

# Ispitivanje korozijske otpornosti alatnih čelika za hladni rad u mediju 3,5 % NaCl

---

**Brodarac, Kristina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:797467>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Kristina Brodarac

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Kristina Brodarac

ISPITIVANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI ALATNIH ČELIKA  
ZA HLADNI RAD U MEDIJU 3,5 % NaCl

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić  
Stručni voditelj: Sandra Brajčinović, mag.ing.met.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić  
Član: izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić  
Član: prof.dr.sc. Stjepan Kožuh  
Zamjenski član: doc.dr.sc. Ivana Ivanić

Sisak, rujan 2021.



KLASA: 602-04/21-04/14

URBROJ: 2176-78/21-04-125

Sisak, 8. rujna 2021.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 11. redovitoj sjednici od 8. rujna 2021. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

### o odobranju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentici diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **KRISTINI BRODARAC** (M-82/18) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Ispitivanje korozijske otpornosti alatnih čelika za hladni rad u mediju 3,5% NaCl" ("Corrosion resistance testing for tool steel for cold work in 3.5% NaCl medium") imenuje se **izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić**, a za stručnu voditeljicu s Metalurškog fakulteta **Sandra Brajčinović, mag.ing.met.**

#### II.

Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica,
2. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica.

#### III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

#### IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

#### Dostavljeno:

- 1 x Kristina Brodarac
- 5 x mentor, stručni voditelj, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



Dekanica Metalurškog fakulteta

prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Kristina  
PREZIME: Brodarac  
MATIČNI BROJ: M-82/18

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

ISPITIVANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI ALATNIH ČELIKA  
ZA HLADNI RAD U MEDIJU 3,5 % NaCl

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 21.09.2021.

\_\_\_\_\_  
(vlastoručni potpis)

\_\_\_\_\_  
*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet  
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak  
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381  
faks: +385(0)44 533378  
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

## *Zahvala*

*Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na nesebičnoj pomoći i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Također se zahvaljujem asistentici Sandri Brajčinović, mag.ing.met.. na pomoći i suradnji i prilikom provođenja laboratorijskih ispitivanja te obrade rezultata.*

*Posebno se želim zahvaliti obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška kroz čitavo školovanje.*

## SAŽETAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje korozijske otpornosti različitih uzoraka alatnih čelika za hladni rad u mediju vodovodne vode i otopine 3,5 % NaCl pomoću elektrokemijskih metoda. Tafelovom ekstrapolacijom polarizacijskih krivulja dobivena je manja brzina korozije za alatni čelik oznake K340, što dovodi do činjenice da je ispitani uzorak korozijski otporniji od alatnog čelika oznake K100. O tome svjedoče i rezultati impedancijskih mjerenja pomoću kojih je dobiven veći otpor prijenosa naboja za uzorak oznake K340. To znači da se na uzorku oznake K340 formirao deblji zaštitni sloj koji je imao ulogu barijere prodiranju agresivnog kloridnog medija. Nagrizanjem u nitalu vidljiva je mikrostruktura koja se sastoji od ledeburitne metalne osnove i karbida. Uzorak alatnog čelika oznake K340 ima sitnozrnatu strukturu karbida te je zbog toga i korozijski otporniji od uzorka alatnog čelika oznake K100 čija je struktura karbida krupnozrnata. Svjetlosnim mikroskopom nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl dobivena je metalografska slika oba uzorka iz koje je vidljivo da je uzorak alatnog čelika oznake K100 više korodirao, dok je uzorak alatnog čelika oznake K340 stvorio znatno manji korozijski sloj i to samo uz rubove uzorka. U skladu s dobivenim rezultatima može se zaključiti da se alatni čelik K340 pokazao korozijski otpornijim i u vodi i u kloridnom mediju.

*Ključne riječi: alatni čelici za hladni rad, brzina korozije, impedancija, 3,5 % NaCl, mikrostruktura*

## ABSTRACT

In this paper, the corrosion resistance of different samples of tool steels for cold work in a medium of tap water and 3.5 % NaCl solution was performed using electrochemical methods. Tafel extrapolation of polarization curves resulted in a lower corrosion rate for K340 tool steel, which leads to the fact that the tested sample is more corrosion resistant than K100 tool steel. This is evidenced by the results of impedance measurements, which obtained a higher charge transfer resistance for the sample marked K340. This means that a thicker protective layer was formed on the sample marked K340, which acted as a barrier to the penetration of the aggressive chloride medium. Corrosion in the nitral reveals a microstructure consisting of a ledeburite metal base and carbide. The K340 tool steel sample has a fine-grained carbide structure and is therefore more corrosion-resistant than the K100 tool steel sample, whose coarbide structure is coarse-grained. Using a light microscope after electrochemical tests in 3.5 % NaCl, a metallographic image of both samples was obtained, which shows that the K100 tool steel sample corroded more, while the K340 tool steel sample created a significantly smaller corrosion layer and only along the edges of the sample. In accordance with the obtained results, it can be concluded that K340 tool steel proved to be more corrosion resistant in both water and chloride medium.

*Key words: tool steels for cold work, corrosion rate, impedance, 3,5 % NaCl, microstructure*



## POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

$A$  – istezljivost  
 $b_a$  – anodni nagib  
 $b_c$  – katodni nagib  
 $C$  – kapacitet  
 $C_{dl}$  – kapacitet dvosloja  
 $C_l$  – koncentracija kisika u difuznom sloju odnosno neposredno na površini metala  
 $C_0$  – koncentracija kisika u elektrolitu  
 $\Delta G$  – promjena Gibbsove slobodne energije  
 $E$  – potencijal  
 $E_{corr}$  – korozijski potencijal  
 $E_{ocp}$  – potencijal kod otvorenog strujnog kruga  
EDS – energetska - disperzijski spektrometar  
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija  
 $\Delta E$  – razlika elektrodnog potencijala  
 $f$  – frekvencija  
 $\Delta H$  – promjena entalpije  
 $I$  – gustoća struje  
 $I_{corr}$  – gustoća struje korozije bez inhibitora  
 $I_{corr}^{inh}$  – gustoća struje korozije s inhibitorom  
 $I_{max}$  – maksimalna jačina struja korozije  
 $\Delta I$  – razlika jakosti struje  
 $K_d$  – koeficijent difuzije kisika  
 $Me$  – metal  
 $Me_xO_y$  – metalni oksid (produkt korozije)  
 $M_s$  – temperatura početka nastajanja martenzita  
 $\Delta m$  – razlika u masi prije i nakon pokusa  
 $n$  – mjera heterogenosti površine elektrode  
 $Q$  – konstanta za energiju aktivacije  
 $Q_{dl}$  – površinski konstantno fazni element dvosloja  
 $p$  – tlak  
 $R_{ct}$  – otpor prijenosa naboja preko granice faza  
 $R_e$  – granica razvlačenja  
 $R_{el}$  – otpor elektrolita  
 $R_m$  – vlačna čvrstoća  
 $R_{ox}$  – otpor oksidnog sloja  
 $R_p$  – polarizacijski otpor  
 $S$  – površina uzorka  
 $\Delta S$  – promjena entropije  
SEM – pretražna elektronska mikroskopija  
SCE – zasićena kalomel elektroda  
 $T$  – termodinamička temperatura  
 $\Delta t$  – vrijeme trajanja pokusa  
 $V$  – maseni pokazatelj promjene mase  
 $v_{corr}$  – brzina korozije  
 $Z$  – kontrakcija  
 $Z_{real}$  – realna impedancija  
 $Z_{imag}$  – imaginarna impedancija  
 $z$  – koeficijent djelotvornosti inhibitora

$W_r$  – korisni rad reakcije  
 $\delta$  – debljina difuznog sloja

## POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz podjele alatnih čelika [6] .....	3
Slika 2. Klasifikacija korozivskih procesa [8] .....	9
Slika 3. Jednolika korozija [8] .....	9
Slika 4. Lokalna korozija [8] .....	10
Slika 5. Selektivna korozija [8] .....	10
Slika 6. Interkristalna korozija [8] .....	11
Slika 7. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [9] .....	12
Slika 8. Atmosferska korozija [10] .....	13
Slika 9. Korozija uslijed lutajućih struja na podzemnom spremniku [14] .....	14
Slika 10. Napetosna korozija [14] .....	15
Slika 11. Emajlirano posuđe [15] .....	17
Slika 12 . Slojevi organske prevlake [16] .....	17
Slika 13. Princip Tafelove ekstrapolacije [13] .....	20
Slika 14. Nquistov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [13] .....	21
Slika 15. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [11] .....	21
Slika 16. Uređaj za rezanje uzoraka .....	23
Slika 17. Uzorak u uređaju za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja.....	23
Slika 18. Uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja .....	24
Slika 19. Uzorak nakon kalupljenja .....	24
Slika 20. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka .....	25
Slika 21. Uzorci nakon poliranja .....	25
Slika 22. Uzorak pripremljen za elektrokemijska mjerenja .....	26
Slika 23. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska mjerenja .....	26
Slika 24. Računalom upravljani potencijostat/galvanostat Parstat 2273 .....	27
Slika 25. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatni čelik za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	28

Slika 26. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatni čelik za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	29
Slika 27. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode .....	29
Slika 28. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl .....	30
Slika 29. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u oba medija (medij obične vode i medij 3,5 % NaCl) .....	30
Slika 30. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatni čelik za hladni rad K100 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl .....	31
Slika 31. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatni čelik za hladni rad K340 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl .....	32
Slika 32. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode .....	32
Slika 33. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl .....	33
Slika 34. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl .....	33
Slika 35. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode .....	34
Slika 36. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju 3,5 % NaCl .....	35
Slika 37. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode .....	35
Slika 38. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju 3,5 % NaCl .....	36
Slika 39. Polarizacijske krivulje alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	38
Slika 40. Polarizacijske krivulje alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	38
Slika 41. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode .....	39
Slika 42. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl .....	39
Slika 43. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	40
Slika 44. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom (Olympus GX51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS <sup>®</sup> Materials Research Lab) .....	41

Slika 45. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 bez medija „na bijelo“: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	42
Slika 46. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K340 bez medija „na bijelo“: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	42
Slika 47. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K100 nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	43
Slika 48. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K340 nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	43
Slika 49. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju obične vode: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	43
Slika 50. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju 3,5 % NaCl: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	44
Slika 51. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K340 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju obične vode: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	44
Slika 52. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju 3,5 % NaCl: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x .....	44

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva alatnih čelika za hladni rad [6] .....	4
Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [3,4] .....	22
Tablica 3. Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika za hladni rad K100 u vodi i 3,5 % NaCl .....	34
Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika za hladni rad K340 u vodi i 3,5 % NaCl .....	34
Tablica 5. Korozijski parametri ispitanog alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	40
Tablica 6. Korozijski parametri ispitanog alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl .....	40

# SADRŽAJ

Sažetak

Abstract

Popis oznaka, kratica i pokrata

Popis slika

Popis tablica

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. ALATNI ČELICI.....	3
2.1.1. Alatni čelici za topli rad .....	4
2.1.2. Alatni čelici za hladni rad .....	5
2.2. KOROZIJA.....	8
2.2.1. Vrste korozije .....	9
2.2.1. Korozivna zaštita .....	16
2.2.2. Metode ispitivanja postojanosti korozijske zaštite .....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Uzorci .....	23
3.2. Priprema uzoraka za ispitivanje .....	23
3.3. Metode ispitivanja.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
4.1. Određivanje korozijskog potencijala $E_{corr}$ .....	28
4.2. Određivanje korozijskih parametara upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	30
4.3. Određivanje korozijskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije .....	37
4.4. Rezultati metalografskih ispitivanja.....	41
5. ZAKLJUČAK .....	45
LITERATURA.....	46
ŽIVOTOPIS .....	47

# 1. UVOD

Europske norme čelik definiraju kao željezni materijal pogodan za toplinsku obradu, no on se također može definirati kao željezo koje sadrži najviše 2 % ugljika i čitav niz drugih elemenata (mangan, silicij, sumpor, fosfor...). Čelik je željezna legura podložna deformaciji koja uz ugljik sadrži i primjese koje mogu biti korisne (krom, nikal, molibden...), no mogu biti i štetne (sumpor i fosfor). Također uz sve to sadrži i oligoelemente (bakar, kositar, arsen...) i plinove (kisik, dušik, vodik) koji mu u većini slučajeva pogoršavaju svojstva.

Osnova višestruke uporabe čelika je mogućnost raznolikog djelovanja na njegova uporabna svojstva. Postiže se iznimna kombinacija čvrstoće, žilavosti, rastezljivosti, mogućnost oblikovanja deformiranjem, kao i mogućnost promjene sastava legiranjem, toplinskom obradom ili nekim drugim postupkom. Svojstva čelika uvjetovana su određenim svojstvima čistog željeza, prirodom, i masenim udjelom pratećih elemenata, te odnosom između željeza, pratećih i legirajućih elemenata. Temeljna svojstva čelika određena su kemijskim sastavom, mikrostrukturom te stanjem, oblikom i dimenzijama proizvoda.

Primaran utjecaj ima sadržaj ugljika. S porastom masenog udjela ugljika smanjuje se sposobnost čelika za plastičnu deformaciju i zavarljivost, a prokaljivost raste. Hladno vučeno stanje proizvoda ima drugačiju čvrstoću od toplo valjanog. Kod čelika za cementaciju i poboljšavanje mehaničkih svojstava proizvoda većih dimenzija niža su nego za proizvode manjih dimenzija.

Zahvaljujući brojnim svojstvima i ekonomičnom načinu proizvodnje čelik služi za mnogobrojnu i raznovrsnu uporabu. Koristi se skoro u svim granama industrije, prometa, građevinarstva, poljoprivrede, obrtništva i drugih djelatnosti [1].

Alatni čelik je vrsta čelika koji predstavlja neizostavan dio izrade alata za obradu metala i drugih materijala, nevažno je li obrada toplinska ili nije. Alatni čelici za hladni rad su specijalna vrsta čelika koji se koriste za izradu alata koji se prilikom rada zagrijava do 200 °C, a dijele se na niskolegirane čelike za hladni rad te na visokolegirane čelike za hladni rad.

Niskolegirane alatne čelike za hladni rad karakterizira:

- niska otpornost na popuštanje,
- dobra žilavost i
- visoka otpornost na trošenje,

a primjenjuju se jer imaju povišenu prokaljivost te sadrže kvalitetnije i postojanije karbide, popuštaju se nisko pri temperaturi nižoj od 250 °C pri čemu je glavni prioritet izbjeći pojavu velikog naprežanja i nastanka pukotina. Ova vrsta alatnih čelika za hladni rad najčešće se primjenjuje za izradu spiralnih svrdla, manjih glodala, alata za navoje, zubarskih svrdla, noževa za drvo, papir i duhan, ručna dlijeta, alate za duboko izvlačenje, valjaka za hladno valjanje, itd. [2].

Visokolegirane alatne čelike za hladni rad karakterizira:

- povišena otpornost na trošenje,
- povišena temperatura austenitizacije i
- povišena otpornost na koroziju [3].



Do ove pojave dolazi jer im je osnovni legirni element krom (do 5 %) koji na alatne čelike za hladni rad djeluje tako što poboljšava otpornost na trošenje i na koroziju te povisuje temperaturu austenitizacije čime raste udio zaostalog austenita u zakaljenoj mikrostrukturi, a samim time se smanjuje pojava deformacija nakon kaljenja.

Upravo se zbog navedenih karakteristika ova vrsta alatnih čelika primjenjuje za izradu škara i alata za obradu lima, alata za preradu polimera, medicinskih instrumenata (skalpeli, škare, pincete), pribor za jelo (žlice, vilice, noževi), žilete i britvice, krojačkih škara, itd. [4].

Alatni čelici za hladni rad moraju zadovoljiti određene zahtjeve kao što su:

- postojanost na trošenje (abrazija, adhezija),
- postojanost na udarce,
- otpornost na popuštanje (žilavost),
- visoka zakaljivost i prokaljivost,
- minimalno deformiranje prilikom kaljenja i
- otpornost na koroziju [3].

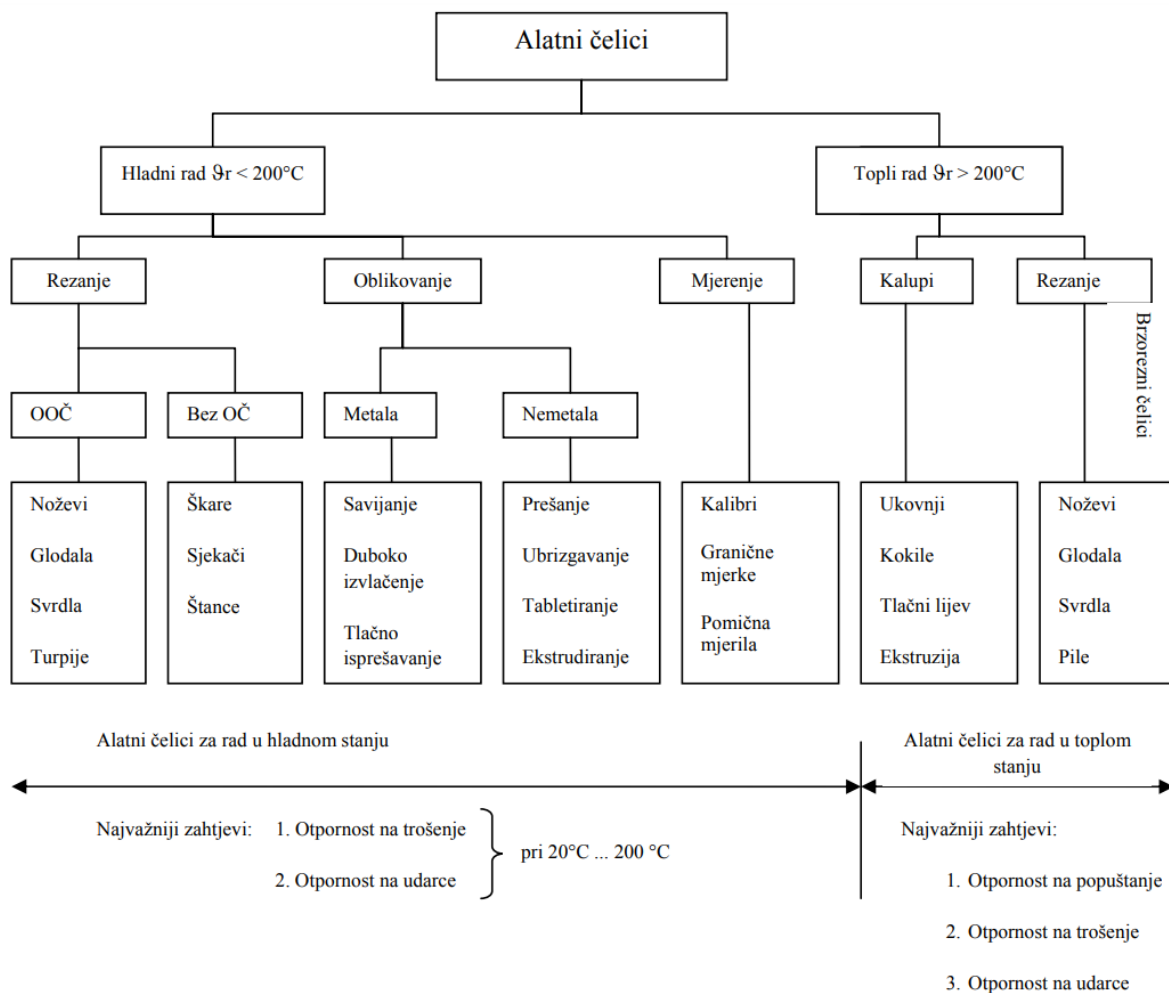
U ovom radu ispitivana je otpornost na koroziju dva različita uzorka alatnih čelika za hladni rad u dva različita medija, u vodi te u otopini 3,5 % NaCl. Primjenom elektrokemijskih ispitivanja i metalografske analize ispitanog materijala prije i nakon korozije u 3,5 % NaCl dobiveni su rezultati iz kojih je određeno korozijsko ponašanje ispitanih uzoraka alatnog čelika za hladni rad.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. ALATNI ČELICI

Alatni čelici su specijalna vrsta čelika te se ubrajaju u legirane čelike zbog dodanih elemenata kako bi im se poboljšala svojstva. Najčešće korišteni elementi za legiranje alatnih čelika su kobalt, krom, molibden, vanadij te volfram. Dodatkom tih elemenata poboljšavaju im se svojstva poput tvrdoće, otpornosti na trošenje, žilavosti, postojanosti čvrstoće pri visokim temperaturama, otpornosti na koroziju, itd. S obzirom na to da se alatni čelici primjenjuju u industrijskim postrojenjima poput kemijskih i procesne industrije, u termoelektranama, nuklearnim elektranama, industriji za proizvodnju svemirskih letjelica i satelita te mnogih drugih, potrebno im je prethodno ispitati otpornost na opterećenje i trošenje kako bi se utvrdila njihova dugotrajnost uz što manje održavanja [5].

Alatni čelici dijele se u dvije osnovne skupine na temelju radne temperature, a to su alatni čelici za topli ( $\vartheta_r > 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) i hladni ( $\vartheta_r < 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) rad (slika 5) [6].



Slika 1. Prikaz podjele alatnih čelika [6]

### 2.1.1. Alatni čelici za topli rad

Alatni čelici za topli rad primjenjuju se za toplinsku obradu materijala na temperaturama višim od 200°C, a osnovni legirajući elementi su im krom, molibden, vanadij te volfram. Najvažnije svojstvo im je otpornost na popuštanje, a ono obuhvaća pojave do kojih dolazi prilikom izloženosti materijala visokim temperaturama. Izuzev otpornosti na popuštanje, alatni čelici za topli rad također moraju posjedovati visoku otpornost na trošenje, visokotemperaturnu koroziju, pojavu plastične deformacije alata te žilavost. Ova svojstva postižu se legiranjem s karbidotvorcima poput molibdena, kroma, vanadija i volframa te niskim udjelom ugljika.

Legiranje karbidotvorcima pospješuje stvaranje karbida koji omogućavaju visoku otpornost na trošenje i popuštanje, dok se nikal dodaje za povećanje žilavosti, a silicij za povećanje dinamičke izdržljivosti.

Alatni čelici za topli rad dijele se u tri skupine, a to su:

1. niskolegirani alatni čelici za kovanje,
2. visokolegirani čelici s kromom i molibdenom namijenjeni za izradu kalupa za tlačni lijev i
3. visokolegirani W-Cr-V čelici namijenjeni za kalupe za tlačni lijev.

S obzirom na to da niti jedna skupina navedenih alatnih čelika za topli rad nije u mogućnosti u potpunosti zadovoljiti tražene karakteristike, izbor čelika se provodi na temelju stupnja legiranja prikazanog u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva alatnih čelika za topli rad [6]

Vrsta alatnih čelika za topli rad	Svojstva		
	Duktilnost	Otpornost na popuštanje	Otpornost na trošenje u radu
Niskolegirani	Visoka	Srednja	Niska
Visokolegirani, 5 % Cr	Srednja	Povišena	Povišena
Visokolegirani, 4-10 % W	Niska	Visoka	Srednja

Niskolegirani alatni čelici za topli rad imaju izrazito visoku duktilnost, dok je otpornost na popuštanje srednjeg intenziteta, no otpornost na trošenje je izrazito niska. Do ove pojave dolazi uslijed djelovanja nikla kao najznačajnijeg legirnog elementa te zbog nepotpune prokaljivosti. Nikal je iznimno značajan jer pomiče perlitnu pretvorbu prema nižim temperaturama, dok bainitnu prema višim. Osim nikla, dodaje se i molibden čime se postižu bolja svojstva prokaljivosti i otpornosti na popuštanje. Najčešće se primjenjuju za izradu kalupa za kovanje.

Visokolegirani alatni čelici za topli rad s oko 5 % Cr i oko 2 % Mo pripadaju skupini alatnih čelika srednje duktilnosti, ali povišena im je otpornost na popuštanje, kao otpornost na

trošenje. Najčešće se primjenjuju za izradu alata koji su dugo izloženi visokim temperaturama.

Visokolegirani alatni čelici za topli rad s volframom (4-10 %) pripadaju skupini alatnih čelika s niskom duktilnošću, no iznimno visokom otpornosti na popuštanje, dok im je otpornost na trošenje srednjeg intenziteta. Najčešće se primjenjuju za izradu alata koji su izloženi vrlo visokim temperaturama.

U skupinu alatnih čelika za topli rad ubrajaju se i brzorezni alatni čelici koji se primjenjuju za rad pri visokim temperaturama koje dosežu čak 1000 °C. Ova skupina čelika ima specifičan kemijski sastav s 0,7-1,13 % ugljika te se legiraju s karbidotvorcima kao što su krom, molibden, vanadij te volfram. Povišenjem udjela ugljika postiže se stvaranje karbida koji su stabilni i pri ekstremnim uvjetima kao što su visoka temperatura, trošenje te udarno djelovanje na alat. Usprkos otpornosti na zahtjevne uvjete, brzorezni čelici posjeduju iznimno nisku žilavost, ali i slabu vodljivost topline te su samim time idealni za rad pri visokim temperaturama.

Toplinska obradba ove vrste čelika je zahtjevna jer se predgrijavanje provodi na tri različite temperature, 550 °C, 850 °C te 1050 °C, zbog osjetljivosti brzoreznih čelika na nagle temperaturne promjene. Izuzev osjetljivosti na temperature prilikom obradbe, brzorezni alatni čelici također imaju i visoku prokaljivost, stoga je prilikom gašenja potrebno koristiti blaga sredstva kao što su ulja, termalne kupke ili struje plinova. Brzorezni alatni čelici za topli rad jedni su od najskupljih čelika zbog visokog udjela legiranih elemenata, koji se koriste prilikom proizvodnje ovakve vrste metala [6].

### **2.1.2. Alatni čelici za hladni rad**

Alatni čelici za hladni rad koriste se za izradu alata koji se primjenjuju za rad na temperaturama do 200 °C, a zajedničke karakteristike su im niska otpornost na popuštanje i dobra žilavost, antikorozivnost, postojanost na udarce te otpornost na trošenje. Ovakva vrsta čelika proizvodi se zbog potrebe za alatom s povišenom prokaljivosti i postojanijim karbidima u odnosu na Fe<sub>3</sub>C karbid [1,6].

Alatni čelici za hladni rad dijele se u dvije osnovne skupine, a to su niskolegirani i visokolegirani alatni čelici za hladni rad.

Niskougljični alatni čelici za hladni rad dijele se u četiri podskupine, a to su:

1. visokougljični W-V alatni čelici,
2. niskougljični i srednjeugljični W-Cr-Si-V alatni čelici,
3. niskolegirani Cr-čelici,
4. niskolegirani Mn-Cr-V i Mn-Cr-W čelici.

Visokougljični W-V alatni čelici za hladni rad ubrajaju se u skupinu nadeutektoidnih čelika zbog svog kemijskog sastava (1-1,45 % C, 1-4 % W). U većini slučajeva sadrže neotopljene karbide u martenzitu te su zbog toga namijenjeni za rad u uvjetima jakog abrazivnog trošenja pri niskim temperaturama. Osim ugljika i volframa, ovoj skupini čelika se dodaje i krom u nešto manjoj količini (0,15-0,35 %), a njegova uloga je usporavanje nastanka karbida i grafitizacije i povećanje prokaljivosti. Ovakva vrsta alatnog čelika primjenjuje se za izradu

spiralnih svrdla, manjih glodala, alata za navoje, stomatoloških svrdla, alata za obradu mlinskih valjaka, matrice za izradu žice, noževa za obradu drveta, papira i polimera.

Niskouglični i srednjuglični W-Cr-Si-V primjenjuju se za rad pri niskim temperaturama, no mogu se primijeniti i za kratkotrajan rad pri višim temperaturama do 380 °C. Primarno obilježje ove skupine čelika za hladni rad je izdržljivost pri udarnim oštećenjima, a do toga dolazi zbog sniženog udjela ugljika (do 0,80 %), dok volfram (oko 2 %) i krom (oko 1 %) poboljšavaju otpornost na trošenje i prokaljivost, a vanadij (do 0,3 %) onemogućuje stvaranje austenitnih zrna. Silicij se može, no ne mora dodati, a njegovim dodatkom se pomiče kritična temperatura krhkosti s 300 °C u više temperaturno područje.

Ova skupina alatnih čelika za hladni rad ima visoku žilavost, a mikrostruktura im se sastoji od martenzita i zaostalog austenita. Upravo zbog takvih svojstava, ova se vrsta alatnih čelika najčešće primjenjuje za izradu pneumatskog alata, škara za udarni hladni i topli rad, matrice za izradu vijaka i zakovica, alata za ljuštenje drva, cirkularna glodala za izradu cijevi, žigova za hladno utiskivanje, alata za izradu aluminijskih tuba i cinkovih čašica, valjaka za hladnu deformaciju, itd.

Niskolegirani Cr alatni čelici također se koriste za rad pri niskim temperaturama, a sadrže oko 1,5 % C i 0,5-1,5 % Cr. Poprilično nizak udio kroma u ovoj vrsti alatnih čelika potiče stvaranje cementita, no ne i nastanak karbida. Popuštaju se prilično nisko, na temperaturama od 150° do 250°C te se stoga ne stvaraju karbidi posebnog Cr tipa, nego se otpornost na trošenje postiže karbidima Fe<sub>2,4</sub>C. Ova skupina čelika ubraja se u nadeutektoidne čelike te nakon kaljenja nastaje mikrostruktura koja se sastoji od martenzita, karbida (Fe,Cr)<sub>3</sub>C te zaostalog austenita. Udio kroma je toliko malen da ne povećava krhkost ferita i martenzita, no utječe na stvaranje zaostalog austenita koji je kod ovakve mikrostrukture nepoželjan. Nastanak zaostalog austenita moguće je izbjeći tako što se gašenje provodi dubokim hlađenjem na temperaturi od -196 °C.

Ova skupina alatnih čelika za hladni rad je iznimno otporna na trošenje i visoke potiske, a primjenjuje se za izradu svrdla, razvrtala, alata za navoje, stomatoloških svrdla, pili za rezanje metala, alata za graviranje, raznog alata za obradu sivog lijeva, mjedi, bakra, mramora, turpija, itd.

Niskolegirani Mn-Cr-V i Mn-Cr-W alatni čelici za hladni rad primarni su predstavnici skupine niskolegiranih alatnih čelika, a pripadaju skupini nadeutektoidnih čelika jer im udio mangana u kemijskom sastavu smanjuje eutektoidnu temperaturu, temperaturu austenitizacije kao i M<sub>s</sub> temperaturu, no također uzrokuje i pojavu nepoželjnog zaostalog austenita nakon postupka kaljenja. Mangan nije u mogućnosti stvoriti vlastite karbide, već legira cementit te na taj način nastaju (Fe,Mn)<sub>3</sub>C, karbidi.

Ova skupina alatnih čelika za hladni rad sklona je razugličanju stoga ih je potrebno vakuumirati ili austenitizirati u zaštitnoj atmosferi, a postupak dubokog hlađenja se provodi samo ukoliko potrošač zahtijeva bezdeformacijsko ponašanje prilikom provođenja toplinske obrade. Niskolegirani Mn-Cr-V i Mn-Cr-W alatni čelici primjenjuju se za izradu kalupa za kovanje novca, alata za navoje, spiralnih svrdla manjih dimenzija, razvrtala, noževa za papir i duhan, glodala za drvo, itd.

Visokolegirani alatni čelici za hladni rad u većini se slučajeva legiraju s kromom uz dodatke vanadija, molibdena i volframa, a dijele se u tri podskupine:

1. Alatni čelici s 5 % kroma,
2. Visokolegirani ledeburitni alatni čelici s 12 % kroma i
3. Martenzitni nehrđajući alatni čelici.

Alatni čelici s 5 % kroma ubrajaju se u skupinu nadeutektoidnih čelika koji se sastoje od 1 % C, 5 % Cr, 1 % Mo te 0,25 % V. Primarna obilježja ove vrste alatnih čelika su otpornost na trošenje, žilavost te visoka prokaljivost, a primjenjuju se za izradu škara za rezanje lima, mjernog alata, matrica složenih oblika, alata za preradu polimera, itd.

Visokolegirani ledeburitni alatni čelici s 12 % kroma ubrajaju se u skupinu podeutektoidnih čelika koji se sastoje od 12 % Cr, 2 % C te 0,1 % V. Primarna obilježja ove vrste čelika su otpornost na trošenje i žilavost, a primjenjuju se za izradu alata za hladno oblikovanje, utiskivanje, tlačno istiskivanje, itd.

Martenzitni nehrđajući alatni čelici imaju prepoznatljivu martenzitnu mikrostrukturu koja se postiže kaljenjem, no prethodno je potrebno otopiti ugljik i krom u austenitu pri temperaturi austenitizacije (oko 1080 °C). Neposredno nakon postupka kaljenja provodi se popuštanje pri niskim temperaturama do 250 °C, kako bi se izbjeglo izlučivanje karbida koji umanjuju korozivsku postojanost. Umanjivanje korozivske postojanosti može se postići i kaljenjem u ulju, jer se na taj način sprječava izlučivanje karbida. S obzirom na to da ova vrsta alatnih čelika sadrži vrlo malen udio karbida, moguće ih je polirati, a primjenjuju se za izradu medicinskih instrumenata poput skalpela, škara, stomatološke opreme, pinceta, a također se koriste i za izradu pribora za jelo, britvica, kalupa za oblikovanje lima postupkom savijanja ili utiskivanja, kalupa za polimere, mjernog alata, pribora za tehničko crtanje, itd. [6].

## 2.2. KOROZIJA

Riječ korozija dolazi od latinske riječi *corrodere* što znači nagrizzati no ona se može definirati kao trošenje konstrukcijskih materijala uslijed djelovanja okoline. Drugim riječima, korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala do kojeg dolazi uslijed fizikalnog, kemijskog ili biološkog djelovanja. Korozija nagrizza i pri tome uništava površinsku mikrostrukturu metala, ali i anorganskih materijala poput betona. Osim što nagrizza te potom djeluje dubinski, također može sudjelovati i u degradaciji organskih materijala, kao što su razni polimeri ili drvo [7].

Brzina korozije ( $v_{kor}$ ) ovisi ponajviše o unutarnjim i vanjskim čimbenicima koji utječu na pokretačku silu korozije te na otpore koji se suprotstavljaju njezinoj sili. Odnosno, brzina korozije na određenom mjestu te u određenom trenutku, proporcionalna je pokretačkoj sili, no obrnuto proporcionalna otporima koji se suprotstavljaju.

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} = \frac{m_1 - m_2}{S(t_2 - t_1)} [gcm^{-2}h^{-1}] \quad (1)$$

gdje su:

$v_{corr}$  – brzina korozije,

$\Delta m$  – promjena mase uzorka uslijed djelovanja korozije,

$m_1$  – masa uzorka prije izlaganja oksidirajućoj atmosferi,

$m_2$  – masa uzorka nakon izlaganja oksidirajućoj atmosferi,

$S$  – geometrijska površina uzorka,

$\Delta t$  – ukupno vrijeme izlaganja uzorka oksidirajućoj atmosferi,

$t_1$  – vrijeme početka izlaganja uzorka oksidirajućoj atmosferi,

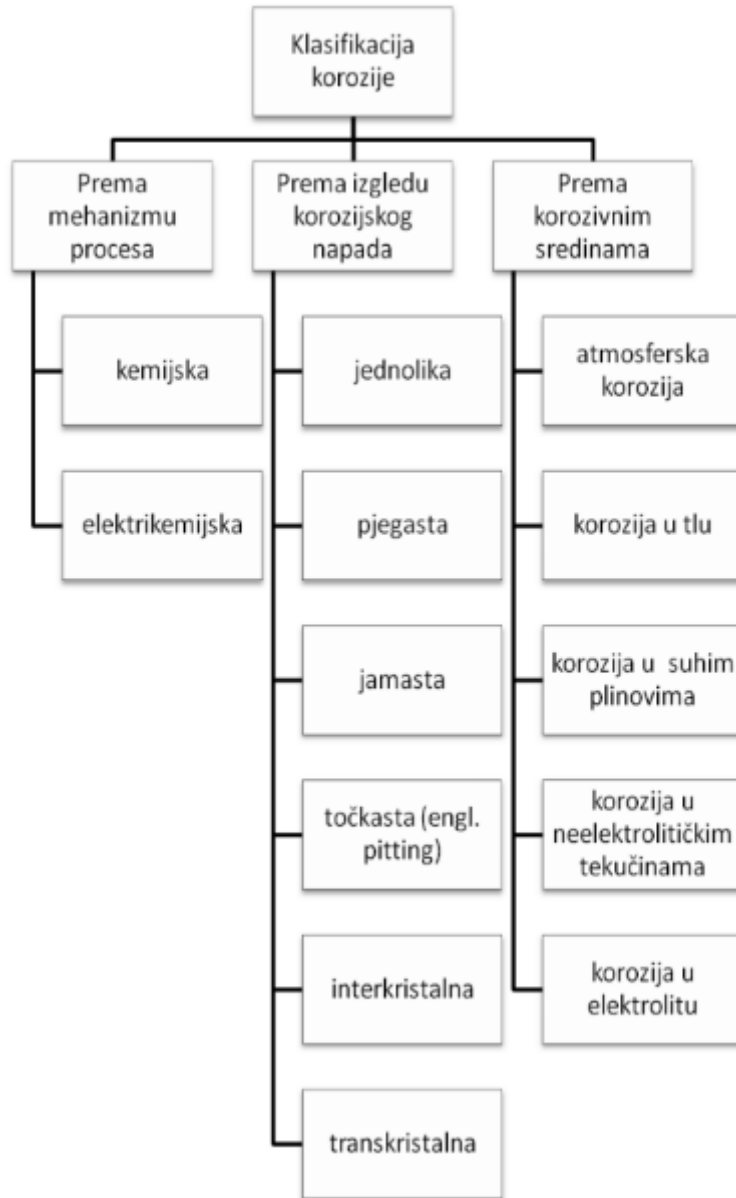
$t_2$  – vrijeme završetka izlaganja uzorka oksidirajućoj atmosferi.

Korozija je u većini slučajeva spontan proces, jer njezina pokretačka sila ima kemijski afinitet između materijala i medija. Afinitet korozije između materijala i medija postoji samo ukoliko reakcijski sustav ima sposobnost provođenja rada.

Otpori koji se suprotstavljaju pokretačkoj sili korozije mogu se podijeliti u dvije skupine, odnosno na aktivacijske i prijenosne otpore. Aktivacijski, također poznati i kao kinetički otpori, uzrokovani su inercijom, odnosno niskom energetsom razinom reaktanata, dok su prijenosni, odnosno transportni otpori uzrokovani uslijed sporog prijenosa sudionika unutar procesa (prijenos reaktanata u zonu unutar koje se odvija korozija) [10, 11].

### 2.2.1. Vrste korozije

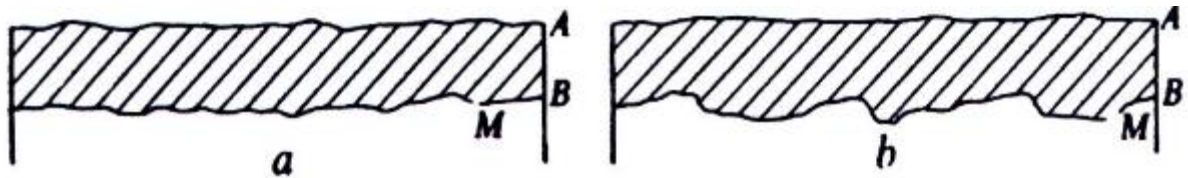
Koroziju je moguće podijeliti u nekoliko skupina koje su prikazane na slici 2, a prema obliku razaranja materijala dijeli se na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu.



Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa [8]

Jednolika ili opća korozija (slika 3) nagrizava čitavu površinu materijala. Ovakav oblik korozije može biti ravnomjerna ili neravnomjerna, a ako se gleda mikroskopski niti ravnomjerna korozija nije po cijeloj površini jednaka. S obzirom da je samo površinska, ne smatra ju se najopasnijim oblikom korozije, jer je vidljiva te ju se može na vrijeme sanirati ili materijal zamijeniti drugim. Neravnomjerna korozija daleko je opasnija od ravnomjerne, jer se bez detaljnije analize ne može uvidjeti o kolikom je oštećenju riječ [8].

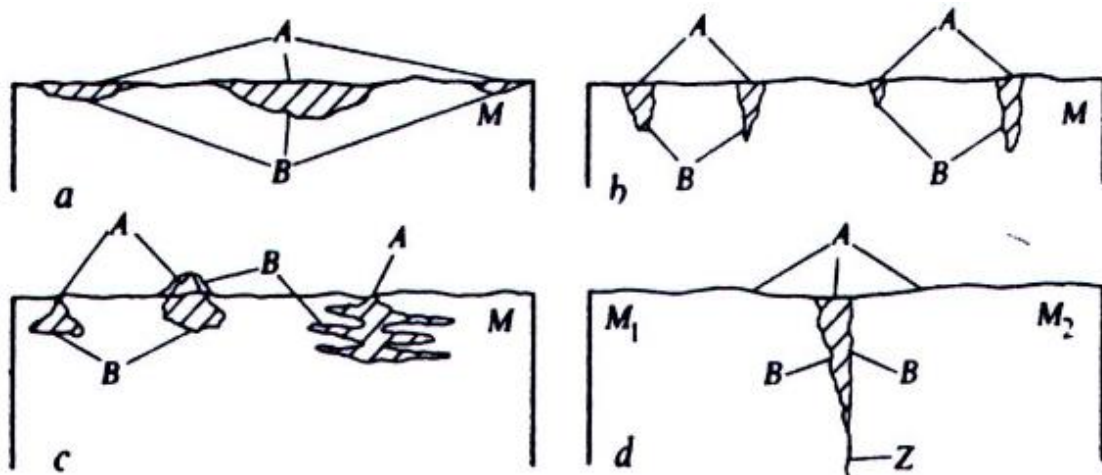




Slika 3. Jednolika korozija: a) ravnomjerna, b) neravnomjerna [8]

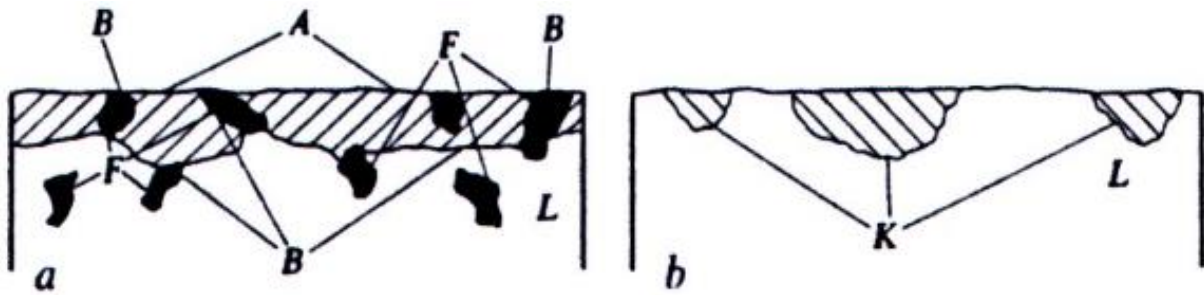
A – površina metala prije korozije, B – površina metala nakon korozije, M – metal

Lokalna korozija pojavljuje se u raznim oblicima, tj može biti pjegasta – ograničena na pojedine dijelove metalne površine ili točkasta – usko lokalizirana oko žarišta uslijed čega je dubina korozijskog oštećenja znatno veća od početnog promjera. Lokalna korozija (slika 4) daleko je opasnija od opće jer je korozijske procese puno teže pratiti i kontrolirati uslijed čega može doći do prevelikog opterećenja na konstrukcijama. Pjegasta korozija nagrizava anodna mjesta metalne površine i ostavlja specifične pjegice na njezinoj površini uslijed čega se narušava estetski izgled metala, no ne i njegova svojstva. Jamičasta korozija izgledom je vrlo slična površinskoj te ih je lako zamijeniti, no jamičasta ipak nešto više prodire u dubinu metala te je uslijed toga i štetnija. Točkasta ili igličasta korozija u svijetu je poznatija pod nazivom potpovršinska (*engl.* Pitting) jer nastaje ispod površine metala. Do nastanka ovakve korozije dolazi uslijed kontakta dva elementa u elektrolitu jer ukoliko su u kontaktu ti elementi od različitih metala nastaje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, no ukoliko su metali isti tada dolazi do pojave kontaktne korozije u procijepu [11, 12].



Slika 4. Lokalna korozija: a) pjegasta, b) jamičasta, c) potpovršinska, d) kontaktna

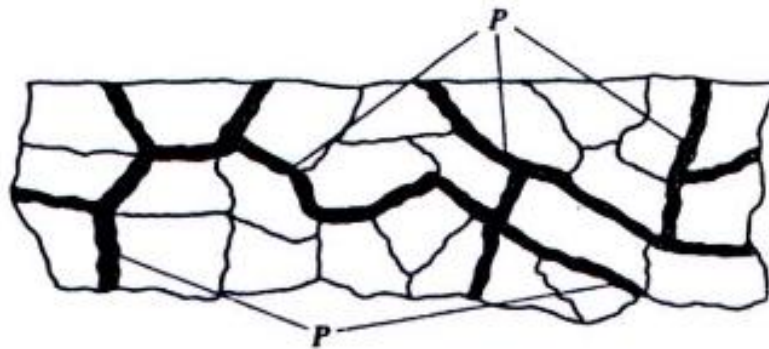
Selektivna korozija (slika 5) u većini slučajeva nagrizava legure, odnosno može nagrizati jednu fazu višefazne legure [8].



Slika 5. Selektivna korozija [8]

A – površina metala prije korozije, B – površina metala nakon korozije, M – materijal, M1 – neplemeniti metal, M2 – plemenitiji metal,

Interkristalna korozija (slika 6), specifična je vrsta korozije jer se pojavljuje duž granica metalnog zrna u dubinu te dugo vremena može ostati i neprimjetna. Upravo zbog toga što ju nije moguće uočiti rano, smatra se najopasnijim oblikom korozije, a pogotovo jer na taj način smanjuje čvrstoću materijala. U konačnici se materijal oštećen interkristalnom korozijom počne raspadati, odnosno nastaje lom [8].

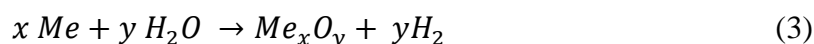
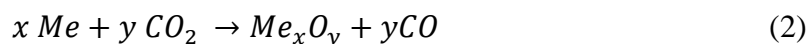


Slika 6. Interkristalna korozija [8]

P – korozija nastala duž granica metalnog zrna

Izuzev podjele prema izgledu korozijskog napada, koroziju je moguće podijeliti i prema mehanizmu djelovanja, odnosno može biti kemijska ili elektrokemijska.

Do pojave kemijske korozije dolazi uslijed kemijskih procesa između jedne faze i jedne komponente iz okoline. Ovakva vrsta korozije najčešće se pojavljuje uslijed kemijske reakcije metala i neelektrolita, odnosno medija koji ne provodi električnu energiju. Kemijska se korozija najčešće objašnjava kao oksidacija metala spajanjem s kisikom pri izlaganju plinovima koji imaju visok udio kisika ili kisikovih spojeva, no samo pri povišenoj temperaturi ili kod izgaranja plinova, pri niskim temperaturama zraka neće toliko brzo doći do pojave kemijske korozije. Brzina djelovanja ove vrste korozije ovisi o brojnim čimbenicima poput sastava i strukture metala koji korodira, sastavu i koncentraciji okoline u kojoj se metal nalazi, fizikalnim uvjetima kao što je temperatura, hrapavost površine, naprezanje, te korozijskim produktima, a sama brzina predstavlja brzinu porasta mase oksidnog sloja jer korozija smanjuje masu čistog metala uslijed čega raste masa korodiranog spoja. Kemijsku koroziju metala moguće je prikazati jednadžbama:



gdje su:

$Me$  – atom metala,

$Me_x O_y$  – oksidi metala,

$x, y$  – cijeli brojevi.

Kako bi se kemijska reakcija odvila, potrebna je pokretačka sila, odnosno afinitet između tvari. Prilikom odvijanja korozivskih procesa, afinitet se pojavljuje između metala i medija. Afinitet kemijske reakcije moguće je prikazati jednadžbom koja prikazuje afinitet ( $A$ ) koji je maksimalan rad uslijed kemijske reakcije koji promatrani sustav može obaviti. Afinitetski rad jednak je smanjenju Gibbsove energije, a s obzirom da je promjena entalpije negativna, proces je egzoterman:

$$Wr = A_{p,T} = (-\Delta G)_{p,T} = T\Delta S - \Delta H \quad (4)$$

gdje su:

$Wr$  – rad koji se odvija tijekom procesa elektrokemijske korozije,

$\Delta G$  – promjena Gibbsove slobodne energije,

$\Delta S$  – promjena entropije,

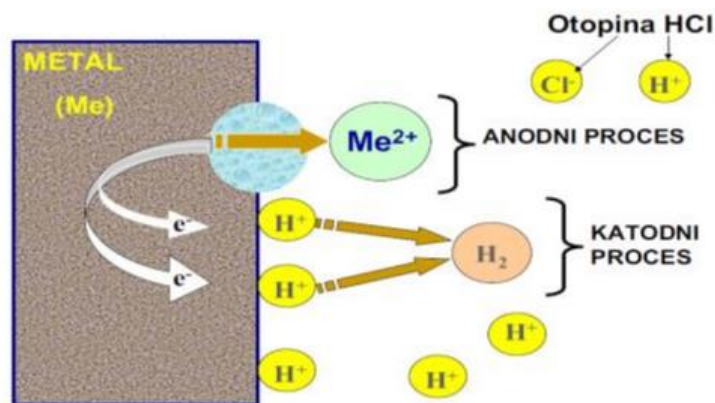
$\Delta H$  – promjena entalpije,

$T$  – temperatura,

$p$  – tlak.

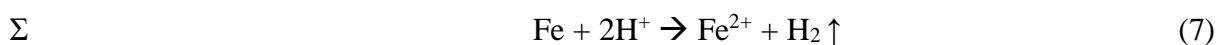
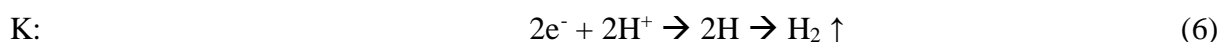
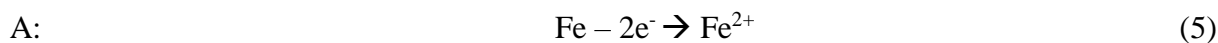
Kako bi se nastanak kemijske korozije usporio te samim time i odgodio na neko vrijeme, potrebno je sniziti temperaturu okoline, čime bi se snizio i energetska nivo atoma i molekula koji međusobno reagiraju te stvaranjem korozivnih slojeva na površini metala, čija je uloga zaštita ostatka metalnog proizvoda. Zaštitni slojevi mogu biti od aluminijske, bakra, nikla ili srebra, a oni djeluju samo ako su korozivni produkti kruti i fizikalno-kemijski stabilni te ukoliko zaštitni sloj u potpunosti prekriva metalnu površinu koja se štiti od djelovanja kemijske korozije.

Elektrokemijska korozija (slika 7) se smatra najčešćim oblikom metalne korozije jer gotovo 95 % metala korodira upravo uslijed elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Do elektrokemijske korozije dolazi uslijed elektrokemijskih reakcija metala ili metalnih legura s vodom ili vodenim otopinama (kislina, lužine ili soli) pri čemu dolazi do pojave oksidacije i redukcije [9].



Slika 7. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [9]

Elektrokemijska korozija nastaje u elektrolitima, odnosno unutar medija s ionskom vidljivošću. Ovakva reakcija pripada skupini redoks reakcija jer dolazi do oksidacije atoma metala u slobodni kation, dok se istovremeno odvija redukcija nekog oksidansa. Oksidacija (anodni proces) je reakcija uslijed koje određena tvar ili skupina tvari oslobađaju elektrone prilikom čega nastaje nova tvar ili skupina tvari, a redukcija (katodni proces) je reakcija uslijed koje određena tvar ili skupina tvari na sebe veže elektrone prilikom čega nastaje nova tvar ili skupina tvari.



Elektrokemijska korozija najčešće se odvija u prirodnim i tehničkim vodama, vodenim otopinama kiselina, lužina i soli te brojnih drugih stvari koje se nalaze u vlažnim tlima, sokovima biološkog podrijetla, itd.

Vrsta korozije varira ovisno o sredini u kojoj se nalazi, a jedna od takvih je atmosferska korozija (slika 8) jer se odvija uz oborine koja zbog vlažnosti zraka nastaje na površini metala te zbog toga imaju svojstva elektrolita. Brojni konstrukcijski i alatni čelici izloženi su atmosferskoj koroziji, odnosno vodi i vodenim otopinama, kao i vlažnom tlu, stoga je ova vrsta korozije najraširenija [9].



Slika 8. Atmosferska korozija [10]

Izuzev atmosferske korozije, također postoji i korozija u suhim plinovima. Korozija u suhim plinovima pripada skupini kemijske korozije jer nastaje uslijed visokih temperatura i djelovanja plinova na metalnoj površini čime nastaju oksidi te brojni drugi kemijski spojevi. Ovakva vrsta korozije pojavljuje se prilikom toplinske obrade metala u pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima.

Sljedeća vrsta korozije je korozija u neelektrolitima koja se također ubraja u skupinu kemijske korozije, a najčešće nastaje u nafti te drugim organskim otapalima. Ukoliko su prisutni vlaga i organske soli tada nastaje proces elektrokemijske korozije. Za razliku od korozije u neelektrolitima, korozija u elektrolitima se odmah ubraja u skupinu elektrokemijske korozije, a ovisno o mediju u kojem se nalazi može biti korozija u kiselim, lužnatim ili slanim vodenim otopinama.

Kontaktna korozija je specifična elektrokemijska korozija jer nastaje na spoju dvaju različitih metala ili legura. Metal čiji je elektrodni potencijal negativniji se otapa, dok metal čiji je elektrodni potencijal pozitivniji ostaje zaštićen.

Korozija uslijed lutajućih struja (slika 9) u većini slučajeva nastaje u tlu zbog inducirane struje nastale oko vodiča kroz koji prolazi struja. Na taj se način struja koncentrira oko metalnog predmeta koji se nalazi u neposrednoj blizini te dolazi do nastanka korozije tog predmeta.



Slika 9. Korozija uslijed lutajućih struja na podzemnom spremniku [14]

Napetosna korozija (slika 10), također poznata i pod nazivom korozija uz naprezanje, najčešći je oblik korozije unutar industrijskih postrojenja kada su metalne konstrukcije izložene djelovanju korozijskog medija te vanjskih ili unutarnjih naprezanja u materijalu. Napetosnu koroziju karakterizira iznenadna pojava loma koji nije moguće predvidjeti jer nema površinskih naznaka da bi se tako nešto uskoro moglo dogoditi. Izgled nastalog loma vrlo je sličan mehaničkom lomu uslijed djelovanja sila, no do nastanka loma kod napetosne korozije uglavnom dolazi zbog lokalnih procesa otapanja metala. Nastali lom također može biti i uzrokovan međukristalnom ili transkristalnom dekohezijom materijala. Postupak koji dovodi do nastanka napetosne korozije, odnosno do loma, može se podijeliti u dvije faze. Tijekom prve, ujedno i početne faze, nastaju mikročlanci na površini metalnog predmeta. Mikročlanci su rezultat pojave jamičaste ili selektivno lokalizirane korozije na granicama zrna, a uzroci njihova nastanka su različiti.



Slika 10. Napetosna korozija [14]

Korozija u tlu predstavlja sve veći problem u današnje vrijeme jer na nju djeluju brojni čimbenici, a najznačajniji su granulometrijski sastav tla, sastav podzemnih voda, pH vrijednost tla te njegova električna vodljivost [15].

Izuzev prethodno navedenih tipova korozije, postoji također i biokorozija. Biokorozija pripada skupini mikrobiološki izazvanoj koroziji što nije ni kemijska niti elektrokemijska korozija, već skupina za sebe. Ovakva vrsta korozije nastaje uslijed utjecaja flore i faune, a najčešće se pojavljuje na brodovima i brodskim lukama, jer se mikroorganizmi koloniziraju na različite površine te potom svojim prisustvom izazivaju korozijska djelovanja. Mikroorganizmi osim korozijskog djelovanja stvaraju i kompaktne biofilme. Biokorozija je nepoželjna kao i svi drugi oblici korozije, stoga se industrijska postrojenja pripremaju na moguću kolonizaciju koristeći brojna antikorozivna sredstva [9].

### 2.2.1. Korozivna zaštita

Metalne proizvode potrebno je zaštititi od korozije, a to se postiže brojnim metodama. Metode koje se primjenjuju najčešće se dijele prema postupcima izvođenja i to na postupke oplemenjivanja metala povećanjem njegove korozivne otpornosti, postupke zaštite polimerima te prevlakama brojnih metala (galvanske, metalizacijske, vruće, difuzne...) i postupke elektrokemijske zaštite koji se zasnivaju na katodnoj i anodnoj polarizaciji.

Postupkom oplemenjivanja metala povećanjem njegove korozivne otpornosti, odnosno legiranjem metala, najčešće se oplemenjuju nehrđajući čelici jer imaju široku primjenu u industriji obrade vode, petrokemijskoj industriji, brodogradnji, kod uređenja interijera i eksterijera. Nehrđajući čelici također se nazivaju i visokolegirani čelici jer im je sadržaj ugljika manji od 0,2 % te se otpornost na koroziju postiže legiranjem s Ni, Mn, Cr, Mo, Ti te brojnim drugim metalima koji poboljšavaju otpornost na koroziju, ali i druga mehanička svojstva.

Od svih navedenih metala, najčešće se koristi krom za legiranje nehrđajućih čelika čiji udio mora biti viši od 12 %, odnosno mora biti iznad granice pasivnosti. Visokim udjelom kroma postiže se stvaranje kromova oksida na površini metala, a nastali kromov oksid je otporan na koroziju te je kao takav kompaktan i ne propušta prolaz medija niti dopušta daljnje razvijanje korozije. Nastali oksidni sloj je pasivan, a do depasivacije, odnosno uklanjanja tog sloja može doći uz minimalne količine klorovodične ili sulfatne kiseline no tada će se razviti opća korozija. Izuzev opće korozije, na nehrđajućim čelicima može se razviti i lokalna, odnosno pitting, igličasta ili interkristalna korozija koje na metalni proizvod imaju daleko gori utjecaj od opće korozije. Lokalnu koroziju na nehrđajućim čelicima najčešće izaziva morska voda, stoga se ova vrsta čelika rijetko kada primjenjuje kada se proizvode proizvodi za koje se unaprijed zna da će biti u kontaktu s morskom vodom.

Korozivna zaštita prevlakama zasniva se na nanošenju prevlaka na površinu čeličnih proizvoda, a ovakav način zaštite u današnje je vrijeme najrašireniji te se najčešće primjenjuje. Prilikom nanošenja same prevlake važno je osigurati najbolju raspoloživu tehniku kako bi se omogućili najbolji rezultati, odnosno najbolja postojanost prevlake i njezina pouzdanost. Osnovni cilj ovakvog načina obrade čelika je zaštita od korozije no važan je i estetski izgled konačnog proizvoda, postizanje boljih fizikalnih svojstava, popravak određenih pogrešaka koje su nastale prilikom prethodne obrade. Prilikom izrade ovakve zaštite potrebno je paziti da je površina prethodno dobro pripremljena, da je prevlaka kvalitetna i adekvatne debljine te da je kemijski i mehanički postojana kako bi što duže trajala.

Prevlake mogu biti od različitih materijala, najčešće su metalne, anorganske ili organske. Metalne prevlake se nanose tehnikama kao što su vruće uranjanje, metalizacija, galvanizacija, difuzija, navarivanje ili vakuumska depozicija. Metalne prevlake imaju galvansko djelovanje te su kao takve u širokoj primjeni. Prevlake koje imaju anodno djelovanje štite isključivo osnovni metal na način da izolira metal od okolnog medija, ali i da ga elektrokemijski zaštićuje.

Prevlake s učinkovitijim antikorozivnim svojstvima mehanički štite osnovni materijal, a neki od metala koji se nanose na čelik kako bi ga zaštitili od korozije su Au, Ag, Cr, Ni te Pb. Da bi zaštita prevlakama bila uspješna potrebno je čitav metal prevući zaštitnom prevlakom tako da ona bude potpuna i kompaktna. Ukoliko prevlaka nije potpuna i kompaktna tada ni zaštita neće biti dobra, jer neće popuniti rupe u kojima nastaje korozija niti će smanjiti daljnje širenje korozije na tim mjestima.

Anorganske prevlake gotovo uvijek se nanose kemijski ili mehanički uz prisustvo struje čime se mijenja površinski sloj metala u sloj najmanje jednog oksida, a nastali sloj ima znatno bolja antikorozivna svojstva od samog metala. Anorganske prevlake nanešene kemijskim putem znatno su bolje od mehaničkih jer bolje prijanjaju uz podlogu. Mehaničke prevlake nanose se emajliranjem ili nanošenjem betonskog sloja na podlogu. Emajliranje je postupak nanošenja prevlake od alkalijsko-borosilikatnog stakla na metalnu površinu. Emajliranjem (slika 11) se najčešće prevlače čelični limovi te brojni drugi čelični ljevovi, no kao i svaki oblik korozijske zaštite, tako i emajl ima nedostatke. Njegov glavni nedostatak je manjak žilavosti zbog čega je jako osjetljiv na lom do kojeg može doći i pri blažim udarcima.

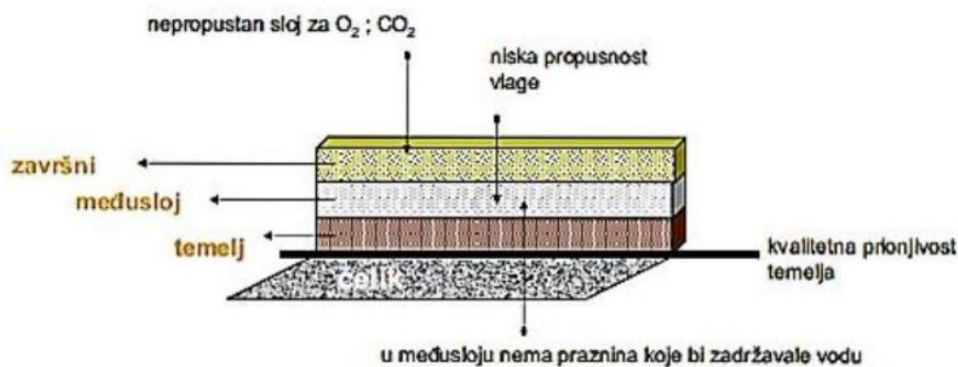


Slika 11. Emajlirano posuđe [15]

Anorganske prevlake koje se nanose kemijskim putem najčešće se nanose u obliku oksidnih, kromovih ili fosfatnih slojeva. Oksidne prevlake se primjenjuju za zaštitu čelika, aluminija i aluminijevih legura te bakra i bakrenih legura. Prilikom anorganskog prevlačenja čelika najčešće se provodi proces bruniranja i fosfatiranja. Fosfatiranje je karakterizirano dobrom krtošću, izolacijom te izvrsnim prijanjanjem uz površinu metala, a deblje fosfatne prevlake primjenjuju se za fosfatnu zaštitu. Anodne zaštite ipak imaju i određene nedostatke poput poroznosti te ih je potrebno dodatno impregnirati s uljem kako bi duže trajala.

Organske prevlake (slika 12) su u današnje vrijeme najraširenija metoda zaštite od korozije, uz postupak oplemenjivanja metala. Najčešće se nanose na metalnu površinu u nekoliko slojeva te tako stvaraju kompaktnu organsku tvar stvaranjem zaštitne opne. Organske prevlake se dobivaju nanošenjem organskih premaza postupcima poput plastifikacije, gumiranja i bitumenizacije.





Slika 12. Slojevi organske prevlake [16]

Ovisno o tome kojom će brzinom napredovati, korozija metalnih proizvoda u otopini može se smanjiti djelovanjem na korozivnu sredinu u kojoj se proizvod nalazi. Smanjenje korozivne sredine koja štetno djeluje na metal može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine ili uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori su tvari koje povećavaju brzinu djelovanja korozije na metal te njihovi sastojci povećavaju i agresivnost korozivne sredine. Aktivatore je moguće ukloniti neutralizacijom kiselina, uklanjanjem kisika i soli iz vode, sniženjem vlažnosti zraka te uklanjanjem čvrstih čestica. Kiseline u otopinama se neutraliziraju dodatkom vapna ili natrijeva hidroksida. Uklanjanje kisika iz vode, odnosno deaeracija vode ili vodene otopine može se postići zagrijavanjem vode, propuhivanjem inertnim plinom te kemijskim postupkom, dok se uklanjanje vlage iz zraka provodi silikagelom. Čvrste čestice se iz vode uklanjaju postupkom filtracije.

Inhibitori su anorganske ili organske tvari koje u vrlo malim količinama imaju mogućnost smanjenja brzine korozije do tehnički prihvatljivih vrijednosti. Inhibitori se iz vodenih otopina apsorbiraju na površini metala ili s njima reagiraju stvarajući tanki sloj koji štiti metal od korozivnih djelovanja. Koliko dobro će inhibitor djelovati, ovisi o njihovoj koncentraciji u otopinama, no ipak treba biti na oprezu jer pri vrlo malim ili vrlo velikim koncentracijama mogu biti štetni te samim time i ubrzati proces korozije [9].

### 2.2.2. Metode ispitivanja postojanosti korozivne zaštite

Osnovna uloga metoda ispitivanja postojanosti korozivne zaštite metala je izbor idealnog materijala, ali i razvoj novih. Izuzev razvitka novih materijala i tehnologija, ispitivanjem korozije se određuje korozivno ponašanje određenog metala, kontrola kvalitete, odabir zaštitne prevlake, određivanje učinkovitosti prevlake te brojne druge stavke koje su ključne prilikom odabira materijala od kojeg će se izraditi proizvod.

Metode ispitivanja postojanosti korozivne zaštite se dijele u sedam različitih skupina, a to su:

- Kontrola površine metala,
- Gravimetrijska metoda,
- Volumetrijska metoda,
- Analitička metoda,
- Konduktometrijska metoda mjerenja dubine pitting korozije,
- Ubrzana metoda te
- Elektrokemijska metoda.

Metoda kontrole površine metala je vizualna metoda koja pogledom na površinu korodiranog metala određuje žarište korozije, veličinu i broj zahvaćenih područja, odnosno postotak zahvaćene površine.

Prilikom određivanja korozijske postojanosti ovom metodom, prvo se pristupa optički, odnosno površina i poprečni presjek korodiranog metala se pregledavaju uz pomoć optičkog ili elektronskog mikroskopa čime se postiže bolji uvid u korozijske procese koji su nastali na metalu. Potom se raspored i veličina anodnih i katodnih mjesta određuju feroksilnom probom uz pomoć kalijevog heksacijanoferata ili fenolftaleina. Kalijevom heksacijanoferatu se dodaju  $Fe^{2+}$  ioni čime nastaje Berlinsko modriilo koje služi kao indikator za anodna mjesta, dok fenolftalein u lužnatom mediju postaje crvenkast, stoga su i katodna mjesta obojana crvenom bojom otopine.

Izuzev optičke metode i metode indikatorima anodnih i katodnih mjesta na željezu, u skupinu metoda kontrole površine ubrajaju se i defektoskopske metode, a one su suvremene metode koje se primjenjuju za detekciju korozijskog postojanja na metalu. Najčešće se primjenjuju kada je lokalizirana korozija teško uočljiva primjenom optičke metode, a postupak se provodi uz pomoć rendgenskih, ultraljubičastih i elektromagnetskih zraka, kao i fluorescentnih i radioaktivnih indikatora. Pomoću rendgenskih i infracrvenih zraka, pomoću difrakcije i elektrokemijske mikroanalize te nuklearne magnetske rezonancije moguće je identificirati produkt korozije [9].

Gravimetrijske metode zasnivaju se na praćenju promjene mase metala izloženog agresivnom mediju koji izaziva korozijsku postojanost. Gravimetrijske metode provode se temeljem gubitka ili temeljem prirasta mase.

Metoda temeljena gubitkom mase primjenjuje se kod opće korozije uz prisutnost otopine za dekapiranje kojom se prilikom vaganja odstranjuju korozijski produkti s površine metalnog uzorka.

Metoda temeljena na prirastu mase provodi se tako da se uzorak važe netom nastanka korozijskih produkata. Količina nastalog korozijskog produkta računa se iz prirasta mase. Ovakva metoda primjenjuje se kod korozije nastale u vrućim plinovima te kod atmosferske korozije, jer je ključno poznavanje sastava korozijskog produkta koji mora u potpunosti prijanjati uz metal kako bi mjerenje bilo uspješno.

Volumetrijska metoda se zasniva na mjerenju volumena razvijenog vodika te na mjerenju volumena potrošenog kisika. Mjerenje volumena razvijenog vodika zasniva se na mjerenju volumena vodika koji se razvija katodnom reakcijom korozije metala u kiselom mediju, dok se metoda volumena razvijenog kisika zasniva na mjerenju volumena potrošenog kisika iskorištenog prilikom oksidacije metala.

Analitička metoda zasniva se na određivanju koncentracije korozijskog produkta nastalog na metalnom uzorku, a određivanje se provodi volumetrijski, spektrofotometrijski, kolorimetrijski te brojnim drugim dostupnim analitičkim metodama.

Konduktometrijska metoda se zasniva na električnom otporu metala jer se on povećava prilikom nastanka korozijskog produkta na metalnom uzorku, a mjerenje se provodi na temelju električnih otpora metalnog uzorka prije i poslije izlaganja agresivnom mediju.

Metoda mjerenja dubine nastalog pittinga zasniva se na mjerenju uz pomoć mikrometarskog komparatora te šiljastim pipalom koje se primjenom sile na principu opruge utiskuje u nastalo udubljenje u obliku jame (engl. Pitting). Izuzev mjerenja uz pomoć mikrometarskog

komparatora i šiljastog pipala, jama se također može mjeriti uz pomoć specijalnog optičkog mikroskopa, a upravo se ta metoda sve češće primjenjuje.

Ubrzane metode pripadaju skupini laboratorijskih metoda pomoću kojih određeni uvjeti prilikom ispitivanja ubrzavaju nastanak korozijskih produkata, no ne smije se izmijeniti karakter korozijskog procesa. Ova metoda se najčešće primjenjuje u specijalno izrađenim komorama unutar koje se simuliraju atmosferski uvjeti. Također postoji i industrijska komora unutar koje se simuliraju uvjeti iz industrijske atmosfere koja sadrži plinove poput SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> te brojne druge.

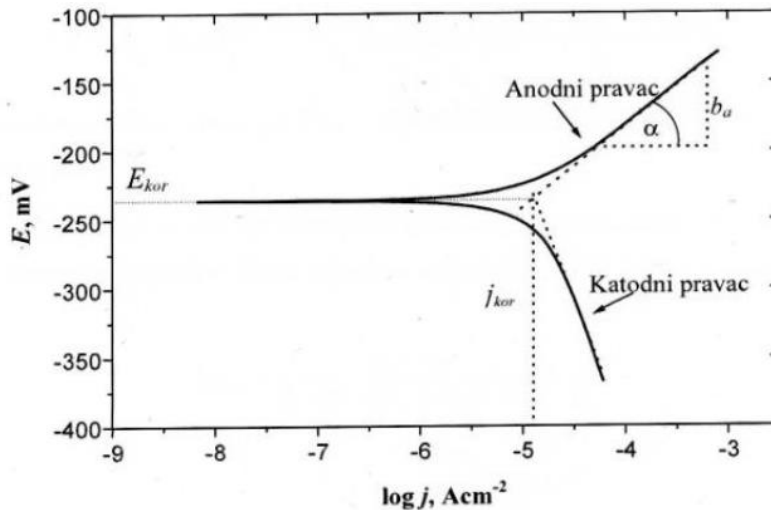
Elektrokemijske metode su u današnje vrijeme jedne od primjenjivanih metoda ispitivanja korozije, a zasnivaju se na kemijskoj kinetici pomoću koje se određuju konstante brzine i reda reakcije. Kod ove metode osnovna činjenica je da su reaktanti zapravo nabijene čestice te na brzinu same reakcije utječe razlika potencijala unutar elektrokemijskog dvosloja, tj. promjenom potencijala može se utjecati na samu brzinu reakcije.

Elektrokemijskim metodama mjere se potencijal i određuje se brzina elektrokemijske korozije. Prilikom mjerenja potencijala zapravo se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda i galvanskog članka uz primjenu voltmetra. Elektrodni potencijal određuje se mjerenjem elektromotorne sile između dviju elektroda (radne i referentne poznatog potencijala). Referentna elektroda je standard po kojem se određuje potencijal radne elektrode. Izmjerenom razlikom potencijala definira se je li korozija prilikom mjerenja upravljana anodno ili katodno te dolazi li s vremenom do promjene njena mehanizma.

Prilikom određivanja brzine elektrokemijske korozije priroda procesa osigurava primjenu brojnih elektrokemijskih mjernih tehnika pomoću kojih je moguće odrediti intenzitet korozije. Određivanje elektrokemijske korozije dijeli se na dvije tehnike, a to su tehnika s istosmjernom strujom te tehnika s izmjeničnom strujom. Prilikom ispitivanja procesa korozije istosmjernom strujom primjenjuje se polarizacijska metoda mjerenja, a njezina svrha je snimanje dvaju krivulja polarizacije, odnosno struje i napona. Rezultati su prikazani u obliku katodnih i anodnih krivulja, a pomoću njih se stvara slika o korozijskom ponašanju ispitivanog materijala u nekom mediju.

Ovakva mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži tri različite elektrode, a to su radna elektroda (ispitivani materijal), referentna elektroda (zasićena kalomel, najčešće Ag/AgCl ili Cu/CuSO<sub>4</sub>) te pomoćna elektroda (najčešće platina ili grafit). Navedene se elektrode potom mogu spojiti na potenciostat (uređaj s kojim se kontrolira električni napon) ili na galvanostat (uređaj kojim se kontrolira tok električne struje). Potenciodinamičku polarizaciju karakterizira potencijalno programiranje promjene određenom brzinom.

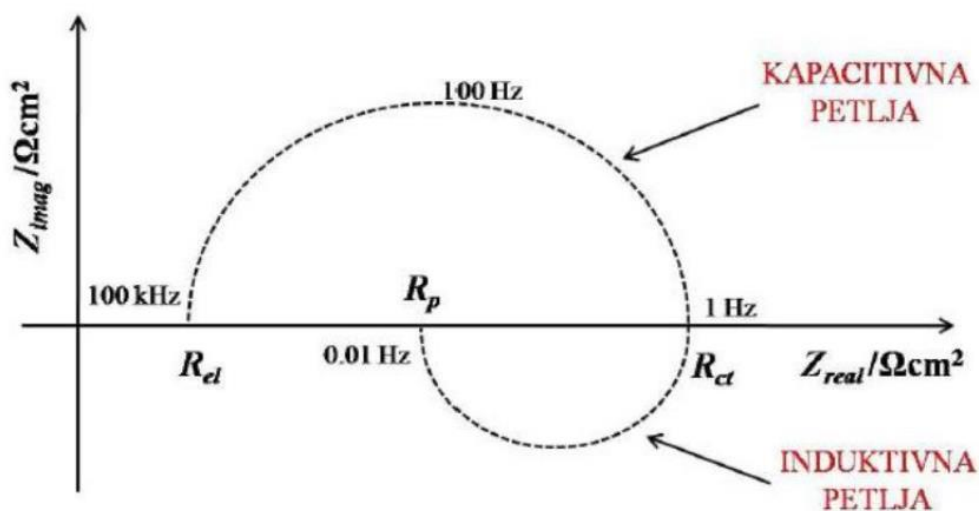
Najpoznatija potenciostatička polarizacijska metoda za određivanje brzine korozije je Tafelova metoda (slika 13). Pomoću Tafelove metode dobiveni se rezultati prikazuju grafički u polulogaritamskom obliku, odnosno ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca dobivenih Tafelovom metodom te u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $i_{corr}$  te korozijskog potencijala  $E_{kor}$ . Ovom metodom moguće je usporediti djelovanje različitih inhibitora na korozijski proces.



Slika 13. Princip Tafelove ekstrapolacije [13]

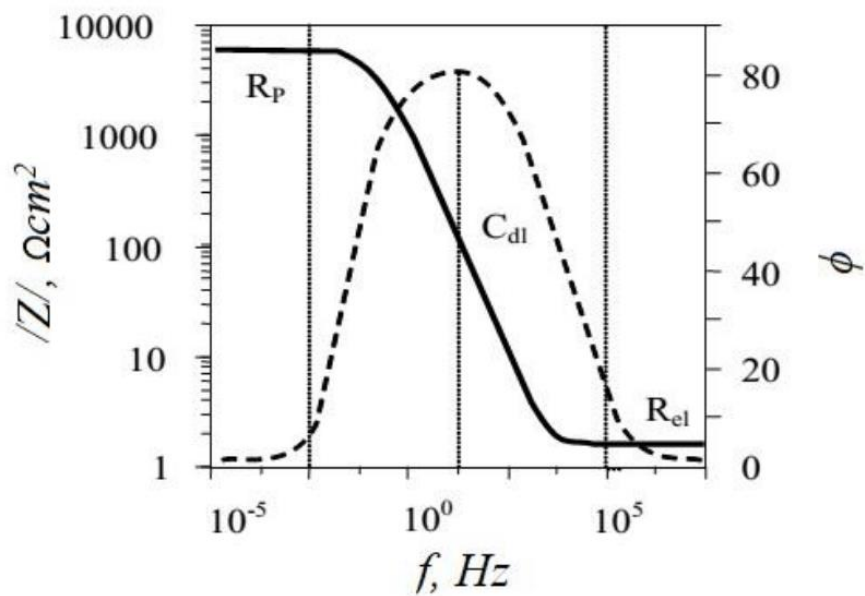
Sedamdesetih godina prošlog stoljeća razvijene su metode za određivanje intenziteta korozije primjenom izmjenične struje, poznatije kao AC tehnike. Prva takva tehnika primijenila se prilikom određivanja polarizacijskog otpora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). EIS metoda osnovana je na odzivu strujnog kruga na naponu, odnosno jakosti izmjenične struje, a provodi se pomoću mjerenja impedancija u širokom intervalu sinus signala u intervalu od 0,01 Hz do 100 kHz. Rezultati mjerenja najčešće se prikazuju pomoću Nyquistovog i Bodeovog dijagrama [18,19].

Nyquistov dijagram (slika 14) primjenjuje se za grafički prikaz odnosa ovisnosti imaginarne komponente impedancije  $Z_{imag}$  i realne komponente  $Z_{real}$ . Dijagram se sastoji od dvije petlje, kapacitivne i induktivne, što je i vidljivo na slici 10 koja prikazuje da pri višim frekvencijama impedancija nastaje zbog Ohmovog otpora elektrolita  $R_{el}$ , dok je polarizacijski otpor  $R_p$  prikazan pri nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja presijeca x-os.



Slika 14. Nyquistov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [13]

Bodeov dijagram (slika 15) prikazuje ovisnost faznog kuta  $\phi$  te logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  u odnosu na logaritam frekvencije  $f$  [13].



Slika 15. Bodeov dijagram jednostavnog elektrokemijskog sustava [11]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Uzorci

Ispitivani uzorci su alatni čelici za hladni rad prema Bohler oznakama K100 te K340, a njihov kemijski sastav je prikazan u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [3,4]

BOHLER oznaka	Kemijski sastav u mas. %					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
K100	2,00	0,25	0,35	11,50	-	-
K340	1,10	0,90	0,40	8,30	2,10	0,50

Iz tablice je vidljivo da uzorci imaju različite udjele navedenih elemenata u svom kemijskom sastavu. Uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 ne sadrži Mo i V te ima za gotovo 1 % više C te za oko 3 % više Cr u odnosu na uzorak alatnog čelika za hladni rad K340. Međutim, uzorak K100 ima manji udio Si i Mn.

Cr, Mo, i V su karbidotvorci te se oni spajaju s ugljikom u karbide, no također se mogu i nadomjestiti u kristalnu rešetku željeza te stvarati intermetalne spojeve. Izuzev toga što su karbidotvorci, Cr, Si i V povisuju prokaljivost, čvrstoću te otpornost na trošenje. Mn i Si također povisuju prokaljivost čelika, čvrstoću, otpornost na trošenje i žilavost. Upravo je zbog takvog sastava ova vrsta čelika najpogodnija za korištenje kao alat pri nižim temperaturama [19, 20].

#### 3.2. Priprema uzoraka za ispitivanje

Pravilna priprema uzorka je neophodna prilikom ispitivanja uzorka Tafelovom metodom. Prije samog početka pripreme uzorka potrebno je razmotriti veličinu, oblik i stanje uzorka. Uzorke je najprije potrebno očistiti od čestica prašine, vlakana papira, nevezanih ili slabo vezanih čestica u uzorku, zamašćenih dijelova, otisaka prstiju i bilo kakvih drugih površinskih kontaminacija, odnosno onečišćenja. Oni se najčešće čiste pomoću etanola te se suše pod umjetnim izvorom svjetlosti. Nakon što je uzorak očišćen više se ne smije dodirivati golim rukama kako ne bi došlo do ponovnog površinskog onečišćenja.

Nakon što je uzorak temeljito očišćen, potrebno je izvršiti pripremu koja se provodi u četiri koraka, a to su rezanje, ulijevanje u kalup, brušenje i poliranje, te jetkanje.

U ovom radu izrezana su i metalografski pripremljena po dva uzorka od svakog ispitanog alatnog čelika za hladni rad od čega se jedan uzorak koristio za metalografiju u svrhu isticanja mikrostrukture, a drugi se koristio za elektrokemijska ispitivanja.

Prije ikakve pripreme, uzorak je potrebno izrezati u željeni oblik. Rezanje uzorka provodi se na uređaju za rezanje pomoću kružne pile (slika 16).



Slika 16. Uređaj za rezanje uzoraka

Nakon što je uzorak izrezan na željene dimenzije, postavlja se u kalup (slika 17) koji se nalazi u uređaju za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja SimpliMet®1000 (Slika 18). Višak prostora unutar kalupa ispunjava se grafitnim prahom. Preša se zatvara i pokreće. Unutar preše započinje zagrijavanje te se grafitni prah stišće oko uzorka koji se nalazi u kalupu. Proces kalupljenja traje oko 15 min.



Slika 17. Uzorak u uređaju za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja

Nakon što je uzorak pripremljen unutar kalupa (slika 19) može se započeti s metalografskom pripremom. Metalografska priprema se sastoji od brušenja i poliranja.



Slika 18. Uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja



Slika 19. Uzorak nakon kalupljenja

Brušenje i poliranje se provodi pod mlazom vode na automatskom uređaju za brušenje i poliranje Büehler (slika 20).

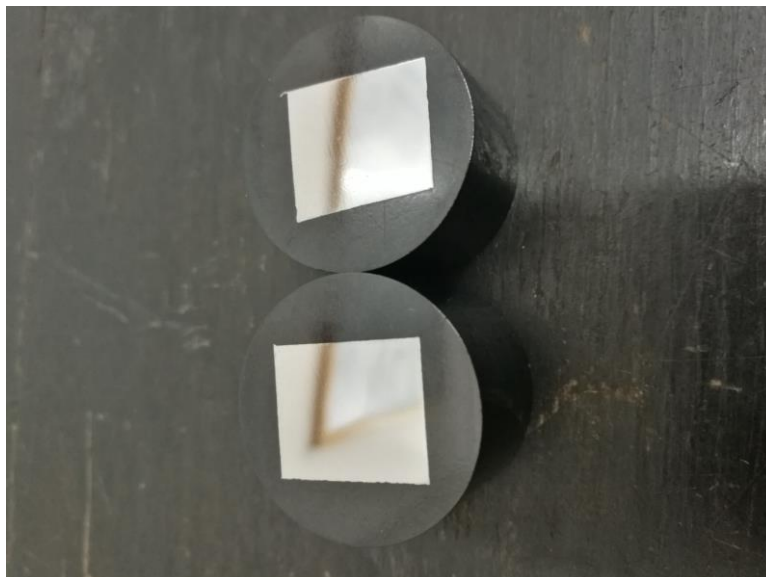




Slika 20. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka

Na rotirajuće ploče postavljaju se brusni papiri različitih gradacija (400, 600, 800, 1000, 1200). Prvo se postavlja papir najgrublje gradacije te se postepeno mijenja sve do najfinije. Uzorak se sa svakom gradacijom brusnog papira brusi oko 2-3 min. Nakon brušenja uzorak je potrebno ispolirati kako bi dobio glatku i sjajnu površinu. Kako bi poliranje bilo što bolje uz mlaz vode na filc na rotirajućoj ploči se dolijeva otopina glinice čija je granulacija  $0,2 \mu\text{m}$ . Poliranje se provodi oko 10 min pri sili opterećenja od 10 N.

Završetkom pripreme uzorka (slika 21) uzorak je spreman za ispitivanje. U svrhu isticanja mikrostrukture po jedan pripremljeni uzorak od svakog alatnog čelika nagriza se u nitalu ( $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 5 sekundi, a zatim se uzorak ispiru vodom, odmašćuje alkoholom i suši generatorom vrućeg zraka.



Slika 21. Uzorci nakon poliranja

Nagrizanjem uzorka dovršena je priprema uzorka za analizu mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu. Preostala dva izbrušena i ispolirana uzorka od oba alatna čelika korišteni su u svrhu provođenja elektrokemijskih ispitivanja.

### 3.3. Metode ispitivanja

Elektrokemijsko ispitivanje korozijske otpornosti alatnog čelika za hladni rad provodi se pomoću elektrode koja je izrađena od uzorka u obliku pločice metalografski pripremljene za elektrokemijska mjerenja.

Zatim se unaprijed pripremljeni uzorak uranja u ispitni medij u troelektrodnoj staklenoj ćeliji (slike 22 i 23) u koju su uronjene zasićena kalomel elektroda, tzv. referentna elektroda te Pt-elektroda, tzv. protuelektroda. Ispitni mediji su bili obična vodovodna voda i 3,5 % NaCl.



Slika 22. Uzorak pripremljen za elektrokemijska mjerenja



Slika 23. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska mjerenja

Radna površina oba ispitana uzorka (K100 i K340) iznosi oko  $1 \text{ cm}^2$ , a ona je odvojena od ostatka uzorka vodljivom trakom. Stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga ( $E_{ocp}$ ) pokreće se na samom početku mjerenja pomoću računalom upravljanim potenciostat/galvanostatom („Parstat 2273“) (slika 24) te traje 30 minuta. Završetkom stabilizacije  $E_{ocp}$  započinje izvođenje mjerenja impedancije. Impedancija je provedena u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Dobiveni parametri impedancije potom se analiziraju pomoću programa ZSimpWin 3.60. primjenom adekvatnog modela strujnog kruga. Nakon što je završena elektrokemijska impedancijska spektroskopija, provedena je potenciodinamička polarizacija u potencijalnom intervalu od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$  uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s.

Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije određeni su korozijski parametri, pri čemu je brzina korozije ( $v_{corr}$ ) određena primjenom Faradayevih zakona pomoću gustoće struje korozije ( $I_{corr}$ ).

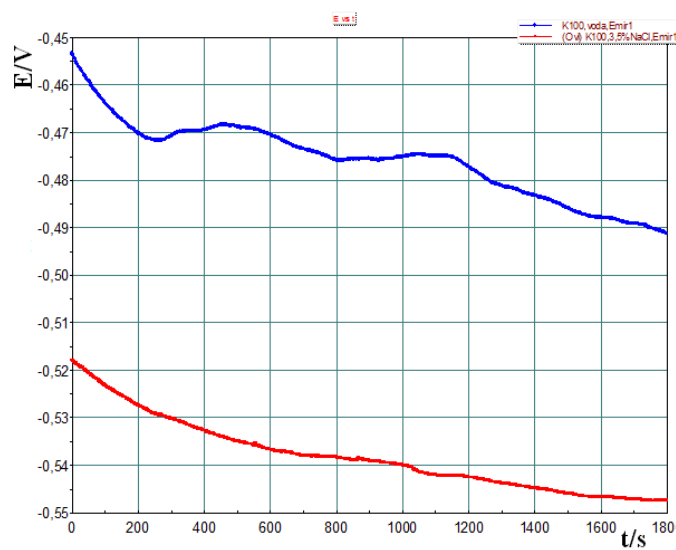


Slika 24. Računalom upravljani potenciostat/galvanostat Parstat 2273

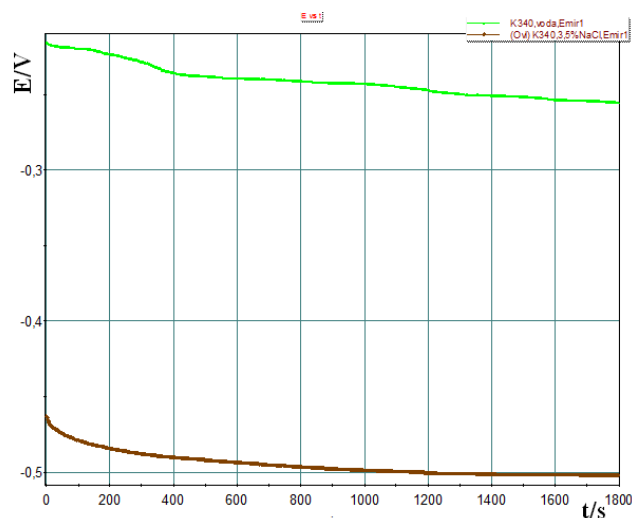
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Određivanje korozijskog potencijala $E_{corr}$

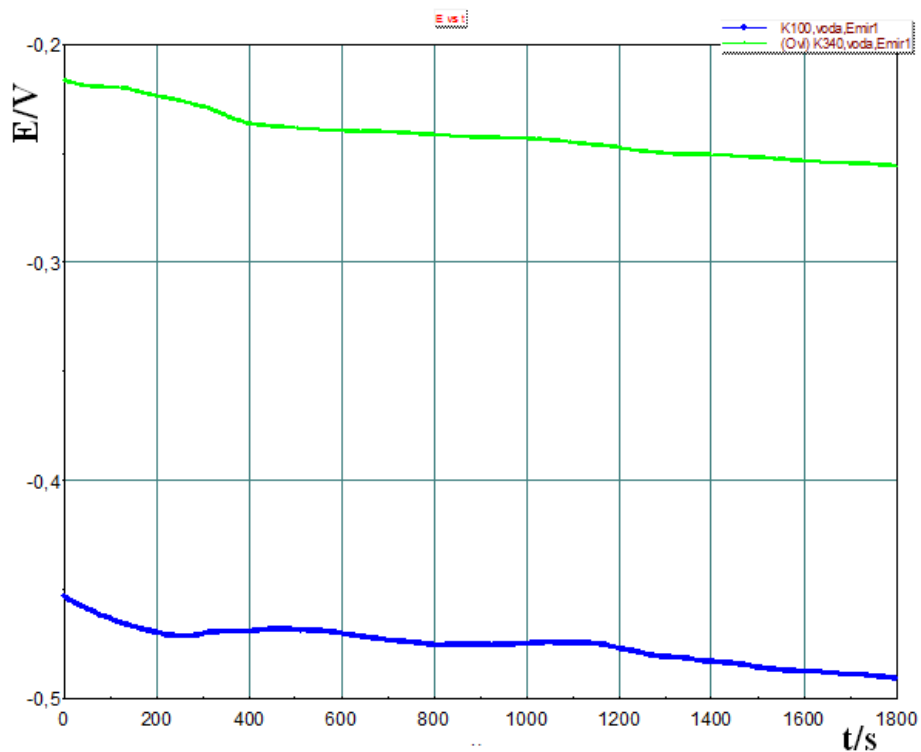
Sustav metal-elektrolit potrebno je ustabiliti prije početka provođenja polarizacijskog mjerenja Tafelovom metodom, stoga se provodi mjerenje ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Korozijski potencijal određuje se tako što se strujni krug koji se sastoji od radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim dok se mjeri razlika potencijala između njih u vremenskom intervalu od 1800 sekundi. Zatim se uspostavlja približno stacionarno stanje na vrijednosti potencijala. Rezultati o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u mediju dobiju se praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ . Na slikama 25-29 prikazane su ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitivane uzorke alatnih čelika za hladni rad K100 i K340.



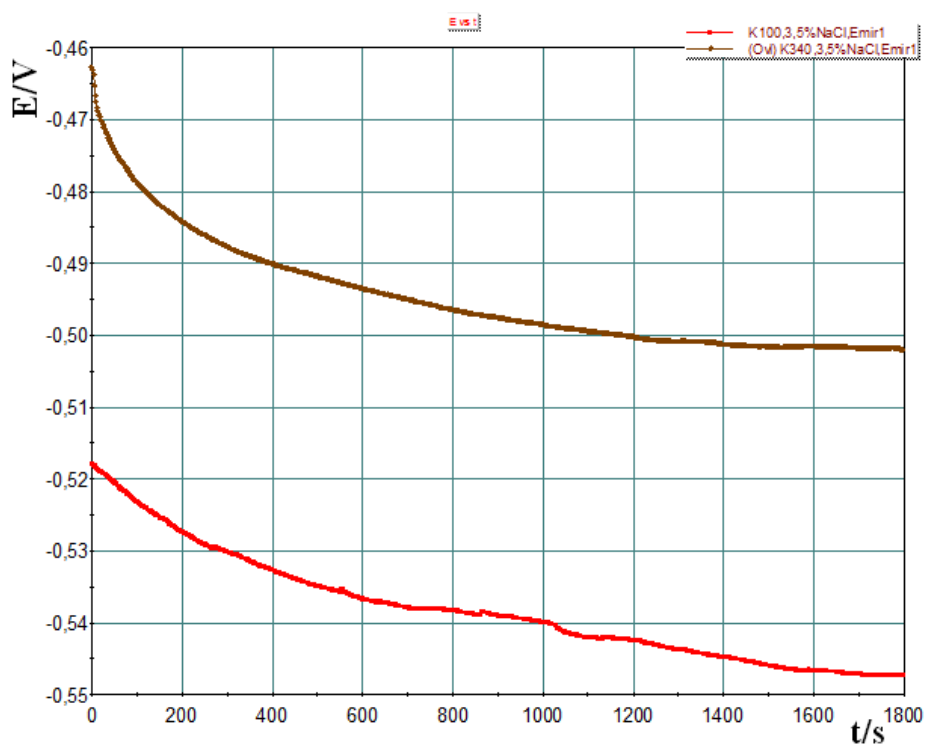
Slika 25. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatni čelik za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl



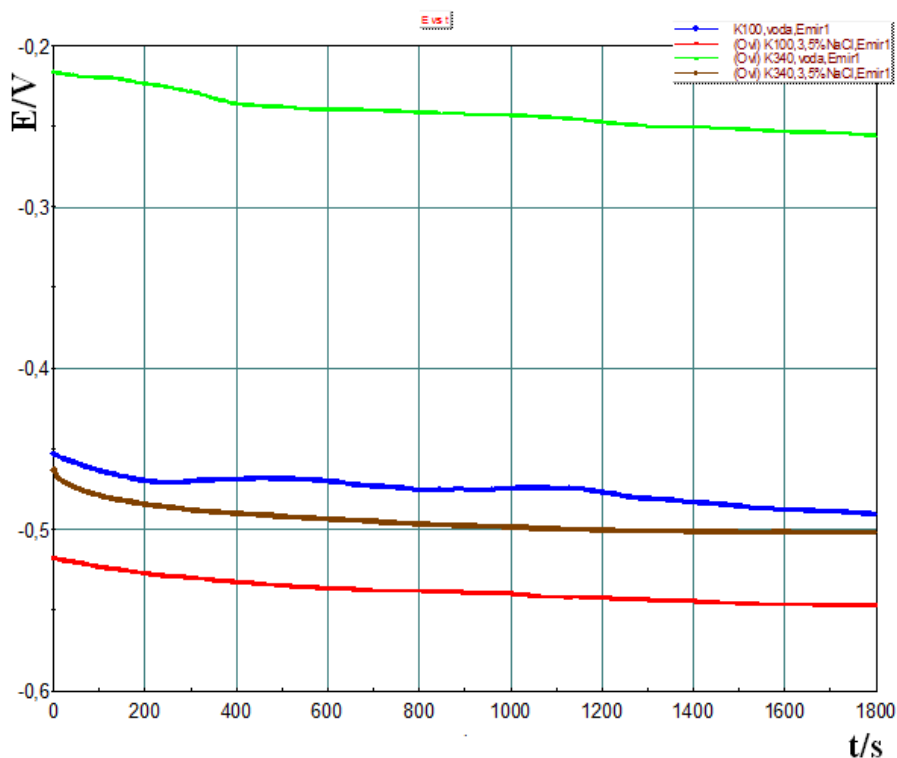
Slika 26. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatni čelik za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl



Slika 27. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode



Slika 28. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 29. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u oba medija (medij obične vode i medij 3,5 % NaCl)

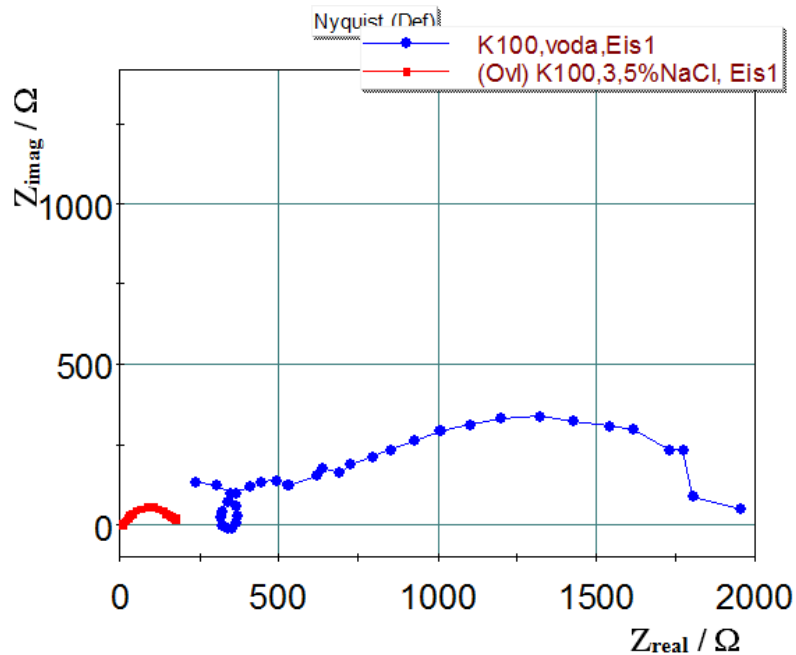
Iz slika 25-29 vidljivo je da ispitani uzorci alatnih čelika za hladni rad u oba medija (medij obične vode i medij 3,5 % NaCl) u kratkom vremenskom intervalu postižu svoj mirujućí potencijal, tzv. potencijal otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ . Također je vidljivo da su krivulje alatnog čelika K100 u oba medija i K340 u mediju 3,5 % NaCl pomaknute ka negativnijim vrijednostima u odnosu na uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju vode. Ovakvi rezultati ukazuju na prisutnost korozije, tj. na nestabilnost elektrode uslijed čega dolazi do otapanja uzoraka, no to nije slučaj i kod uzorka alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju vode. Kod njega je mirujućí potencijal pomaknut ka pozitivnijim vrijednostima, te je samim time elektroda u mediju 3,5 % NaCl stabilnija.

#### 4.2. Određivanje korozijskih parametara upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

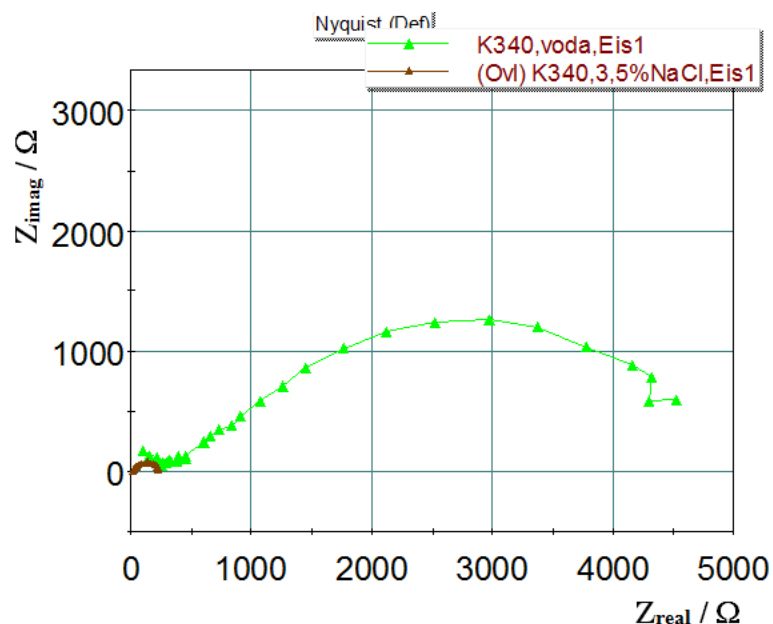
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda elektrokemijskog ispitivanja koje se temelji na odzivu elektrode na izmjenične naponske signale male amplitude (5 mV) te širokog spektra frekvencija (100 kHz - 10 mHz). Amplituda i fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije analiziraju se kao odziv. Zatim se dobiveni parametri impedancije analiziraju pomoću softvera ZSimpWin 3.60. upotrebom odgovarajućih modela električnog kruga. Dobiveni se rezultati prikazuju grafički, a EIS rezultati se najčešće prikazuju pomoću Nyquistovog dijagrama. Nyquistov dijagram impedancijskog raspona prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije  $Z_{imag}$ , u odnosu na realnu komponentu  $Z_{real}$  za sve frekvencije, te također obuhvaća i kapacitativne i induktivne petlje.

Analizom rezultata dobivaju se vrijednosti impedancijskih parametara poput: otpor elektrolita  $R_{el}$ , otpor oksidnog sloja  $R_{ox}$ , otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$ , konstantni fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ , mjera heterogenosti površine  $n$ .

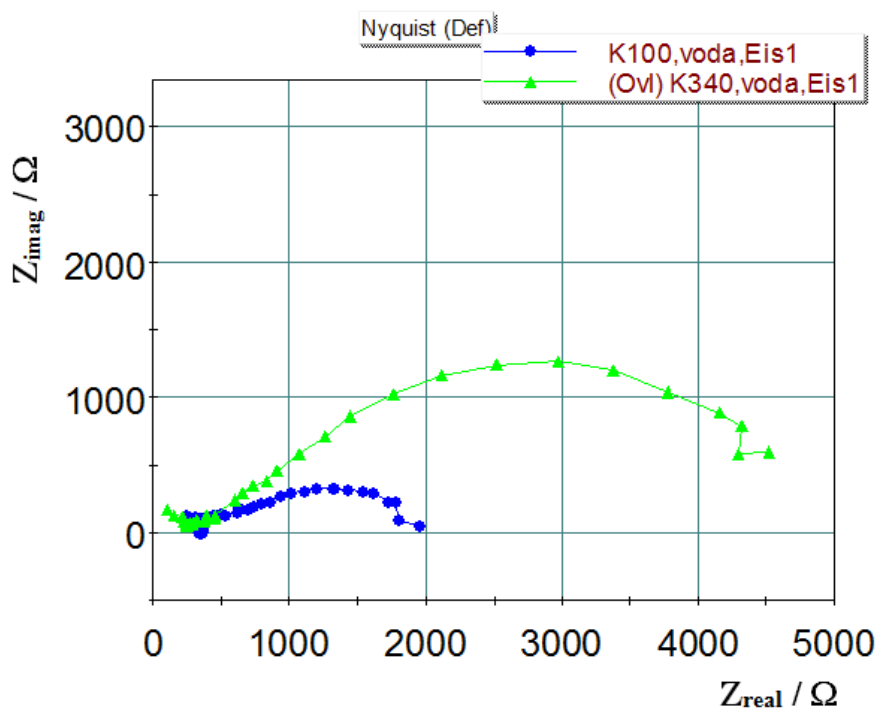
Na slikama 30-34 prikazani su komparativni dijagrami Nyquistovih EIS impedancijskih spektara dobivenih mjerenjima za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode te u mediju 3,5 % NaCl. Impedancijski parametri rezultat su modeliranja Nyquistovih EIS dijagrama, a navedeni su u tablicama 3 i 4.



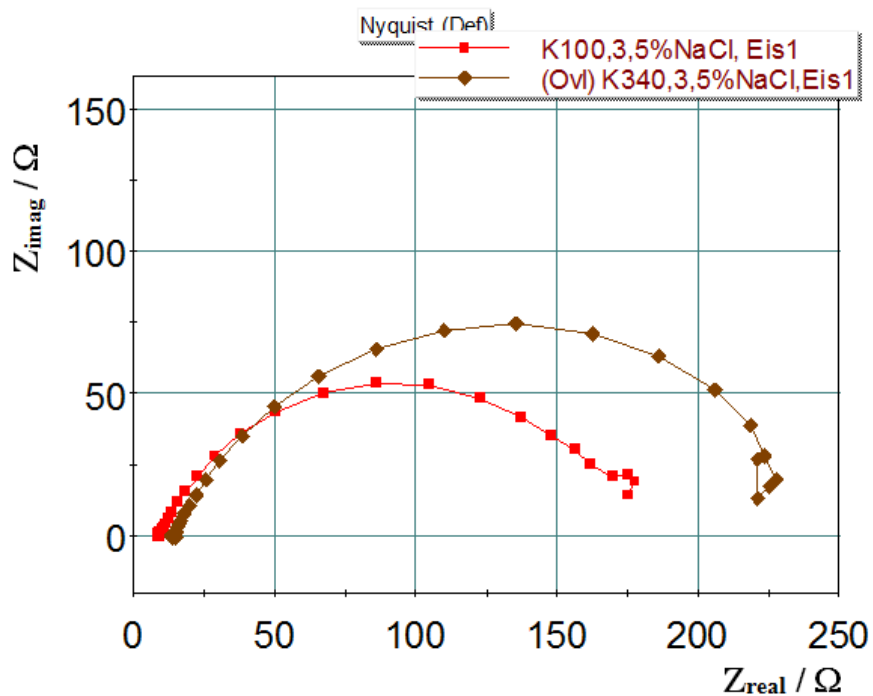
Slika 30. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatni čelik za hladni rad K100 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl



Slika 31. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatni čelik za hladni rad K340 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl

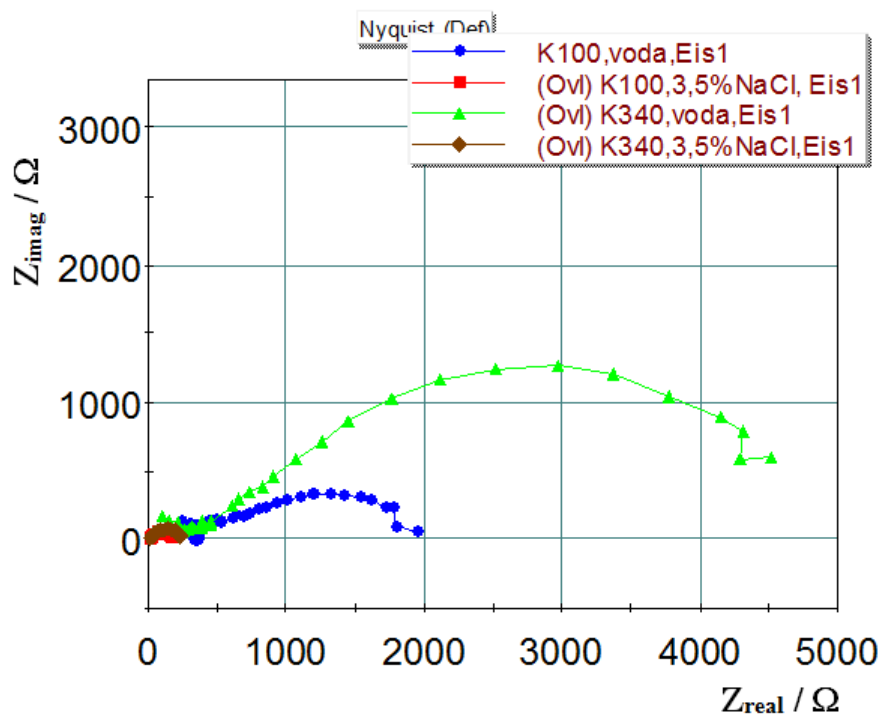


Slika 32. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode



Slika 33. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl





Slika 34. Komparativni prikaz Nyquistovih EIS dijagrama za alatne čelike za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode i u mediju 3,5 % NaCl

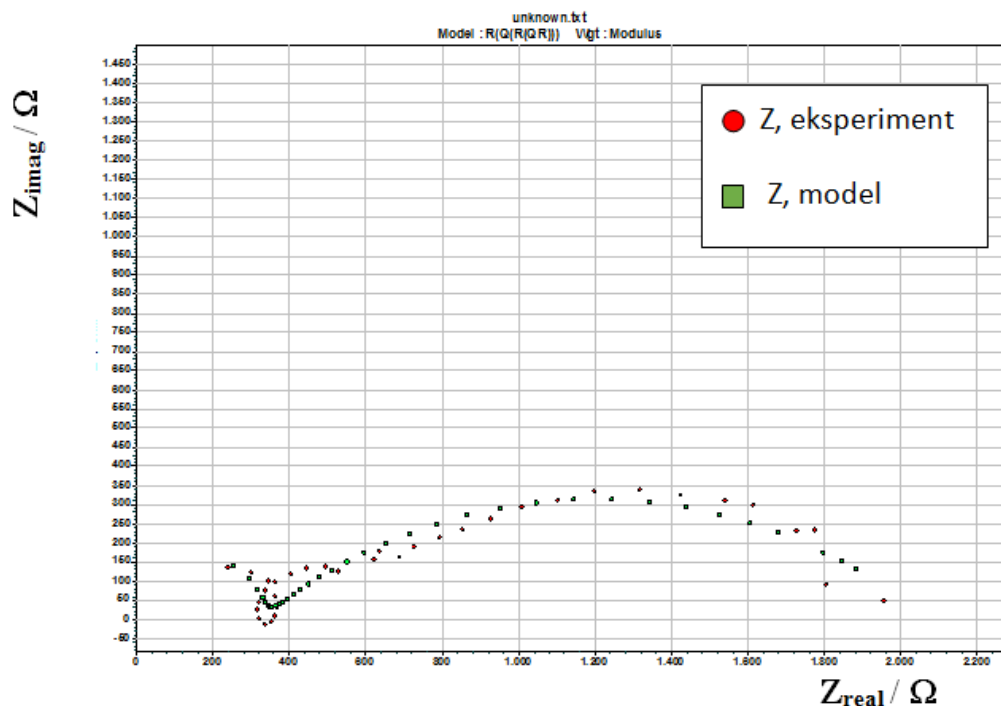
Tablica 3. Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika za hladni rad K100 u vodi i 3,5 % NaCl

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ox}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	mV	$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$
voda	-491	303,4	20,99	0,74	389,6	441,7	0,56	1303,0
3,5 % NaCl	-547	8,94	188,9	0,71	0,58	460,1	0,80	171,1

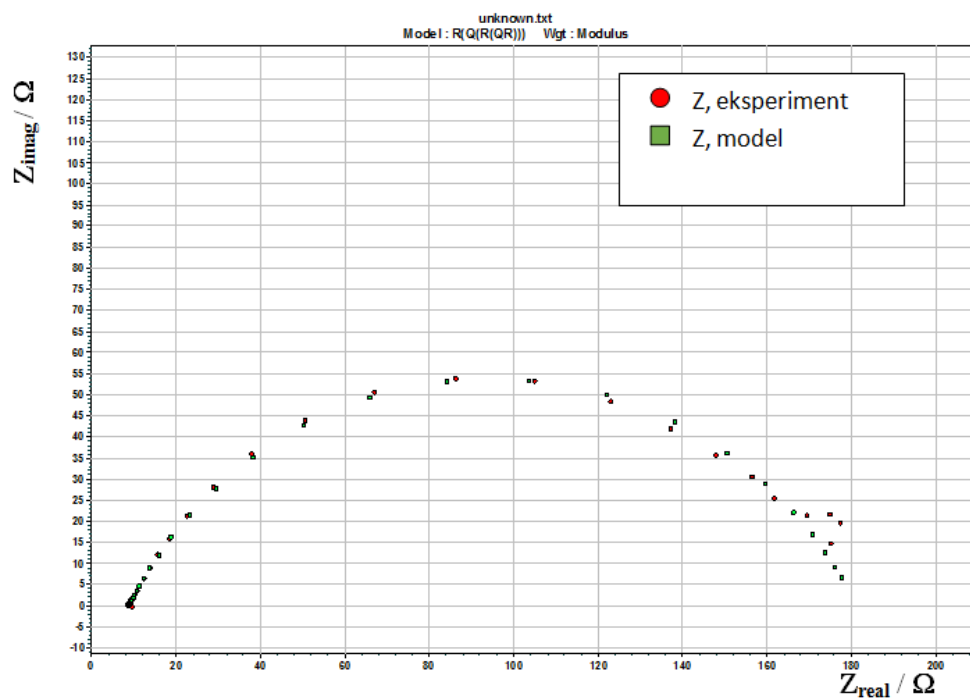
Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika za hladni rad K340 u vodi i 3,5 % NaCl

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ox}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	mV	$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$
voda	-256	268,80	28,10	0,70	15,82	416,12	0,70	1580,0
3,5 % NaCl	-502	13,98	869,6	0,76	13,0	595,5	0,70	210,8

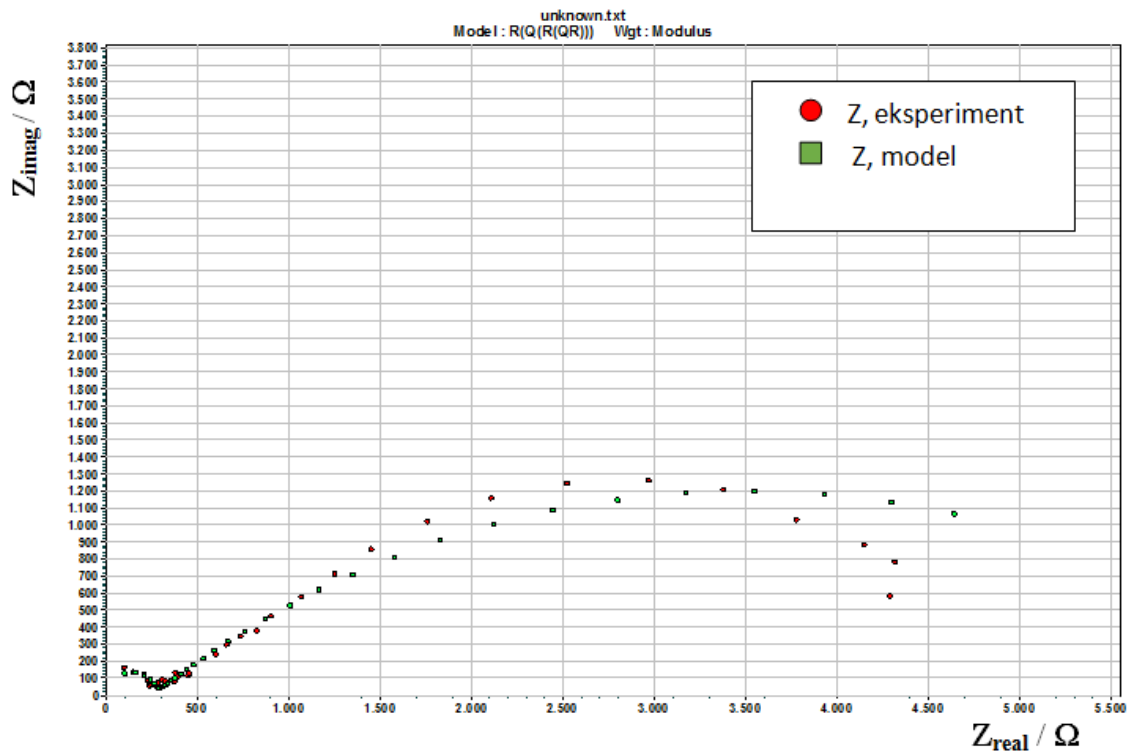
Modeliranje nastalih EIS dijagrama provedeno je pomoću modela ekvivalentnog električnog kruga  $R(Q(R(QR)))$ , pri čemu je vidljivo da su se simulirane krivulje podudarale s eksperimentalnim krivuljama (slike 35-38).



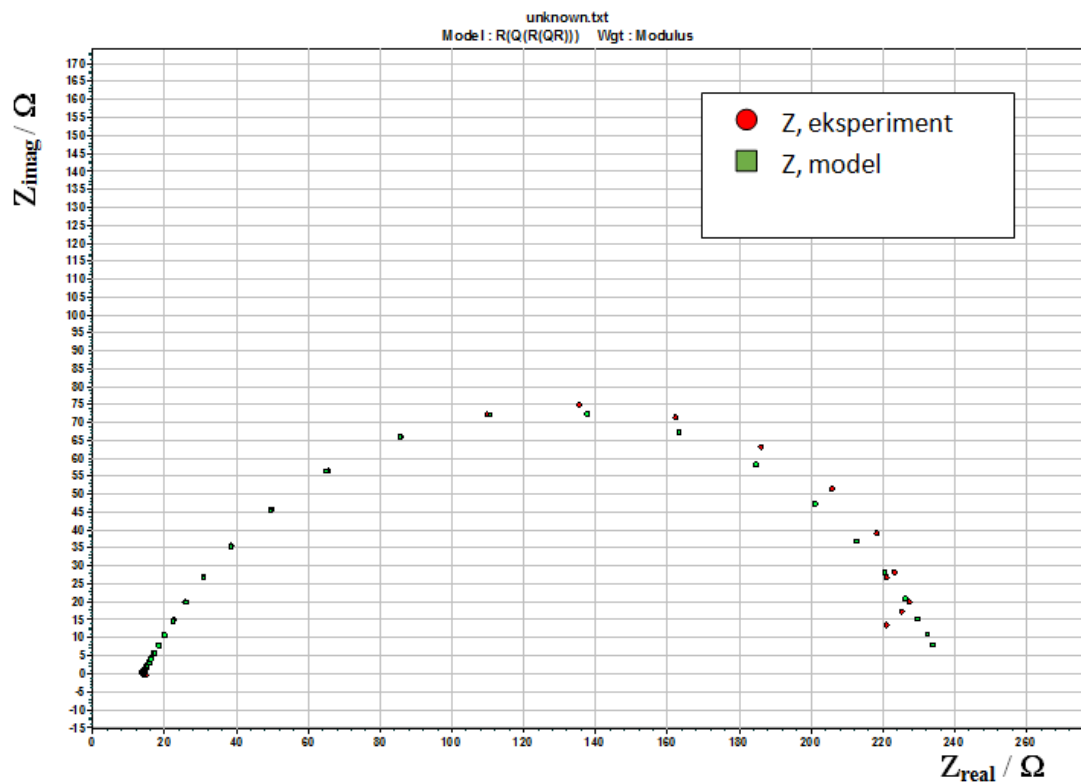
Slika 35. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode



Slika 36. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 37. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode



Slika 38. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju 3,5 % NaCl

Promatranjem slika 35-38 može se primijetiti da se na Nyquistovim impedancijskim prikazima radi o depresivnim polukrugovima sa središtem iznad realne osi. Takav prikaz je specifičan kod čvrstih elektroda, gdje su otpor prijenosa naboja  $R_{ct}$  i kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  paralelno povezani u pasivni elektrodni sustav. Budući su impedancijskim mjerenjima vidljiva odstupanja određenog kapaciteta dvosloja, onda se umjesto njega primjenjuje površinski konstantno fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ , koji prikazuje kombinaciju svojstava površinske hrapavosti te nehomogenosti metalne elektrode, dok  $R_{el}$  prikazuje nekompensirani otpor elektrolita,  $R_{ox}$  prikazuje otpor nastalog oksidnog sloja,  $R_{ct}$  prikazuje otpor prijenosa naboja, a  $n$  prikazuje mjeru heterogenosti površine radne elektrode.

Kod impedancijskih mjerenja kao kriterij za utvrđivanje korozijske otpornosti uzima se otpor prijenosa naboja  $R_{ct}$  na način da veći  $R_{ct}$  označava nastanak debljeg zaštitnog sloja na uzorku koji onda predstavlja zapreku prodiranja agresivnog medija do površine uzorka.

Iz slika je vidljivo da najveći polukrug nastaje kod uzorka alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode, a to je moguće i potvrditi rezultatom iz tablice 4 gdje je vidljiva znatno veća vrijednost otpora prijenosa naboja  $R_{ct}$  ( $1580 \Omega\text{cm}^2$ ) u mediju obične vode u odnosu od medij 3,5 % NaCl ( $210 \Omega\text{cm}^2$ ). Ovi rezultati ukazuju na spoznaju da se u mediju 3,5 % NaCl stvara znatno tanji oksidni sloj koji ima gotovo neznatnu zaštitnu ulogu u daljnjim procesima prodiranja agresivnih iona iz medija.

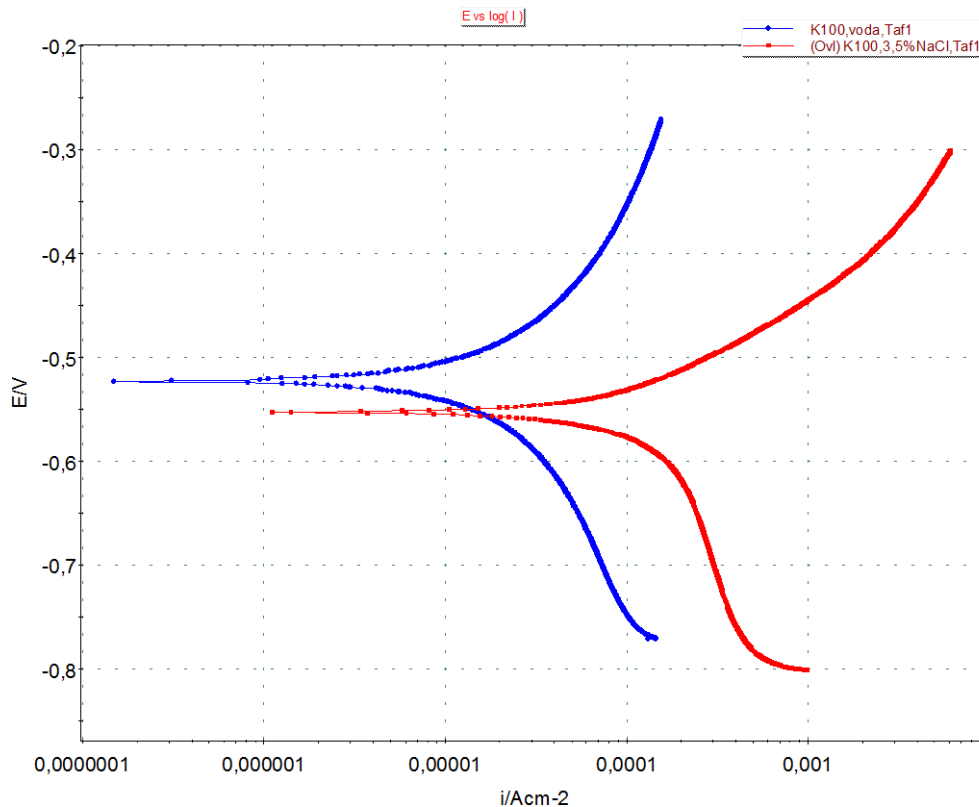
Sukladno podacima iz tablica 3 i 4 moguće je zamijetiti malu razliku u otporu prijenosa naboja koji je registriran u mediju obične vode kod oba uzorka alatnih čelika za hladni rad. S obzirom da uzorak alatnog čelika za hladni rad K340 ipak ima nešto višu vrijednost otpora prijenosa naboja od uzorka alatnog čelika za hladni rad K100, moguće je zaključiti da je korozijski ipak nešto otporniji.

Također je iz tablica 3 i 4 vidljivo da je najveća vrijednost površinskog konstantno faznog elementa dvosloja  $Q_{dl}$  registrirana u mediju 3,5 % NaCl iz čega se može zaključiti da nastali pasivni sloj na površini uzoraka nije dovoljno izdržljiv u kloridnom mediju uslijed čega dolazi do povećanja kapaciteta na graničnoj površini metal/oksidni sloj. Zbog toga nastali sloj na ispitivanim uzorcima alatnih čelika za hladni rad pokazuje manji otpor oksidnog sloja  $R_{oks}$  u mediju 3,5 % NaCl u odnosu na medij obične vode. Štoviše, može se primijetiti da je vrijednost  $R_{ox}$  drastično manja kod uzorka alatnog čelika K100 u 3,5 % NaCl. Ovakvu pojavu moguće je obrazložiti time što u vodenim elektrolitima vodeću ulogu imaju vodikovi kationi te otopljeni kisik. Dokle god voda ima dovoljno  $O_2$ , može doći do pojave oksidacije  $Fe^{2+}$  u  $Fe^{3+}$ , prije nego  $Fe^{2+}$  ioni odlično difundiraju s površine metala u otopinu u kojoj se uzorak nalazi. Sukladno tome dolazi do pojave zaštitnog sloja  $Fe(OH)_3$ , no ukoliko je prisutna određena količina iona koji zatim ulaze u formirani sloj, tada će brzina korozije i dalje rasti.

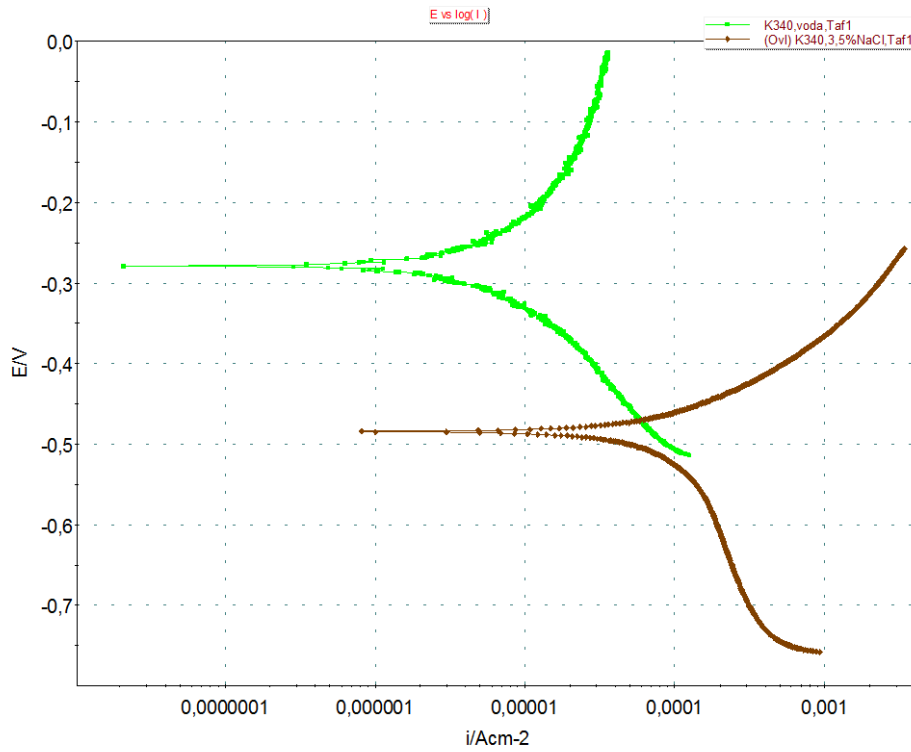
### 4.3. Određivanje korozivskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije provodi se upotrebom potenciodinamičke polarizacije u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , prateći brzinu promjene potencijala od 5 mV/s te se zatim korozivski parametri definiraju pomoću softvera PowerCorr™ upotrebom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona. Anodne i katodne krivulje se snimaju nakon što se elektroda polarizira na određeni potencijal. Ekstrapolacijom dobivenih anodnih i katodnih Tafelovih pravaca definiraju se vrijednosti korozivskog potencijala  $E_{corr}$  i gustoće struje korozije  $i_{corr}$ . Metodom Tafelove ekstrapolacije utvrđuju se korozivski parametri (korozivski potencijal  $E_{corr}$ , brzina korozije  $v_{corr}$ , anodni nagib  $b_a$  te katodni nagib  $b_c$ ) koji zatim daju prikaz korozivskog ponašanja materijala u zadanom mediju.

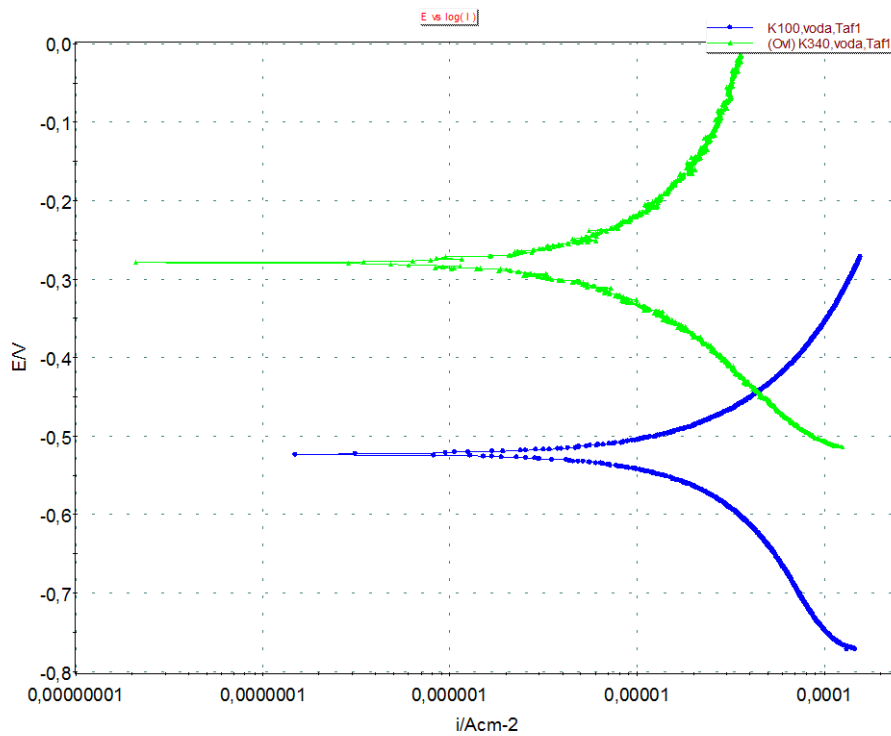
Slike 39-43 prikazuju polarizacijske krivulje ispitanih alatnih čelika za hladni rad u oba medija (medij obične vode i medij 3,5 % NaCl), a dobiveni korozivski parametri su prikazani u tablicama 5 i 6.



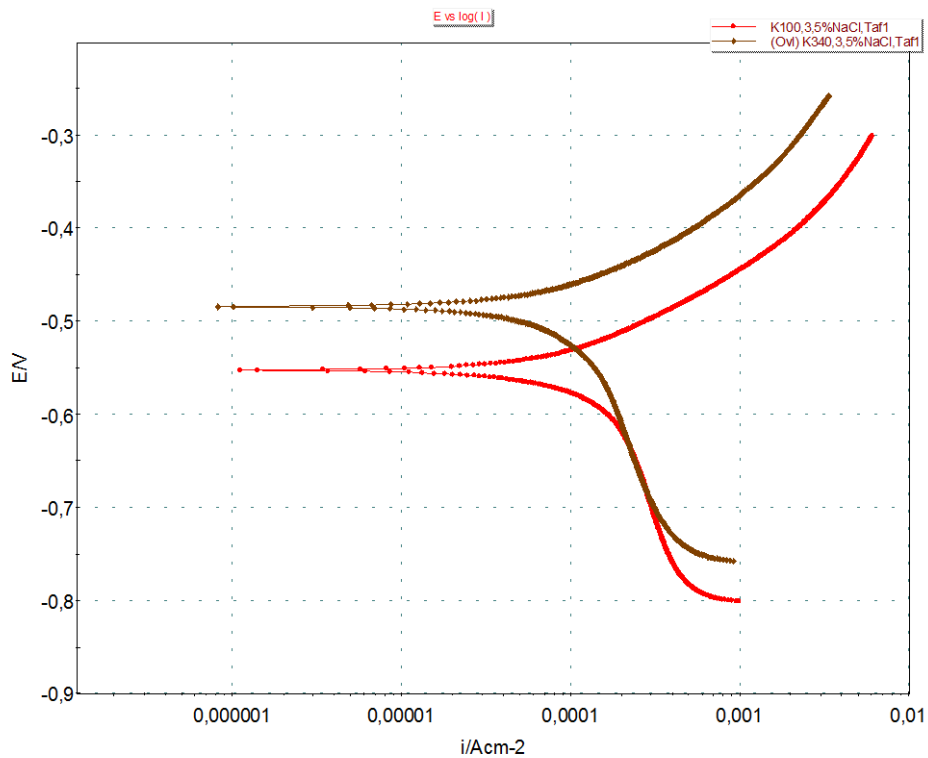
Slika 39. Polarizacijske krivulje alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl



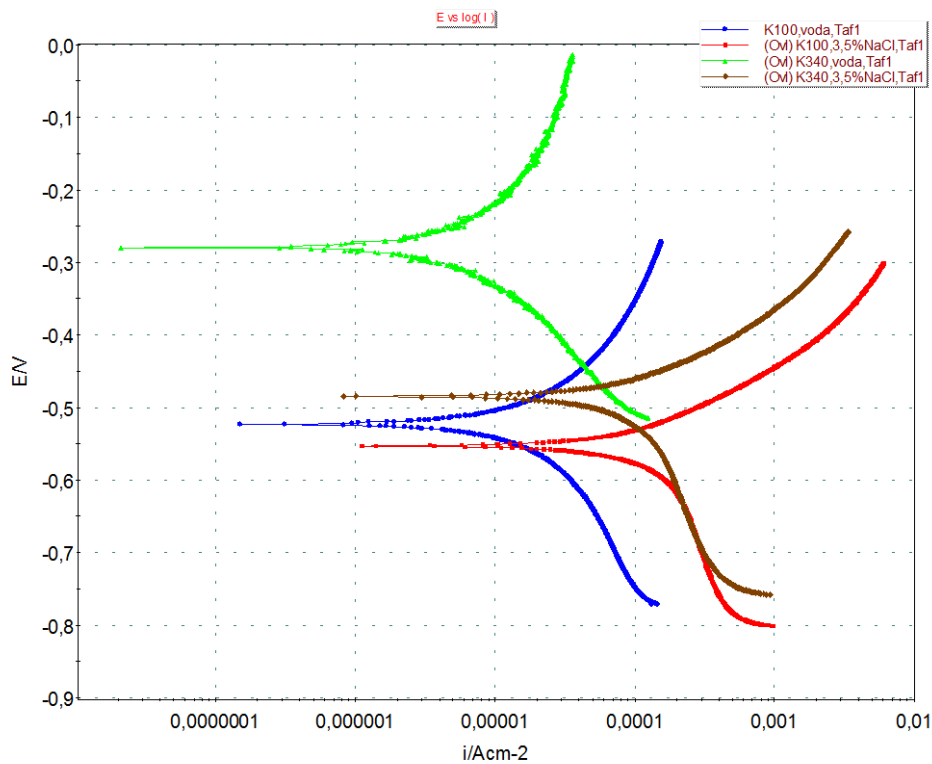
Slika 40. Polarizacijske krivulje alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl



Slika 41. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode



Slika 42. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 43. Polarizacijske krivulje alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl

Tablica 5. Korozijski parametri ispitanog alatnog čelika za hladni rad K100 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$v_{corr}$
	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	mm god <sup>-1</sup>
voda	-523,15	971,28	3928,89	2,06
3,5 % NaCl	-552,85	174,07	1167,78	3,36

Tablica 6. Korozijski parametri ispitanog alatnog čelika za hladni rad K340 u mediju obične vode i mediju 3,5 % NaCl

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$v_{corr}$
	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	mm god <sup>-1</sup>
voda	-279,17	656,50	305,75	0,19
3,5 % NaCl	-484,56	170,57	1166,33	2,45

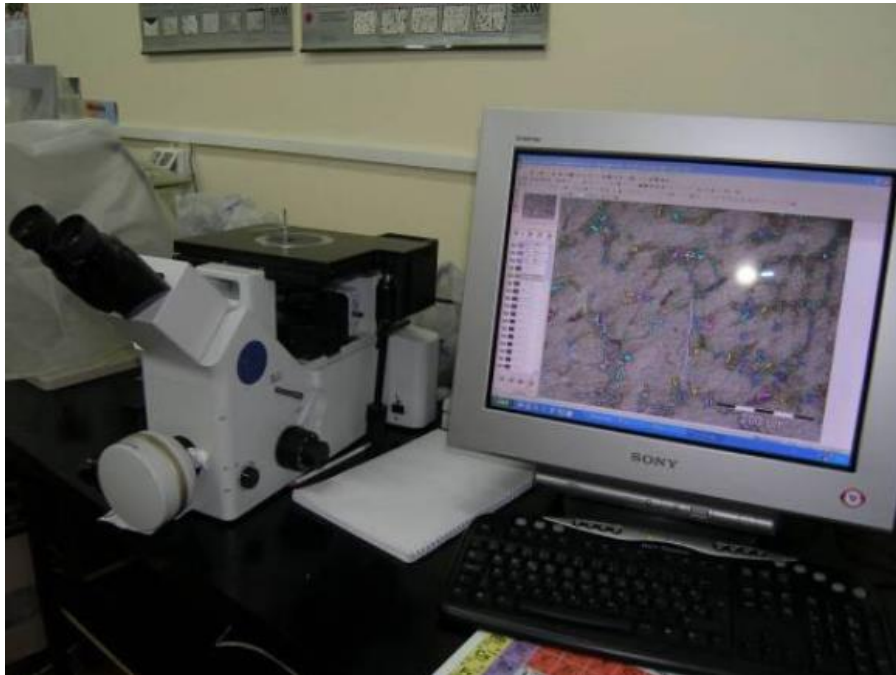
Ukoliko je polarizacijska krivulja pomaknuta više u lijevo, tada su brzina korozije, ali i gustoća struje korozije manji. Sukladno tome temeljem slike 43 kao i podacima iz tablice 5, vidljivo je da uzorak alatnog čelika za hladni rad K100 ima gotovo upola veću brzinu korozije u mediju 3,5 % NaCl (3,36 mmgod<sup>-1</sup>) u odnosu na medij obične vode (2,06 mmgod<sup>-1</sup>). Ovakvi rezultati nisu iznenađujući s obzirom da medij 3,5 % NaCl sadrži kloridne ione te je samim time agresivniji od obične vode zbog nagrizajućeg svojstva kloridnih iona. Navedena pojava zamijećena je i kod alatnog čelika za hladni rad K340. Brzina korozije je dvanaest puta veća u mediju 3,5 % NaCl (2,45 mmgod<sup>-1</sup>) u odnosu na medij obične vode (0,19 mmgod<sup>-1</sup>). Dakle, najmanja brzina korozije alatnog čelika za hladni rad izmjerena je kod uzorka K340 u oba medija, što je sukladno s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije te se ovaj alatni čelik može smatrati prikladnijim za upotrebu u kontaktu s kloridnim medijima.

Izuzev brzine korozije, iz tablica 5-6 vidljivi su značajni katodni nagibi  $b_c$  kod oba uzorka u mediju 3,5 % NaCl. Dobiveni rezultati upućuju na to da je u navedenom mediju izraženija katodna reakcija u odnosu na anodnu reakciju, odnosno na oksidaciju metala.



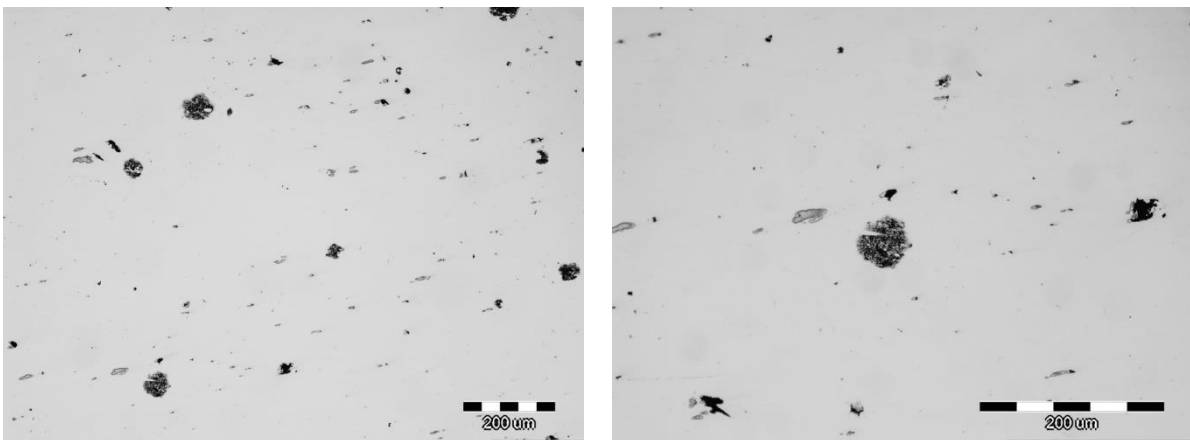
#### 4.4. Rezultati metalografskih ispitivanja

Metalografska analiza stanja površine alatnih čelika za hladni rad K100 i K340 prije i nakon elektrokemijskih mjerenja provedena je na Metalurškom fakultetu u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na svjetlosnom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS<sup>®</sup> Materials Research Lab) (slika 44).

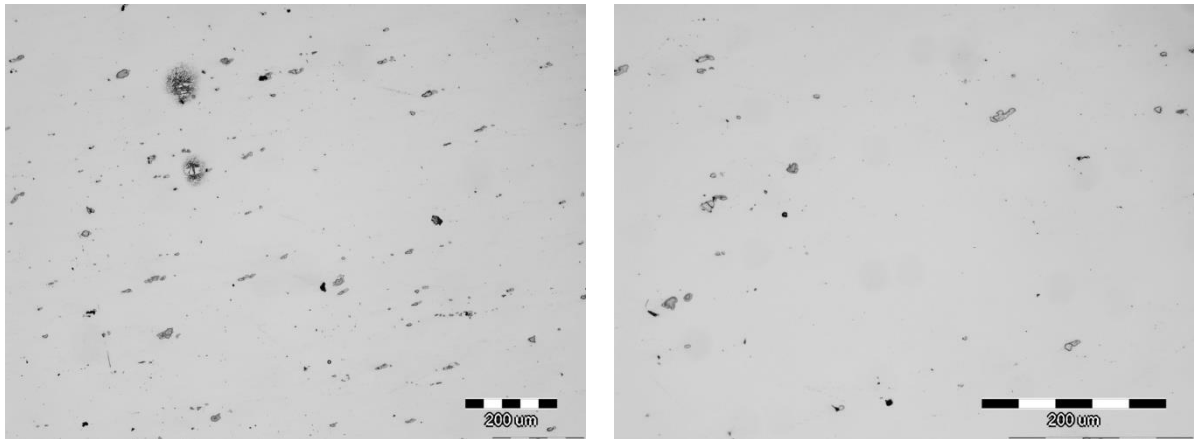


Slika 44. Svjetlosni mikroskop s digitalnom kamerom (Olympus GX51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS<sup>®</sup> Materials Research Lab)

Na slikama 45 i 46 prikazane su površine uzoraka K100 i K340 „na bijelo“, tj. odmah nakon metalografske pripreme bez tretiranja u nekom mediju.



Slika 45. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 bez medija „na bijelo“:  
a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

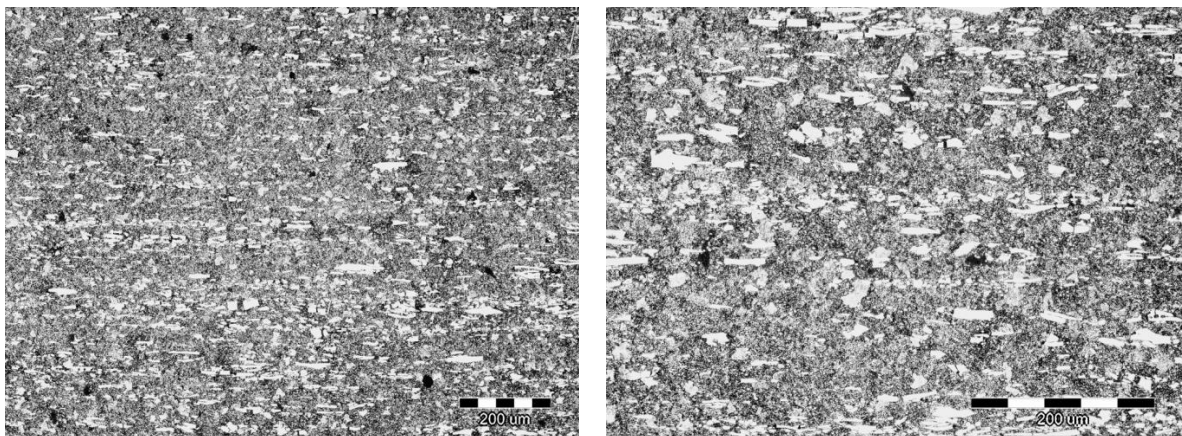


Slika 46. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K340 bez medija „na bijelo“:  
a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

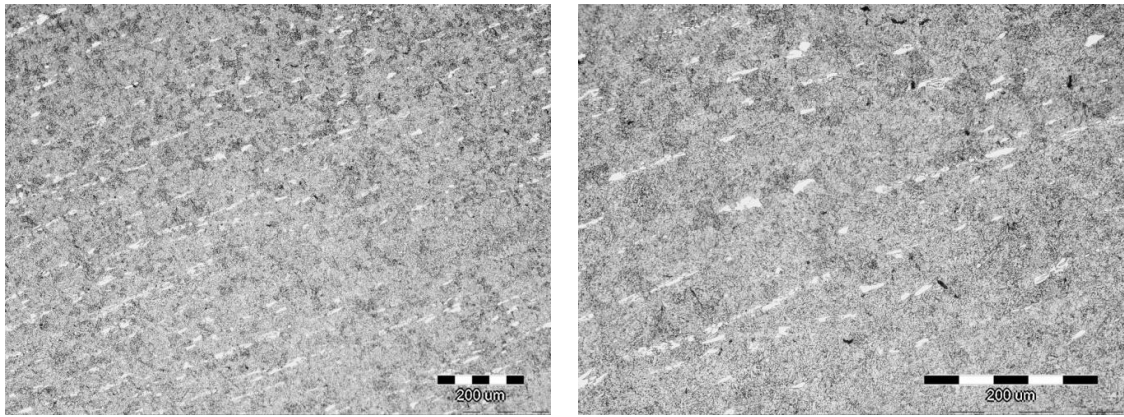
Iz slika 45 i 46 vidljivo je da u ovim alatnim čelicima nema značajnog broja uključaka, što ih čini dosta površinski čistim. Štoviše, uzorak K340 izgleda čišći od K100, jer je na uzorku K100 vidljivo nekoliko okruglih oksidnih uključaka.

Na slikama 47 i 48 prikazane su mikrostrukture alatnih čelika oznaka K100 i K340 neposredno nakon nagrizanja u nitalu u vremenu od 2 sekunde i na sobnoj temperaturi. Primarna struktura čelika za hladni rad je ledeburit, no nakon kaljenja i niskog otpuštanja nastaje martenzitna struktura uz prisutnost sekundarnih karbida. Upotrebom nitala vidljiv je prikaz raspodjele karbida u uzorku te se karbidi ističu bijelom bojom, dok je matrica tamnosive-crne boje. Na slici 47 vidljiv je čitav niz karbida u ledeburitnom čeliku s 2 % C i 11,5 % Cr. Istaknuti karbidi na uzorku alatnog čelika oznake K100 su krupnozrnati, dok su na uzorku alatnog čelika oznake K340 sitnozrnati.

Sitnozrnata struktura i ujednačenija raspodjela karbidnih zrna rezultiraju boljom izdržljivošću alatnog čelika za hladni rad, odnosno što je struktura karbidnih zrna krupnija alatni čelik ima manju korozivsku otpornost.

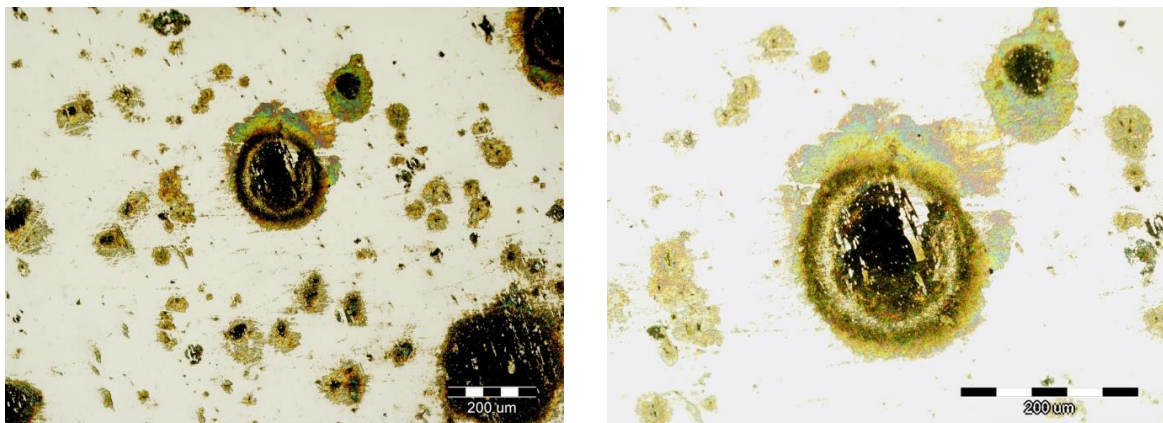


Slika 47. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K100 nakon nagrizanja u nitalu:  
a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

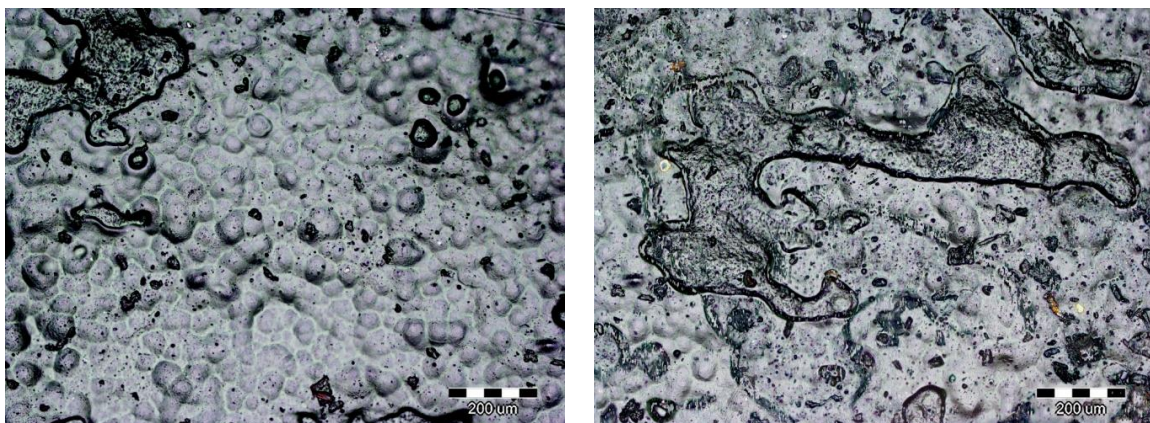


Slika 48. Mikrostruktura alatnog čelika za hladni rad K340 nakon nagrizanja u nitalu:  
a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

Na slikama 49-52 vidljiva je površina oba uzorka alatnih čelika oznaka K100 i K340 nakon elektrokemijskih ispitivanja. Na slici 49 vidljiva je površina alatnog čelika oznake K100 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodi te su vidljive velike nakupine oksida ili hidroksida, a na slici 50 vidljiv je isti uzorak nakon elektrokemijskog ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl te je vidljivo kako je čitava površina uzorka podlegla korozijskom djelovanju te je u potpunosti korodirala.

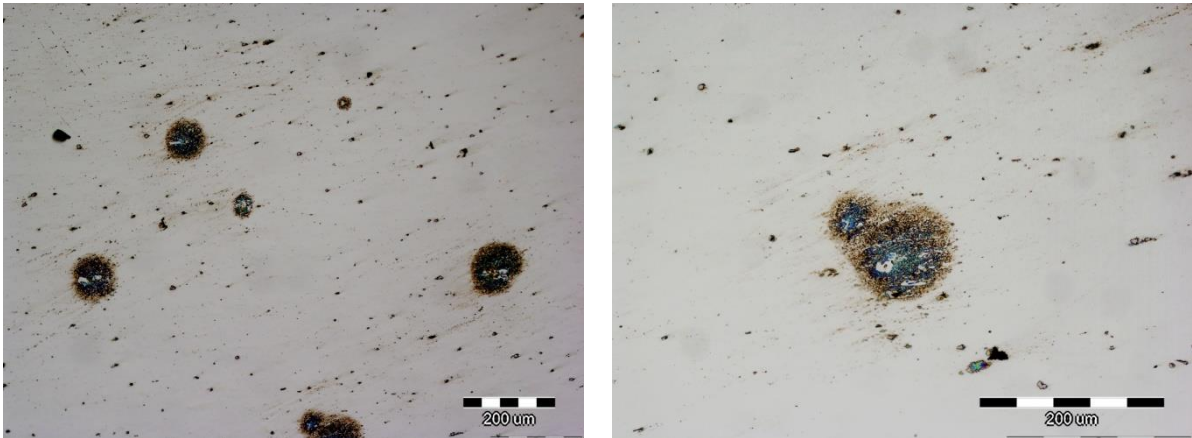


Slika 49. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju obične vode: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

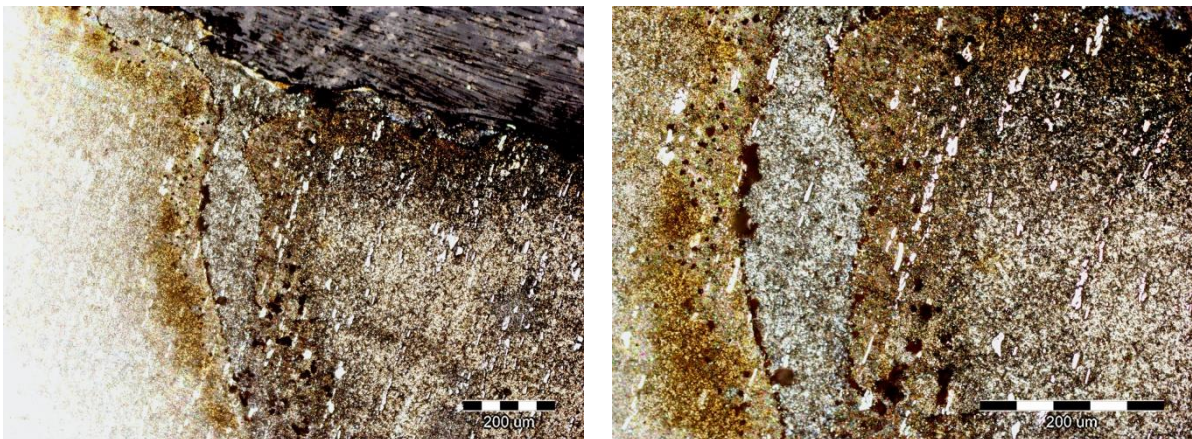


Slika 50. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K100 nakon elektrokemijskih mjerjenja u mediju 3,5 % NaCl: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

Na slici 51 vidljiva je površina alatnog čelika oznake K340 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodi te su vidljive na uzorku mjestimične nakupine oksida, a na slici 52 vidljiv je isti uzorak nakon elektrokemijskog ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl te je vidljivo kako je nešto veća površina korodirala, no samo uz rubove ispitivanog uzorka.



Slika 51. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K340 nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju obične vode: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x



Slika 52. Metalografski snimak alatnog čelika za hladni rad K340 nakon elektrokemijskih mjerenja u mediju 3,5 % NaCl: a) povećanje 100x, b) povećanje 200x

## 5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu provedeno je ispitivanje korozijske otpornosti alatnih čelika za hladni rad oznaka K100 i K340 u mediju 3,5 % NaCl pomoću elektrokemijskih metoda potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.
- Metodom potenciodinamičke polarizacije u vodi i u otopini 3,5 % NaCl registrirana je manja brzina korozije kod uzorka alatnog čelika K340, što upućuje na činjenicu da isti ima bolju korozijsku otpornost od alatnog čelika K100.
- Impedancijskim mjerenjima je dobiven veći otpor prijenosa naboja  $R_{ct}$  kod uzorka K340, što dovodi do zaključka da se na ovom čeliku stvara deblji zaštitni sloj te se on može smatrati korozijski otpornijim u otopini 3,5 % NaCl od uzorka alatnog čelika K100.
- Promatrajući mikrostrukturu nakon nagrizanja u nitalu vidljiva je metalna osnova (ledeburit) te prisutnost velikog broja karbida. Zbog sitnozrnatosti karbida u uzorku K340 te njihove ujednačene raspodjele moguće je zaključiti da alatni čelik oznake K340 ima bolju korozijsku otpornost od uzorka alatnog čelika oznake K100 koji ima krupnozrnatu strukturu karbida.
- Nakon elektrokemijskih ispitivanja u vodi na površini uzoraka su zamjećene nakupine oksida i hidroksida i to u većoj mjeri na uzorku K100, a nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl uzorak K100 je u potpunosti korodirao, dok je uzorak K340 imao izraženu koroziju po rubovima uzorka.
- Budući se korozijski parametri dobiveni EIS metodom i metodom potenciodinamičke polarizacije podudaraju, može se zaključiti da je alatni čelik za hladni rad oznake K340 otporniji u mediju 3,5 % NaCl od uzorka K100 te se može preporučiti kao bolji odabir za izradu alata koji su izloženi ispitanim medijima. Kako bi izdržljivost odabranog materijala bila još bolja te dugotrajnija, potrebno je primijeniti antikorozijsku zaštitu koja će produžiti vremenski period korozijske otpornosti materijala.

## LITERATURA

1. M. Gojić, Metalurgija čelika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet u Sisku, Sisak, 2006.
2. M. Novosel, F. Cajner, D. Krumes, Alatni materijali, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Slavonski Brod, 1996.
3. <https://www.bohler.hr/hr/products/k100/> (20.03.2020.)
4. <https://www.bohler.hr/hr/products/k340/> (20.03.2020.)
5. S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, J. Medved, S. Kožuh, Influence of medium on corrosion and microstructural properties of HTCS-130 tool steel for hot work, Proceedings Book of 18th International Foundrymen Conference Coexistence of material science and sustainable technology in economic growth (N. Dolić, Z. Z. Brodarac, A. Begić Hadžipašić, eds.), University of Zagreb Faculty of Metallurgy, 16-18.05.2019., Sisak, Croatia, pp. 188-205.
6. S. Kožuh, Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet u Sisku, Sisak, 2010.
7. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33255> (15.05.2020.)
8. I. Esih, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
9. [https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=HJHMhOgrEiwC&oi=fnd&pg=PR5&dq=info%3AEwfFabs2kngJ%3Ascholar.google.com%2F&ots=vvnfz5vAA-&sig=qsD7i2f5lS\\_3b1w4Cgd5cYGVAT4&redir\\_esc=y&fbclid=IwAR0pGf5glz0eYtezkS-nd5UXc00IH8ymEA2ogh4AZSXth1mVmdLQp9PC7jY#v=onepage&q&f=false](https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=HJHMhOgrEiwC&oi=fnd&pg=PR5&dq=info%3AEwfFabs2kngJ%3Ascholar.google.com%2F&ots=vvnfz5vAA-&sig=qsD7i2f5lS_3b1w4Cgd5cYGVAT4&redir_esc=y&fbclid=IwAR0pGf5glz0eYtezkS-nd5UXc00IH8ymEA2ogh4AZSXth1mVmdLQp9PC7jY#v=onepage&q&f=false) (19.06.2021.)
10. <http://www.recorr.eu/okoroziji.php> (23.05.2020.)
11. G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, NACE INTERNATIONAL, Houston, Texas, USA, 2016.
12. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
13. S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Vježbe iz korozije i zaštite metala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
14. E. Durning, Corrosion Atlas: A collection of Illustrated Case Studies, Amersfoort, Nizozemska, 2018.
15. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/2008\\_Email\\_DRU.JPG](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/2008_Email_DRU.JPG) (16.06.2021.)
16. I. Andrić, Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2017.
17. E. Stupnišek -Lisac, Konstrukcijski materijali i zaštita, <http://brod.sfsb.hr/~saracic/Poslijedipl/slike%20za%20predavanja/New%20Folder/KMZ.pdf> (01.07.2021.)
18. S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
19. D. H. Jack, K. H. Jack, Materials Science and Engineering, Invited review: Carbides and nitrides in steel, 1 (1973) 1, 1-27. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0025541673900554> (24.08.2021.)
20. [https://www.researchgate.net/profile/Joseph-Michael-2/publication/243371454\\_A\\_Study\\_of\\_Selective\\_Etching\\_of\\_Carbides\\_in\\_Steel/links/02e7e529660ebd6f10000000/A-Study-of-Selective-Etching-of-Carbides-in-Steel.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Joseph-Michael-2/publication/243371454_A_Study_of_Selective_Etching_of_Carbides_in_Steel/links/02e7e529660ebd6f10000000/A-Study-of-Selective-Etching-of-Carbides-in-Steel.pdf) (24.08.2021.)

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Kristina Brodarac

Datum i mjesto rođenja: 12. svibnja 1995., Sisak

Adresa: Augusta Cesarca 39, 44000 Sisak

Telefon: 0991915846

E-mail: [kbrodarac@gmail.com](mailto:kbrodarac@gmail.com)

## OBRAZOVANJE:

2010. – 2014. Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar

2014. – 2018. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgije, smjer industrijske ekologije

2018. – 2021. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgije, usmjerenje industrijske ekologije

## VJEŠTINE:

Strani jezici: Engleski i Njemački

Rad na računalu

Vozačka dozvola: B kategorija

## AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- 16. Međunarodno savjetovanje ljevača u Opatiji, 2017.
- 17. Međunarodno savjetovanje ljevača u Opatiji, 2018.
- 1. Konferencija „Cjelovit pristup okolišu“ u Sisku, 2018.
- 18. Međunarodno savjetovanje ljevača u Opatiji, 2020.

## POČASTI I NAGRADE

Rektorova nagrada – Sveučilišta u Zagrebu, na temu „Kompeticijska adsorpcija teških metala iz otpadne vode na visokopećnu trosku“, 2018.