

# Razvoj novoga legirnoga sustava alatnih čelika na osnovi termodinamičkih parametara

---

**Brajčinović, Sandra**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2024**

*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:115:205473>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

Sveučilište u Zagrebu

Metalurški fakultet

Sandra Brajčinović

**RAZVOJ NOVOGA LEGIRNOGA SUSTAVA  
ALATNIH ČELIKA NA OSNOVI  
TERMODINAMIČKIH PARAMETARA**

DOKTORSKI RAD

Sisak, 2024.



University of Zagreb

University of Zagreb

Faculty of Metallurgy

Sandra Brajčinović

**DEVELOPMENT OF A NEW ALLOYING  
SYSTEM FOR TOOL STEELS BASED ON  
THERMODYNAMIC PARAMETERS**

DOCTORAL DISSERTATION

Sisak, 2024



Sveučilište u Zagrebu

Sveučilište u Zagrebu

Metalurški fakultet

Sandra Brajčinović

**RAZVOJ NOVOGA LEGIRNOGA SUSTAVA  
ALATNIH ČELIKA NA OSNOVI  
TERMODINAMIČKIH PARAMETARA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Prof.dr.sc. Jožef Medved

Sisak, 2024.



University of Zagreb

University of Zagreb

Faculty of Metallurgy

Sandra Brajčinović

# **DEVELOPMENT OF A NEW ALLOYING SYSTEM FOR TOOL STEELS BASED ON THERMODYNAMIC PARAMETERS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Prof.dr.sc. Jožef Medved

Sisak, 2024

## PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

<b>UDK:</b>	669.15(043)
<b>Ključne riječi:</b>	Metalurški procesi, alatni čelici, termodinamika, korozija, kinetika, mikrostruktura
<b>Znanstveno područje:</b>	TEHNIČKE ZNANOSTI
<b>Znanstveno polje:</b>	METALURGIJA
<b>Institucija u kojoj je rad izrađen:</b>	Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
<b>Mentori rada:</b>	Prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić Prof.dr.sc. Jožef Medved
<b>Broj stranica:</b>	191
<b>Broj slika:</b>	123
<b>Broj tablica:</b>	30
<b>Broj korištenih bibliografskih jedinica:</b>	169
<b>Datum obrane:</b>	17.06.2024.
<b>Povjerenstvo:</b>	Prof. dr. sc. Stjepan Kožuh Prof. dr. sc. Vesna Alar Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
<b>Institucija na kojoj je rad pohranjen:</b>	Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu

## ZAHVALA

*Prije svega, željela bih se zahvaliti prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić i prof.dr.sc. Jožefu Medvedu koji su mi kao mentori pomogli u kreiranju moje budućnosti.*

*Prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić se zahvaljujem na stručnom vodstvu i znanju kojeg mi je pružila tijekom izrade doktorske disertacije. Hvala na ukazanom povjerenju te svakoj podršci, potpori i ideji. Hvala na ljubaznosti i strpljenju prilikom odgovora na svako moje pitanje i na tome što je uvijek bila raspoložena i spremna u kratkom vremenu pronaći rješenje i usmjeriti me prema ciljevima koje smo zacrtali pri izradi doktorske disertacije. Ponajviše hvala na srdačnosti i što mi je omogućila da se osjećam ugodno i slobodno. Hvala na svim pozitivnim osobinama koje bi idealan mentor trebao imati. Vjerujem da se naše ideje ovdje neće zaustaviti i da ćemo u budućnosti lijepo surađivati.*

*Prof. dr. sc. Jožefu Medvedu zahvaljujem što mi je svojim znanjem i stručnim savjetima pomogao u izradi doktorske disertacije. Hvala što mi je otvorio vrata na Naravoslovnotehniškoj fakulteti Univerze v Ljubljani i pritom mi omogućio da na Oddeleku za materiale in metalurgiju u Ljubljani naučim više kroz eksperimentalna istraživanja koja su bila značajna za provedbu doktorske disertacije. Veliko hvala na suradnji, odvojenom vremenu i ljubaznosti.*

*Također, zahvaljujem se svima na Oddeleku za materiale in metalurgiju u Ljubljani na korisnim savjetima prilikom istraživanja, posebno hvala kolegama Tilenu Balašku i Edvardu Rogliču koji su pokazali iznimnu susretljivost tijekom eksperimentalnih istraživanja.*

*Zahvaljujem članovima Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada što su pristali biti dio ove priče te su svojim savjetima upotrijebili ovu doktorsku disertaciju.*

*Hvala kolegi Franji Kozini na brojnim savjetima i uputama tijekom doktorskog studija i što ih je nesebično podijelio sa mnom. Hvala dragoj Ljiljani Srećec i Milici Marjanović na podršci i što su uvijek našle vremena za mene za bilo što kada mi je trebalo.*

*Zahvaljujem se svim kolegama sa Zavoda za procesnu metalurgiju te zaposlenicima Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način doprinijeli tome da naučim više.*

*Hvala svim prijateljima na podršci, a veliko hvala mojoj obitelji što je oduvijek imala vjere u mene.*

*Hvala mami Ankici i baki Mariji što su pomogle pričuvati mog sina u trenucima pisanja doktorskog rada. I što to još uvijek čine.*

*Hvala suprugu na pruženoj ljubavi i što je uvijek tu za mene kada je potrebno. Božo hvala ti što si moj oslonac i velika podrška u životu. Posebno hvala mom sinu Ivanu što je donio veselje i radost u našu obitelj.*

*Ivano, iako si još malen i ništa od ovoga ne razumiješ, nadam se da ćeš jednog dana biti ponosan na mamu. Ti si mi najveća motivacija i tebi posvećujem ovaj rad.*

# SADRŽAJ

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU .....	I
ZAHVALA .....	II
SADRŽAJ .....	III
PREDGOVOR .....	VI
SAŽETAK .....	VIII
SUMMARY .....	X
KLJUČNE RIJEČI .....	XII
POPIS SLIKA .....	XIII
POPIS TABLICA .....	XIX
POPIS OZNAKA .....	XXI
POPIS KRATICA .....	XXIII
1. UVOD .....	1
1.1. Motivacija .....	2
1.2. Cilj i hipoteza istraživanja.....	3
1.3. Metodologija i plan istraživanja .....	3
1.4. Znanstveni doprinos.....	5
2. TEORIJSKI DIO .....	6
2.1. Proizvodnja i podjela čelika .....	6
2.1.2. Dobivanje čelika .....	7
2.2. Alatni čelici .....	9
2.2.1. Alatni čelici za topli rad .....	10
2.2.2. Alatni čelici za hladni rad.....	11
2.2.3. Nelegirani alatni čelici.....	14
2.2.4. Legirani alatni čelici .....	15
2.2.4.1. Niskolegirani alatni čelici .....	15
2.2.4.2. Visokolegirani alatni čelici .....	16
2.3. Utjecaj legirajućih elemenata na svojstva alatnih čelika .....	16
2.4. Primjese i nemetalni uključci u čeliku .....	19
2.5. Strukturna svojstva alatnih čelika.....	22
2.5.1. Karbidne faze.....	24
2.6. Fazne transformacije čelika.....	27
2.6.1. Transformacije plinovito - tekuće .....	27



2.6.2.	Transformacije tekuće - čvrsto.....	27
2.6.3.	Transformacije u čvrstom stanju.....	32
2.7.	Kristalne strukture legura.....	35
2.8.	Čvrste otopine ili kristali mješanci .....	35
2.8.1.	Supstitucijske čvrste otopine .....	35
2.8.2.	Intersticijske čvrste otopine .....	36
2.9.	Fazni dijagrami.....	37
2.10.	Toplinska obrada .....	39
2.10.1.	Toplinska obrada alatnih čelika .....	41
2.10.1.1.	Toplinska obrada niskolegiranih čelika za rad u toplom stanju .....	45
2.10.1.2.	Visokolegirani čelici za rad u toplom stanju .....	46
2.11.	Fazne pretvorbe u čeliku .....	47
2.11.1.	Dijagram stanja željezo-ugljik .....	52
2.12.	Fazne transformacije kod zagrijavanja .....	54
2.13.	Fazne transformacije kod hlađenja .....	57
2.13.1.	Pojave pri bržem hlađenju austenita.....	58
2.13.2.	Faze koje nastaju ubrzanim hlađenjem austenita.....	59
2.13.2.1.	Perlitna transformacija .....	59
2.13.2.2.	Bainitna transformacija .....	60
2.13.2.3.	Martenzitna transformacija .....	63
2.14.	Korozija čelika.....	65
2.14.1.	Korozijski postojani čelici .....	74
2.15.	Primjena korozijski postojanih materijala.....	78
2.15.1.	Mehanizmi sprječavanja i zaštite od korozije.....	79
2.15.2.	Ekonomsko značenje korozije .....	85
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	87
3.1.	Plan ispitivanja .....	87
3.2.	Materijali za ispitivanje.....	89
3.3.	Eksperimentalne metode ispitivanja .....	93
3.3.1.	Thermo-Calc .....	93
3.3.2.	Jednostavna toplinska analiza.....	96
3.3.3.	Rendgenska fluorescentna analiza .....	98
3.3.4.	Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	100
3.3.5.	Priprema uzoraka za metalografska i elektrokemijska ispitivanja.....	101

3.3.6. Elektrokemijska ispitivanja .....	104
3.3.7. Metalografska ispitivanja .....	108
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	111
4.1. Proračun faznih dijagrama.....	111
4.2. Rezultati jednostavne toplinske analize .....	123
4.3. Rezultati rendgenske fluorescentne analize.....	125
4.4. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	126
4.5. Elektrokemijska ispitivanja .....	130
4.5.1. Određivanje korozijskog potencijala $E_{corr}$ .....	130
4.5.2. Određivanje korozijskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	134
4.5.3. Određivanje korozijskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije .....	142
4.6. Metalografska ispitivanja .....	147
4.6.1. Metalografska ispitivanja nakon nagrizanja u nitalu .....	147
4.6.2. Metalografska ispitivanja nakon elektrokemijskih mjerenja.....	152
5. ZAKLJUČAK .....	168
5.1. Smjernice za daljnja istraživanja .....	171
5.2. Potvrda hipoteze.....	172
5.3. Znanstveni doprinos .....	172
6. LITERATURA.....	174
ŽIVOTOPIS.....	186
BIOGRAPHY .....	187
POPIS PUBLIKACIJA .....	189

## **PREDGOVOR**

Proizvodnja čelika u današnjem svijetu dosegla je veliku važnost u svakoj gospodarskoj grani. Čelik se primjenjuje gotovo u svim granama industrije, jer se kao materijal može legirati i toplinski obraditi čime mu se mogu mijenjati svojstva poput čvrstoće, rastezljivosti, žilavosti, korozijske postojanosti i dr. U specijalnu grupu čelika svrstavaju se alatni čelici. Alatni čelici se primarno upotrebljavaju za izradu alata i stoga moraju zadovoljiti različite kriterije, pogotovo ako su u svakodnevnoj primjeni kao dijelovi nekog postrojenja u industriji. Pripadaju grupi vrlo kvalitetnih naprednih materijala koji u industrijskim postrojenjima postaju sve više zastupljeni.

Poznato je kako se alatni čelici za topli rad primjenjuju na povišenim temperaturama, stoga svojim karakteristikama moraju zadovoljiti postojanost u području gdje se primjenjuju. Težnja svake industrijske grane je zadovoljiti opće uvjete pri primjeni, te na raspolaganju imati materijale koji su izdržljivi i mogu zadovoljiti proizvodne kapacitete. Budući da su alatni čelici najčešće izloženi visokim i povišenim temperaturama te podvrgnuti trošenju i raznim procesima opterećenja, vrlo važno je postići njihovu strukturnu stabilnost te dobra mehanička i korozijska svojstva. Iako se alatni čelici smatraju vrlo otpornim materijalom, ipak nisu u dovoljnoj mjeri otporni na pojavu korozije. Zbog svojih specifičnih svojstava, pokrivaju široko područje primjene i sve češće se upotrebljavaju u područjima koje sadržavaju potencijalno agresivne tvari koje na njih mogu negativno utjecati. Odabirom pravilnih parametara pri samoj proizvodnji alatnih čelika može se postići dovoljna razina kvalitete koja se zahtijeva pri upotrebi. Dodatkom legirajućih elemenata ne postižu se samo poboljšana svojstva alatnih čelika, već se stvara i mogućnost za dobivanje stabilnijih karbida čiji je zadatak spriječiti napredovanje korozijskih procesa. Međutim, korozijski parametri koji mogu utjecati na već gotov proizvod uvijek stvaraju mogućnost umanjenja kvalitete proizvoda te se tako stvaraju i veliki gubitci.

Zbog daljnjeg razvoja industrije i opreme važno je nastaviti istraživanje u pravcu osiguravanja što bolje kvalitete alatnih čelika. Time bi se zadovoljio vijek trajanja materijala te bi se smanjili i troškovi u proizvodnji, ali i u industrijskim postrojenjima kod već gotovih proizvoda koji su u primjeni (razni popravci, zamjena čeličnih komponenata, dodatna korozijska zaštita i sl.).

U ovoj doktorskoj disertaciji povezali su se termodinamički parametri novog legirnog sustava alatnih čelika s dobivenim parametrima nakon korozivskih ispitivanja. Istraživanje je rezultiralo dobivanjem alatnog čelika za topli rad poboljšanih mehaničkih, triboloških i korozivskih svojstava.

## SAŽETAK

U ovom istraživanju proučavana je termodinamika metalurških procesa naprednih metalnih alata, tj. alatnih čelika. Metalurški procesi obuhvaćaju proces dobivanja metala iz sirovina, pri čemu se u metalurškim agregatima odvija niz složenih fizičko-kemijskih procesa. Metalurški procesi se pokoravaju općim zakonima fizike, kemije, termodinamike i fizikalne kemije, a praćeni su kemijskim reakcijama i promjenama u procesu proizvodnje. Te promjene povezane su s određivanjem učinka u proizvodnji, kao što su produktivnost, izvadak, potrošnja energije i dr. Termodinamika procesa obuhvaća uvjete pod kojima je moguće predvidjeti odvijanje procesa u željenom pravcu te identificirati mehanizam i kinetiku procesa, tj. faktora koji određuju brzinu odvijanja promatranog procesa.

Istraživanje u ovoj doktorskoj disertaciji provedeno je eksperimentalnim tehnikama analize materijala kojima je omogućeno dobivanje termodinamičkih parametara. Za dobivanje termodinamičkih parametara odabran je termodinamički program Thermo-Calc kojim je unaprijeđeno određivanje faznih ravnoteža na temelju izabranog uvjeta proračuna i sastava legure. Tom metodom dobivaju se fazni dijagrami legura te se mogu pratiti i izdvojiti stabilnosti pojedinih faza i temperaturna područja u kojem se faze nalaze. Također, moguće je prepoznati i promjenu koncentracija pojedinih faza. Prema navedenim mogućnostima upotrebe Thermo-Calc programa moguće je dobiti određene termodinamičke parametre pogodne za opis sustava i predviđanja faznih dijagrama. Odabir i udio elemenata predstavlja inovativan pristup dizajniranja alatnih čelika s poboljšanim svojstvima, posebno se to odnosi na alatne čelike namijenjene za topli rad. Modeliranjem kemijskog sastava te povezivanjem s termodinamičkim i procesnim parametrima određen je slijed skrućivanja i konačna mikrostruktura, što je rezultiralo dobivanjem alatnog čelika za topli rad poboljšanih mehaničkih, triboloških i korozivnih svojstava. Istraživanje se nastavilo u smjeru ispitivanja mogućnosti pojave korozivnih procesa i otpornosti materijala u korozivnom mediju. Tvrdoća, otpornost na trošenje, toplinska obradljivost i stabilnost pri povišenim temperaturama su traženi zahtjevi pri odabiru alatnih čelika, stoga je važno pronaći optimalan kemijski sastav u cilju postizanja navedenih svojstava, ali istodobno omogućiti i otpornost proizvoda prema korozivnim procesima koji se pojavljuju u uvjetima primjene proizvoda.

Istraživanja su pokazala rezultate modeliranja kemijskog sastava dva tipa alatnih čelika za topli rad oznake Dievar i HTCS-130. Zabilježeno je izdvajanje pojedinih faza, nastanak karbida te su praćene temperaturne promjene i područja u kojima se odvijaju termodinamički procesi. Svi parametri povezani su s parametrima koji su dobiveni nakon elektrokemijskih

ispitivanja, a metalografskom analizom utvrđene su nastale pojave u čelicima. Iz dobivenih rezultata nakon provedenih ispitivanja uslijedilo je uspoređivanje dvaju tipova čelika te je donesen zaključak o njihovim mogućnostima primjene u raznolikim uvjetima u kojima se alatni čelici primjenjuju, ali i uvjetima u kojima bi se mogli upotrijebiti zbog njihovih utvrđenih svojstava. Uz karakterizaciju ispitivanih čelika, dane su i smjernice za pristup budućim istraživanjima kao što je mogućnost promjene kemijskog sastava te odabir drugog radnog medija kod elektrokemijskih ispitivanja.

## SUMMARY

In this research, the thermodynamics of metallurgical processes of advanced metal tools, i.e. tool steels, was studied. Metallurgical processes include the process of obtaining metals from their raw materials, whereby a number of complex physical and chemical processes take place in metallurgical aggregates. Metallurgical processes obey the general laws of physics, chemistry, thermodynamics and physical chemistry, and are followed by chemical reactions from which one tries to interpret the transformation of elements and define any change in the process that is related to the determination of performance in production, such as productivity, extraction, consumption energy, etc. The thermodynamics of the process includes the conditions under which it is possible to predict the development of the process in the desired direction and to identify the mechanism and kinetics of the process, i.e. the factors that determine the speed of the observed process.

The research in this doctoral dissertation was carried out using experimental techniques of material analysis, which enabled obtaining thermodynamic parameters. To obtain thermodynamic parameters, the thermodynamic program Thermo-Calc was selected, which improved the determination of phase equilibria based on the selected calculation conditions and alloy composition. With this method, phase diagrams of alloys are obtained, and the stability of individual phases and the temperature range in which the phases are found can be monitored and separated. It is also possible to recognize the change in the concentrations of individual phases. According to the mentioned possibilities of using the Thermo-Calc program, it is possible to obtain certain thermodynamic parameters suitable for describing the system and predicting phase diagrams. The selection and proportion of elements represents an innovative approach to the design of tool steels with improved properties, especially for tool steels intended for hot work. By modeling the chemical composition and connecting it with thermodynamic and process parameters, the sequence of solidification and the final microstructure were determined, which resulted in obtaining hot work tool steel with improved mechanical, tribological and corrosion properties. The research continued in the direction of examining the possibility of the occurrence of corrosion processes and the resistance of materials in a corrosive medium. Hardness, wear resistance, heat workability and stability at elevated temperatures are requested requirements when choosing tool steels, therefore it is important to find the optimal chemical composition in order to achieve the above properties, but at the same time enable the product's resistance to corrosion processes that occur in the conditions of product application.

Research has shown the results of modeling the chemical composition of two types of hot work tool steels, Dievar and HTCS-130. The separation of individual phases, the formation of

carbides was recorded, and temperature changes and areas where thermodynamic processes take place were monitored. All parameters are related to the parameters obtained after electrochemical tests, and metallographic analysis determined the phenomena in the steels. From the results obtained after the tests, a comparison of the two types of steel followed, and a conclusion was reached about their application possibilities in the various conditions in which tool steels are used, but also the conditions in which they could be used due to their established qualities. In addition to the characterization of the tested steels, guidelines were also given for the approach to future research in the direction of the further possibility of choosing the chemical composition and the conditions in which the steels were tested.



**KLJUČNE RIJEČI**

Metalurški procesi, alatni čelici, termodinamika, korozija, kinetika, mikrostruktura

**KEY WORDS:**

Metallurgical processes, tool steels, thermodynamics, corrosion, kinetics, microstructure

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Sistematska podjela alatnih čelika prema namjeni	6
Slika 2.	Podjela alatnih čelika prema njihovoj primjeni	10
Slika 3.	Primjer izgleda pukotina na alatu za kovanje	13
Slika 4.	Lamelarni perlit (a) i globularni perlit (b)	24
Slika 5.	Shematski prikaz: vrste karbidnih faza	25
Slika 6.	Shematski prikaz transformacije faze plinovito - tekuće faze	27
Slika 7.	Promjena slobodne entalpije metala s padom temperature: 1 - u čvrstom stanju; 2 - u tekućem stanju	28
Slika 8.	Grafički prikaz odnosa temperatura - vrijeme kod toplinske analize čistih metala	29
Slika 9.	Krivulja hlađenja i promjena stanja kod čistog metala	30
Slika 10.	Nastanak kristala iz taline	31
Slika 11.	Nastanak kristala i zrna iz taline	31
Slika 12.	Mikrostruktura 300M čelika s izraženom dendritnom strukturom	32
Slika 13.	Mikrostruktura zavarenog spoja s igličastim oblikom zrna	32
Slika 14.	Alotropna modifikacija željeza	34
Slika 15.	Primjer za supstitucijski kristal mješanac Fe-Cr	36
Slika 16.	Primjer za intersticijski kristal mješanac Fe-C	37
Slika 17.	Primjer konstrukcije faznog dijagrama prema krivulji hlađenja za čelik	38
Slika 18.	Promjene faza: fizikalno-kemijske promjene	40
Slika 19.	Promjena strukture (oblik i veličina zrna)	40
Slika 20.	Shematski prikaz uklanjanja zaostalih naprezanja	41
Slika 21.	Shema postupka toplinske obrade popuštanja čelika	44
Slika 22.	Toplinska obrada niskolegiranih čelika za rad u toplom stanju	46
Slika 23.	Toplinska obrada visokolegiranih alatnih čelika za rad u toplom stanju	46
Slika 24.	Metalografski snimak: primjer feritno-perlitne mikrostrukture (povećanje 200x)	47
Slika 25.	Metalografski snimak: zrna austenita (povećanje 500x)	48
Slika 26.	Metalografski snimak: perlit (povećanje 500x)	49
Slika 27.	Metalografski snimak: ledeburit (povećanje 500x)	49
Slika 28.	SEM mikrografija ledeburita (povećanje 500x)	50

Slika 29.	Metalografski snimak: bainit (povećanje 100x)	50
Slika 30.	Metalografski snimak: bainit (povećanje 500x)	51
Slika 31.	Metalografski snimak: martenzit (povećanje 200x)	51
Slika 32.	SEM mikrografija martenzita	52
Slika 33.	Dijagram stanja željezo-ugljik	52
Slika 34.	Dijagram stanja Fe-Fe <sub>3</sub> C i prikaz nastajanja austenitnih zrna u procesu zagrijavanja	55
Slika 35.	Promjena brzine transformacije u zavisnosti od temperature	56
Slika 36.	Dijagram izotermalnog razlaganja pothlađenog austenita u čelika sa 0,98 % C	58
Slika 37.	Shematski prikaz nastajanja perlita	59
Slika 38.	Austenitno-perlitna transformacija	60
Slika 39.	Shematski prikaz austenitno-bainitne transformacije	61
Slika 40.	Shematski prikaz nastanka: a) gornjeg bainita, b) donjeg bainita	61
Slika 41.	Primjer mikrostrukture bainita: a) gornji bainit, b) donji bainit (povećanje 200x)	62
Slika 42.	Shematski prikaz procesa bainitne transformacije	62
Slika 43.	Rast iglica martenzita	64
Slika 44.	Shematski prikaz faznih transformacija	65
Slika 45.	Čimbenici koji doprinose nastanku korozije	66
Slika 46.	Razvijanje korozije u dubinu materijala	67
Slika 47.	Primjer opće korozije	69
Slika 48.	Rupičasta korozija - formiranje oštećenja: a) formiranje udubine na površini čelika, b) razaranje površine i prodiranje korozije unutar materijala, c) oštećenje čelika nakon kloridnog razaranja površine	70
Slika 49.	Korozija u procjepu	71
Slika 50.	Galvanska korozija	71
Slika 51.	a) Interkristalna napetosna korozija AISI304 čelika, b) Transkristalna napetosna korozija AISI316 čelika	72
Slika 52.	Napetosna korozija	73
Slika 53.	Korozijski zamor na koljenastom vratilu	73
Slika 54.	Erozijska korozija cijevi	74
Slika 55.	Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma	75

	kromovih oksida na površini	
Slika 56.	Primjer nehomogene površine čelika i posljedice korozijskih procesa	76
Slika 57.	Schaefflerov dijagram	77
Slika 58.	Shematski prikaz metoda zaštita od korozije	80
Slika 59.	Primjer djelovanja inhibitora	83
Slika 60.	a) Katodna zaštita vanjskim izvorom struje b) Katodna zaštita protektorom	84
Slika 61.	Prikaz softverskog programa pri izradi faznih dijagrama ispitivanih alatnih čelika za topli rad	95
Slika 62.	Mjerna ćelija za provođenje jednostavne toplinske analize	96
Slika 63.	Taljenje materijala u indukcijskoj peći	97
Slika 64.	Ulijevanje pretaljenog alatnog čelika u mjerne ćelije	97
Slika 65.	Programski sustav LabVIEW 17.0 za praćenje mjernog signala jednostavne toplinske analize	98
Slika 66.	Pretaljeni uzorci alatnih čelika nakon provedene jednostavne toplinske analize	98
Slika 67.	Uređaj XRF-Analyzer NITON XL3t za provođenje rendgenske fluorescentne analize	99
Slika 68.	Primjer izrezanog ispitnog uzorka za potrebe provođenja rendgenske fluorescentne analize	99
Slika 69.	Uređaj Netzsch STA449 C Jupiter za provođenje diferencijalne pretražne kalorimetrije	100
Slika 70.	Izrezani uzorci za ispitivanje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom	101
Slika 71.	Uređaj za rezanje Buehler ABRASIMET 2	102
Slika 72.	Uređaj za vruće ulijevanje uzoraka Buehler SimpliMet® 1000	103
Slika 73.	Uređaj za brušenje i poliranje Buehler PHENIXBETA GRINDING/POLISHER	103
Slika 74.	Pripremljeni uzorci alatnog čelika za metalografska i elektrokemijska ispitivanja	104
Slika 75.	Računalom upravljani potenciostat/galvanostat (Parstat, Ametek 2273)	104
Slika 76.	Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja	106

Slika 77.	Invertni metalografski mikroskop Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70	109
Slika 78.	Pretražni elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136MM opremljen s energetski disperzivnim spektrometrom	109
Slika 79.	Izopletni ravnotežni fazni dijagram stanja alatnog čelika za topli rad oznake Dievar	112
Slika 80.	Fazni ravnotežni dijagram stanja (prikaz temperaturne stabilnosti faza pri ravnotežnim uvjetima) za uzorak Dievar	113
Slika 81.	Izopletni ravnotežni fazni dijagram stanja alatnog čelika za topli rad oznake HTCS-130	116
Slika 82.	Fazni ravnotežni dijagram stanja (prikaz temperaturne stabilnosti faza pri ravnotežnim uvjetima) za uzorak HTCS-130	117
Slika 83.	Scheil projekcija neravnotežnog skrućivanja za ispitivani alatni čelik Dievar	120
Slika 84.	Scheil projekcija neravnotežnog skrućivanja za ispitivani alatni čelik HTCS-130	121
Slika 85.	Krivulje hlađenja za ispitivane alatne čelike nakon provedene jednostavne toplinske analize	125
Slika 86.	Termogram za uzorak alatnog čelika oznake Dievar (zagrijavanje)	127
Slika 87.	Termogram za uzorak alatnog čelika oznake Dievar (hlađenje)	128
Slika 88.	Termogram za uzorak alatnog čelika oznake HTCS-130 (zagrijavanje)	128
Slika 89.	Termogram za uzorak alatnog čelika oznake HTCS-130 (hlađenje)	129
Slika 90.	Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak DS u sva tri medija (emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)	132
Slika 91.	Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak HS u sva tri medija (emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)	132
Slika 92.	Komparativni dijagram određivanja korozijskog potencijala za uzorke DS i HS (mediji: emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)	133
Slika 93.	Grafikon dobivenih vrijednosti korozijskog potencijala $E_{corr}$ za svako provedeno mjerenje uzoraka u odabranim medijima	134

Slika 94.	Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorak DS ispitanog u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl	135
Slika 95.	Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorak HS ispitanog u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl	135
Slika 96.	Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorke DS i HS ispitanog u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl	136
Slika 97.	Model ekvivalentnog kruga (R(Q(R(QR))))	139
Slika 98.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u Lenox Band-Ade emulziji	139
Slika 99.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u vodi	140
Slika 100.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u 3,5 % NaCl	140
Slika 101.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak HS u emulziji	141
Slika 102.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak HS u vodi	141
Slika 103.	Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak HS u 3,5 % NaCl	142
Slika 104.	Polarizacijske krivulje uzorka DS u ispitanim medijima	143
Slika 105.	Polarizacijske krivulje uzorka HS u ispitanim medijima	143
Slika 106.	Komparativni dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka DS i HS u ispitanim medijima	144
Slika 107.	Grafikon brzine korozije ispitanih uzoraka alatnih čelika u Lenox Band-Ade emulziji, vodi i 3,5 % NaCl	146
Slika 108.	Mikrostruktura uzorka DS snimljena na optičkom mikroskopu nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x	147
Slika 109.	Mikrostruktura uzorka HS snimljena na optičkom mikroskopu nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x	147

Slika 110.	SEM snimke uzorka DS nakon nagrizanja u nitalu a) povećanje 1000x i b) povećanje 2000x	148
Slika 111.	SEM snimke uzorka HS nakon nagrizanja u nitalu a) povećanje 1000x i b) povećanje 2000x	148
Slika 112.	SEM snimke površine uzorka oznake DS nakon nagrizanja u nitalu uz povećanje 5000x, a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)	150
Slika 113.	SEM snimke površine uzorka oznake HS nakon nagrizanja u nitalu uz povećanje 3000x, a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)	151
Slika 114.	Metalografske snimke uzorka DS prije elektrokemijskih mjerenja: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x	152
Slika 115.	Metalografske snimke uzorka HS prije elektrokemijskih mjerenja: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x	153
Slika 116.	Metalografske snimke uzorka DS nakon elektrokemijskih ispitivanja u emulziji Lenox Band-Ade, vodi i 3,5 % NaCl	154
Slika 117.	Metalografske snimke uzorka HS nakon elektrokemijskih ispitivanja u emulziji Lenox Band-Ade, vodi i 3,5 % NaCl	156
Slika 118.	Shematski prikaz nastale pitting korozije na čeliku	157
Slika 119.	Metalografske snimke uzorka DS nakon elektrokemijskih ispitivanja	159
Slika 120.	Metalografske snimke uzorka HS nakon elektrokemijskih ispitivanja	161
Slika 121.	SEM snimke površine uzorka HS nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi uz povećanje 1000x a),c),e) i pripadajuće EDS analize b),d),f)	162
Slika 122.	SEM snimke površine uzorka DS nakon elektrokemijskih mjerenja u 3,5 % NaCl uz povećanje 2000x a),c),e) i pripadajuće EDS analize b),d),f)	164
Slika 123.	SEM snimke površine uzorka HS nakon elektrokemijskih mjerenja u 3,5 % NaCl uz povećanje 1000 x a),c),e) i pripadajuće EDS analize b),d),f)	165

## POPIS TABLICA

Tablica 1.	Važnije fizikalno-mehaničke, kemijske i tehnološke osobine materijala	7
Tablica 2.	Najvažniji zahtjevi u proizvodnji alatnih čelika	12
Tablica 3.	Najviši dopušteni postotak legirajućih elemenata u nelegiranim čelicima prema EN 10020	17
Tablica 4.	Alotropske modifikacije željeza	33
Tablica 5.	Pojavni oblici korozije	67
Tablica 6.	Kemijski sastav alatnih čelika za topli rad oznaka Dievar i HTCS-130, mas. %	90
Tablica 7.	Fizička svojstva alatnog čelika Dievar	91
Tablica 8.	Mehanička svojstva alatnog čelika Dievar	91
Tablica 9.	Fizička svojstva alatnog čelika HTCS-130	92
Tablica 10.	Mehanička svojstva alatnog čelika HTCS-130	92
Tablica 11.	Ispis stabilnih faza za ispitivani čelik Dievar iz izračuna faznog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode	114
Tablica 12.	Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak Dievar	115
Tablica 13.	Ispis stabilnih faza za ispitivani čelik HTCS-130 iz izračuna faznog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode	118
Tablica 14.	Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak HTCS-130	119
Tablica 15.	Ispis faza za ispitivani čelik Dievar iz izračuna faznog neravnotežnog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode	121
Tablica 16.	Ispis faza za ispitivani čelik HTCS-130 iz izračuna faznog neravnotežnog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode	122
Tablica 17.	Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak Dievar	122
Tablica 18.	Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak HTCS-130	122
Tablica 19.	Udio elemenata nakon provedene rendgenske fluorescentne analize	126
Tablica 20.	Temperature transformacije alatnih čelika nakon DSC analize	130
Tablica 21.	Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika DS	137
Tablica 22.	Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika HS	137
Tablica 23.	Korozijski parametri ispitanog uzorka oznake DS	144
Tablica 24.	Korozijski parametri ispitanog uzorka oznake HS	144
Tablica 25.	Izmjerene pH vrijednosti otopina korištenih za elektrokemijska	146



	ispitivanja	
Tablica 26.	Kemijski sastav pozicija označenih na slici 112, mas. %	150
Tablica 27.	Kemijski sastav pozicija označenih na slici 113, mas. %	151
Tablica 28.	Kemijski sastav pozicija označenih na slici 121, mas. %	162
Tablica 29.	Kemijski sastav pozicija označenih na slici 122, mas. %	164
Tablica 30.	Kemijski sastav pozicija označenih na slici 123, mas. %	165

## POPIS OZNAKA

$A$	%	Izduženje
$A_1$		Plošno centrirana kubična rešetka
$A_2$		Prostorno centrirana kubična rešetka
$A_3$		Gusto slagana heksagonska rešetka
$A_{c1}$		Temperatura eutektoidne transformacije
$A_{cm}$		Linija iznad kritične temperature
$A_{r1}$		Kritična točka – temperature niže od 727 °C
$\alpha\text{-Fe}$		Alfa-željezo ili ferit
$\alpha$		koeficijent prijenosa u Butler-Volmerovoj jednadžbi
$\alpha_1$	K <sup>-1</sup>	Koeficijent linearnog toplinskog širenja (toplinska rastezljivost)
$\beta$		Beta faza
$b_a$	mVdec <sup>-1</sup>	Anodni nagib
$b_c$	mVdec <sup>-1</sup>	Katodni nagib
$C_{dl}$	μFcm <sup>-2</sup>	Kapacitet dvosloja
$Cr_E$		Cr -ekvivalent
$E$	MPa	Modul elastičnosti
$E$	V	Elektrodni potencijal
$E_{corr}$	V	Korozijski potencijal
$E_{ocp}$	V	Potencijal kod otvorenog strujnog kruga
$\gamma\text{-Fe}$		Gama-željezo ili austenit
$\gamma$		Energija potrebna da nastane 1 cm <sup>2</sup> međuplohe
$\delta$		Delta-željezo
$\sigma$		Standardna devijacija
$F$	96467 Cmol <sup>-1</sup>	Faradayeva konstanta
$\Delta G$	J	Promjena Gibbsove slobodne energije
$\Delta G_v$	Jm <sup>-3</sup>	Slobodna Gibbsova energija taline
$t$	s	Vrijeme
$\Delta H_c$	J	Toplina kristalizacije ili entalpija kristalizacije
$\Delta H_m$	J	Toplina taljenja ili standardna entalpija taljenja
$I$	A	Jakost struje
$I_{corr}$	Acm <sup>-2</sup>	Gustoća struje korozije
$j_0$	Acm <sup>-2</sup>	Gustoća struje izmjene

$n$		Mjera heterogenosti površine radne elektrode
$Ni_E$		Ni-ekvivalent
$\eta$	mV	Prenapon
$r_k$	mm	Kritični radijus klice (nukleusa)
$Q_{dl}$	$\Omega^1 s^n cm^{-2}$	Konstantno fazni element dvosloja površine
$\rho$	$kg m^{-3}$	Gustoća
$R$	$8,314 JK^{-1} mol^{-1}$	Opća plinska konstanta
$R_{ct}$	$\Omega cm^2$	Otpor prijenosa naboja
$R_m$	MPa	Vlačna čvrstoća
$R_{ox}$	$\Omega cm^2$	Otpor nastalog oksidnog sloja
$R_{p0,2}$	MPa	Granica razvlačenja
$R_p$	$\Omega cm^2$	Polarizacijski otpor
$R_{el}$	$\Omega cm^2$	Otpor elektrolita
$T$	K	Termodinamička temperatura
$\Delta T$	K	Razlika temperatura
$\Delta T_s$	$^{\circ}C$	Pothlađenje potrebno za transformaciju
$T_A$	$^{\circ}C$	Temperatura austenitizacije
$T_E$	K	Temperatura eutektika
$T_c$	K	Curiejeva točka
$T_g$	K	Temperatura staklastog prijelaza (područje na DSC krivulji)
$T_t$	K	Temperatura kristalizacije
$T_L$	K	Temperatura likvidusa
$T_m$	K	Temperatura tališta
$T_s$	K	Temperatura solidusa
$T_p$	K	Temperatura popuštanja
$T_0$	K	Početna temperatura sustava
$v_{corr}$	mm god <sup>-1</sup>	Brzina korozije
$z$		broj elektrona
$Z_{imag}(Z'')$		Imaginarna komponenta impedancije
$Z_{real}(Z')$		Realna komponenta impedancije
$Z$		Ukupna impedancija
$Z$	%	Kontrakcija
$\lambda$	$W m^{-1} ^{\circ}C^{-1}$	Toplinska provodljivost

## POPIS KRATICA

BCC	Prostorno centrirana kubična rešetka
C	Kondenzator
CALPHAD	Thermo-Calc metoda
$C_{hsq}$	Odstupanje reda veličine kod modeliranog EIS spektra
CVD	Kemijsko nanošenje karbida, nitrida i oksida iz parne faze (eng. <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
DLC	Oplemenjivanje površine alata - nanošenje dijamantnih slojeva (eng. <i>Diamond Like Carbon</i> )
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija
DS	Dievar alatni čelik - kratica za ispitivani uzorak
EDS	Energetsko disperzijska spektroskopija
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
FCC	Plošno centrirana kubična rešetka
HB	Tvrdoća prema Brinellu
HCP	Heksagonalna gusto-složena rešetka
HRC	Tvrdoća prema Rockvellu
HS	HTCS-130 alatni čelik - kratica za ispitivani uzorak
HV	Tvrdoća prema Vickersu
JTA	Jednostavna toplinska analiza
K	Kruta faza
L	Zavojnica
$M^+$	Metalni kation
MC	Metalna karbidna faza
$M_s$	Temperatura početka stvaranja martenzita
$M_f$	Temperatura završetka stvaranja martenzita
$N^+$	Kation nekog elementa
PVD	Fizikalno nanošenje karbida, nitrida i oksida iz parne faze (eng. <i>Physical Vapour Deposition</i> )
R	Otpornik
SCE	Zasićena kalomel elektroda
SEM	Pretražna elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
STA	Simultana tehnika toplinske analize
T	Talina

TCEF7      Thermo-Calc baza podataka  
XRF        Rendgenska fluorescentna analiza

## 1. UVOD

Pri odabiru čeličnih materijala za bilo kakvu primjenu cilj je odabrati materijal koji će biti jeftiniji, a da pritom zadovolji tražena mehanička svojstva i korozijsku postojanost. Alatni čelici su u današnje vrijeme značajni za proizvodnju konstrukcija ili elemenata strojeva i uređaja koje čovjek koristi u velikim industrijskim postrojenjima ili u svakodnevnoj upotrebi. Najčešće se upotrebljavaju pri izradi alata kojima se oblikuju ili obrađuju metalni/nemetalni proizvodi. Alatni čelici se uglavnom upotrebljavaju kao dijelovi industrijskih postrojenja koji služe za rezanje i izvlačenje, npr. kod oblikovanja karoserije od čeličnog lima. Alatni čelici za topli rad svoju primjenu nalaze kao kalupi za lijevanje. Također, alatni čelici se proizvode za dijelove motora, ležajeve i opruge zbog vrlo dobrih mehaničkih svojstava [1]. Značajni su za moderan razvoj industrije te su prijeko potrebni u proizvodnji. Svrstavaju se u suvremene materijale koji se dobivaju pomoću preciznog odabira optimalnog kemijskog sastava. Ovisno o njihovoj namjeni, cilj je postići što povoljnija svojstva alatnih čelika. Alatni čelici se zbog svojih specifičnih svojstava znatno razlikuju od bilo koje druge grupe čelika. Zbog specifičnih uvjeta njihove upotrebe (visoka temperatura, opterećenja) potrebno je ispuniti određene zahtjeve pri njihovoj proizvodnji. Najtraženiji zahtjevi kod njihove proizvodnje su laka obradljivost, dobro poliranje i postojanost mjera pri toplinskoj obradi, tvrdoća, visoka žilavost, otpornost površine na pritisak i trošenje [2]. Zbog raznovrsne primjene, težnja je ostvariti i dobru korozijsku otpornost alatnih čelika u raznim uvjetima proizvodnje i upotrebe. Odgovarajućom toplinskom obradom mogu se postići željena svojstva alatnih čelika.

Najvažniji korak zaštite od korozijskog razaranja je odgovarajući odabir materijala. Pravilan izbor materijala omogućava izdržljivost, otpornost i sigurnost materijala za predviđene eksplotacijske uvjete. Sklonost na pojavu korozije ovisi o kvaliteti čelika te o unutarnjim ili vanjskim faktorima koji doprinose razvoju korozije. Svaki alatni čelik se ponaša različito u uvjetima u kojima se primjenjuje. Oblikovanje čeličnih konstrukcija, projektna rješenja i tehnologija izrade važan su faktor za sprječavanje nastanka korozije. Vrsta, oblik, intenzitet i tijek korozije ovise i o uvjetima u kojima je materijal izložen. Tehnološkim procesom može se dobiti materijal homogenije strukture i bolje površine. Takav proizvedeni materijal je otporniji prema koroziji. Za izradu preciznih dijelova i opreme te sastavnih dijelova konstrukcija koju je teško zaštititi ili održavati, odabiru se korozijski postojani čelici koji se smatraju najotpornijim materijalima. Određeni korozijski postojani materijali ne upotrebljavaju se u svim slučajevima. Razlog tome su najčešće visoka cijena, ali

i neki drugi faktori. Vrlo je teško postići ravnotežu između proizvodnih zahtjeva u smislu da se proizvede čelik koji zadovoljava najtraženije zahtjeve poput lake obradljivosti, postojanosti mjera pri toplinskoj obradi, otpornosti površine na pritisak i trošenje, otpornosti na koroziju, a da istovremeno njegova proizvodnja bude u skladu s odgovarajućim mogućnostima. Ipak, kako je alatni čelik skupina čelika koja je u današnje vrijeme sve češće izložena agresivnoj okolini i medijima, od velikog su značaja dodatna istraživanja o njihovom korozijskom ponašanju u različitim uvjetima njihove primjene. Zbog svojih dobrih kvaliteta primjena alatnih čelika je raznovrsna te tako često u raznovrsnoj primjeni mogu doći u doticaj s agresivnim sredstvima i rashladnim tekućinama, koje zbog svojih svojstava mogu djelovati agresivno te postupno razarati površinski sloj metala.

U tu svrhu potrebno je pristupiti istraživanju standardnih tipova čelika te na temelju dobivenih rezultata postaviti hipoteze koje bi bile značajne i za daljnju proizvodnju metalnih materijala. Također, istraživanja doprinose i pronalasku odgovarajućih metoda antikorozijske zaštite koje bi se primijenile u svrhu produljenja vijeka trajanja proizvoda. Zajednički rad tehnologa, konstruktora i stručnjaka za koroziju omogućava postizanje bolje korozijske otpornosti materijala.

Za povezivanje svih parametara koji su ključni u proizvodnji alatnih čelika potrebno je poznavati termodinamičke procese, tj. pretvaranje energije iz jednog oblika u drugi te uvjete pod kojima se pretvorbe odvijaju. Kod svakog metalurškog procesa nastoji se predvidjeti odvijanje procesa u željenom pravcu te identificirati prisutne transformacije koje su neophodne za tumačenje korozijskih parametara nakon elektrokemijskih ispitivanja.

### **1.1. Motivacija**

U današnje vrijeme postavljeni su visoki zahtjevi kvalitete pri izradi alatnih čelika. Kod velikoserijske proizvodnje očekuje se velika pouzdanost pri radu strojeva i alata. Osim toga, od alata se očekuje maksimalna izdržljivost i dug vijek trajanja uz minimalne troškove održavanja. Zbog toga je vrlo važno odabrati adekvatan kemijski sastav, jer se uz glavne elemente dodaju i legirajući elementi zbog postizanja traženog svojstva ili kombinacije svojstava poput: visoke tvrdoće, otpornosti na trošenje, korozijske postojanosti, povišene temperature i sl. Pri proizvodnji su uvijek prisutne i prateće primjese koje mogu biti skriveni ili slučajni elementi, a koji mogu u velikom postotku utjecati na kvalitetu čelika. Najpoželjnije je njihove masene udjele svesti na što manji mogući postotak kako bi se dobio

željeni kemijski sastav i u konačnici, kvalitetan proizvod s kojim se garantira kvaliteta i trajnost. Pravilnim odabirom kemijskog sastava i odgovarajućom toplinskom obradom nastoji se postići materijal sa što većom otpornosti i izdržljivosti, ali i koji će imati veliku otpornost prema koroziji pa će i njegov vijek biti duži. Smatram da bi moderan razvoj industrije bez alatnih čelika bio gotovo nezamisliv, stoga su nove potrebe ili poboljšanja već određenih svojstava vrlo važne pri motivaciji za daljnje istraživanje alatnih čelika.

## **1.2. Cilj i hipoteza istraživanja**

Cilj istraživanja je modeliranje metalurških procesa pri proizvodnji alatnih čelika za topli rad uz praćenje utjecaja tehnologije na tijek skrućivanja i dobivanje konačne mikrostrukture.

Dostizanje cilja istraživanja bazira se na sljedećim hipotezama:

1. Povezivanjem termodinamičkih parametara i faznih promjena u ispitivanim alatnim čelicima za topli rad predviđet će se razvoj mikrostrukture s obzirom na relevantne termodinamičke parametre.

2. Primjenom računalnog modeliranja kemijskog sastava razvit će se alatni čelik za topli rad poboljšanih mehaničkih, triboloških i korozijskih svojstava.

## **1.3. Metodologija i plan istraživanja**

Doktorski rad obuhvaća eksperimentalna istraživanja alatnih čelika namijenjenih za rad u toplom stanju, odnosno za rad pri povišenim temperaturama. Karakteristika takvih alatnih čelika je da se primjenjuju pri temperaturama višim od 200° C. Alatni čelici za topli rad primjenjuju se u raznim postrojenjima poput kemijske i procesne industrije, za sastavne dijelove toplinskih strojeva i uređaja, u termo i nuklearnim elektranama, kao alati koji služe za oblikovanje materijala i dr.

Otpornost na popuštanje je najvažnije svojstvo koje se zahtijeva od alatnih čelika za topli rad. Pritom se u obzir obuhvaćaju pojave poput mikrostrukturnih promjena, toplinskog zamora i smanjenje tvrdoće. Dodatni zahtjevi za postizanje bolje kvalitete alatnih čelika su otpornost na trošenje, visokotemperaturnu koroziju i pojavu plastičnih deformacija te poboljšanje udarnog opterećenja, tj. žilavosti. Određivanje svih navedenih svojstava nastoji se postići legiranjem, odnosno dodatkom elemenata koji bi omogućili stvaranje karbida s kojima bi se istovremeno postiglo otpornost na trošenje i popuštanje. Pri tome je vrlo važno u kojem



udjelu se odabiru legirajući elementi i kako se odvija proces proizvodnje. Naime, zbog neodgovarajuće kombinacije elemenata mogu nastati nepoželjni spojevi tijekom proizvodnje. Novonastali spojevi se mogu kombinirati i utjecati na transformacijske procese. Stoga, iako je dodavanje legirajućih elemenata određeno zbog poželjnih svojstava, postoji mogućnost da naprave štete i izluče se u nepoželjnom obliku. Tako legirajući elementi, tzv. karbidotvorci se najčešće u kombinaciji s ugljikom spajaju u karbide  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  i dr., ali mogu i djelomično ulaziti u kristalnu rešetku željeza te stvarati intermetalne spojeve poput  $\text{FeCr}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  i dr. [3].

Osim navedenog, današnje tendencije u razvoju naprednih materijala zahtijevaju poboljšana korozijska svojstva, posebno pri povišenim temperaturama. Korozijske pojave koje mogu nastati na čelicima nisu samo problem narušavanja estetskog izgleda, već znak propadanja materijala. Korozijska postojanost ovisi o strukturi čelika, odnosno o vrsti i količini legirajućih elementa [1]. Legirajućim elementima nastoje se usporiti korozijske reakcije koje se razvijaju na površinskim slojevima materijala, ali pritom treba uzeti u obzir da na korozijske procese mogu djelovati vanjski čimbenici (naprezanje, temperatura, tlak i brzina protoka medija) i unutarnji čimbenici (prisutnost uključaka, neujednačen sastav površine čelika, nejednolikost deformacije i dr.) [4]. Stoga je težnja istraživanja usmjerena prema razvoju alatnih čelika za topli rad kao naprednih materijala, njihovoj strukturalnoj stabilnosti, dobrim mehaničkim i korozijskim svojstvima.

U sklopu suradnje s Naravoslovnotehničkom fakultetom Univerze v Ljubljani, istraživanja u svrhu izrade doktorskog rada bazirana su na povezivanju termodinamičkih parametara i faznih promjena u ispitivanim naprednim materijalima te je potom predviđen razvoj mikrostrukture s obzirom na relevantne termodinamičke parametre. Pomoću eksperimentalnih tehnika analize materijala omogućeno je dobivanje bitnih termodinamičkih parametara koji su neophodni u primjeni materijala.

Istraživanje obuhvaća dizajniranje kemijskog sastava, proračune i termodinamičko modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama uz programsku podršku Thermo-Calc. Nakon taljenja odgovarajućih kemijskih sastava, te lijevanja ispitnih uzoraka pristupilo se metodi jednostavne toplinske analize (JTA). JTA termogram daje prikaz promjene temperature materijala s vremenom hlađenja te njenu derivaciju, odnosno brzinu hlađenja. Rendgenskom fluorescentnom analizom omogućen je uvid u udio prisutnih kemijskih elemenata.

Osim navedenih metoda, korištena je simultana tehnika toplinske analize (STA) s kojom je omogućeno dobivanje informacija o toplinskom ponašanju materijala u kraćem vremenu. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) pratile su se transformacije materijala.

Toplinska analiza pri ispitivanju metalnih materijala omogućuje određivanje temperatura likvidusa i solidusa, entalpije procesa, mehanizam skrućivanja legura, pothlađenje, praćenje brzine i kinetike nukleacije te difuzijskih procesa i određivanje područja temperatura pogodnih za toplinsku obradu materijala.

Istraživanje strukture metala i legura izvedeno je uz pomoć svjetlosnog (metalografskog) i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), a primjenom energetske disperzijske spektroskopije (EDS-a) dobiveni su podaci o kemijskom sastavu uzorka.

Elektrokemijskim ispitivanjima u odabranim medijima dobiveni su korozijski parametri ispitivanih alatnih čelika te je omogućen uvid u korozijsko ponašanje ispitivanih alatnih čelika. Svi dobiveni korozijski parametri povezani su s ostalim provedenim metodama i rezultatima pri čemu je ostvaren zaključak o kvaliteti ispitivanih alatnih čelika, redizajnu kemijskog sastava te njihovoj primjeni u agresivnim sredstvima.

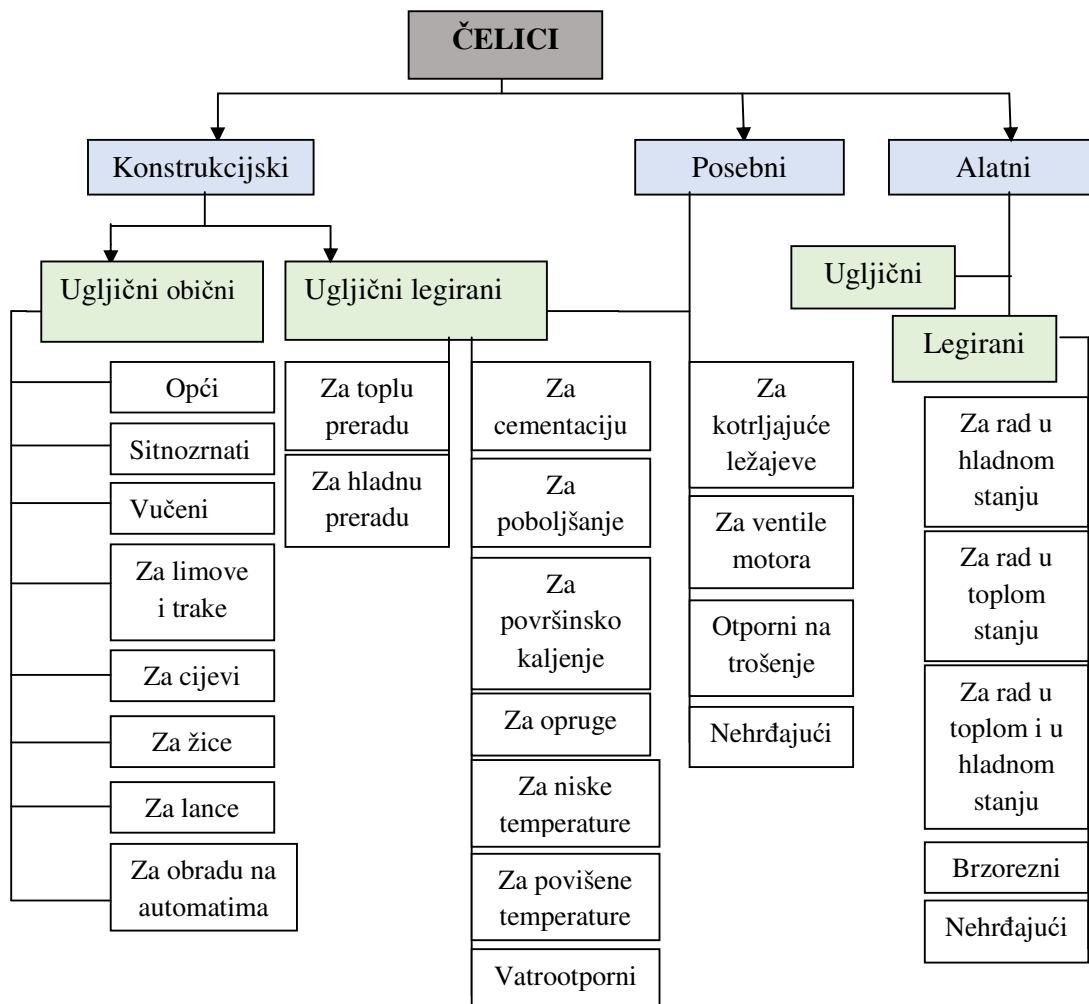
#### **1.4. Znanstveni doprinos**

1. Izrada modela legirnog sustava alatnih čelika za topli rad s poboljšanim mehaničkim, tribološkim i korozijskim svojstvima.
2. Utjecaj kemijskog sastava, termodinamičkih te procesnih parametara na slijed skrućivanja alatnih čelika za topli rad.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Proizvodnja i podjela čelika

Čelik je u današnje vrijeme nezamjenjiv materijal koji omogućava razvoj suvremenog društva. Kroz povijest proizvodnja i potražnja čelika je rasla, jer se reciklira i prerađuje te se zatim može upotrijebiti u nekom drugom obliku. Legiranjem se utječe na svojstva čelika, stoga je čelik kao proizvod pronašao primjenu u različitim industrijskim postrojenjima. Novi i moderni materijali omogućili su razvoj novih konstrukcija te upotrebu čelika u raznim poljima. Najčešća podjela čelika provodi se prema sastavu, mikrostrukтури i postupku dobivanja [2]. Na slici 1 prikazana je sistematizacija podjele čelika prema namjeni, a u tablici 1. dan je prikaz važnijih fizikalno-mehaničkih, kemijskih i tehnoloških svojstava materijala.



Slika 1. Sistematska podjela alatnih čelika prema namjeni [2]

**Tablica 1.** Važnije fizikalno-mehanička, kemijska i tehnološka svojstva materijala [5]:

Fizikalno-mehaničke	Kemijske	Tehnološke
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Fizikalna građa,</li> <li>▶ Gustoća,</li> <li>▶ Termo-fizikalna svojstva,</li> <li>▶ Elektromagnetna svojstva,</li> <li>▶ Tvrdća,</li> <li>▶ Čvrstoća,</li> <li>▶ Elastičnost,</li> <li>▶ Žilavost,</li> <li>▶ Plastičnost.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Atomska težina,</li> <li>▶ Afinitet,</li> <li>▶ Bazični karakter,</li> <li>▶ Kiseli karakter,</li> <li>▶ Otpornost prema koroziji.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Obrada (prešanje, rezanje, itd.),</li> <li>▶ Specifične osobine pogonskih materijala,</li> <li>▶ Trajnost/postojanost.</li> </ul>

### 2.1.2. Dobivanje čelika

Sirovo željezo, tj. u osnovi legura željeza i ugljika sadrži oko 3,5 % C i određenu količinu mangana, silicija, fosfora, sumpora i drugih elemenata koji mogu biti prisutni u tragovima. Sirovo željezo je veoma krhko i nije prikladno za upotrebu, jer se ne može deformirati [6]. Zbog toga se sirovo željezo mora podvrgnuti postupku rafinacije, odnosno mora se pročititi, a to se sve izvodi u raznim metalurškim pećima.

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika ( $\leq 2,03$  % C) koja sadrži određen udio prisutnih pratećih elemenata i nečistoća, te određen udio jednog ili više legirajućih elemenata. Dobiva se od izvorne željezne rude upotrebom raznih kontinuiranih procesa, odnosno od metalnog uložka koji može biti u obliku sirovog željeza, čeličnog otpada ili direktno reduciranog željeza [7]. Završna faza u procesu proizvodnje čelika u čeličanama je lijevanje i pritom se čelik iz tekućeg prevodi u kruto stanje. Kod kontinuiranog lijevanja talina se skrućuje u oblik poluproizvoda. Konačni oblikovani proizvodi iz čelika postižu se dodatnim postupcima za oblikovanje čeličnih poluproizvoda. Čelik posjeduje dobru kombinaciju svojstava kao što su: čvrstoća, žilavost, mogućnost oblikovanja deformiranjem i sl. [8], [9].

Kod proizvodnje čelika poželjno je smanjiti postotak ugljika ispod 2 % te smanjiti sadržaj fosfora i sumpora. Također je potrebno ukloniti kisik tijekom proizvodnje, a to se postiže postupkom dezoksidacije [3], [9]:

Prema načinu pretaljivanja i postotku dezoksidacije razlikuju se [10]:

- a) neumireni čelici,
- b) poluumireni i umireni čelici i
- c) posebno umireni čelici.

Prema kemijskom sastavu dijele se na [10]:

- a) zajamčeni ili nezajamčeni sastav,
- b) ugljični (nelegirani) i legirani,
- c) prema vrsti legirajućih elemenata: Cr, Ni, Mn, W, Si, Mo, V, Cr-Ni čelici,
- d) prema kvaliteti, odnosno čistoći: obični (maksimalan udio P i S do 0,100 %), kvalitetni (maksimalan udio P i S do 0,045 %) i plemeniti (maksimalan udio P i S do 0,030 %).

S obzirom na mikrostrukturu čelici se dijele na: feritne, feritno-perlitne, perlitne, martenzitne i austenitne [3], [11].

## 2.2. Alatni čelici

Alati su u početku bili vrlo jednostavna oruđa koja su se kroz povijest razvijala. Posljednjih 60-70 godina upotreba alata doprinijela je olakšanom i ubrzanom radu, a naročito se upotrebljavaju kao dijelovi različitih uređaja i opreme. Značajan razvoj modernih industrijskih alata krenuo je u drugoj polovici 19. stoljeća, a istaknuti su sljedeći doprinosi pri razvoju alatnih čelika [3], [11]:

- a) 1868. godine Mushet-ov čelik (2 % C, 7 % W, 2,5 % Mo),
- b) 1898. godine Taylor-White-ov brzorezni čelik (1,85 % C, 3,8 % Cr, 8 % W),
- c) 1904. godine J. A. Mathews-ov brzorezni čelik s vanadijem,
- d) 1910. godine razvoj wolframovih čelika za topli rad,
- e) 1912. godine dodatak kobalta u alatne čelike,
- f) 1930. godine započinje razvoj brzoreznih čelika legiranih molibdenom.

Alatni čelici pripadaju skupini vrlo kvalitetnih čelika, a dijele se na alatne čelike za [1], [12]:

- a) hladni rad (< 200 °C),
- b) topli rad (> 200 °C) i
- c) brzorezne čelike.

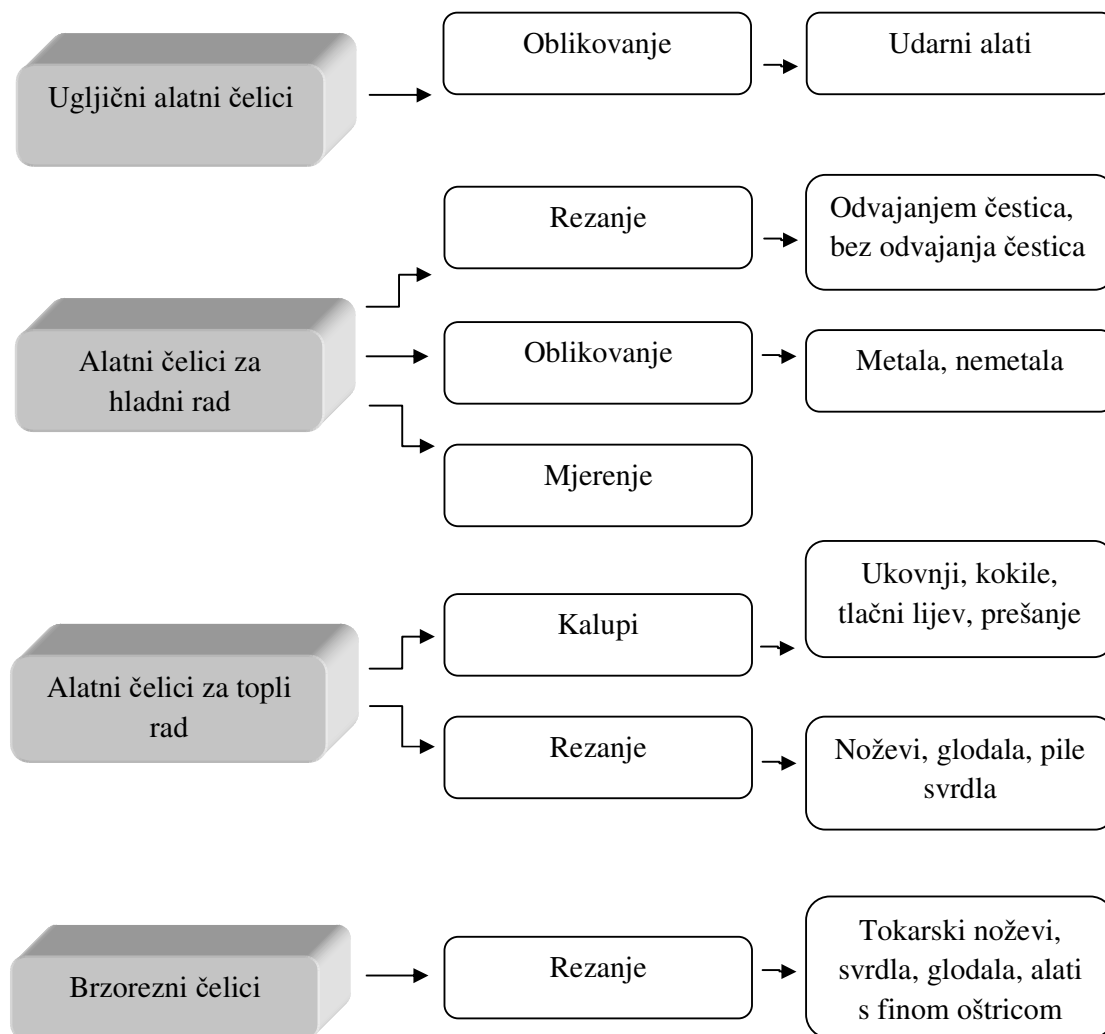
Alatni čelici izloženi su raznim stanjima poput kontaktnih naprezanja, naprezanja savijanjem, naprezanja uvijanjem, udarnim opterećenjima, toplinskim svojstvima kao što je toplinski zamor i sl. [13]. Na slici 2 dan je prikaz alatnih čelika prema njihovoj primjeni u industriji.

Radna temperatura pri kojoj su izloženi kreće se i do 600 °C pa se tako mogu javiti i strukturne promjene materijala. Alatni čelici se uvijek podvrgavaju toplinskoj obradi kao što je kaljenje i popuštanje, ali dodatno se provode i postupci oplemenjivanja površine [14], [15]. Poboljšavanje svojstava alata postupcima oplemenjivanja površine može se podijeliti na [13], [14]:

1. površinsko kaljenje (plameno, lasersko, indukcijsko, impulsno, elektronskim snopom),
2. termokemijski postupci (cementacija, karbonitriranje, nitriranje, boriranje, oksidacija, difuzija metalnih elemenata - V, Cr, Al, Si),
3. tvrdo elektrokemijsko kromiranje,

4. kemijsko nanošenje karbida, nitrida i oksida iz parne faze (CVD postupak) ili fizikalno nanošenje iz parne faze (PVD),
5. nanošenje dijamantnih slojeva (DLC - Diamond Like Carbon).

Slika 2 prikazuje podjelu alatnih čelika prema njihovoj primjeni.



**Slika 2.** Podjela alatnih čelika prema njihovoj primjeni [16], [17]

### 2.2.1. Alatni čelici za topli rad

Alatni čelici za topli rad namijenjeni su za izradu alata koji su za vrijeme primjene izloženi temperaturama višim od 200 °C. Pri takvim uvjetima, ova skupina alatnih čelika izložena je naglim temperaturnim promjenama, visokim mehaničkim i udarnim

opterećenjima, stoga se od ove skupine čelika zahtijevaju izuzetno dobra svojstva. Otpornost na popuštanje se smatra jednim od najvažnijih svojstava alatnih čelika koji se primjenjuju na povišenim temperaturama. Otpornost na popuštanje obuhvaća pojave kao što su smanjenje tvrdoće, mikrostrukturne promjene, toplinski zamor, a koje se uglavnom pojavljuju kod izloženosti na povišenim temperaturama. Također, od alatnih čelika za topli rad zahtijeva se još i visoka udarna žilavost, dobra postojanost oblika (dimenzija), otpornost na trošenje, postojanost prema popuštanju, otpornost prema toplinskom zamoru te otpornost na visokotemperaturnu koroziju [15].

Navedena svojstva postižu se legiranjem alatnih čelika elementima koji stvaraju karbidne faze (karbidotvorci: W, Mo, Cr, V) te niskim udjelom ugljika. Također, dodaju se i legirajući elementi poput nikla koji utječe na povećanje udarne žilavosti i prokaljivosti [16]. Dodatkom silicija postiže se povećana dinamička čvrstoća [17].

Kod ove skupine alatnih čelika karakteristično je da u toku rada moraju biti otporni na povišene temperature. Naime, dijelovi strojeva izloženi su neprestanom zagrijavanju i hlađenju površine koja je u dodiru sa zagrijanim metalima. Zbog toga kod alatnih čelika može doći do pojava poput zatezanja i naprezanja što dovodi do nastanka pukotina.

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

Primjena alatnih čelika za hladni rad odvija se kod radnih temperatura do 200 °C. Ovisno o tome koja se svojstva alatnog čelika žele postići, proizvode se nelegirani ili niskolegirani čelici. Sadržaj ugljika u nelegiranim čelicima za hladni rad kreće se od 0,25 do 1,3 % C [2]. Glavna karakteristika im je niska prokaljivost i bolja žilavost, ako se usporede s ostalim grupama alatnih čelika. Legirajući elementi u niskolegiranim čelicima najčešće su Cr, W, V i Mo [18]. Kod ove vrste alatnih čelika glavne karakteristike su dobra obradljivost, visoka tvrdoća i otpornost na trenje [11]. Najvažniji zahtjevi u proizvodnji kod ovog tipa alatnih čelika su postizanje otpornosti na trošenje i udarce, jer je i njihova glavna primjena za oblikovanje i mehaničku obradu materijala.

Prema traženim zahtjevima alatni čelici moraju zadovoljiti primarne i sekundarne (proizvodne i ekonomske) zahtjeve. U tablici 2 dan je prikaz najvažnijih zahtjeva za alatne čelike [12], [19].



**Tablica 2.** Najvažniji zahtjevi u proizvodnji alatnih čelika [3]

Primarni zahtjevi	Sekundarni zahtjevi
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ otpornost na trošenje,</li> <li>▶ udarna izdržljivost - žilavost,</li> <li>▶ otpornost na popuštanje - specifično za čelike koji su namijenjeni za rad pri povišenim temperaturama.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ obradljivost odvajanjem čestica (reznjivost),</li> <li>▶ što viša zakaljivost,</li> <li>▶ što viša prokaljivost,</li> <li>▶ što manja sklonost pogrubljenju zrna kod austenitiziranja,</li> <li>▶ što manja promjena mjera u radu,</li> <li>▶ što manje deformacije kod kaljenja,</li> <li>▶ sigurnost od pojave pukotina i loma kod provođenja postupaka toplinske obrade i što manja sklonost odugljičenju,</li> <li>▶ otpornost na koroziju,</li> <li>▶ nabavljivost i prihvatljivost cijene.</li> </ul>

Otpornost na trošenje jedan je od važnijih zahtjeva u proizvodnji alatnih čelika [17]. To je zapravo abrazijsko trošenje ili tzv. mikrorezanje kod kojeg tvrde čestice oštećuju površinu alata. Pod tvrdim česticama smatraju se: karbidi i nečistoće u obrađivanom predmetu, tvrdi intermetalni spojevi, tvrdi organski spojevi ili punila u polimerima [1], [11].

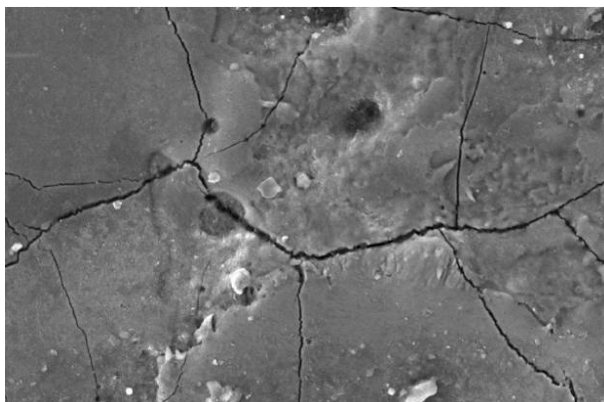
Abrazijsko trošenje nastaje prilikom direktnog fizičkog kontakta između dvije površine, pogotovo ako abrazivno sredstvo dospije između dviju površina koje su u trenju [1]. Po mekšoj površini klize neravni dijelovi tvrde i hrapave površine i dolazi do oštećenja na mekšoj površini. Zbog toga je poželjna martenzitna mikrostruktura sa što boljom tvrdoćom i veća količina kvalitetnijih karbida. Također, može doći i do pojave adhezijskog trošenja, tj. navarivanja čestica obrađivanog metala na oštricu ili na radnu plohu alata [2]. Za sprječavanje ovog oblika trošenja potrebna je dovoljno visoka granica razvlačenja i onemogućavanje čistog metalnog kontakta. To se može postići dobrim podmazivanjem ili putem dodatne termokemijske obrade [20].

Udarna izdržljivost - žilavost alatnih čelika je značajno svojstvo koje pokazuje otpor nastanku pukotina ili loma pod djelovanjem udarnih opterećenja. Kako se od alatnih čelika

očekuje što veće tlačno opterećenje, pozitivnije je da čelik ima visoku granicu razvlačenja, nego visoku duktilnost [12].

Usitnjavanje metalnog zrna dovodi do povećanja udarne žilavosti. Odgovarajućim legiranjem, npr. dodatkom molibdena (Mo), kao i dodatkom mikrolegirajućih elemenata može se i pri visokim vrijednostima tvrdoće postići što bolja udarna žilavost. Općenito, tvrdoća metalne osnove kod svih alatnih čelika jedna je od najznačajnijih karakteristika, ali njenim povećanjem se u pravilu smanjuje vrijednost udarne žilavosti. Ipak, između tvrdoće i udarne žilavosti može se postići stabilnost, npr. zaostali austenit koji se ne transformira na normalnim temperaturama, poboljšava udarnu žilavost, a pritom se čvrstoća ne mijenja i ne raste [11], [16]. Tvrdoća alatnih čelika mora biti postojana i na visokim temperaturama. Kod alata za rezanje ili deformiranje, određene površine alata se zagrijavaju te mogu nastati strukturne promjene i može doći do gubitka određenih svojstava kao što je tvrdoća.

Pri povišenim temperaturama ili naglim temperaturnim promjenama može doći do stvaranja pukotina. Ako su alatni čelici za topli rad dovoljno žilavi, nastale pukotine šire se sporije i ne prodiru u dubinu materijala. U suprotnom, zbog nedovoljne žilavosti, pukotine se šire veoma brzo, ali i njihov broj intenzivno raste pa se na površini alata može uočiti mreža vidljivih pukotina (slika 3). U posebnim slučajevima, dubina nastalih pukotina može prouzročiti i lom materijala. Na pojavu stvaranja pukotina utječe kemijski sastav, mikrostruktura (negativni utjecaj imaju izdvojeni ferit ili karbidne faze većih dimenzija i oštih oblika), niže vrijednosti tvrdoće koje ujedno i doprinose pojavi toplinskog umora, oblik alata i hrapavost površine, postojanje zareza i sl. [1].



**Slika 3.** Primjer izgleda pukotina na alatu za kovanje [21]

Otpornost na popuštanje smatra se važnim zahtjevom kod proizvodnje alata koji se primjenjuje uslijed visokih temperatura, npr. to su kokile, kalupi ili alati koji se u radu zagrijevaju na visoke temperature (reznici alati). Otpornost na popuštanje iskazuje se preko razlike vrijednosti tvrdoće nakon kaljenja i tvrdoće nakon popuštanja kod određene temperature, a to se naziva dekrement tvrdoće [17]. Tvrdoće se očitavaju iz dijagrama popuštanja. Alatni čelici za topli rad i brzorezni čelici pokazuju najveću otpornost na popuštanje [12]. Kod alatnih čelika koji se primjenjuju kao kalupi važna je otpornost na toplinski umor. Naime, zbog cikličkih ugrijavanja i ohlađivanja alata može doći do promjene toplinskih naprezanja [11], [22].

Iako se zahtjevi svojstava alatnih čelika dijele na primarne i sekundarne, ipak i sekundarni zahtjevi doprinose kvaliteti alatnih čelika pa samim time i izdržljivosti alata pri povišenim ili visokim temperaturama i u dužim vremenskim intervalima. Općenito, kaljivost čelika se može opisati kao sposobnost pretvorbe u martenzit, odnosno postizanje mikrostrukture s najvećim mogućim udjelom martenzita. Ako se pojam detaljnije definira, zakaljivost i prokaljivost daju bolju predodžbu o sposobnosti materijala. Zakaljivost čelika je sposobnost dobivanja visoke tvrdoće pri kaljenju koja se može postići na površini čeličnog materijala, dok je prokaljivost sposobnost postizanja jednolične vrijednosti tvrdoće po presjeku predmeta [23]. Prokaljivost ovisi o kemijskom sastavu čelika i veličini austenitnog zrna [3]. Utjecajni faktori na zakaljivost su sadržaj ugljika u austenitu, količina zaostalog austenita i brzina hlađenja presjeka alata [24].

Zagrijavanjem alatnih čelika može doći do gubitka ugljika u površinskom sloju, a taj proces naziva se odugljičenje. Odugljičeni sloj doprinosi stvaranju pukotina. Uobičajeno je da alatni čelici sadrže veći postotak ugljika nego konstrukcijski čelici. Zbog potrebe zakaljivanja i prokaljivanja, udio ugljika može biti viši od 0,6 %. S obzirom na kemijski sastav mogu biti: nelegirani, niskolegirani i visokolegirani alatni čelici [2], [17].

### **2.2.3. Nelegirani alatni čelici**

Nelegirani alatni čelici sadrže 0,5-1,5 % ugljika i manje udjele silicija i mangana, a pripadaju grupi alatnih čelika za hladni rad kod kojih tvrdoća ne opada pri zagrijavanju do 200 °C. Ako je udio ugljika viši, viša je i tvrdoća (tj. viši udio sekundarnog cementita), a niža je žilavost [11]. Optimalan udio ugljika ostvaruje se prema zahtjevima za određeno strukturno stanje i prema uvjetima u kojima se upotrebljava. Nelegirani alatni čelici imaju nisku

prokaljivost i zbog toga imaju bolju žilavost u odnosu na druge alatne čelike. Naime, u rubnom sloju postiže se martenzitna mikrostruktura, a u jezgri ostaje eutektoidna mikrostruktura. Prije kaljenja provodi se sferoidizacijsko, odnosno meko žarenje u svrhu olakšane obrade odvajanjem česticama, a samim time se i priprema za kasniju austenitizaciju [25]. Značajan problem ove vrste alatnih čelika je mogući rast austenitnog zrna. Ova skupina čelika kali se na relativno niskim temperaturama austenitizacije i nisko popušta ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zbog pada tvrdoće [7]. Prema sadržaju ugljika nelegirani alatni čelici mogu biti [2], [3]:

- a) podeutektoidni (do 0,8 % C) s feritno-perlitnom mikrostrukturuom,
- b) eutektoidni (0,8 % C) s perlitnom mikrostrukturuom i
- c) nadeutektoidni ( $>0,8\text{ }%$  C) s perlitno-cementitnom mikrostrukturuom.

Prisutnost sekundarnog cementita može prouzročiti i razne probleme, npr. postepenim hlađenjem nadeutektoidnih čelika iz austenitnog područja nastaje struktura perlita s prisutnim sekundarnim cementitom koji se nakuplja na granicama perlitnog zrna pa tako dolazi do slabljenja veze perlitnih zrna. Posljedica toga je smanjenje udarne žilavosti [13]. Još jedan nedostatak kod ove skupine alatnih čelika je veoma kratko trajanje do pretvorbe pothlađenog austenita u eutektoidne ili bainitne konstituente. Stoga je potrebno čelik intenzivno hladiti u vodi što može uzrokovati pojavu velikih naprezanja, pukotina i lomova [26].

#### **2.2.4. Legirani alatni čelici**

##### **2.2.4.1. Niskolegirani alatni čelici**

Karakteristike niskolegiranih alatnih čelika su niska otpornost na popuštanje, srednja žilavost (u odnosu na ugljične alatne čelike) i visoka otpornost na trošenje. Legiranjem se postiže povišenje prokaljivosti i nastoje se dobiti što kvalitetniji i postojani karbidi u odnosu na karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Niskolegirani alatni čelici dijele se na [7,8]:

- a) visokougljične,
- b) nisko i srednje ugljične,
- c) niskolegirane Cr-čelike i
- d) niskolegirane Mn-Cr-V i Mn-Cr-W čelike.

U praksi primjenjuju se kao razni rezni alati, turpije, valjci za hladno valjanje, šiljci tokarilica, mjerni alati (kalibri), noževi za papir i dr. [3].

#### **2.2.4.2. Visokolegirani alatni čelici**

Kod ove skupine, glavni legirajući element je krom (Cr) s udjelom većim od 5 %, a u svrhu legiranja dodaju se još V, Mo i/ili W. Krom djeluje na stvaranje karbida koji mogu poboljšati otpornost na trošenje, povećati temperaturu austenizacije te doprinijeti većoj otpornosti prema koroziji. Naime, smatra se da smanjenje udjela ugljika u čeliku može omogućiti veći postotak otapanja kroma u austenitu [3]. Ako se povisi stupanj legiranja i temperatura austenitizacije to znači da se povećava udio zaostalog austenita u zakaljenoj mikrostrukturi pri čemu se smanjuje i pojava deformacije nakon kaljenja.

Visokolegirani alatni čelici dijele se na [2], [5]:

- a) čelike s približno 5 % Cr,
- b) visokolegirane ledeburitne čelike s 12 % Cr,
- c) martenzitne nehrđajuće čelike.

U praksi primjenjuju se za izradu mjernih alata, alata za rezanje i oblikovanje lima, alata za preradu polimera i sl.

### **2.3. Utjecaj legirajućih elemenata na svojstva alatnih čelika**

Čelik je legura koja sadrži željezo i ugljik te jedan ili više legirajućih elemenata. Svrha legiranja čelika je postizanje odgovarajućih svojstava prema zahtjevima u industriji. Legiranjem se mogu neka svojstva i pogoršati, zbog toga je potrebno poznavati njihov međusobni odnos i djelovanje. U tablici 3 je dan prikaz najvišeg dopuštenog sadržaja legirajućih elemenata u nelegiranim čelicima.

**Tablica 3.** Najviši dopušteni postotak legirajućih elemenata u nelegiranim čelicima prema EN 10020 [2]

Legirajući element	Granični maseni udio, %	Legirajući element	Granični maseni udio, %
Aluminij (Al)	0,10	Niobij (Nb)	0,05
Bakar (Cu)	0,40	Olovo (Pb)	0,40
Bizmut (Bi)	0,10	Selen (Se)	0,10
Bor (B)	0,0008	Silicij (Si)	0,50
Cirkonij (Zr)	0,05	Telur (Te)	0,10
Kobalt (Co)	0,10	Titan (Ti)	0,05
Krom (Cr)	0,30	Vanadij (V)	0,10
Mangan (Mn)	1,60	Volfram (W)	0,05
Molibden (Mo)	0,08	Rijetke zemlje - lantanidi	0,05
Nikal (Ni)	0,30	Ostali elementi (osim C, P, S, N, O)	oko 0,05

Ako promatramo sklonost elemenata prema ugljiku, legirajući elementi u čeliku mogu biti [2], [3]:

1. karbidotvorci (Cr, Mo, V, W, Ta, Ti) i
2. nekarbidotvorci (Mn, Ni, Co).

Ako se promatra utjecaj legirajućih elemenata na dijagram stanja željezo - ugljik, tada legirajuće elemente dijelimo na [2], [5]:

1. gamagene elemente koji proširuju područje austenita (Mn, Ni, Co) i
2. alfagene elemente koji proširuju područje ferita (Cr, Mo, V, W).

Legirajući elementi u čelicima mogu biti: otopljeni u prostorno centriranoj kubičnoj (BCC) rešetki ( $\alpha$ -Fe) ili u kubično plošno centriranoj (FCC) rešetki ( $\gamma$ -Fe), u kombinaciji sa željezom kao spojevi ili međusobno (karbidi i intermetalni spojevi) te kao nemetalni uključci (oksidi, nitridi, sulfidi i fosfidi). Kod alatnih čelika važni su legirajući elementi koji se otapaju pretežno u austenitu za vrijeme austenitizacije. Također, navedeni legirajući elementi mogu

ostati otopljeni i u martenzitu i tako utjecati na svojstva čelika, prvenstveno na prokaljivost [3].

Ugljik (C) je sastavni dio čelika i uvelike utječe na svojstva čelika. Maseni udio ugljika u čeliku je do 2,03 %. Visok postotak ugljika doprinosi porastu čvrstoće i granice razvlačenja, ali se pritom smanjuje žilavost i duktilnost. U nekaljenim čelicima povisuje čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost. Kod kaljenja, ugljik osigurava zakaljenost čelika. Čelici s martenzitnom strukturom sadrže viši postotak ugljika, jer se tako omogućava toplinska obrada [10].

Krom (Cr) je jak karbidotvorac. U kombinaciji s ugljikom stvara karbide koji povećavaju otpornost na trošenje te se tako produžuje vijek trajanja alata. Krom povisuje prokaljivost čelika, djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti i toplinske rastezljivosti, snižava temperaturu početka stvaranja martenzita te proširuje područje ferita. Također, legiranje kromom omogućava se bolja vatrootpornost čelika te otpornost na djelovanje vodika. Korozijska otpornost se postiže legiranjem s minimalno 12 % Cr [22].

Molibden (Mo) utječe na povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće. Također povećava prokaljivost i čvrstoću čelika, omogućava nastajanje karbida i sprječava trošenje čelika. Uz krom povećava otpornost prema koroziji, posebno na pojavu pitting korozije [27].

Vanadij (V) se smatra jakim karbidotvorcem i omogućava stvaranje VC ili  $V_4C_3$  karbida koji su poželjni kod proizvodnje alatnih čelika za rad pri povišenim temperaturama. Zbog toga utječe na povišenje tvrdoće i otpornosti na trošenje. Također, usitnjava primarno austenitno zrno i karakterističan je legirajući element za čelike koji su izloženi trajnom radu pri povišenim temperaturama [22].

Wolfram (W) se također svrstava u elemente koji su jaki karbidotvorci. Stvara karbide koji su otporni na trošenje (tvrdi i toplinski postojani) te se smatra glavnim legirajućim elementom kod proizvodnje brzoreznih čelika. Omogućava povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće [3].

Mangan (Mn) se koristi kao dezoksidator i desulfurizator kod proizvodnje čelika. U kombinaciji sa sumporom stvara sulfid MnS te pritom omogućava bolju mehaničku obradljivost čelika. Također, može štiti čelik od sumporne kiseline te sumpornih koncentrata [18]. Uglavnom se dodaje zbog lakšeg oblikovanja čelika u toplom stanju. Kod čelika povećava prokaljivost, čvrstoću i žilavost te je gamageni element (proširuje područje

austenita). Čelici s više od 12 % Mn imaju austenitnu strukturu [2].

Nikal (Ni) je gamageni element te se njegovim dodatkom stvara austenitna struktura pri čemu se postiže visoka čvrstoća i duktilnost [1]. Najviše se koristi za nehrđajuće i korozijski postojane čelike te za čelike za rad pri povišenim i niskim temperaturama. Ne stvara karbide, jer se vrlo slabo povezuje s ugljikom. Povećava otpornost prema koroziji, ali zbog ekonomskih razloga (visoka cijena) upotrebljava se u vrlo malom postotku i uz elemente koji posjeduju približno ista svojstva [3].

Kobalt (Co) se dodaje zbog povećanja vlačne čvrstoće i postojanosti na popuštanje kod povišenih temperatura. Kobalt usporava rast zrna pri povišenim temperaturama te omogućava postojanost mikrostrukture. Pri izradi čelika za dijelove nuklearnih energetskih postrojenja nije poželjan zbog stvaranja radioaktivnog izotopa ( $^{60}\text{Co}$ ) [10].

Aluminij (Al) se upotrebljava kao element za dezoksidaciju. Povećava otpornost prema koroziji, posebno pri povišenim i visokim temperaturama [22].

Silicij (Si) djeluje kao dezoksidator, povisuje čvrstoću i otpornost na trošenje te granicu razvlačenja i vatrootpornost. Čelici legirani silicijem pokazuju sklonost odugličanju površine prilikom toplinske obrade. Kod cementiranja silicij otežava difuziju ugljika u čelik.

Titan (Ti) se smatra najjačim karbidotvorcem, a ima jaki afinitet prema ugljiku, kisiku, dušiku i sumporu [2].

Ostali legirajući elementi su: bakar (Cu), bor (B), niobij (Nb), tantal (Ta), olovo (Pb). Važno je naglasiti da na svojstva čelika utječe i maseni udio nečistoća, prateći elementi, mikrostruktura i stanje, ali i oblik i dimenzija proizvoda [28].

#### **2.4. Primjese i nemetalni uključci u čeliku**

Primjese u čeliku mogu biti prateći elementi, skriveni i slučajni elementi. Prateći elementi i nečistoće su: Si, Mn, N, P i S i nemetalni uključci oksidnog, sulfidnog ili silikatnog tipa. Prateće primjese su prisutne uvijek i zbog njihovih mogućih nepovoljnih utjecaja na kvalitetu čelika, potrebno je njihove udjele svesti na minimum. Svojstva prilikom oblikovanja čelika u većini slučajeva određena su prema količini, vrsti i rasporedu nemetalnih uključaka. Uključci mogu biti oksidni, sulfidni ili silikatni. Prema obliku mogu biti okrugli, poligonalni ili izduženi. Uključci mogu prouzročiti smanjenje žilavosti, čvrstoće i duktilnosti čelika [29].



Dušik (N) se uglavnom smatra nepoželjnom primjesom, a njegov maseni udio kreće se oko 0,01 do 0,03 %. Iako u pojedinim slučajevima već 0,01 % dušika povećava granicu razvlačenja i čvrstoću, ipak se pritom smanjuje žilavost i deformabilnost čelika. Prisutnost dušika povezana je s pojavom starenja. Posebno je to karakteristično kod hladno deformiranih čelika, a rezultat je povišena čvrstoća i smanjena žilavost [22]. Dušik pri brzom hlađenju može ostati zarobljen u rešetci željeza. Kod mekih čelika tvrdoća i čvrstoća opadaju kod viših temperatura, ali ponovno rastu između 200 i 300 °C te se pojavljuje plava boja čelika ili tzv. "plavi lom" [2]. Iz tog razloga čelik ne smije biti izložen deformaciji pri navedenim temperaturama (200-300 °C). Pojava starenja sprječava se dodatkom legirajućih elemenata koji imaju veću sklonost prema dušiku od željeza (npr. Al, Ti). U tom slučaju može doći do povlačenja dušika iz čvrste otopine u nitride. Kod austenitnih nehrđajućih čelika dušik se dodaje u količini do  $\approx 0,25$  %, jer kao intersticijski element djeluje na povećanje granice razvlačenja te proširenje austenitnog područja [5], [30].

Fosfor (P) se smatra nepoželjnim elementom, jer sa željezom stvara supstitucijski kristal mješanac. Fosfor je element koji sužava  $\gamma$ -područje željeza [2]. Povišen maseni udio fosfora može biti uzrok pojave krhkosti u hladnom stanju. Maseni udio fosfora trebao bi biti manji od 0,06 %. Povećan udio fosfora daje čeliku veću tvrdoću i čvrstoću, ali s druge strane djeluje vrlo negativno, jer povećava krhkost i zareznu udarnu žilavost. Krhkost čelika je prisutnija ako se uz fosfor nalazi i veća količina ugljika. Fosfor stvara segregacije u čeliku zbog vrlo male brzine difuzije, odnosno kristali austenita koji sadrže fosfor pokazuju jaku sklonost prema pojavi segregacije u kristal [10]. Zbog vrlo spore difuzije u željezu, fosfor se ne može jednoliko raspodijeliti, što je i uzrok nastajanja primarnih segregacija tijekom skrućivanja fosfora u čeliku. Takve segregacije su nepoželjne, jer predstavljaju nehomogenu strukturu. Uz to, zone s različitim udjelom fosfora imaju različitu čvrstoću, žilavost i tvrdoću. Nakon skrućivanja primarni dendritni kristali su osiromašeni fosforom, ali ostatak taline uz fosfor sadrži nemetalne uključke. Postupkom oblikovanja dendritna lijevana mikrostruktura se trakasto izdužuje [3].

Kisik (O) se smatra veoma štetnim pratećim elementom u čeliku. Kisik pri normalnoj temperaturi nije topljiv u željezu. Kao djelovanje dušika i vodika i prisutnost kisika povećava krhkost čelika. Uz nastajanje sulfida FeS, prisutnost oksida FeO također dovodi do pojave "crvenog loma" [10]. FeO nastaje pri povišenom masenom udjelu kisika kod niskougljičnih čelika. Sadržaj kisika se u čeliku obično nalazi u obliku oksida Fe, Mn, Si i Al. Oksidi navedenih elemenata su nemetalni uključci koji djeluju u čeliku na način da smanjuju

karakteristike poput žilavosti i deformabilnosti, naročito u poprečnom smjeru. Dezoksidacijom čelika može se ukloniti kisik, a ovisno o korištenim sredstvima za dezoksidaciju čelika, nastaje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  [1].

Sumpor (S) je nepoželjna primjesa u čeliku. Potječe uglavnom iz rude ili iz produkata izgaranja ( $\text{SO}_2$ ). Dopušteni maseni udio sumpora je maksimalno 0,05 %. Sumpor pri minimalnim koncentracijama stvara karakterističnu fazu u mikrostrukturi željeza - sulfid željezo FeS koji se pritom formira po granicama zrna. Sulfid FeS uzrokuje pojavu „crvenog“ i „bijelog“ loma. [1]. Pojava „crvenog“ pojavljuje se na temperaturama iznad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  te dovodi do smanjenja žilavosti čelika, a pojava „bijelog loma“ nastaje kod valjanja ili kovanja čelika. Sulfid FeS se kao nemetalni uključak može uočiti na već poliranom uzorku koji nije nagrizan, a ističe se žućkastom nijansom. Kako bi se spriječila štetnost sumpora, u legurama čelika se povećava sadržaj mangana. Izuzetak su pojedini slučajevi u kojima je dopušten veći maseni udio sumpora, a odnose se na čelike za koje se zahtijeva bolja rezljivost. Sumpor je površinski aktivan element i uzrokuje stvaranje pukotina te je njegova koncentracija na granicama faza uvijek veća nego u unutrašnjosti [2], [29].

Vodik (H) je nepoželjan element, jer sa željezom stvara intersticijske mješance. Uglavnom uzrokuje pad žilavosti. Iz atomarnog stanja prelazi u molekularni te se pojavljuje u obliku sitnih mjehurića, a ta pojava se naziva „vodikova krhkost“. Pripada skupini elemenata s najmanjim promjerom atoma stoga može lako difundirati i transportirati se putem dislokacija, granica zrna i s pomoću ostalih nepravilnosti u metalnoj rešetki. Vodik je nepoželjan element, jer snižava žilavost čelika, a da pri tome ne raste čvrstoća i granica razvlačenja. Uglavnom se vodik nalazi u željezu u atomarnom obliku i stvara sa željezom intersticijski čvrsti spoj, slično ugljiku i dušiku. Molekule vodika ne mogu prodrijeti u čelik bez prethodne disocijacije. Ako vodik uspije doći u čelik, dolazi do odugljičenja površine čeličnog proizvoda i pritom razara stabilne karbide (npr.  $\text{Fe}_3\text{C}$  stvarajući metan  $\text{CH}_4$ ) i slabi metalnu vezu između kristalnih zrna [30]. Najčešće dospijeva u čelik iz dodataka primjesa pri proizvodnji ili ako je zid peći ili lonca nedovoljno osušen. Željezo i čelik u čvrstom stanju oslobađaju vodik iz pećnih plinova pri žarenju. Ako vodik dospije u čelik iz dodanih primjesa, odnosno iz apsorbirane vlage u sirovinama koje se koriste pri proizvodnji čelika, stvaraju se spojevi plinova pod čijim se pritiskom odvajaju kristali metala jedan od drugoga i dolazi do slabljenja mehaničkih svojstava. Glavni uvjet za adsorpciju molekule plina na površinu je sudar molekule s površinom. Ako je površina heterogena, veća je mogućnost za skupljanje vodika na samoj površini, jer su prisutne razne nečistoće (oksidi, sulfidi). Heterogenost

površine također nastaje ovisno o sastavu površine legure ili načinu provedbe metalografske obrade (brušenje i poliranje). Nakon što je vodikov atom adsorbiran na površini metala, sljedeća reakcija je apsorpcija (desorpcija) vodika, odnosno vodik prolazi kroz površinu [30]. Adsorbirani vodik počinje difundirati dublje u metal i skupljati se ne samo intersticijski, već i u prazninama, uključcima i dislokacijama. Drugim riječima, atomarni vodik nastao na metalnoj površini ulazi u čelik, skuplja se na bilo kojem unutrašnjem defektu, gdje se spaja u molekularni vodik. Posljedica toga je krhkost materijala. Krhkost metala zavisi o samoj poroznosti metala koja je određena sadržajem vodika u metalu, brzini i kristalizaciji legure te veličinom ravnotežnog parcijalnog tlaka vodika. Kretanje vodika u čeliku odvija se migriranjem atoma kroz rešetku ili pomicanjem dislokacija. Uslijed plastične deformacije broj dislokacija se povećava i time oslobađa više mjesta za nagomilavanje vodika. Kod proizvodnje čelika, vodik se najčešće pojavljuje u mikrošupljinama uslijed skupljanja ili u plinskim rupama tijekom hlađenja skrutnutog čelika. Takve greške koje su nastale zbog prikupljanja vodika na navedenim mjestima su defekti poput tzv. ribljih očiju, blistera, pahuljica, mikroperforacija i vodikovog napada. Prisutnost vodika može se pojaviti i pri reakciji vodene pare s rastaljenim čelikom. Tijekom skrućivanja može doći do nastajanja vodikom induciranih pukotina, jer se oslobađa plinoviti vodik. Takvi problemi se mogu uspješno izbjeći ako se odliveni proizvodi sporo hlade i ako se u čeliku smanji udio vodika te ako se regulira brzina hlađenja taline, unutrašnji tlak i ravnotežni parcijalni tlak vodika [31], [32].

## 2.5. Strukturna svojstva alatnih čelika

Odabir legirajućih elemenata i način toplinske obrade određuje strukturu alatnih čelika. Metalna osnova pri visokom sadržaju ugljika je perlitna, ali može biti prisutan i udio ferita. Također prisutne su i izolirane karbidne faze (primarne, sekundarne ili tercijarne) te eutektički spojevi.

Prema sadržaju ugljika i odabranih legirajućih elemenata razlikuju se sljedeće vrste alatnih čelika [2], [26]:

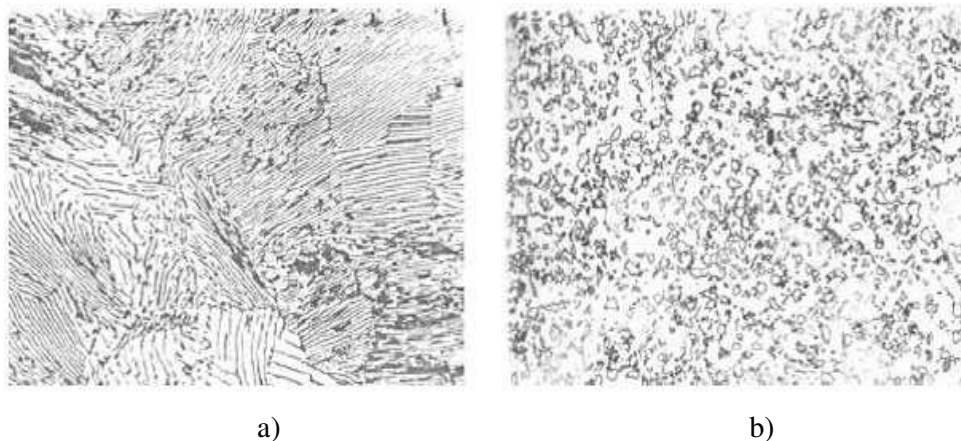
- a) nadeutektoidni čelici,
- b) eutektoidni čelici,
- c) ledeburitni čelici i
- d) čelici s intermetalnim ojačanjem.

Nadeutektoidni čelici su ugljični alatni čelici koji imaju umjerenu otpornost prema trošenju i malu toplinsku postojanost. Kod ove skupine čelika karbidne faze nastaju izlučivanjem iz austenita (sekundarni cementit) i prisutne su u perlitu. Dimenzije karbidnih faza su male, ravnomjernog rasporeda, a udio im iznosi oko 12 %. Karakteristika ove skupine alatnih čelika je da pri zagrijavanju (zbog kaljenja) zadržavaju sitno zrno čime se zadržava utjecaj karbida, a ostvaruje visoka tvrdoća [1], [13].

Eutektoidni čelici imaju ravnomjernu strukturu poslije žarenja (perlit) ili poslije kaljenja (martenzit). S time je osigurana visoka udarna žilavost i čvrstoća te bolja otpornost prema trošenju. Karakteristično za ovu podvrstu čelika je da se povećanjem legirajućih elemenata snižava sadržaj ugljika u perlitu [28].

Ledeburitni čelici su visokolegirani alatni čelici, a legirajući elementi poput kroma, volframa i vanadija stvaraju karbidne faze. Pod utjecajem tople plastične deformacije dolazi do kidanja karbidnih faza čime se usitnjavaju karbidna zrna i postižu se bolja svojstva čelika. Čelici s intermetalnim ojačanjem su visokolegirani postojani čelici s karbidnim fazama. U kaljenom i popuštenom stanju, struktura ovih čelika je martenzitna, ali su prisutni i intermetalni spojevi poput  $(Co, Fe)_7$ ,  $(W, Mo)_8$  i dr. [18], [20].

U stanju isporuke, struktura alatnih čelika je perlit čija tvrdoća nije tako visoka pa postoji mogućnost obrade rezanjem i obrada deformacijom u hladnom stanju. Ugljik najviše utječe na svojstva perlita, ali dodatkom legirajućih elemenata, smanjuje se sadržaj ugljika. Stoga se ipak, pri transformaciji perlita u austenit dostiže visoka tvrdoća, prokaljivost i zakaljivost čelika. Perlit kao struktura u alatnim čelicima može biti u obliku lamelnog i zrnastog, globularnog perlita (slika 4) [33]. Transformacija perlita ovisi i o obliku i rasporedu karbidne faze cementita. Kod ugljičnih alatnih čelika se uočava veća razlika u rasporedu karbidnih faza nego kod legiranih alatnih čelika. Raspored karbidnih faza utječe na ponašanje alatnih čelika pri kaljenju. Globularni perlit sprječava rast austenitnog zrna, stoga se ovaj tip strukture preporučuje za nadeutektoidne čelike [34], [35].



**Slika 4.** Lamelarni perlit (a) i globularni perlit (b) [36]

Za toplinsku obradu alatnih čelika važno je nastajanje austenitne strukture, jer ta struktura utječe na čvrstoću i udarnu žilavost. Kod perlitno-austenitne transformacije mogu se uočiti tri procesa: stvaranje austenitnih zrna po čitavom volumenu predmeta, otapanje čestica karbida u austenitnoj strukturi te homogenizacija austenitne strukture [35].

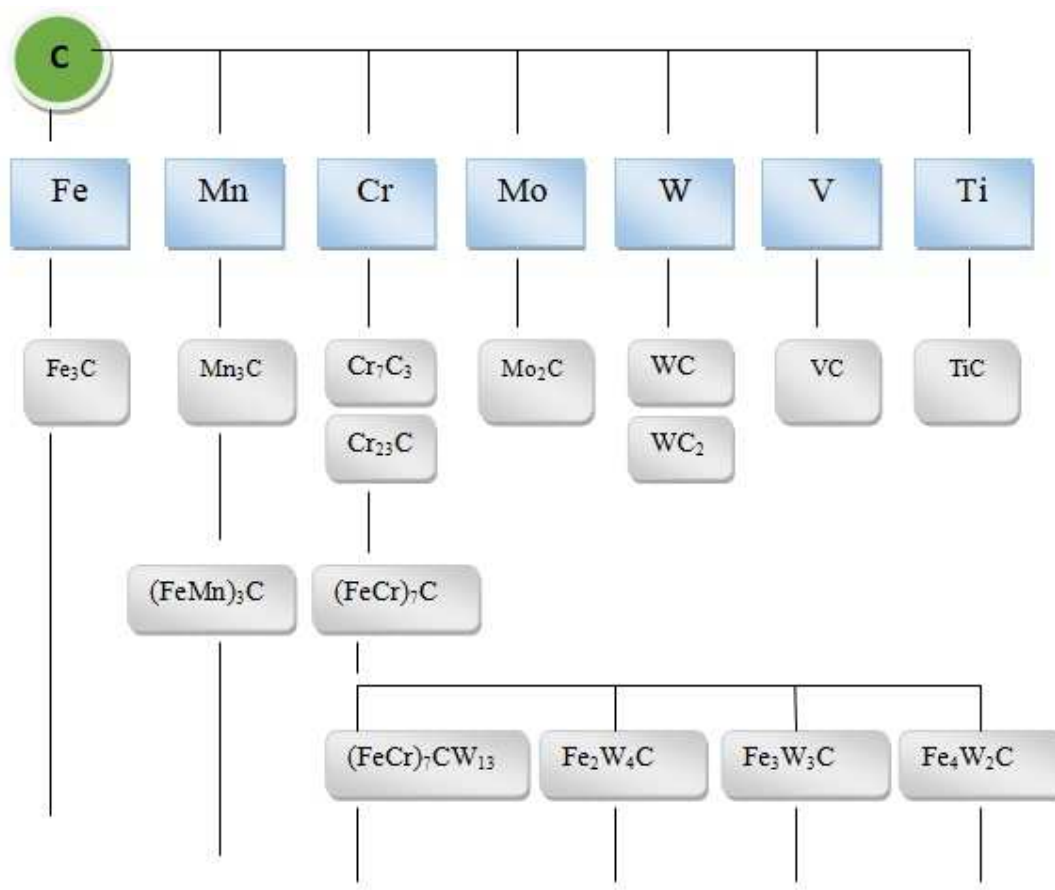
Glavni faktori koji utječu na proces stvaranja austenita su: početna struktura čelika, sadržaj ugljika u čeliku i koncentracija legirajućih elemenata. Kod početne strukture čelika uz raspored lamela cementita u feritnoj fazi i uz povećan sadržaj ugljika, nastaje sve veći broj lamela cementita pa se ostvaruje mogućnost većeg broja centara za kristalizaciju [37].

### 2.5.1. Karbidne faze

Karbidne faze prisutne u alatnim čelicima smještene su uglavnom na granicama zrna, a ponekad i u obliku mreže oko metalnih zrna zbog čega slabi granica zrna. Slabljenje granice zrna nastaje uslijed krupnozrnate strukture (zbog visokih temperatura u svrhu kaljenja ili sekundarnog otvrdnjavanja pri otpuštanju) [38]. Iako rast zrna povoljno utječe na prokaljivost i obradu rezanjem, smatra se nepovoljnim zbog mogućeg porasta ugljika u martenzitu što dovodi do pada zatezne čvrstoće i udarne žilavosti. Stoga se teži prema ostvarivanju sitnozrnate strukture prisutnih karbida na granicama zrna, kako bi se postigla bolja prevencija prema stvaranju pukotina [26], [39].

Karbidne faze (slika 5) predstavljaju kemijske spojeve čija tvrdoća prelazi tvrdoću martenzitne strukture pa su zbog toga sastavne komponente strukture alatnih čelika. Količina novonastalih karbidnih faza ovisi o sadržaju ugljika i legirajućih elemenata. Uloga karbidnih

faza je da u čeliku stvore potrebnu koncentraciju ugljika i legirajućih elemenata u austenitu pri čemu se postiže visoka tvrdoća, prokaljivost i otpornost prema trošenju. Karbidne faze koje stvara ugljik sa željezom mogu biti obične, specijalne ili mješovite [40]. Osnovna karbidna faza u čeliku je cementit  $\text{Fe}_3\text{C}$  koji se pojavljuje u lemelnom i globularnom obliku. Cementit je na sobnoj temperaturi magnetičan, a u legurama željeza se javlja u obliku primarnog, sekundarnog i tercijarnog cementita [41].



**Slika 5.** Shematski prikaz: vrste karbidnih faza [15]

Karbidne faze se mogu podijeliti na tri grupe [11]:

1. karbidi tipa  $\text{MC}$  ( $\text{TiC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{WC}$ ),
2. karbidi tipa  $\text{M}_2\text{C}$  ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ) i
3. složeni karbidi tipa  $\text{M}_3\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ),  $\text{M}_6\text{C}$  i  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .

Za metalne karbidne faze upotrebljava se oznaka  $\text{MC}$ . Broj u indeksu označava broj atoma koji pripadaju jednoj atomskoj rešetci, npr. složeni karbid  $\text{Fe}_2\text{W}_4\text{C}$  skraćeno se

označava sa  $M_6C$ . Neravnomjerno izlučene karbidne faze imaju velik utjecaj na svojstva alatnih čelika. Takva neravnomjerna izraženost karbidnih faza kod odljevaka alatnih čelika može se u određenoj mjeri umanjiti plastičnom deformacijom. Ipak, postoji mogućnost da se u procesu plastične deformacije usitnjavanjem i razbijanjem mreže karbida može dovesti do nastajanja slojeva karbidnih faza. Karbidna neujednačenost utječe na svojstva poput čvrstoće, udarne žilavosti, pojave zamora i obrade (npr. poliranje). Homogenost karbidnih faza može se postići i homogenizacijskim žarenjem na temperaturi 1150-1250 °C. Pri takvom postupku, sekundarne karbidne faze se otapaju u austenitu pa se naknadnim hlađenjem ponovno izlučuju, ali po cijeloj površini zrna. Oblik karbidnih faza najčešće je poput ovalnih zrna, iako se u strukturi alatnih čelika mogu uočiti i uglasti karbidi koji se smatraju nepoželjnima, jer narušavaju svojstva alatnih čelika [42], [43].

Legirajući elementi tzv. karbidotvorci se najčešće spajaju s ugljikom u karbide. Međutim, uobičajena je njihova supstitucija u kristalnu rešetku željeza pri čemu stvaraju intermetalne spojeve, tj. faze koje su svojom strukturom različite od strukture polaznih metala. Najizraženije intermetalne faze koje mogu nastati u alatnim čelicima su [1], [22]:

- a)  $(Fe, Co)_7(W, Mo)_6$  - kod alatnih čelika koji sadrže legirajuće elemente poput volframa i molibdena,
- b)  $Fe_3W(Fe_3Mo_2)$  - kod alatnih čelika koji sadrže uglavnom volfram i molibden,
- c)  $(NiFe)_3Ti$  - u alatnim čelicima koji sadrže nikal i titan,
- d)  $(Ni, Fe, Cr)_3(Ti, Al)$  - u čelicima legiranim niklom, kromom, titanom i aluminijem,
- e)  $(Fe, Ni, Co)_7(Mo, W)_6$  - u čelicima sistema Fe-Co-Mo koji su legirani niklom i volframom,
- f)  $(Fe, Ni, Co)_2Mo$  - prisutan uglavnom kod martenzitnih čelika.

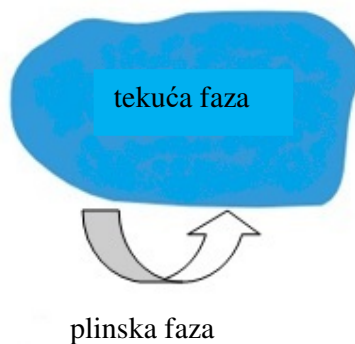
Intermetalne faze nastaju pri niskom sadržaju ugljika (ispod 0,3%), a najčešće su prisutne kod brzoreznih čelika te kod alatnih čelika namijenjenih za topli rad. Kao i karbidne faze, intermetalne faze se mogu pojaviti izlučene u austenitu ili kao pojedinačno izlučena zrna. Nastanak intermetalnih faza odvija se u početnoj fazi kristalizacije, njihov raspored formiran je pri lijevanju te se takav zadržava i nakon deformacije. Intermetalne faze su malih dimenzija. Iako im je raspored pretežito ravnomjeran, kao i kod karbidnih faza, intermetalne faze također zadržavaju sposobnost rasta zrna. Od značajnih elemenata koji su skloni formiranju intermetalnih faza su krom i nikal. Krom u kombinaciji s ugljikom i dušikom

povećava čvrstoću, a smanjuje žilavost i korozivsku postojanost. Nikal samo doprinosi stvaranju intermetalne faze, ali ne utječe na njihovo formiranje [44], [45].

## 2.6. Fazne transformacije čelika

### 2.6.1. Transformacije plinovito – tekuće

Kod prijelaza iz plinske faze u tekuću oslobađa se tzv. latentna toplina kondenzacije (slika 6). Latentna toplina kondenzacije mora biti dovoljno velika kako bi se uspjele formirati nove kapljice i kako bi im se mogla održati površina. Klica nove faze treba biti i dovoljno velika kako bi zadržala svoju stabilnost, tj. kako ne bi ponovno prešla u plinovitu fazu.



**Slika 6.** Shematski prikaz transformacije faze plinovito - tekuće faze

Čestice kod kojih je radijus veći od  $r_k$  rastu bez dovođenja energije (spontano, autokatalitički) su klice, a čestice koje imaju radijus manji od  $r_k$  su termodinamički nestabilne predstavljaju embrije.

Kritični radijus klice (nukleusa)  $r_k$  računa se prema jednadžbi:

$$r_k = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_v} \quad (4.1)$$

gdje je  $\Delta G_v$  opća promjena slobodne Gibbsove energije, a  $\gamma$  energija potrebna da nastane 1 cm<sup>2</sup> međuplohe [37].

### 2.6.2. Transformacije tekuće – čvrsto

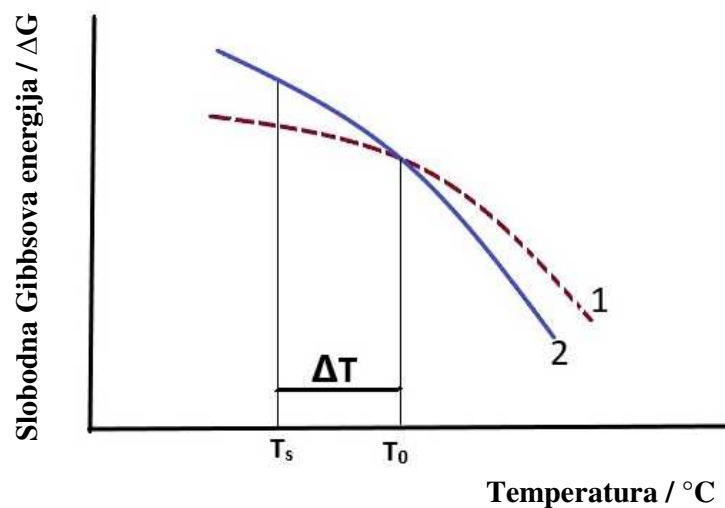
Metali i legure u čvrstom stanju dobivaju se procesom skrućivanja iz taline. U tekućoj fazi pri proizvodnji metala provodi se legiranje i rafinacija metala, dok se u završnoj fazi, tj.



pri postupku lijevanja formira željeni oblik metala. Daljnja željena svojstva metala dobivaju se naknadnom obradom. Kod zagrijavanja metala raste temperatura te se povećava volumen. Ioni više nisu u stanju mirovanja, već osciliraju. Kako temperatura raste tako se i povećava energija titranja iona i dolazi do taljenja. Kod taline postoji veći razmak između atoma, nego što je u krutini, a i volumen taline je nešto veći od krutine iste temperature. Ako dođe do znatnog porasta temperature, talina će biti izložena većoj toplini i u jednom trenutku će se početi pregrijavati. Posljedica toga je izdvajanje atoma iz taline i formiranje metalnih para. Suprotno tome, ako se talina hladi konstantnim oduzimanjem topline, metalne pare kondenziraju i temperatura taline pada što dovodi do skrućivanja. Primjer u praksi je hlađenje lonca na zraku pri čemu će se skrućivanje prvo odvijati pri rubu lonca, a zatim u sredini [5], [43].

Fazna transformacija tekuće - čvrsto odvija se tako da kristalizacijom započinje stvaranje klica (nukleusa) čvrste faze koje postepeno rastu i tako se smanjuje udio taline do potpune transformacije. To znači da zapravo nukleacija i rast klica određuju nastanak nove faze. Kod skrućivanja homogene taline dolazi do nehomogene mješavine više faza u čvrstom stanju, a detaljniji podaci o tome mogu se dobiti uz pomoć ravnotežnog faznog dijagrama. Procesi prijelaza iz tekućeg u čvrsto stanje karakterizirani su primarnom kristalizacijom, a promjene kristalne građe u čvrstom stanju sekundarnom kristalizacijom [37].

Na slici 7 prikazana je promjena slobodne Gibbsove energije metala s padom temperature  $\Delta T$ , prema razlici temperature sustava  $T_s$  i početne temperature sustava ( $T_0$ ).



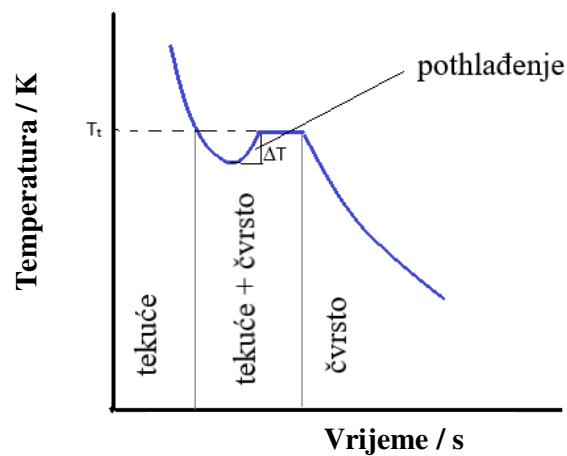
**Slika 7.** Promjena slobodne Gibbsove energije metala s padom temperature:

1 - u čvrstom stanju; 2 - u tekućem stanju [46]

Kod skrućivanja taline dolazi do slaganja atoma (ili molekula) u pravilan periodički trodimenzionalan raspored u prostoru. Općenito, kristalizacija započinje u uvjetima kada tekuća faza s povišenom slobodnom energijom prelazi u čvrsto stanje s manjom slobodnom energijom na određenoj temperaturi. Drugim riječima, oslobađa se energija tijekom procesa kristalizacije, jer se atomi u kristalu nalaze vrlo blizu jedan drugome za razliku od rasporeda atoma koji su se nalazili u talini [19], [44].

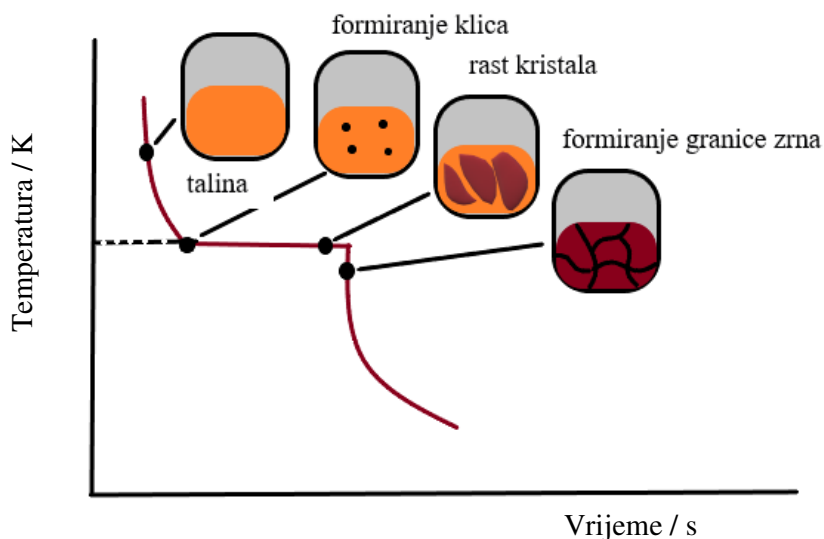
Glavni uvjet za početak procesa skrućivanja je formiranje klica (nukleusa) čvrste faze koje rastu kako se talina hladi. Kristalna čvrsta faza kod konstantnog i određenog tlaka ima ravnotežnu temperaturu prijelaza čvrsto - tekuće stanje. Obje faze nalaze se u ravnoteži samo kod točno određene temperature ili tlaka, tj. kod ravnotežne temperature kristalizacije  $T_f$ . Kod temperatura iznad  $T_f$  talina ima manju slobodnu Gibbsovu energiju  $\Delta G_v$ , nego čvrsta faza pa se talina u tom području može smatrati stabilnom fazom. U drugom slučaju, ako bi kod temperatura ispod  $T_f$  čvrsta faza imala manju slobodnu Gibbsovu energiju vrijedilo bi da je čvrsta faza stabilna faza.

Tijekom odvijanja procesa hlađenja, kristalizacija se ne odvija odmah, već je potrebno određeno pothlađenje  $\Delta T$  prije početka procesa kristalizacije. Pothlađenje se može prikazati pomoću grafičkog prikaza krivulje hlađenja. Kod praćenja pojava u talini i promjena temperature može se uočiti kako se talina jednoliko hladi do početka skrućivanja, a potom nastaje zastoj u padu temperature sve dok se talina potpuno ne skrutne. Primjer za karakteristično pothlađenje dan je na slici 8, gdje se vidi pothlađenje  $\Delta T$  prije početka procesa nukleacije čvrste faze [42], [45].



**Slika 8.** Grafički prikaz krivulje hlađenja kod toplinske analize čistih metala [47]

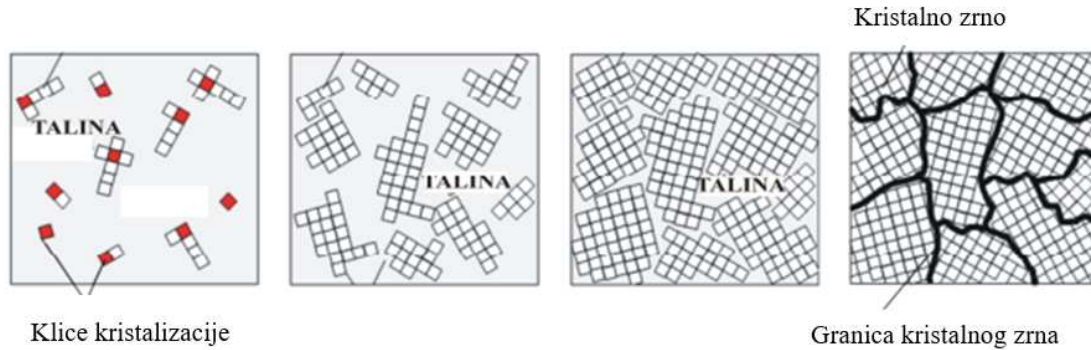
Na slici 9 određeno pothlađenje  $\Delta T$  označava iznos temperature kod koje se talina pothladila i kod koje je započelo stvaranje klica, tj. nukleusa čvrste faze. Proces se dalje odvija tako što se rastom kristala oslobađa latentna toplina kristalizacije, jer je velika razlika u sadržaju slobodnih entalpija čvrste i tekuće faze. Posljedica toga je rast temperature sve do temperature kristalizacije  $T_c$  ili približno do iznosa temperature kristalizacije. Nakon što je proces završen, tj. formirana je čvrsta faza, temperatura se hlađenjem smanjuje i više se ne oslobađa latentna toplina kristalizacije. Zastoj na krivulji uobičajan je uslijed oslobađanja latentne topline skrućivanja. Brzina hlađenja ima velik utjecaj na formiranje strukture, a predstavlja omjer pada temperature i danog vremenskog intervala [37]. Slika 9 prikazuje redosljed krivulje hlađenja, odnosno, promjenu stanja čistog metala tijekom hlađenja; od tekućeg stanja do sobne temperature.



**Slika 9.** Krivulja hlađenja i promjena stanja kod čistog metala [48]

Na slici 10 dan je shematski prikaz nastanka kristala iz taline. Skrućivanje je proces nastanka kristalne strukture, tj. proces pri kojem se odvija kristalizacija. Kao prema prethodnom primjeru (slika 9) kod kristalizacije se oslobađa tzv. latentna toplina. Prije početka skrućivanja, odnosno kristalizacije prisutna je samo jedna faza (talina - T), a za vrijeme trajanja skrućivanja prisutne su dvije faze: talina (T) i kruta faza (K). Nakon završetka kristalizacije prisutna je samo jedna - kruta faza (K) [5]. Kod čistih metala događa se zastoj temperature kod procesa skrućivanja, dok kod legura nema specifičnog zastoja, već se pad temperature samo uspori za vrijeme intervala skrućivanja. Razlog tome je što su kod legura prisutne druge komponente koje ometaju proces kristalizacije prve komponente ili obrnuto. Također, kod legura kruta faza ne mora biti jedina faza, već se može sastojati od dvije ili više

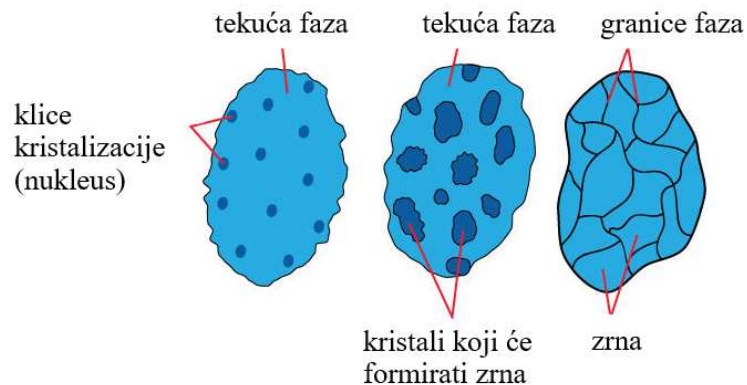
faza. Naime, u pojedinim slučajevima kada se skrućivanje legura odvija na stalnoj temperaturi može nastati smjesa sitnih različitih kristala. Takvi kristali smatraju se jednom fazom, jer imaju homogena svojstva zbog sitnoće zrna [5], [49].



**Slika 10.** Nastanak kristala iz taline [5]

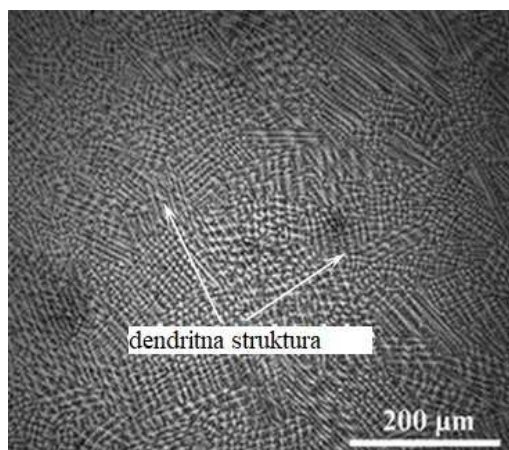
Kod skrućivanja formiraju se kristali koji rastu u različitim smjerovima, ali se najčešće njihov rast odvija suprotno od smjera odvođenja topline. Također, kristali se mogu lomiti i na više dijelova oko kojih se i dalje odvija kristalizacija. U međuprostorima između kristala prisutno je još taline koja postepeno skrućuje. Nakon kristalizacije formirana je krutina koja sadrži velik broj različito orijentiranih kristalnih zrna. Brzina skrućivanja i broj mjesta na kojima je započelo skrućivanje utječu na oblik i veličinu kristalnih zrna.

Trajanje skrućivanja ovisi o količini materijala koji sudjeluje u procesu i o intenzitetu odvođenja topline. Veća zrna nastaju ako se hlađenje odvija sporije, a ako je hlađenje i skrućivanje brže, nastaju manja zrna. Na slici 11 dan je shematski prikaz formiranja kristala i zrna [44], [49].

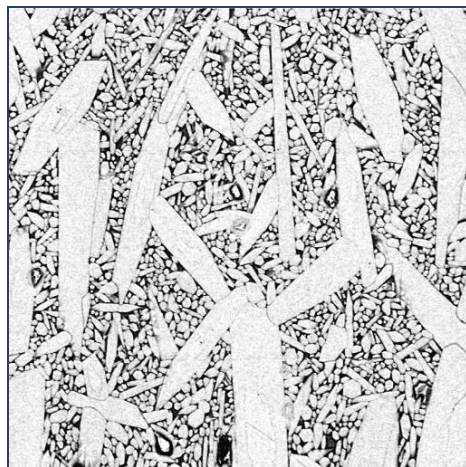


**Slika 11.** Nastanak kristala i zrna iz taline [50]

Kod kristalizacije rijetko se odvija pravilan rast kristala. Najčešći oblik kod kristalizacije metala su tzv. dendriti koji nastaju u slučaju kada kristalna klica raste različitim brzinama u različitim pravcima. Njihova veličina kreće se od mikroskopske veličine do nekoliko centimetara duljine. Kod zavarivanja najčešće se pojavljuju izdužene strukture, a zrna su poliedarskog, pločastog i igličastog oblika [51]. Primjeri za navedene slučajeve prikazani su na slikama 12 i 13.



**Slika 12.** Mikrostruktura 300M čelika s izraženom dendritnom strukturom [52]



**Slika 13.** Mikrostruktura zavarenog spoja s igličastim oblikom zrna [53]

### 2.6.3. Transformacije u čvrstom stanju

Promatrano s geometrijskog aspekta, atomi metala mogu stvarati bilo koju kristalnu rešetku. Stabilnom rešetkom se smatra samo ona rešetka koja u danim uvjetima kao što su temperatura i tlak ima najmanju slobodnu energiju. Neki metali kristaliziraju u više oblika,

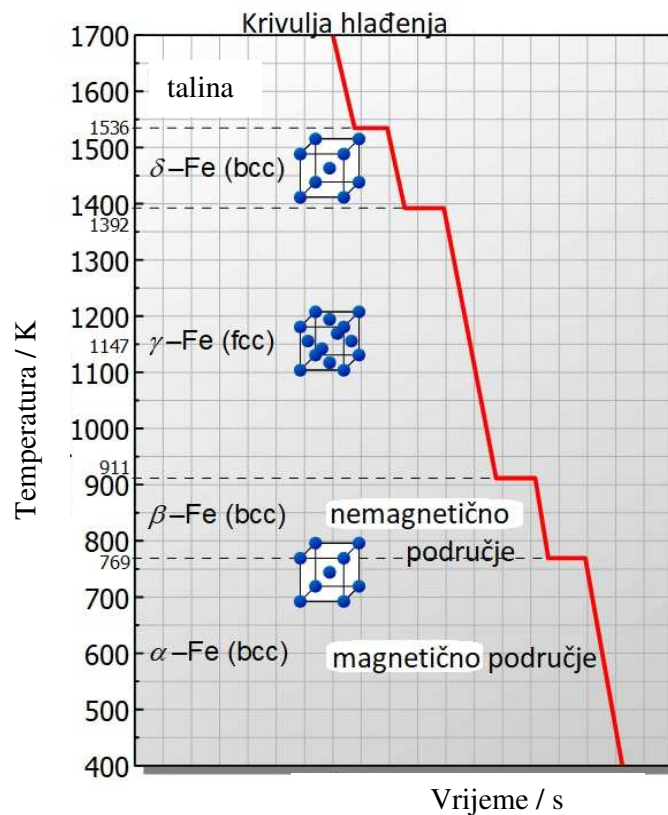
ovisno o temperaturi. Takva pojava naziva se polimorfija ili alotropija. Iz toga proizlazi da se različiti kristalni oblici istog metala nazivaju polimorfne ili alotropske modifikacije koje se označavaju grčkim slovima  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , itd. i pišu se u indeksu kemijske oznake elementa. Najčešće se pojavljuju polimorfne modifikacije  $\text{Fe}_\alpha$ ,  $\text{Fe}_\gamma$ ,  $\text{Fe}_\delta$ ,  $\text{Co}_\beta$ ,  $\text{Co}_\gamma$ ,  $\text{Ti}_\alpha$ ,  $\text{Ti}_\beta$ ,  $\text{Mn}_\alpha$ ,  $\text{Mn}_\beta$ ,  $\text{Mn}_\delta$  i dr., tj. metali koji su skloni ovakvim promjenama su željezo, kositar, kobalt, nikal, mangan i titan. Polimorfne modifikacije nastaju tako da se modifikacija određene kristalne rešetke, na određenoj temperaturi transformira u novu kristalnu rešetku koja je stabilna i ima manju slobodnu energiju. Poznato je da se kod hlađenja već skrutnutog materijala pri određenoj temperaturi pojavljuju nagle promjene svojstava materijala kao što su volumen, električni otpor i čvrstoća. Mehanička svojstva metala koji su skloni ovakvim promjenama mogu se uvelike mijenjati zahvaljujući promjenama kristalne rešetke [37], [45].

Za primjer polimorfnog metala koji kristalizira u nekoliko struktura (pri čemu je svaka stabilna u različitom temperaturnom rasponu) može se navesti alotropska modifikacija željeza. U tablici 4 su navedene tri čvrste faze za željezo: delta-željezo ( $\delta$ -Fe), gama-željezo ili austenit ( $\gamma$ -Fe) i alfa-željezo ili ferit ( $\alpha$ -Fe).

**Tablica 4.** Alotropske modifikacije željeza [54]

Stabilni temperaturni raspon / K	Stanje	Faza	Identifikacijski simbol za fazu
iznad 3012	plinovito	plin	plin
1812-3013	tekuće	tekućina	tekuće
1673-1812	čvrsto	volumno centrirana kubična kristalna rešetka	delta ( $\delta$ )
1183-1673	čvrsto	plošno centrirana kubična kristalna rešetka	gama ( $\gamma$ )
ispod 1183	čvrsto	volumno centrirana kubična kristalna rešetka	alfa ( $\alpha$ )

Primjer alotropske modifikacije za željezo prikazan je na slici 14. Pojava alotropske modifikacije može se pratiti s pomoć krivulje hlađenja ili dilatometrijske krivulje koja pokazuje ovisnost produljenja o temperaturi. Kod različitih primjera iznosi pojedinih temperatura mogu odstupati. Razlog tome je prisutnost primjesa koje su karakteristične pri dobivanju željeza.



**Slika 14.** Alotropska modifikacija željeza [55]

Prema krivulji hlađenja (slika 4-9) može se uočiti kako pri temperaturi od 1536 °C nastaje prvo zastoje na krivulji koji predstavlja skrućivanje. Željezo kristalizira u prostorno centriranu kubičnu rešetku (delta rešetka,  $\delta$ -Fe). Pri temperaturi od 1392 °C dolazi do drugog zastoja pri čemu se rešetka modificira u površinski centriranu kubičnu rešetku (gama rešetka,  $\gamma$ -Fe). Kod temperature 911 °C,  $\gamma$ -Fe ponovno se modificira u prostorno centriranu rešetku (alfa rešetka,  $\alpha$ -Fe). U pojedinim literaturama navodi se da je prostorno centrirana kubična rešetka ( $\beta$ -Fe) nemagnetična, dok je prostorno centrirana kubična rešetka ( $\alpha$ -Fe) magnetska. Tako pri temperaturi od 768-769 °C nemagnetično područje postaje magnetsko. Točka pri navedenoj temperaturi naziva se Curieva točka [56].

Iako je ovdje naveden primjer za čisti metal, kod temperatura pri kojima dolazi do alotropskih modifikacija moguće su i nagle promjene topljivosti primjesa u metalu. Npr.  $\gamma$ -Fe može primiti velike količine uključaka poput plinova kao što su vodik, ugljik i dušik, dok ih  $\alpha$ -Fe ne prima. Prilikom svake modifikacije oslobađa se određena količina topline, ali je ipak taj iznos manji nego kod skrućivanja.

## 2.7. Kristalne strukture legura

Legure nastaju kada se različite vrste atoma miješaju u čvrstom i tekućem stanju. Legure se mogu opisati kao homogene tvari koje se sastoje od dva ili više elemenata (jedan od tih elemenata obavezno mora biti metal) te posjeduju svojstva metala. Zbog dobivanja boljih svojstava, elementi se miješaju ili legiraju s drugim elementima. Kod takvih slučajeva moguće su sljedeće opcije [37]:

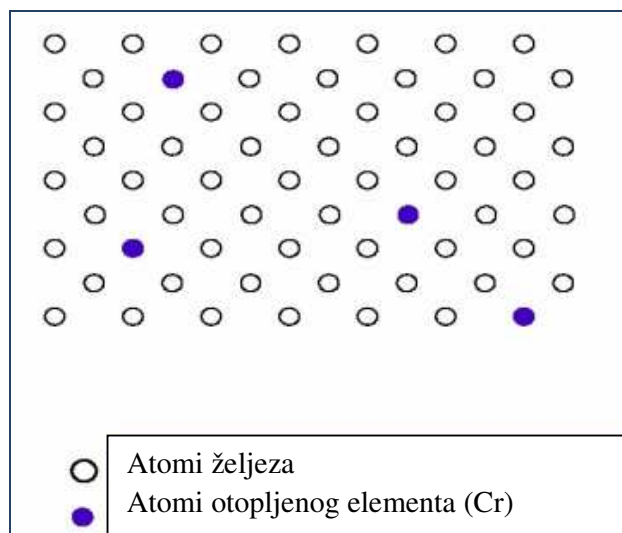
1. Metali se miješaju te se formiraju kristali mješanci ili čvrste otopine. Kristali mješanci ili čvrste otopine nastaju kada jedna komponenta zadržava svoju rešetku, ali pojedina mjesta u toj rešetci zauzimaju atomi drugih komponenata. Razlikuju se supstitucijski ili intersticijski kristali mješanci.
2. Nastanak intermedijarne faze ili intermetalnog spoja. U ovom slučaju, metali stvaraju navedene spojeve koji se strukturom razlikuju od strukture polaznih metala.

## 2.8. Čvrste otopine ili kristali mješanci

### 2.8.1. Supstitucijske čvrste otopine

Supstitucijske čvrste otopine nastaju tako da se atomi osnovne rešetke zamjenjuju s atomima legirajućeg elementa. Na slici 5-1 dan je primjer za supstitucijski kristal mješanac željezo-krom. Općenito, za nastajanje supstitucijskih čvrstih otopina potrebno je nekoliko uvjeta koji predstavljaju male razlike u kristalnoj strukturi metala, tj. komponenata. Naime, oba metala bi trebala imati istu vrstu kristalne rešetke, a razlika u veličini atoma mora biti minimalna. Nadalje, potrebna je i mala razlika u elektronegativnosti atoma. Navedeni uvjeti u literaturi su poznatiji kao Hume-Rothery-eva pravila [37], [54]. Prema slici 15, ostvareni su uvjeti za nastanak supstitucijske čvrste otopine, jer su radijusi elemenata skoro identični i kemijski slični.

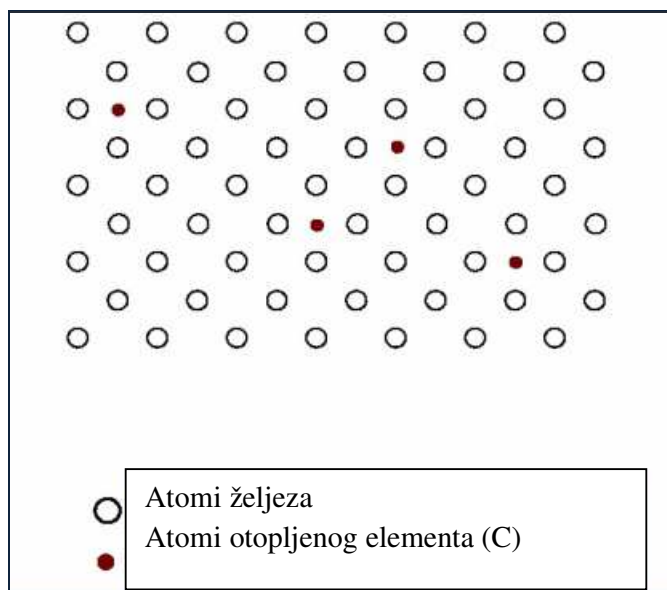




**Slika 15.** Primjer za supstitucijski kristal mješanac Fe-Cr [14]

### 2.8.2. Intersticijske čvrste otopine

Intersticijske čvrste otopine nastaju kada atomi legirajućeg elementa ulaze u međuprostore ili intersticije osnovne kristalne rešetke, zahvaljujući dovoljno malom radijusu zbog čega im je omogućen lakši ulazak u međuprostore ili intersticije osnovne kristalne rešetke. Primjer je prikazan na slici 16, atomi ugljika ulaze u međuprostore, tj. šupljine osnovnog metala (željeza). Također, i u ovom slučaju postoje osnovni uvjeti koji moraju biti ispunjeni prilikom stvaranja intersticijske čvrste otopine. Svi metali ne otapaju intersticijske atome, a jedan od takvih je ugljik, stoga se grafitni lonci upotrebljavaju za taljenje takvih metala. Isto tako, velik utjecaj ima i elektronegativnost, npr. fluor ne tvori s metalima intersticijsku čvrstu otopinu, unatoč tome što ima mali atom, stoga s metalima stvara samo fluorida. Pojava elektronegativnosti znatno utječe na svojstva tvari. Atomi elementa koji imaju veliku energiju ionizacije i afinitet prema elektronu imaju i veliku elektronegativnost. Iako se navodi da je za stvaranje intersticijske čvrste otopine potreban element s malim radijusom, ipak, intersticijski atom ne smije biti premalih dimenzija u odnosu na atom osnovne rešetke, jer tada neće nastati intersticijska čvrsta otopina [14], [19].



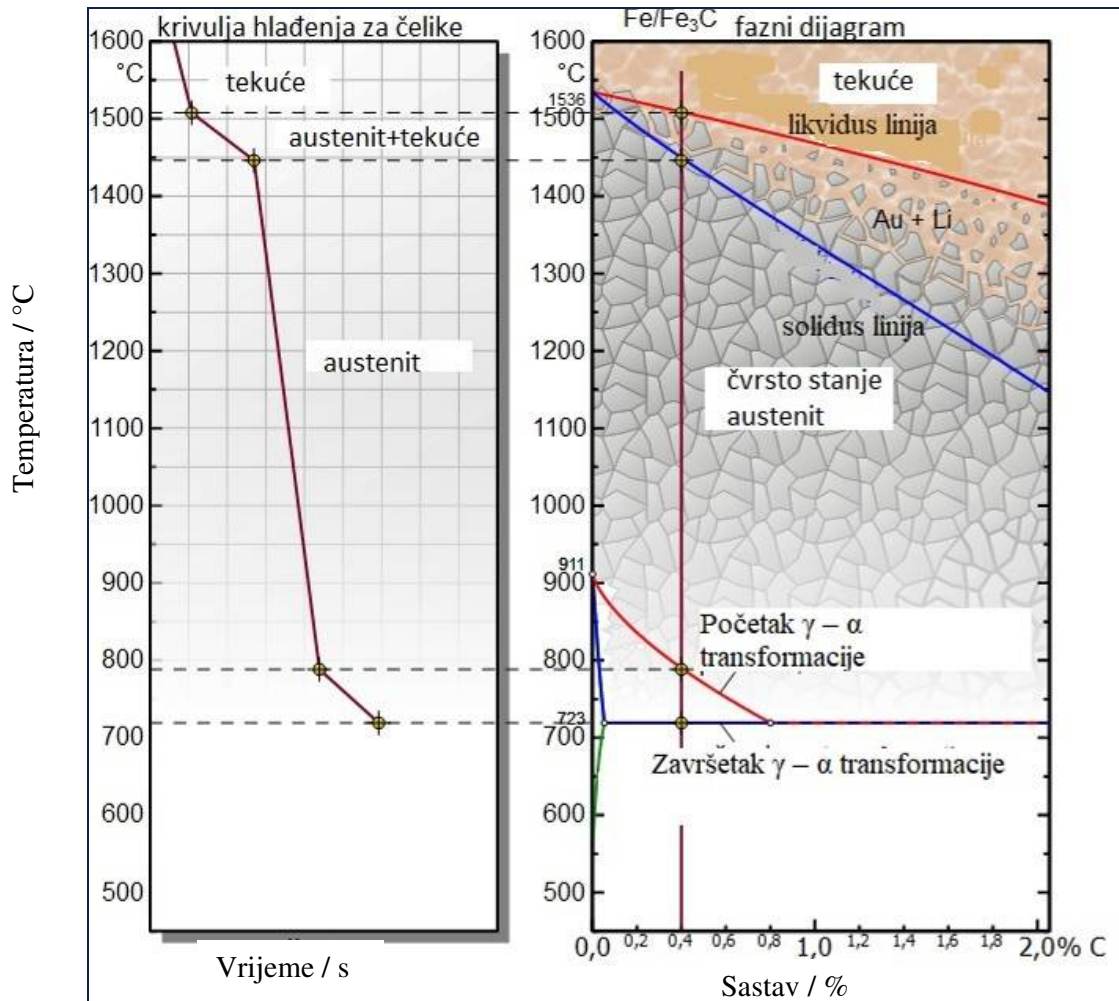
**Slika 16.** Primjer za intersticijski kristal mješanac Fe-C [14]

## 2.9. Fazni dijagrami

Pomoću ravnotežnog faznog dijagrama dobiva se uvid u vrstu faza. Dijagrami stanja ili fazni dijagrami služe za proučavanje ravnotežnih faza, odnosno na koji način te faze mogu promijeniti sastav i strukturu ovisno o tlaku i temperaturi. Npr. kod promjene temperature prelazi se iz područja ravnotežnog stanja jedne faze u područje ravnotežnog stanja druge faze, a pritom se odvija preraspodjela atoma, tzv. fazna pretvorba [19]. Uz svaku faznu pretvorbu ne mora se vezati pojam pomicanja atoma. Naime, pretvorbe se mogu odvijati tijekom polimorfnih promjena, tj. iako ne dolazi do promjene koncentracije ipak se mijenja kristalna struktura. Također, pretvorba se može odvijati kroz proces precipitacije, tj. na višoj temperaturi otopljeni atomi nekog elementa nalaze se u jednofaznoj čvrstoj otopini, a na nižim temperaturama postaju prezasićeni i izlučuju se u obliku precipitata u dvofazni sustav, dok se u osnovi metala mijenja koncentracija otopljenih atoma. Nukleacija i rast su procesi preko kojeg se odvija pojava nove faze [44].

Većina dijagrama konstruirana je za približno ravnotežne uvjete. Najčešće se upotrebljavaju dijagrami kod kojih se na ordinatu nanosi temperatura, a na apscisu sastav (slika 17). Također, maseni udio upisuje se s gornje strane grafa, a atomski s donje strane grafa. Iako dijagrami stanja postoje za čiste tvari, najzastupljeniji su pri proučavanju legura. Svaka legura ima odgovarajuću krivulju hlađenja prema kojoj se može izraditi dijagram

skrućivanja koji bi obuhvatio sve moguće koncentracije komponenata od 0 do 100 %. Ako se uzme u obzir da je neka legura sastavljena od dvije komponente (A i B), njihov međusobni omjer je moguće mijenjati po volji, a udio svake komponente u leguri naziva se koncentracija komponente [43].



**Slika 17.** Primjer konstrukcije faznog dijagrama prema krivulji hlađenja za čelik [57]

Prema faznom dijagramu može se uočiti [57]:

- prisutnost, tj. pojavljivanje faze pri određenoj koncentraciji i za određene temperature,
- iznos ravnotežne topljivosti jednog elementa u drugome,
- iznos temperature na kojoj se u ravnotežnim uvjetima talina počinje skrućivati,
- temperaturni interval postojanja krutine i taline,
- iznos temperature na kojoj se sistem treba grijati u svrhu postizanja određene strukture.

Spajanjem određenih temperatura dobivaju se linije koje predstavljaju granicu, tj. područja pojedinih faza. Ako se spoje temperature početka skrućivanja dobiva se likvidus linija. Iznad likvidus linije postoji samo tekuća faza. Ako se spoje temperature završetka skrućivanja, dobije se solidus linija ispod koje postoji samo kruta faza. Između likvidus i solidus linije postoji područje dviju faza, a to je kruto i tekuće. Tako za svaku temperaturu tog intervala postoji odgovarajuća količina pojedine faze. Snižavanjem temperature postiže se veći udio krute faze, dok se tekuća faza smanjuje. Nakon što se dosegne solidus linija, sva talina se skrutne i tada postoji samo kruta faza [5], [44].

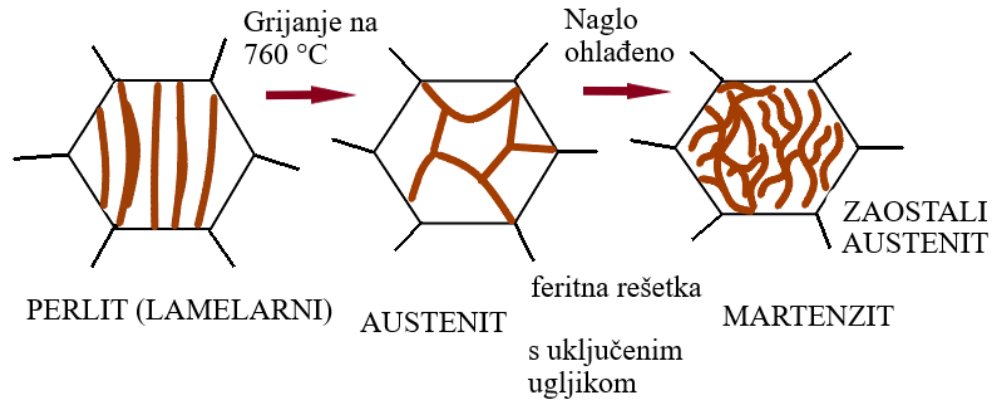
## 2.10. Toplinska obrada

Odabirom prikladne toplinske i mehaničke obrade postiže se traženo svojstvo materijala. Toplinska obrada obuhvaća promjenu toplinskog stanja metala u krutom stanju pri čemu se mijenjaju fazni sastav i struktura, odnosno, svojstva metala. Osim poboljšanja određenih svojstava, toplinskom obradom se mogu neka svojstva i pogoršati, npr. može doći do porasta tvrdoće i čvrstoće ili do pada žilavosti i rastezljivosti.

Toplinska obrada uključuje postupke s kojima se metalni proizvod zagrijava do kritične temperature. Zatim se proizvod zadržava na toj temperaturi određeno vrijeme. Nakon toga se hladi propisanom brzinom u svrhu postizanja željene mikrostrukture, odnosno pogodnih (mehaničkih, fizičkih, kemijskih) svojstava [58]. Postoje tri glavne promjene koje mogu nastati kao rezultat toplinske obrade čelika, a to su [5]:

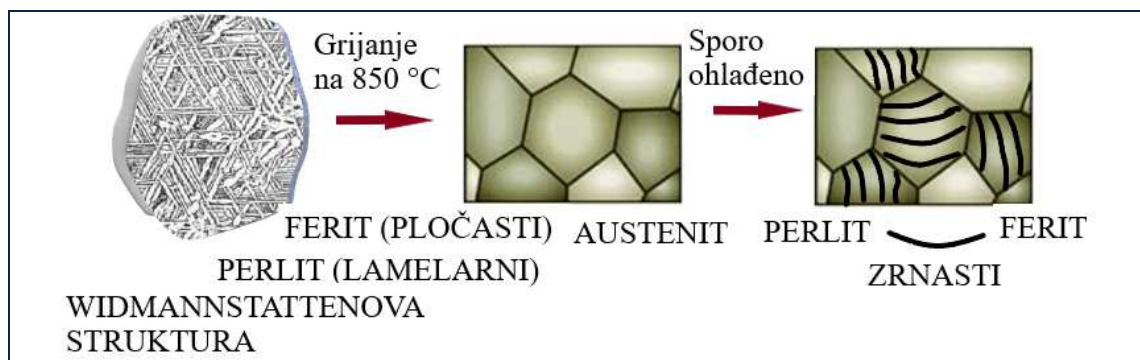
1. promjena faza,
2. promjena strukture i
3. promjena određenih svojstava.

Kod promjene faza umjesto perlita, raspadom austenita nastaju nove faze, npr. rešetka ferita s uključenim ugljikom. Također, dio austenita može ostati nepretvoren pa se naziva i zaostalim austenitom (slika 18).



**Slika 18.** Promjene faza: fizikalno-kemijske promjene [35]

Promjena strukture obuhvaća promjenu oblika i veličine zrna (slika 19). Žarenjem iznad temperature rekristalizacije sitna zrna mogu postati nepravilno raspoređena te može doći do dodatnog smanjenja zrna [59]. Naime, primarni krupni kristali nastali kao posljedica sporog skrućivanja taline nakon lijevanja i zavarivanja mogu se prigodnom toplinskom obradom usitniti. Promjena mikrostrukture čelika općenito ovisi o njegovom kemijskom sastavu, mikrostrukтури, stupnju hladne deformacije, brzini zagrijavanja i hlađenja za vrijeme toplinske obrade [60].



**Slika 19.** Promjena strukture (oblik i veličina zrna) [35]

Toplinskom obradom mogu se postići poboljšana svojstva materijala. Promjenom toplinskog stanja metala postiže se promjena faza i strukture u svrhu postizanja mehaničke ravnoteže, tj. zaostala naprezanja potrebno je svesti na minimum. Na slici 20 dan je prikaz sporog zagrijavanja te sporog i kontroliranog hlađenja čelika. Kontroliranim uvjetima može se omogućiti ravnomjerno zagrijavanje i hlađenje te tako ukloniti zaostala naprezanja. Nepoželjne su reakcije kod visokih temperatura pri kojima se materijal zagrijava tijekom

toplinske obrade, a pritom površina metala može reagirati s okolnom atmosferom u peći. Tako kod čelika dolazi do odugljičenja i oksidacije površine kada je u kontaktu s atmosferom [5], [13].



**Slika 20.** Shematski prikaz uklanjanja zaostalih naprezanja [35]

### 2.10.1. Toplinska obrada alatnih čelika

Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad uglavnom se sastoji od postupaka termičke obrade čitavog volumena zbog postizanja odgovarajuće mikrostrukture. Također, kod proizvodnje alatnih čelika nastoje se postići odgovarajuća mehanička svojstva. Toplinska obrada uključuje uglavnom postupke poput žarenja, austenitizacije, kaljenja i popuštanja. Ovisno o alatnom čeliku koji se obrađuje i krajnjoj primjeni za koju je namijenjen, u proces toplinske obrade uključuju se i neki drugi postupci. Raznim postupcima za zaštitu površine (površinsko kaljenje, nitriranje, karbonitriranje) sprječava se naugljičavanje, odugljičavanje i oksidacija alatnih čelika. Temperatura obrade, trajanje i učestalost obrade (ako se neki korak mora primijeniti više puta) ovisi o vrsti alatnog čelika koji se tretira te o njegovoj daljnjoj primjeni. Porast zrna i smanjenje žilavosti su problemi koji se mogu javiti kod ove skupine alatnih čelika [44].

Da bi se omogućila transformacija zaostalog austenita odvija se višestruko popuštanje. Zaostali austenit u alatnim čelicima nije povoljan, jer djeluje na smanjenje tvrdoće kaljene strukture, otpora plastičnoj deformaciji, čvrstoće, stabilnosti dimenzija te obradljivosti brušenjem. U određenoj mjeri, zaostali austenit ipak povećava udarnu žilavost i otpornost prema trošenju. Količina zaostalog austenita ovisi o sastavu čelika pri zagrijavanju u cilju kaljenja, o uvjetima hlađenja te u manjoj mjeri o veličini zrna. [23], [26].

U pravilno provedenom procesu toplinske obrade, alatni čelik će se proširiti zbog promjena u atomskoj strukturi. Iako postoje mnogi čimbenici koji to uzrokuju, obično je širenje alatnog čelika nakon toplinske obrade zanemarivo. S druge strane, ako proces toplinske obrade nije precizno kontroliran može doći do skupljanja materijala. Obično se

takva pojava događa kao rezultat nepravilne regulacije temperature (previsoke ili preniske) ili vremena (predugo ili nedovoljno), tj. austenit se ne pretvara u potpunosti u martenzit. Osim skupljanja materijala koje dovodi do promjena u dimenzijama, ova pojava također može imati negativan utjecaj na druga mehanička svojstva alatnog čelika.

Alatne čelike za rad u toplom stanju te za alate koji su toplinski visoko opterećeni potrebno je najprije predgrijavati kako bi se umanjila toplinska naprezanja koja dovode do pojave pukotina uslijed toplinskog zamora. Naime, brzo zagrijavanje alatnog čelika od sobne temperature do temperature gdje se atomska struktura mijenja u austenit može uništiti proizvod. Brzo zagrijavanje alatnog čelika može uzrokovati toplinski šok te njegovo pucanje, a nagle promjene volumena mogu prouzročiti njegovo iskrivljenje do točke kada postaje čak i neupotrebljiv. Svi ovi problemi nastoje se izbjeći temeljitim postupkom predgrijavanja, a postupak traje dovoljno dugo dok se ne osigura da se alat cijelo vrijeme jednoliko zagrijava. Nakon što je proces predgrijavanja završen i alatni čelik stabilan, može započeti austenitizacija. Postupci žarenja primjenjuju se u svrhu homogeniziranja i omekšavanja materijala kako bi se poboljšala njegova obradljivost i plastičnost. Kod svih postupaka žarenja vrijeme i temperatura su povezani, ako je temperatura viša potrebno je kraće vrijeme u postizanju željenog rezultata. Kod žarenja uslijed uklanjanja napetosti dozvoljena su mala odstupanja u promjeni temperature, te se ne smije prijeći temperatura rekristalizacije, jer dolazi do omekšavanja čelika. Ako je temperatura znatno manja, onda se vrijeme žarenja produžuje [51].

Transformacija ferita u austenit događa se pri različitim temperaturama, ovisno o sadržaju komponenata u leguri koja se obrađuje. Temperatura austenitizacije alatnih čelika za topli rad obično se kreće između 980 °C i 1050 °C. Parametri austenitizacije (temperatura i vrijeme) podešavaju se na način koji bi bio najpovoljniji za otapanje karbida, kako bi legirajući elementi poput kroma, volframa i molibdena ušli u austenit. Ako se ne postigne dovoljna temperatura austenitizacije, karbidi mogu ostati neotopljeni u kristalnoj rešetci. U tom slučaju legirajući elementi kao što su krom, molibden i volfram ne ulaze u austenit. Pri nižim temperaturama austenitizacije uglavnom dolazi do smanjenja žilavosti i čvrstoće pri povišenim temperaturama, zbog prisutnosti velikog udjela neotopljenih karbida. Povišenom temperaturom austenitizacije postiže se bolja čvrstoća i tvrdoća alatnih čelika kod viših radnih temperatura te se tako izbjegava nastanak pukotina, ali ujedno može doći do rasta zrna te smanjenja žilavosti i duktilnosti. Zbog navedenog, viša temperatura austenitizacije preporučuje se za kalupe manjih dimenzija ili jezgre. Odabir temperature austenitizacije ovisi

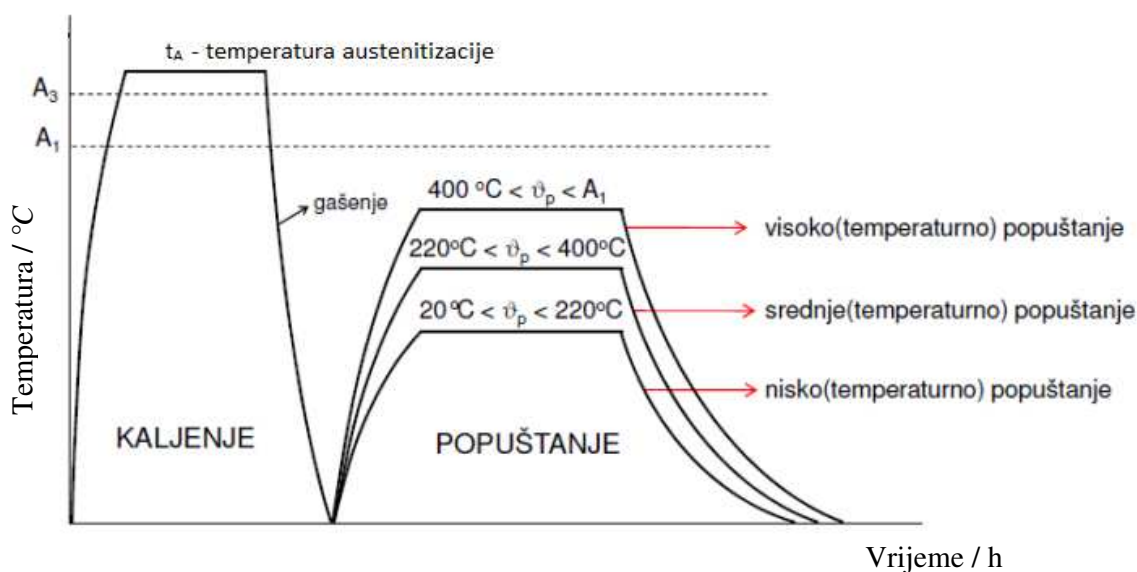
i o eventualnom dodatnom postupku prevlačenja površina. Optimalno vrijeme i temperatura zagrijavanja određuje se na temelju raznih čimbenika te se pritom mora uzeti u obzir i za što će se alatni čelik koristiti kao proizvod. Temperatura austenitizacije nalazi se ispod tališta čelika i zbog toga je potrebna kontrola temperature samog postupka. Vrijeme austenitizacije obično je određena iznosom toplinske vodljivosti čelika, jer je vrijeme potrebno za raspad sitnih čestica karbida vrlo kratko (zbog malih dimenzija karbidnih čestica i zbog velike mogućnosti difuzije ugljika u željezo) [61].

Kaljenje je toplinska obrada koja se sastoji od austenitizacije, a zatim se brzim hlađenjem austenit pretvara u martenzit. Kao i kod procesa zagrijavanja, trajanje i postupak kaljenja provodi se na temelju željenog konačnog proizvoda. Svrha kaljenja je da se struktura dobivena homogenizacijom, tj. austenitizacijom pri visokoj temperaturi, za vrijeme hlađenja dovede u neravnotežno stanje. Kaljenje alatnih čelika provodi se u ulju, inertnom plinu, toploj kupki ili na zraku. Niskolegirani alatni čelik mora se brzo kaliti kako bi se postigla struktura martenzita, a u tom slučaju, kaljenje u ulju daje najbolje rezultate. Za visokolegirani alatni čelik preporučuje se postupak kaljenja u vodi. Kod kaljenja u vodi stvara se između metala i vode sloj pare koji djeluje kao izolator i tako usporava brzinu hlađenja. Kao i kod svih ostalih koraka u procesu toplinske obrade alatnih čelika, kaljenje se mora ispravno odvijati i kontrolirati. Ovisno o veličini i obliku proizvoda koji se kali, čak i brzo kaljenje u ulju može utjecati na neujednačeno kaljenje u cijelom gotovom proizvodu. Taj nedostatak može rezultirati posljedicama kao što su pojave pukotina u proizvodu. Intenzitet kaljenja obično se određuje prema potrebnoj i željenoj tvrdoći konačnog proizvoda. Većina legura ima relativno širok raspon prihvatljivih temperatura kaljenja. Udarno opterećene alate potrebno je podvrgnuti postupku kaljenja s donje temperature austenitizacije, a toplinski obrađene alate s gornje temperature austenitizacije kako bi se postigla veća žilavost [11].

Mikrostruktura alatnog čelika u kaljenom stanju sastoji se od martenzita, zaostalog austenita i karbida. Čelik u kaljenom stanju je visoke tvrdoće i niske žilavosti, ali su prisutna zaostala naprezanja. Stoga se provodi popuštanje alatnih čelika odmah nakon kaljenja. Ovaj postupak toplinske obrade prvenstveno se koristi zbog uklanjanja zaostalih naprezanja, povećanja žilavosti te postizanja dimenzijske stabilnosti obratka. Uglavnom nakon kaljenja dolazi do pretvorbe zaostalog austenita u martenzit i karbide, a ujedno je cijeli proces popraćen i promjenom volumena i dimenzija alatnog čelika. Kod svih alatnih čelika provode se dva popuštanja, a kod visokolegiranih čelika preporučuje se i treće popuštanje. Višestruko popuštanje odvija se zbog transformacije zaostalog austenita. Zaostali austenit u alatnim



čelicima nije povoljan, jer djeluje na smanjenje tvrdoće kaljene strukture, otpora plastičnoj deformaciji, čvrstoće, stabilnosti dimenzija te obradljivosti brušenjem. U određenoj mjeri, zaostali austenit ipak povećava udarnu žilavost i otpornost prema trošenju. Količina zaostalog austenita ovisi o sastavu čelika pri zagrijavanju u cilju kaljenja, uvjetima hlađenja te u manjoj mjeri o veličini zrna. Rezultat popuštanja nakon kaljenja je smanjenje tvrdoće, čvrstoće i granice elastičnosti, a povećanje žilavosti i rastezljivosti u odnosu na kaljeno stanje čelika. Nastali martenzit kod drugog popuštanja pogoduje pri postizanju povoljne kombinacije tvrdoće, žilavosti, otpornosti na trošenje te dimenzijske stabilnosti alata [11], [51]. Na slici 21 dan je shematski prikaz postupka toplinske obrade popuštanja čelika.



**Slika 21.** Shema postupka toplinske obrade popuštanja čelika [2]

Prema iznosu temperature popuštanja ( $\vartheta_p$ ) postupci toplinske obrade popuštanja dijele se na [11]:

- niskotemperaturno popuštanje ( $< 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ),
- srednjetemperaturno popuštanje ( $220 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i
- visokotemperaturno popuštanje ( $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Zbog raznih zahtjeva u proizvodnji i načinu upotrebe alatnih čelika provodi se dodatna toplinska obrada u svrhu modificiranja i prevlačenja površine.

Toplinska obrada alatnih čelika primjenjuje se postupcima poput [2]:

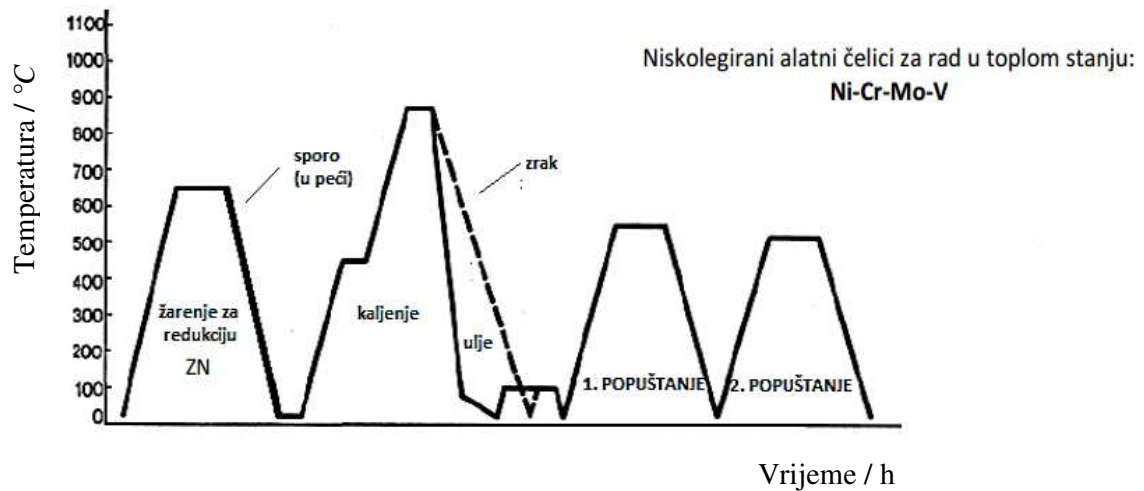
- površinsko kaljenje (plameno, indukcijsko, lasersko, kaljenje elektronskim snopom, impulsno),

- b) termokemijski postupci (cementiranje, nitriranje, karbonitriranje, boriranje, difuzija metalnih elemenata),
- c) tvrdo elektrokemijsko kromiranje, kojim se smanjuje faktor trenja, povisuje se otpornost na adhezijsko trošenje i kiseline,
- d) postupci nanošenja karbida, nitrida, karbonitrida i oksida iz parne faze (CVD i PVD postupci), kojima se stvaraju jedan ili više tankih slojeva, koji su otporni na abrazijsko i adhezijsko trošenje,
- e) postupci nanošenja dijamantnih slojeva (DLC - Diamond Like Carbon).

Moderni postupci toplinske obrade uključuju i dodatne postupke kao što je duboko hlađenje čelika. Hlađenje čelika se primjenjuje neposredno nakon kaljenja. Ovim postupkom se nastoje poboljšati svojstva proizvoda po čitavom volumenu. Prednost dubokog hlađenja je trajnost alata u smislu postizanja bolje tvrdoće i žilavosti te otpornosti na trošenje. Duboko hlađenje čelika se uglavnom odvija na temperaturama oko - 190 °C, a zatim se provodi jedno visokotemperaturno popuštanje. Ovaj postupak se primjenjuje najviše kod brzoreznih čelika [11], [13].

#### **2.10.1.1. Toplinska obrada niskolegiranih čelika za rad u toplom stanju**

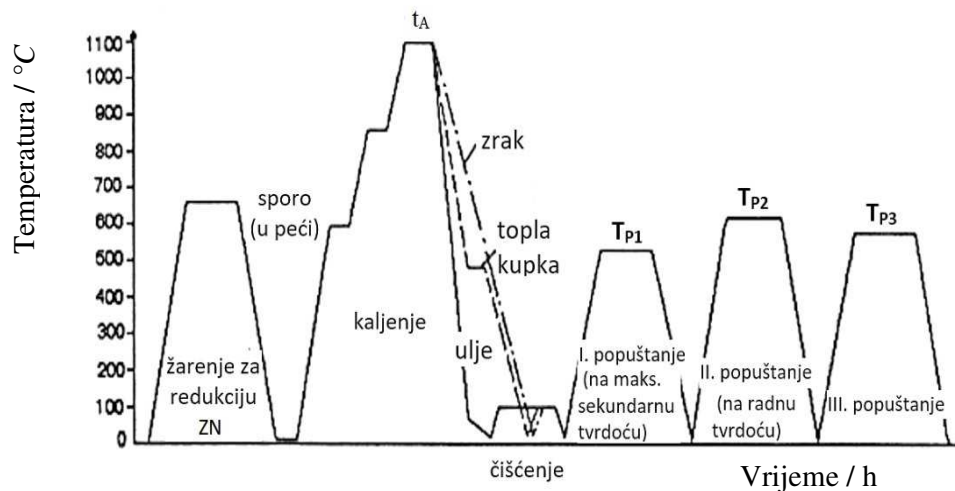
Niskolegirani čelici za rad u toplom stanju sadrže nešto viši postotak ugljika. U ovu skupinu svrstavaju se Ni-Cr-Mo-V čelici. To su uglavnom čelici za ukovnje čija radna temperatura ne prelazi 700 °C. Toplinska obrada ove skupine čelika prikazana je dijagramom na slici 22. Kod niskolegiranih čelika provodi se sferoidizacijsko žarenje na temperaturama od 670 °C do 700 °C koje omogućuje stvaranje karbida u obliku kuglastih čestica. Žarenje na temperaturama od 650 °C do 750 °C je rekristalizacijsko žarenje i provodi se nakon hladne plastične deformacije. Karakteristično je kaljenje u ulju, ali se primjenjuje kaljenje i na zraku. Popuštanje se provodi dva puta, a temperatura popuštanja iznosi se od 400 °C do 700 °C. Temperatura austenitizacije je niska i iznosi od 830 °C do 900 °C čime se smanjuje mogućnost deformacija. Kod ovog tipa čelika povoljno je što se kao krajnji proizvod isporučuje u poboljšanom stanju i nisu potrebne nikakve druge naknadne toplinske obrade [11], [18].



Slika 22. Toplinska obrada niskolegiranih čelika za rad u toplom stanju [11]

### 2.10.1.2. Visokolegirani čelici za rad u toplom stanju

Visokolegirani čelici za rad u toplom stanju obuhvaćaju grupu čelika Cr-Mo-V i W-Cr-V i namijenjeni su za izradu kalupa za lijevanje pod pritiskom. Toplinska obrada ove skupine čelika prikazana je na slici 23. Iz slike je vidljivo da su visokolegirani alatni čelici podvrgnuti sferoidizacijskom žarenju od 780 °C do 830 °C. Kaljenje se odvija sa temperaturom od 980 °C do 1050 °C, a provodi se u ulju, na zraku ili u toploj kupki. Za razliku od niskolegiranih čelika, kod ovog tipa čelika slijedi trostruko popuštanje ( $T_p$ ). Također, u većini slučajeva se provode postupci modificiranja i prevlačenja površine [11], [20].

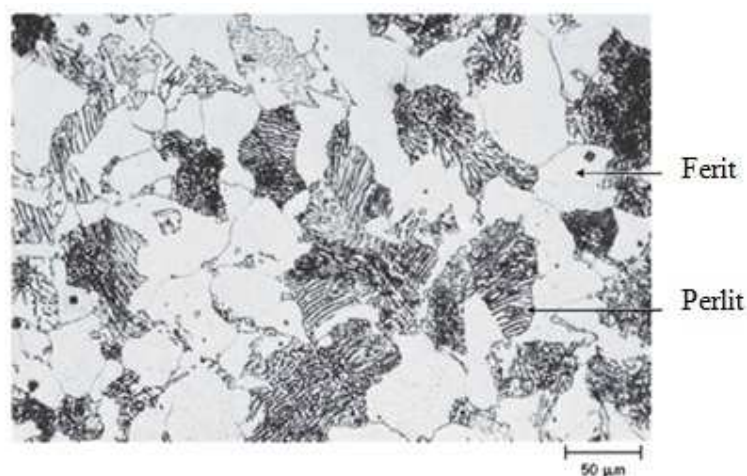


Slika 23. Toplinska obrada visokolegiranih alatnih čelika za rad u toplom stanju [11]

## 2.11. Fazne pretvorbe u čeliku

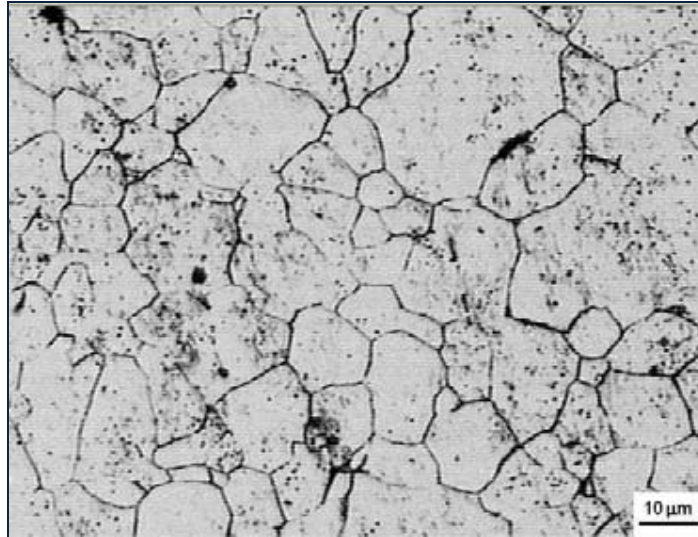
U mikrostrukturi čelika mogu biti prisutne različite faze poput ferita, austenita, cementita, perlita, ledeburita, bainita i martenzita.

Ferit je naziv za  $\alpha$ -željezo ( $\alpha$ -Fe). To je intersticijska čvrsta otopina ugljika u  $\alpha$ -željezu sa strukturom  $A_2$  (volumno centrirana kubična kristalna struktura). Maksimalna topljivost ugljika u  $\alpha$ -Fe iznosi 0,025 % kod 723 °C te 0,008 % na sobnoj temperaturi. Ferit je najmekša faza u dijagramu stanja željezo - ugljik. Primjer je feromagnetičnog materijala, tj. daje čeliku magnetna svojstva [37]. Na slici 24 nalazi se primjer feritno-perlitne mikrostrukture.



**Slika 24.** Metalografski snimak: primjer feritno-perlitne mikrostrukture (povećanje 200x) [62]

Austenit je naziv za intersticijsku čvrstu otopinu ugljika u  $\gamma$ -željezu sa strukturom  $A_1$  (plošno centrirana kubična kristalna rešetka). Maksimalna topljivost ugljika u  $\gamma$ -Fe je 2,06 % kod 1147 °C. Iako nije stabilan na sobnoj temperaturi, pod određenim uvjetima može se dobiti i na sobnoj temperaturi. Stabilan je samo iznad 723 °C. Kristali austenita su žilavi i mekani, a čelik se u ovom području obrađuje plastičnom deformacijom [37], [60]. Slika 25 prikazuje metalografski snimak na kojem se nalaze zrna austenita.

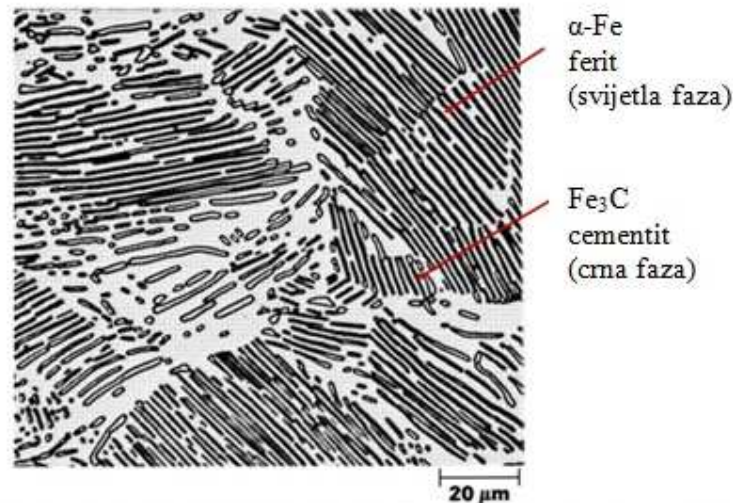


**Slika 25.** Metalografski snimak: zrna austenita (povećanje 500x) [63]

Cementit ili željezni karbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) je metastabilan intersticijski spoj koji sadrži 6,67 % C. Cementit je tvrd i krhak fazni sastojak čelika i lijevanog željeza, posjeduje malu vlačnu čvrstoću, ali se smatra najtvrdom fazom prema faznom dijagramu željezo-ugljik. Tvrdoća po Vickersu iznosi oko 800 HV. Prisutan je u faznoj strukturi kao čista faza ili u mikrostrukturnoj smjesi s feritom kao perlitna faza. Može kristalizirati u različitim oblicima (luskice, iglice ili kuglice). Hlađenjem do sobne temperature ne mijenja se. Feromagnetičan je na sobnoj temperaturi do Curie-jeve temperature (480 K), a dužim žarenjem raspada se na željezo i ugljik te postaje paramagnetičan. Iznad 4,3 % C izdvaja se iz taline primarni cementit (tzv. ledeburitni cementit) u obliku dugih igličastih kristala. Kod 4,3 % C i pri temperaturi od 1147 °C nastaje eutektička smjesa austenita i cementita pod nazivom ledeburit [37]. Sekundarni cementit, tzv. perlitni cementit pojavljuje se kod eutektoidnog čelika i nastaje kao produkt segregacije, odnosno kada se legura s 2,05 % C polako hladi od 1147 °C do 723 °C, a višak ugljika se izlučuje duž linije topljivosti. Sekundarni cementit se sastoji iz cementita koji je izlučen na granicama zrna austenita te od iglica cementita izlučenih u austenitnom zrnju. Tako se formira tzv. mreža cementita. Postoji i tercijarni cementit (tzv. feritni cementit) koji dijelom može nastati iz  $\alpha$  mješovitih kristala. Kada se legura s 0,025 % C polako hladi od 723 °C do sobne temperature (to je temperatura maksimalne topljivosti ugljika u feritu ili  $\alpha$ -Fe 0,008 %), višak ugljika se izlučuje duž linije topljivosti. Izlučivanje sekundarnog cementita započinje kod legura s više od 0,025 % C [13], [56].

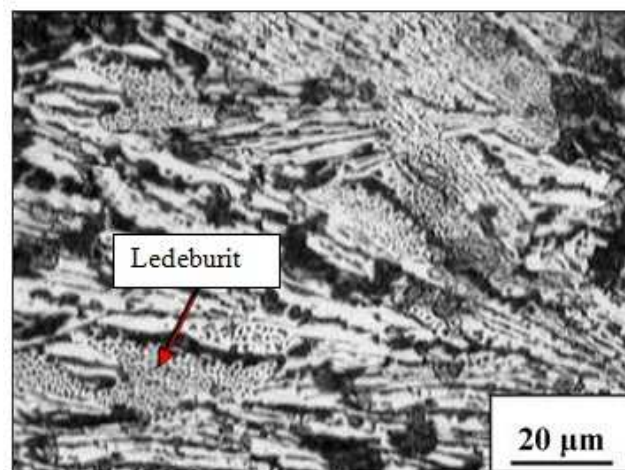
Perlit nastaje metastabilnim raspadanjem austenita. To je eutektoidna mješavina ferita i cementita koja sadrži 0,8 % C i nastaje kod 723 °C za vrijeme vrlo laganog hlađenja.

Struktura perlita je lamelnog izgleda i sastoji se od bijele feritne osnove, tj. matrice (koja čini većinu eutektoidne mješavine, oko 88 %) i tankih pločica cementita (oko 12 %) koji predstavljaju crni dio lamela. Perlit je tvrdi od ferita, kristali su sitni, finije teksture i sjajniji, a stabilan je samo do 723 °C [56]. Na slici 26 dan je prikaz metalografskog snimka perlita.

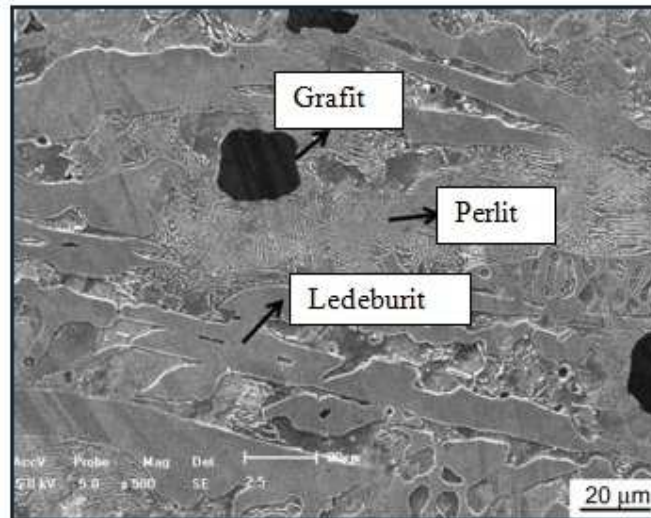


**Slika 26.** Metalografski snimak: perlit (povećanje 500x) [62]

Ledeburit je eutektična smjesa austenita i cementita ( $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ ) koja sadrži 4,3 % C i formira se hlađenjem taline do 1147 °C. Stabilan je na svim temperaturama. Na temperaturi višoj od 723 °C sastoji se od austenita i cementita, a na nižoj od perlita i cementita. Na slikama 27 i 28 su prikazani primjeri mikrostrukture ledeburita [37], [64].

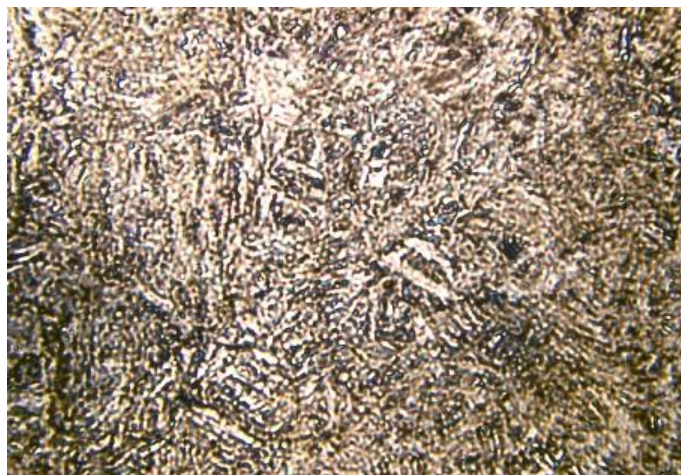


**Slika 27.** Metalografski snimak: ledeburit (povećanje 500x) [65]

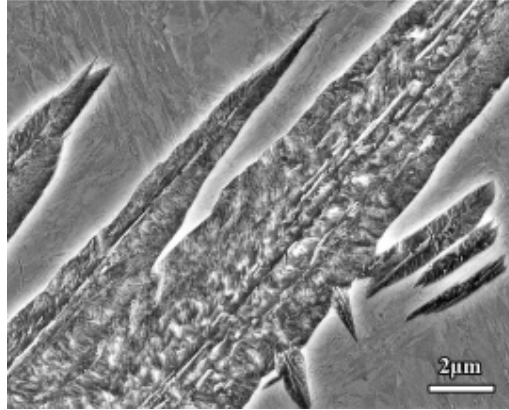


**Slika 28.** SEM mikrografija ledeburita (povećanje 500x) [66]

Bainit nastaje prilikom hlađenja čelika između gornje i donje kritične brzine hlađenja na nižim temperaturama, tj. između temperature koja pogoduje stvaranju perlita i martenzita. U tom slučaju dobiva se struktura sastavljena od ferita i cementita. Međutim, takva novonastala struktura razlikuje se od strukture perlita. Brzina difuzije atoma ugljika je mala te se atomi ugljika ne mogu pomicati na veće udaljenosti i stvoriti lamele cementita. Iz tog razloga se stvaraju samo lamele ferita kod kojeg se na granicama pojavljuje cementit u obliku sitnih i kuglastih čestica [67]. Na slikama 29 i 30 prikazani su primjeri mikrostrukture bainita.

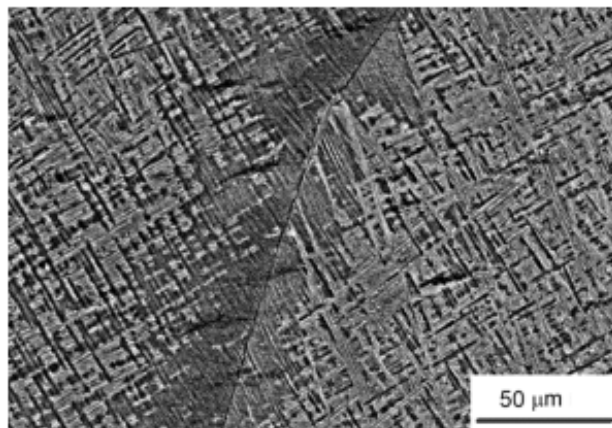


**Slika 29.** Metalografski snimak: bainit (povećanje 100x) [68]



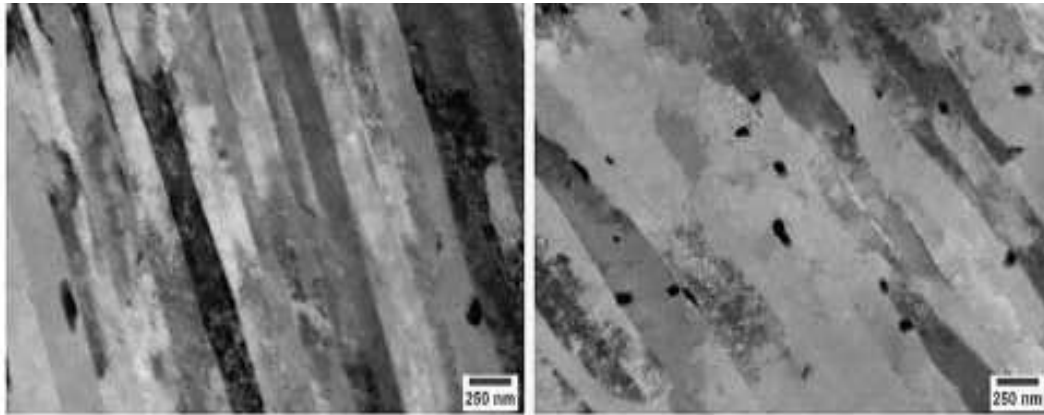
**Slika 30.** SEM mikrografija bainita [69]

Martenzit nastaje kada se čelik austenitne mikrostrukture ohladi na određenu temperaturu koja je dovoljno niska uz donju kritičnu brzinu hlađenja. Karakteristične temperature za martenzitnu transformaciju su  $M_s$  - temperatura početka stvaranja martenzita i  $M_f$  - temperatura završetka stvaranja martenzita [37]. Kod čelika koji je kaljen, martenzit se pojavljuje poput igličastih kristala koji su međudobno isprepleteni i sijeku se pod određenim kutevima. Pretvorba se odvija bez difuzije, ovisi jedino o iznosu temperature, ali ne i o vremenu. Martenzit je nestabilan, krhak i tvrd (728 HB). U odnosu na ostale mikrostrukturne faze čelika, martenzit ima najveći specifični volumen [33], [61]. Na slikama 31 i 32 prikazani su primjeri mikrostrukture martenzita.



**Slika 31.** Metalografski snimak: martenzit (povećanje 200x) [70]

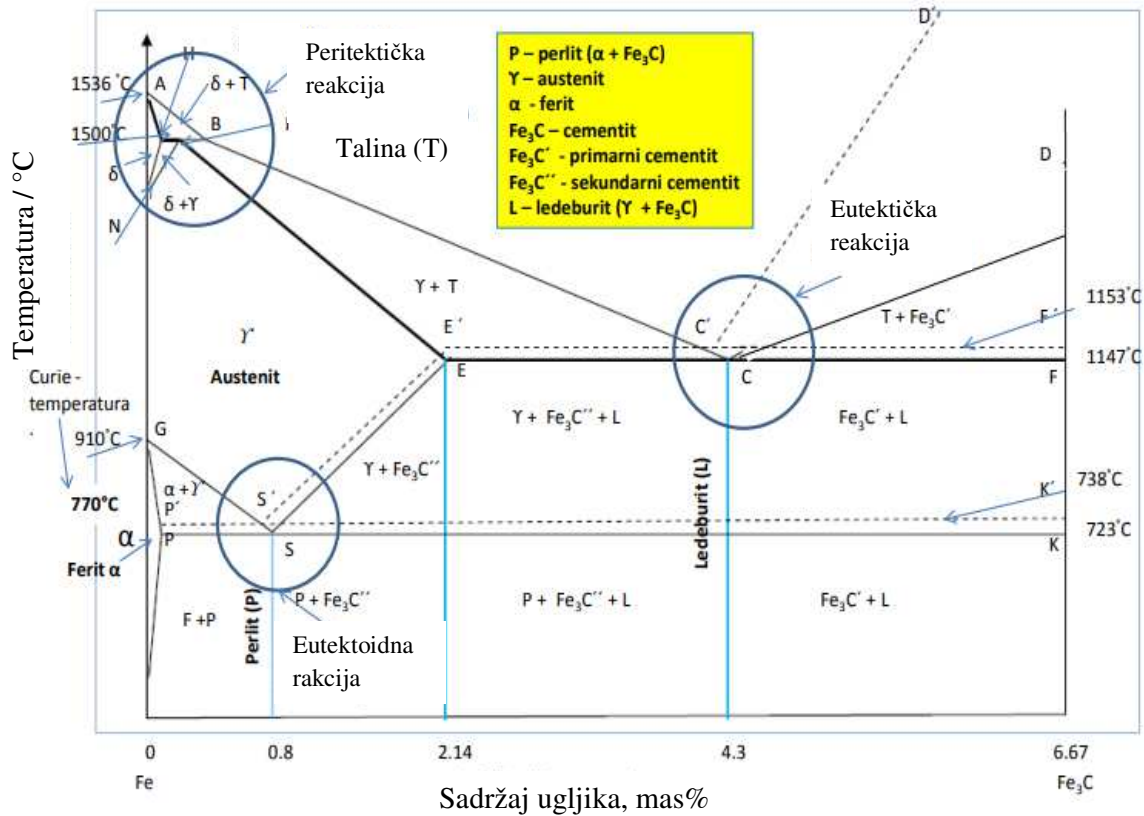




Slika 32. SEM mikrografija martenzita [71]

### 2.11.1. Dijagram stanja željezo-ugljik

Dijagram stanja željezo-ugljik prikazan slikom obuhvaća legure koje sadrže od 0 % do 6,67 % ugljika. Pri sadržaju od 6,67 % C nastaje cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).



Slika 33. Dijagram stanja željezo-ugljik [72]

Sadržaj ugljika u nekim čelicima (npr. konstrukcijski čelici) je relativno malen, jer već i male količine ugljika mogu mijenjati mehanička svojstva. Pune linije na dijagramu (do 6,67 % C) označavaju metastabilni dijagram željezo-ugljik, dok isprekidane linije označavaju stabilan dio dijagrama željezo-ugljik. Legure željeza s ugljikom do približno 2,0 % nazivaju se čelicima, a preko 2,0 % je lijevano željezo. U faznom dijagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C odvijaju se tri reakcije [37]:

1. *peritektička reakcija: talina +  $\delta \xrightarrow{1493^{\circ}C} \gamma$*
2. *eutektička reakcija: talina  $\xrightarrow{1147^{\circ}C} \gamma + Fe_3C$  (eutektička mješavina - ledeburit),*
3. *eutektoidna reakcija:  $\gamma \xrightarrow{723^{\circ}C} \alpha + Fe_3C$  (eutektoidna mješavina - perlit).*

Pomoću točki na dijagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C može se označiti točno definiran kemijski sastav na određenoj temperaturi. Linija ABCD je likvidus linija, tj. linija taline i iznad nje su sve legure u tekućem stanju. Navedena linija pokazuje utjecaj sadržaja ugljika na temperaturu početka skrućivanja legure iz taline tijekom hlađenja, tj. temperaturu koja označava završetak taljenja legure kod zagrijavanja.

Linija AHJECF je solidus linija. Ispod linije AHJECF nalaze se sve legure u čvrstom stanju. To je linija čvrste faze s kojom se iskazuje kako sadržaj ugljika utječe na temperature završetka skrućivanja taline tijekom hlađenja, tj. na temperature početka taljenja legure prilikom zagrijavanja. Linija AB označava početak izdvajanja čvrste faze iz taline.

Linija HJB je peritektička linija. Rezultat peritektičke reakcije je formiranje austenita, a reakcija se odvija samo kod legura koje sadrže 0,1 - 0,5 % C.

Linija HJB je peritektička linija. Kao rezultat peritektičke reakcije formira se austenit. Ova reakcija se odvija samo kod legura koje sadrže ugljik od 0,1 do 0,5 % [56].

Dijagram stanja Fe-Fe<sub>3</sub>C nije stabilni ili ravnotežni dijagram zbog toga što takva ravnoteža podrazumijeva nepromjenjivost faze s vremenom. Razlog tome je što se željezni karbid Fe<sub>3</sub>C ili cementit tijekom vremena raspada na željezo i ugljik prema jednadžbi [37]:



Raspad cementita na sobnoj temperaturi ipak traje dugo vremena, zbog toga se fazni dijagram Fe-Fe<sub>3</sub>C u uvjetima sporog hlađenja i zagrijavanja može promatrati kao "ravnotežni" dijagram

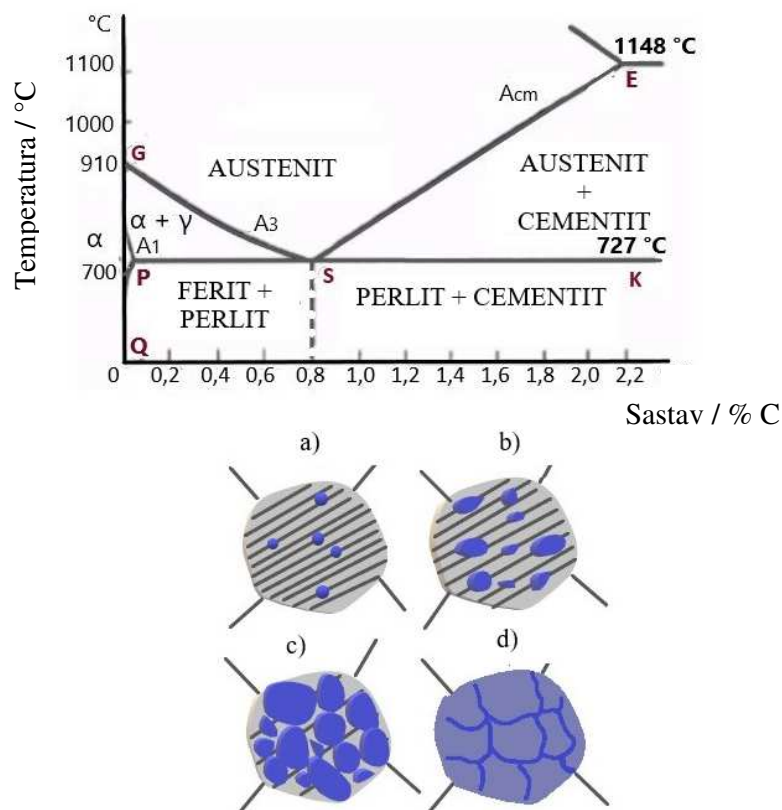
stanja. Stoga, stabilnim dijagramom stanja Fe-C do 7 mas.% ugljika mogu se prikazati ravnotežne promjene [37], [54].

Dio dijagrama označen plavom isprekidanom linijom predstavlja proces sporog hlađenja legure željeza i ugljika u kojem nastaju stabilne strukture (kristal željeza i ugljika s neznatnim sadržajem ugljika i kristali ugljika u heksagonskoj modifikaciji, tj. grafit). Crvene pune linije na dijagramu predstavljaju metastabilno skrućivanje, tj. skrućivanje s većom brzinom hlađenja i nastankom metastabilne strukture. Kod povećane brzine hlađenja nastaje željezni karbid  $Fe_3C$ . Metastabilna struktura sastoji se od željeza i ugljika te željeznog karbida [5], [72].

Stabilni i metastabilni slučaj imaju isti oblik dijagrama skrućivanja, ali je kod metastabilnog došlo do sniženja temperature kod pretvorbi i pritom se povećala granica topljivosti zbog bržeg hlađenja. Eutektička temperatura nalazi se na oko 1152 °C, pri koncentraciji ugljika od oko 4,3 % [56].

## 2.12. Fazne transformacije kod zagrijavanja

Transformacija perlita u austenit odvija se u procesu zagrijavanja čelika prilikom toplinskih obrada. Prema primjeru na slici 34, eutektoidni čelik ima 0,8 % C i strukturu perlita (ferit + cementit). Zagrijavanjem na temperaturu  $A_1$  (727 °C - perlitna temperatura), počinje izmjena kristalne rešetke željeza  $\alpha$  u  $\gamma$ . Temperatura 727 °C je temperatura ravnotežnog stanja na kojoj mogu postojati sve tri faze. Zagrijavanjem se manja količina cementita otapa u feritu po liniji PQ. Zagrijavanjem iznad temperature  $A_1$  na granicama feritne i cementitne faze formiraju se mala zrna austenita [73]. Slika (a) prikazuje primjer stvaranja malih feritnih zrna u kojima je otopljen ugljik. Slika (b) i (c) prikazuju rast stvorenih zrna i stvaranje novih zrna austenita. Proces transformacije perlita u austenit je završen nakon što se perlitno zrno ispuni austenitnim zrnom, slika (d). Nakon transformacije, potrebno je određeno vrijeme kako bi se postigla homogenizacija austenita, jer u nastalim zrnima postoji još uvijek mala količina otopljenog ugljika [49], [56].



**Slika 34.** Dijagram stanja Fe–Fe<sub>3</sub>C i prikaz nastajanja austenitnih zrna u procesu zagrijavanja [73], [74]

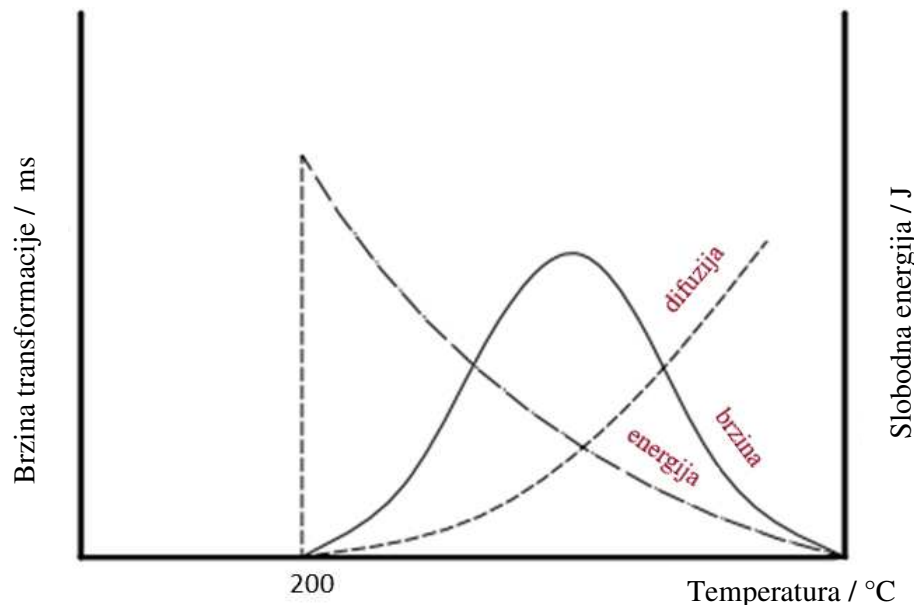
Kod zagrijavanja podeutektoidnih čelika (strukture ferit + perlit), proces austenitizacije počinje kod postizanja kritične temperature od 727 °C u točki A<sub>1</sub>. Perlit se transformira u austenit i stvara se struktura ferit + austenit. Uz daljnje zagrijavanje ferit se postepeno transformira u austenit i postiže se temperatura koja odgovara kritičnoj točki A<sub>3</sub> (linija GS). Nakon zagrijavanja struktura čelika postaje austenitna [75].

Kod zagrijavanja nadeutektoidnih čelika (strukture perlit + cementit), proces austenitizacije počinje nakon što se postigne kritična temperatura od 727 °C u točki A<sub>1</sub>. Cementit se potpuno transformira u austenit uz daljnje zagrijavanje, odnosno, kada se postigne temperatura u kritičnoj točki A<sub>cm</sub> (linija SE).

Prilikom velikih brzina zagrijavanja dolazi do izmjene mehanizma nastanka austenita. Za vrijeme malih brzina zagrijavanja, osnovni mehanizam transformacije je difuzija. Tijek transformacije perlita u austenit može se razdvojiti na tri procesa [61], [75]:

1. prijelaz  $\alpha$  u  $\gamma$  željezo (ferit u austenit),
2. otapanje ugljika u  $\gamma$ -željezu poslije raspadanja cementita i
3. homogenizacija austenita.

Na temperaturi  $A_1$ , faza ferita i cementita zajedno uz austenit su u ravnoteži. Stvaranjem povoljnih energetskih uvjeta omogućeno je nastajanje jezgra transformacije u mjestima u austenitu. Energetski uvjet za tijek formiranja jezgra transformacije je određeno pothlađenje ispod ravnotežne temperature  $A_1$ . Veće pothlađenje označava brže nastajanje jezgre transformacije i omogućava brži tijek transformacije. Kod malih pothlađenja, tj. pri visokim temperaturama transformacije, difuzijski proces je intenzivan za atome željeza i ugljika. Porast pothlađenja dovodi do pada intenziteta difuzije, a ispod 200 °C praktički više ne postoji. To znači da će brzina transformacije s povećanjem pothlađenja najprije rasti dok ne dosegne maksimum, a kod još većih pothlađenja će ponovno opadati. Na slici 57 prikazan je primjer dijagrama tjeka promjene brzine transformacije u zavisnosti od temperature [35], [64].



**Slika 35.** Promjena brzine transformacije u zavisnosti od temperature [35]

Osim temperature zagrijavanja, veličina lamela kod feritno-perlitne strukture utječe na brzinu transformacije. Ako su lamele ferita i cementita manjih dimenzija, odnosno tanje, brže će se stvarati jezgra austenita, a pritom će i brzina austenitizacije biti veća.

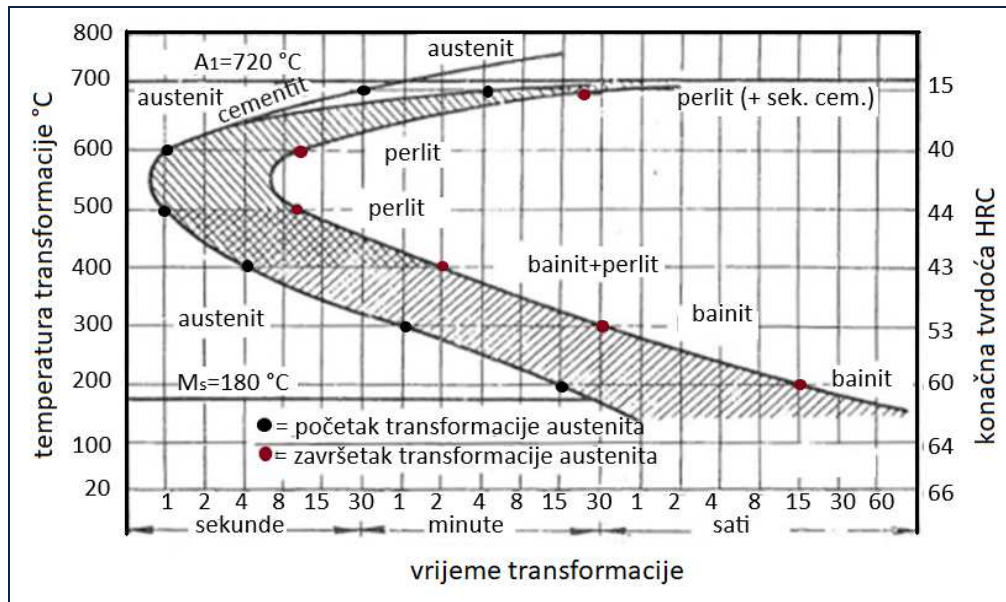
Također, na brzinu austenitizacije utječe sadržaj ugljika, kao i prisutnost legirajućih elemenata. Veći sadržaj ugljika doprinosi većoj brzini stvaranja austenita. Elementi poput kroma, molibdena, volframa (karbidotvorci) usporavaju proces austenitizacije, jer se karbidi teže otapaju. Proces homogenizacije u tom slučaju traje duže. Naime, difuzija atoma legirajućih elemenata u rešetki  $\gamma$ -Fe je tada sporija u odnosu na ugljik. Oblik i raspored karbida mogu znatno utjecati na tijek transformacije [58], [76].

Perlitna zrna sastoje se od većeg broja zrna ferita i cementita. Ako se stvori veći broj jezgara prilikom transformacije, tada nastaje austenit sitnijih zrna za razliku od polazne perlitne strukture. Daljnjim zagrijavanjem sitnih zrna austenita dolazi do porasta zrna austenita. Razlog tome je težnja ka nižem energetskeg nivou i smanjenju površinske napetosti tako što se smanjuje ukupna površina zrna. Sklonost porastu zrna je različita kod raznovrsnih čelika, ali se može uočiti i kod čelika iste vrste, proizvedenih drugim postupkom [75].

### 2.13. Fazne transformacije kod hlađenja

Na temperaturama nižim od  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  (kritična točka  $A_{r1}$ ) odvija se razgradnja austenita. Pri maloj brzini hlađenja, austenit se u kritičnoj točki  $A_{r1}$  transformira u eutektoidni perlit, dok kod velike brzine hlađenja u točki  $M_s$  nastaje martenzitna struktura (struktura kaljenja). Brzine hlađenja između ova dva slučaja dovode do nastajanja i drugih vrsta struktura. Uz pomoć IR-dijagrama (dijagram izotermalnog razlaganja čelika) može se uvrstiti početak i kraj transformacije austenita kod određenih temperatura. Pritom je na ordinati temperatura transformacije, a na apcisi vrijeme transformacije. Prema dijagramu na slici 36, točka  $A_1$  ( $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je gornja granična linija, a točka  $M_s$  ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) donja granična liniju, tj. martenzit. Na lijevoj strani krivulje označeno je vrijeme početka transformacije austenita, a na desnoj strani krivulje označen je završetak transformacije austenita. Područje na dijagramu označeno sa sivim crtama predstavlja područje unutar kojeg dolazi do transformacije austenita. Na desnoj ordinati označena je skala za tvrdoću mikrostruktura koje nastaju prilikom transformacija u HRC-jedinicama. Na dijagramu se može uočiti i krivulja početka izdvajanja sekundarnog cementita. Oblik krivulje transformacije pothlađenog austenita ispod  $A_1$  temperature formiran je kao posljedica odvijanja dva suprotna faktora. Naime, prema gornjem dijelu krivulje može se uočiti da kod porasta pothlađenja raste i težnja prema austenitnoj transformaciji i zbog toga se transformacije pomiču prema kraćim intervalima. Snižanjem temperature smanjuje se

brzina difuzije ugljika u željezu. Za proces izdvajanja potrebno je okupljanje atoma u rešetci. Međutim, za taj proces potrebno je određeno vrijeme, stoga je produženo i vrijeme razlaganja pri nižim temperaturama (donji dio krivulje). Uslijed toga u ugljičnim čelicima postiže se maksimum brzine transformacije (oko 550 °C), zaobljeni dio krivulje) [77], [78].



**Slika 36.** Dijagram izotermalnog razlaganja pothlađenog austenita u čeliku s 0,98 % C [78]

### 2.13.1. Pojave pri bržem hlađenju austenita

Hlađenje austenita odvija se na dva načina:

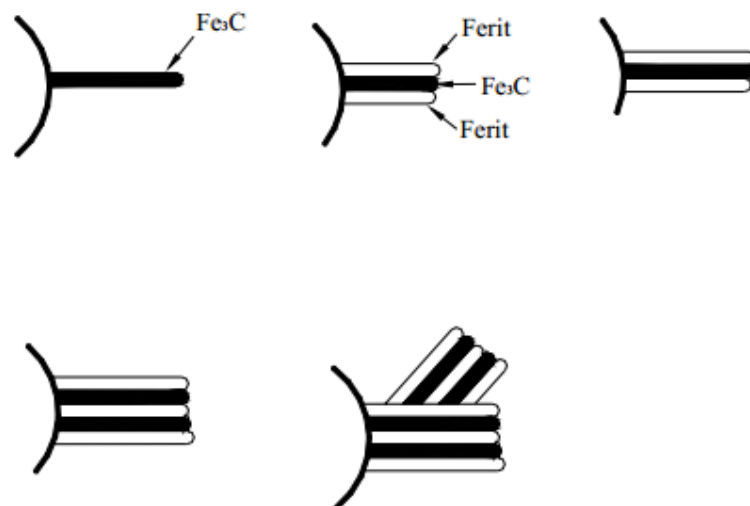
- Kontinuirano ili anizotermno hlađenje obuhvaća odvijanje procesa hlađenja do sobne temperature s pomoću jednog ili više rashladnih sredstava na kontinuiran način. To znači da se hlađenje odvija sve dok se ne postigne izjednačavanje temperature metala i rashladnog medija.
- Diskontinuirano ili izotermno hlađenje se odvija samo u jednom rashladnom sredstvu koji je zagrijan iznad sobne temperature. Hlađenje se u tom rashladnom sredstvu odvija sve do završetka pretvorbe ili dok se pretvorba ne završi barem djelomično. Završetak pretvorbe ovisi o svojstvima i strukturi koja se želi postići. U svrhu postizanja mehaničke ravnoteže poseže se za malim brzinama [33].

## 2.13.2. Faze koje nastaju ubrzanim hlađenjem austenita

### 2.13.2.1. Perlitna transformacija

Perlitna transformacija odvija se na temperaturama iznad 450 °C, tj. u uvjetima kada je moguća difuzija atoma ugljika i atoma željeza. Drugim riječima, perlit se formira eutektoidnom reakcijom uz sporo hlađenje austenita ispod 723 °C [37].

Perlit nastaje iz austenita na granicama zrna, a može rasti u dubinu i širinu pa se tako formira lamelarna struktura. Kako se perlit sastoji od ferita i cementita, u starijim literaturama [1] se nije točno definiralo koja faza prva nastaje. Prema novijim istraživanjima, uglavnom se navodi pojavljivanje cementita kao prve faze kod procesa transformacije perlita (slika 37).



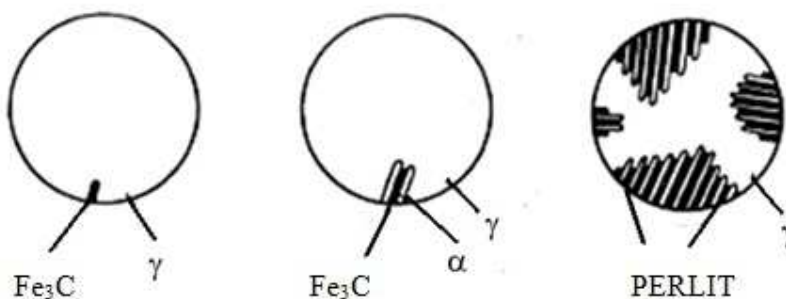
**Slika 37.** Shematski prikaz nastajanja perlita [79]

Transformacija perlita započinje prvom pojavom klica cementita na granicama austenitnih zrna i to na temperaturama između 720-450 °C. Nastanak prve pločice cementita uvjetovan je difuzijom ugljika iz neposredne okoline.

Na slici 38 je shematski prikazano formiranje zrna cementita i ferita. Zrna rastu prema granicama zrna austenita, kutevima ili bridovima. Rast zrna odvija se sve dok ne dođe do zasićenja, tj. sudaranja zrna sa zrnima perlita. Okolina kristala cementita postaje siromašna ugljikom i transformira se u  $\alpha$ -Fe, tj. nastaje lamelarni kristal ferita. Topljivost ugljika u  $\alpha$ -Fe



je veoma mala pa se ugljik koji se nalazio u  $\alpha$ -Fe svrstava prema susjednom austenitnom području koje zatim postaje prezasićeno ugljikom. Zbog toga dolazi do pojave novih kristala cementita. Brzina transformacije ovisi o brzini nastajanja jezgre transformacije i brzini porasta kristala novih faza [45].



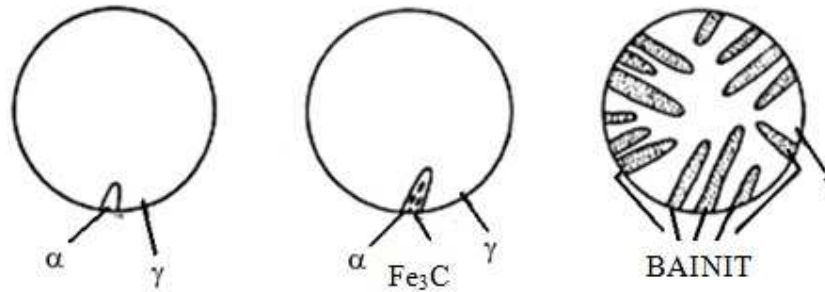
**Slika 38.** Austenitno-perlitna transformacija [80]

Razmaci između lamela određeni su brzinom difuzije ugljika u austenitu. Kako se difuzija smanjuje snižavanjem temperature, tako se smanjuje i razmak između lamela. Na 700 °C formira se grubozrnati perlit, na 600 °C finolamelarni perlit i na 500 °C finolamelarni perlit [44].

### 2.13.2.2. Bainitna transformacija

Bainitna transformacija odvija se na temperaturama između 200 i 450 °C, tj. kada više nije omogućena difuzija atoma željeza, već samo atoma ugljika. Kod većeg pothlađenja, odnosno kada su temperature toliko niske, difuzija ugljika u austenitu je jako otežana. Početak razlaganja traje duže vrijeme, a tako raste i vrijeme trajanja transformacije.

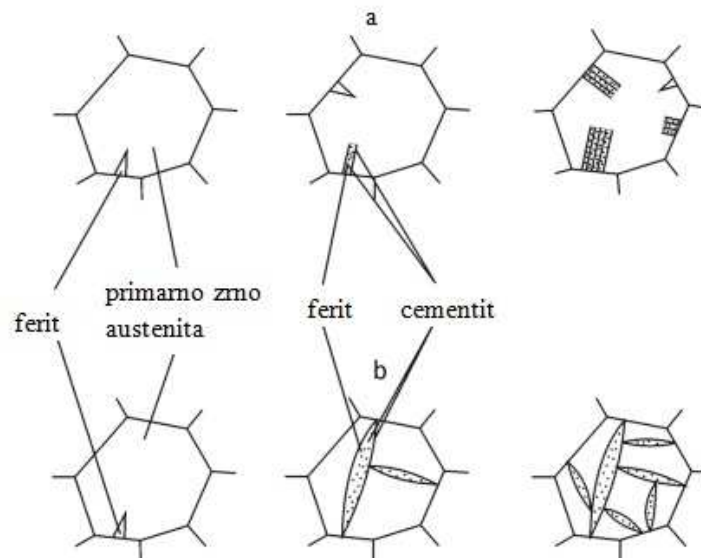
Kao i u prethodnom slučaju kod perlitne transformacije nastat će ferit i cementit. Na slici 39 se nalazi shematski prikaz austenitno-bainitne transformacije. Kristali ferita koji su prezasićeni ugljikom nastaju iz austenita prilikom grupnog pomicanja atoma na granicama zrna (ili drugim greškama u rešetci) te omogućavaju svoj rast. Brzina difuzije ugljika u  $\alpha$ -rešetci je veća nego u  $\gamma$ -rešetci te se ugljik izdvaja u obliku globularnih ili duguljastih kristala cementita. Kod niže temperature nastajanja bainita, manja je brzina difuzije ugljika u  $\alpha$ -rešetci te nastaje i sitniji izdvojeni cementit u feritu [1], [43].



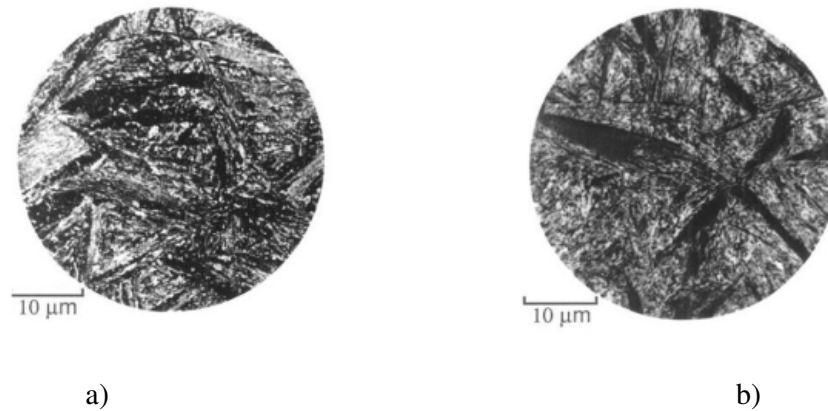
**Slika 39.** Shematski prikaz austenitno-bainitne transformacije [81]

Kod takvog prijelaznog stanja, tj. ugljikom prezasićenog  $\alpha$ -Fe, ugljik se postepeno izdvaja u obliku karbida željeza. Iz toga se može objasniti nastanak igličaste strukture bainita, prisutnost globularne strukture karbida te porast tvrdoće zbog povećane disperznosti. Kod viših temperatura u bainitnom području odvijaju se difuzijski procesi i formira se gornji bainit. Na nižim temperaturama difuzijski proces nije intenzivan pa nastaje donji bainit. Nastali karbidi u gornjem bainitnom području su naizgled grublji od karbida koji su nastali u donjem području, a razlog tome je veća brzina difuzije u  $\alpha$ -rešetci. Također, gornji bainit je mekši od donjeg bainita.

Postoje i razlike u mikrostrukтури gornjeg i donjeg bainita. Mikrostruktura donjeg bainita slična je martenzitnoj mikrostrukтури [1], [43]. Na slikama 40 i 41 dani su primjeri nastanka i izgleda gornjeg i donjeg bainita.

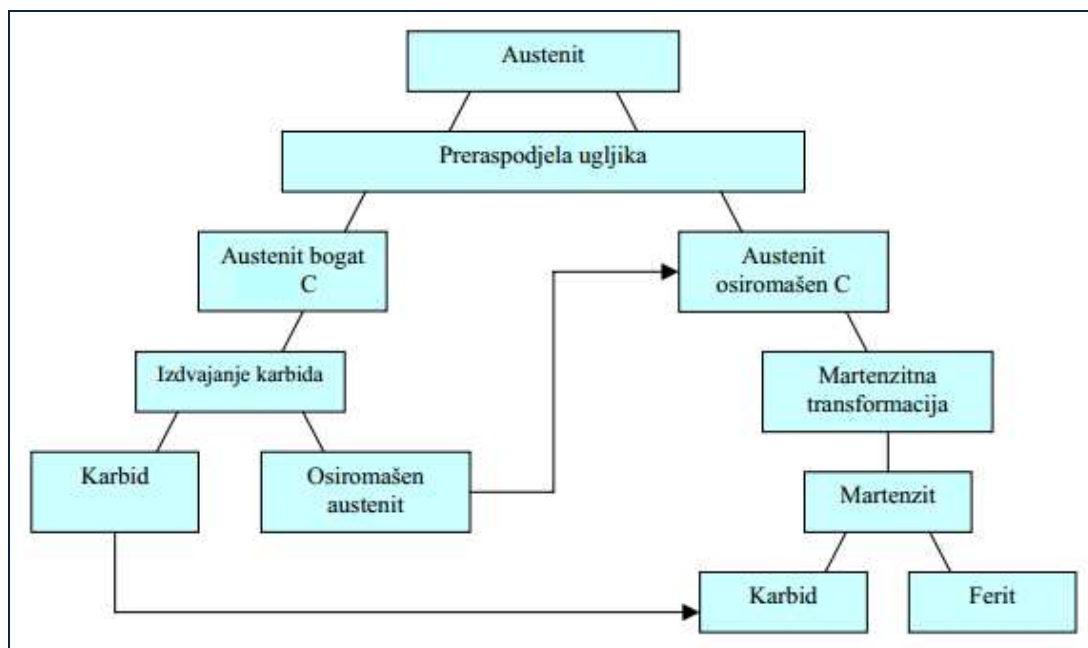


**Slika 40.** Shematski prikaz nastanka: a) gornjeg bainita, b) donjeg bainita [82]



**Slika 41.** Primjer mikrostrukture bainita: a) gornji bainit, b) donji bainit (povećanje 200x)  
[83]

Stupanj bainitne pretvorbe pretežito ovisi o iznosu temperature, tj. ako je temperatura pretvorbe viša, stvara se manje bainita. Pri tome ostaje više zaostalog austenita koji se nakon određenog vremena raspada u perlit. Shematski prikaz odvijanja bainitne transformacije prema A. Guljajevu prikazan je na slici 42 [84].



**Slika 42.** Shematski prikaz procesa bainitne transformacije [84]

Uslijed pada temperature dolazi do smanjenja vremena inkubacije bainitne pretvorbe. Razlog tome je što je kod nižih temperatura veća vrijednost kritične koncentracije ugljika u austenitu za potrebnu pretvorbu u martenzit. Stoga je potrebna i manja preraspodjela ugljika unutar austenita kako bi se omogućilo stvaranje martenzitne pločice. Također, uslijed pada

temperature smanjuje se difuzija ugljika te se povećava vrijeme potrebno za bainitnu pretvorbu.

Ako se nakon završene bainitne transformacije uspostavi hlađenje do sobne temperature, nastat će martenzit. Kemijski sastav ima velik utjecaj na odvijanje naknadne martenzitne transformacije. Kod primjera ugljičnih i niskolegiranih čelika koji su poslije bainitne transformacije ohlađeni na sobnu temperaturu, rezultat je potpuna transformacija austenita u martenzit [76], [77].

### 2.13.2.3. Martenzitna transformacija

U martenzitnom području (ispod 180 °C), iz pothlađenog austenita nastaje martenzit. Ispod 180 °C brzina difuzije ugljika u  $\alpha$ -rešetci je mala i nije dovoljna za izdvajanje karbida. Atomi ugljika ostaju na svojim pripadajućim mjestima u rešetci. Grupnim pomicanjem atoma,  $\gamma$ -rešetka transformira se u  $\alpha$ -rešetku, a ugljik ostaje raspoređen u  $\alpha$ -rešetci, što rezultira nastankom tetragonalnog martenzita. Ako se martenzit koji je stvoren između 180-100 °C ostavi duže vremena u sredstvu za kaljenje, na tim temperaturama postiže se transformacija u kubični martenzit. Iako je brzina difuzije ugljikovih atoma kod ovih temperatura mala, smatra se dovoljnom da u određenom vremenskom intervalu omogući okupljanje atoma ili izdvajanje karbida [75], [76].

Stvaranje martenzita je postepen proces koji u jednom trenutku počinje i odvija se kratko uz veliku brzinu, potom se zaustavlja i nakon nekog vremena ponovno počinje. Zbog postepenog procesa, transformacija se ne odvija potpuno. Uz martenzit u kaljenoj strukturi, može se nalaziti i zaostali austenit. Njegova količina je veća ako je sadržaj ugljika veći. Količina zaostalog austenita ovisi i o legirajućim elementima koji snižavaju temperaturu početka transformacije, ali istovremeno povećavaju količinu zaostalog austenita. Određeni legirajući elementi djeluju suprotno, povišuju temperaturu, a umanjuju količinu zaostalog austenita. Količina zaostalog austenita ovisi o brzini hlađenja. Na temperaturama ispod približno 100 °C martenzit i zaostali austenit su stabilni, stoga u strukturi neće doći do transformacije [22], [43].

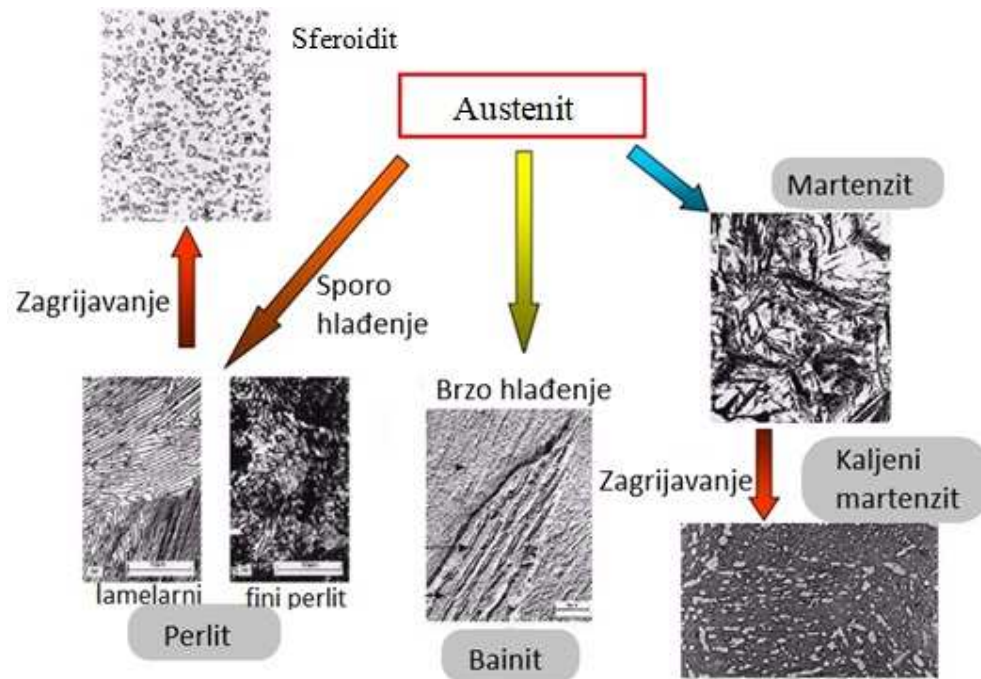
Martenzitna pretvorba završava potpuno nakon što se pri hlađenju postigne temperatura završetka martenzitne pretvorbe ( $M_f$ ). Martenzitna struktura je igličastog izgleda. Iglica se formira na granicama austenitnog zrna i raste prema kristalnom zrnju austenita.

Nakon što iglica martenzita udari u granicu zrna austenita ili u neku drugu iglicu, njezin rast se prekida. Na slici 43 prikazan je primjer rasta iglice martenzita. Između iglica martenzita smješten je zaostali austenit. Nije poželjno ako se zaostali austenit u većoj količini nalazi u martenzitnoj strukturi ili ako se izdvoji kao zasebna faza. Nakon martenzitne pretvorbe, količina zaostalog austenita u mikrostrukturi raste s koncentracijom ugljika u primarnom austenitu [22].



**Slika 43.** Rast iglica martenzita [5]

Na slici 44 prikazana je podjela, tj. mogućnosti transformacije, kao i mikrostruktura sferoidita. Sferoidit se formira kod ugljičnog čelika koji se zagrije na oko 700 °C u periodu od 30 sati. Može se formirati i pri nižim temperaturama, ali je potrebno duže vrijeme, jer se radi o procesu difuzije. Sastoji se uglavnom od 88 % ferita i 12 % cementita, tj. od iglica ili kuglica cementita unutar primarne faze koja može biti perlit ili ferit. Uloga sferoidita je da omekša visokouglične čelike i omogući lakše oblikovanje. Smatra se najmekšom formom čelika [1].



**Slika 44.** Shematski prikaz faznih transformacija u čeliku [85]

## 2.14. Korozijski čelika

Riječ korozijski dolazi od latinske riječi „corrodere“, što znači nagristi. Prema definiciji opisuje se kao fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i okoline u kojoj se metal nalazi, pri čemu može doći do promjene svojstava metala. Drugim riječima, to je elektrokemijski proces pri kojem se neki metal ili legura elektrolitski nagriza, odnosno dolazi do oštećenja metala, tj. legure [86], [87]. Korozijski nastaje ako postoji afinitet između reaktanata, odnosno materijala i okoline. Kod pojave korozijski odvija se niz reakcija koje teže konačnom rezultatu, odnosno da metal ili njegov određeni dio prijeđe iz metalnog u ionsko stanje [88]. Kada neki metal dođe u doticaj s otopinom, nakon određenog vremena odvija se otapanje metala, metal oksidira i stvaraju se pozitivni ioni. Pri tom se iz metala oslobađaju elektroni. Za nastavljanje reakcije, oslobođeni elektroni moraju se kombinirati s drugim ionima i odstraniti ih iz otopine. Oslobođanje elektrona u metalu omogućava prestanak ionizacije metala. Osnovna reakcija kojom se može prikazati ovaj proces je:



Konačni rezultat ovog procesa je struja elektrona metala M do iona N u otopini kako bi ga on istovremeno potisnuo [22].

Brzina korozije ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima, tj. o unutarnjim i vanjskim čimbenicima koji imaju utjecaj na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili [86]. Osim kvalitete čelika, utjecaj jednog parametra na brzinu korozije uvelike ovisi o koncentraciji nekog drugog parametra.

Korozija se klasificira prema mehanizmu procesa, razdiobi na površini materijala, vremenskom trajanju, materijalu koji pokazuje sklonost prema koroziji te prema vrsti korozivnog medija [2]. Vrlo je važna podjela prema mehanizmu procesa [86], [89]:

- a) kemijska korozija metala (odvija se u električki nevodljivim fluidima, tj. neelektrolitima),
- b) elektrokemijska korozija metala (odvija se u električki vodljivim kapljevinama, tj. elektrolitima) i
- c) korozija ili degradacija nemetala u fluidima.

Pojavni oblici korozije mogu biti [86]:

- a) opća ravnomjerna ili neravnomjerna korozija uočava se na površini materijala pri čemu je intenzitet oštećenja posvuda podjednak ili lokalno različit. Intenzitet opće korozije mjeri se gubitkom dimenzija u mm/god ili gubitkom mase u  $g/m^2h$  [2].
- b) lokalna ili mjestimična korozija zahvaća samo dio površine materijala. Razlikuje se jamičasta (pitting) korozija, napetosna korozija, kontaktna korozija, interkristalna korozija, transkristalna korozija, korozija u procijepu, erozija, kavitacija i tribokorozija.

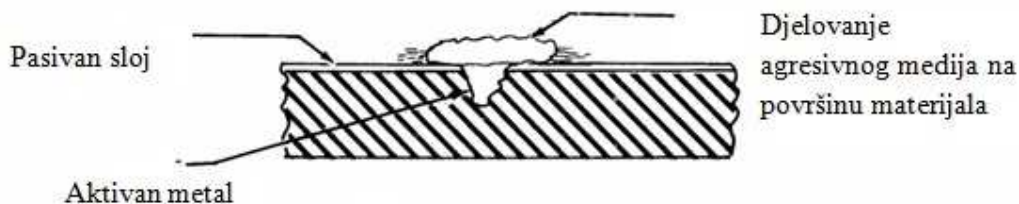
Kod čeličnih konstrukcija koroziju uzrokuju voda i oksidacijska atmosfera, odnosno kisik iz atmosfere. Na slici 45 su prikazani čimbenici, odnosno uvjeti iz atmosfere koji mogu pridonijeti nastanku korozije.



**Slika 45.** Čimbenici koji doprinose nastanku korozije [90]

Kiseli agresivni mediji mogu uzrokovati koroziju i bez prisutnosti atmosferskog kisika. Aktivni materijali poput čelika i pocinčanog čelika korodiraju po cijeloj površini, dok pasivni materijali poput krom-nikal čelika i aluminijska imaju pasivirani sloj na površini koji

štiti od korozije, a korozija se pojavljuje u slučaju oštećenja tog sloja npr. pri djelovanju klorida (slika 46). Ovaj slučaj korozije opasniji je, jer korozija može napredovati u dubinu materijala, čak iako se oštećenje dogodilo samo na jednom dijelu konstrukcije. Posljedice su vidljive u obliku loma materijala i otkazivanja nosivosti konstrukcije [86], [91].



**Slika 46.** Razvijanje korozije u dubinu materijala [90]

U tablici 5 je prikazana skica osnovnih oblika korozijskih razaranja s pripadajućim čimbenicima koji ih karakteriziraju.

**Tablica 5.** Pojavni oblici korozije [90], [92]

Skica korozijskog razaranja	Oblik korozije – mehanizam – utjecajni čimbenici
	<p><b>OPĆA KOROZIJA</b></p> <p>Ravnomjeran (predvidljiv) gubitak, <math>g/m^2</math> ili <math>mm/god.</math></p> <p>Čimbenici: okoliš, koncentracija, temperatura.</p>
	<p><b>RUPIČASTA (PITING) KOROZIJA</b></p> <p>Nastanak rupica u obliku kratera ili jamica kod materijala sklonih pasiviranju prvenstveno zbog klorida, ali i na mjestima uključaka u metalu, kao što su to npr. MnS uključci. Čimbenici: koncentracija klorida, brzina strujanja, temperatura, pH.</p>
	<p><b>KOROZIJA U PROCIJEPU</b></p> <p>Lokalna korozija na mjestima nastanka procijepa - brtvi, ispod nakupina, kod materijala koji se pasiviraju.</p>



	<p>Čimbenici: koncentracija klorida, temperatura, brzina strujanja, diferencijalna aeracija, pH.</p>
	<p><b>GALVANSKA ILI BIMETALNA KOROZIJA</b></p> <p>Galvanska korozija: manje «plemenit» materijal se otapa.</p> <p>Čimbenici: razlika potencijala, vodljivost elektrolita, temperatura.</p>
	<p><b>INTERKRISTALNA KOROZIJA</b></p> <p>Korozija po ili uz granice zrna koja imaju precipitate, npr. kod Cr-Ni čelika s visokim udjelom ugljika.</p> <p>Čimbenici: medij, toplinska obrada, temperatura.</p>
	<p><b>NAPETOSNA KOROZIJA</b></p> <p>Specifični korozivni medij i materijal; visoka mehanička (također i zaostala unutarnja) naprezanja.</p> <p>Čimbenici: medij, naprezanje, temperatura.</p>
	<p><b>KOROZIJSKI ZAMOR</b></p> <p>Zamor materijala u korozivnim uvjetima.</p> <p>Čimbenici: frekvencija, naprezanje, koncentracije, temperatura.</p>
	<p><b>EROZIJSKA KOROZIJA</b></p> <p>Fizikalno-kemijsko oštećivanje materijala</p> <p>Čimbenici: velike brzine protoka, oštri zavoji, turbulencije.</p>

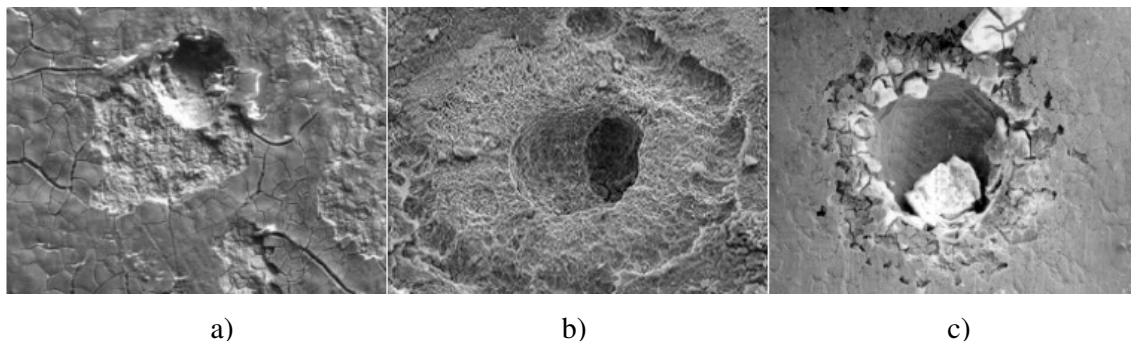
Opća korozija ravnomjerno ili neravnomjerno zahvaća cijelu izloženu površinu metala. Ravnomjerna opća korozija lako se može uočiti i pratiti pa se stoga i konstrukcijski dijelovi koji su zahvaćeni ovim tipom korozije mogu na vrijeme zamijeniti ili zaštititi od djelovanja korozije. Kod neravnomjerne korozije proces je puno teže kontrolirati, jer dubina

korozijskog oštećenja može biti i nekoliko puta veća od površinskog, tj. početnog promjera. Na slici 47 dan je primjer opće korozije konstrukcijskog dijela [91].



**Slika 47.** Primjer opće korozije [93]

Piting ili točkasta (rupičasta) korozija je lokalni oblik korozije koji zahvaća određene dijelove metalne površine i nastaje kada dođe do razbijanja pasivne površine metala. Očituje se malim jamicama, koje s vremenom prelaze u rupice, odnosno prodiru dublje u materijal. Ova vrsta korozije predstavlja vrlo ozbiljan problem u industriji. Iako prvo zahvaća površinske dijelove metala, agresivni uzročnici ove vrste korozije mogu znatno prodirati duboko u masu metala i prouzročiti pucanje cijele konstrukcije. Prodiranje agresivnih čimbenika može se odvijati brzo, a oštećenja je teško odmah otkriti. U većini slučajeva, na površini je vidljivo tek samo malo korozijskih produkata, dok se veća oštećenja odvijaju duboko u metalnoj strukturi. Najpodložniji su joj nehrđajući čelici. Nastaje pri razaranju pasivnog sloja na površini metala usred djelovanja klorida. U nastalim razorenim jamicama nakuplja se klorid koji potiče dublje razaranje materijala. Nastanak ovog tipa korozije može se spriječiti zaštitom kao što je poliranje zavarenog spoja, legiranjem ili elektrokemijskom metodom zaštite [94], [95]. Na slici 48 dan je primjer rupičaste korozije.



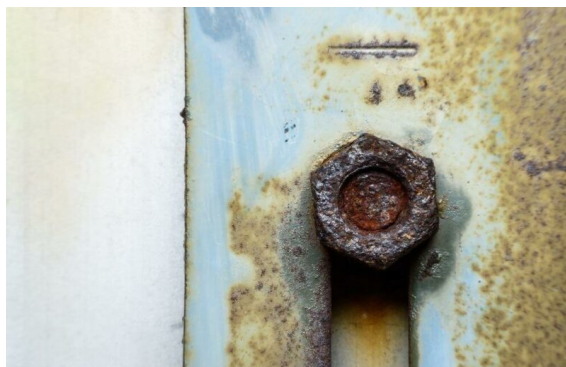
a) b) c)

**Slika 48.** Rupičasta korozija - formiranje oštećenja:

- a) formiranje udubine na površini čelika,
- b) razaranje površine i prodiranje korozije unutar materijala,
- c) oštećenje čelika nakon kloridnog razaranja površine [96]

Piting korozija predstavlja vrlo opasan tip korozije koji je odgovoran za velik broj razaranja konstrukcija i kvarova u industrijskim postrojenjima. Nastale jamice nisu uvijek uočljive na površini, već su sakrivene ispod površinskih naslaga, tj. nastalih produkata korozije. Iako jamice na površini izgledaju male, ipak se mogu širiti u dublje područje metala što može rezultirati razaranjem dijelova konstrukcije [96]. Čak i pojava jedne jamice može prouzročiti kvar cijelog sustava. Zbog toga je ovaj tip korozije vrlo opasan u naftnoj, kemijskoj i nuklearnoj industriji. Djelovanje piting korozije može uzrokovati razaranje materijala na konstrukcijama koje su u kontaktu s plinom ili uljem te tako izazvati požar, eksploziju i druge katastrofe.

Kontaktna korozija dijeli se na koroziju u procijepu i galvansku koroziju. Korozija u procijepu pojavljuje se između dijelova konstrukcija, npr. preklopni zavareni spojevi, a pritom su oba metala istih korozijskih potencijala. Između dijelova konstrukcija, odnosno procijepa dolazi do nakupljanja nečistoća koje dovode do nastanka korozije (slika 49). Čelici s većim udjelom kroma ili molibdena otporniji su na ovaj oblik korozije. Unutar procijepa su anodna mjesta na kojima je izraženo djelovanje agresivnih tvari, a izvan procijepa su katodna mjesta. Zbog loših konstrukcijskih rješenja, kao što su pregrubo obrađena površina ili zbog zaostalih metalnih kapljica nastalih zavarivanjem, između procijepa dolazi do lokalne depasivacije materijala, a nepovoljan omjer anodnih i katodnih mjesta pogoduje velikoj brzini razaranja materijala. Zbog toga je prilikom konstruiranja potrebno primijeniti projektna rješenja (izbjegavati montažu uskih procijepa, omogućiti drenažu vode s konstrukcija). Korozija u procijepu može se spriječiti i s pomoću katodne zaštite [4].



**Slika 49.** Korozija u procijepu [97]

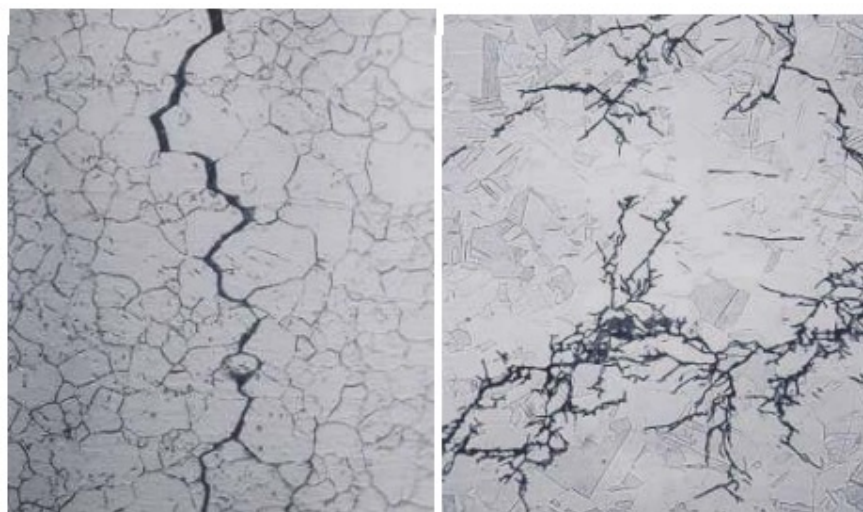
Galvanska korozija nastaje ako su dva metala s različitim korozivskim potencijalom uronjena u elektrolit pri čemu metal s nižim elektrodnim potencijalom korodira [96]. Zbog toga je potrebno odabrati odgovarajući metal koji odgovara namjeni. Npr. ako je konstrukcija izložena morskoj vodi, potrebno je izbjeći miješanje različitih metala. Ako je veći broj različitih metala, i razlike u korozivskim potencijalima među njima su veće. Ponekad se ne može izbjeći korištenje različitih materijala, stoga treba nastojati da je razlika u korozivskim potencijalima između odabranih materijala što manja. Veoma važan faktor pri nastajanju galvanske korozije je odnos površine katode u odnosu na površinu anode. Tok elektrona, tj. struja teče kroz metalni kontakt ili spoj dvaju metala. Metal koji ima manju površinu u pravilu bi trebao biti najplemenitiji (pritom je mala površina katode, a velika površina anode što znači malu gustoću anodne struje). Anodna struja je mala kao i korozija na površini anode [98]. Određeni materijali imaju sklonost da iz aktivnog stanja (anode) prijeđu u stanje pasivacije i tako dolazi do korozije drugog (plemenitijeg) metala. Na slici 50 prikazan je primjer galvanske korozije.



**Slika 50.** Galvanska korozija [99]

Interkristalna korozija (slika 51) pojavljuje se uzduž granica metalnog zrna te se širi u dubinu. Pri višim temperaturama kod zavarivanja ili toplinske obrade, na granicama zrna počinje izlučivanje  $\text{Cr}_2\text{C}_6$  karbida. Posljedica toga je što granice zrna više nisu bogate kromom i smanjuje se otpornost na koroziju. Kod ovog procesa, izlučeni karbidi postaju katoda u galvanskom članku korozije, a područja osiromašena kromom čine anodu te dolazi do razaranja materijala. U većini slučajeva, interkristalna korozija ostaje neprimijećena, a pri smanjenju čvrstoće elemenata može doći do loma materijala. Obično se nastanak ovog tipa korozije može spriječiti žarenjem i regulacijom udjela ugljika, tj. postizanjem stabilnijih karbida [100].

Osim interkristalne strukturne korozije postoji i transkristalna korozija koja se širi kroz zrno metalnog materijala. Pojavljuje se kao posljedica adsorpcije medija u mikropukotine materijala. Oštećenje nastalo transkristalnom korozijom razgranatog je oblika. Na slici 52 dan je primjer interkristalne i transkristalne korozije čelika [101].



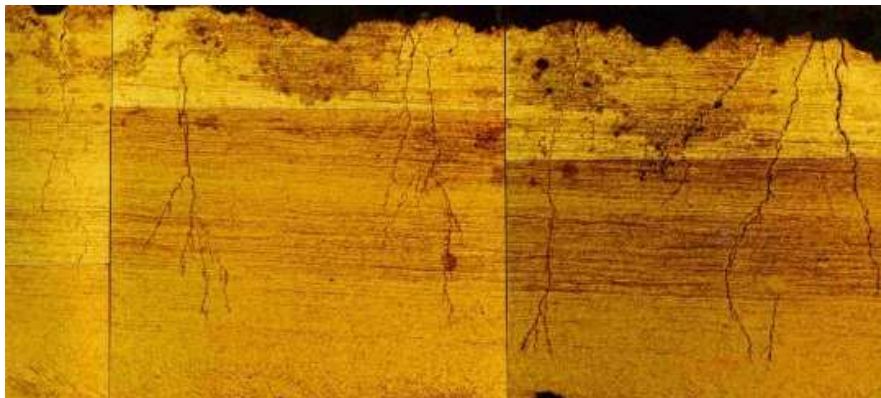
a)

b)

**Slika 51.** a) Interkristalna napetosna korozija AISI304 čelika, b) Transkristalna napetosna korozija AISI316 čelika [102]

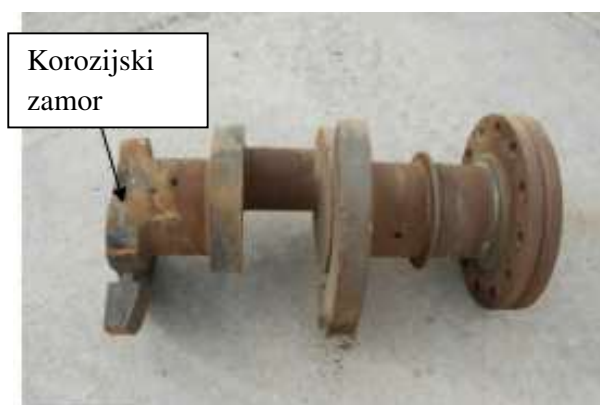
Napetosna korozija (slika 11-8) nastaje uslijed djelovanja agresivnih medija (prisutni klorid ili kisik u mediju) sa zaostalim ili radnim naprezanjima. Često se ova vrsta korozijskog oštećenja ne može predvidjeti, jer na konstrukciji nema vidljivih naznaka prije pojave pukotina. Najčešće se javlja na hladno deformiranim mjestima kod kojih su prisutna zaostala naprezanja ili kod zavarenih spojeva gdje su osim naprezanja, moguće i strukturne promjene.

Ovoj vrsti korozije najviše su podložni austenitni Cr-Ni čelici kod kojih se pukotine direktno šire kroz kristal (transkristalno) [103], [104].



**Slika 52.** Napetosna korozija [104]

Zamor materijala u korozivnim uvjetima (slika 53) predstavlja pojavu postupnog oštećenja materijala koji su podvrgnuti opterećenjima, odnosno naprezanju. Najčešće nastaje kod dinamički napregnutih konstrukcija (cikličko opterećenje tijekom dužeg razdoblja) uz istovremeno djelovanje agresivnih medija. U većini slučajeva, lom započinje na inicijalnoj pukotini. Pukotina može nastati skupljanjem dislokacija uslijed korozije, unutrašnjih naprezanja i dr. Posljedica je lom materijala koji nastaje kada se nadvlada statička čvrstoća konstrukcije [105], [106].



**Slika 53.** Korozijski zamor na koljenastom vratilu [107]

Erozijska korozija (slika 54) nastaje kada je metal izložen istovremeno nekom mehaničkom i korozivnom djelovanju. Postoje dva oblika erozijske korozije: kavitacijska korozija i trošenje. Kavitacijska korozija nastaje uslijed naglog strujanja tekućine ili plinova kroz cijev. Brzina fluida može biti toliko velika pri čemu povećanje tlaka uzrokuje stvaranje

vodenih mjehurića koji se zadržavaju na površini. Zaštitni slojevi na površini materijala se troše, a posljedica je nastajanje korozije. Trošenje nastaje zbog vibracija između korodirajućeg i drugog metala u kontaktu pri čemu također dolazi do trošenja površinskog sloja oksida metala. Na cijevima se mogu nakupljati pijesak i talozi koji pojačavaju eroziju. U čeličnim cijevima u kojima teče para zadržavaju se kondenzirane kapljice vode koje doprinose razvoju korozije. Loše postavljena konstrukcija je još jedan od razloga za nastajanje erozijske korozije, stoga je potrebno izbjeći postavljanje naglih i oštih zavoja u cjevovodima [106].



**Slika 54.** Erozijska korozija cijevi [108]

#### **2.14.1. Korozijski postojani čelici**

Kod korozijskih postojanih čelika dolazi do procesa pasiviranja, tj. na površini se stvara tanka zaštitna prevlaka. Na površini spontano ili prirodnim procesima oksidacije nastaje pasivni oksidni film bogat kromom. Oksidni film je vrlo tanak, iznosi oko 1-5 nanometara ( $1-5 \times 10^{-9}$  m), ali je ipak kemijski stabilan, ako je prisutna dovoljna količina kisika na površini. Zaštitni oksidni film ima i svojstvo obnavljanja. Naime, zaštitni oksidni film se prilikom postupka mehaničke strojne obrade može ukloniti s površine, ali ako se materijal nalazi u okolini s dovoljno kisika, ponovno se obnavlja (slika 55) [104].



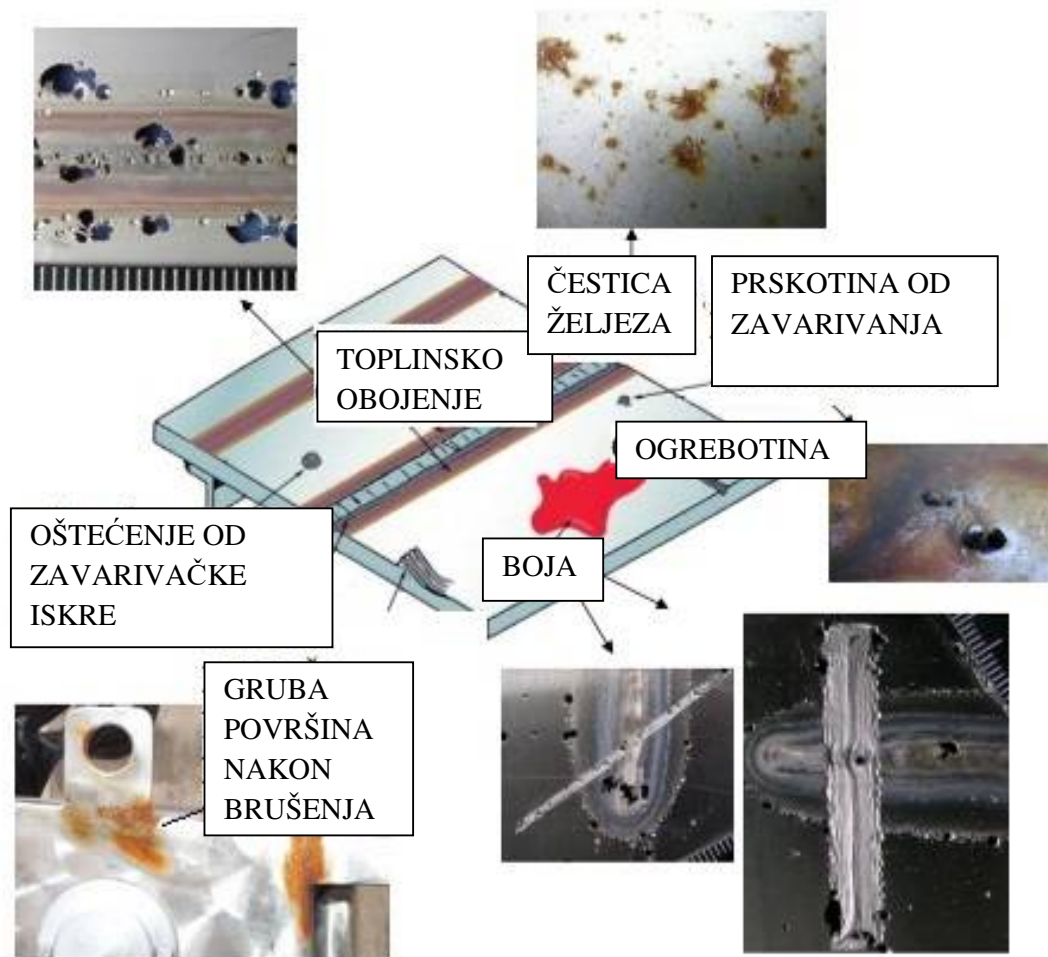
**Slika 55.** Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [104]

Za postizanje korozijske otpornosti, istovremeno bi trebala biti ispunjena dva uvjeta. Prvi uvjet je visok sadržaj kroma u čvrstoj otopini (iznad 12 % Cr). Drugi uvjet je homogena monofazna mikrostruktura. Nastanak lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne mase čelika predstavlja velik problem, jer pritom dolazi do pojave galvanskih članaka u strukturi [109]. Zbog toga bi korozijski postojani čelici trebali imati potpunu feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu. Nije poželjna prisutnost drugih intermetalnih faza. Monofazna feritna mikrostruktura može se formirati s alfa-genim elementima poput Cr, Mo, V, Nb, Ti, Si i Al. Gamma-geni elementi poput Ni, Mn, Co, Cu i N omogućuju stvaranje monofazne austenitne mikrostrukture. Feritni i martenzitni čelici sadrže visok maseni udio Cr (>12 %), a austenitni čelici visok maseni udio Ni (>8 %) [110], [111]. Dupleks nehrđajući čelici se primjenjuju kao konstrukcijski materijali zbog odlične kombinacije mehaničkih i korozijskih svojstava. Kod dupleks nehrđajućih čelika prisutna je dvofazna mikrostruktura koja se sastoji od približno jednakih udjela ferita i austenita (50 % + 50 %) [112].

Na pasivaciju čelika utječe i udio legirajućih elemenata (Ni, Mn, W, Ti, Al). Maseni postotak ugljika također utječe na korozijsku stabilnost. Ako je viši postotak ugljika postoji veća opasnost od formiranja karbida koji mogu stvarati nepoželjne intermetalne faze. Zbog toga je potrebno postići što manji maseni udio ugljika (do 0,02 %). Na stupanj pasivacije utječe i vrsta i količina nekog medija. Iz navedenog, može se zaključiti da nehrđajući čelici nisu uvijek otporni na koroziju, odnosno, pasivno stanje koje osigurava korozijsku otpornost nije uvijek stabilno te se može i razoriti. Posljedica toga je pojava korozijskih procesa koji se najčešće pojavljuju u lokalnim područjima [106], [113].



Osim postupaka mehaničke obrade, različiti drugi postupci mogu razoriti oksidni sloj na površini. Korištenje konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika, njihova montaža ili izrada, može nepovoljno utjecati na postizanje i održavanje pasivnog stanja. Na slici 56 prikazani su primjeri korozijskih oštećenja nastalih zbog različitih utjecaja i postupaka.



**Slika 56.** Primjer nehomogene površine čelika i posljedice korozijskih procesa

[104]

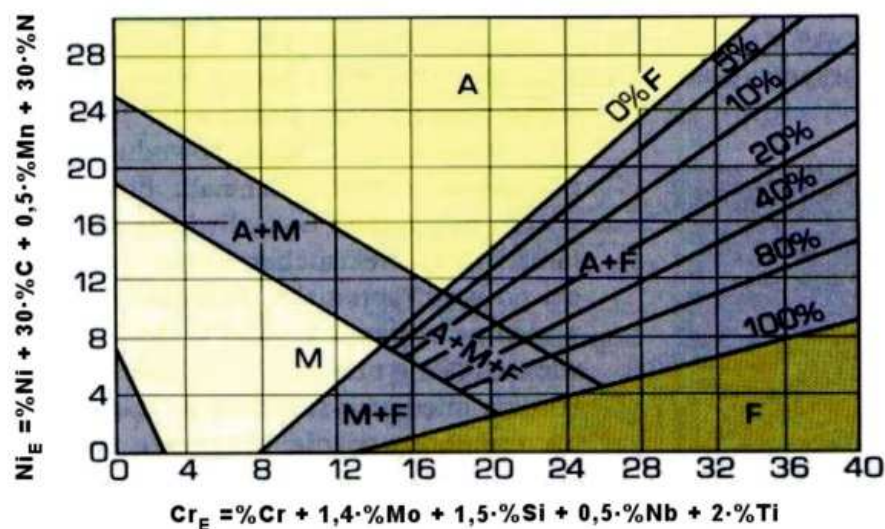
Krom se smatra glavnim legirajućim elementom za usporavanje procesa korozije, jer služi za stvaranje pasivnih filmova. Krom u kombinaciji s kisikom iz atmosfere stvara tanki, nevidljivi, pasivni sloj oksida. Veličina atoma kroma i njegovih oksida su vrlo slične i zbog toga je omogućeno skladno spajanje na površini metala. Pasivni film nastaje već pri 10 % Cr, ali je stabilnost pasivnog filma povećana je ako je sadržaj kroma veći, npr. oko 20 % pa i više. Previsok sadržaj kroma u čelicima ipak može negativno djelovati na druge karakteristike

čelika (mehanička svojstva, zavarljivost itd.). Zbog toga je najpoželjnije odabrati povoljnu kombinaciju legirajućih elemenata [114].

Ako se stvaraju karbidi, smanjuje se postotak kroma kojeg onda nema dovoljno da bi se postigla antikoroziivnost te se ne stvaraju druge faze karbida. U tom slučaju korozijski postojani čelici trebaju sadržavati što manji % C i što viši % Cr. Npr. kod visokolegiranog Cr-čelika postoje specijalni karbidi tipa  $Cr_{23}C_6$ . Prema izračunu masenog udjela ugljika u karbidu, ugljika ima 5,68 %, dok kroma ima 94,32 %. S time se može zaključiti da je za svakih 0,1 % C vezano 1,66 % Cr, a taj postotak nije dovoljan da bi čelik bio korozijski postojan [115].

Čelici su korozijski postojani ako imaju homogenu monofaznu mikrostrukturu. Monofazna feritna mikrostruktura može se postići s pomoću legiranja s alfa genim elementima (feritotvorcima). Krom se smatra najjačim alfa genim elementom, ali se za legiranje koriste kemijski elementi poput silicija, aluminija, molibdena, volframa, titana i dr. S druge strane, monofazna austenitna struktura postiže se legiranjem s gama genim elementima (austenitotvorci). Nikal se smatra najjačim gama genim elementom, a također se koriste još i kobalt, bakar, mangan i dušik [4].

Pomoću strukturnog Schaefflerovog dijagrama, može se dobiti dobar uvid za postizanje mikrostrukture. Navedeni dijagram pomaže za definiranje strukturnog stanja čelika na temelju poznavanja Cr-ekvivalenta ( $Cr_E$ ) i Ni-ekvivalenta ( $Ni_E$ ). Na slici 57 prikazan je Schaefflerov dijagram.



Slika 57. Schaefflerov dijagram [2]

Iz dijagrama se može uočiti da martenzitne i feritne čelike karakterizira visok udio kroma koji je veći od 12 %, dok je kod austenitnih čelika visok maseni udio nikla i iznosi više od 8 %. Udio ugljika kod feritnih i austenitnih čelika je manji i iznosi oko 0,1 % [114], [115].

Prema sastavu i mikrostrukturi, korozijski postojani čelici dijele se na [2]:

1. Cr-čelike (feritni, martenzitni i martenzitno-karbidni) i
2. Cr-Ni, Cr-Ni-Mo i Cr-Mn čelike (austenitni, feritni, martenzitni, austenitno-feritni, martenzitno-feritni i austenitno-martenzitno-feritni).

Nehrđajući čelici dijele se na [112]:

1. Cr - martenzitne čelike,
2. feritne čelike,
3. austenitne čelike,
4. dupleks čelike i
5. precipitacijski očvrsnute čelike (pH čelike).

## **2.15. Primjena korozijski postojanih materijala**

Za konstrukcijske materijale potrebno je koristiti metale i nemetale koji su otporni prema koroziji u uvjetima za koje su namijenjeni. Općenito, za konstrukciju se moraju odabrati materijali koji imaju homogeniju strukturu, manje zaostalih naprezanja i kvalitetniju površinu. Različiti materijali imaju različitu otpornost na koroziju.

Korozijski postojani čelici upotrebljavaju se pri izradi konstrukcija, njezinih dijelova ili opreme koja se teže može održavati i zaštititi. Materijal se smatra korozijski postojan ako se u jednakim vremenskim uvjetima površina manje razara i ako ne dolazi do promjene mikrostrukture. Određeni materijali se zbog nepovoljnih mehaničkih svojstava ili previsoke cijene ne mogu koristiti kao konstrukcijski materijal, ali stoga mogu poslužiti kao adekvatna zaštita u obliku prevlaka. Primjer za materijale koji se koriste kao prevlake su krom, kadmij i rodij [116]. Materijali se mogu koristiti i kao samostalni konstrukcijski materijali. Tipičan primjer za ovu vrstu materijala je čelik, Fe-legure, Mg-legure i titan. Potrebno je naglasiti da se neki materijali mogu upotrijebiti i za jednu i za drugu svrhu [4], [117].

Pri konstrukciji materijala važno je znati u kojem mediju i pri kojim uvjetima će taj materijal biti izložen. Određeni mediji izazivaju elektrokemijsku koroziju metala. Morska

voda je predstavnik aeriranih, približno neutralnih otopina soli u kojima metali najčešće korodiraju uz kisikovu depolarizaciju [118], [119]. Sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) je kiselina neoksidativna otopina u kojoj neplemeniti metali korodiraju uz vodikovu depolarizaciju. Dušična kiselina ( $\text{HNO}_3$ ) je kiselina oksidativna otopina u kojoj dolazi do pasiviranja metala. Natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ) je lužnata otopina u kojoj korodiraju amfoterni materijali uz vodikovu depolarizaciju. Za nastajanje korozije zaslužna je i gradska atmosfera, odnosno onečišćena vlažna atmosfera koja uzrokuje elektrokemijsku koroziju metala [117].

### 2.15.1. Mehanizmi sprječavanja i zaštite od korozije

Konstruktivni materijal tijekom upotrebe podliježe korozivnim procesima, a time se i smanjuje njegova trajnost i kvaliteta. Zbog toga se primjenjuju različite vrste zaštite od korozije, a to su [120]:

- a) zaštita od korozije nanošenjem prevlaka,
- b) primjena korozivno postojanih materijala,
- c) konstrukcijsko - tehnološke mjere,
- d) elektrokemijske metode zaštite i
- e) zaštita promjenom okolnih parametara (npr. odabir inhibitora).

Na slici 58 prikazan je shematski prikaz metoda zaštite od korozije, odnosno njihova podjela.

Sprječavanje korozije može se postići odgovarajućim izborom sastava i strukture legura. Osnovni zahtjevi za postizanje kvalitetnog metalnog materijala su visoka čvrstoća metala, dodatak legirajućih elemenata, primjena potrebne toplinske obrade i oblikovanje predmeta.



Slika 58. Shematski prikaz metoda zaštite od korozije

Visoka čistoća metala poboljšava otpornost prema pitting koroziji. Međutim, u nekim slučajevima ova definicija nije pravilo koje će uvijek zadovoljiti realne uvjete u praksi. Kod kombinacije željeza i magnezija dovoljna je mala količina Fe kako bi se razvila intenzivna korozija. Razlog tome je velike rezlika u potencijalima Fe i Mg. Drugi primjer je kombinacija olova i cinka. Olovo ima maksimalnu topljivost od 0,002 % koja se smanjuje padom temperature. Ako se prekorači ova vrijednost, dolazi do očvršćavanja, a posljedica je pojava interkristalne korozije. Legura tada postaje slaba i krhka, čak i u tolikoj mjeri da se može smatrati neupotrebljivom. Povoljniji uvjeti se mogu postići, ako se upotrijebi cink čistoće 99,99 % uz sadržaj olova ispod njegove granice topljivosti [119], [121].

Drugi način sprječavanja pojave korozije je dodatak legirajućih elemenata. Legirajući elementi kombiniraju se tako da s nečistoćama tvore sekundarnu fazu pri čemu se postiže bolja otpornost materijala prema koroziji, jer takva promjena omogućava smanjenje razlike potencijala između metalne i sekundarne faze. Jedan od primjera je austenitni nehrđajući čelik koji sadrži od 0,05 % do 0,30 % ugljika. Kod sporog hlađenja ili zagrijavanja na temperaturi između 600 - 700 °C uslijed njegove proizvodnje, dolazi do izlučivanja karbida koji je bogat kromom. Novonastali karbidi izraženi su na granicama kristala. Posljedica je smanjivanje sadržaja kroma u matrici i stvaranje uvjeta za nastanak interkristalne korozije. Ako se čeliku doda legirajući element koji ima veći afinitet prema ugljiku od kroma, sadržaj kroma ostaje u odgovarajućim granicama. Elementi koji se mogu dodati pri takvom slučaju su titan i niobij. Uz dodatak navedenih elemenata, slični rezultati se mogu postići i smanjenjem sadržaja ugljika. Osim navedenog primjera, mnogi dodaci uspješno sprječavaju razvoj korozije tako da stvaraju ili omogućavaju nastanak oksidnih prevlaka. Npr. nehrđajući čelici s ili bez molibdena vrlo su otporni prema kiselinama. Međutim, čelici bez molibdena su neotporni u kloridnim otopinama i sklone su vrlo izraženoj piting koroziji [121].

Toplinska obrada u nekim slučajevima izrazito je važan faktor za sprječavanje razvoja korozije. Legure koje tvore mješance sklone su porastu zrna prilikom lijevanja. Takve legure osjetljivije su na piting i interkristalnu koroziju. Postupak homogenizacije koji isključuje ili umanjuje segregaciju povećava otpornost prema koroziji. Prilikom toplinske obrade važno je obuhvatiti sva svojstva materijala i njihovu primjenu te na temelju toga odabrati odgovarajuće mogućnosti obrade. Ponekad je povoljnije žrtvovati mehanička svojstva materijala kako bi se poboljšala antikorozivnost.

Oblikovanje materijala je također jedan od postupaka koji može smanjiti razvoj korozije. Proizvod se oblikuje tako da mu se smanji mogući kontakt s agresivnim sredstvom ili okolinom koja bi nepovoljno djelovala na njegova svojstva. Dijelovi proizvoda koji ne mogu biti oblikovani tako da budu zaštićeni od negativnih utjecaja iz okoline, mogu se zaštititi dodatnim otpornijim materijalom. Npr. mjesta gdje se nalaze vijci mogu biti opasna, pogotovo kod atmosferskih uvjeta. Ako su materijali vijka i osnovne konstrukcije različiti, stvaraju se uvjeti kontaktne korozije. Ovakav način izrade može se izbjeći tako da se upotrijebe umetci koji nisu porozni (poput plastike ili gume) i tako se spriječi djelovanje vanjskih uvjeta na metalne komponente. Spojevi na određenim mjestima se oblikuju tako da se ograniči mogućnost ulaženja vode.

Korozija je prirodan proces i nije ju moguće potpuno zaustaviti. Neki od najvažnijih postupaka zaštite metala su anorganske prevlake, fosfatiranje, metalne prevlake, katodna zaštita, galvanizacija. Zaštitne prevlake koriste se za zaštitu od korozije različitih konstrukcija koje su izložene agresivnim utjecajima u okolišu kao što je atmosfersko izlaganje, ili se nalaze u postrojenjima kemijske industrije u kojima se traže najzahtjevniji eksploatacijski uvjeti. Različite konstrukcije mogu se očuvati tako da se osnovni materijal zaštititi od agresivnih utjecaja tako što se na njega nanosi površinski sloj, odnosno zaštitna prevlaka drugog materijala. Zaštitne prevlake mogu biti metalne (npr. prevlake od nikla, zlata, cinka, itd.), nemetalne anorganske (npr. konverzijske prevlake, keramičke prevlake i prevlake emajla, itd.) i organske (npr. premazi, tj. boje i lakovi, polimerne prevlake). Fosfatiranje je najpoznatiji postupak za zaštitu željeznih legura s kojim se dobije prevlaka fosfata na metalnoj površini tako da se metal uroni u vruću otopinu fosforne kiseline i fosfata [122].

Prevlake imaju funkciju postizanja određenih fizikalnih svojstava površine, zaštite od mehaničkog trošenja, postizanja estetskog dojma itd. Otpornost prema koroziji ovisi o elektrodnom potencijalu prevlake, ali i o faktorima kao što je debljina prevlake te radnim uvjetima u kojima je materijal izložen [123].

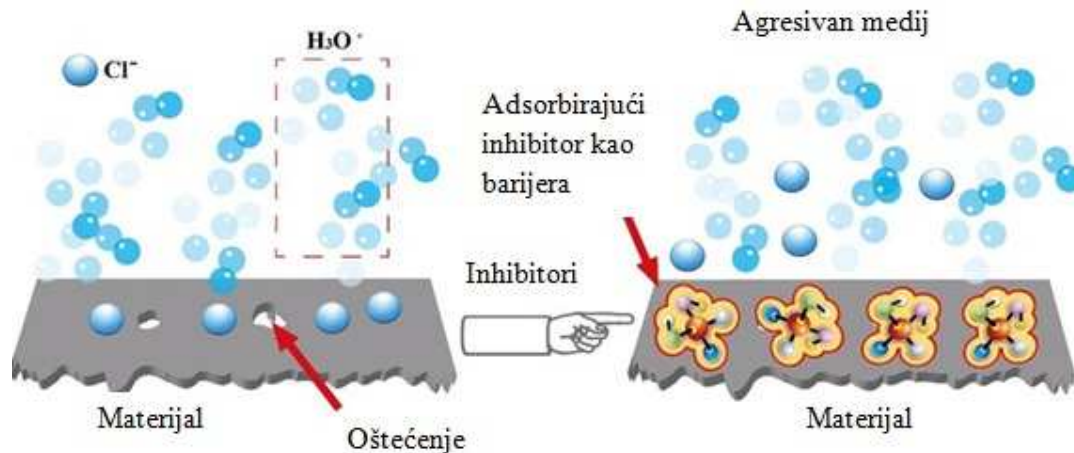
Korozija čelika se može spriječiti i s pomoću sljedećih mehanizama: učinka barijere, inhibitora i galvanskog članka. Učinak barijere može se postići primjenom debelih premaza (od 250 do 500  $\mu\text{m}$ ). Ovakva vrsta zaštite primjenjuje se za čelike koji su uronjeni u vodu. Film se stvara na površini čelika i tako sprječava kontakt kisika i vlage s čelikom. Bez kisika ne dolazi do oksidacije čelika. Ipak, nijedan premaz nije u potpunosti nepropustan, stoga ovaj način zaštite djeluje do određene razine [4], [124].

Pri upotrebi temeljnih boja dodaju se i inhibitori čija je uloga usporavanje ili sprječavanje procesa korozije. Ipak, ova tehnika zaštite nije učinkovita za materijale koji su izloženi vodi zbog pojave mjehurića pri čemu bi se sloj zaštitnog premaza razorio [125].

Inhibitori su tvari koje dodane u maloj koncentraciji u korozivni medij usporavaju nastanak korozije metala koji se u tom mediju nalazi. Prema mehanizmu djelovanja, inhibitori mogu biti katodni (koče katodnu reakciju), anodni (koče anodnu reakciju) i mješoviti (koče katodnu i anodnu reakciju). Odabir inhibitora ovisi o vrsti metala koji se želi zaštititi, o fizikalnim svojstvima inhibitora te o sredini i uvjetima u kojima će se nalaziti (temperatura, tlak, protok). Također, za odabir inhibitora važno je poznavanje njegove djelotvornosti, toksičnosti i

ekonomičnosti. Prema sastavu mogu biti anorganski i organski, alkalni i neutralni, oksidirajući i neoksidirajući itd., dok se prema sigurnosti mogu podijeliti na sigurne i opasne. Opasni inhibitor može uzrokovati pojačanu lokalnu koroziju, dok je uz sigurni inhibitor moguća pojava samo jednolikog tipa korozije [4], [124]. Opasni inhibitori su anodni inhibitori koji, ako su dodani u nedovoljnoj količini štite samo dio površine od otapanja, pa se može formirati opasna kombinacija mala anoda (nezaštićena površina) i velika katoda pri čemu anodni dio korodira s većom brzinom od one kada bi cjelokupna površina bila nezaštićena [126].

Na slici 59 prikazan je primjer djelovanja inhibitora na površinu materijala. Inhibitori reagiraju s površinom metala ili okolišem u kojem je metal izložen i tako smanjuju koroziju.



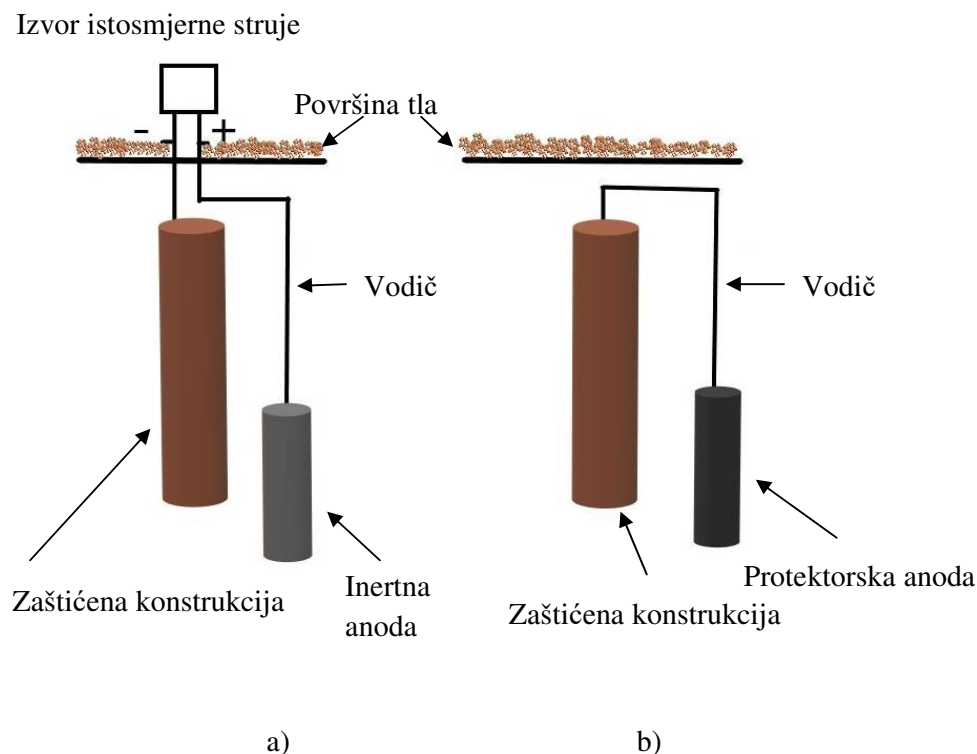
**Slika 59.** Primjer djelovanja inhibitora [127]

Učinak galvanskog članka postiže se upotrebom boja koje sadrže cink. Cink se dodaje u obliku praha u temeljni sloj premaza. Pri kontaktu čelika i cinka stvara se korozijski članak, jer je cink elektronegativnijeg potencijala, odnosno anoda koja se troši pri odvijanju korozijskog procesa. Ova vrsta zaštite nije pogodna za čelične materijale koji su izloženi vodi ako se koristi cinkov prah. Međutim, cinkov silikat je vrlo otporan na kemijska otapala pa se stoga primjenjuje kao zaštita u spremnicima koje sadrže otapalo [4].

U današnje vrijeme, elektrokemijska zaštita koristi se za nepristupačne metalne konstrukcije izložene agresivnoj sredini, kao što su cjevovodi (vodovodi i naftovodi), izmjenjivači topline i uređaji, lučka postrojenja, rezervoari i dr. U praksi se upotrebljavaju dva načina zaštite, katodna i anodna. Metal koji se želi zaštititi drži se u pasivnom stanju [124].



Zbog velike potrošnje energije, katodna zaštita se u praksi često kombinira s nekim drugim vrstama zaštite, npr. s premazima [128]. Ova metoda temelji se na usporavanju korozije tako što se katodnom polarizacijom elektrokemijski potencijal metala pomakne prema negativnom smjeru i tako metal postaje imun. Katodna zaštita od korozije može se koristiti na dva načina: kao zaštita vanjskim izvorom struje i zaštita žrtvovanom anodom, tj. protektorom (slika 60).



**Slika 60.** a) Katodna zaštita vanjskim izvorom struje  
b) Katodna zaštita protektorom [129]

Pravilan odabir sredstva za zaštitu i pravilno izvođenje zaštite od korozije presudan je faktor za duži vijek trajanja konstrukcije. Za kvalitetnu zaštitu metalnog predmeta potrebno je prvo pripremiti njegovu površinu, tj. prije svake zaštite ukloniti čestice koje su nastale kao produkt korozije, masnoće i dr. Uklanjanje nečistoća provodi se postupcima koji se odabiru na temelju stupnja onečišćenja, vrsti prevlake i izgledu površine. Postupci pripreme površina mogu biti mehanički, kemijski, elektrokemijski ili odmaščivanje [128]. Ako se površina čelika ne očisti adekvatno prije nanošenja zaštite, nanosena zaštita bit će privremena, jer se nakon nekog vremena razvija korozija koja može dovesti do razaranja cijele konstrukcije.

Svi navedeni primjeri zaštite od korozije mogu se međusobno i kombinirati kako bi se postigla učinkovitija zaštita. Takav primjer pronalazimo kod konstrukcije broda, pri čemu su pojedini dijelovi izloženi različitim utjecajem okoline (morska voda, djelovanje mikroorganizama, niske ili povišene temperature, agresivni mediji koji se prevoze na brodu, itd.). Stoga je potrebno odabrati više prigodnih zaštita od korozije kako bi se pojedini dijelovi konstrukcije zaštitili.

### **2.15.2. Ekonomsko značenje korozije**

Pojavom korozije može doći do znatnih gubitaka u industrijskim postrojenjima. Korozija smanjuje masu metala, ali i njegovu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda, proizvoda i gotovih komponenti u uređajima koji su smješteni u industrijskim postrojenjima. Ako je metalni proizvod oštećen prilikom djelovanja korozije, metal gubi svoju masu (abrazija tj. dolazi do trošenja metala trenjem). Najčešće je to izraženo u cilindrima motora s unutarnjim izgaranjem, u cjevovodima i pumpama. Čelici predviđeni za podmorske cjevovode, morske lance za privez te konstrukcijski dijelovi broda najčešće su u kontaktu s morskom vodom. U različitim morskim okruženjima mijenjaju se i određeni čimbenici koji utječu na koroziju čelika. Kod smanjenja mase metala dolazi do pogoršavanja svojstava ili mijenjanja oblika samog metalnog proizvoda. Npr. prilikom zamora smanjuje se čvrstoća metala pod utjecajem dinamičkih naprezanja, dok se kod puzanja formira trajna deformacija metala. Zamor može tako nastati općenito na dijelovima vozila ili strojevima koji rade povremeno, dok puzanje nastaje u konstrukcijama koje su mehanički opterećene na povišenim temperaturama [126].

Ako su dijelovi opreme u proizvodnji zahvaćeni korozijom, smanjuju se proizvodni kapaciteti, skraćuje se vijek trajanja opreme, poskupljuje održavanje i dolazi do zastoja u radu te se smanjuje i ukupna proizvodnja. Korozija uzrokuje velike gubitke u gotovo svim industrijskim granama. U kemijskoj i prehrambenoj industriji uzrokuje kvarenje proizvoda. U motorima s unutarnjim izgaranjem povećava se potrošnja goriva i maziva, a smanjuje snaga. Metalni otpad zahvaćen korozijom ima umanjenu vrijednost. Debljina stijenki cijevi i posuda koje su dijelovi industrijskih postrojenja moraju se povećavati pri samoj njihovoj proizvodnji, pogotovo ako su takvi dijelovi postrojenja izloženi negativnim utjecajima koji dovode do nastanka korozije. Precizni elementi, mehanizmi, elektroničke komponente i mjerila mogu postati neupotrebljivi zbog promjene dimenzija ili hrapavosti površine uslijed djelovanja

korozije. Kod alata, npr. tokarskih noževa može doći do otupljenja oštrice alata ili se u industrijskim postrojenjima kod strojeva mogu javiti začepjenja i zastoji kod pokretačkih mehanizama zbog taloženja korozijskih produkata. Korozija na magistralnom cjevovodu često uzrokuje istjecanje nafte, plina ili vode te prekid opskrbe sirovinom. Prilikom transporta također može doći do narušavanja kvalitete novih proizvoda i to prije nego li se dostave na odredište. Često je uložena energija i radno vrijeme prilikom saniranja dijelova konstrukcija zahvaćenih korozijom mnogo skuplja od same proizvodnje određenog dijela konstrukcije. Razvoj industrije omogućava uvođenje noviteta i samim time i upotrebu većih količina metalnih proizvoda koji moraju zadovoljiti teške uvjete poput visoke temperature, tlakova i naprezanja, agresivnih kemikalija. Teško je precizno izračunati određene gubitke u industriji koji su nastali kao posljedica korozije. Primjenom prigodnih zaštitnih metoda može se znatno uštedjeti u nekoj privrednoj grani.

Brzina korozije ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima, tj. o unutarnjim i vanjskim čimbenicima koji utječu na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili [4]. Ako se usporede vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala, moglo bi se očekivati da će metali poput cinka, magnezija i aluminijski brže korodirati. Međutim, na njihovoj površini stvara se tanki oksidni sloj kao posljedica djelovanja kisika iz zraka. Zahvaljujući tankom zaštitnom sloju, površina metala je zaštićena od ubrzanog djelovanja korozije sve dok se zaštitni sloj ne ošteti [124].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru ove doktorske disertacije uz pomoć eksperimentalnih tehnika analize materijala provedena su ispitivanja na alatnim čelicima za topli rad oznake Dievar i HTCS-130. Cilj ispitivanja bazirao se na pronalaženju optimalnog kemijskog sastava alatnih čelika i povezivanja termodinamičkih parametara s dobivenim parametrima nakon elektrokemijskih mjerenja. Na temelju dobivenih rezultata omogućena je karakterizacija ispitanih alatnih čelika za topli rad u svrhu odabira adekvatnog alatnog čelika koji bi zadovoljio industrijske potrebe.

#### 3.1. Plan ispitivanja

U svrhu izrade ove doktorske disertacije dio eksperimentalnih istraživanja proveden je na Oddelku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani, a dio na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanje je obuhvatilo analizu alatnog čelika za topli rad oznake Dievar, a zatim se provelo uspoređivanje dobivenih rezultata s parametrima alatnog čelika za topli rad oznake HTCS-130. Početak istraživanja uključilo je odabir odgovarajućeg kemijskog sastava te optimalan omjer legirajućih elemenata u svrhu postizanja poboljšanih svojstava alatnih čelika za topli rad. Problemi koji nastaju kod proizvodnje alatnih čelika u toplom stanju povezani su s povišenom temperaturom pri čemu može doći do smanjenja tvrdoće, mikrostrukturnih promjena i toplinskog zamora. Pomoću termodinamičkog programa Thermo-Calc koji radi na principu metode CALPHAD određene su fazne ravnoteže prema odabiru uvjeta proračuna i poznatog kemijskog sastava alatnih čelika. Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama važno je za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza pri određenim uvjetima kao što su temperatura i tlak, praćenje difuzijskih procesa, praćenje mehanizma skrućivanja legura i sl. Programom Thermo-Calc praćene su termodinamičke ravnoteže na svim temperaturama tijekom skrućivanja. Prema navedenim projekcijama konstruirani su fazni dijagrami s prikazom izlučivanja pojedinih faza pri određenim temperaturama. Na osnovi dobivenih faznih dijagrama stanja pratila su se temperaturna područja stabilnosti pojedinih faza, kao i promjena koncentracije pojedinih faza. Rezultati dobiveni termodinamičkim programima uspoređeni su s podacima dobivenim toplinskom analizom, analizom sastava, mikrostrukturom materijala te korozijskim parametrima nakon elektrokemijskih ispitivanja. Proizvodnja navedenih alatnih čelika je provedena u industrijskim uvjetima. Alatni čelik

Dievar je proizveden u Uddeholm, Voestalpine company, Njemačka, dok je alatni čelik HTCS-130 proizveden u Rovalma S.A., Španjolska.

Nakon odabira adekvatnog kemijskog sastava provedeno je pretaljivanje i sinteza taline alatnog čelika. Karakterizacija odabranih uzoraka alatnih čelika za topli rad u laboratorijskim uvjetima obuhvatila je pretaljivanje alatnog čelika za topli rad u indukcijskoj peći uz praćenje slijeda skrućivanja i faznih transformacija jednostavnom toplinskom analizom. Nakon pretaljivanja alatnog čelika za topli rad određen je kemijski sastav rendgenskom fluorescentnom analizom.

Jednostavna toplinska analiza (JTA) upotrijebljena je za dobivanje više podataka o toplinskom ponašanju materijala u kraćem vremenu, tj. za utvrđivanje utjecaja termodinamičkih parametara na slijed skrućivanja i razvoj mikrostrukture. U svrhu toga, provedena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), a dobiveni rezultati su uspoređeni s termodinamičkim proračunima. Navedena metoda uključuje određivanje termodinamičkih parametara pri različitim brzinama hlađenja, npr. temperatura likvidusa i solidusa, entalpija procesa, mehanizam skrućivanja legura, pothlađenje, praćenje brzine i kinetike nukleacije te difuzijskih procesa, kao i definiranje područja temperatura pogodnih za toplinsku obradu materijala.

Karakterizacija mikrostrukture i funkcionalnih svojstava alatnog čelika za topli rad provedena je uz pomoć metalografske analize te ispitivanjem korozijskog ponašanja. Metalografskom analizom identificirane su mikrostrukture alatnih čelika za topli rad. Mikrostruktura alatnog čelika određena je upotrebom svjetlosnog (metalografskog) i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Primjena energetske disperzijske spektroskopske analize (EDS-a) omogućila je utvrđivanje stehiometrijskog odnosa elemenata u pojedinim fazama.

Za određivanje korozijskog ponašanja alatnih čelika za topli rad provedena su elektrokemijska mjerenja koja su obuhvatila određivanje korozijskog potencijala  $E_{corr}$ , elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EIS) i metodu Tafelove ekstrapolacije. Uz pomoć računalne podrške zabilježeni su podaci tijekom elektrokemijskih mjerenja. Prema navedenim metodama dobiveni su podaci o korozijskom ponašanju ispitivanih uzoraka u odabranim medijima. Tafelova metoda ekstrapolacije korozijskih polarizacijskih krivulja dobivenih metodom potenciodinamičke polarizacije upotrijebljena je u svrhu ispitivanja otpornosti materijala na opću koroziju. Tafelova metoda ekstrapolacije omogućava

određivanje parametara kao što su nagibi Tafelovih pravaca, određivanje korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, provedena su i impedancijska mjerenja (EIS metoda). Primjenom ove metode, dolaze do izražaja električna svojstva granice faza koja su uvjetovana strukturom međufaze i procesima koji se na njoj odvijaju. Analiziranjem dobivenih impedancijskih krivulja (Nyquistov prikaz) EIS-metodom izveden je zaključak o strukturi granice faza, kao i o mogućem reakcijskom putu. Nakon impedancijskih mjerenja provedeno je modeliranje impedancijskih krivulja uz pomoć odgovarajućeg električnog strujnog kruga pri čemu su dobiveni impedancijski parametri poput otpora elektrolita, otpora nastalog oksidnog sloja i otpora prijenosu naboja. Pritom se korozijski otpornijim materijalom smatra onaj koji ima veći otpor prijenosu naboja. Impedancijska mjerenja su provedena na osnovnom materijalu, bez prethodne antikorozijske zaštite. Alatni čelici za topli rad se uglavnom upotrebljavaju pri raznim obradama metala te su najčešće izloženi emulzijama na bazi ulja i vode. Kao radni medij u elektrokemijskim eksperimentima korištena je industrijska emulzija (Lenox Band-Ade polusintetičko ulje + voda) u svrhu simuliranja radnih uvjeta u praksi. Također, kao radni medij upotrijebljene su čista voda te otopina 3,5 % NaCl u svrhu istraživanja otpornosti materijala u agresivnim medijima. Na temelju promatranja ponašanja uzoraka tijekom elektrokemijskih mjerenja te dobivenih parametara nakon provedenih analiza dan je zaključak o tome koliko je potrebno primijeniti određeni postupak antikorozijske zaštite te u kojim uvjetima i u kojim sredstvima ispitani alatni čelik može naći svoju primjenu.

### **3.2. Materijali za ispitivanje**

Za potrebe ispitivanja odabrani su uzorci alatnih čelika za topli rad oznaka: Dievar i HTCS-130 u žarenom stanju. Žarenje čelika provedeno je na temperaturi 850 °C u vremenskom intervalu od 4 sata. Alatni čelik Dievar nakon žarenja izložen je hlađenju u peći brzinom 10 °C na sat do 600 °C, a zatim je ohlađen na zraku. Alatni čelik HTCS-130 je nakon žarenja ohlađen u kontroliranim uvjetima u peći (15 °C/h) na 600 °C, a zatim na sobnu temperaturu. U tablici 6 dan je kemijski sastav alatnih čelika za topli rad oznaka Dievar i HTCS-130.

**Tablica 6.** Kemijski sastav alatnih čelika za topli rad oznaka Dievar i HTCS-130, mas. %

<b>Element mas. %</b>	<b>DIEVAR</b>	<b>HTCS-130</b>
<b>C</b>	0,34	0.31
<b>S</b>	0,001	0,001
<b>Si</b>	0,17	0,07
<b>Cr</b>	5,05	0,10
<b>Ni</b>	0,19	0,04
<b>V</b>	0,54	0,01
<b>W</b>	0,01	1,900
<b>Co</b>	0,01	0,01
<b>Al</b>	0,01	0,012
<b>Cu</b>	0,08	0,04
<b>Mn</b>	0,44	0,08
<b>Mo</b>	2,37	3,20
<b>P</b>	0,008	0,007
<b>Sn</b>	0,006	0,005
<b>Ti</b>	0,005	0,01
<b>Nb</b>	0,002	0,01
<b>B</b>	0,0005	0,001
<b>N</b>	0,006	0,001
<b>Fe</b>	ostatak	ostatak

Analiza kemijskog sastava ispitivanih čelika provedena je u laboratorijima SIJ Metal Ravne d.o.o. u Sloveniji. Kemijski sastav alatnih čelika potpuno odgovara vrijednostima propisanim u proizvodnji. Kemijski sastavi ispitivanih čelika predstavljaju osnovu za daljnja istraživanja. Iz priložene tablice vidljivo je kako alatni čelici sadrže potreban udio legirajućih elemenata, a nepoželjne primjese su svedene na minimum. Odabrani alatni čelici za ispitivanje i analizu primjenjuju se pri temperaturama višim od 200 °C, zbog čega se i nazivaju alatnim čelicima za topli rad.

Alatni čelik za topli rad oznake Dievar primjenjuje se za izradu alata koji su izloženi najvišim temperaturama i to najčešće za izradu kalupa. Osim za tlačno lijevanje, primjenjuju

se i kao alati za kovanje, prešanje i vruće utiskivanje. Karakteristika im je velika otpornost na popuštanje, dobra dimenzijska stabilnost tijekom topline te visoka žilavost.

Alatni čelik za topli rad oznake HTCS-130 pripada grupi H alatnih čelika u koju spadaju čelici izloženi visokim temperaturama tijekom rada te omogućavaju zadržavanje tvrdoće na visokim temperaturama. Najvažniji legirajući elementi kod ovog tipa čelika su volfram i molibden. Primjenjuje se u raznim područjima, pogotovo gdje se zahtijeva toplinska vodljivost (toplinska vodljivost ovog tipa čelika iznosi do 60 W/mK). U tablicama 7 i 8 navedena su fizička i mehanička svojstva alatnih čelika Dievar pri sobnoj i pri povišenim temperaturama. Također, u tablicama 9 i 10 navedena su fizička i mehanička svojstva za alatni čelik HTCS-130.

**Tablica 7.** Fizička svojstva alatnog čelika Dievar [130], [131]

Temperatura, $T$ / K	296	673	873
Gustoća, $\rho$ / kg m <sup>-3</sup>	7800	7700	7600
Modul elastičnosti, $E$ / MPa	210000	180000	145000
Koeficijent linearnog toplinskog širenja (toplinska rastezljivost), na temperaturi 20°C, $\alpha_1$ / K <sup>-1</sup>	-	$12,7 \times 10^{-6}$	$13,3 \times 10^{-6}$
Toplinska vodljivost, $\lambda$ / W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	-	31	32

**Tablica 8.** Mehanička svojstva alatnog čelika Dievar [130], [131]

Tvrdoća	44 HRC	48 HRC	52 HRC
Vlačna čvrstoća, $R_m$ / MPa	1480	1640	1900
Granica razvlačenja, $R_{p0.2}$ / MPa	1210	1380	1560
Izduženje, $A$ / %	13	13	12,5
Kontrakcija, $Z$ / %	55	55	52



**Tablica 9.** Fizička svojstva alatnog čelika HTCS-130 [132]

Temperatura, $T / \text{K}$	300	673	723
Gustoća, $\rho / \text{kg m}^{-3}$	8060	7910	7860
Modul elastičnosti, $E / \text{MPa}$	19600	19600	19600
Koeficijent linearnog toplinskog širenja (toplinska rastezljivost), na temperaturi $20^\circ\text{C}$ , $\alpha_l / \text{K}^{-1}$	-	$11,9 \times 10^{-6}$	$13,2 \times 10^{-6}$
Toplinska vodljivost, $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	-	48	60

**Tablica 10.** Mehanička svojstva alatnog čelika HTCS-130 [132]

Tvrdoća	44 HRC	45 HRC	52 HRC
Vlačna čvrstoća, $R_m / \text{MPa}$	1200 - 1314		
Granica razvlačenja, $R_{p0.2} / \text{MPa}$	1060 - 1225		1560
Izduženje, $A / \%$	-	-	-
Kontrakcija, $Z / \%$	-	-	-

U tablicama 7 i 9 prikazane su vrijednosti fizičkih svojstava alatnih čelika za topli rad oznaka Dievar i HTCS-130 pri određenim temperaturama [130], [132]. Može se uočiti da se iznos gustoće kod uzoraka alatnih čelika za topli rad smanjuje porastom temperature. Utjecaj temperature može se uočiti i kod iznosa modula elastičnosti. Porastom temperature smanjuje se vrijednost modula elastičnosti kod alatnog čelika Dievar, dok je kod alatnog čelika HTCS-130 u području temperatura 300-723 K ostao isti iznos. Manji modul elastičnosti uz isto naprezanje, podrazumijeva veću deformaciju tijela. Suprotno tome, porastom temperature raste koeficijent linearnog toplinskog širenja. Linearno toplinsko širenje uzima se u obzir kod čelika koji se primjenjuju u različitim konstrukcijama ili pod opterećenjima te zahtijevaju slobodno istežanje kod porasta temperature. Toplinska vodljivost čelika raste porastom temperature. Ipak ta promjena je mala kod alatnog čelika Dievar. Alatni čelik HTCS-130 ima veću toplinsku vodljivost.

Tablice 8 i 10 prikazuju vrijednosti mehaničkih svojstava alatnih čelika kod različitih vrijednosti tvrdoća [131], [132]. Kod uzorka Dievar, iznos vlačne čvrstoće je veći ako je

zabilježena i veća tvrdoća. Suprotno tome, iznos vlačne čvrstoće kod uzorka HTCS-130 sukladno uz tvrdoću od 44 HRC iznosi od 1200 do 1314 MPa. Vlačna čvrstoća je mehaničko svojstvo materijala na temelju kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti na naprezanje. Granica razvlačenja čelika predstavlja naprezanje pri vlačnom opterećenju, a pritom dolazi do istezanja ispitnog uzorka bez povećanja sile. Prema iznosima u tablici može se uočiti da su iznosi granica razvlačenja veći kod većih iznosa tvrdoće. Postotak izduženja ili kontrakcija zabilježen je samo kod alatnog čelika Dievar, a iznosi su gotovo isti, tj. njihova promjena je zanemariva.

Prema vrijednostima fizičkih i mehaničkih svojstava može se zaključiti da odabrani alatni čelici zadovoljavaju karakteristike koje su neophodne kod proizvodnje alatnih čelika.

### **3.3. Eksperimentalne metode ispitivanja**

#### **3.3.1. Thermo-Calc**

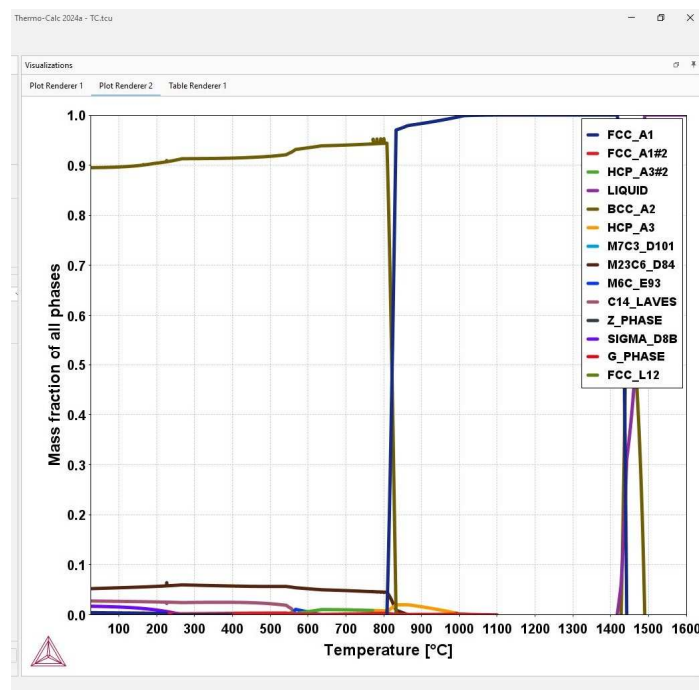
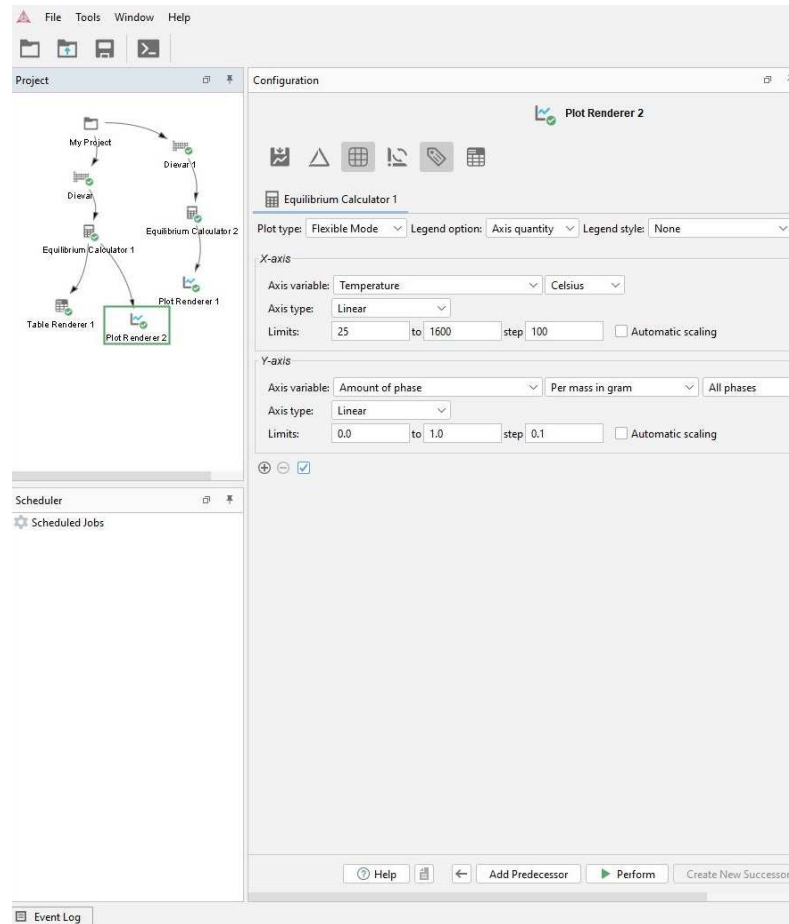
Proračun ravnotežnih / neravnotežnih dijagrama stanja izveden je na radnim stanicama na Oddelku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Uz pomoć termodinamičkog programa Thermo-Calc koji radi na principu metode CALPHAD određene su fazne ravnoteže prema odabiru uvjeta proračuna i poznatog kemijskog sastava alatnih čelika Dievar i HTCS-130. Za izračun faznih dijagrama korištena je baza podataka TCFE7 te verzija Thermo-Calc 2016b.

Softverski alat Thermo-Calc omogućava iscertavanje binarnih, ternarnih i višekomponentnih sustava. Programom Thermo-Calc moguće je izračunati udio faza odgovarajućeg sastava, ravnotežu stabilnih i metastabilnih heterogenih faza, entalpije, energiju aktivacije i toplinski kapacitet, temperature transformacije i termodinamička svojstva kemijskih reakcija [133], [134]. Faznim dijagramom ili dijagramom stanja mogu se prikazati ravnotežna stanja koja se uspostavljaju pri određenim uvjetima [135]. Poznavanjem uvjeta ravnoteže može se opisati proces u materijalu, tj. definirati odnose između izmjerenih svojstava i odrediti stupanj odvijanja reakcije u cilju postizanja ravnotežnog stanja [136], [137].

Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama važno je za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza pri određenim uvjetima kao što su temperatura i tlak, praćenje

difuzijskih procesa te praćenje mehanizma skrućivanja legura. Stoga su uz program ThermoCalc praćene termodinamičke ravnoteže na svim temperaturama tijekom skrućivanja, tzv. Lever projekcija, a također, provedena je i Scheil projekcija neravnotežnog skrućivanja legura. Prema navedenim projekcijama konstruirani su fazni dijagrami s prikazom izlučivanja pojedinih faza pri određenim temperaturama.

Na osnovi dobivenih faznih dijagrama stanja proučavana su temperaturna područja stabilnosti pojedinih faza, kao i promjena koncentracije pojedinih faza. Termodinamički parametri pojedine faze vrednuju se uz pomoć Gibbsove slobodne energije na koju utječu temperatura, tlak i udio pojedinog elementa. Tijek Gibbsove slobodne energije za pojedine elemente/faze u višekomponentnim sustavima omogućio je predviđanje koja je faza najstabilnija na određenoj temperaturi. Rezultati dobiveni termodinamičkim programima uspoređeni su s podacima dobivenim toplinskom analizom, analizom sastava te mikrostrukturom materijala. Na slici 61 dan je primjer upotrebe softverskog alata ThermoCalc pri izradi faznih dijagrama alatnih čelika.



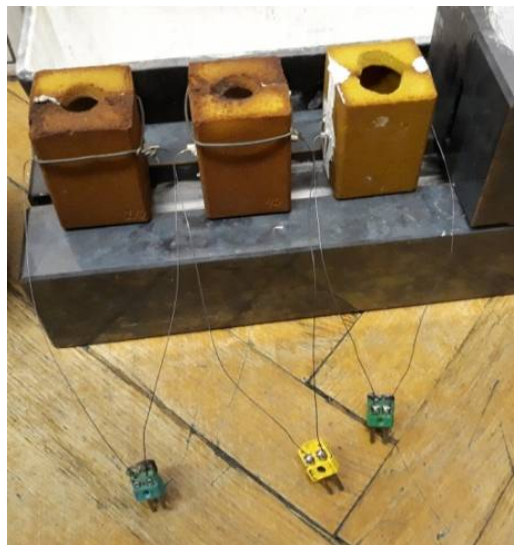
**Slika 61.** Prikaz softverskog programa pri izradi faznih dijagrama ispitivanih alatnih čelika za topli rad

### 3.3.2. Jednostavna toplinska analiza

Karakterizacija odabranih uzoraka alatnih čelika za topli rad u laboratorijskim uvjetima obuhvatila je pretaljivanje alatnog čelika za topli rad u indukcijskoj peći uz praćenje slijeda skrućivanja i faznih transformacija jednostavnom toplinskom analizom. Jednostavna toplinska analiza provedena je na Oddelku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Uzorci su taljeni u indukcijskoj peći, a s pomoću mjernog sustava koji je povezan s programom pratio se mjerni signal te su na osnovu dobivenih podataka konstruirane krivulje hlađenja.

Jednostavna toplinska analiza (JTA) je tehnika kojom se prati promjena temperature s vremenom tijekom hlađenja materijala. Uz pomoć ovakvog načina mjerenja mogu se odrediti temperature faznih transformacija. Također, mogu se odrediti vremenski interval kristalizacije legure i pothlađenje. Tip materijala i geometrija ćelije utječe na proces skrućivanja koji se može promatrati pri različitim brzinama hlađenja materijala [138].

Za potrebe ispitivanja jednostavne toplinske analize prethodno su pripremljene i posložene mjerne ćelije (slika 62).



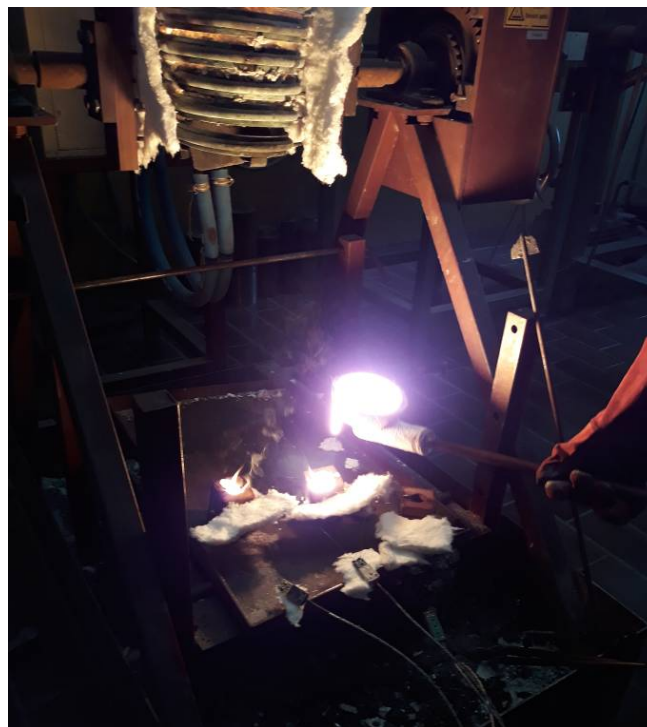
**Slika 62.** Mjerna ćelija za provođenje jednostavne toplinske analize

Ispitivani materijal je rastaljen u indukcijskoj peći (slika 63), a zatim je talina izlivena u mjerne ćelije (slika 64). Uz pomoć programskog sustava LabView 17.0 pratio se mjerni signal te se prevodio u digitalni oblik (slika 65). Na osnovu dobivenih podataka konstruirane

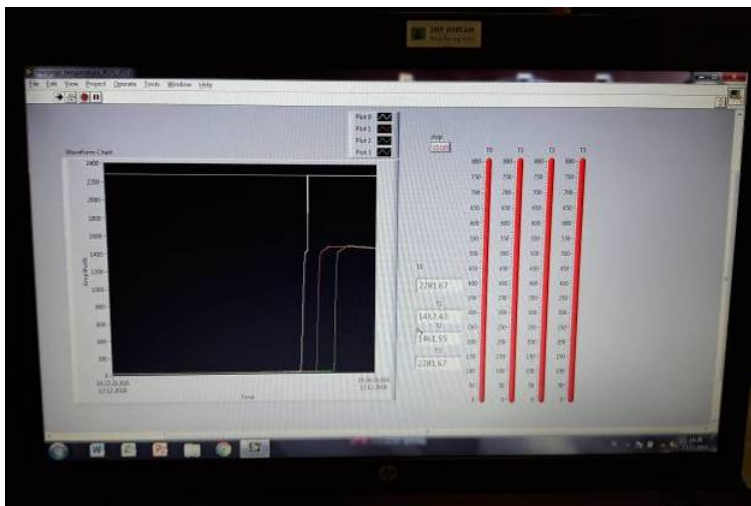
su krivulje hlađenja koje su se obradom podataka usporedile s faznim transformacijama nakon provedene metode Thermo-Calc. Pretaljeni uzorci alatnog čelika nakon taljenja izvađeni su iz kalupa povezanih mjernih ćelija (slika 66).



**Slika 63.** Taljenje materijala u indukcijskoj peći



**Slika 64.** Ulijevanje pretaljenog alatnog čelika u mjerne ćelije



**Slika 65.** Programski sustav LabVIEW 17.0 za praćenje mjernog signala jednostavne toplinske analize



**Slika 66.** Pretaljeni uzorci alatnih čelika nakon provedene jednostavne toplinske analize

### 3.3.3. Rendgenska fluorescentna analiza

Rendgenska fluorescentna analiza provedena je na uređaju XRF-Analyzer NITON XL3t na Oddelku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (slika 67). Za potrebe analize uzorci su nakon taljenja izrezani (slika 68) te je zatim provedena kemijska analiza, kako bi se dobio uvid o udjelu prisutnih kemijskih elemenata nakon pretaljivanja.

Rendgenska fluorescentna analiza omogućava analizu elemenata u rendgenskom spektru prisutnih u nepoznatom uzorku. Ovakva vrsta analize ima visoku točnost i preciznost, a moguće je istovremeno određivanje više elemenata u uzorku. Vrijeme ozračivanja je veoma brzo, što u praksi omogućava analizu velikog broja uzoraka u kratkom vremenu. Princip rada ove metode bazira se na mjerenju energije fotona i intenziteta karakterističnog za x-zračenje

emitiranih iz uzorka. Ovom metodom omogućena je identifikacija elemenata prisutnih u uzorku te određivanje njihovih masa ili koncentracija. Metoda se svrstava u nerazorna ispitivanja, a proces se zasniva na raspršivanju elektrona iz njihovih atomskih orbitala pri čemu se oslobađa energija karakteristična za pojedini element. Oslobađanje energije se detektira na XRF instrumentu koji bilježi i svrstava energije po elementu [139], [140].



**Slika 67.** Uređaj XRF-Analyzer NITON XL3t za provođenje rendgenske fluorescentne analize



**Slika 68.** Primjer izrezanog ispitnog uzorka za potrebe provođenja rendgenske fluorescentne analize



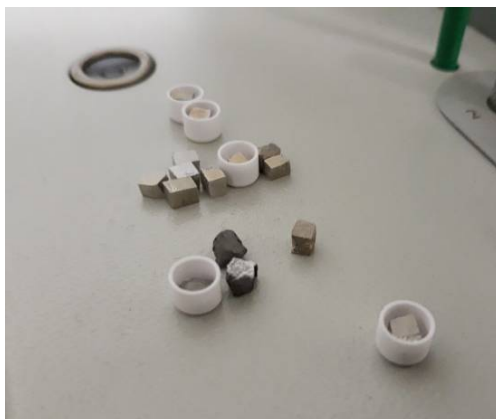
### 3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za procenjivanje utjecaja brzine zagrijavanja i hlađenja na slijed skrućivanja i fazne transformacije provedena je simultana toplinska analiza, tj. metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Simultana toplinska analiza provedena je na uređaju Jupiter STA449 C proizvođača Netzsch-Gerätebau GmbH na Oddelku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (slika 69).



**Slika 69.** Uređaj Netzsch STA449 C Jupiter za provođenje diferencijalne pretražne kalorimetrije

Za potrebe DSC analize uzorci su izrezani na odgovarajuće dimenzije (slika 70), a potom je zabilježena njihova masa koja je potrebna kao parametar koji se unosi prilikom programskih postavki prije samog pokretanja mjerenja na uređaju. Tijekom ispitivanja mjerila se razlika toplinskog toka ispitivanog uzorka (alatni čelik) te referentnog materijala (platina) tijekom izlaganja u kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Pratile su se fazne transformacije i potom konstruirale krivulje.



**Slika 70.** Izrezani uzorci za ispitivanje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda kojom se mjeri razlika u temperaturi između ispitnog materijala i referentnog materijala tijekom izlaganja pri kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. To je metoda kojom se mjeri apsorbirana, tj. otpuštena toplina iz materijala kao funkcija temperature ili vremena te se mogu pratiti temperature faznih transformacija u materijalu, taljenje, isparavanje, određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, promjene kristalne strukture, oksidacijski i redukcijski procesi, rekristalizacija itd. Također, moguće je pratiti toplinsku i oksidacijsku stabilnost materijala, visokotemperaturne iznose koje se odnose na pojavu reakcija, kinetiku reakcija te na temelju dobivenih podataka odrediti eksperimentalne vrijednosti koje su potrebne za konstrukciju faznih dijagrama stanja ispitivanog materijala. Istovremeno se može odrediti kinetika kemijskih reakcija te pratiti stabilnost krutih uzoraka. Bilježenjem razlike iznosa energije kod ispitivanog materijala i referentnog uzorka ovisno o temperaturi detektiraju se različiti energetski prijelazi. Fazni prijelazi prepoznaju se po endotermnom ili egzotermnom odstupanju od bazne linije zapisa toka topline ovisno o temperaturi [141], [142].

Prednost DSC tehnike toplinske analize je jednostavna priprema materijala, potrebno je vrlo mala količina uzorka za potrebnu analizu (20-150 mg), a izvedba samog mjerenja je brza.

### 3.3.5. Priprema uzoraka za metalografska i elektrokemijska ispitivanja

Uzorci alatnog čelika za metalografsku analizu i elektrokemijska ispitivanja pripremljeni su u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu

Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su izrezani na odgovarajuće dimenzije s pomoću uređaja za rezanje Buehler ABRASIMET 2 (slika 71).



**Slika 71.** Uređaj za rezanje Buehler ABRASIMET 2

Izrezani uzorci su podvrgnuti vrućem ulijevanju u vodljivu masu Conductive Phenolic Resin s pomoću uređaja Buehler SimpliMet® 1000 (slika 72) pri povišenom tlaku i temperaturi. Uzorci su tako pripremljeni zbog lakše daljnje obrade i ispitivanja.

Nakon ulaganja uzoraka, provedeno je strojno brušenje i poliranje na automatskom uređaju za brušenje i poliranje Buehler PHENIXBETA GRINDING/POLISHER s glavom Vector LC (slika 73). Brušenje je provedeno s brusnim papirima gradacije 600, 800 i 1200 u vremenskom periodu od 2 minute za svaku gradaciju brusnog papira. Poliranje je provedeno na tkanini filc uz dodatak pripremljene suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u vodi u vremenskom intervalu od 5 minuta. Postupak se provodio uz hlađenje i ispiranje vodom.

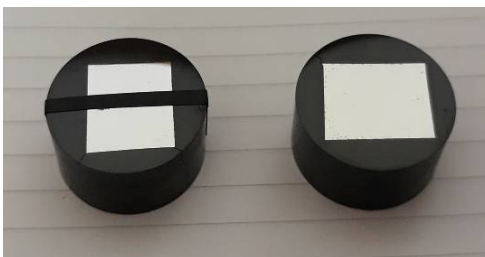


**Slika 72.** Uređaj za vruće ulijevanje uzoraka Buehler SimpliMet® 1000



**Slika 73.** Uređaj za brušenje i poliranje Buehler PHENIXBETA  
GRINDING/POLISHER

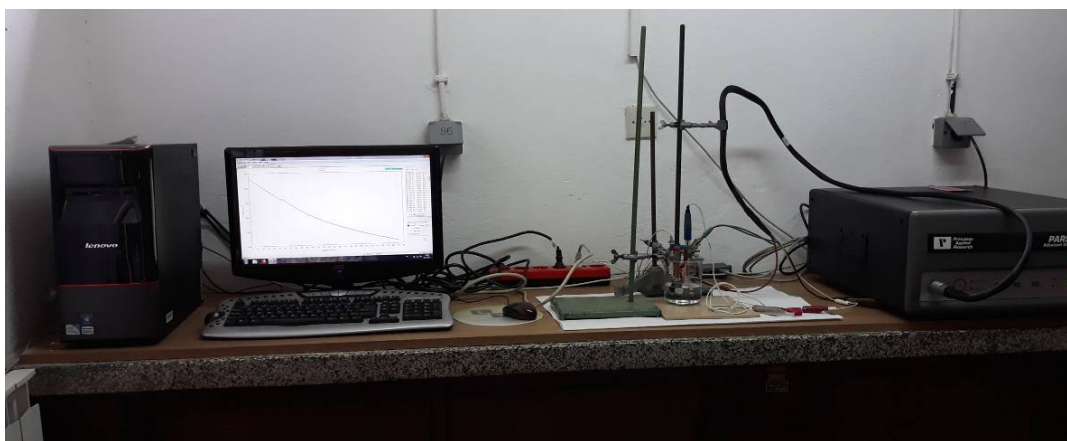
Nakon poliranja pristupilo se ispiranju uzoraka u destiliranoj vodi te su zatim odmašćeni u etanolu. Po jedan pripremljen uzorak alatnog čelika izdvojen je za potrebe nagrizanja 5 % otopinom nitala (dušična kiselina u etanolu) u trajanju oko 5 sekundi. Uzorci tretirani nitalom su se analizirali na svjetlosnom mikroskopu u svrhu pronalaženja pukotina, nemetalnih uključaka ili poroziteta. Preostali pripremljeni uzorci upotrijebljeni su za serije elektrokemijskih ispitivanja te za metalografsku analizu (slika 74).



**Slika 74.** Pripremljeni uzorci alatnog čelika za metalografska i elektrokemijska ispitivanja

### 3.3.6. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja alatnih čelika provedena su u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci alatnog čelika su pripremljeni u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za dobivanje podataka o korozijskom ponašanju alatnih čelika korištena je metoda za određivanje korozijskog potencijala  $E_{corr}$ , elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i metoda Tafelove ekstrapolacije. Za navedena mjerenja korišten je računalom upravljani potenciostat/galvanostat (Parstat 2273, Ametek) i troelektrodna staklena ćelija u kojoj su smještene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda (slika 75).



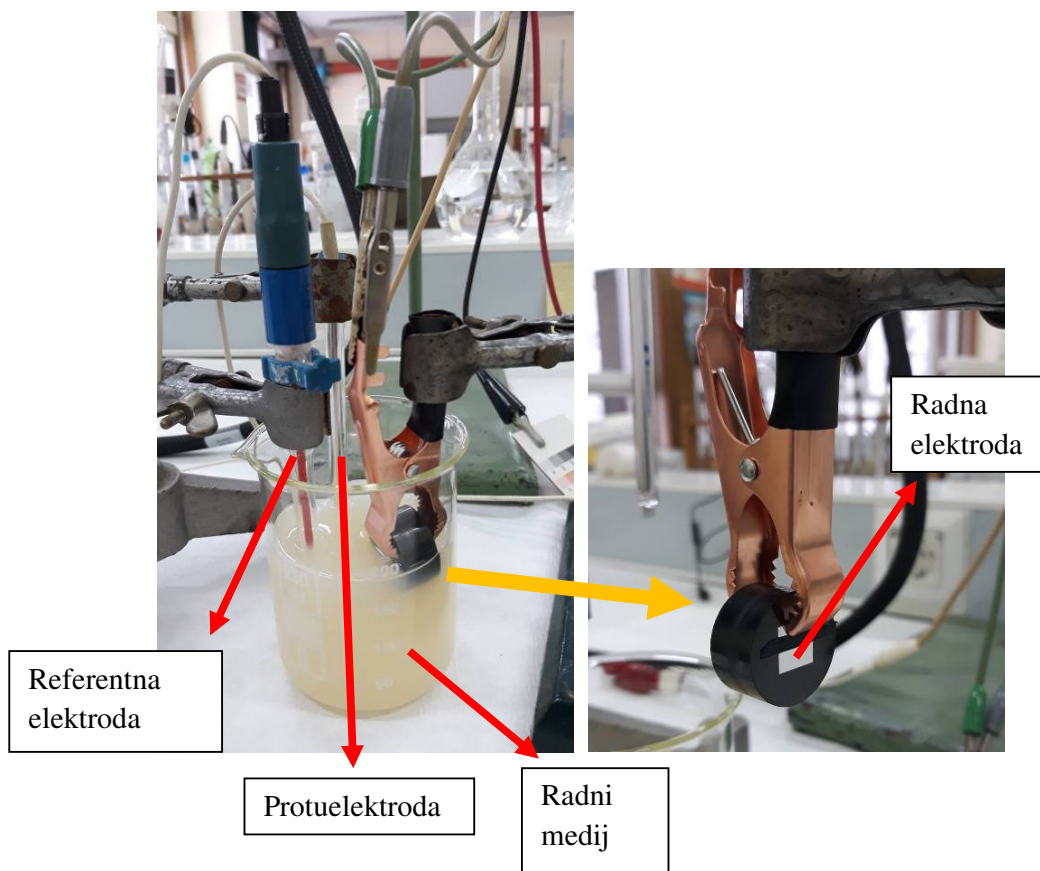
**Slika 75.** Računalom upravljani potenciostat/galvanostat (Parstat 2273, Ametek)

Radna elektroda (slika 76) predstavljala je ispitni uzorak alatnog čelika koji je za vrijeme ispitivanja bio uronjen u radni medij. Prije mjerenja na svakom uzorku postavljena je ljepljiva traka kako bi se osigurao dio uzorka za kontakt prilikom postavljanja radne elektrode

u ćeliju, a preostali dio je ispitivani dio uzorka, odnosno površina uzorka uronjena u radni medij. Prilikom određivanja površine uzorka, obuhvaćene su iste dimenzije kako bi ispitivanja bila mjerodavna, odnosno kako bi se moglo napraviti uspoređivanje mjerenja oba uzorka istih iznosa površina, ali različitog kemijskog sastava. Svaki uzorak podvrgnut je elektrokemijskom ispitivanju odmah nakon metalografske pripreme (ulijevanje, brušenje i poliranje). Za svako elektrokemijsko mjerenje napravljeno je i ponavljajuće mjerenje kako bi se dobio bolji uvid u ispravnost rezultata, tj. kako bi se kod očitavanja rezultata moglo utvrditi da nema značajnih odstupanja između ponavljajućih mjerenja. Nakon svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorci su ponovno pripremljeni strojnim brušenjem i poliranjem, a potom su isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Pt elektroda je protuelektroda i predstavlja vodič koji zatvara strujni krug. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala i ne sudjeluje u strujnom krugu, već se s pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode [143]. U laboratorijskim uvjetima za istraživanja kao referentna elektroda upotrijebljena je zasićena kalomel elektroda kod koje je poznat standardni elektrodni potencijal (+0,242 V) s obzirom na vodikovu elektrodu (slika 76).

Stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  je izvedena pri sobnoj temperaturi ( $19 \pm 2$ ) °C. Računalo i potenciostat/galvanostat Parstat 2273 su cijelo vrijeme tijekom mjerenja bili međusobno povezani te su se na računalu bilježili svi dobiveni rezultati. Kao radni medij u elektrokemijskim eksperimentima korištena su 3 različita medija: industrijska emulzija Lenox Band-Ade u obliku sastava: polusintetičko ulje + voda u omjeru 1:10, voda i 3,5 % NaCl. S obzirom na to da su ispitivani alatni čelici u svojoj namjeni uglavnom u doticaju s vodom te emulzijama kao rashladnim tekućinama, upotrijebljene otopine odabrane su u svrhu simuliranja uvjeta u realnom okruženju. Industrijska emulzija Lenox Band-Ade koristi se u praksi kao polusintetičko rashladno sredstvo za raznovrsnu primjenu, a najčešće za rezanje alatnih čelika. Industrijska emulzija ne sadrži štetne kemikalije poput klora i sumpora te je dobro topljiva u vodi. Upravo iz tih razloga, inhibitori korozije kao sastavni dio emulzije ne odvajaju se od vode što čini emulziju kompaktnim sredstvom koje se u različitim omjerima može miješati s vodom. Kombiniranje različitih omjera emulzije i vode može se provesti prema stupnju zaštite koju želimo postići za materijal ili prema namjeni [144]. Otopina 3,5 % NaCl odabrana je u svrhu ispitivanja otpornosti alatnih čelika kada su u doticaju s agresivnijim medijem. Pitting korozija se najčešće pojavljuje kod čelika koji su u doticaju s medijima koji sadrže povećanu koncentraciju kloridnih iona. Nakon što su provedena sva elektrokemijska mjerenja i uzorci su bili izloženi

odabranim radnim medijima, napravljeno je uspoređivanje dvaju odabranih alatnih čelika na temelju dobivenih korozivskih parametara te su snimane mikrostrukture. Napravljen je i vizualni pregled površine uzoraka koje su bile u doticaju s otopinama. Na temelju dobivenih podataka protumačen je utjecaj legirajućih elemenata u pojedinom čeliku na svojstva alatnih čelika i mogućnost njegove daljnje primjene u specifičnim uvjetima.



**Slika 76.** Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

Za uzorke alatnih čelika prvo je provedeno ispitivanje ovisnosti korozivskog potencijala o vremenu. Prije polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. Korozivski potencijal ili potencijal otvorenog strujnog kruga određuje se tako da se strujni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim te se mjeri razlika potencijala između radne elektrode i protuelektrode u vremenskom periodu od 1800 sekundi. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala. Uz praćenje vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  dobiju se podaci o korozivskom ponašanju uzorka u ispitivanom mediju. Ako su dobivene vrijednosti  $E_{ocp}$  pozitivne, smatra se da je elektroda stabilna u odabranom radnom mediju. Pozitiviranje potencijala metala uronjenog u odgovarajući elektrolit u pravilu ukazuje

na formiranje oksidnog filma na površini. Negativne vrijednosti  $E_{ocp}$  predstavljaju nestabilnost elektrode i ukazuju na moguće odvijanje korozijskog procesa. Vrijednosti  $E_{ocp}$  se mogu i izmjenjivati, od negativnih do pozitivnih, što predstavlja spontanu pasivaciju. Variranje potencijala u pozitivnom i negativnom smjeru ukazuje na simultano odvijanje oba navedena procesa [145],[146].

Nakon provedenog ispitivanja ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu uslijedilo je određivanje impedancijskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se temelji na primjeni izmjenične struje tako što se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 mV) te širokog opsega frekvencija (100 kHz -10 mHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Parametri impedancije analizirani su s pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga. Dobiveni podaci prikazuju se grafički u različitim oblicima, a najčešći prikaz rezultata EIS-a je Nyquistovim dijagramima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije  $Z''$ , u odnosu na realnu komponentu  $Z'$  za svaku frekvenciju, a sastoji se od kapacitivne i induktivne petlje. Grafičkim prikazom Nyquistovog dijagrama prikazuje se realna komponenta impedancije na x-osi, a imaginarna komponenta impedancije na y-osi. Svaka točka prema Nyquistovom prikazu odgovara točno određenoj frekvenciji. Za najviše frekvencije karakterističan je otpor elektrolita,  $R_{el}$ , pri srednjim otpor prijenosa naboja (engl. *charge transfer resistance*),  $R_{ct}$ , dok kod najnižih dominira polarizacijski otpor  $R_p$ . Dobiveni dijagrami su u idealnim sustavima sastavljeni od polukrugova i pravaca te su karakteristični za pojedine legure. Poznavanjem određenih svojstava materijala može se analizirati ponašanje materijala u nekom mediju [147], [148].

Kod analize koristi se matematički model koji predstavlja ekvivalentni strujni krug koji se sastoji od otpornika (R), kondenzatora (C), zavojnice (L) i ukupne impedancije (Z). Vrijednosti pojedinih elemenata kruga očitavaju se izravno s pomoću softverskog prikaza, a mogu se dodatno provjeriti i računati s pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje na realnoj osi i prema iznosima frekvencije u specifičnim točkama krivulje [149].

Metoda Tafelove ekstrapolacije koristi se u svrhu dobivanja korozijskih parametara (korozijski potencijal  $E_{corr}$ , brzina korozije  $v_{corr}$ , gustoća struje korozije  $I_{corr}$ , anodni nagib  $b_a$  i katodni nagib  $b_c$ ) pomoću provođenja potenciodinamičke polarizacije u području potencijala



od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , uz brzinu promjene potencijala od 1 mV/s, a korozijski parametri se određuju uz pomoć softvera PowerCorr<sup>TM</sup> i PowerSuite 2.58 primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona. Na određeni potencijal se elektroda polarizira, a zatim se pristupa snimanju anodnih i katodnih krivulja. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca određuju se vrijednosti gustoće struje  $I_{corr}$  i korozijskog potencijala  $E_{corr}$ , a metoda se temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi [149], [150]:

$$j = j_0 \left\{ \exp \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} - \exp \left[ \frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (13.1)$$

gdje je:

$j$  - gustoća struje [ $A \text{ cm}^{-2}$ ],

$j_0$  - gustoća struje izmjene [ $A \text{ cm}^{-2}$ ],

$\eta$  - prenapon ( $\eta = E - E_0$  [mV]),

$z$  - broj elektrona,

$F$  - Faradayeva konstanta ( $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )

$R$  - opća plinska konstanta, ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),

$T$  - termodinamička temperatura [K],

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

Butler-Volmerova jednadžba smatra se temeljnom jednadžbom za proučavanje sustava elektrokemijske kinetike i njome je opisana ukupan tok struje koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija koje nisu povezane difuzijskim procesom. Dobiveni podaci nakon Tafelove ekstrapolacije daju uvid u korozijsko ponašanje materijala u ispitivanom elektrolitu [150],[151].

### 3.3.7. Metalografska ispitivanja

Metalografska analiza uzoraka provedena je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Nakon provedenog strojnog brušenja i poliranja te nagrizanja uzoraka u nitalu, uzorci su promatrani na invertnom metalografskom mikroskopu Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70 i sustavom za automatsku obradu slike AnalySIS® Materials Research Lab (slika 77). Metalografskom analizom identificirana je mikrostruktura alatnih čelika.



**Slika 77.** Invertni metalografski mikroskop Olympus GX 71 s digitalnom kamerom DP70

Svjetlosni optički mikroskop omogućava proučavanje faza koje nastaju prilikom skrućivanja i kao posljedica promjena u čvrstom stanju te uočavanja grešaka mikrostrukture. Svjetlosni mikroskopi rade na principu reflektiranog svjetla koje pada na površinu uzorka. Uz pomoć zrcala i leća u mikroskopu povećava se slika površine metalnog uzorka. Analiza mikrostrukture obuhvaća promatranje promjena kao što su: kristalna zrna, precipitati, slojevi, poroznosti ili oštećenja nastala zbog korozije [152], [153].

Metalografska analiza alatnog čelika provedena je uz pomoć optičkog mikroskopa pri raznim povećanjima prije i nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja. Također, metalografska analiza provedena je i na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136MM opremljenim s energetski disperzivnim spektrometrom (EDS) (slika 78). Primjenom energetsko disperzijske spektroskopske analize omogućeno je utvrđivanje stehiometrijskog odnosa elemenata u pojedinim fazama.



**Slika 78.** Pretražni elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136MM opremljen s energetskom disperzijskim spektrometrom

Pretražni elektronski mikroskop radi na principu skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se postavi na nosač koji se nalazi u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda u emisijskoj komori. Brzina elektrona raste na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom, a dalje se usmjeravaju pomoću magnetskih leća prema površini uzorka na kojem se planira provoditi snimanje. Za vrijeme rada, komora elektronskog mikroskopa nalaze se pod niskim vakuumom [154]. Kada elektron udari o površinu uzorka, odvijaju se razni efekti koji omogućavaju dobivanje slike i provođenje analize.

Prednosti pretražnog elektronskog mikroskopa su visoka rezolucija, dubina polja, tj. sposobnost da pojave na površini uzorka budu precizno vidljive, sposobnost analize sastava uzorka, jednostavna priprema uzorka te mogućnost pohranjivanja podataka u digitalnom obliku [155], [156].

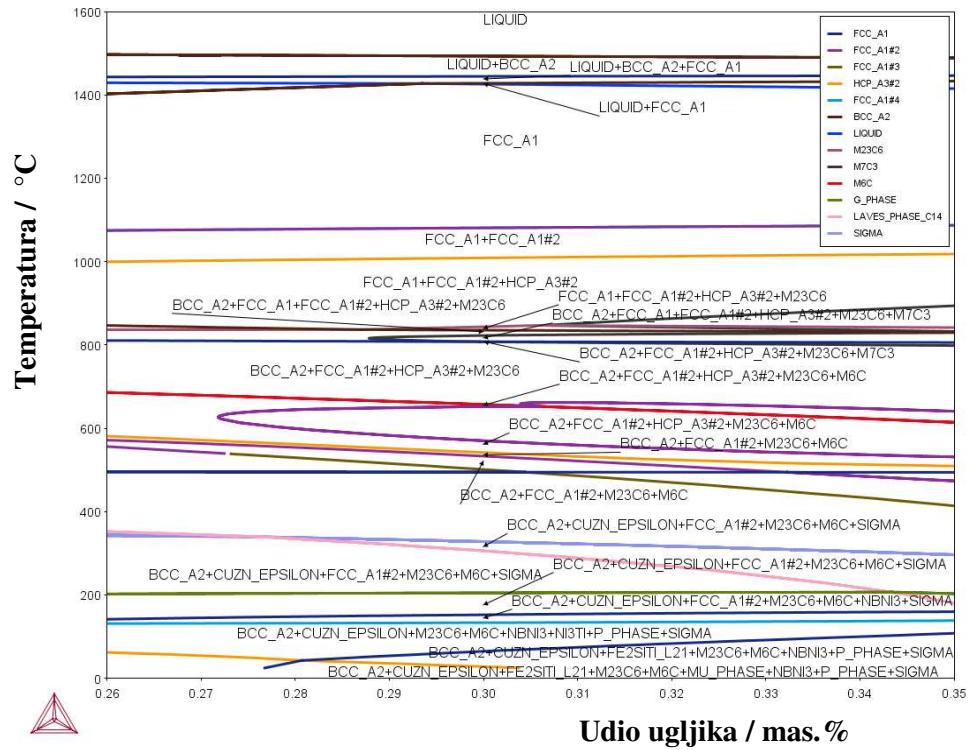
Energijsko disperzijska spektroskopija (EDS) upotrebljava se zajedno u kombinaciji s pretražnom elektronskom mikroskopijom. EDS je tehnika kojom se određuje kemijski sastav uzorka uz pomoć X-zraka emitiranih iz uzorka. Ovom tehnikom se zapravo uspoređuje interakcija rendgenskih zraka s uzorkom na kojem se odvija ispitivanje. Nakon izbijanja elektrona iz elektronskog omotača ostaje jedno prazno mjesto koje se popunjava elektronom iz druge elektronske ljuske koja posjeduje višu energijsku vrijednost. Tako dolazi do oslobađanja rentgenskih zraka. Nadalje, spektrometrom se mjeri količina i energija prisutnih rentgenskih zraka koje detektor pretvara u signal. Signali putuju prema pulsnom centru odakle dolaze u analizator koji je spojen na računalo. Računalo prikazuje nastali signal na ekranu [157].

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

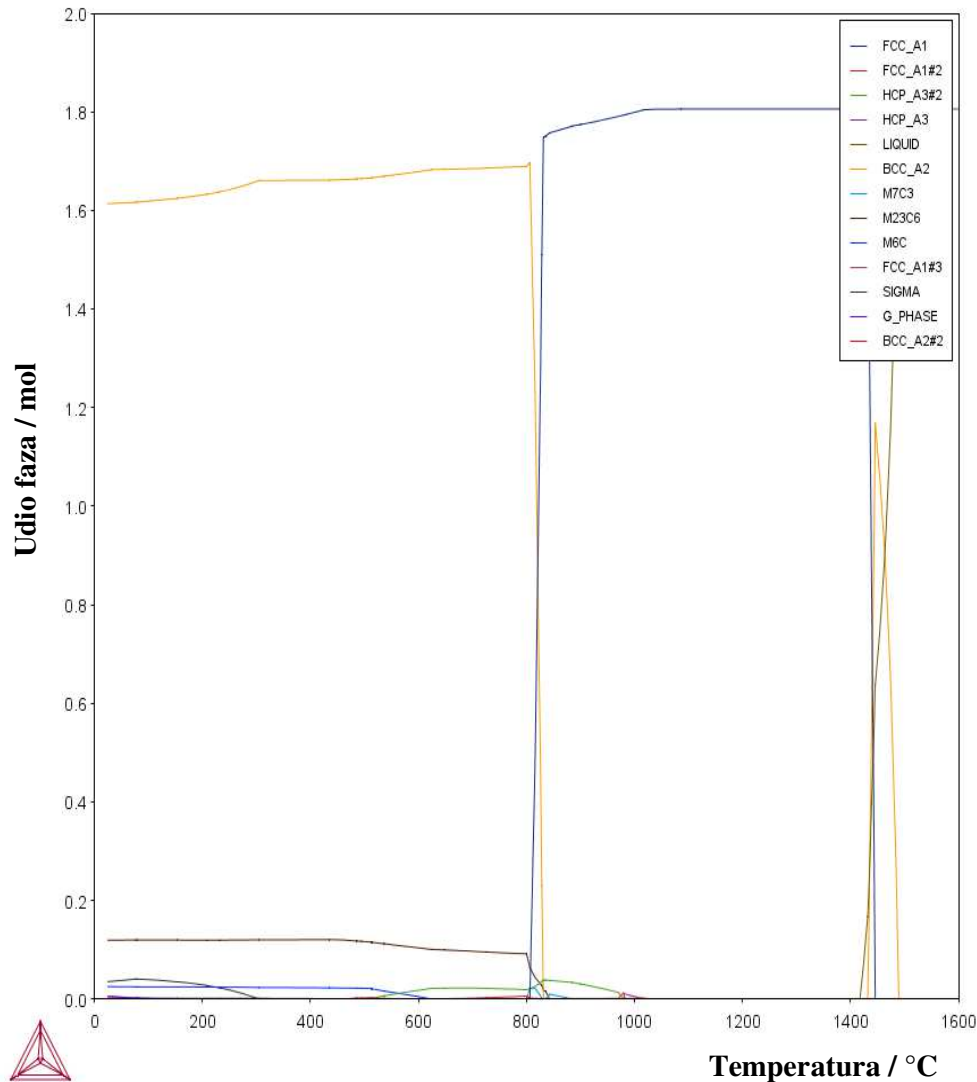
### 4.1. Proračun faznih dijagrama

Na slikama 79 i 81 prikazani su kompletni ravnotežni izopletni fazni dijagrami ispitanih alatnih čelika s pripadajućim stabilnim fazama.

Na apscisi nalazi se maseni udio ugljika, dok je na ordinati temperatura područja faznog dijagrama. S pomoću programskog softvera Thermo-Calc odabrani su svi poznati udjeli kemijskih elemenata koji su prisutni u ispitivanim alatnim čelicima. Uz pomoć CALPHAD metode izračunate su ravnotežne temperature. Ispod slika faznih dijagrama koji su dobiveni s pomoću Thermo-Calc metode dano je tumačenje istaknutih temperatura na kojoj se stabilna faza počinje izdvajati. Na dijagramima dan je ispis različitih temperatura transformacije, uključujući temperature skrućivanja i taljenja, temperature transformacije čvrstog austenita ( $A_1$  i  $A_3$ ), temperature skrućivanja austenita ( $\gamma$ ) i temperature transformacije delta-željeza ( $\delta$ -Fe) te alfa-željeza ili ferita ( $\alpha$ -Fe). U popratnim tablicama prikazane su Thermo-Calc oznake pojedinih faza koje su ispisane na faznim dijagramima nakon softverskog proračuna. Također, napisane su i standardne oznake i sastavi pojedinih faza. Elementi koji omogućavaju stvaranje karbida, tzv. karbidotvorci navedeni su redom od najvećeg masenog udjela prema najmanjem. U priloženim tablicama svaka napisana faza može se pronaći na faznom dijagramu. Ipak, neke faze nisu zabilježene u tablicama iz tog razloga što ih se može zanemariti, jer se neće naći u čeliku u stvarnom, neravnotežnom skrućivanju. Takve faze nisu uzete u obzir i nisu imale utjecaj na cjelokupno tumačenje dijagrama. Stoga su za ispis faznih dijagrama pomoću softvera obuhvaćene faze koje su bile neophodne za tumačenje izdvojenih stabilnih faza pri određenim temperaturama. Također, dan je prikaz konstruiranih faznih dijagrama koji uključuju termodinamički stabilne ravnotežne faze kao funkciju temperature kako bi se omogućilo lakše povezivanje istaknutih krivulja na dijagramu s ispisom faza u priloženim tablicama (slika 80 i 82). Za proučavanje faznih dijagrama upotrijebljene su neke od literatura prethodnih istraživanja [158],[159] koje su poslužile kao primjer za nastavak istraživanja i za tumačenje dobivenih rezultata.



Slika 79. Izopletni ravnotežni fazni dijagram stanja alatnog čelika za topli rad oznake Dievar



**Slika 80.** Fazni ravnotežni dijagram stanja (prikaz temperaturne stabilnosti faza pri ravnotežnim uvjetima) za uzorak Dievar

Prema dijagramu na slici 79 očitana je likvidus temperatura za alatni čelik Dievar koja iznosi 1493 °C, a solidus temperatura iznosi 1417 °C. Temperatura nastanka austenita zabilježena je na 1443 °C. Kompleksni kemijski sastav alatnih čelika za topli rad uzrok je pojave različitih tipova karbida. Na temperaturi 1099 °C počinju se izlučivati karbidi tipa VCN. Karbidi VCN su zapravo karbonitridi, tj. kompleksni spojevi metala s ugljikom i dušikom koji pospešuju usitnjenje zrna u austenitu. Za stvaranje VCN spoja koristi se V ili Nb koji osigurava daljnje usitnjenje zrna, tj. sprječava rast zrna. Na temperaturi od 1007 °C izlučuju se karbidi  $M_2C$  u koje se svrstavaju  $Mo_2C$ ,  $V_2C$  i  $Cr_2C$ . Kod temperature 885 °C počinju se izlučivati  $M_7C_3$  karbidi koji se nalaze u obliku  $Cr_7C_3$  ili  $Fe_7C_3$  karbida, dok se na

848 °C izlučuju  $M_{23}C_6$  karbidi u koje se svrstavaju  $Cr_{23}C_6$ ,  $Fe_{23}C_6$  i  $Mo_{23}C_6$ . Na temperaturi 640 °C prisutni su  $M_6C$  karbidi poput  $Mo_6C$ ,  $Fe_6C$ ,  $V_6C$  i  $Cr_6C$ . Karbidi MC tipa se izlučuju na temperaturi 555 °C. Temperatura  $Ac_3$  je na 833 °C, a  $Ac_1$  na 807 °C. Ispis standardnih faza za alatni čelik Dievar prikazan je u tablici 11.

**Tablica 11.** Ispis stabilnih faza za ispitivani čelik Dievar iz izračuna faznog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode

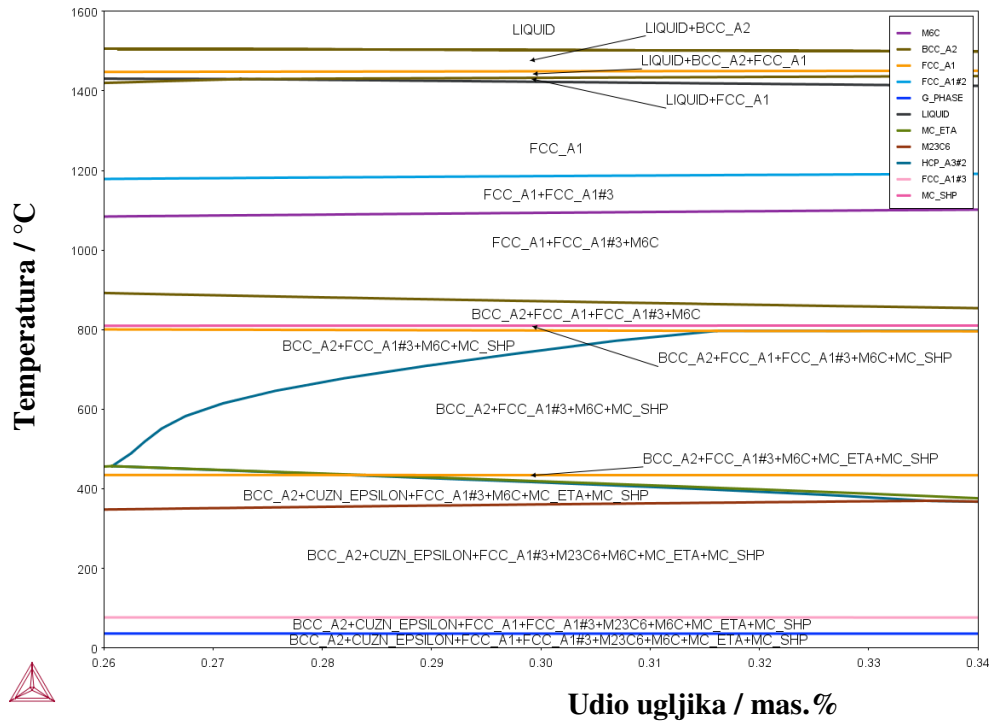
Dievar	
Thermo-Calc ispisane faze	Standardne faze
LIQUID+BCC_A2	L + $\delta$
LIQUID+BCC_A2+FCC_A1	L + $\delta$ + $\gamma$
LIQUID+FCC_A1	L + $\gamma$
FCC_A1	$\gamma$
FCC_A1+FCC_A1#2	$\gamma$ + VC
FCC_A1+FCC_A1#2+HCP_A3#2	$\gamma$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$
FCC_A1+FCC_A1#2+HCP_A3#2+M7C3	$\gamma$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$ + $(Cr, Fe)_7C_3$
FCC_A1+FCC_A1#2+HCP_A3#2+M23C6	$\gamma$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$ + $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$
BCC_A2+FCC_A1+FCC_A1#2+HCP_A3#2+M23C6	$\alpha$ + $\gamma$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$ + $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$
BCC_A2+FCC_A1#2+HCP_A3#2+M23C6	$\alpha$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$ + $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$
BCC_A2+FCC_A1#2+HCP_A3#2+M23C6+M6C	$\alpha$ + VCN + $(Mo, V, Cr)_2C$ + $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$ + $(Mo, Fe, V, Cr)_6C$

Nakon iscertavanja faznih dijagrama za ispitivani čelik Dievar vidljivo je pojavljivanje Z\_FAZE koja se ne pojavljuje u neravnotežnom skrućivanju, stoga se nije uzimala u obzir kod ispisa stabilnih faza u tablici. Također se nije promatrala ni faza SIGMA, jer je prisutna u vrlo malom postotku.

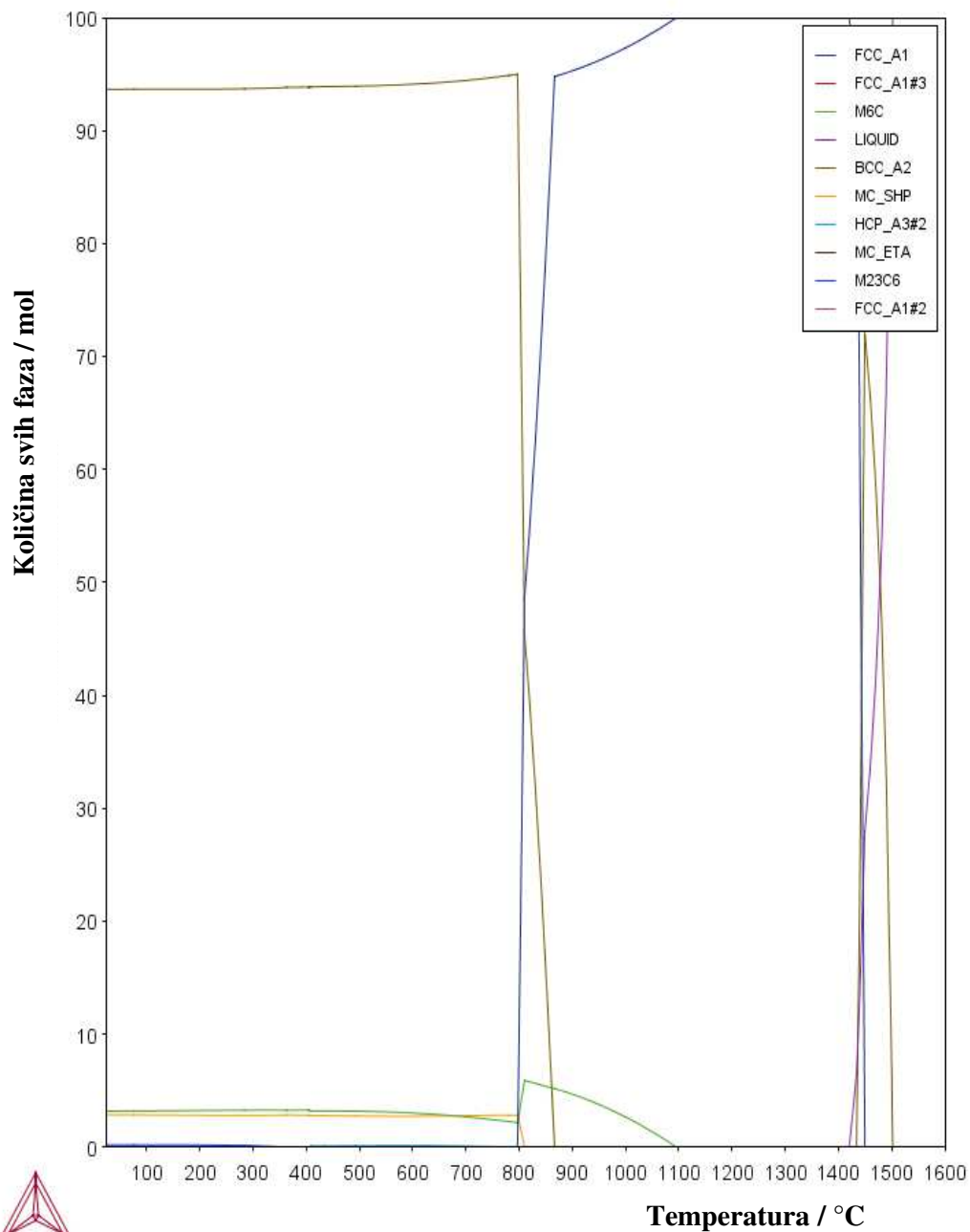
**Tablica 12.** Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak Dievar

Temperatura / °C	Reakcija
1493 °C	L + $\delta$
1443 °C	L + $\delta$ + $\gamma$
1443 °C	L + $\gamma$
1099 °C	$\gamma$ + VCN
1007 °C	$\gamma$ + VCN + (Mo, V, Cr) <sub>2</sub> C
885 °C	$\gamma$ + VCN + (Mo, V, Cr) <sub>2</sub> C + (Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
848 °C	$\gamma$ + VCN + (Mo, V, Cr) <sub>2</sub> C + (Cr, Fe, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
640 °C	$\alpha$ + $\gamma$ + VCN + (Mo, V, Cr) <sub>2</sub> C + (Cr, Fe, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
555 °C	$\alpha$ + MC





Slika 81. Izopletni ravnotežni fazni dijagram stanja alatnog čelika za topli rad oznake HTCS-



**Slika 82.** Fazni ravnotežni dijagram stanja (prikaz temperaturne stabilnosti faza pri ravnotežnim uvjetima) za uzorak HTCS-130

Prema dijagramima za uzorak HTCS-130 očitana je likvidus temperatura na temperaturi 1503 °C, a solidus temperatura na 1421 °C. Austenitno područje zabilježeno je pri temperaturi 1444 °C. Na temperaturi 1094 °C počinje izlučivanje karbida tipa  $M_6C$  u koje se uvrstavaju karbidi  $Mo_6C$ ,  $Fe_6C$  i  $W_6C$ . Na 809 °C izlučuju se MC karbidi  $WC$  i  $MoC$ . Kod 391 °C počinju se izlučivati  $M_2C$  karbidi poput  $Mo_2C$ ,  $W_2C$  i  $V_2C$ , a kod 367 °C  $M_{23}C_6$

karbidi kao što su  $\text{Mo}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$  i  $\text{W}_{23}\text{C}_6$ . Temperatura promjene  $\text{Ac}_3$  je pri  $863\text{ }^\circ\text{C}$ , a za  $\text{Ac}_1$  kod  $795\text{ }^\circ\text{C}$ . Karbidi tipa  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  se svrstavaju u sekundarne karbide, tj. izlučuju se naknadno iz čvrste otopine austenita prilikom hlađenja. Ispis standardnih faza za alatni čelik HTCS-130 prikazan je u tablici 13.

**Tablica 13.** Ispis stabilnih faza za ispitivani čelik HTCS-130 iz izračuna faznog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode

HTCS-130	
Thermo-Calc ispisane faze	Standardne faze
LIQUID+BCC_A2	$\text{L} + \delta$
LIQUID+BCC_A2+FCC_A1	$\text{L} + \delta + \gamma$
LIQUID+FCC_A1	$\text{L} + \gamma$
FCC_A1	$\gamma$
FCC_A1+M6C	$\gamma + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$
BCC_A2+FCC_A1+M6C	$\alpha + \gamma + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$
BCC_A2+FCC_A1+M6C+MC_SHP	$\alpha + \gamma + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C} + (\text{W}, \text{Mo})\text{C}$
BCC_A2+ HCP_A3#2+M6C+MC_SHP	$\alpha + (\text{Mo}, \text{W}, \text{V})_2\text{C} + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C} + (\text{W}, \text{Mo})\text{C}$
BCC_A2+ HCP_A3#2+M6C+MC_ETA+MC_SHP	$\alpha + (\text{Mo}, \text{V}, \text{W})_2\text{C} + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C} + (\text{Mo}, \text{V})\text{C} + (\text{W}, \text{Mo})\text{C}$
BCC_A2+ HCP_A3#2+M23C6+M6C+MC_ETA+MC_SHP	$\alpha + (\text{Mo}, \text{V}, \text{W})_2\text{C} + (\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6 + (\text{Mo}, \text{Fe}, \text{W})_6\text{C} + (\text{Mo}, \text{V})\text{C} + (\text{W}, \text{Mo})\text{C}$

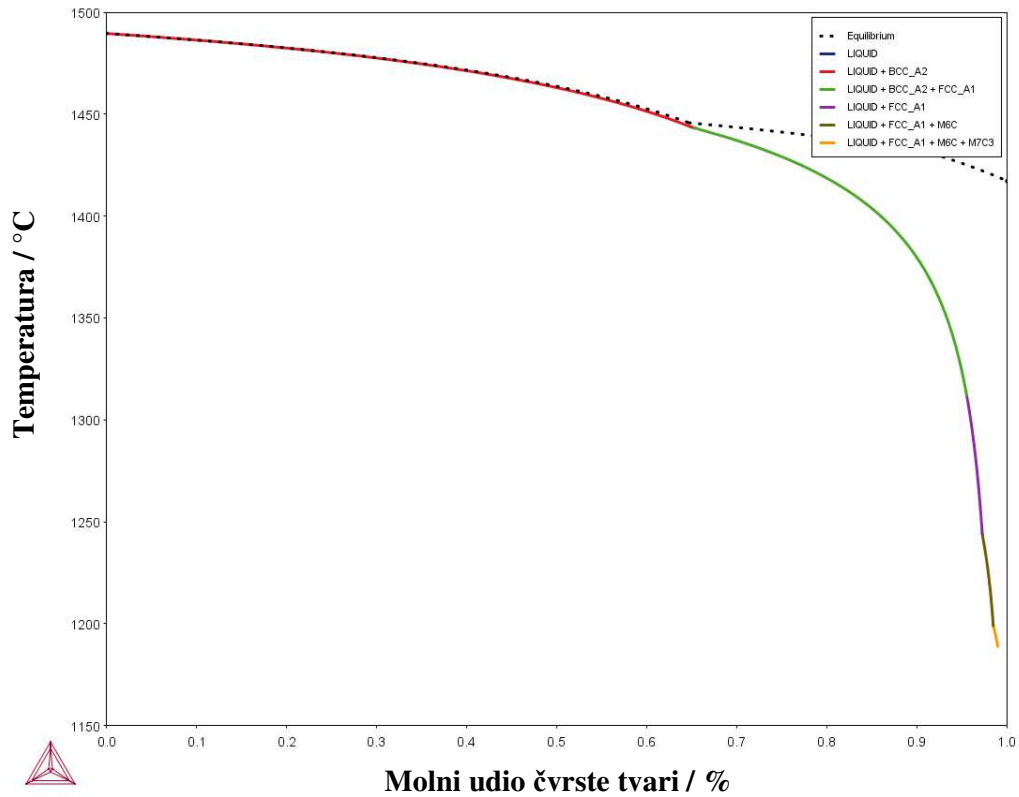
**Tablica 14.** Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak HTCS-130

Temperatura / °C	Reakcija
1503 °C	$L + \delta$
1444 °C	$L + \delta + \gamma$
1444 °C	$L + \gamma$
1094 °C	$\gamma + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C}$
1094 °C	$\alpha + \gamma + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C}$
809 °C	$\alpha + \gamma + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C} + (\text{W, Mo})\text{C}$
391 °C	$\alpha + (\text{Mo, W, V})_2\text{C} + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C} + (\text{W, Mo})\text{C}$
391 °C	$\alpha + (\text{Mo, V, W})_2\text{C} + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C} + (\text{Mo, V})\text{C} + (\text{W, Mo})\text{C}$
367 °C	$\alpha + (\text{Mo, V, W})_2\text{C} + (\text{Cr, Fe, Mo})_{23}\text{C}_6 + (\text{Mo, Fe, W})_6\text{C} + (\text{Mo, V})\text{C} + (\text{W, Mo})\text{C}$

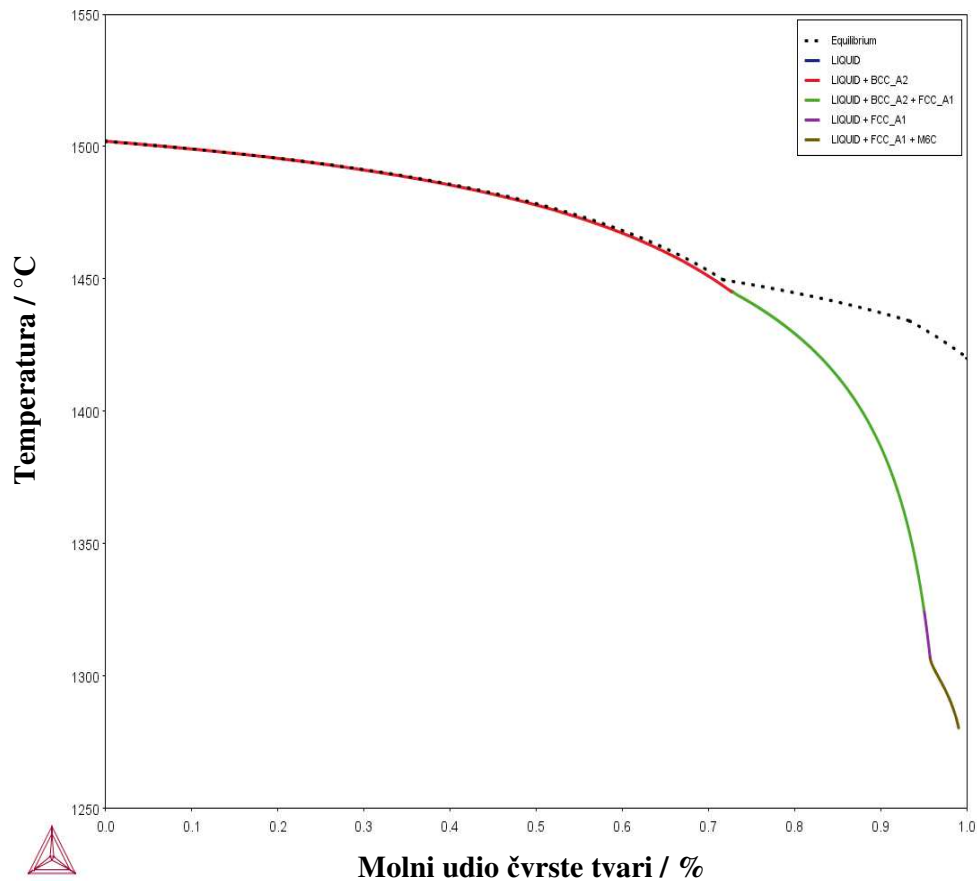
Na slikama 83 i 84 prikazan je i Scheil dijagram za oba uzorka, a dijagrami su također provedeni uz pomoć Thermo-Calc softvera. Za opis temperatura transformacije upotrijebljen je fazni ravnotežni dijagram stanja, kako bi se dobio uvid u sve izdvojene faze u ravnotežnom sustavu, osobito prilikom razmatranja utjecaja prisutnih karbida.

Na Scheil dijagramima iscrtana linija odnosi se na potpuno ravnotežni slijed skrućivanja, a puna linija predstavlja neravnotežni slijed skrućivanja. Za razliku od Thermo-Calc ravnotežnog proračuna, u kojima se pretpostavlja potpuna difuzija u tekućem i čvrstom stanju, kod Scheil dijagrama projekcija se odnosi na ravnotežno skrućivanje legura i podrazumijeva ravnotežu na međufazi tekuće/kruto te izostanak difuzije u krutoj fazi. Prema dijagramu može se uočiti kako postoji odstupanje između ravnotežnog i neravnotežnog slijeda skrućivanja. Kod Scheil projekcije brzina hlađenja se smatra previsokom i ne može se omogućiti dovoljno vrijeme za potpunu preraspodjelu legirajućih elemenata s ravnotežom. To znači da dobiveni izračuni ravnoteže u ovom slučaju nisu pružili dobar prikaz stanja u

materijalu nakon skrućivanja. U tablicama 15 i 16 dan je ispis prisutnih faza iz kojih je vidljivo kako su kod uzorka Dievar prisutni samo karbidi tipa  $M_6C$ , a kod uzorka HTCS-130 karbidi tipa  $M_6C$  i  $M_7C_3$ .



**Slika 83.** Scheil projekcija neravnotežnog skrućivanja  
za ispitivani alatni čelik Dievar



**Slika 84.** Scheil projekcija neravnotežnog skrućivanja  
za ispitivani alatni čelik HTCS-130

**Tablica 15.** Ispis faza za ispitivani čelik Dievar iz izračuna faznog neravnotežnog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode

Dievar	
Thermo-Calc ispisane faze	Standardne faze
LIQUID+BCC_A2	L + $\delta$
LIQUID+BCC_A2+FCC_A1	L + $\delta$ + $\gamma$
LIQUID+FCC_A1	L + $\gamma$
LIQUID+FCC_A1+M6C	L + $\gamma$ + (Mo, Fe, W) <sub>6</sub> C
LIQUID+FCC_A1+M6C+M7C3	$\gamma$ + (Mo, Fe, W) <sub>6</sub> C + (Mo, Fe, W) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>

**Tablica 16.** Ispis faza za ispitivani čelik HTCS-130 iz izračuna faznog neravnotežnog dijagrama pomoću Thermo-Calc metode

HTCS-130	
Thermo-Calc ispisanе faze	Standardne faze
LIQUID+BCC_A2	L + $\delta$
LIQUID+BCC_A2+FCC_A1	L + $\delta$ + $\gamma$
LIQUID+FCC_A1	L + $\gamma$
LIQUID+FCC_A1+M6C	L + $\gamma$ + (Mo, Fe, V, Cr) <sub>6</sub> C

**Tablica 17.** Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak Dievar

Temperatura / °C	Reakcija
1493 °C	L + $\delta$
1438 °C	L + $\delta$ + $\gamma$
1438 °C	L + $\gamma$
1239 °C	L + $\gamma$ + (Mo, Fe, W) <sub>6</sub> C
1205 °C	$\gamma$ + (Mo, Fe, W) <sub>6</sub> C + (Mo, Fe, W) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>

**Tablica 18.** Mehanizam (slijed skrućivanja) za uzorak HTCS-130

Temperatura / °C	Reakcija
1503 °C	L + $\delta$
1446 °C	L + $\delta$ + $\gamma$
1444 °C	L + $\gamma$
1311 °C	L + $\gamma$ + (Mo, Fe, V, Cr) <sub>6</sub> C

Karbidne faze kroma mogu biti obične, složene i mješovite te imaju značajan utjecaj na kvalitetu alatnih čelika. Atomi kroma zamjenjuju atome željeza u njegovom karbidu, a isto tako se odvija i zamjena atoma željeza kod atoma kroma, stoga nastaju dvostruki karbidi tipa Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> i Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Prisutni karbidi tipa M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> povećavaju otpornost prema trošenju. U karbidu Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> otapaju se vanadij, volfram i molibden, a ako se nalaze u većem udjelu omogućavaju postojanost karbida Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> prema otapanju u austenitu. Od složenih karbida ističu se karbidi tipa Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Fe<sub>23</sub>C<sub>6</sub> i Mo<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Ovi tipovi karbida pojavljuju se kada je sadržaj kroma u čeliku

veći od 4 % [160], [161], stoga je i očekivana njihova pojava kod alatnog čelika Dievar. Ovaj složeni tip karbida je površinski centrirane kubične rešetke i nastaje pri sekundarnom izdvajanju iz austenita. Karbidi tipa  $\text{Mo}_2\text{C}$  ravnomjerno se raspoređuju u strukturi čelika. Wolfram omogućava nastajanje dva karbida  $\text{WC}$  i  $\text{W}_2\text{C}$ , a kako su wolfram i kobalt vrlo bliski prema svojim svojstvima, tako se i po potrebi može razmatrati i njihova međusobna zamjena. Složeni karbidi volframa i molibdena tipa  $\text{M}_6\text{C}$  često se smatraju kao osnovna karbidna faza koja je prisutna u alatnim čelicima namijenjenima za rad pri povišenim temperaturama. Temperatura na kojoj se izlučuju karbidi tipa  $\text{M}_6\text{C}$  znatno je viša u odnosu na druge tipove karbida, a njihova topljivost u austenitu u odnosu na preostale karbide je manja. Karbid tipa  $\text{M}_6\text{C}$  je sklon nakupljanju za vrijeme dugotrajnog držanja pri visokim temperaturama, što rezultira stvaranjem krupnih i uglastih karbida koji sprječavaju rast austenitnog zrna u odnosu na sitne i ovalne karbide [145]. Vanadij je sklon stvaranju karbidne faze, stoga i pri malom sadržaju omogućava izlučivanje karbida tipa  $\text{VC}$ . Ovo je tip karbida iz kojeg se ne formiraju složeni karbidi, a često se karakterizira kao sekundarni koji se izdvaja iz austenita. Međutim, može biti primarni ili eutektični. Temperatura pri kojoj se izlučuju karbidi  $\text{VC}$  se smatra nešto viša u odnosu na nastanak ostalih karbidnih tipova.

Uloga nastalih karbidnih faza je da u čeliku stvore potrebnu koncentraciju ugljika i legirajućih elemenata u austenitu pri čemu se osigurava visoka tvrdoća i otpornost prema trošenju. Također, utjecaj karbida može se povezivati i s korozivnim procesima koji se odvijaju u doticaju s medijem koji narušava kvalitetu čeliku. Nakon Thermo-Calc analize, daljnja istraživanja bazirana su na povezivanju kemijskog sastava i korozivskih parametara u svrhu identifikacije mogućih nepovoljnih procesa te pronalaženja adekvatnog rješenja za osiguravanje otpornosti alatnih čelika.

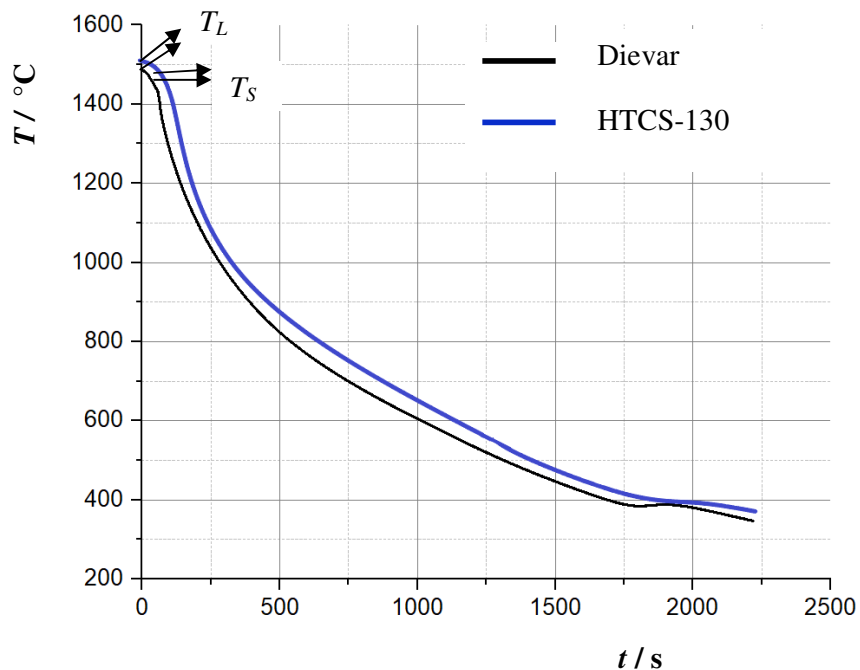
#### **4.2. Rezultati jednostavne toplinske analize**

Jednostavnom toplinskom analizom (JTA) pratilo se odstupanje temperaturnih promjena s vremenom hlađenja, tj. brzinom hlađenja. U ovom istraživanju jednostavna toplinska analiza provedena je zbog povezivanja temperaturnih iznosa poput likvidusa ili solidusa s provedenim analizama koje su dobivene nakon upotrebe DSC analize ili nakon Thermo-Calc proračuna. Značajna odstupanja u temperaturnim intervalima bila bi zabilježena kao veći otklon na krivulji.



Na slici 85 prikazani su dijagrami nakon provedene JTA analize za alatni čelik Dievar i HTCS-130. Krivuljom hlađenja omogućeno je dobivanje karakterističnih temperaturnih iznosa koji se odnose na početak formiranja nukleusa (početak odvijanja kristalizacije), a to je temperatura koja odgovara temperaturi likvidusa ( $T_L$ ). Na dijagramu je zabilježen signal tijekom taljenja alatnih čelika kao ovisnost o vremenu i temperaturi. S pomoću derivirane krivulje popraćene su još dvije transformacije prilikom hlađenja, a to su temperature eutektika ( $T_E$ ) i solidusa ( $T_S$ ). Prilikom taljenja, tj. odvijanja endotermnih procesa, na krivulji se pojavljuje odziv koji ukazuje na odstupanje temperatura. Na krivulji negativan otklon signala smatra se kao utrošak energije. Tijekom odvijanja reakcije uzorak gubi vlastitu energiju te njegova temperatura pada, što rezultira zabilježenim otklonom na krivulji kao endotermnom promjenom.

Kod egzotermne promjene u uzorcima dolazi do porasta temperature u odnosu na standardni uzorak, što se bilježi kao egzotermni signal. Tijekom ispisa JTA krivulja nije došlo do izraženijih zabilježenih otklona. Ovakav manjak vidljivih temperaturnih odstupanja posljedica je sporog hlađenja ( $\sim 0,6$  °C) što se može i vidjeti kroz vremenski tok hlađenja koji je prikazan na apscisi na krivulji. Prema uspoređivanju Thermo-Calc metode i JTA može se zaključiti da su ostvareni podjednaki uvjeti za postizanje likvidus temperatura kod ispitivanih čelika. Naime, pretpostavka je kako likvidus temperatura za alatni čelik Dievar iznosi 1490 °C, dok za alatni čelik HTCS-130 iznosi 1503 °C. Naime, iz krivulje hlađenja teško je precizno odrediti  $T_L$ . Proces skrućivanja taline započeo je nakon što se u talini postigla temperatura likvidusa pri kojoj se stvaraju klice kristalizacije, a završava nakon što se postigne temperatura solidusa. Solidus temperatura ( $T_S$ ) za alatni čelik Dievar odvija se pri 1418 °C, a kod alatnog čelika HTCS-130 pri 1420°C te je to temperatura kada je talina u potpunosti dosegla krutu fazu. Eutektičko skrućivanje ( $T_E$ ) alatnih čelika odvija se u intervalu od 1410 °C do 1415 °C.



**Slika 85.** Krivulje hlađenja za ispitivane alatne čelike nakon provedene jednostavne toplinske analize

### 4.3. Rezultati rendgenske fluorescentne analize

Nakon pretaljivanja i sinteze taline određen je kemijski sastav uzoraka uz pomoć rendgenske fluorescentne analize. Rendgenskom fluorescentnom analizom dobivena je identifikacija elemenata prisutnih u uzorcima alatnih čelika, a dobiveni podaci prikazani su u tablici 19.

**Tablica 19.** Udio elemenata nakon provedene rendgenske fluorescentne analize

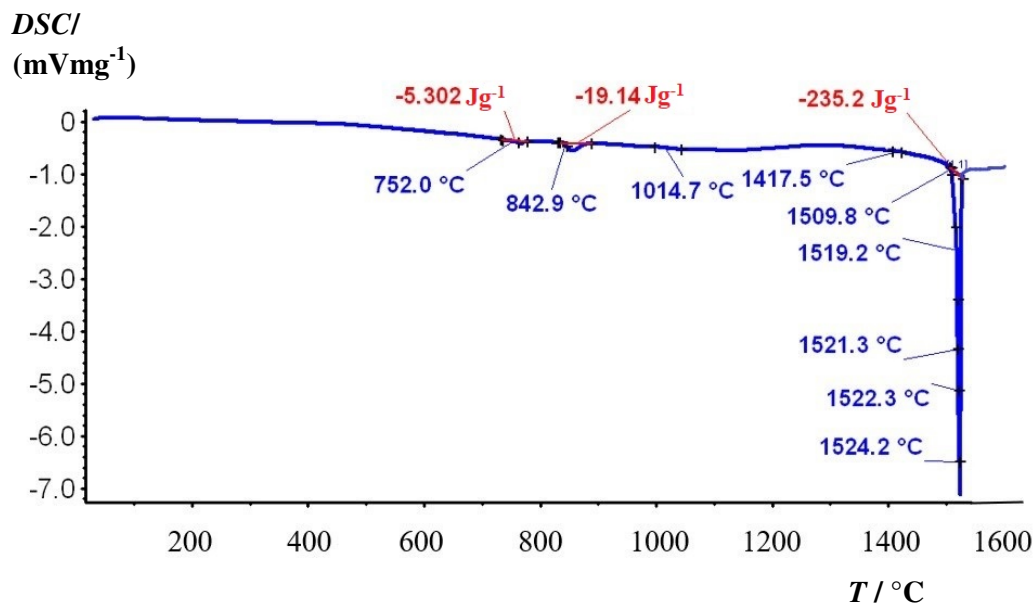
Element %	Alatni čelik Dievar	+/- 2 $\sigma$	Alatni čelik HTCS-130	+/- 2 $\sigma$
Al	0,010	0,220	0,012	0,217
Si	0,607	0,044	0,600	0,440
V	0,340	0,005	-	-
Cr	4,590	0,020	0,010	0,020
Mn	0,206	0,019	0,193	0,019
Fe	92,11	0,23	92,15	0,220
Co	-	-	0,089	0,036
Ni	0,129	0,013	0,128	0,013
Cu	0,087	0,007	0,091	0,007
Zn	0,011	0,003	0,009	0,003
Mo	2,100	0,010	3,220	0,020
Pb	0,012	0,001	-	-
Sn	0,005	0,003	0,006	0,003
W	-	-	1,500	0,003

Prema udjelu elemenata nakon provedene rendgenske fluorescentne analize, ispitivani čelici odgovaraju skupini alatnih čelika namijenjenih za rad u toplom stanju. Iz tablice je vidljivo da nije došlo do velikih odstupanja u udjelu prisutnih elemenata u ispitivanim čelicima. Određeni elementi (Co i W kod alatnog čelika Dievar te V i Pb kod alatnog čelika HTCS-130) nisu utvrđeni rendgenskom fluorescentnom analizom te zbog toga nisu upisane njihove vrijednosti u tablici. Budući da se radi o elementima čiji je udio nizak i kao takav već potvrđen Thermo-Calc analizom, u ovom slučaju također nije razmatran njihov izostanak. Oznaka (+/- 2 $\sigma$ ) odnosi se na standardnu devijaciju s kojom se označava koliko u prosjeku elementi skupa odstupaju od aritmetičke sredine.

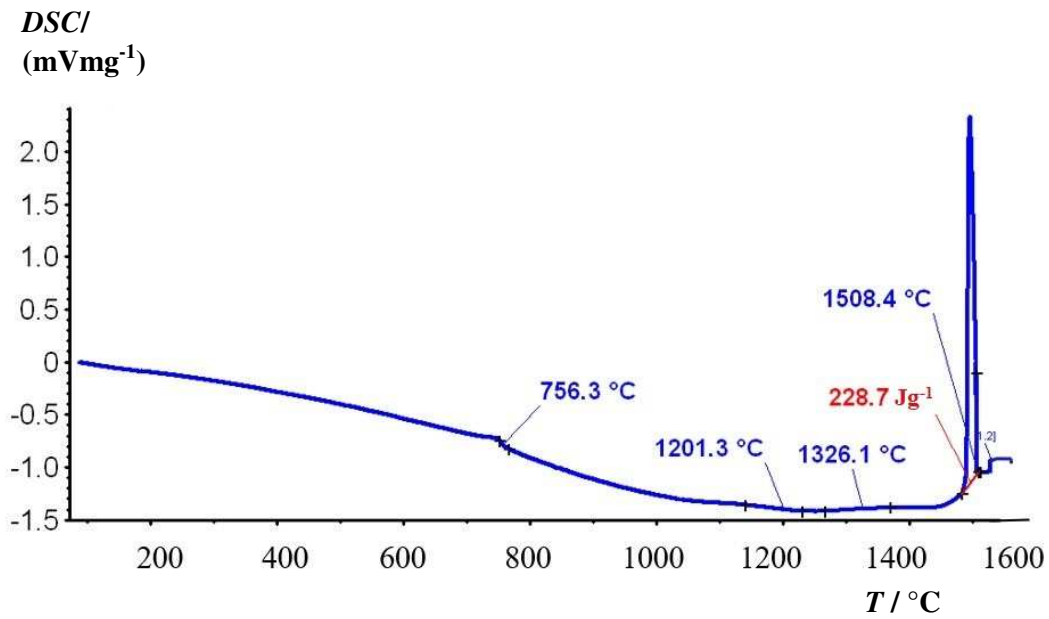
#### 4.4. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

Kao rezultat DSC analize dobiven je termogram zagrijavanja i hlađenja za svaki ispitani uzorak: Dievar (slike 86 i 87) i HTCS-130 (slike 88 i 89). Termogram prikazuje

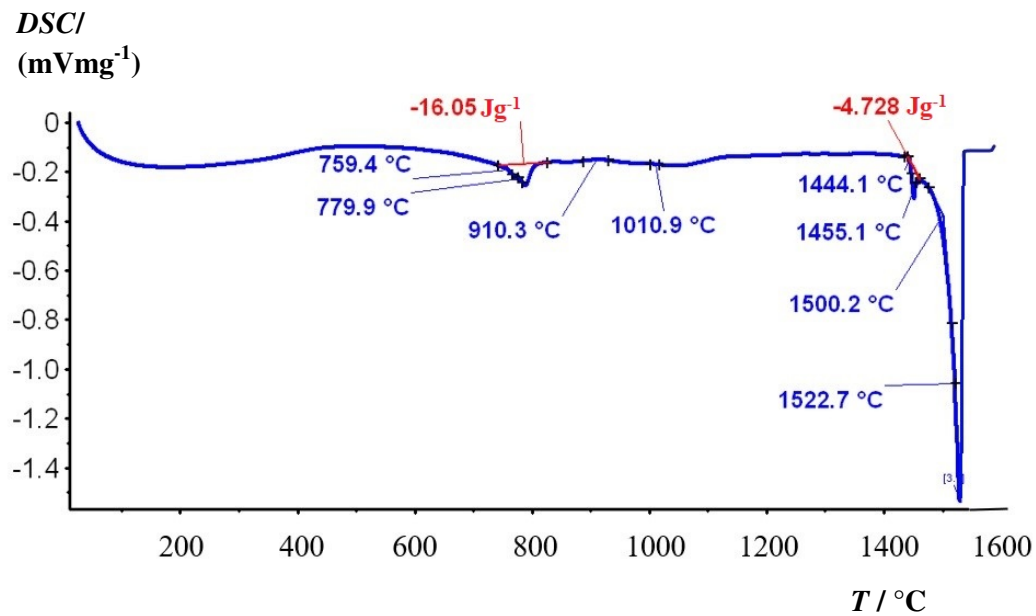
tipične informacije iz DSC analize kao što je razlika u temperaturi prikazana na ordinati (toplinski protok:  $\text{mVmg}^{-1}$ ) u odnosu na rastuću primijenjenu temperaturu prikazanu na apscisi. Uz pomoć DSC metode promatrani su procesi kao što su fazni prijelazi talište ( $T_m$ ), kristalizacija ( $T_c$ ), entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ). Kontroliranim zagrijavanjem i hlađenjem tijekom DSC analize omogućeno je promatranje energetskih promjena povezanih s faznim transformacijama. Uz pomoć DSC analize ostvareno je kvantitativno mjerenje temperatura transformacije i apsorpcije energije tijekom endotermnih procesa (transformacija krutog austenita i taljenje). Također, proučavano je oslobađanje energije tijekom egzotermnih procesa (skrućivanje i transformacija).



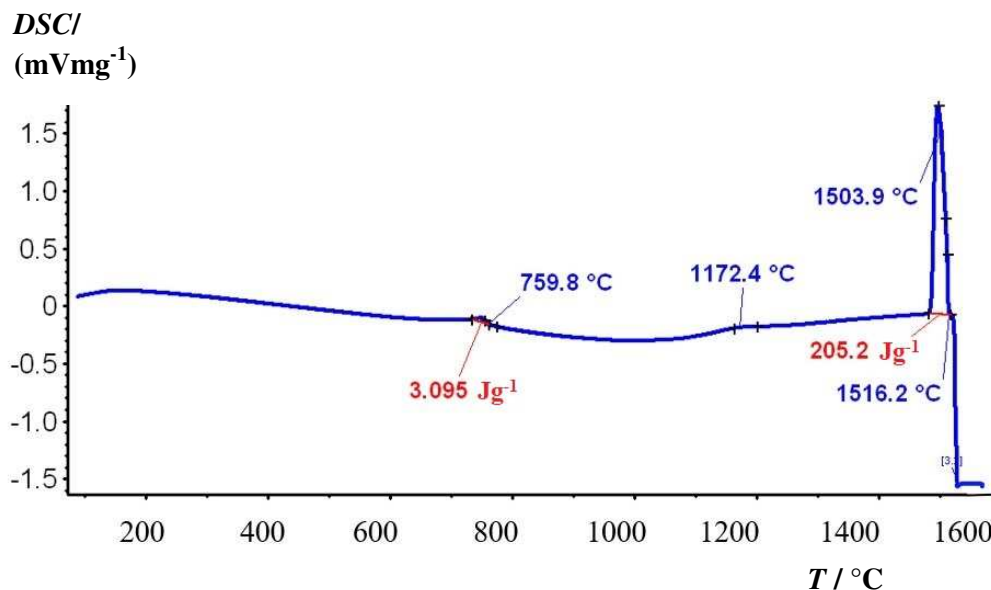
**Slika 86.** Termogram za uzorak alatnog čelika oznake Dievar (zagrijavanje)



Slika 87. Termogram za uzorak alatnog čelika oznake Dievar (hlađenje)



Slika 88. Termogram za uzorak alatnog čelika oznake HTCS-130 (zagrijavanje)



**Slika 89.** Termogram za uzorak alatnog čelika oznake HTCS-130 (hlađenje)

Početak na svim DSC krivuljama smatra se početnim otklonom, nakon kojeg slijedi staklasti prijelaz ( $T_g$ ) koji se opisuje kao prvi prijelaz bazne linije. Svi fazni prijelazi se smatraju kao odstupanje od bazne linije i prepoznaju se po endotermnom ili egzotermnom signalu na krivulji. Iz prikazanih krivulja zagrijavanja može se odrediti temperatura likvidusa ( $T_L$ ) temperatura solidusa ( $T_S$ ), temperatura eutektoidne transformacije ( $Ac_1$ ), Curiejeva točka ( $T_c$ ) i energije apsorbirane tijekom eutektoidne transformacije i taljenja (endotermni procesi).

Na DSC krivuljama za uzorke Dievar i HTCS-130 entalpijske promjene prikazane su kao maksimum ili minimum na krivuljama. Na krivuljama zagrijavanja kod uzorka Dievar zabilježen je prvi pik koji označava Curiejeva temperaturu ili Curiejeva točka ( $T_c$ ) i iznosi 752 °C, dok je kod uzorka HTCS-130 također zabilježen sličan iznos  $T_c$  temperature (759,4 °C). Površina ispod pikova grafa predstavlja entalpije pojedinih promjena, tj. izravnu mjeru topline taljenja  $\Delta H_m$ . Značajnija endotermna promjena zabilježena je na krivulji kod uzorka Dievar na 842,9 °C i odnosi se na temperaturu eutektoidne transformacije ( $Ac_1$ ). Eutektoidna transformacija kod uzorka HTCS-130 zabilježena je na 779,9 °C. DSC krivulja prikazuje endotermni maksimum za uzorak Dievar pri 1524,2 °C s entalpijom -235,2 J/g. Kod uzorka HTCS-130 endotermni maksimum nalazi se na 1522,7 °C te je zabilježen iznos entalpije -4,728 J/g. Čelik se nakon zagrijavanja tali, a zatim kristalizira nakon hlađenja. Sve promjene su zabilježene na krivuljama kao istaknuti pikovi. Oštrina pika koji predstavlja taljenje ovisi o čistoći uzoraka, talište se uglavnom snižava s prisutnošću nečistoća. Takva pojava proširuje temperaturno područje taljenja na krivulji. U ovom slučaju kod uzoraka su vidljive izravne i

jednake mjere označenih endotermnih promjena za oba uzorka. Rezultati se mogu poistovjetiti s poznavanjem kemijskog sastava alatnih čelika. Naime, ispitani alatni čelici ne sadrže značajnu količinu štetnih primjesa i smatraju se kvalitetnim čelicima. Stoga, na dobivenim krivuljama nisu uočena znatna odstupanja u dobivenim krivuljama koja bi upućivala na određene nepravilnosti kod ispitanih čelika.

Iz DSC krivulja hlađenja vidljivo je kako također nema velikih razlika u toplinskom stanju uzoraka prilikom energijskih promjena i transformacija. Razlike u intervalima skrućivanja za ispitane čelike su minimalne. Prema DSC analizi krivulja likvidus temperatura za uzorak Dievar iznosi 1508,4 °C, a za uzorak HTCS-130 je 1516,2 °C.

Prikazani iznosi energija (egzotermni procesi) na krivuljama tijekom skrućivanja odnose se na oslobođene energije entalpije skrućivanja tijekom skrućivanja faza. Sve promjene mogu se povezati i s rezultatima iz ispisanih faza dobivenih uz pomoć programskog softvera Thermo-Calc. Naime, kod proračuna vidljivo je da se rezultati podudaraju s analizama i potvrđeno je da su temperature faznih promjena prema iznosu u sličnom temperaturnom intervalu. U tablici 20 prikazane su temperature transformacije alatnih čelika nakon DSC analize.

**Tablica 20.** Temperature transformacije alatnih čelika nakon DSC analize

Uzorak	Temperatura likvidusa ( $T_L$ )	Curiejeva temperatura ( $T_c$ )	Temperatura eutektoidne transformacije ( $A_{c1}$ )	Temperatura kristalizacije ( $\Delta H_c$ )	Temperatura solidusa ( $T_s$ )
Dievar	1508,4 °C	752 °C	842,9 °C	1524,2 °C	1417 °C
HTCS-130	1516,2 °C	759,4 °C	779,9 °C	1522,7 °C	1421 °C

## 4.5. Elektrokemijska ispitivanja

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

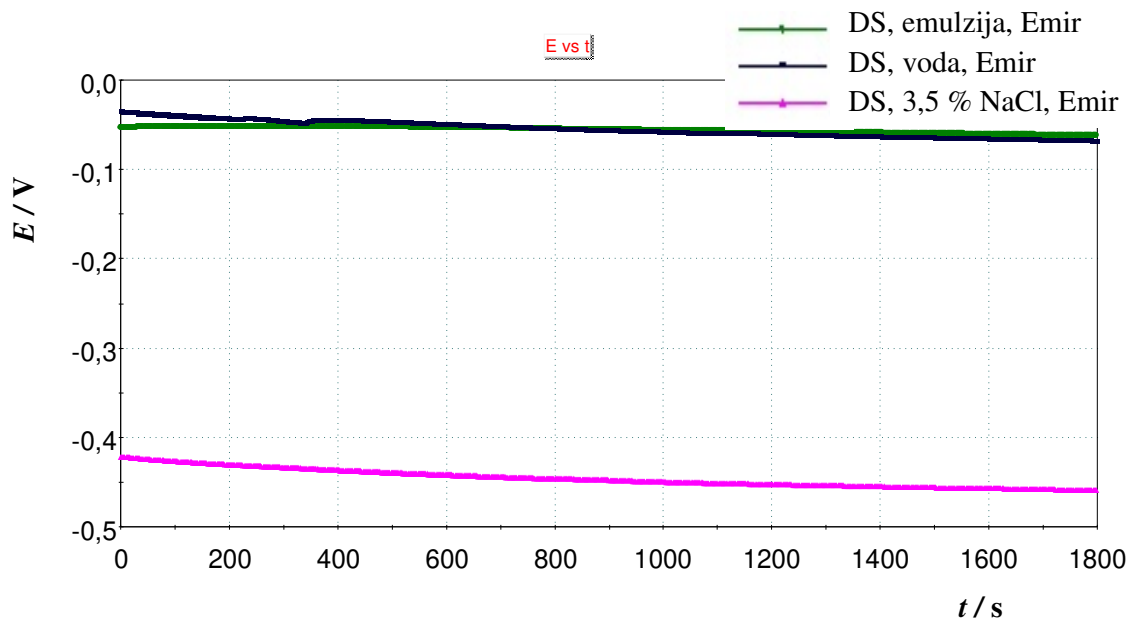
Metodom određivanja korozijskog potencijala  $E_{corr}$  dobiveni su podaci o korozijskom ponašanju uzorka prilikom izlaganja u različitim medijima: voda, industrijska emulzija

Lenox Band-Ade (polusintetičko ulje + voda u omjeru 1:10) i 3,5 % NaCl. Potencijal otvorenog strujnog kruga se mjerio kao slobodni potencijal između radne i referentne elektrode kada struja ne teče unutar kruga [162]. Mjerenje se za svaki uzorak i medij izvodilo u vremenskom intervalu od 1800 sekundi. Zbog lakšeg snalaženja kod obrade rezultata, upotrijebljene su skraćene oznake za ispitne uzroke, DS (Dievar) i HS (HTCS-130). Na slikama 90 i 91 prikazane su ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga ( $E_{ocp}$ ) o vremenu za ispitane uzorke alatnih čelika. Iz slika je vidljivo kako ispitni uzorci u odabranim medijima brzo postižu svoj mirujući potencijal, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga.

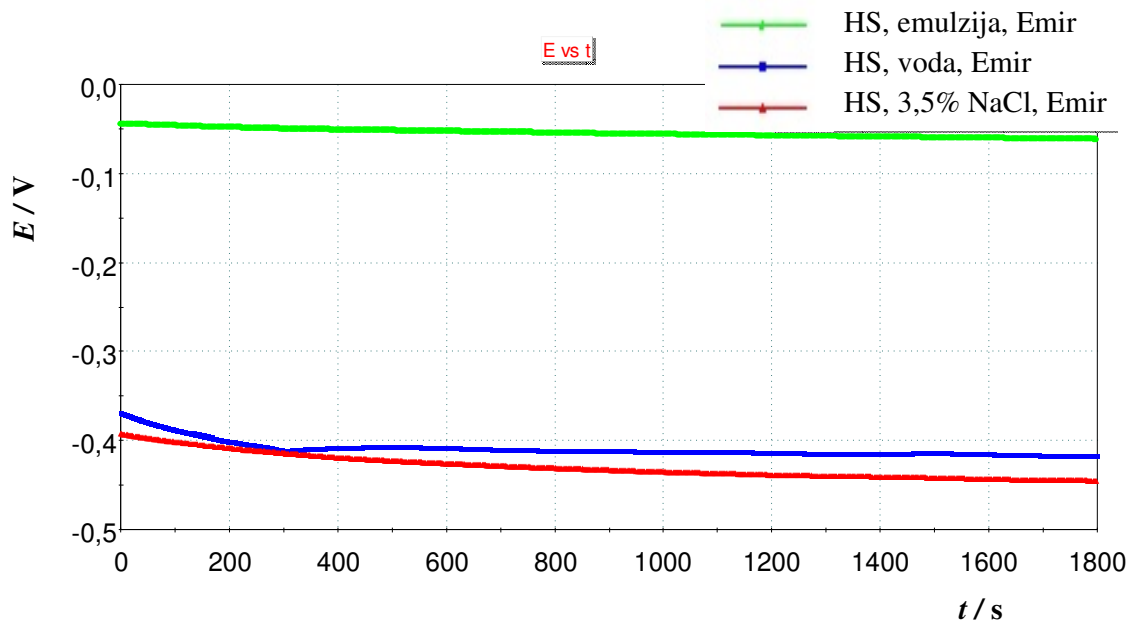
Nakon provedenog ispitivanja alatnog čelika Dievar u emulziji, vidljivo je iz dijagrama kako potencijal otvorenog strujnog kruga teži prema pozitivnim vrijednostima ( $E_{ocp} = -61,9$  mV), što znači da je elektroda stabilna. Nakon ispitivanja u vodi, uzorak teži prema pozitivnijoj vrijednosti, međutim prema kraju mjerenja vrijednost mirujućeg potencijala ipak nešto opada ( $E_{ocp} = -67,9$  mV) i negativnija je ako bi se usporedila s vrijednosti koja je dobivena nakon mjerenja u emulziji. U mediju 3,5 % NaCl potencijal otvorenog strujnog kruga je pomaknut prema negativnim vrijednostima ( $E_{ocp} = -459$  mV), što ukazuje na nestabilnost elektrode u ispitanom mediju.

Dugoročna promjena potencijala otvorenog strujnog kruga odražava promjenu u korozivskom sustavu jer promjena vrijednosti ovog potencijala ovisi o promjeni jedne ili obje anodne i katodne reakcije. Na primjer, pozitiviranje vrijednosti potencijala može se pripisati smanjenju anodne reakcije uslijed rasta pasivnog filma ili povećanja intenziteta katodne reakcije s povećanjem otopljenog kisika. Smanjenje (negativnost) vrijednosti potencijala može se pripisati povećanju anodne reakcije ili smanjenju katodne reakcije [163].





**Slika 90.** Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak DS u sva tri medija (emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)

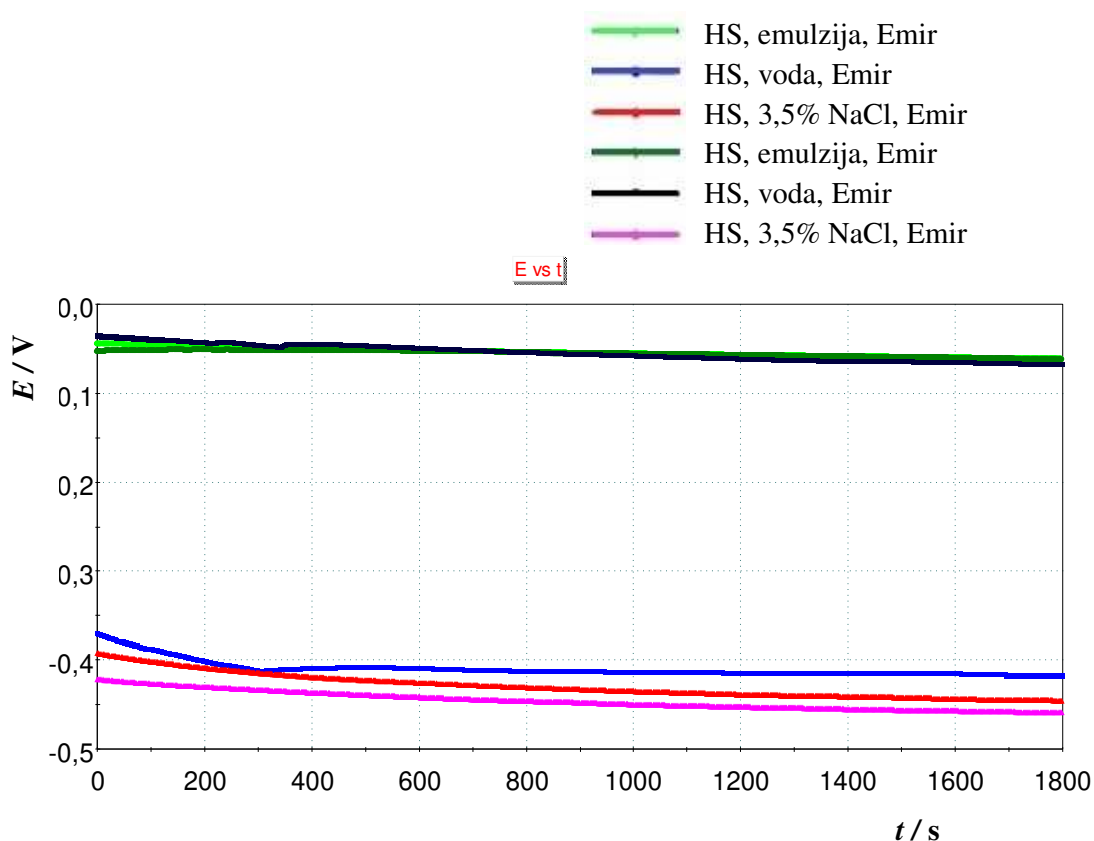


**Slika 91.** Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak HS u sva tri medija (emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)

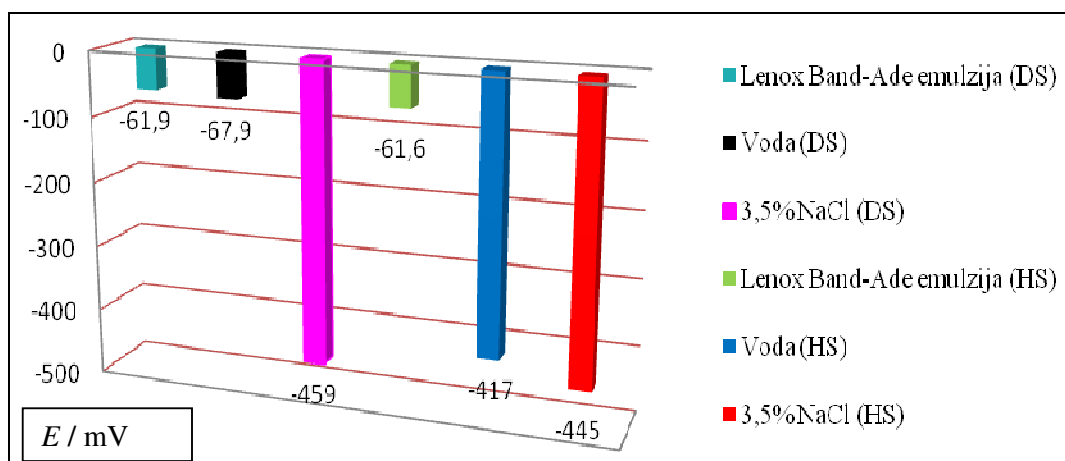
Za razliku od uzorka Dievar, kod uzorka HTCS-130 se vidi značajno odstupanje prilikom mjerenja korozivnog potencijala. Naime, nakon mjerenja u emulziji, vrijednost

potencijala otvorenog strujnog kruga je slična kao i za uzorak Dievar ( $E_{ocp} = -61,6$  mV), ali nakon mjerenja u vodi uzorak HTCS-130 pokazao je izrazito veću negativnu vrijednost potencijala ( $E_{ocp} = -417$  mV). Ovakve dobivene vrijednosti upućuju na nestabilnost uzorka u vodi. Nakon mjerenja u otopini 3,5 % NaCl očekivano je da potencijal otvorenog strujnog kruga teži prema negativnim vrijednostima ( $E_{ocp} = -445$  mV).

Na slici 92 dan je komparativni prikaz svih krivulja nakon završenog određivanja korozivnog potencijala  $E_{corr}$ . Prema dijagramu može se zaključiti da su najkritičnija mjerenja za oba uzorka upravo u otopini 3,5 % NaCl. Također, vidi se odstupanje nakon mjerenja u vodi. Uzorak Dievar pokazao je veću otpornost u doticaju s vodom, za razliku od uzorka HTCS-130. Na slici 93 dan je grafikon svih vrijednosti korozivnih potencijala na kojem se vide odstupanja nakon mjerenja, posebno za uzorke mjerene u emulziji i 3,5 % NaCl mediju. Daljnje uspoređivanje i tumačenje ovakvih razlika povezano je s metalografskim snimkama uzoraka nakon elektrokemijskih mjerenja.



**Slika 92.** Komparativni dijagram određivanja korozivnog potencijala za uzorke DS i HS (mediji: emulzija Lenox Band-Ade, voda i 3,5 % NaCl)

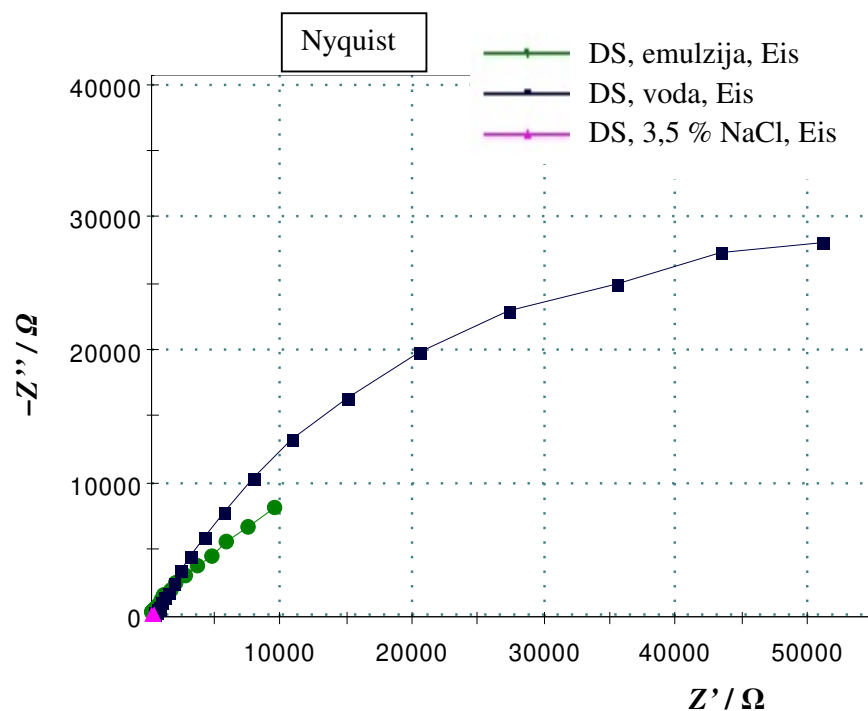


**Slika 93.** Grafikon dobivenih vrijednosti korozivnog potencijala  $E_{corr}$  za svako provedeno mjerenje uzoraka u odabranim medijima

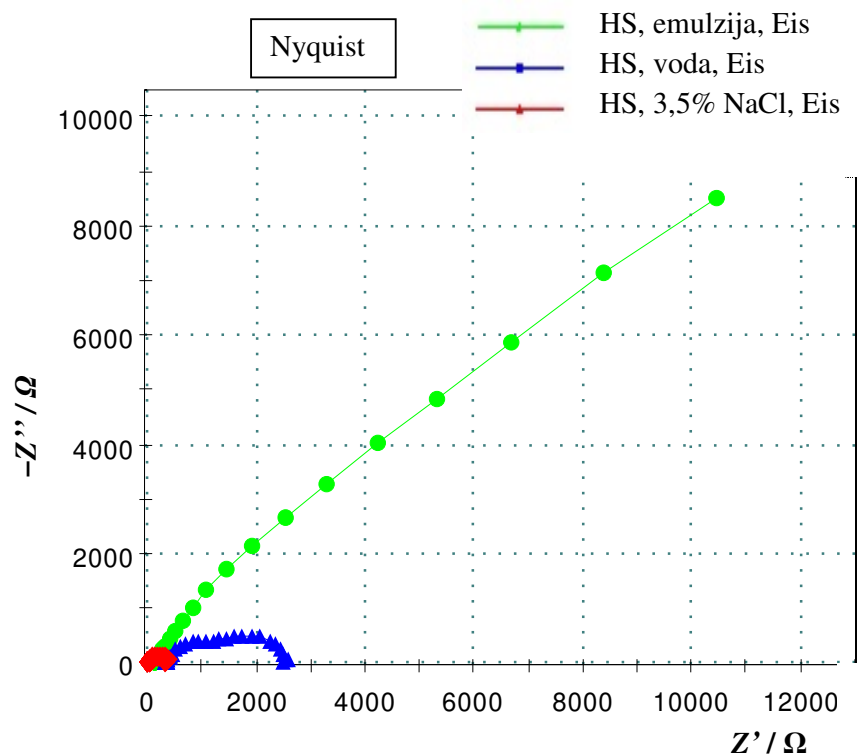
#### 4.5.2. Određivanje korozivnih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Nakon provedene elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) analizirani su dobiveni dijagrami te je napravljeno uspoređivanje rezultata za oba uzorka. Mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije izvedeno je u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, a amplituda sinusoidnog napona iznosila je 5 mV. Parametri impedancije analizirani su s pomoću softvera ZSimpWin 3.60. Modeliranje dobivenih EIS spektara je provedeno korištenjem električnog kruga  $R(Q(R(QR)))$ .

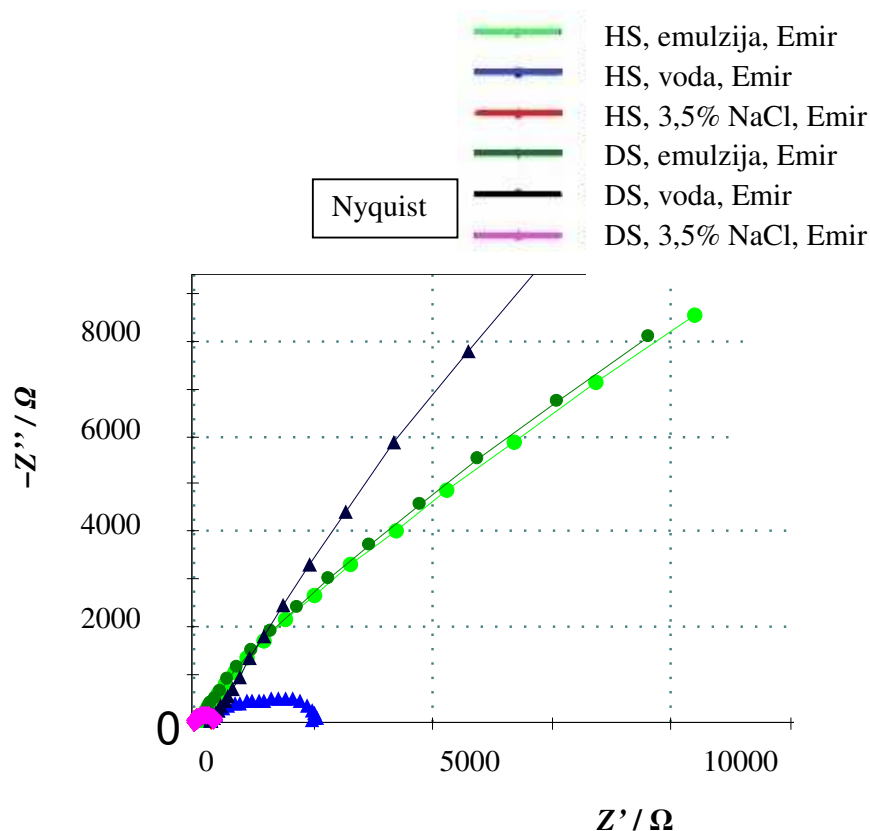
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su Nyquistovim dijagramima (slika 94 i slika 95) te je dan komparativni prikaz svih Nyquistovih EIS spektara dobivenih za alatne čelike DS i HS (slika 96). Dobiveni Nyquistovi EIS-spektari predstavljaju ovisnost imaginarne impedancije  $Z''$  o realnoj impedanciji  $Z'$  za svaku izmjerenu frekvenciju.



**Slika 94.** Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorak DS ispitano u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl



**Slika 95.** Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorak HS ispitano u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl



**Slika 96.** Komparativni prikaz Nyquistovih EIS spektara dobivenih za uzorke DS i HS ispitane u medijima Lenox Band-Ade emulzija, voda i 3,5 % NaCl

Prema slici Nyquistov impedancijski prikaz oba uzorka u mediju 3,5 % NaCl je u obliku polukruga što je karakteristično za čvrste elektrode koje se ispituju u agresivnom mediju. Nyquistov impedancijski prikaz uzorka HS u vodi je u obliku depresivnog polukruga s centrom iznad realne osi, za razliku od uzorka DS koji pokazuje tendenciju nastajanja pravca. Ovakvi dobiveni rezultati upućuju na to da je uzorak DS daleko otporniji na izloženost u vodi. To potvrđuju podaci prikazani u tablicama 21 i 22. Oba uzorka ispitana u emulziji Lenox Band-Ade pokazuju tendenciju nastajanja pravca, odnosno površine Nyquistovog impedancijskog prikaza. Razlog ovakvog prikaza temelji se na djelotvornosti inhibitora koji je sastavni dio industrijske emulzije.

Otpor prijenosa naboja  $R_{ct}$  i kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  paralelno su povezani u pasivni elektrodni sustav kod čvrstih elektroda. Impedancijskim mjerenjima vidljiva su odstupanja kod kapaciteta dvosloja pa se kao zamjena primjenjuje površinski konstantno fazni element dvosloja  $Q_{dl}$ , koji predstavlja kombinaciju svojstava površinske hrapavosti, ali i nehomogenosti metalne elektrode. Nekompenzirani otpor elektrolita prikazan je kao  $R_{el}$ , otpor

nastalog oksidnog sloja je  $R_{ox}$ , otpor prijenosa naboja je  $R_{ct}$ , a  $n$  prikazuje mjeru heterogenosti površine radne elektrode.

**Tablica 21.** Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika DS

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ox}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	mV	$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$
Lenox Band-Ade emulzija	-61,9	137,3	261,1	0,67	9717	260,9	0,52	72800,0
Voda	-67,9	134	230,6	0,70	2274	185,4	0,47	82210,0
3,5% NaCl	-459,0	8,72	773,9	0,70	67,59	625,0	0,66	349,2

**Tablica 22.** Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika HS

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ox}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	mV	$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$
Lenox Band-Ade emulzija	-61,6	129,4	197,1	0,70	4953,0	185,9	0,40	327000,0
Voda	-417,0	343,2	35,4	0,73	1172,0	400,1	0,79	1067,0
3,5% NaCl	-445,0	8,8	1028,0	0,75	20,1	1244,0	0,79	351,1

Iz dobivenih rezultata impedancijskih parametara nakon provedenog modeliranja EIS spektara može se uočiti da su alatni čelici u mediju Lenox Band-Ade emulzije pokazali daleko veći otpor nastalog oksidnog sloja  $R_{ox}$  i otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  od onog u mediju 3,5 % NaCl. Razlog tome je što se u emulziji Lenox Band-Ade formirao deblji oksidni sloj na površini uzoraka koji predstavlja zaštitnu ulogu, odnosno djeluje kao barijera pri daljnjem prodiranju agresivnih iona iz otopine.

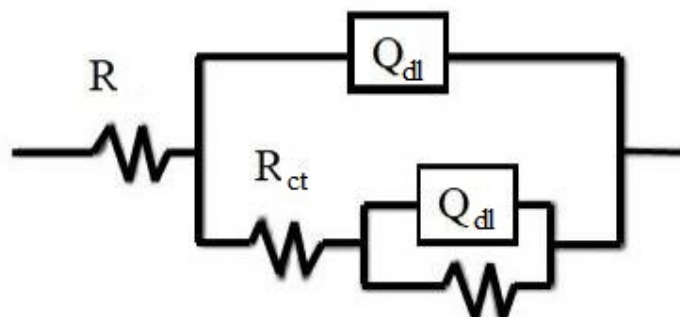
Najmanji iznosi  $R_{ox}$  i  $R_{ct}$  zabilježeni su za uzorke nakon ispitivanja u 3,5 % NaCl. Ovakav rezultat može se tumačiti s pretpostavkom da na uzorku nije nastala dovoljna količina zaštitnog filma koji bi se ponašao kao barijera i zaštitio čelik od djelovanja agresivnih iona iz otopine. Otopljeni kisik i vodikovi kationi u vodenim elektrolitima imaju važnu ulogu

djelovanja na čelik. Ako voda sadrži dovoljno kisika može doći do oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ , i to puno brže nego  $\text{Fe}^{2+}$ -ioni prijeđu s površine metala u otopinu. Zbog odvijanja takvih reakcija na površini čelika se stvara zaštitni sloj  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ako je u mediju prisutna velika količina kloridnih iona, ti ioni će postepeno prodirati u formirani sloj, a brzina korozije će nastaviti rasti.

Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene kombinacije ekvivalentnih krugova. Kako je i prikazano, u ovim slučajevima sastavljeni su od polukrugova i pravca što je karakteristično za uzorke čelika. Izgled ekvivalentnog kruga koji služi za opis promatranog sustava ovisi o raznim čimbenicima poput vrste radne elektrode, radnog medija u kojem se ispituje uzorak, pH radnog medija, potencijala ili temperature.

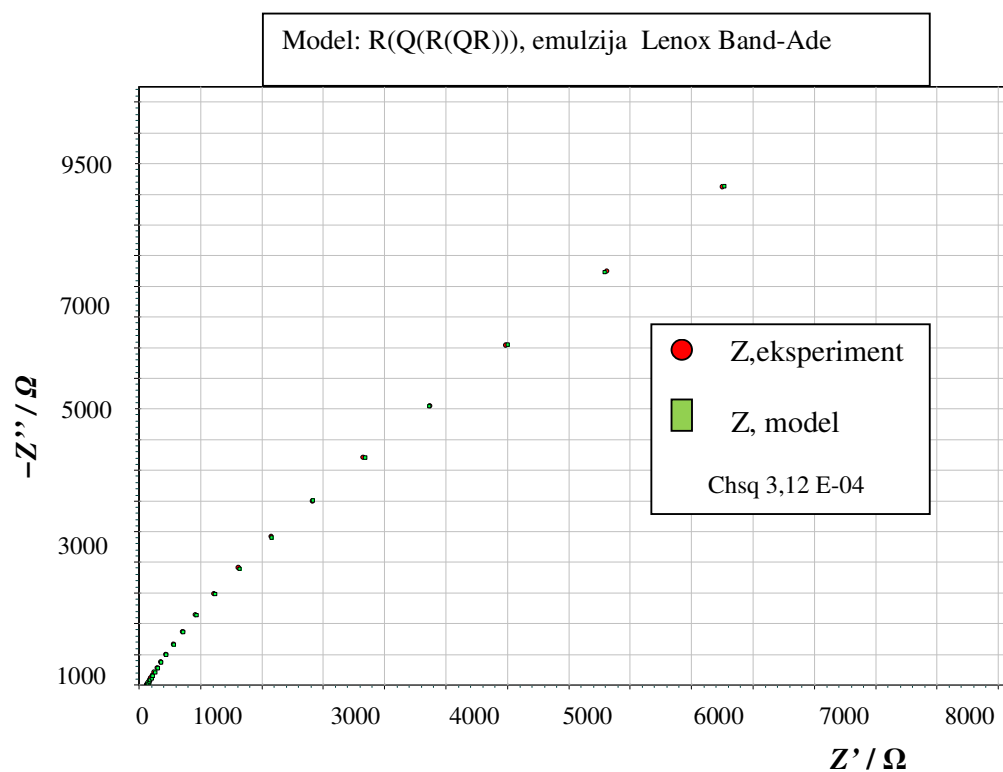
Iz dobivenih rezultata zanimljiva je spoznaja da je manja vrijednost otpora prijenosu naboja registrirana u vodi zabilježena kod uzorka HS. Vrijednost ukazuje na to da je uzorak HS manje otporan izlaganju u vodi, za razliku od uzorka DS kod kojeg se nakon dužeg vremena izlaganja u vodi stvara zaštitni oksidni sloj. Ovakvi rezultati mogu se povezati s utjecajem karbida na stabilnost uzorka u odabranim medijima. Iako se oba alatna čelika svrstavaju u skupinu alatnih čelika namijenjenih za rad pri povišenim temperaturama, iz prethodno priloženog kemijskog sastava može se zaključiti da određeni legirajući elementi ipak prave odstupanja pri kvaliteti čelika. Naime, uzorak DS sadrži velik postotak kroma i molibdena koji imaju ključnu ulogu pri zaštiti čelika od agresivnih djelovanja. Uzorak HS također sadrži veću količinu molibdena te volframa, ali uspoređujući rezultate nakon elektrokemijskih mjerenja, za navedene medije ovakva kombinacija elemenata nije dovoljna za formiranje filma koji bi djelovao kao barijera na uzorku.

Konstruirani EIS dijagrami modelirani su uz pomoć modela ekvivalentnog električnog kruga  $R(Q(R(QR)))$  koji je prikazan na slici 97. Ovakav model ekvivalentnog električnog kruga odabran je zbog toga što se tijekom elektrokemijskog ispitivanja uzorka u odabranim medijima odvijalo probijanje elektrolita do osnovnog metala. Modelirani EIS spektri upućuju na podatak da je registrirano odstupanje reda veličine  $10^{-3}$  i  $10^{-4}$ , što znači da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim vrijednostima. Također, pogreške pri mjerenju iznose manje od 5 % što se smatra prihvatljivim vrijednostima.



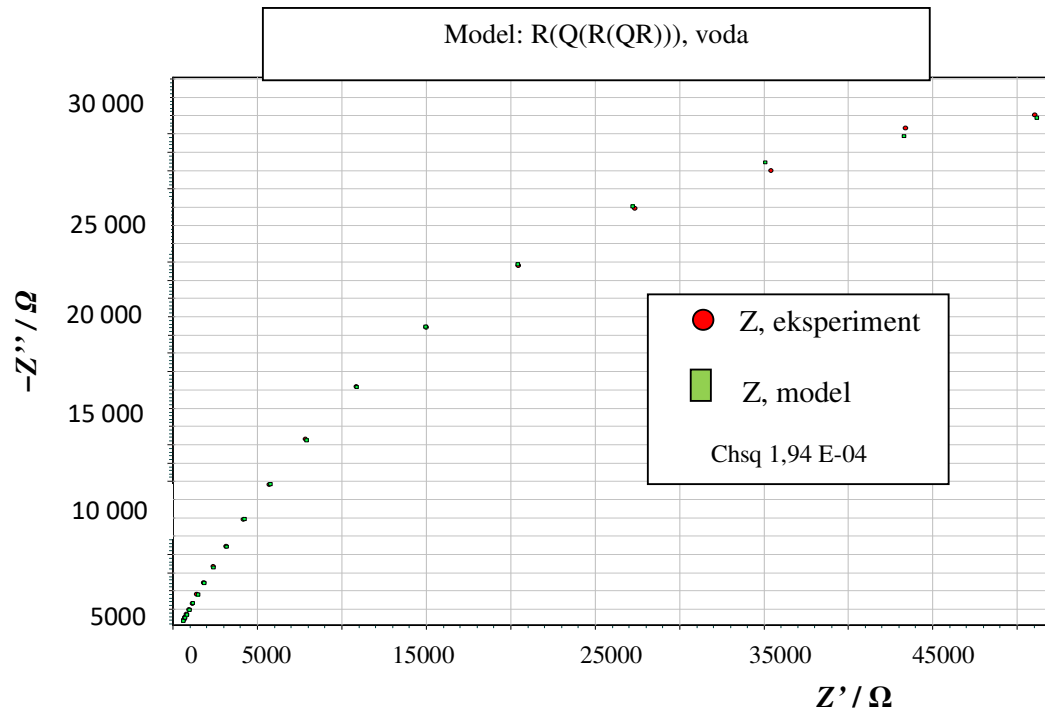
**Slika 97.** Model ekvivalentnog kruga (R(Q(R(QR))))

Prednost elektrokemijske impedancijske spektroskopije je prikaz rezultata elektrokemijskog sustava odgovarajućim elektroničkim modelom kojeg čine različiti električki elementi koji interpretiraju ponašanje elektrokemijske ćelije. Odabir modela ekvivalentnog kruga ovisio je o mogućnostima opisivanja električnih svojstava ispitanog elektrokemijskog članka. Numeričke vrijednosti elementa strujnog kruga dobivene su matematičkom prilagodbom izmjerenih podataka s modelom odabranog strujnog kruga. U nastavku na slikama od 98 do 103 prikazano je modeliranje za svaki ispitanu uzorak.

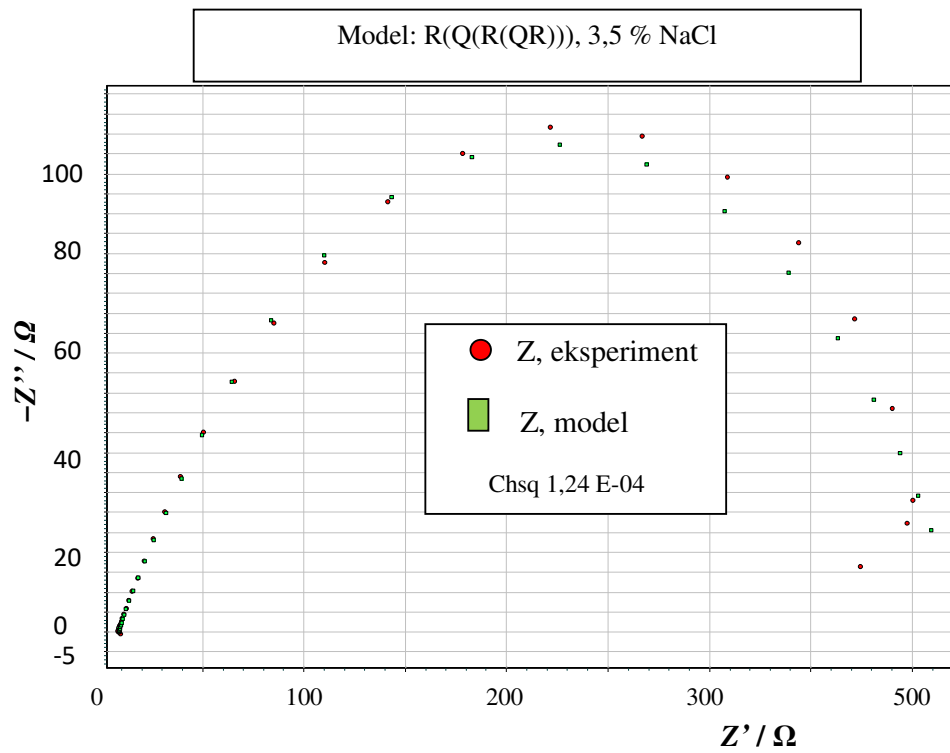


**Slika 98.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u Lenox Band-Ade emulziji

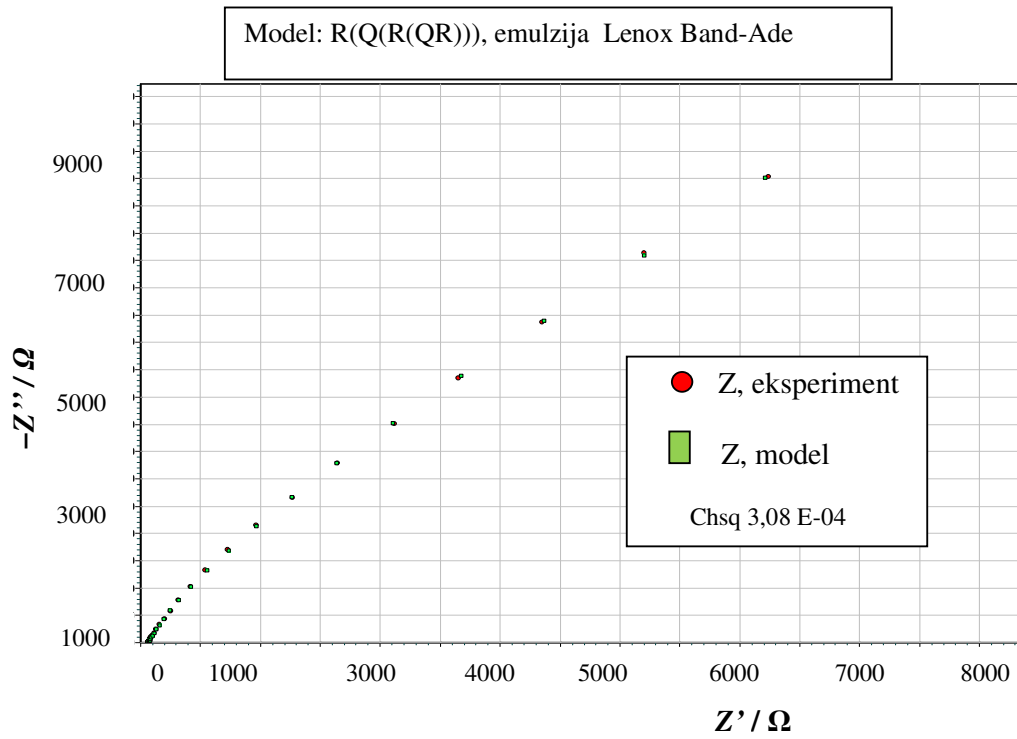




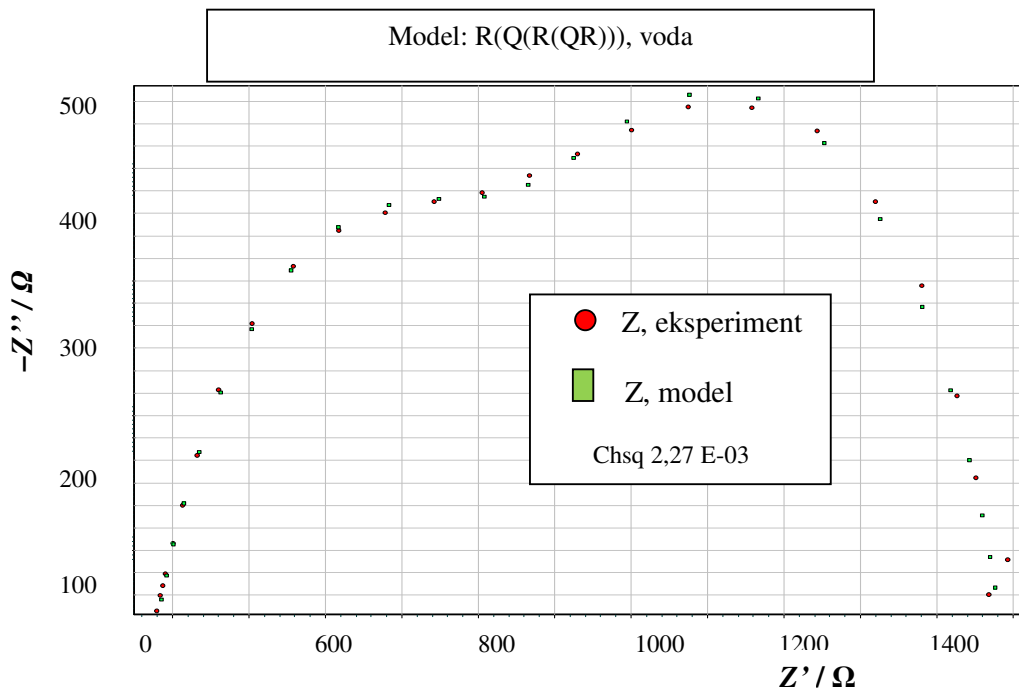
Slika 99. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u vodi



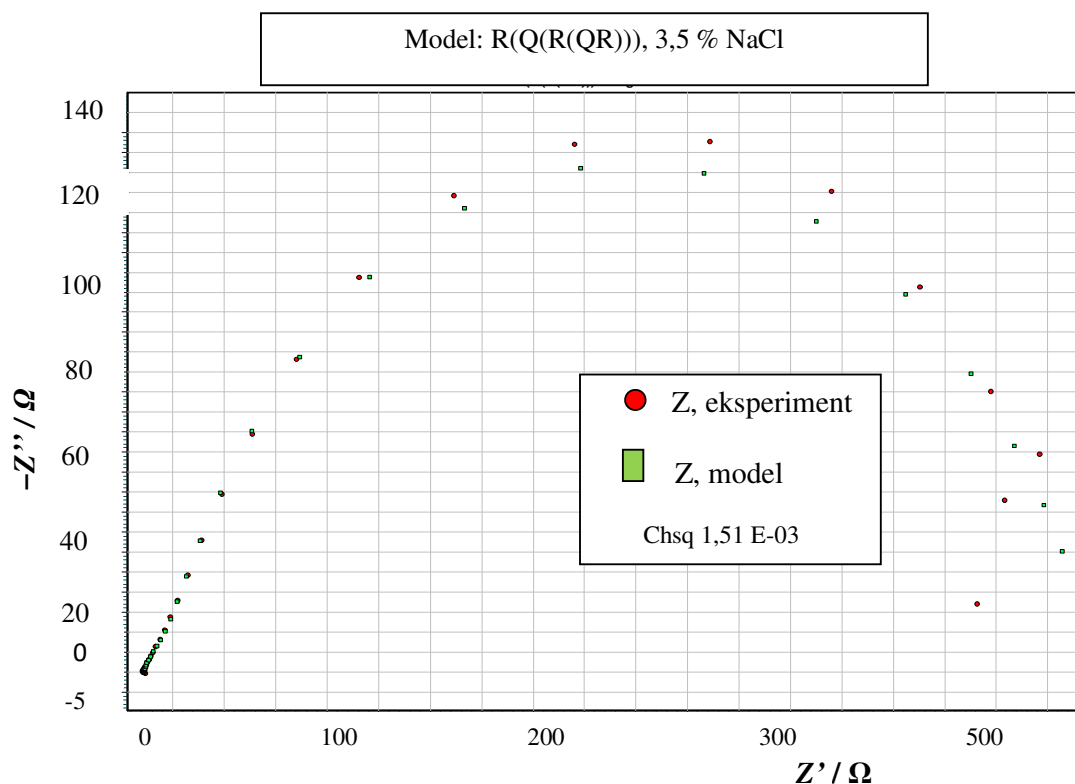
Slika 100. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak DS u 3,5 % NaCl



**Slika 101.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak HS u emulziji



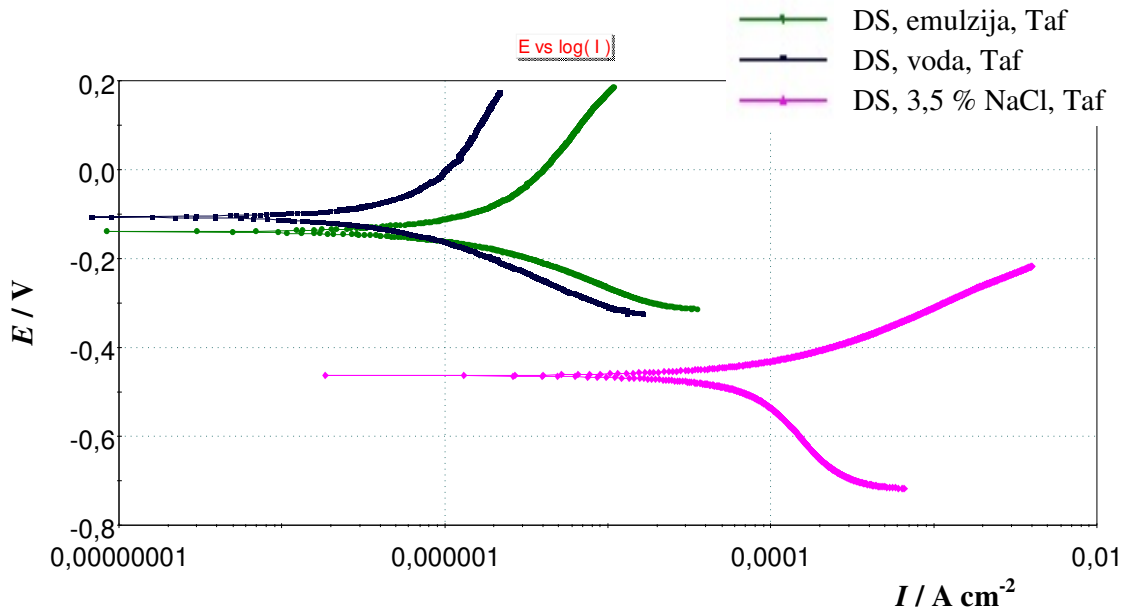
**Slika 102.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za uzorak HS u vodi



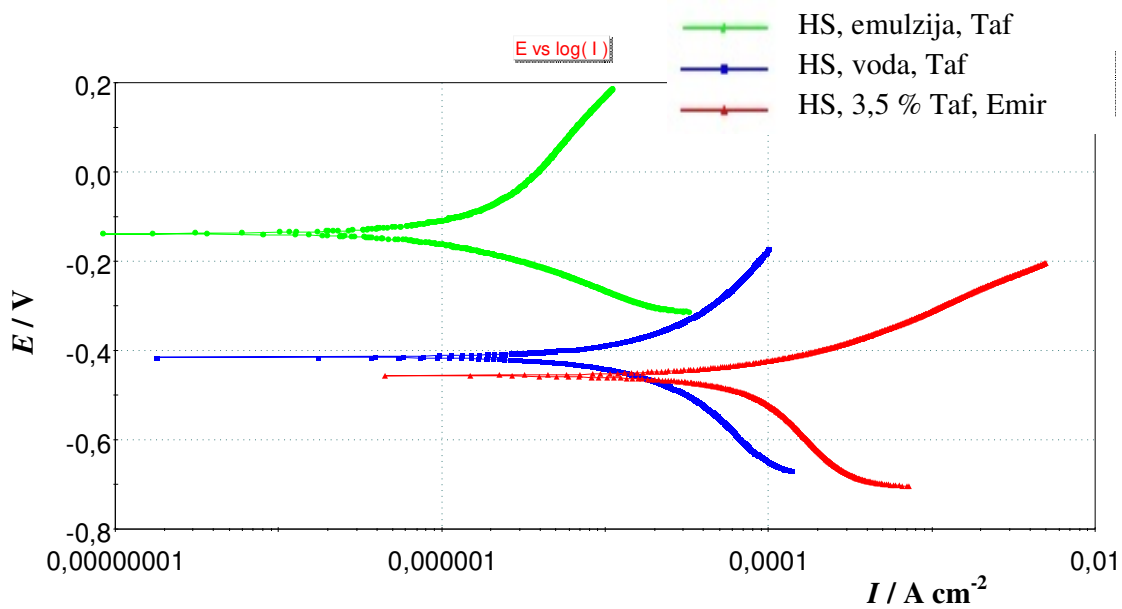
**Slika 103.** Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za Uzorak HS u 3,5 % NaCl

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

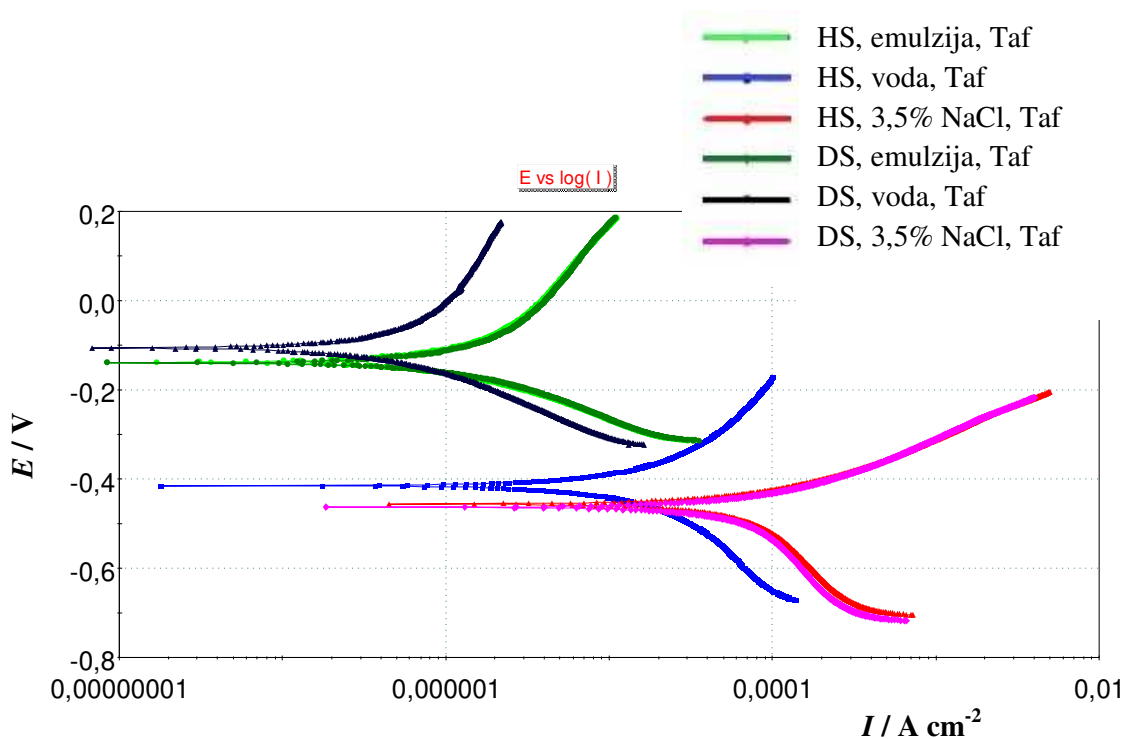
Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije podudaraju se i s korozivskim parametrima dobivenim metodom Tafelove ekstrapolacije. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka alatnih čelika u sva tri medija prikazane su na slikama 104 i 105. Također, dan je prikaz komparativnog dijagrama oba uzorka u sva tri medija kako bi se uspoređivanje krivulja moglo bolje protumačiti (slika 106). Grafički prikaz je u polulogaritamskom obliku ( $E - \log I$ ) u kojem se na apscisi nalazi logaritam gustoće struje korozije, a na ordinati potencijal. Potenciodinamička polarizacija u području potencijala od  $-250$  mV do  $+250$  mV vs.  $E_{corr}$  izvedena je u svrhu određivanja korozivskih parametara, koji su navedeni u tablici. Brzina promjene potencijala iznosila je  $1$  mV/s. S pomoću softvera PowerCorr™ dobiveni su korozivski parametri (korozivski potencijal  $E_{corr}$ , brzina korozije  $v_{corr}$ , gustoća struje korozije  $I_{corr}$ , anodni nagib  $b_a$  i katodni nagib  $b_c$ ). Dobiveni korozivski parametri prikazani su u tablicama 23 i 24.



Slika 104. Polarizacijske krivulje uzorka DS u ispitanim medijima



Slika 105. Polarizacijske krivulje uzorka HS u ispitanim medijima



**Slika 106.** Komparativni dijagram polarizacijskih krivulja uzoraka DS i HS u ispitanim medijima

**Tablica 23.** Korozijski parametri ispitnog uzorka oznake DS

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$I_{corr}$	$v_{corr}$
	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	Acm <sup>-2</sup>	mm god <sup>-1</sup>
Lenox Band-Ade emulzija	-139,9	493,1	177,6	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,05
voda	-106,5	754,4	198,2	$0,8 \cdot 10^{-6}$	0,02
3,5% NaCl	-463,4	163,3	821,0	$141,2 \cdot 10^{-6}$	2,96

**Tablica 24.** Korozijski parametri ispitnog uzorka oznake HS

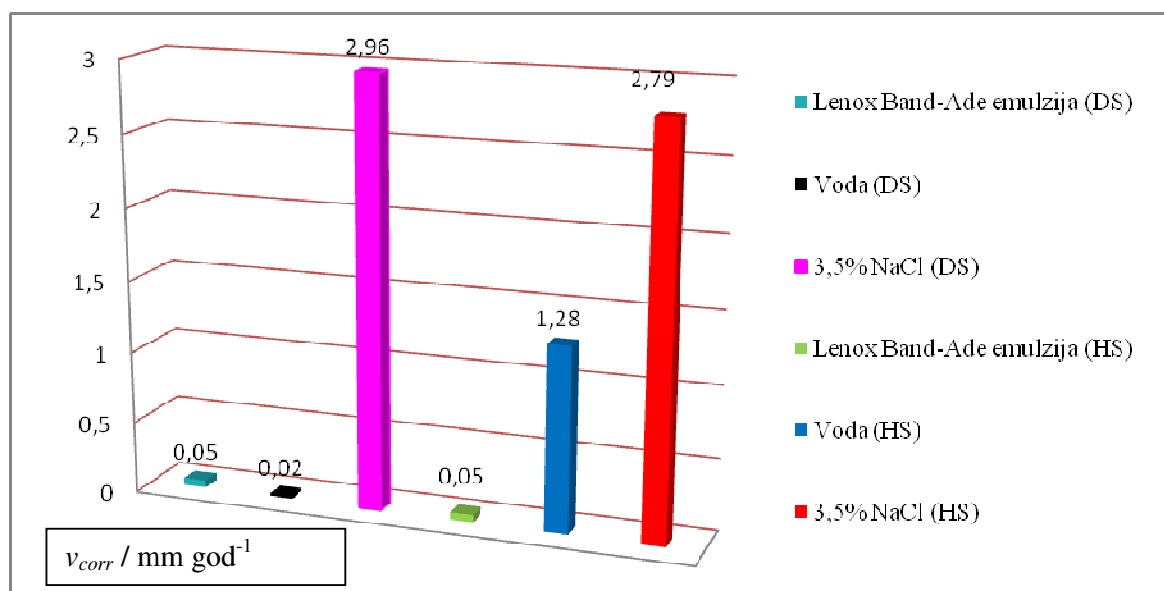
Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$I_{corr}$	$v_{corr}$
	mV	mV dec <sup>-1</sup>	mV dec <sup>-1</sup>	Acm <sup>-2</sup>	mm god <sup>-1</sup>
Lenox Band-Ade emulzija	-138,8	441,2	171,7	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,05
voda	-414,4	664,0	718,0	$50,1 \cdot 10^{-6}$	1,28
3,5% NaCl	-456,2	154,1	629,4	$112,2 \cdot 10^{-6}$	2,79

Metodom Tafelove ekstrapolacije registrirane su znatno manje brzine korozije prilikom ispitivanja u mediju emulzije Lenox Band Ade. Upotrebom medija Lenox Band Ade cilj je bio postići manju brzinu korozije, jer navedeni medij sadrži optimalnu količinu odgovarajućeg inhibitora koji usporava proces korozije. Nakon ispitivanja u mediju emulzije

Lenox Band Ade korozijski potencijal pomaknut je prema pozitivnijim vrijednostima, što je zabilježeno smanjenjem gustoće korozijske struje te smanjenjem brzine korozije. Dobivene vrijednosti iz tablica mogu se poistovjetiti i s očitanjem na dijagramu. Naime, iz priloženog komparativnog dijagrama vidljivo je da Tafelove krivulje označene različitim nijansama zelene boje zapravo prate jedna drugu i približno su vrlo slične. Može se zaključiti kako su oba ispitana uzorka stabilna u mediju Lenox Band-Ade emulzije. Emulzija u kojoj su ispitani alatni čelici ne djeluje štetno te se smatra prihvatljivo sredstvo koje se može koristiti kao rashladna tekućina pri obradi metala [144].

Najveće brzine korozije registrirane su nakon ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl. Iz dobivenih rezultata uočeno je da su za oba uzorka vrijednosti brzine korozije u 3,5 % NaCl vrlo sličnog iznosa. Rezultat se također može poistovjetiti i s dobivenim dijagrama gdje crvena i ružičasta krivulja označavaju mjerenja u mediju 3,5 % NaCl. Dobivene vrijednosti smatraju se izrazito velikim vrijednostima i upućuju na činjenicu da bi kod primjene ispitivanih čelika u kloridnim medijima bilo potrebno dodati odgovarajući inhibitor korozije u medij, kako bi se smanjila brzina napredovanja korozije.

Prema metodi Tafelove ekstrapolacije registrirana je znatno manja brzina korozije uzorka DS prilikom ispitivanja u vodi, za razliku od uzorka HS. Vrijednosti za gustoću struje korozije također prate vrijednosti brzine korozije. Ovakav rezultat potvrda je podudaranja s rezultatima impedancijskih parametara. Naime, prema komparativnom dijagramu vidljivo je kako je dijagram uzorka DS karakterističan za ispitivanje u vodi pomaknut prema pozitivnijim vrijednostima elektrodnog potencijala (crna krivulja), dok za uzorak HS krivulja teži prema negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala. Vrijednosti brzine korozije prikazane su i s pomoću grafikona (slika 107).



**Slika 107.** Grafikon brzine korozije ispitanih uzoraka alatnih čelika u Lenox Band-Ade emulziji, vodi i 3,5 % NaCl

Zbog tumačenja utjecaja medija na uzorke alatnih čelika, izmjerene su pH vrijednosti medija prije i nakon korozijskih mjerenja pri sobnoj temperaturi. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 25. Prema vrijednostima vidljivo je da je industrijska emulzija Lenox Band Ade blago lužnata, dok se pH vrijednost vode i medija 3,5 % NaCl kreće prema neutralnim vrijednostima. Također, vidljivo je da nema značajne promjene u pH vrijednostima prije i nakon elektrokemijskih mjerenja. Iz navedenog, može se zaključiti kako vrijednosti pH medija u ovim slučajevima ispitivanja nemaju znatan utjecaj na korozijske procese koji su se odvijali tijekom mjerenja.

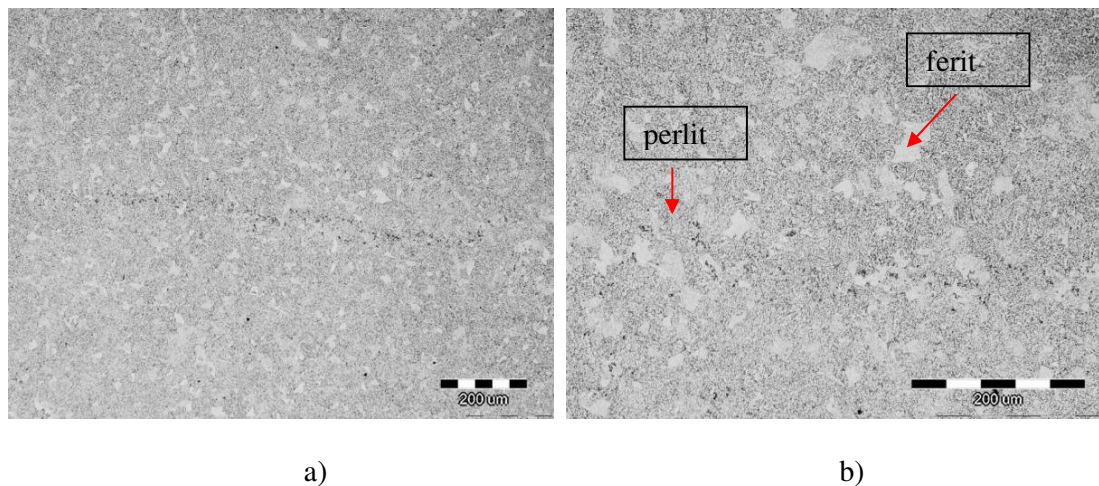
**Tablica 25.** Izmjerene pH vrijednosti otopina korištenih za elektrokemijska ispitivanja

	pH prije elektrokemijskih ispitivanja	pH nakon elektrokemijskih ispitivanja
Industrijska emulzija Lenox Band Ade	9,12	9,10
Voda	7,34	7,61
3,5 % NaCl	6,82	7,16

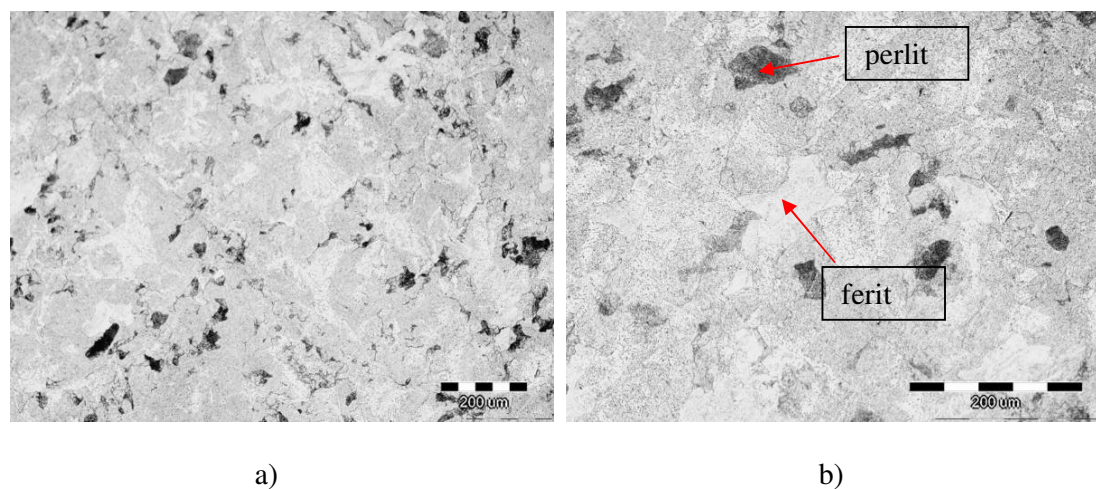
#### 4.6. Metalografska ispitivanja

##### 4.6.1. Metalografska ispitivanja nakon nagrizanja u nitalu

Nakon nagrizanja u nitalu napravljene su metalografske snimke uzoraka na optičkom mikroskopu (slika 108 i 109) u svrhu identificiranja mikrostrukture ispitanih čelika. Također, napravljene su i snimke na pretražnom elektronskom mikroskopu (slika 110 i slika 111).

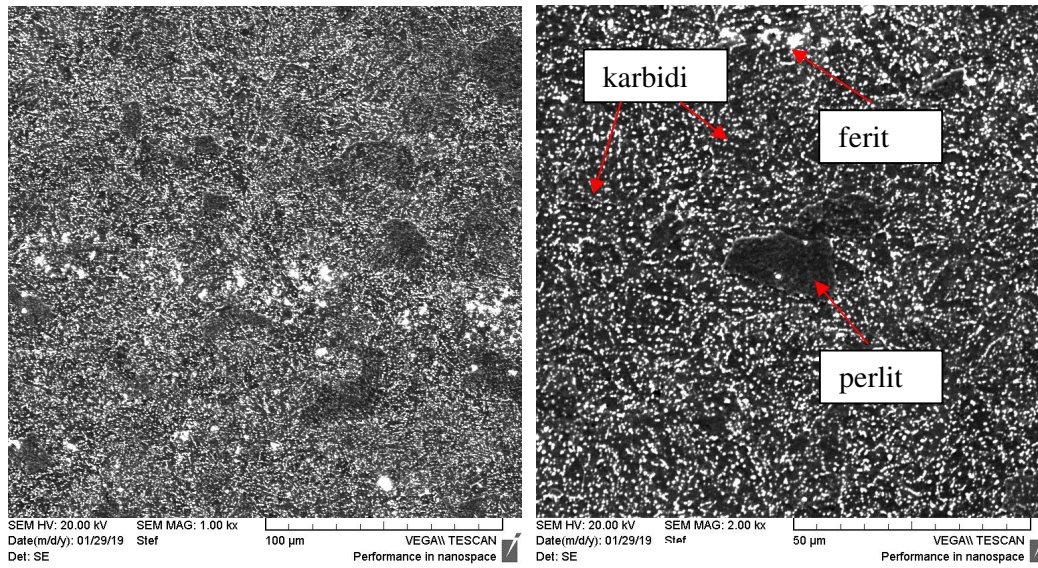


**Slika 108.** Mikrostruktura uzorka DS snimljena na optičkom mikroskopu nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x



**Slika 109.** Mikrostruktura uzorka HS snimljena na optičkom mikroskopu nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x



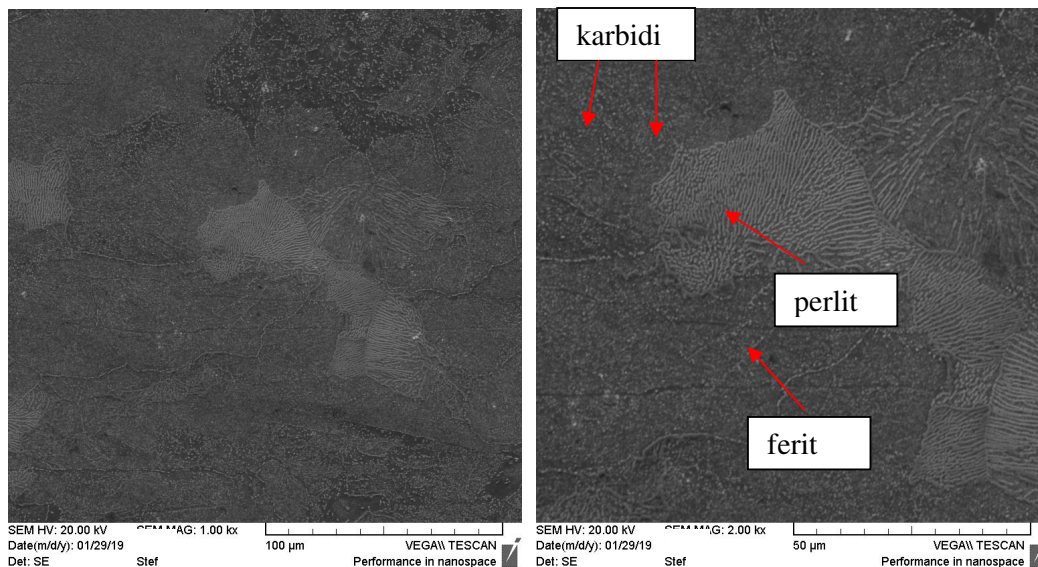


a)

b)

**Slika 110.** SEM snimke uzorka DS nakon nagrizanja u nitalu:

a) povećanje 1000x i b) povećanje 2000x



a)

b)

**Slika 111.** SEM snimke uzorka HS nakon nagrizanja u nitalu

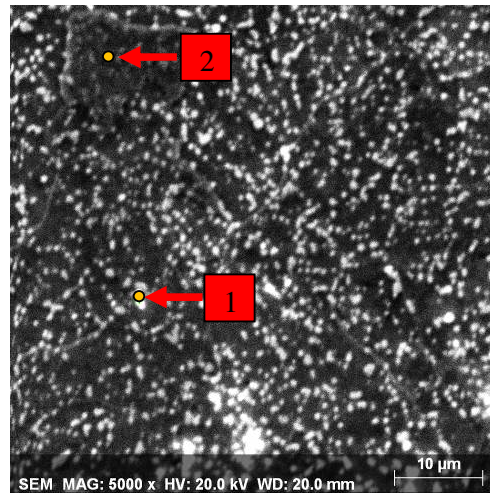
a) povećanje 1000x i b) povećanje 2000x

Općenito, podeutektoidni čelici sadrže manje od 0,8 % C i imaju feritno-perlitnu strukturu. Ovisno o sastavu čelika i intenziteta hlađenja austenit se može transformirati u

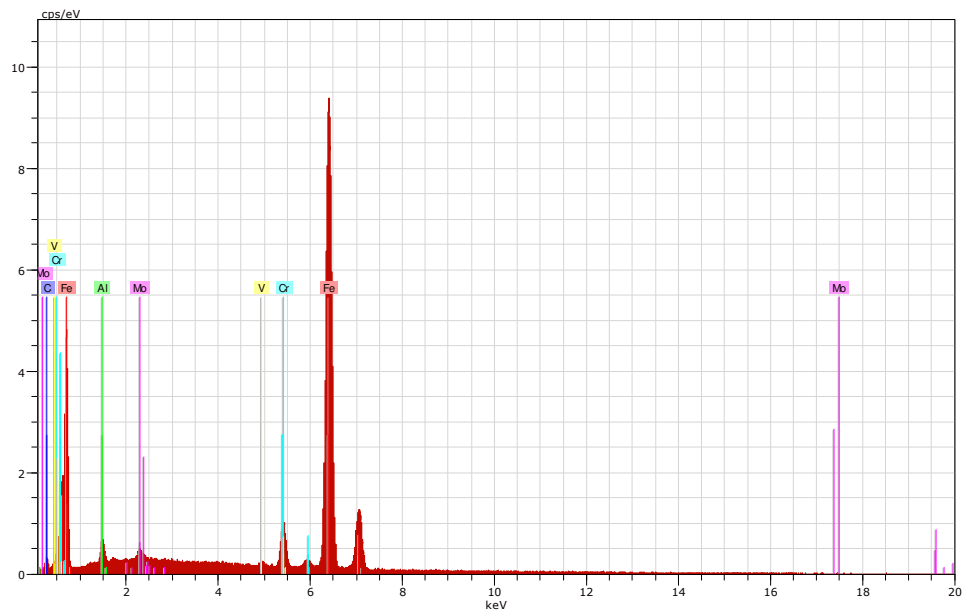
podeutektoidnim čelicima u primarni ferit i perlit. Za čelik koji sadrži 0,35 % C karakterističan je omjer 65 % ferita i 35 % perlita. Udio ugljika ispitivanih alatnih čelika je 0,34 % za DS, odnosno 0,31 % za HS. Na slici, tamniji dijelovi su perlit, a svjetliji ferit. Mikrostruktura alatnog čelika oznake DS je finije strukture u odnosu na alatni čelik oznake HS. U ovom slučaju radi se o strukturi globularnog perlita. S pomoću pretražne elektronske mikroskopije uz veće povećanje, na uzorku DS koji ima 0,34 % C i 5,05 % Cr snimljena je metalna osnova i jednoliko raspoređeni karbidi. Karbidi su istaknuti bijelom bojom kao sitne točkaste nakupine, a matrica je crna. Na snimkama je vidljivo kako uzorak ima izrazito sitnozrnatu mikrostrukturu, što upućuje na bolje rezultate nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja. Naime, sitnozrnata struktura i jednolika raspodjela karbidnih zrna daju bolje predispozicije za izdržljivost čelika koji je u doticaju s agresivnim medijem ili okolinom.

Kod alatnog čelika HS identificirana je feritno-perlitna struktura bez vidljive sitnozrnate strukture. Tamniji dijelovi na slici predstavljaju perlit, a svjetliji ferit. Prema slici je vidljiva raspodjela feritno-perlitne faze karakteristična za čelike. Također, uzorci su snimljeni i s pomoću pretražne elektronske mikroskopije. Nakon SEM analize potvrđena je prisutnost feritno-perlitne faze u HS alatnom čeliku. Perlit je u obliku lameranih pločica. Naime, kako je perlit eutektoidna mješavina ferita i cementita, tako se i sastoji od naizmjenično poslaganih lamela ferita i cementita. Matrica je bijela feritna osnova i čini većinu eutektoidne mješavine, dok tamniji dijelovi predstavljaju tanke pločice cementita. Vidljive su kolonije različitih orijentacija i razmaka. Varijacije razmaka lamela cementita u različitim područjima mogu djelomično biti kao posljedica razlika u kutovima koje lamele stvaraju s ravninom poliranja, a dijelom i zbog činjenice da je perlit mogao nastati u rasponu temperatura. Ako je temperatura transformacije dosta ispod  $T_E$ , znači da je pri nižim temperaturama difuzija sporija, stoga je perlit finije strukture, kolone su manje. Kod temperature odmah ispod  $T_E$ , difuzija se odvija brže, stoga je perlit krupnijeg zrna, tj. kolone su veće.

Nakon pretražne elektronske mikroskopije provedena je analiza pomoću energijsko disperzijskog spektrometra (slika 112 i 113). Analiza je provedena na različitim mjestima na površini uzorka u svrhu što bolje identifikacije prisutnih elemenata. Kod EDS analize za uzorak DS utvrđena je prisutnost kroma, molibdena i vanadija. Navedeni legirajući elementi tvore karbide koji su vidljivi u obliku sitnih jednoliko rasprostranjenih zrna. Kod uzorka HS potvrđena je prisutnost volframa i molibdena.



a)

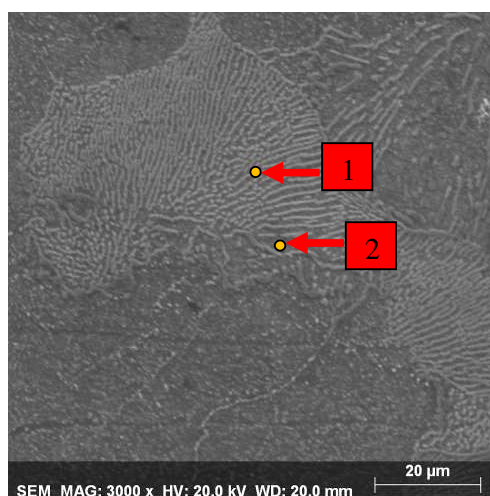


b)

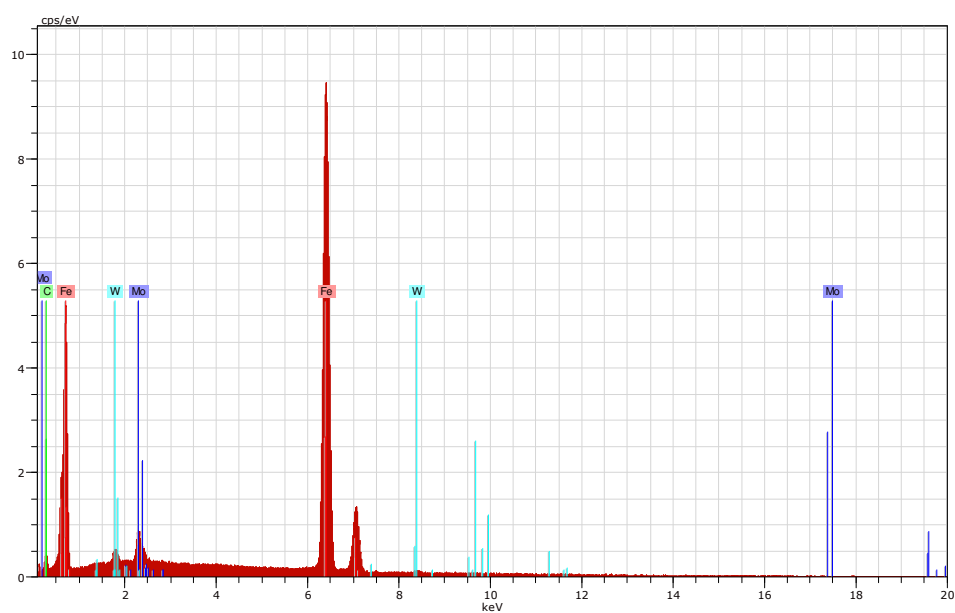
**Slika 112.** SEM snimka površine uzorka oznake DS nakon nagrizanja u nitalu uz povećanje 5000x, a) EDS spektar pozicije 1 b)

**Tablica 26.** Kemijski sastav pozicija označenih na slici 112, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav mas. %						
	Fe	C	Cr	Al	Si	Mo	V
1	91,19	1,14	4,64	1,33		1,32	1,38
2	91,54	1,20	4,88		0,09	1,79	1,50



a)



b)

**Slika 113.** SEM snimke površine uzorka oznake HS nakon nagrizanja u nitalu uz povećanje 3000x, a) i EDS spektar pozicije 1 b)

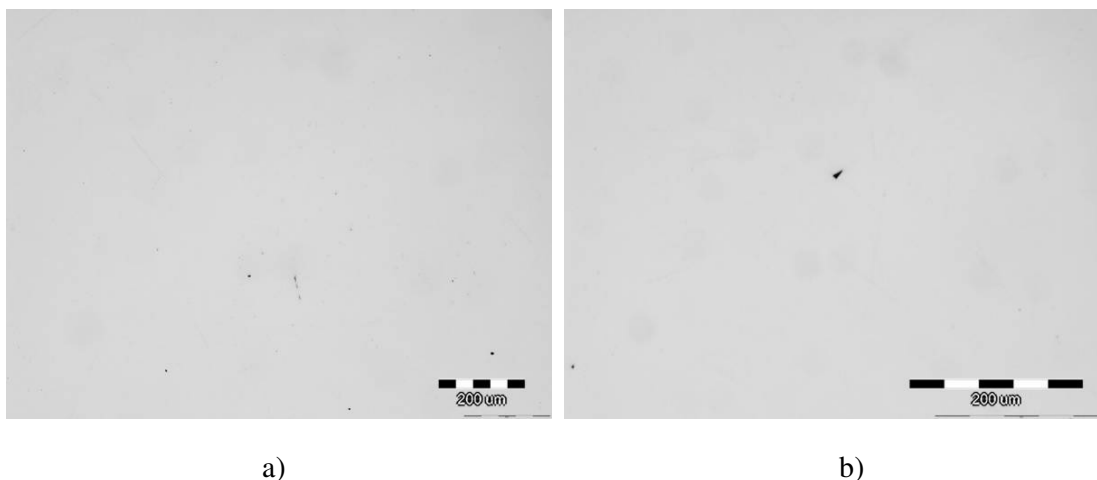
**Tablica 27.** Kemijski sastav pozicija označenih na slici 113, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav mas. %			
	Fe	C	Mo	W
1	90,65	1,70	3,38	4,27
2	89,94	2,07	3,90	4,10

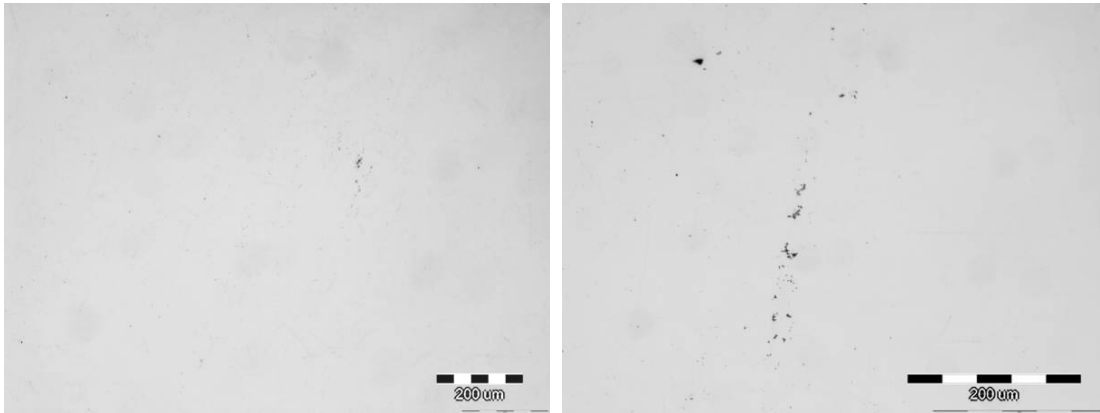
#### 4.6.2. Metalografska ispitivanja nakon elektrokemijskih mjerenja

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja napravljena su metalografska ispitivanja na optičkom mikroskopu te skenirajućem elektronskom mikroskopu. Također, provedena je analiza s pomoću energijsko disperzijskog spektrometra u svrhu utvrđivanja kemijskog sastava ispitivanih uzoraka nakon što su bili izloženi u odabranim medijima prilikom elektrokemijskih ispitivanja.

Na slikama 114 i 115 prikazane su metalografske snimke za uzorak Dievar i HTCS-130 snimljene na optičkom mikroskopu prije elektrokemijskih mjerenja. Na slikama je vidljivo kako su zaostale nečistoće na površini minimalne, ali nema ni znatnih uključaka ili oštećenja koje bi bile značajne za daljnje korozijske procese i za tumačenje rezultata. Prema kemijskom sastavu ispitanog čelika, može se uočiti da se radi o visoko kvalitetnim čelicima, jer je udio sumpora i fosfora nizak.



**Slika 114.** Metalografske snimke uzorka DS prije elektrokemijskih mjerenja: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x

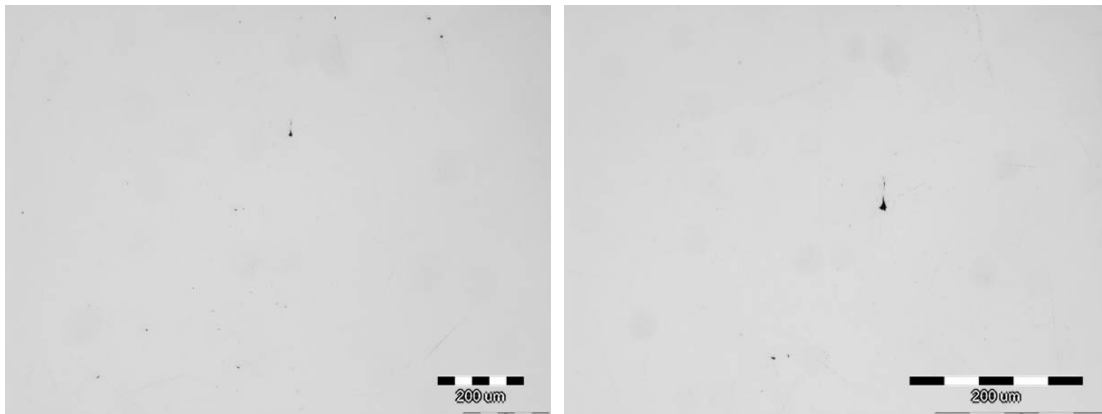


a)

b)

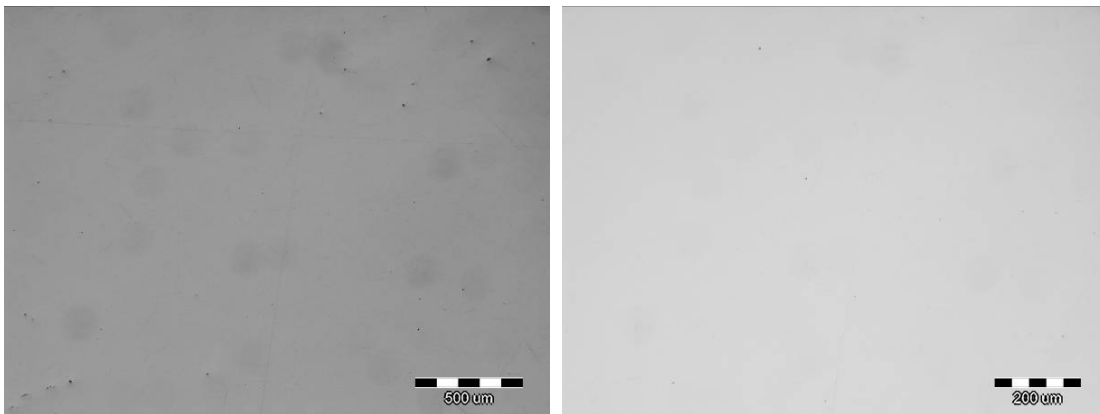
**Slika 115.** Metalografske snimke uzorka HS prije elektrokemijskih mjerenja: a) povećanje 100x i b) povećanje 200x

Mikrostruktura alatnog čelika DS promatrana je pod optičkim mikroskopom nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja (slika 116).



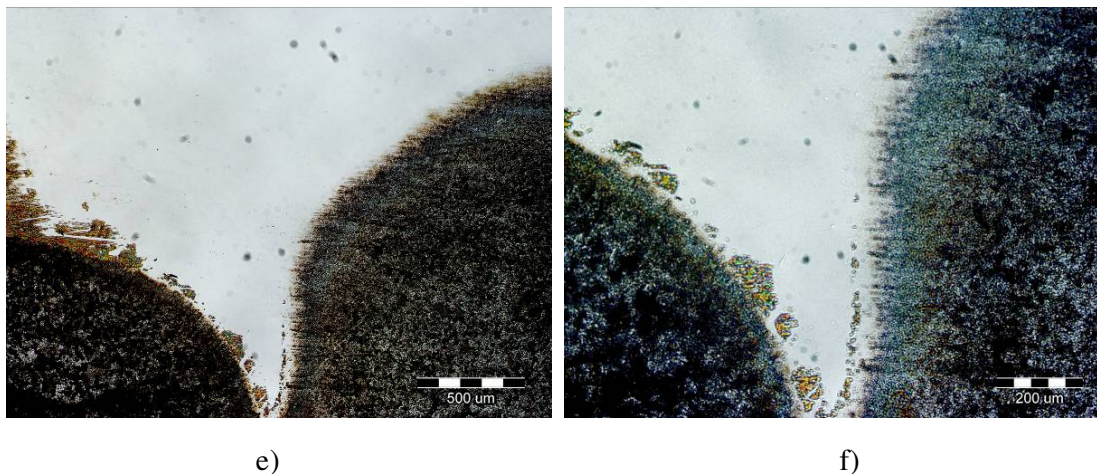
a)

b)



c)

d)



**Slika 116.** Metalografske snimke uzorka DS nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju emulzije Lenox Band-Ade: a) povećanje 50x i b) povećanje 100x, vodi: c) povećanje 50x i d) povećanje 100x, 3,5 % NaCl: e) povećanje 50x i f) povećanje 100x

Na snimkama se ne vide promjene na uzorku nakon mjerenja u industrijskoj emulziji Lenox Band-Ade i u vodi. Međutim, nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl vidljive su promjene na površini uzorka. Korozijski produkti uočeni su samo uz rub uzorka, dok je preostali dio površine ostao neoštećen. Prema izgledu korozijski produkti nastali pod utjecajem kloridnog elektrolita upućuju na lokalnu koroziju. Pretpostavka je da se radi o pitting koroziji koja je lokalizirana na pojedinim dijelovima metalne površine, a preciznije tumačenje u doktorskom radu omogućeno je daljnjim metalografskim analizama prema kojima se detaljnije objasnila pojava korozijskih produkata kod ispitanih uzoraka.

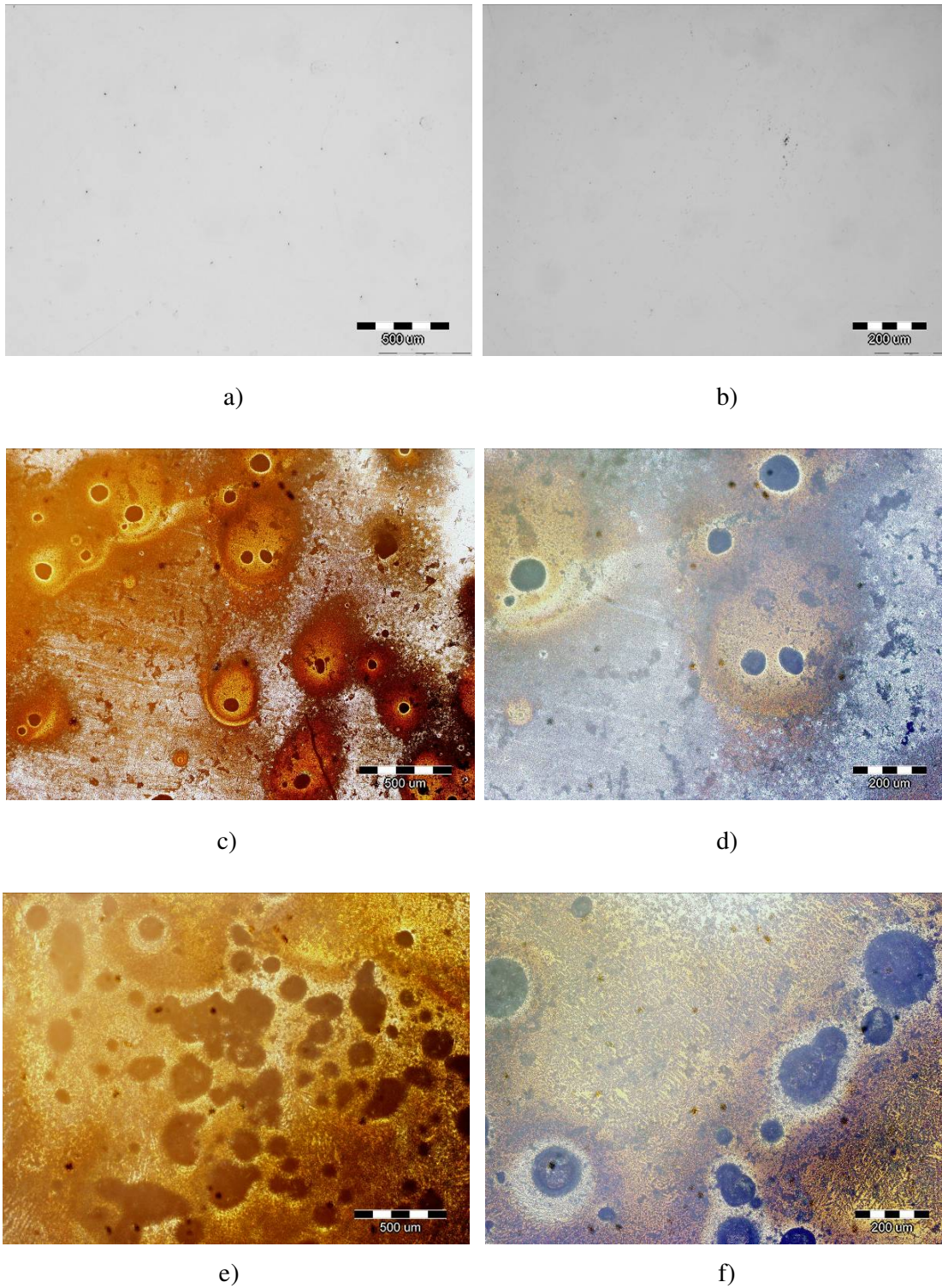
Slika 117 prikazuje metalografske snimke uzorka HS snimljene na optičkom mikroskopu nakon elektrokemijskih mjerenja. Na slikama se ne vide promjene na površini uzorka nakon izlaganja u industrijskoj emulziji Lenox Band-Ade. Nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi i 3,5 % NaCl snimljeni su korozijski produkti po cijeloj površini uzorka. Nastali korozijski produkti na uzorku nakon mjerenja u vodi su raspoređeni po cijeloj površini u obliku rupica oko kojih se nalaze nakupine oksidnog sloja. Pretpostavka je da bi se moglo raditi o početku razvijanja lokalne, tj. pitting korozije, jer su snimljena rupičasta oštećenja karakteristična za pitting koroziju. Rupičasta korozija pojavljuje se kada su prisutne velika katodna i mala anodna površina, zbog čega jačina napada anode postane vrlo izražena.

Razlika u potencijalu može biti uzrokovana mehaničkim oštećenjem, tankom oksidnom prevlakom, kiselim medijem te korozijom zbog soli, rupica ili pukotina.

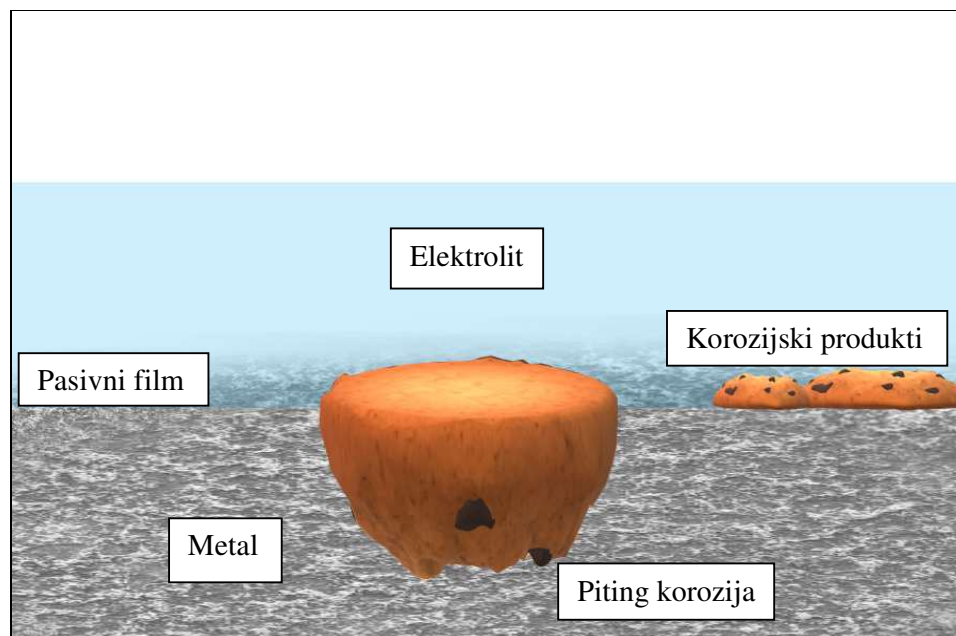
U vrlo agresivnom mediju kao što je 3,5 % NaCl, ovakav tip korozije nastaje pri razaranju pasivnog sloja na površini metala usred djelovanja klorida. Pretpostavka je da se tijekom elektrokemijskog ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl u nastalim razorenim jamicama nakupio klorid koji je potaknuo dublje razaranje materijala. S obzirom na ovakve rezultate može se zaključiti da ispitani čelik ne sadrži optimalnu kombinaciju legirajućih elemenata. Nizak sadržaj kroma i nikla u ispitanom alatnom čeliku HS upućuje na to da nije osigurana dovoljna korozijska otpornost. Kod uzorka DS postignuta je bolja korozijska otpornost u ispitanim medijima upravo zato što ispitani uzorak sadrži molibden koji s kromom povećava otpornost na pojavu pitting korozije. Tijekom elektrokemijskih mjerenja u vodi i 3,5 % NaCl vidljivo je i zapažanje u obliku otapanja uzorka. Naime, na dnu radne ćelije postepeno se tijekom mjerenja pojavio talog kao posljedica otapanja uzorka. Ovakvi rezultati potvrđeni su i s prethodno dobivenim korozijskim parametrima koji upućuju na to da je uzorak HS ipak manje otporan na djelovanje agresivnijeg medija.

Na slici 118 shematski je prikazan mehanizam kao primjer nastanka jamice na površini alatnog čelika. Agresivni ioni iz otopine elektrolita razaraju pasivni film na površini čelika koji ima zaštitnu ulogu, sprječava se repasivacija i potiče daljnja propagacija rupice pita. Nastala jamica se širi dublje u čelik te tako može izazvati razaranje metalne osnove [164], [165].





**Slika 117.** Metalografske snimke uzorka HS nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju emulzije Lenox Band-Ade: a) povećanje 50x i b) povećanje 100x, vodi: c) povećanje 50x i d) povećanje 100x, 3,5 % NaCl: e) povećanje 50x i f) povećanje 100x

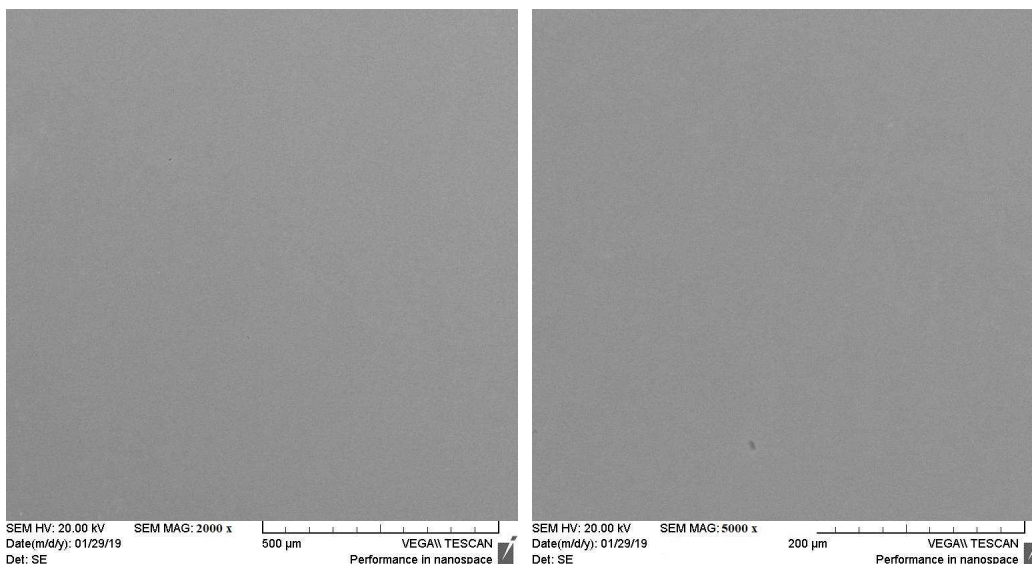


**Slika 118.** Shematski prikaz mehanizma nastanka pitting korozije na površini alatnog čelika

Slike 119 i 120 prikazuju SEM snimke nakon ispitivanja na pretražnom elektronskom mikroskopu. Na snimkama nisu uočene nikakve promjene nakon izlaganja uzoraka u industrijskoj emulziji Lenox Band-Ade. Metalografske snimke na pretražnom elektronskom mikroskopu u potpunosti se podudaraju sa snimkama na optičkom mikroskopu. Na uzorku DS koji je bio izložen u vodi također nisu uočene nikakve promjene te je još jednom potvrđeno da ispitni uzorak može izdržati duže vremena u uvjetima u kojima je u doticaju s vodom. Međutim, na uzorku HS nakon ispitivanja u vodi vidljive su površinske nakupine oksida i hidroksida. Prethodne snimke na optičkom mikroskopu upućuju na pojavu piting korozije, jer snimljene crne mrlje asociraju na prisutnost rupica ili udubina na uzorku. Međutim, snimke dobivene na pretražnom elektronskom mikroskopu ne pokazuju da su se na uzorku formirala znatna oštećenja koja se odnose na piting koroziju. Površinske nakupine korozijskih produkata koje su zahvatile veću površinu uzorka mogle bi predstavljati daljnju opasnost. Do značajnijih oštećenja došlo bi ako bi uzorak na duže vremena bio u doticaju s vodenim medijem u kojem se ne nalaze nikakvi inhibitori koji bi usporavali neželjene korozijske procese.

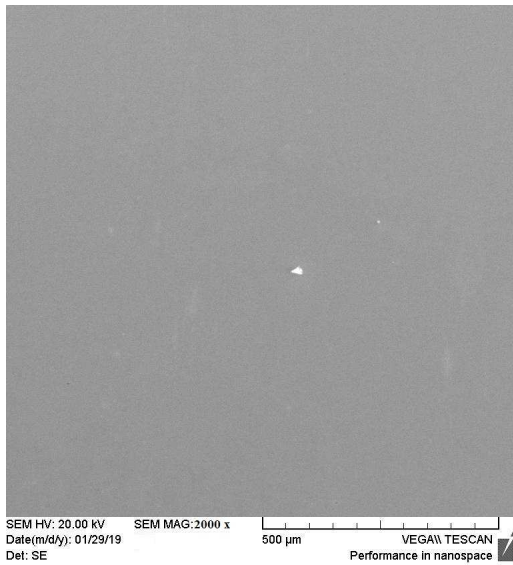
Nakon ispitivanja u 3,5 % NaCl snimke na uzorku DS pokazuju korodiranu površinu koja je rasprostranjena uz rub uzorka te početak razvijanja piting korozije. Ovakav rezultat je očekivan s obzirom na to da je 3,5 % NaCl agresivan medij koji narušava korozijsku

stabilnost čelika. Kod uzorka HS očekivane su približno podjednake snimke, jer su dobiveni slični rezultati brzine korozije za oba ispitna uzorka u mediju 3,5 % NaCl. Iz tog razloga, zanimljiva je snimka prikaza površine uzorka koja pokazuje znatno veću narušenost kvalitete uzorka. Pitinzi su rasprostranjeni posvuda, a okolo njih su površinski slojevi korozijskih produkata. Utvrđena su lokalna žarišna mjesta koja potvrđuju da je uz opću koroziju prisutna i rupičasta korozija. Čitava površina uzorka HS je u potpunosti korodirala te se iz vidljivog može zaključiti da je uzorak u ovakvom stanju gotovo neupotrebljiv te da medij 3,5 % NaCl može prouzročiti negativne posljedice za čelični materijal, posebno u industrijskim postrojenjima u kojima se zahtijeva velika kvaliteta uređaja i komponenti koji služe u obradi ili samoj izradi materijala.

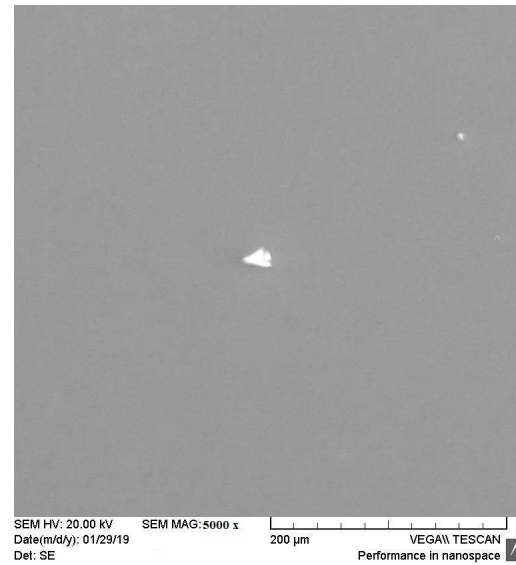


a) Lenox band-Ade emulzija,  
povećanje 2000x

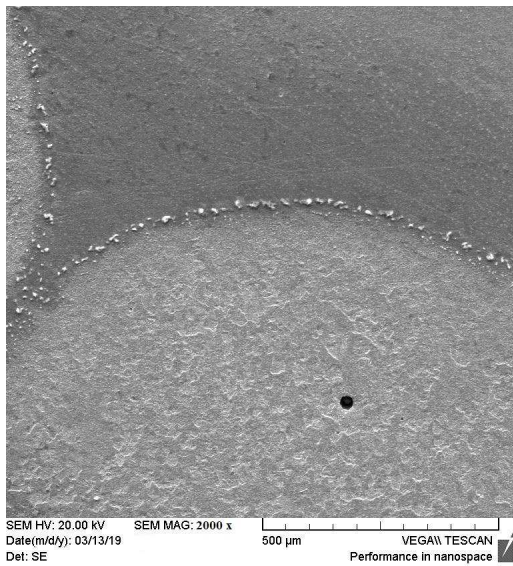
b) Lenox band-Ade emulzija,  
povećanje 5000x



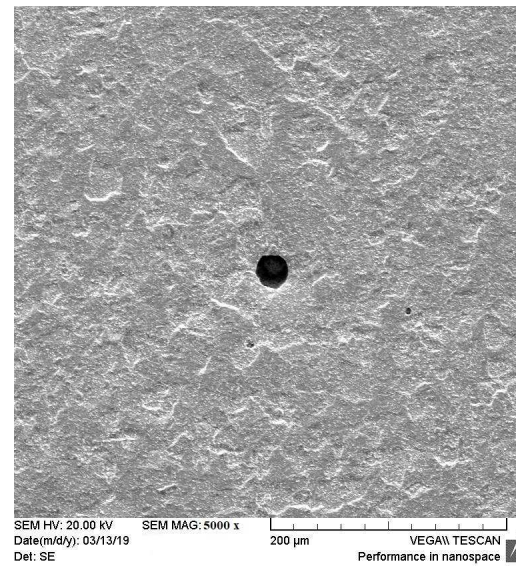
c) voda, povećanje 2000x



d) voda, povećanje 5000x

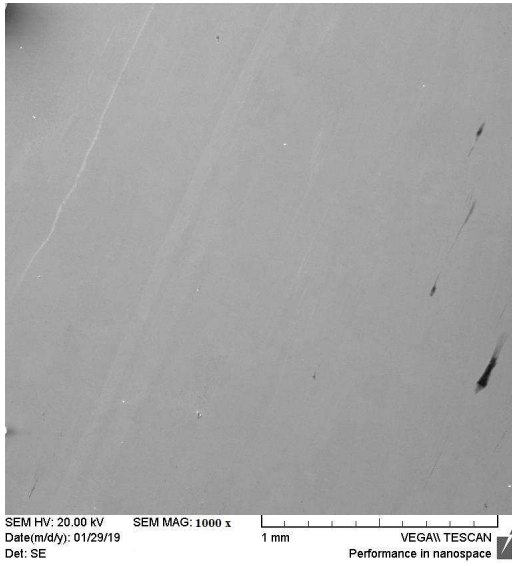


e) 3,5 % NaCl, povećanje 2000x

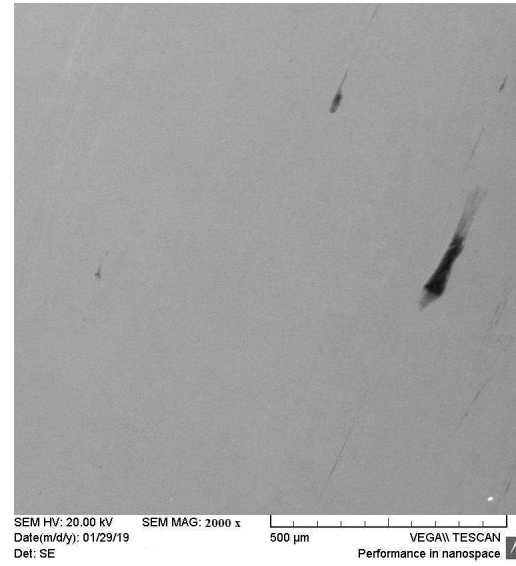


f) 3,5 % NaCl, povećanje 5000x

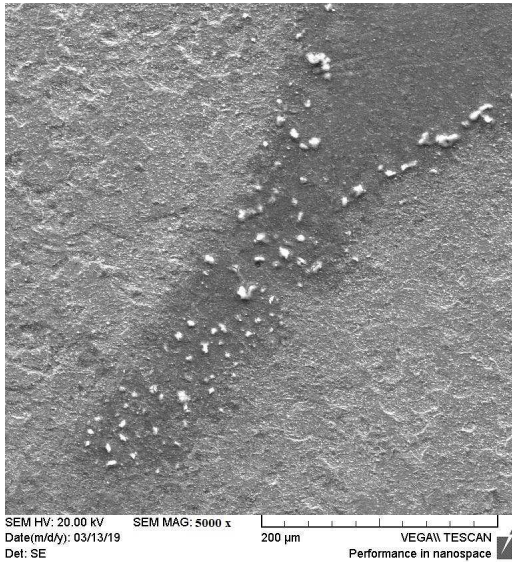
**Slika 119.** SEM snimke uzorka DS nakon elektrokemijskih ispitivanja



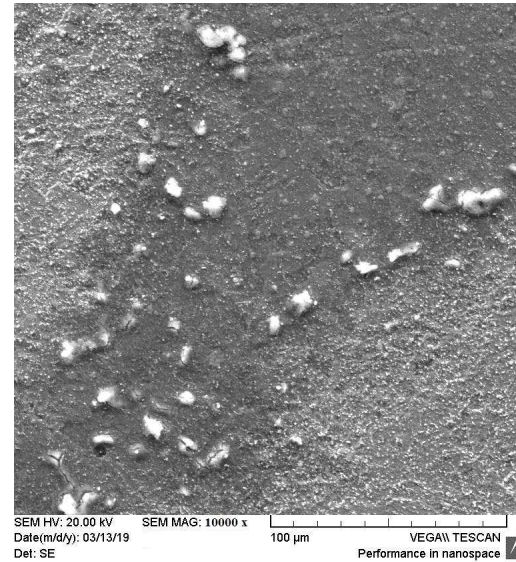
a) Lenox band-Ade emulzija,  
povećanje 1000x



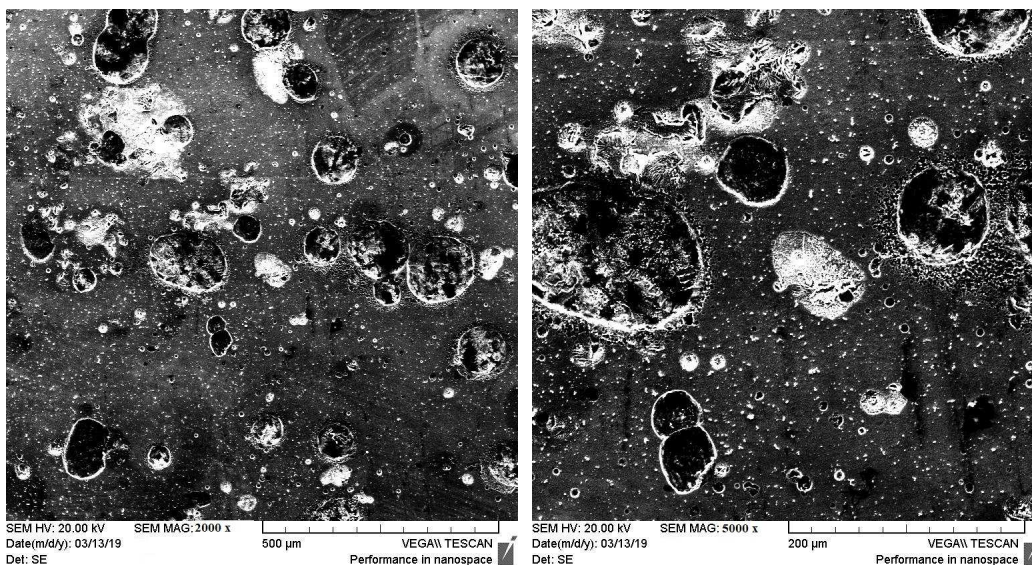
b) Lenox band-Ade emulzija,  
povećanje 2000x



c) voda, povećanje 5000x



d) voda, povećanje 10000x

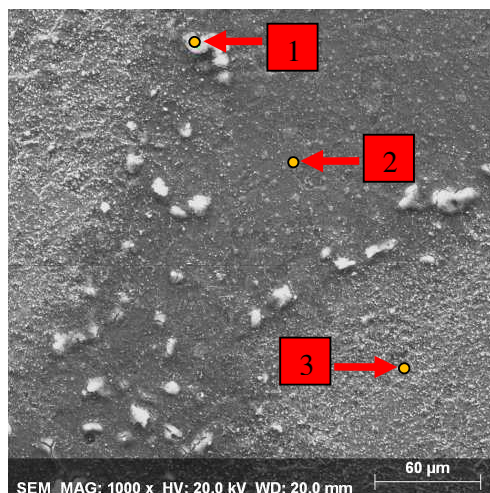


e) 3,5 % NaCl, povećanje 2000x

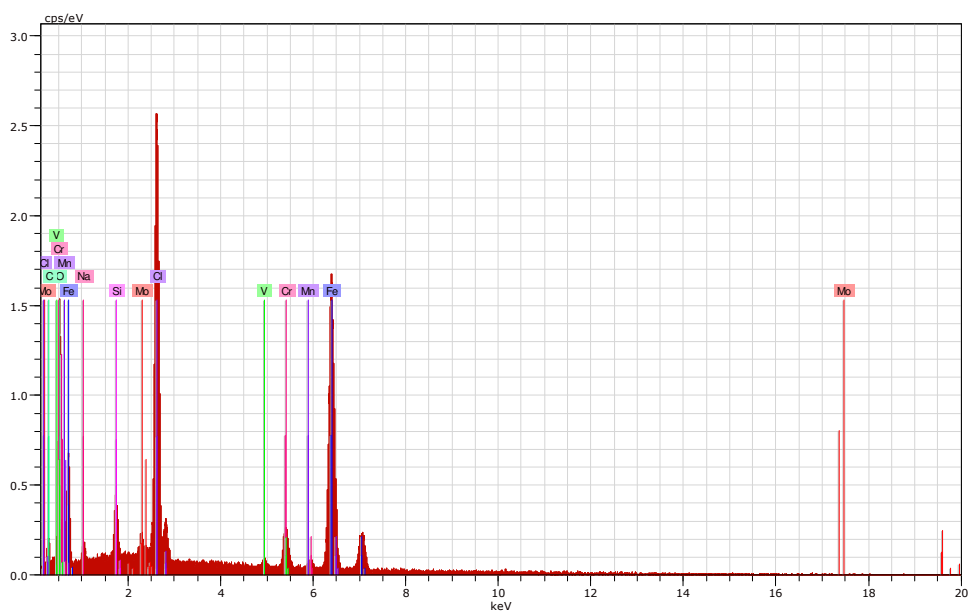
f) 3,5 % NaCl, povećanje 5000x

**Slika 120.** SEM snimke uzorka HS nakon elektrokemijskih ispitivanja

Uz metalografske snimke na pretražnom elektronskom mikroskopu provedena je i analiza s pomoću energetske disperzijskog spektrometra nakon elektrokemijskih mjerenja oba uzorka. Analiza je provedena na uzorcima nakon svih izlaganja u odabranim radnim medijima. Kako su samo u određenim medijima uočene znatne promjene na uzorcima, u obzir su uzete analize (slika od 121 do 123) koje upućuju na prisutnost elemenata koji nisu bili utvrđeni u početnom sastavu alatnih čelika. Utvrđeni dodatni prisutni elementi u uzorku posljedica su prodiranja agresivnih iona iz otopine.



a)



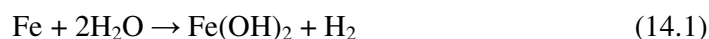
b)

**Slika 121.** SEM snimka površine uzorka HS nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi uz povećanje 1000x a) i EDS spektar pozicije 1 b)

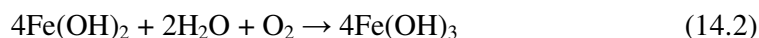
**Tablica 28.** Kemijski sastav pozicija označenih na slici 121, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav mas. %									
	Fe	O	Cl	C	Na	Si	Cr	Mo	V	Mn
1	47,53	20,73	17,95	3,30	1,84		3,75	1,91	0,55	0,54
2	81,46	8,07	0,82	1,49	0,38	0,57	3,81	1,77	0,72	0,92
3	65,79	2,74	0,21	3,86	1,31	0,31	14,62	6,29	3,90	0,97

Analizom energijsko disperzijskog spektrometra utvrđena je prisutnost kisika, klora i natrija u uzorku HTCS-130 nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi. Prisutnost navedenih elemenata zabilježena je kod bijelih nakupina na uzorku. Navedeni elementi nisu bili dio kemijskog sastava u uzorku i prisutni su u analizi kao posljedica izloženosti uzorka u radnom mediju. Od novoprisutnih elemenata u većem postotku je zabilježen kisik što je karakteristično nakon izlaganja u vodi. Slobodni kisik je najčešći uzrok nastanka korozije. Ovakvi rezultati mogu se protumačiti uz pomoć kemijskih jednadžbi. Reakcija stvaranja korozije može se napisati u obliku jednadžbe [35]:



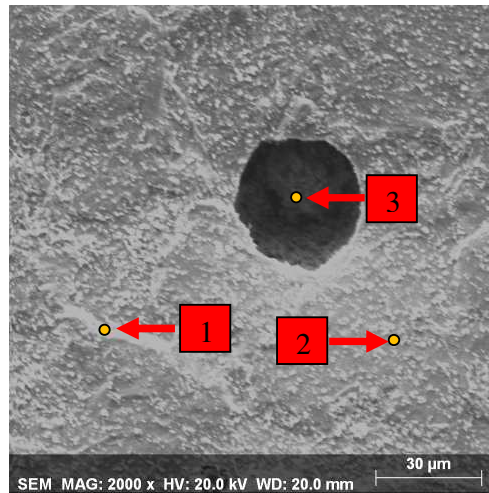
Izdvojeni vodik se apsorbira na površini čelika i sprječava daljnji razvoj reakcije. Međutim, u prisutnosti kisika koji oksidira ili troši vodik, željezo kao sastavni element čelika se otapa. To se može uočiti u rezultatima nakon provedene analize. Udio željeza je poprilično smanjen kod prve analize zabilježene na bijelim nakupinama na uzorku. Željezov (II) hidroksid  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oksidira uz pomoć kisika i nastaje željezov (III) hidroksid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  koji doprinosi nastanku korozije [35]:



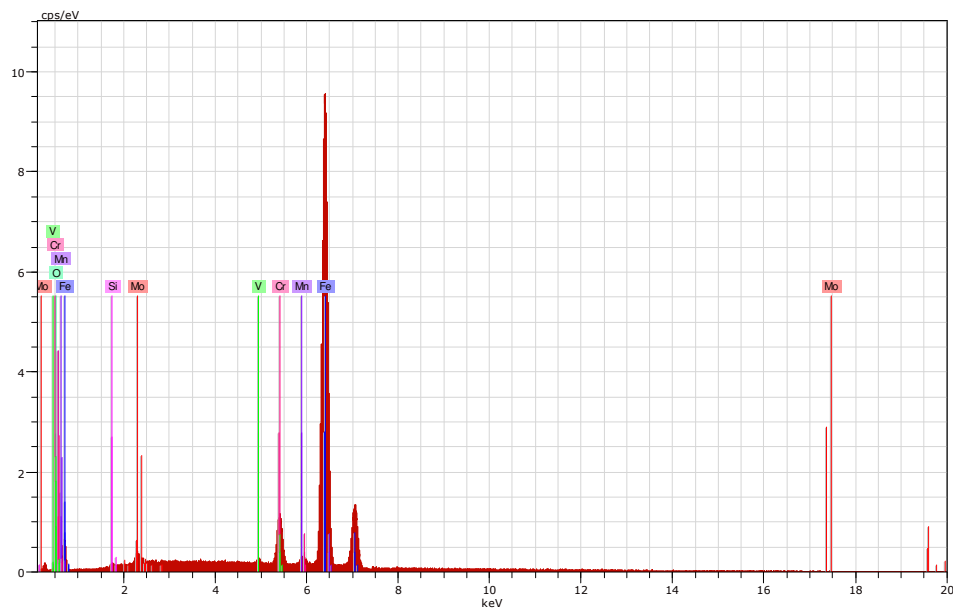
Nastale bijele nakupine sadrže veću količinu kisika koji omogućava brži razvoj pitting korozije, a istovremeno dolazi i do ubrzanog stanjivanja i oštećivanja materijala na mjestima koja su zahvaćena korozijskim produktima.

Prisutnost klora je posljedica prisutnih kloridnih iona u vodovodnoj vodi. Ioni klora su također zaslužni za mogući početak razvijanja rupičaste korozije i može se pretpostaviti da bi nakon dužeg vremenskog intervala mogli prouzročiti veća oštećenja na uzorku. Nakon analize energetsko disperzijskog spektrometra na mjestu sitnih korozijskih produkata uočene su također isti elementi, ali su zastupljeni u manjem postotku. Prema navedenim rezultatima može se zaključiti da su lokalna mjesta korozijskih nakupina potencijalna žarišta za napredovanje korozijskih procesa.





a)

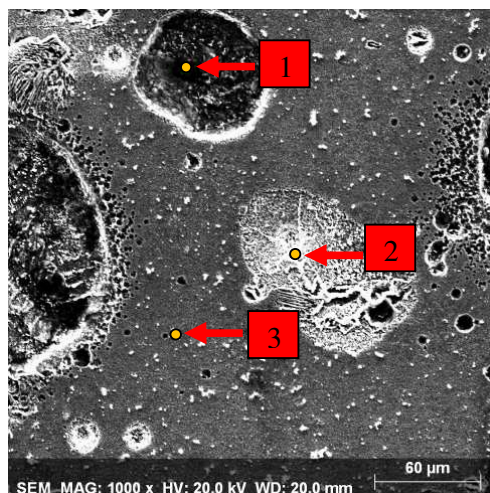


b)

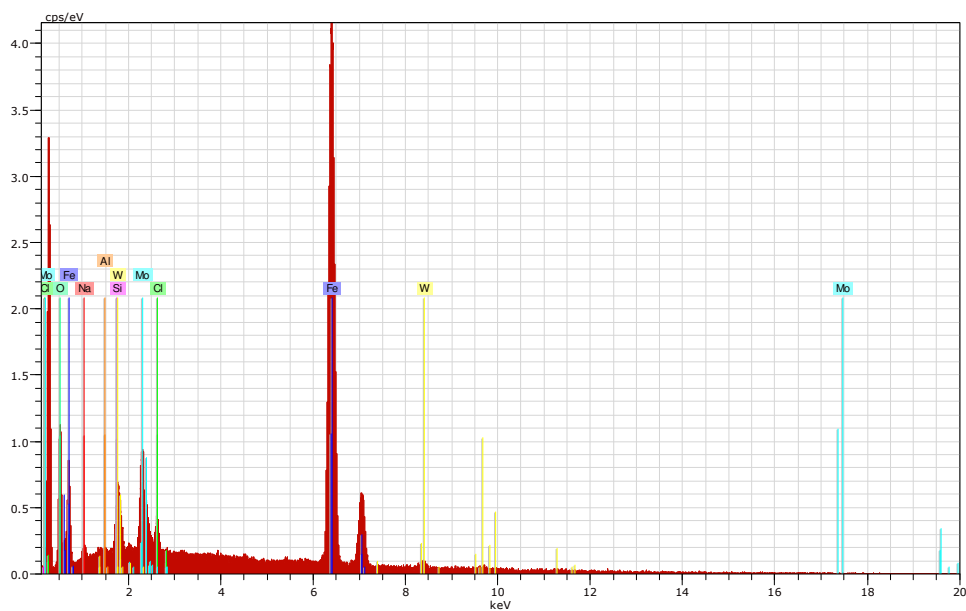
**Slika 122.** SEM snimke površine uzorka DS nakon elektrokemijskih mjerenja u 3,5 % NaCl uz povećanje 2000x a) i EDS spektar pozicije 1 b)

**Tablica 29.** Kemijski sastav pozicija označenih na slici 122, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav mas. %							
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	V	O	Si
1	92,28		4,70	1,03	1,30	0,46	0,23	
2	88,93	1,22	5,68	0,85	2,28		0,14	0,14
3	85,42	0,48	11,55	2,27		0,27		



a)



b)

**Slika 123.** SEM snimke površine uzorka HS nakon elektrokemijskih mjerenja u 3,5 % NaCl uz povećanje 1000x a) i EDS spektar pozicije 1 b)

**Tablica 30.** Kemijski sastav pozicija označenih na slici 123, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav mas. %							
	Fe	O	Mo	Na	W	Cl	Si	Al
1	73,61	9,42	7,67	1,04	6,83	0,99	0,40	0,04
2	78,32	2,69	9,26	0,70	8,89	0,04	0,09	0,01
3	86,78	6,52	2,32	0,31	3,88	0,05	0,15	

Nakon analize energetsko disperzijskog spektrometra na uzorcima koji su izlagani u 3,5 % NaCl utvrđena su određena odstupanja u kemijskom sastavu. Analize su također

provedene na različitim mjestima. Kod uzorka DS nisu uočene značajne promjene u analizi sastava. Naime, analizom je potvrđeno da je detektirana nešto manja količina kisika na bijelim nakupinama. Iako metalografske snimke pod optičkim mikroskopom prikazuju koroziju uz rub uzorka, ipak utjecaj medija nije prouzročio veliku promjenu. Može se zaključiti da se na uzorku DS stvorio oksidni sloj u početnoj fazi procesa koji je preuzeo ulogu barijere i tako spriječio daljnji prodor agresivnih iona iz medija NaCl.

Na uzorku HS detektirano je ipak odstupanje u prisutnim kemijskim elementima. Analizom koja je napravljena na mjestu zatamnjene mrlje zabilježena je prisutnost natrija i klora kao posljedica medija u kojem je uzorak bio ispitan. Ako se usporede metalografske snimke oba uzorka prema mjestima koji asociraju na pojavu pitinga može se uočiti razlika. Kod DS uzorka radi se o ujednačenoj mrlji, a kod HS vidljive su na mrlji izbočeni i neravnomjerni dijelovi. Prisustvo veće koncentracije kloridnih iona u otopini dovodi do razaranja površinskog zaštitnog sloja i induciranja korozijskog procesa. To je i potvrđeno kod uzorka HS. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja kao i metalografska analiza površine pokazali su da formirani površinski sloj ne pruža u potpunosti zaštitu od korozije uslijed čega dolazi do njenog napredovanja. Rupice koje su nastale na uzorku su lokalnog karaktera, a razbijanje pasivne površine metala je najvjerojatnije uslijedilo zbog prisutne koncentracije kloridnih iona te dodatnih faktora kao što je razlika u količini kisika te fizikalnih i kemijskih nehomogenosti pasivnog sloja [166]. Može se zaključiti da kombinacija legirajućih elemenata ipak nije postigla dovoljnu zaštitu od agresivnog medija kao što je 3,5 % NaCl. Veći udio kroma u čeliku [167] ipak bi možda bilo povoljnije rješenje za slučajeve kada alatni čelik dolazi u doticaju s NaCl otopinom ili morskim okolišem. Krom kao legirajući element se pokazao izrazito aktivnim pri stvaranju netopljivog površinskog sloja koji sprječava daljnju difuziju kisika na površini te tako sprječava oksidaciju željeza u matrici materijala.

Nakon provedenih eksperimentalnih ispitivanja te proučavanjem dobivenih rezultata može se smatrati da su oba tipa ispitivanih alatnih čelika kvalitetni čelici i mogu zadovoljiti potrebe i zahtjeve u industrijskim postrojenjima u kojima se najčešće upotrebljavaju alatni čelici za topli rad. Međutim, alatni čelik Dievar pokazao je bolje kvalitete u smislu korozijske otpornosti u vodi i 3,5 % NaCl zahvaljujući nastalom oksidnom sloju koji je spriječio daljnji prodor agresivnih iona iz medija. Termodinamičkim modeliranjem izdvojene su dobivene faze pri određenim temperaturama, a praćen je i utjecaj termodinamičkih parametara na slijed skrućivanja. Iz dobivenih proračuna zabilježeno je da kod ispitanih alatnih čelika nije nastala

ista kombinacija karbida te da su karbidi molibdena, vanadija, a naročito kroma kod alatnog čelika Dievar najvjerojatnije doprinijeli boljim rezultatima kod elektrokemijskih mjerenja. Metalografskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom te analizom s pomoću energijsko disperzijskog spektrometra na različitim mjestima u uzorcima potvrđeno je da se kod alatnog čelika Dievar ostvarila bolja kvaliteta u smislu korozijske otpornosti u ispitivanim medijima [168], [169].

## 5. ZAKLJUČAK

Provedena ispitivanja su se temeljila na uspoređivanju dva tipa alatnih čelika za topli rad, njihovih termodinamičkih parametara te parametara koji su dobiveni nakon elektrokemijskih mjerenja. Posebna pažnja se usmjerila na povezivanje odabranog kemijskog sastava, faznih transformacija te promjena koje su uslijedile nakon elektrokemijskih mjerenja.

Analizom i raspravom dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Softverskim alatom Thermo-Calc dobivene su projekcije faznih dijagrama iz kojih je utvrđeno izlučivanje pojedinih faza pri određenim temperaturama za ispitane alatne čelike namijenjene za rad pri povišenim temperaturama. Iz dobivenih podataka za oba alatna čelika uočeno je izlučivanje karbida tipa MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>6</sub>C i M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> pri različitim temperaturama. Ustanovljeno je da se kod alatnog čelika Dievar karbidi izlučuju pri temperaturi 1099 °C u obliku VCN karbida. VCN su zapravo karbonitridi koji pospješuju usitnjenje zrna, što se u kasnijim istraživanjima pokazalo povoljno kod tumačenja korozivskih procesa. Kod alatnog čelika HTCS-130 izlučivanje karbida započelo je pri 1094 °C u obliku tipa M<sub>6</sub>C u koje se uvrštavaju karbidi Mo<sub>6</sub>C, Fe<sub>6</sub>C i W<sub>6</sub>C. Složeni karbidi volframa i molibdena tipa M<sub>6</sub>C smatraju se osnovnom karbidnom fazom koja je prisutna u alatnim čelicima namijenjenim za rad pri povišenim temperaturama. Temperatura na kojoj se izlučuju karbidi tipa M<sub>6</sub>C iznosi 640 °C za uzorak Dievar i 1094 °C za uzorak HTCS-130.
- Kod alatnog čelika Dievar za stvaranje karbida zaslužni su legirajući elementi poput kroma, molibdena i vanadija, dok su kod alatnog čelika HTCS-130 odgovorni molibden i wolfram.
- Metodom jednostavne toplinske analize praćene su temperaturne promjene s vremenom hlađenja te je uočeno kako nije došlo do značajnih odstupanja u iznosima temperatura zbog sporog hlađenja legure alatnog čelika.
- Kontroliranim zagrijavanjem i hlađenjem tijekom DSC analize promatrane su energetske promjene povezane s faznim transformacijama te je utvrđena temperatura likvidusa (Dievar = 1508,4 °C, HTCS-130 = 1516,2 °C) i temperatura solidusa (Dievar = 1508,4 °C, HTCS-130 = 1516,2 °C) te temperatura eutektoidne transformacije (Dievar = 842,9 °C, HTCS-130 = 779,9 °C) i Curieve točke (Dievar = 752 °C, HTCS-130 = 759,4 °C).

- Dijagrami zagrijavanja i hlađenja ukazuju na entalpijske promjene tijekom odvijanja energetske promjene te se prema njima može zaključiti kako alatni čelik Dievar nema znatnih odstupanja u energetskim promjenama nakon uspoređivanja s alatnim čelikom HTCS-130. Nakon proračuna vidljivo je da se rezultati podudaraju s analizama Thermo-Calc metode i potvrđeno je da su temperature faznih promjena prema iznosu u sličnom temperaturnom intervalu.
- Mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{ocp}$ ) dobivene su vrijednosti mirujućeg potencijala za uzorke alatnih čelika nakon ispitivanja u industrijskoj emulziji Lenox Band-Ade, običnoj vodi i 3,5 % NaCl. Oba uzorka su u svim odabranim medijima za ispitivanje brzo postigla svoj mirujući potencijal, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga. Nakon provedenog ispitivanja u industrijskoj emulziji Lenox-Band Ade ustanovljeno je da su  $E_{ocp}$  vrijednosti zabilježene u području prema pozitivnijim vrijednostima (za uzorak Dievar  $E_{ocp} = -61,9$  mV i za uzorak HTCS-130  $E_{ocp} = -61,6$  mV). U istraživanju je upotrijebljen najmanji omjer 10:1 vode i emulzije prema općenitom standardu koji se koristi za industriju. Dobiveni rezultati nakon svih elektrokemijskih ispitivanja upućuju na to da se ovaj omjer pokazao idealnim za ispitivane alatne čelike.
- Nakon određivanja korozijskog potencijala u vodi zabilježena je veća negativna vrijednost potencijala za uzorak HTCS-130 ( $E_{ocp} = -417$  mV), za razliku od uzorka Dievar ( $E_{ocp} = -67,9$  mV). Dobiveni rezultati upućuju na to kako je HTCS-130 pokazao veću nestabilnost tijekom izlaganja u vodi.
- Nakon izlaganja u mediju 3,5 % NaCl zabilježene su vrlo slične vrijednosti mirujućeg potencijala za oba uzorka; Dievar ( $E_{ocp} = -459$  mV) i HTCS-130 ( $E_{ocp} = -445$  mV). Izrazito negativni rezultati upućuju na nestabilnost radnih elektroda u mediju 3,5 % NaCl.
- Modeliranjem Nyquistovih EIS spektara dobiveni su impedancijski parametri kojima je dokazano formiranje zaštitnog oksidnog sloja. Pretpostavka je da je nastao deblji zaštitni sloj na površini uzoraka nakon što su isti podvrgnuti elektrokemijskom ispitivanju u industrijskoj emulziji Lenox Band-Ade. Kod oba uzorka vrijednosti otpora nastalog oksidnog sloja  $R_{ox}$  (DS = 9717,0  $\Omega\text{cm}^2$ , HS = 4953,0  $\Omega\text{cm}^2$ ) i otpora prijenosa naboja  $R_{ct}$  (DS = 72800,0  $\Omega\text{cm}^2$  i HS = 327000,0  $\Omega\text{cm}^2$ ) u mediju emulzije Lenox Band-Ade većeg su iznosa od onoga u mediju vode i 3,5 % NaCl.

- Najniži iznosi otpora oksidnog sloja  $R_{ox}$  ( $DS = 67,59 \Omega\text{cm}^2$ ,  $HS = 20,1 \Omega\text{cm}^2$ ) i otpora prijenosu naboja  $R_{ct}$  ( $DS = 349,2 \Omega\text{cm}^2$ ,  $HS = 351,1 \Omega\text{cm}^2$ ) zabilježeni nakon elektrokemijskih ispitivanja u mediju 3,5 % NaCl. Ovakvi rezultati posljedica su djelovanja klorida koji uništavaju oksidni film na površini metala te stvaraju kompleks s metalnim ionima, koji zatim stvaraju vodikove ione.
- Dobiveni rezultati anodne i katodne polarizacije podudaraju se s rezultatima dobivenim metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Grafički prikaz Tafelove ekstrapolacije očituje se u pomaku prema negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala nakon ispitivanja uzoraka u mediju 3,5 % NaCl. Utvrđena je manja brzina korozije kod alatnih čelika nakon elektrokemijskih ispitivanja u emulziji Lenox Band-Ade ( $v_{corr} = 0,05 \text{ mm god}^{-1}$ ), što dodatno upućuje na to da su pozitivne vrijednosti korozijskih potencijala rezultat kemijske stabilnosti emulzije. Nakon mjerenja u vodi, kod uzorka HTCS-130 registrirana je veća brzina korozije ( $v_{corr} = 1,28 \text{ mm god}^{-1}$ ). Velike vrijednosti brzine korozije uzorka Dievar ( $v_{corr} = 2,96 \text{ mm god}^{-1}$ ) i HTCS-130 ( $v_{corr} = 2,79 \text{ mm god}^{-1}$ ) upućuju na oštećenje površinskog sloja i na mogućnost napredovanja korozijskih procesa što je potvrđeno metalografskom analizom.
- Metalografskom analizom uz pomoć optičkog mikroskopa te pretražnog elektronskog mikroskopa utvrđena je sitnozrnata struktura uzorka Dievar, čime je potvrđena pretpostavka da su za to zaslužni prisutni VCN karbonitridi. Metalografskom analizom alatnog čelika HTCS-130 identificirana je feritno-perlitna struktura i uočena je jednolika rasporeda karbida.
- EDS analizom potvrđena je prisutnost kroma, molibdena i vanadija kod uzorka Dievar, dok je kod uzorka HTCS-130 potvrđena prisutnost volframa i molibdena. Može se zaključiti da se navedene analize podudaraju s rezultatima dobivenim termodinamičkim programom Thermo-Calc prema kojem je utvrđeno izdvajanje pojedinih karbida navedenih elemenata.
- Metalografskim ispitivanjima na optičkom mikroskopu nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja uzoraka u emulziji Lenox Band-Ade nisu pronađene promjene na uzorcima. To dokazuje da je upotrijebljena emulzija prigodno sredstvo koje se najčešće koristi kao rashladna tekućina pri obradi metala. Na uzorku Dievar uočeni su korozijski produkti nakon izlaganja u 3,5 % NaCl samo uz rub uzorka. Kod uzorka HTCS-130 korozijski produkti nakon ispitivanja u vodi i 3,5 % NaCl

rasprostranjeni su po cijeloj površini, s time da snimke nakon mjerenja u 3,5 % NaCl sugeriraju na intenzivnije korozijske procese koji su uslijedili nakon djelovanja klorida i razaranja površinskog oksidnog sloja.

- Metalografska analiza uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa potvrdila je pretpostavke o nastanku pitting korozije kod uzorka HTCS-130 nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi i 3,5 % NaCl. Identificirana su lokalna žarišta koja predstavljaju potencijalnu opasnost od daljnjeg širenja korozije, ako bi uzorak bio izložen agresivnom mediju, kao što je npr. NaCl.
- Energetskom disperzijskom spektroskopijom identificirane su promjene u kemijskom sastavu uzorka HTCS-130 nakon ispitivanja u vodi. Na mjestima na kojima su bile vidljive novonastale nakupine zabilježen je porast kisika, klora i natrija. Kod EDS analize uzorka Dievar nakon izlaganja u 3,5 % NaCl identificirane su minimalne promjene, tj. zabilježena je prisutnost kisika. Rezultati metalografske analize ukazali su na to da se korozija tek počela razvijati na površini uz rub uzorka na ispitivanom čeliku. Na uzorku HTCS-130 utvrđene su značajnije promjene u kemijskom sastavu. Posebno u području nastalih pitinga na kojem je zabilježena prisutnost natrija i klora.
- Iako se analizirani alatni čelici svrstavaju u kvalitetne čelike, njihova primjena u agresivnom mediju kao što je 3,5 % NaCl je upitna, jer kombinacija prisutnih legirajućih elemenata ne može u potpunosti garantirati korozijsku otpornost čelika. Alatni čelik Dievar pokazao je bolja svojstva u vodi i 3,5 % NaCl. Međutim, za upotrebu u morskom okruženju trebala bi se razmotriti dodatna rješenja u obliku prethodne zaštite odgovarajućim sredstvima ili tehnikama zaštite protiv korozije.
- Uspoređujući kombinacije legirajućih elemenata, može se zaključiti da je kombinacija kroma i molibdena ipak doprinijela boljim rezultatima što se pokazalo kod dobivenih rezultata za alatni čelik oznake Dievar. Krom brže postiže pasivaciju te utječe na stabilnost uzorka.

### 5.1. Smjernice za daljnja istraživanja

- Na temelju dobivenih parametara korozije iz provedenih istraživanja, za buduća istraživanja je važno poznavati utjecaj postojeće kombinacije legirajućih elemenata kako bi se uspješno pristupilo kreiranju nove kombinacije kemijskog sastava alatnih čelika, pogotovo za uvjete u kojima bi bila upitna njihova korozijska stabilnost.



- Postotak emulzije koja se upotrijebila za istraživanje također se može regulirati. S obzirom na to da su alatni čelici pokazali izrazitu otpornost u Lenox Band-Ade emulziji čiji je omjer vode i emulzije iznosio 10:1, moguće je dodatno provoditi istraživanja i s manjim dodatkom emulzije, a zatim povezati korozijske parametre i brzinu korozije s uvjetima u praksi. Takva istraživanja bilo bi moguće provesti u cilju promatranja utjecaja inhibitora koja se nalaze u emulziji.
- U cilju istraživanja korozijske otpornosti alatnih čelika, daljnja elektrokemijska mjerenja mogu se provesti i u nekim drugim medijima koja također sadrže inhibitore korozije ili se mogu odabrati neki drugi agresivniji mediji. Poznavajući rezultate koji su proizašli iz eksperimentalnih mjerenja, u ovom doktorskom radu moguće je pristupiti i osmišljavanju prikladne antikorozijske zaštite alatnih čelika čime im se dodatno može poboljšati kvaliteta i omogućiti raznovrsnija primjena.

## **5.2. Potvrda hipoteze**

Analizom navedenih zaključaka može se uočiti da je potvrđena postavljena hipoteza istraživanja. Povezivanjem termodinamičkih parametara i faznih promjena u ispitanim alatnim čelicima kod alatnog čelika Dievar dobivena je mikrostruktura s jednolikom raspodjelom karbida te je ostvarena kombinacija karbida koja je doprinijela boljoj korozijskoj otpornosti u agresivnom mediju. Primjenom računalnog modeliranja kemijskog sastava te uspoređivanjem dobivenih termodinamičkih i korozijskih parametara dva tipa alatnih čelika za topli rad postignut je cilj dobivanja alatnog čelika za topli rad poboljšanih mehaničkih, triboloških i korozijskih svojstava.

## **5.3. Znanstveni doprinos**

Znanstveni doprinos doktorske disertacije omogućava uvid u izradu modela legirnog sustava alatnih čelika za topli rad. Povezivanjem termodinamičkih, procesnih i korozijskih parametara dva tipa alatnih čelika za topli rad izvedeni su zaključci koji mogu biti korisni u daljnjim postupcima proizvodnje alatnih čelika. Posebno se to odnosi na ostvarenu kombinaciju kemijskog sastava, tj. odgovarajućim odabirom legirajućih elemenata omogućen je razvoj karbida koji su se pokazali poželjnima prilikom korozijskih ispitivanja u agresivnim medijima. Istraživani alatni čelici dosad nisu podvrgnuti ovakvom načinu korozijskih

ispitivanja, stoga su dobiveni korozijski parametri još jedan ključan dio znanstvenog doprinosa ovog doktorskog rada.

## 6. LITERATURA

- [1] Roberts G, Krauss G, Kennedy R. Tool Steels. 5th ed. Materials Park: ASM International; 1998.
- [2] Kostadin T. Čelici i željezni ljevovi. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu; 2017.
- [3] Kožuh S. Specijalni čelici. Sisak: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet; 2010.
- [4] Stupnišek-Lisac E. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2007.
- [5] Gabrić I, Šitić S. Materijali I, Split: Sveučilište u Splitu Sveučilišni odjel za stručne studije; 2012.
- [6] Sonički N. Tehnički materijali. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu; 2013.
- [7] Pašalić Z. Metalurgija čelika. Zenica: Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici; 2002.
- [8] Gojić M. Metalurgija čelika. Zagreb: Denona d.o.o.; 2005.
- [9] Gojić M. Razvoj metalurgije i proizvodnje čelika u Republici Hrvatskoj. Zagreb. Denona d.o.o.; 2024.
- [10] Filetin T, Kovačiček F, Indof J. Svojstva i primjena materijala, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.
- [11] Sunulahpašić R, Oruč M. Tool steels and other tool materials. Zenica: University of Zenica Faculty of Metallurgy and Technology; 2019.
- [12] Novosel M, Cajner F, Krumes D. Alatni materijali. Slavonski Brod: Sveučilište u Slavonskom Brodu Strojarski fakultet; 1996.
- [13] Stupnišek M, Cajner F. Osnove toplinske obradbe metala. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu; 2001.
- [14] Ivušić V, Frantz M. Materijali I. Autorizirana predavanja. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2007.
- [15] Szumera J. The tool steelguide. New York: Industrial Press Inc.; 2003.
- [16] Ghosh A, Chatterjee A. Ironmaking and Steelmaking, Theory and Practice. New Delhi: PHI Learning Private Limited; 2013.
- [17] Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Medved J. Tool steels - classification and basic properties. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Begić Hadžipašić A. Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based

- engineering, Opatija, Croatia, 16.05.-18.05.2018. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2018.
- [18] Mesquita R. A. Tool steels Properties and Performance. USA: CRC Press Taylor & Francis Group; 2017.
- [19] Marković D. Fizička metalurgija I. Bor: Tehnički fakultet u Boru; 2013.
- [20] Bryson W. E. Heat treatment, selection and application of tool steels. 2nd ed. Cincinnati: Hanser Publications; 2013.
- [21] Pradhan MK, Biswas CK. Modeling and analysis of Surface crack in EDMed AISI D2 Steel. Journal of Manufacturing Technology Research. 2012;4:1-14.
- [22] Krumes D, Novosel M. Posebni čelici. Slavonski Brod: Stojarski fakultet; 1998.
- [23] Krumes D. Toplinska obradba. Osijek: Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku; 2000.
- [24] During EDD. Corrosion Atlas, A Collection of Illustrated Case Histories. 3rd ed. The Netherlands: Elsevier Ltd.; 2018.
- [25] Krauss G. Steels Processing, Structure, and Performance. 2nd ed. Ohio: Materials Park; 2015.
- [26] Gaskell DR. Introduction the Thermodynamics of Materials. Washington: Taylor and Francis; 1995.
- [27] Martin JW. Concise encyclopedia of the structure of materials. United Kingdom: Elsevier Science; 2006.
- [28] <https://silo.tips/download/metallographische-untersuchung-des-umwandlungsverhaltens-von-stahl-fortgeschritt>, preuzeto 21.03.2024.
- [29] Li N, Wang W, Liang Q. Effect of hydrogen embrittlement and non-metallic inclusions on tensile fracture properties of 55CrSi spring steel. Materials Research Express. 2020;7:6-9. doi. 10.1088/2053-1591/ab8b19.
- [30] Kaschnitz E, Hofer P, Funk W. Thermophysical properties of a hot-work tool-steel with high thermal conductivity. International Journal of Thermophysics. 2013;34:843–850. doi. 10.1007/s10765-012-1162-8.
- [31] Schumann H. Metallographie. Beograd: Faculty of Technology and Metallurgy; 1981.
- [32] Misra S, Li Y, Sohn I. Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking. In: Oldham L. AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings; 2009.
- [33] Peet MJ, Bainitic steels and alloys for power plants. Structural Alloys for Power Plants. 2014; 1:153-158. [http://91.187.134.10/index.php/dokumenti/doc\\_download/938-predavanje-9](http://91.187.134.10/index.php/dokumenti/doc_download/938-predavanje-9)

- [34] Begić Hadžipašić A, Malina J, Malina M. The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2011;25(2):159-169.
- [35] Gabrić I, Šitić S. *Materijali II*. Split: Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije; 2015.
- [36] <https://ironlady003.wordpress.com/2013/12/05/dijagram-stanja-fe-fe3c-metastabilni/>, preuzeto 10.04.2024.
- [37] Rousseau AF. *Metallurgical Characterization and Performance of High Speed Steel Tool Materials used in Metal Cutting Applications: School of Applied Sciences College of Science, Engineering and Health, RMIT University*; 2016.
- [38] <https://ironlady003.wordpress.com/2013/12/05/dijagram-stanja-fe-fe3c-metastabilni/>, preuzeto 04.01.2019.
- [39] Matković T, Matković P. *Fizikalna metalurgija I*. Sisak: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet; 2009.
- [40] Blaha J, Kremaszky C, Werner E.A, Liebfahrt W. Carbide distribution effects in cold work tool steels. In: Jens Bergström. *Proceedings of the 6th International Tooling Conference: the use of tool steels: experience and research*; Karlstad, Sweden, 10.10.-13.10.2002. Sweden: Karlstad University; 2002.
- [41] Pan F, Wang W, Tang A, Wu L, Liu T, Cheng R. Phase transformation refinement of coarse primary carbides in M2 high speed steel. *Progress in Natural science, Materials International*. 2011; 21(2):180-186.
- [42] Derby B. *Microstructure of Steels and Cast Irons*. Paris: Springer; 2003.
- [43] Bhadeshia HKDH, Honeycombe R. *Steels. Microstructure and Properties*. 4th ed. USA: Elsevier; 2017.
- [44] Porter DA, Easterling KE, Sherif MY. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3rd ed. London, New York: CRC Press, Boca Raton; 2009.
- [45] Pereloma E, Edmonds DV. *Phase Transformations in Steels. Diffusionless transformations, high strength steels, modelling and advanced analytical techniques*. 1st. ed. Burlington: Woodhead Publishing Limited; 2012.
- [46] Tiwari A, Samanta R, Chattopadhyay H. Droplet solidification: Physics and modeling *Applied Thermal Engineering*. 2023;228:120515. doi.10.1016/j.applthermaleng.2023.120515
- [47] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/metalurgija.pdf>, preuzeto 10.04.2024.

- [48] <https://www.researchgate.net/profile/Ali-Zahid-5/publication/343189090/figure/fig2/AS:916812413812738@1595596521260/Cooling-curve-of-a-pure-metal-showing-a-temperature-arrest-at-the-melting-point.png>, preuzeto 10.04.2024.
- [49] Fredriksson H, Akerlind U. Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys. Sweden: Wiley; 2012.
- [50] <https://www.sciencelearn.org.nz/images/2157-metal-crystal-growth>, preuzeto 10.04.2024.
- [51] Higgins RA. Engineering Metallurgy, Part I, Applied Physical Metallurgy. 6th ed. London: Arnold; 1993.
- [52] Liu F, Lin X, Song M, Song K, Wang F, Li Q, Han Y, Huang W. Austenitizing Behavior of Laser Solid Formed Ultrahigh-Strength 300 M Steel. Steel Research International. 2017; 87:1600371-1600371. doi.10.1002/srin.201600371.
- [53] Blendell JE, Handwerker CA. Ceramics: Grain Growth. Encyclopedia of Materials. Science and Technology. 2001;2: 1105-1108. doi.10.1016/B0-08-043152-6/00205-9
- [54] Mondolfo LF, Zmeskal O. Metalografija i metalurgija. Zagreb: Tehnička knjiga; 1967.
- [55] <https://www.tec-science.com/material-science/iron-carbon-phase-diagram/microstructure-formation-during-solidification/>, preuzeto: 10.04.2024.
- [56] Abbaschian R, Abbaschian L, Reed-Hill RE. Physical Metallurgy Principles. 4th ed. USA: Cengage Learning; 2008.
- [57] <https://www.tec-science.com/material-science/iron-carbon-phase-diagram/microstructure-formation-during-solidification/>, preuzeto 10.04.2024.
- [58] Cahn RW, Haasen P. Physical metallurgy. The Netherlands: North-Holland; 1996.
- [59] Tonejc A. Fazne pretvorbe, Fizika nanomaterijala, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno matematički fakultet; 2012.
- [60] Durand-Charre M. Microstructure of Steels and Cast Irons. Paris: Springer; 2003
- [61] Disch N, Röttger A, Benito S, Weber S. Influence of Heat Treatment Parameters on the Carbide Morphology of PM High-Speed Steel HS 6-5-3-8. Steel Research International. 2022;94(6):94. doi. 10.1002/srin.202200755.
- [62] Hussein N. Materials science and engineeringmartin. International Energy and Environment Foundation: Najaf; 2017.
- [63] Tavares S, Silva MR, Magnetic properties and retained austenite quantification in SAE 4340 steel. Matéria (Rio de Janeiro). 2009;14(3):993-999.

- [64] Speich GR, Leslie WC. Tempering of Steel. Metallurgical Transactions. Phase Transformations and related Phenomena in Steels. Ohio: American Society for Metals; 1971.
- [65] <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0261306910000312-gr3.jpg>, preuzeto: 10.9.2019.
- [66] [https://ars.els-cdn.com/content/image/3-s2.0-B9781782420743000039-f03-01a-9781782420743.jpg?\\_](https://ars.els-cdn.com/content/image/3-s2.0-B9781782420743000039-f03-01a-9781782420743.jpg?_), preuzeto: 10.9.2019.
- [67] Du J, Li J, Feng Y, Ning J, Liu S, Zhang F, Effect of layered heterogeneous microstructure design on the mechanical behavior of medium carbon steel. Materials & Design. 2022;221: 110953. doi. 10.1016/j.matdes.2022.110953.
- [68] <https://www.metallurgyfordummies.com/bainite.html>, preuzeto: 20.3.2024.
- [69] Yin J, Hillert M, Borgenstam M. Morphology of Upper and Lower Bainite with 0.7 Mass Pct C. Metallurgical and materials transactions A. 2017;48A: 4006-4024. doi: 10.1007/s11661-017-4208-5.
- [70] Utyaganova VR, Vorontsov AV, Eliseev AA, Osipovich KS, Kalashnikov KN, Savchenko NL, Rubtsov VE, Kolubaev FA. Structure and phase composition of ti-6al-4v alloy obtained by electron-beam additive manufacturing. Russian Physics Journal. 2019; 62(8):1461-1468. doi. 10.1007/s11182-019-01864-z.
- [71] Chakraborty A, Webster RF, Primig S. Lath martensite substructure evolution in low-carbon microalloyed steels. Metals & corrosion. 2022;57:10359-10378.
- [72] [https://ag2019-2020.e-ucenje.unipu.hr/pluginfile.php/106117/mod\\_folder/content/0/Predavanja/9%20Fe%20%E2%80%93%20Fe3C%20dijagram.pdf?forcedownload=1](https://ag2019-2020.e-ucenje.unipu.hr/pluginfile.php/106117/mod_folder/content/0/Predavanja/9%20Fe%20%E2%80%93%20Fe3C%20dijagram.pdf?forcedownload=1), preuzeto 10.04.2024.
- [73] <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTNZoZAUy33kW2v34HY1AWtYRWeD5oToDbdbdOv0zbx4tPOFIu>, preuzeto: 03.04.2024.
- [74] [https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcShYvnxte9gliSLgOxAQv6cVSoUDjtGYR1qr9jTkjpg\\_odwqZu](https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcShYvnxte9gliSLgOxAQv6cVSoUDjtGYR1qr9jTkjpg_odwqZu), preuzeto: 03.04.2024.
- [75] Krauss G. Physical metallurgy of steels. United States: Design, Metallurgy, Processing and Applications; 2017.
- [76] Caballero FG, Garcia-Mateo C. Influence of transformation temperature on carbide precipitation sequence during lower bainite formation. Materials Chemistry and Physics 2014;146(1–2):50–57. doi. 10.1016/j.matchemphys.2014.02.041

- [77] Sajjadi SA, Zebarjad SM. Isothermal transformation of austenite to bainite in high carbon steels. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;189(1):107-113.
- [78] <https://www.sst.net/quenching-and-tempering/>, preuzeto: 20.03.2024.
- [79] [http://91.187.134.10/index.php/dokumenti/doc\\_download/938-predavanje-9](http://91.187.134.10/index.php/dokumenti/doc_download/938-predavanje-9), preuzeto 10.04.2024.
- [80] <https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRSOqZUa0Cnwn9gHvYDwIC9B1-1O8gKWpk1bdXbRISJjsae1t5>, preuzeto: 10.04.2024.
- [81] [https://encrypted-tbn3.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTjjX2Jwgzu3MZZksKChc2Y0RBPxLtqdyRFbt\\_GZLCTUApWwffn](https://encrypted-tbn3.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTjjX2Jwgzu3MZZksKChc2Y0RBPxLtqdyRFbt_GZLCTUApWwffn), preuzeto: 10.04.2024.
- [82] <https://repository.phy.uniri.hr/islandora/object/phyri%3A104/datastream/PDF/view>, preuzeto 10.04.2024.
- [83] <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/correlate-observed-microstructures-expected-phase-diagram-10-pm-pearlite-10-pm-b-bainite-f-q81780313>, preuzeto 11.04.2024.
- [84] [https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTX3QHE2fHUjphWqyWxN\\_ZZJxAyHiqSUQkWDVQKUjTzFHeZMFx7](https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTX3QHE2fHUjphWqyWxN_ZZJxAyHiqSUQkWDVQKUjTzFHeZMFx7), preuzeto 11.04.2024.
- [85] <https://www.slideshare.net/NamanDave/heat-treatment-part-1>, preuzeto 11.04.2024.
- [86] Darvell BW. Chapter 13 - Corrosion. *Materials Science for Dentistry*. 2018;10:382-398. doi. 10.1016/B978-0-08-101035-8.50013-4.
- [87] Umoren SA, Solomon MM, Saji VS. Chapter 3 - Basic concepts of corrosion. *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition*. 2022;3:83-102. doi. 10.1016/B978-0-12-823854-7.00018-7.
- [88] Bahadori A. *Corrosion and Materials Selection. A Guide for the Chemical and Petroleum Industries*. Australia: School of Environment, Science and Engineering, Southern Cross University. John Wiley & Sons, Ltd; 2014.
- [89] Popov NB. *Corrosion engineering Principles and Solved Problems*. Columbia: Elsevier; 2015.
- [90] Hilti Corporation. *Corrosion handbook. Tehnical Manual*. Liechtenstein; 2015.
- [91] Fong-Yuan M. *Corrosive Effects of Chlorides on Metals*. Republic of China: Department of Marine Engineering; 2012.



- [92] <https://repositorij.unios.hr/islandora/object/pfos%3A2644/datastream/PDF/view>, preuzeto 11.04.2024.
- [93] <https://www.ampp.org/technical-research/impact/corrosion-basics/group-1/uniform-corrosion>, preuzeto: 20.1.2019.
- [94] Huebner U, Klöwer J. Nickel alloys and high-alloy special stainless steel. *Materials and Corrosion*. 2004;55(6):107-113. doi. [10.1002/maco.200490054](https://doi.org/10.1002/maco.200490054)
- [95] <https://orapiasia.com/crevice-corrosion-an-in-depth-analysis/> , preuzeto 21.03.2024.
- [96] Loto RT. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: A review. *Journal of Materials and Environmental*. 2015;6(10):2750-2762.
- [97] <https://www.corrosionpedia.com/whats-the-inside-scoop-on-crevice-corrosion/2/6588>, preuzeto 11.04.2024.
- [98] Qian Y, Li Y, Jungwirt S, Seely N, Fang Y, Shi X. The Application of Anti-Corrosion Coating for Preserving the Value of Equipment Asset in Chloride-Laden Environments. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015;10:10756-10780.
- [99] <https://www.val-navtika.net/article/galvanska-korozija-okovja/> , preuzeto 21.03.2024.
- [100] During EDD. *Corrosion Atlas A Collection of Illustrated Case Histories*. 3rded. Netherlands: Elsevier; 2018.
- [101] Jones RH. *Stress corrosion cracking*. Materials Park: ASM International; 1992.
- [102] Mansor NII, Abdullah S, Ariffin AK, Syarif J. A review of the fatigue failure mechanism of metallic materials under a corroded environment. *Engineering Failure Analysis*. 2014;42: 353-365. doi. [10.1016/j.engfailanal.2014.04.016](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.04.016).
- [103] Cvitanić M. Galvanska korozija. *Burza nautike:Elektrika i elektronika*. 2005;51:36-39.
- [104] Juraga I, Šimunović V, Stojanović I. Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. Seminar, Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici). Pula: 24.05.2007.
- [105] Jones RH, Ricker RE. *Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking: Stress-Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation*. 2nd. ed. USA: ASM International; 1992.
- [106] Horvat M, Samardžić I, Kondić V. Napetosna korozija. *Tehnički glasnik*. 2011;5:103-109.
- [107] Ktari A, Haddar N, Ayedi HF. Fatigue fracture expertise of train engine crankshafts. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(3):1085-1093. doi. [10.1016/j.engfailanal.2011.02.007](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.02.007).
- [108] Farotade G, Popoola P, Popoola OM, *Computatonal Analysis of System and Design Parameters of Electrodeposition for Marine Applications*. World's largest Science,

- Technology & Medicine Open Access book publisher. 2016;3:125-137. doi. 10.5772/62334.
- [109] Alar V. Kemijska postajnost metala. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.
- [110] Krajnc L, Mrvar P, Medved, J. Thermodynamic characterization of multiphase non-metallic inclusions in re-sulphurised steel grades. *Materiali in tehnologije*. 2014;48:923-929.
- [111] Jegdić BV, Bobić BM. Ispitivanje piting korozije nehrđajućeg čelika AISI 304 u rastvorima hlorida. *Zavarivanje i zavarene konstrukcije*. 2015;3:101-108.
- [112] Gojić M. Tehnike spajanja i razdvajanja materijala. Sisak: Sveučilište u Zagrebu metalurški fakultet; 2003.
- [113] Jiregna IT, Sirata GG, Soramo FT. Fatigue Failure Analysis of Crankshafts-A Review. *IJISSET - International Journal of Innovative Science. Engineering & Technology*. 2020;7(5):2346-7968.
- [114] Brkić S. Priručnik: Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2007.
- [115] <https://www.gpss.com/stainless-steel-alloy-classes/>, preuzeto 12.04.2024.
- [116] Brooman EW. Corrosion behavior of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Cadmium. Part I. *Metal Finishing*. 2000;98(4):42-50. doi. 10.1016/S0026-0576(00)81602-5.
- [117] Bobić B, Jegić B. Pitting corrosion of stainless steels in chloride solutions. *Scientific Technical Review*. 2005;1:3-4.
- [118] Schütze M, Roche M, Bender R. Corrosion Resistance of Steels, Nickel Alloys and Zinc in Aqueous Media. Germany: Dechema; 2016.
- [119] Alar V, Šimunović V, Juraga I. Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.
- [120] Novosel M, Krumes D. Specijalni čelici. Sveučilište u Slavanskom Brodu Strojarski fakultet; 1998.
- [121] Juraga I, Šimunović V, Stojanović I, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2012.
- [122] Perez N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers; 2004.
- [123] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*. 4th ed. New Jersey: A John Wiley & Sons, INC.; 2008.

- [124] Schweitzer AP. Paint and Coatings Applications and Corrosion Resistance. USA: CRC Press Taylor & Francis Group; 2006.
- [125] Esih I. Osnove površinske zaštite. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2010.
- [126] Dariva CG, Galio AF. Corrosion Inhibitors -Principles, Mechanisms and Applications. Developments in Corrosion Protection. 2014;16:365-379.
- [127] Fouda AS, Ahmed RE, El-Hossiany A. Chemical, Electrochemical and Quantum Chemical Studies for Famotidine Drug as a Safe Corrosion Inhibitor for  $\alpha$ -Brass in HCl Solution. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021;57(2):398-411.
- [128] Munger CG. Corrosion prevention by Protective Coatings. Houston: NACE; 1999.
- [129] Brajčinović S, Begić Hadžipašić A. Vježbe iz korozije i zaštite metala. Sisak: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet; 2020.
- [130] <https://www.uddeholm.com/us/en-us/products/uddeholm-dievar/>, preuzeto 10.11.2023.
- [131] <https://www.uddeholm.com/app/uploads/sites/41/2017/09/Tech-Uddeholm-Dievar-EN.pdf.pdf>, preuzeto 10.11.2023.
- [132] [https://rovalma.com/wp-content/uploads/2018/10/HTCS-130DC\\_datasheet.pdf](https://rovalma.com/wp-content/uploads/2018/10/HTCS-130DC_datasheet.pdf), preuzeto 10.11.2023.
- [133] Holjevac Grgurić T. Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala. Sisak: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet; 2016.
- [134] Ragone D.V. Thermodynamics in Materials. Toronto: John Wiley & Sons; 1995.
- [135] Ohtani H. The CALPHAD Method. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Berlin: Springer Handbooks; 2006. doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8\_20
- [136] <https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/>, preuzeto 10.11.2023.
- [137] Saunders N, Miodownik MP. CALPHAD. Oxford: Elsevier; 1995.
- [138] Brown ME. Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications, 2nd edition. Dordrecht: KluwerAcademic Publisher; 2001.
- [139] Tomljanović M. Instrumentalne kemijske metode. Zenica: Hijatus; 2000.
- [140] Goodman PD, Skipper R, Aitken N. Modern instruments for characterizing degradation in electrical and electronic equipment. Reliability Characterisation of Electrical and Electronic Systems. USA: Elsevier; 2015. p. 43-62. doi. 10.1016/B978-1-78242-221-1.00004-6.

- [141] Klančnik G, Medved J, Mrvar P. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ - Materials and Geoenvironment*. USA: Elsevier; 2010;57(1):127-142.
- [142] Hill JO. Thermal Analysis | Temperature-Modulated Techniques. *Encyclopedia of Analytical Science* 2nd ed. USA: Elsevier; 2005;22-29. doi. 10.1016/B0-12-369397-7/00614-2.
- [143] Choudhary S, Garg A, Mondal K. Relation Between Open Circuit Potential and Polarization Resistance with Rust and Corrosion Monitoring of Mild Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016;25(7):2969-2976.
- [144] <https://www.cutwithlenox.com/industrial-solutions/band-saw-fluids/semi-synthetic-sawing-fluid/band-ade>, preuzeto 17.04.2024.
- [145] Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Medved J. Inhibitory Effect of Commercial Inhibitor VCI 379/611 on the Corrosion Behaviour of HTCS-130 Tool Steel for Hot Work. *Metals*. 2022;12(6):966. doi.10.3390/met12060966.
- [146] Edward PR, Banks CE. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*. 2013;5:1098-1115. doi.1039/c3ay26476a.
- [147] Munir S, Pelletier MH, Walsh WR. Potentiodynamic Corrosion Testing. *Journal of visualized experiments*. 2016;4(115):54351. doi.10.3791/54351.
- [148] Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 1999;32:143-248. doi.10.1007/0-306-46916-2\_2.
- [149] McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*. 2005;47:3202-3215. doi.10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [150] Roberge PR. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. New York: Mc Graw Hill; 2008.
- [151] Burstein GT, Passivity and Localized Corrosion. *Shreir's Corrosion*. 2010;2:731-752. doi. 10.1016/B978-044452787-5.00198-0.
- [152] Ebnesajjad S. *Surface and Material Characterization Techniques. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2nd edition. USA: Elsevier; 2014., p. 39-75. doi.10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6.
- [153] Roberts CJ, Davies MC, Tendler SJB, Williams PM. *Scanning Probe Microscopy, Applications*. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. USA: Elsevier; 1999., p. 2051-2059. doi. 10.1006/rwsp.2000.0271.

- [154] Gianfrancesco A. Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations. *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. 2017; 197-245. doi. 10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7.
- [155] Wolfgang W. Chapter 14 - Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*. USA: Elsevier; 2016., p. 279-307. doi. 10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4.
- [156] Goldstein JI. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2nd ed. New York: Plenum Press; 1992.
- [157] Girão A, Gianvito C, Ferro M. Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2017;6:156-166. doi.10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [158] Balaško T, Burja J, Medved J. Effect of steel's thermal condition on the transformation temperatures of two hot-work tool steels with increased thermal conductivity. *Materials and technology*. 2023; 57(6):617-626.
- [159] Balaško T, Medved J. Influence of the thermal condition of steel on the transformation temperatures of two chromium hot-work tool steels. *Materials and technology*. 2023; 57(4):325-332.
- [160] Zeisig J, Shtefan V, Giebeler L, Kühn U, Gebert A, Hufenbach JK. A Newly Designed High-Strength Tool Steel with High Wear and Corrosion Resistance. *Materials*. 2023;16(5):1941. doi. 10.3390/ma16051941.
- [161] Papaefthymiou S, Bouzouni M, Petrov RH. Study of Carbide Dissolution and Austenite Formation during Ultra-Fast Heating in Medium Carbon Chromium Molybdenum Steel. *Metal*. 2018;8(8):646. doi. 10.3390/met8080646.
- [162] <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/basic-methods/open-circuit-potential-ocp/>, preuzeto 18.04.2024.
- [163] Sherif EM. A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron and X-65 Steel in 4.0 wt % Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. *Molecules*. 2014;19(7):9962-9974. doi.10.3390/molecules19079962.
- [164] Parangusan H, Bhadra J, Al-Thani N. A review of passivity breakdown on metal surfaces: influence of chloride- and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH. *Emergent Materials*. 2021;4(2):1-17. doi. 10.1007/s42247-021-00194-6.
- [165] Li T, Wu J, Frankel G.S. Localized corrosion: Passive film breakdown vs. Pit growth stability, Part VI: Pit dissolution kinetics of different alloys and a model for pitting and

- repassivation potentials. *Corrosion Science*. 2021;182:109277. doi. 10.1016/j.corsci.2021.109277.
- [166] Deyab MA, Guibal E, Enhancement of corrosion resistance of the cooling systems in desalination plants by green inhibitor. *Scientific Reports*. 2020;10(1):4812. doi.10.1038/s41598-020-61810-9.
- [167] Medvedeva A, Bergström J, Gunnarsson S, Andersson J. High-temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels: *Materials Science and Engineering A*. 2009;523(1):39-46. doi. 10.1016/j.msea.2009.06.010.
- [168] Jozić S, Vrsalović L, Bajić D, Gudić S. Investigation of different cutting conditions in the machining of steel - Towards cleaner production. *Journal of Cleaner Production*. 2022;356(1): 131881. doi.10.1016/j.jclepro.2022.131881
- [169] Aribo S, Hu X, Barker R, Neville A. Erosion–corrosion behaviour of lean duplex stainless steels in 3.5% NaCl solution. *Wear*. 2013;302(1-2):1602-1608. doi. 10.1016/j.wear.2012.12.007.

## ŽIVOTOPIS

Sandra Brajčinović (rođena Mitić) rođena je 12. ožujka 1988. godine u Sisku. Osnovu i srednju školu završila je u Petrinji, a 2007. godine upisala je studij Metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski sveučilišni studij Metalurgija završila je 2014. godine. U akademskoj godini 2013./2014. dobitnica je Rektorove nagrade pod temom „Utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na korozijsko ponašanje i difuziju vodika u dvofaznim konstrukcijskim čelicima“. Za vrijeme studiranja diplomskog studija bila je član Povjerenstva za upravljanje kvalitete Metalurškog fakulteta, kao predstavnik studenata.

Zaposlila se u veljači 2015. godine na mjestu voditelja kaluparstva u tvrtki Felis Produkti d.o.o., a zatim od travnja 2017. godine zaposlena je na radno mjesto asistenta u Zavodu za procesnu metalurgiju na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Od 2019. godine imenovana je voditeljicom Laboratorija za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja. Također, sudjeluje kao član u raznim radnim skupinama Metalurškog fakulteta te znanstvenim događanjima poput Festivala znanosti, Skoka u znanost i drugim popularno znanstvenim radionicama.

Suradnica je na projektima: Institucijski projekt „Dizajn i karakterizacija inovativnih inženjerskih legura“, Infrastrukturni znanstveni projekt: „Centar za ljevarstvo - SIMET“ (KK.01.1.1.02.0020), Infrastrukturni znanstveni projekt: „VIRTULAB- Integrirani laboratorij za primarne i sekundarne sirovine“ (KK.01.1.1.02.0022). Također, sudjelovala je i u znanstveno - tehnološkoj suradnji sa Slovenijom u projektu: Dizajn i karakterizacija inovativne aluminijsko-magnezij-litij legure (2018- 2019).

Aktivno sudjeluje u izvođenju nastave na sveučilišnom prijediplomskom studiju Metalurgija iz kolegija: Fizikalna kemija, Osnove metalurških procesa, Goriva i izgaranje, a na sveučilišnom diplomskom studiju Metalurgija iz kolegija Teorija metalurških procesa, Korozija i zaštita metala. Na prijediplomskom sveučilišnom stručnom izvanrednom studiju Ljevarstvo sudjeluje u izvođenju nastave iz kolegija Tehnologija izrade kalupa i jezgara. Na prijediplomskom i diplomskom sveučilišnom studiju Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš sudjeluje u izvođenju nastave iz kolegija Fizikalne štetnosti te iz kolegija Mikroklima i radni okoliš.

U 2017. godini upisala je poslijediplomski doktorski studij Strojarsvo, brodogradnja, zrakoplovstvo, metalurgija.

Udana je, majka je jednog dječaka.

**BIOGRAPHY**

Sandra Brajčinić (born Mitić) was born on March 12th, 1988 in Sisak. She completed primary and secondary school in Petrinja, and in 2007 enrolled Faculty of Metallurgy at the University of Zagreb. She completed her graduate university studies in Metallurgy in 2014. In the academic year 2013/2014, she is the awarded of the Rector's award under the theme "The influence of chemical composition and microstructure on corrosion behavior and hydrogen diffusion in two-phase structural steels". During her graduate studies, she was a member of the Quality Management Committee of the Faculty of Metallurgy, as a student representative.

In March 2015 she was employed as a molding manager by Felis Produkti d.o.o., and then from April 2017 she was employed as an assistant at the Department of Process Metallurgy at the Faculty of Metallurgy University of Zagreb. Since 2019, she has been appointed head of the Laboratory for Chemistry, Hydrometallurgy and Corrosion Tests. She also participates as a member in various working groups of the Faculty of Metallurgy and scientific events such as the Festival of Science, Leap into Science and other popular scientific workshops.

She is a collaborator on the following projects: Institutional project IP-124 funded by University of Zagreb Faculty of Metallurgy, topic "Design and Characterization of Innovative Engineering Alloys", Infrastructural scientific project: "Centre for Foundry Technology SIMET", KK.01.1.1.02.0020 and Infrastructural scientific project: "VIRTULAB Integrated laboratory for primary and secondary raw materials" (KK.01.1.1.02.0022). She also participated in scientific research projects within the joint Croatian-Slovenian collaboration "Design and characterization of innovative aluminium – magnesium – lithium alloy" (2018-2019).

She actively involved in teaching several courses at the University Undergraduate Studys in Metallurgy: Physical chemistry, Fundamentals of metallurgical processes, Fuels and combustion, and at the University Graduate Studys in Metallurgy in the course Theory of metallurgical processes, Corrosion and protection of metals. At Undergraduate university part-time professional study in Foundry, she participates in the teaching of the course Mold and core manufacturing technology. At the university undergraduate and graduate study Occupational Safety, health and the environment, she participates in the teaching of the courses: Physical damages and the Microclimate and the working environment.



In 2017, she enrolled in the postgraduate doctoral study of Mechanical Engineering, Naval Architecture, Aeronautical Engineering, and Metallurgical Engineering.

She is married, the mother of one boy.

## POPIS PUBLIKACIJA

### Radovi u časopisima

Begić Hadžipašić A, Brajčinović S, Rajković M. Influence of microstructure on the resistance of tool steels to local corrosion in 3.5 % NaCl medium. Engineering power: bulletin of the Croatian Academy of Engineering. 2022; 17(3):19-27.

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Medved J. Inhibitory Effect of Commercial Inhibitor VCI 379/611 on the Corrosion Behaviour of HTCS-130 Tool Steel for Hot Work. Metals. 2022;12(6): 966. doi: 10.3390/met12060966.

Kozina F, Zovko Brodarac Z, Brajčinović S, Petrič M. Determination of Al-2.18Mg-1.92Li Alloy's Microstructure Degradation in Corrosive Environment. Crystals. 2021;11(4):338. doi: 10.3390/cryst11040338.

### Radovi u zbornicima skupova

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A. Corrosion resistance of cementing steel X19NiCrMo4 in medium of 5 % NaOH and 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Brajčinović S. Proceedings Book of 19th International Foundrymen Conference Humans-Valuable Resource for Foundry Industry Development. Split, Croatia, 16.06.2021.-18.06.2021. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2021.

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Kozina F. Inhibitory effect of commercial inhibitor VCI 379/611 on corrosion behavior of X153CrMoV12 tool steel for cold work. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Brajčinović S. Proceedings Book of 19th International Foundrymen Conference Humans-Valuable Resource for Foundry Industry Development. Split, Croatia, 16.06.2021.-18.06.2021. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2021.

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Slokar Benić Lj. Influence of medium on corrosion and microstructural properties of K110 tool steel for cold work. Metal 2020, 29th International

Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. Brno: METAL 2020, Conference Proceedings. Ostrava: TANGER Ltd.; 2020. doi: 10.37904/metal.2020.3558.

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Medved J, Kožuh S. Influence of medium on corrosion and microstructural properties of HTCS-130 tool steel for hot work. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Begić Hadžipašić A. 18th International Foundrymen Conference Coexistence of material science and sustainable technology in economic growth. Sisak, Croatia, 15.05.2019.-17.05.2019. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2019.

Begić Hadžipašić A, Brajčinović S, Gojsević Marić G, Zovko Brodarac Z. Utjecaj medija i mikrostrukture na korozivno ponašanje sivog lijeva. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Begić Hadžipašić A. Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering. Sisak, Croatia, 16.05.2018.-18.05.2018. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2018.

Brajčinović S, Begić Hadžipašić A, Medved J. Tool steels - classification and basic properties. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Begić Hadžipašić A. Proceedings Book 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering. Opatija, Croatia, 16.05.2018.-18.05.2018. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2018.

Mitić S, Begić Hadžipašić A, Gojsević Marić G, Zovko Brodarac Zdenka. Utjecaj medija i mikrostrukture na korozivno ponašanje nodularnog lijeva. In: Dolić N, Zovko Brodarac Z, Begić Hadžipašić A. Proceedings book of 16th international foundrymen conference "Global Foundry Industry – Perspectives for the Future". Opatija, Croatia, 15.05.2017.-17.05.2017. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2017.

Begić Hadžipašić A, Malina J, Mitić S, Vodikova krhkost kao posljedica difuzije vodika u visokočvrstim niskolegiranim konstrukcijskim čelicima. In: Glavaš Z, Zovko Brodarac Z, Dolić N. Proceedings Book of 13th International Foundrymen Conference. Opatija, Croatia, 16.05.2013.-17.05.2013. Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy; 2013.

**PhD radionice**

Brajčinović S. Development of a New Alloying System for Tool Steels Based on Thermodynamic Parameters. In: Jokić A, Kožuh S, Bauer B. 6th Annual PhD Workshop PhD Study of Mechanical Engineering, Naval Architecture, Aeronautical Engineering and Metallurgical Engineering. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2020.

Brajčinović S. Development of a New Alloying System for Tool Steels Based on Thermodynamic Parameters. In: Jokić A, Kožuh S, Bauer B. 5th Annual FAMENA PhD Workshop and 2nd joint Conference of Postgraduate Students DrLMZ. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2019.

Brajčinović S, Thermodynamics of Metallurgical Processes of Advanced Metallic Materials. In: Parunov J, Kožuh S, Bauer B. 4th Annual PhD Workshop PhD Study of Mechanical Engineering, Naval Architecture, Aeronautical Engineering and Metallurgical Engineering. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2018.