Quenching,« u *Quenching theory and Technology*, Boca Raton, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [30] G. R. Speich, Transactions of the Metallurgical Society of the AIME, 1969.
- [31] D. R. Askeland, P. P. Fulay i W. J. Wright, »Mechanical Properties: Part One,« u *The Science & Engineering of Materials*, Cengage Learning, 2010.
- [32] F. Turk, »Određivanje prionjivosti premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom,« Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[33] H. Otmačić Ćurković, »Interna skripta za vježbe, Konstrkcijski materijali i zaštita,« Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008..

## Popis slika

SLIKA 2.1 PROMJENA MIKROSTRUKTURE ŽELJEZA U OVISNOSTI O TEMPERATURI .....	2
SLIKA 2.2 RASPORED ATOMA U DVIJE KRISTALNE STRUKTURE ČISTOG ŽELJEZA. A) BCC - BAZNO CENTRIRANA REŠETKA, B) FCC- PLOŠNO CENTRIRANA REŠETKA .....	3
SLIKA 2.3 FAZNI DIJAGRAM Fe-Fe <sub>3</sub> C .....	5
SLIKA 2.4 TEMPERATURNI RASPON FORMIRANJA MIKROSTRUKTURA U NELEGIRANIM ČELICIMA.....	7
SLIKA 2.5 PRIKAZ PERLITNE PRETVORBE [5].....	8
SLIKA 2.6 POČETAK I KRAJ STVARANJA MARTENZITA, OVISNOST TEMPERATURE O KONCENTRACIJI UGLJIKA [3] .....	9
SLIKA 2.7 STRUKTURA MARTENZITA.....	9
SLIKA 2.8 OVISNOST TVRDOĆE O SADRŽAJU UGLJIKA U MARTENZITU I NELEGIRAJUĆEM ČELIKU.....	10
SLIKA 2.9 PRETVORBA AUSTENITA U BAINIT [5].....	11
SLIKA 3.1 DIJAGRAM TOPLINSKE OBRADJE [7].....	12
SLIKA 4.1 IZOTERMALNI DIJAGRAM [9].....	14
SLIKA 4.2 DIJAGRAM KONTINUIRANOG HLAĐENJA LEGIRANOG ČELIKA.....	16
SLIKA 5.1 SHEMA POSTUPKA POBOLJŠAVANJA ČELIKA [5].....	17
SLIKA 5.2 SHEMA IZOTERMIČKOG POBOLJŠAVANJA ČELIKA [5] .....	18
SLIKA 5.3 PROCES KALJENJA [5].....	18
SLIKA 5.4 UTJECAJ KONCENTRACIJE UGLJIKA NA ČVRSTOĆU ČELIKA U PROCESU POPUŠTANJA [11] .....	19
SLIKA 5.5 ČELICI ZA POBOLJŠAVANJE .....	21
SLIKA 6.1 USPOREDBA TIPIČNIH TESTOVA TVRDOĆE .....	22
SLIKA 6.2 SHEMA ISPITIVANJA TVRDOĆE PO BRINELLU [14] .....	23
SLIKA 6.3 ISPITIVANJE TVRDOĆE PO VICKERSU [15] .....	24
SLIKA 6.4 ISPITIVANJE TVRDOĆE ROCKWELLOVOM METODOM [14] .....	25
SLIKA 6.5 ISPITIVANJE MIKROTVRDOĆE PO KNOOPU [13].....	26
SLIKA 7.1 SHEMATSKI DIJAGRAM ZAHTJEVA ZA ODVIJANJE PROCESA KOROZIJE [20] .....	28
SLIKA 7.2 RASPORED ELEKTRODA KOD ELEKTROKEMIJSKOG ISPITIVANJA KOROZIJE [21] .....	31
SLIKA 7.3 PRINCIP ODREĐIVANJA POLARIZACIJSKOG OTPORA ILI OTPORA FARADAYEVOJ REAKCIJI [21] .....	32
SLIKA 7.4 PRINCIP TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE [21].....	34
SLIKA 8.1 PET ISPITNIH UZORAKA .....	35
SLIKA 8.2 UZORCI PRIPREMLJENI ZA OBRADU .....	37
SLIKA 8.3 UZORCI U ZAGRIJANOJ PEĆI .....	37
SLIKA 8.4 ISPITIVANJE TVRDOĆE .....	38
SLIKA 8.5 BRUSNI PAPIR P 320 .....	39
SLIKA 8.6 BRUSNI PAPIR P 600 .....	39
SLIKA 8.7 MASA UZORKA NaCl.....	40
SLIKA 8.8 PETEROGRLENA TIKVICA.....	40
SLIKA 8.9 POSTAV OPREME ZA ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE KOROZIJE .....	41
SLIKA 8.10 ODABIR TEHNIKE MJERENJA POTENCIJALA .....	42
SLIKA 8.11 DEFINIRANJE VRIJEDNOSTI RADNE ELEKTRODE .....	43
SLIKA 8.12 UNOS TRAJANJA POSTUPKA .....	43
SLIKA 8.13 ODABIR TEHNIKE- TAFELOVA EKSTRAPOLACIJA .....	44
SLIKA 8.14 POSTAVLJANJE GRANICA POTENCIJALA .....	44
SLIKA 8.15 OVISNOST POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA O VREMENU .....	45
SLIKA 8.16 TAFELOVA KRIVULJA ZA NORMALIZIRANI UZORAK .....	46
SLIKA 8.17 TAFELOVA KRIVULJA ZA ZAKALJENI UZORAK .....	47
SLIKA 8.18 TAFELOVA KRIVULJA ZA UZORAK POBOLJŠAN NA 400°C .....	48
SLIKA 8.19 TAFELOVA KRIVULJA ZA UZORAK POBOLJŠAN NA 500°C .....	49
SLIKA 8.20 TAFELOVA KRIVULJA ZA UZORAK POBOLJŠAN NA 600°C .....	50

## Popis tablica

TABLICA 8.1 KEMIJSKI SASTAV ČELIKA 42CrMo4 .....	35
TABLICA 8.2 PODACI O ELEMENTIMA U ISPITNOM UZORKU .....	36
TABLICA 8.3 IZMJERENE TVRDOĆE ZA PRIPADAJUĆE UZORKE .....	45
TABLICA 8.4 SAŽETAK MJERENIH VRIJEDNOSTI KOD ISPITNIH UZORAKA .....	51

## Popis oznaka i kratica

BCC(basic centered cubic)	volumno centrirana kubična rešetka
FCC(face centred cubic)	plošno centrirana kubična rešetka
Fe-Fe <sub>3</sub> C	željezo-cementit
D	koeficijent difuzije
Q	naboj [C]
R	plinska konstanta, $R= 8.314 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
T	termodinamička temperatura [K]
HB	tvrdoća po Brinellu
HV	tvrdoća po Vickersu
HR	tvrdoća po Rockwellu
HK	tvrdoća po Knoopu
Fe	željezo
O	kisik
C	ugljik
S	sumpor
Si	silicij
Cu	bakar
Mn	mangan
Mo	molibden
Cr	krom
Ni	nikal
Al	aluminij
Ti	titanij
V	vanadij
P	fosfor