Utjecaj stupnja deformacije na otpornost prema koroziji kod austenitnog nehrđajućeg čelika.

Vidović, Denis

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:238480

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Student:

Denis Vidović

Zagreb, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Doc. dr. sc. Zdenka Keran, dipl. ing.

Student:
Denis Vidović

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Zdenki Keran i prof. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na stručnoj pomoći prilikom izrade diplomskog rada i tijekom dosadašnjeg studija, a prije svega na ukazanom razumijevanju i pruženoj pomoći.

Zahvaljujem se osoblju iz Laboratorija za oblikovanje deformiranjem te osoblju iz Laboratorija za zaštitu materijala za nesebičnu pomoć tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i prijateljima na razumijevanju i pruženoj potpori tijekom dosadašnjeg studiranja.

Denis Vidović

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DENIS VIDOVIĆ** Mat. br.: 0035205108

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj stupnja deformacije na otpornost prema koroziji kod austenitnog nehrđajućeg čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of deformation stage on corrosion resistance in austenitic stainless steel**

Opis zadatka:

Stupanj plastične deformacije metalnog materijala utječe na njegova mehanička i fizikalna svojstva. Također, poznato je da stupanj deformacije utječe i na otpornost materijala prema koroziji.
U sklopu diplomskog rada potrebno je klasificirati nehrđajuće čelike te opisati utjecaj stupnja plastične deformacije na svojstva materijala. Nadalje, potrebno je opisati načine ispitivanja korozijske postojanosti čeličnih materijala. U praktičnom dijelu potrebno je deformirati uzorke od austenitnog nehrđajućeg čelika na različite stupnjeve deformacije sabijanjem pomoću hidraulične preše. Površine uzoraka potrebno je obraditi u tri različite kvalitete površinske obrade. Ispitati postojanost na koroziju za različite stupnjeve deformacije i za različita stanja obrade površine, opisati i obrazložiti korištene načine ispitivanja korozijske postojanosti i prikazati te komentirati dobivene rezultate.
U redu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan: 24. rujna 2020.

Rok predaje rada: 26. studenog 2020.

Predviđeni datum obrane: 30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Zdenka Keran

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

Sadržaj

POPIS SLIKA IV
POPIS TABLICA VII
POPIS OZNAKA VIII
SAŽETAK IX
SUMMARY X
1. UVOD 1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI 2
2.1. Povijest i razvoj nehrđajućih čelika 3
2.2. Podjela nehrđajućih čelika 4
2.2.1. Podjela po kemijskom sastavu 4
2.2.2. Podjela po mikrostrukturi 5
3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA 10
3.1. Vrste korozije nehrđajućih čelika 11
3.1.1. Rupičasta korozija nehrđajućih čelika (pitting) 11
3.1.2. Interkristalna korozija nehrđajućih čelika 12
3.1.3. Napetosna korozija 13
3.1.4. Korozija u procjepu 14
4. POSTUPCI OBLIKOVANJA DEFORMIRANJEM 15
4.1. Stupanj deformacije u oblikovanju deformiranjem 16
4.1.1. Utjecaj stupnja deformacije na svojstva materijala 16
5. POSTUPCI ISPITIVANJA NA KOROZIJU 18
5.1. Ispitivanje u slanoj komori 18
5.2. Test visoke vlažnosti 19
5.3. Ispitivanje bakrenim sulfatom 20
5.4. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom 21
5.4.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OK} 22
5.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p 23
5.4.3. Tafelova ekstrapolacija 24
6. EKSPERIMENTALNI RAD 25
6.1. Priprema uzoraka 25
6.1.1. Materijal uzoraka 25
6.1.2. Hidraulična preša 27
6.1.3. Postupak sabijanja i naknadna obrada uzoraka 28

6.2. Ispitivanje otpornosti uzoraka na koroziju 31
6.2.1. Ispitivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 33
6.2.2. Linearna polarizacija 38
6.2.3. Tafelova ekstrapolacija 43
7. ZAKLJUČAK 57
8. LITERATURA 59

POPIS SLIKA

Slika 1. Cjevovod izrađen od nehrđajućeg čelika [1]……...1

Slika 2. Nehrđajući čelici [3]……...2

Slika 3. Automobil iz 1938. izrađen kompletno od nehrđajućeg čelika [4]……3

Slika 4. Područja primjene nehrđajućih čelika [5]……...4

Slika 5. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [6]……6

Slika 6. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [7]……7

Slika 7. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [8]……..8

Slika 8. Udjeli ferita i austenita u mikrostrukturi dupleks nehrđajućih čelika pri različitim temperaturama [9]……...8

Slika 9. Mikrostruktura percipitacijski očvrsnutog nehrđajućeg čelika [10]……...9

Slika 10. Prikaz procesa samoobnavljanja pasivnog sloja nehrđajućeg čelika [11]……...10

Slika 11. Pojava rupičaste korozije na granicama zrna kod austenitnog nehrđajućeg čelika [12]……11

Slika 12. Oblici rupica nastalih rupičastom korozijom [11]……12

Slika 13. Primjer interkristalne korozije kod austenitnog nehrđajućeg čelika [12]……..13

Slika 14. Napetosna korozija [13]……..14

Slika 15. Primjer korozije u procjepu [14]……14

Slika 16. Postupak kovanja u toplom stanju [2]……15

Slika 17. Promjene mehaničkih karakteristika materijala uslijed plastične deformacije [20]…17

Slika 18. Slana komora [21]……..18

Slika 19. Uređaj za provođenje testa visoke vlažnosti [22]……19

Slika 20. Ispitivanje bakrenim sulfatom [23]……20

Slika 21. Ćelija za elektrokemijsko ispitivanje [24]……...21

Slika 22. Primjer krivulja dobivenih određivanjem potencijala otvorenog strujnog kruga EOK [24]……22

Slika 23. Određivanje polarizacijskog otpora [24]……23

Slika 24. Metoda Tafelove ekstrapolacije [25]……..24

Slika 25. Cijevi, limovi i profili izrađeni od austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10..26

Slika 26. Hidraulična preša SICMI PMM 150 MC, Laboratorij za oblikovanje deformiranjem……...27

Slika 27. Postav uzorka prije početka deformiranja……..28

Slika 28. Pojedini uzorci nakon provedenih deformacija……...29

Slika 29. Prikaz svih uzoraka…….30

Slika 30. Potenciostat EG&G Princeton Applied Research Model 273A, Laboratorij za zaštitu materijala……...……31

Slika 31. Tro-elektrodni ispitni sustav……...32

Slika 32. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 1. uzorak……33

Slika 33. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 2. uzorak……34

Slika 34. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 3. uzorak……34

Slika 35. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 4. uzorak……34

Slika 36. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 5. uzorak…….35

Slika 37. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 6. uzorak…….35

Slika 38. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 7. uzorak…….35

Slika 39. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 8. uzorak……36

Slika 40. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 9. uzorak……36

Slika 41. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 10. uzorak……36

Slika 42. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 11. uzorak……..37

Slika 43. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 12. uzorak……..37

Slika 44. Graf linearne polarizacije za 1. uzorak……38

Slika 45. Graf linearne polarizacije za 2. uzorak……38

Slika 46. Graf linearne polarizacije za 3. uzorak……39

Slika 47. Graf linearne polarizacije za 4. uzorak……39

Slika 48. Graf linearne polarizacije za 5. uzorak……39

Slika 49. Graf linearne polarizacije za 6. uzorak……40

Slika 50. Graf linearne polarizacije za 7. uzorak……..40

Slika 51. Graf linearne polarizacije za 8. uzorak……40

Slika 52. Graf linearne polarizacije za 9. uzorak……41

Slika 53. Graf linearne polarizacije za 10. uzorak……41

Slika 54. Graf linearne polarizacije za 11. uzorak……..41

Slika 55. Graf linearne polarizacije za 12. uzorak…….42

Slika 56. Graf Tafelove ekstrapolacije za nedeformirane uzorke……..43

Slika 57. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 1. stupnja deformacije……44

Slika 58. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 2. stupnja deformacije……45

Slika 59. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije……46

Slika 60. Graf aritmetičkih sredina brzina korozije za uzorke istih deformacija, a različitih kvaliteta obrade površina……...47

Slika 61. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine nisu obrađivane……..48

Slika 62. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine su brušene……49

Slika 63. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine su polirane……..50

Slika 64. Graf aritmetičkih sredina brzina korozije za uzorke istih kvaliteta obrade, a različitih stupnjeva deformacije……51

Slika 65. 1. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….52

Slika 66. 2. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….52

Slika 67. 3. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….52

Slika 68. 4. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….53

Slika 69. 5. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….53

Slika 70. 6. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….53

Slika 71. 7. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….54

Slika 72. 8. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….54

Slika 73. 9. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….54

Slika 74. 10. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….55

Slika 75. 11. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….55

Slika 76. 12. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja…….55

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10……...25

Tablica 2. Mehaničke karakteristike austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10……..26

Tablica 3. Dimenzije uzoraka nakon deformacija te potrebne sile deformiranja……..28

Tablica 4. Izmjerene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} za sve uzorke……37

Tablica 5. Prikaz dobivenih vrijednosti Rp za sve uzorke…….42

Tablica 6. Prikaz brzina korozije za nedeformirane uzorke različitih kvaliteta obrade površine…….43

Tablica 7. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 1. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine……..44

Tablica 8. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 2. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine……..45

Tablica 9. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine……..46

Tablica 10. Vrijednosti aritmetičkih sredina brzina korozije uzoraka istih deformacija, a različitih kvaliteta obrade površina……47

Tablica 11. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine nisu obrađivane……..48

Tablica 12. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine su brušene……..49

Tablica 13. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine su polirane……..51

Tablica 14. Vrijednosti aritmetičkih sredina brzina korozije uzoraka istih kvaliteta obrade, a različitih stupnjeva deformacije…….51

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
d_0	mm	vanjski promjer uzorka
d_1	mm	unutarnji promjer uzorka
E	GPa	modul elastičnosti
F	kN	sila deformacije
h	mm	visina uzorka
h_0, a_0, b_0	mm	početna visina, duljina i širina pravokutne prizme
h_1, a_1, b_1	mm	završna visina, duljina i širina pravokutne prizme
HB	-	tvrdoća po Brinellu
HRC	-	tvrdoća po Rockwellu
HV	-	tvrdoća po Vickersu
R_m	MPa	vlačna čvrstoća
R_p	kΩ	polarizacijski otpor
s	g/cm^3	specifična masa
T_t	°C	temperatura taljenja
v_{kor}	mm/god	brzina korozije
φ	-	logaritamski stupanj deformacije
φ_a	-	logaritamski stupanj deformacije duljine
φ_b	-	logaritamski stupanj deformacije širine
φ_h	-	logaritamski stupanj deformacije visine

SAŽETAK

Tema ovog diplomskog rada je Utjecaj stupnja deformacije na otpornost prema koroziji kod austenitnog nehrđajućeg čelika. Zbog široke primjene nehrđajućih čelika koji se između ostalog i oblikuju deformiranjem, potrebno je poznavati utjecaj stupnja deformacije na samu otpornost čelika na koroziju. Pomoću dodatne literature i dosad stečenog znanja tokom studija provedena je klasifikacija te su opisane vrste nehrđajućih čelika. Opisane su vrste korozije kojima su podložni nehrđajući čelici te je istražen utjecaj stupnja deformacije na otpornost nehrđajućih čelika na koroziju. Također, opisane su određene metode kojima se ispituje korozijska postojanost čeličnih materijala. U sklopu praktičnog dijela rada elektrokemijskim ispitivanjima istosmjernom strujom provedeno je ispitivanje pripremljenih uzoraka različitih stupnjeva deformacije i različitih kvaliteta obrade površine na koroziju. Dobiveni rezultati prikazani su i analizirani grafički i tablično te su shodno tome doneseni određeni zaključci.

Ključne riječi: korozija, nehrđajući čelici, oblikovanje deformiranje, stupanj deformacije

SUMMARY

The subject of this master thesis is to examine effect of deformation stage on corrosion resistance in austenitic stainless steel. Due to the wide application of stainless steels, which are, among other things, formed by deformation, it is necessary to consider the influence of the deformation stage on corrosion resistance of steel. With the help of additional literature and knowledge acquired during the studies, the stainless steel classification is performed. Types of corrosion on which stainless steels are sensitive, as well as effect of deformation stages on corrosion resistance of stainless steels are investigated. Also, ceratin corrosion resistance measuring methods are explained. As part of the practical part of work, direct current electrochemical tests of corrosion resistance were performed on samples deformated by different deformation stages and treated by different surface finish. Results are shown and analyzed by tables and diagrams and some conlusions are given based on test results.

Key words: corrosion, stainless steel, metal forming, deformation stage

1. UVOD

Postupci oblikovanja deformiranjem široko su rasprostranjeni u raznim industrijama. Gotovo da nema metaloprerađivačke industrije u kojoj se ne koristi barem jedan postupak oblikovanja metala deformiranjem. Jedan od glavnih parametara postupaka oblikovanja deformiranjem je stupanj plastične deformacije. Što je stupanj plastične deformacije veći, to je obradak značajnije deformiran i obratno. U mnogim slučajevima teži se postizanju što većeg stupnja plastične deformacije u jednom deformacijskom ciklusu jer što je on veći, to je broj koraka deformacije manji te je vrijeme od početnog do gotovog proizvoda manje. Skraćenjem vremena proizvodnje značajno se smanjuju troškovi proizvodnje pojedinog proizvoda. Stupanj plastične deformacije značajno utječe na mehanička i fizikalna svojstva oblikovanog materijala te je to potrebno imati u vidu pri samom projektiranju proizvodnog procesa. Postupci oblikovanja deformiranjem najčešće se primjenjuju za oblikovanje metalnih materijala. Koriste se u različitim industrijama pa tako i u npr. brodogradnji, proizvodnji pogona u kemijskoj ili farmaceutskoj industriji itd. (Slika 1.). Materijali u tim i srodnim industrijama često su izloženi agresivnim medijima koji uzrokuju pojavu korozije metala. [1]

Korozija je nepoželjno trošenje materijala uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša koji okružuje taj materijal. Sva ta trošenja materijala uzrokuju velike troškove te potencijalno mogu biti opasna i po okolinu i/ili zdravlje ljudi ukoliko se trošenje materijala dovoljno rano ne prepozna. Kako bi se korozija usporila ili posve izbjegla koriste se i razvijene su razne metode zaštite materijala te su razvijeni brojni materijali koji su otporni na koroziju, a jedna velika skupina tih materijala su nehrđajući čelici. Nehrđajući čelici su materijali čije je glavno svojstvo dobra otpornost na koroziju i povišenu temperaturu. Široko su rasprostranjeni materijali koji se koriste u svim granama industrije osobito zbog prije navedenih svojstava. Prilikom projektiranja proizvodnje dijelova od nehrđajućih čelika potrebno je imati uvid u posljedice koje njegovo plastično oblikovanje može imati na njegova svojstva. Pošto je stupanj plastične deformacije jedan od najvažnijih parametara u oblikovanju metala deformiranjem, potrebno je poznavati njegov utjecaj osobito na otpornost nehrđajućih čelika na koroziju budući da se oni koriste upravo kako bi našu konstrukciju sačuvali od korozije te joj produljili vijek trajanja i učinili je sigurnijom. [2]



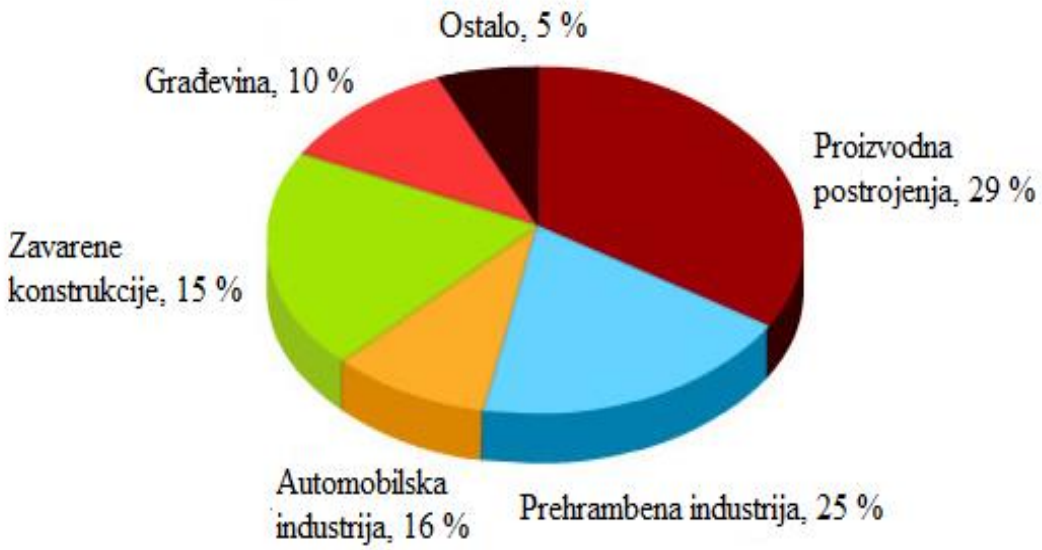
Slika 1. Cjevovod izrađen od nehrđajućeg čelika [3]

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Nehrđajući čelici su velika skupina materijala koje karakterizira visoka otpornost na koroziju. Imaju široku primjenu te se koriste u različitim granama industrije. Glavni kemijski element nehrđajućih čelika je željezo, no da bi se čelik klasificirao nehrđajućim uvjet je postojanje minimalno 10,5 % kroma i maksimalno 1,2% ugljika u kemijskom sastavu samog materijala. Uz željezo, krom i ugljik, nehrđajući čelici često u svom kemijskom sastavu sadrže i molibden, nikal, titan, silicij, volfram itd. Pomoću kroma na površini nehrđajućeg čelika formira se pasivni sloj. Pasivni sloj je sloj oksida na površini čelika koji nastaje uslijed kemijske reakcije kroma iz čelika te kisika iz zraka te on štiti materijal od korozije. Iako je otpornost na koroziju najznačajnije svojstvo nehrđajućih čelika zbog kojeg oni i jesu tako široko rasprostranjeni i popularni, u nekim uvjetima i u nekim medijima može doći do probijanja ili raspadanja pasivnog sloja pri čemu će doći do lokalne ili čak opće korozije nehrđajućeg čelika. Upravo kako bi se ta pojava spriječila, potrebno je poznavati kakav utjecaj i kakvo ponašanje možemo očekivati od čelika u određenom mediju. Prije eksploatacije konstrukcija ili dijelova izrađenih od nehrđajućih čelika, podrazumijeva se da se oni oblikuju i obrađuju određenim postupcima (oblikovanja deformiranjem i obrade odvajanjem čestica). Uslijed toga također je potrebno poznavati utjecaj tih postupaka na formirani pasivni sloj kako bi spriječili da već tijekom proizvodnje bitno ne naštetimo njegovoj otpornosti na koroziju. Postoji veliki broj različitih nehrđajućih čelika te svi oni imaju određena zasebna svojstva koja ih karakteriziraju pa je pri odabiru nehrđajućeg čelika potrebno obratiti pozornost i na ta ostala svojstva, a svojstvo koje ih najviše karakterizira i po kojem su prepoznatljivi je visoki metalni sjaj (Slika 2.). Najznačajnija područja primjene nehrđajućih čelika su brodogradnja, farmaceutska i kemijska industrija, graditeljstvo, kućanstvo, rafinerije itd. (Slika 3.). [4]



Slika 2. Nehrđajući čelici [5]



Slika 3. Područja primjene nehrđajućih čelika [6]

2.1. Povijest i razvoj nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelik je nešto noviji materijal koji se značajnije počeo koristiti tek u 20. stoljeću (Slika 4.). U prijašnjim razdobljima bili su osmišljeni određeni materijali, osobito materijali obogaćeni kromom koji jesu garantirali nešto bolju otpornost na koroziju, no nijedan od tih materijala po današnjim standardima ne bi se mogao svrstati u nehrđajuće čelike. Kao osoba koja je prva patentirala nehrđajući čelik smatra se Harry Brearley, britanski metalurg koji je s ciljem unapređenja otpornosti dijelova pištolja na eroziju, patentirao čelik koji je sadržavao 12,8 % kroma i 0,24 % ugljika te je kao takav bio relativno otporan i na eroziju i na koroziju. S vremenom je Brearley razvio još nekoliko varijanti čelika koji su bili otporni i na određene kiseline te su se najčešće koristili kao oštrice noževa koji u ono vrijeme nisu bilo tako dugotrajni kao što su danas. U isto vrijeme je njemački metalurg Krupp razvio čelik obogaćen niklom koji je pokazivao jako dobru otpornost na određene kiseline te je bio znatno više duktilan i oblikovljiv. Prije početka i tokom prvog svjetskog rata zbog razvoja oružja došlo je i do pojave znatnog broja novih, naprednijih materijala pa se u tom razdoblju po prvi put javljaju austenitni i martenzitni nehrđajući čelici. Nakon drugog svjetskog rada, uslijed značajnog razvoja zrakoplovne industrije za koju su bili potrebni nehrđajući materijali malih masa, došlo je do razvoja precipitacijski očvrsnutih čelika. Tokom 1970-ih započeo je i razvoj dupleks čelika koje karakteriziraju visoka čvrstoća uz vrlo dobru otpornost na koroziju te su kao takvi sadašnjost i budućnost nehrđajućih čelika i metalurgije općenito. [7]



Slika 4. Automobil iz 1938. izrađen kompletno od nehrđajućeg čelika [8]

2.2. Podjela nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelici klasificiraju se po dva kriterija, s obzirom na njihov kemijski sastav te s obzirom na njihovu mikrostrukturu. [4]

2.2.1. Podjela po kemijskom sastavu

Po kemijskom sastavu nehrđajuće čelike dijelimo na osnovi postojanja kroma, nikla, molibdena te mangana u njihovom kemijskom sastavu. Tako nehrđajuće čelike dijelimo u četiri grupe: [4]

1. Cr- čelici
2. Cr- Ni – čelici
3. Cr- Ni- Mo- čelici
4. Cr- Mn- čelici

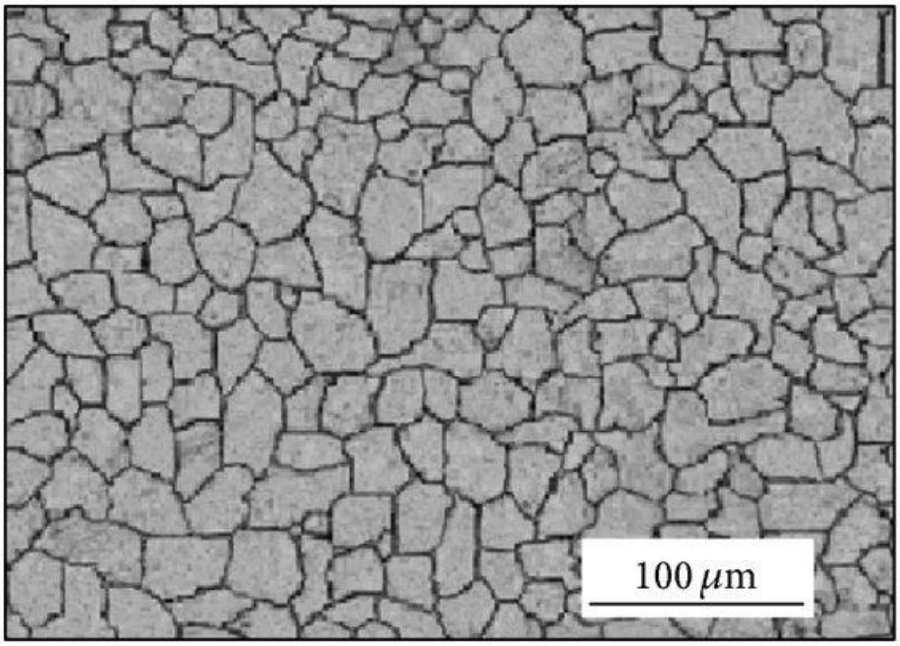
2.2.2. Podjela po mikrostrukturi

Mikrostruktura nehrđajućih čelika može biti martenzitna, feritna ili austenitna pa tako razlikujemo martenzitne, feritne i austenitne čelike. Četvrta vrsta nehrđajućih čelika su dupleks čelici, kod njih se mikrostruktura sastoji od 50% ferita i 50% austenita. Posljednja vrsta nehrđajućih čelika su precipitacijski očvrsnuti čelici koji su nazvani po mehanizmu očvrsnuća kojim se povisuje njihova čvrstoća i tvrdoća te oni mogu biti martenzitni, austenitni i semi-austenitni. Sve ove vrste čelika međusobno se razlikuju po fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Lako ih se identificira provjerom njihove magnetičnosti. Austenitni nehrđajući čelici ne pokazuju magnetična svojstva, dok martenzitni i feritni jesu magnetični, dupleks čelici su također magnetični zbog visokog udjela ferita u mikrostrukturi. [4]

2.2.2.1. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici su najrasprostranjeniji od svih nehrđajućih čelika te je njihova proizvodnja veća od ostalih vrsta čelika. Njihova mikrostruktura je austenitna te se legiraju kemijskim elementima koji su specifični za nehrđajuće čelike kao što su krom (za austenitne čelike od 16 do 26%), nikal (od 8 do 35%), mangan, silicij i molibden te također i kemijskim elementima dušikom i bakrom koji osiguravaju formiranje austenitne mikrostrukture (Slika 5.). Austenitni nehrđajući čelici legirani kromom i niklom baš kao i čelici legirani kromom i manganom imaju umjerenu otpornost na opću, rupičastu te na koroziju u procjepu, ali su osjetljivi na napetosnu[1] koroziju. Ukoliko želimo još više povećati otpornost na koroziju ovih čelika onda ih legiramo i s molibdenom koji osobito osigurava čelik od korozije u kiselinama. Još jedna važna vrsta austenitnih nehrđajućih čelika su visokotemperaturni austenitni čelici. Oni su namijenjeni primjeni pri temperaturama višim od 550 °C, sadrže visoki udio kroma i nikla i karakterizira ih vrlo dobra otpornost na oksidaciju. Austenitni nehrđajući čelici koriste se u uvjetima kada se traži visoka otpornost na atmosfersku koroziju te na koroziju pri povišenim temperaturama. Karakterizira ih vrlo dobra zavarljivost i oblikovljivost, te visoka duktilnost, žilavost i istezljivost pri vlačnom opterećenju. Vlačna čvrstoća te granica razvlačenja nisu osobito visoke, tj. na istoj su razine kao kod niskougljičnih čelika. Također, karakterizira ih plošno centrirana kubična rešetka (FCC) zbog koje su austenitni nehrđajući čelici jedina skupina nehrđajućih čelika koja ne pokazuje magnetična svojstva, a provjera magnetičnosti je veoma jednostavni postupak pri provjeri ukoliko je određeni čelik austenitni nehrđajući čelik. Uz sve ove karakteristike, važno je spomenuti da su austenitni nehrđajući čelici izrazito lako oblikovljivi i zavarljivi zbog čega su osobito popularni. Sve ukupno čine otprilike 70 % svjetske potrošnje nehrđajućih čelika te se najviše koriste u industrijama kao što su zrakoplovna industrija, industrija kućanskih aparata, građevinskoj industriji i medicini. [4]

[1] Više o vrstama korozije u poglavlju 3.



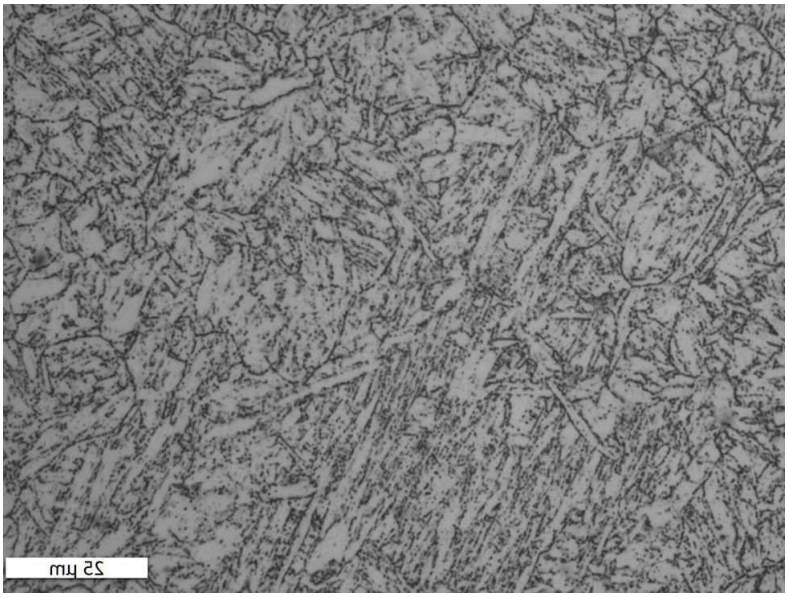
Slika 5. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [9]

2.2.2.2. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici druga su velika skupina nehrđajućih čelika koje prvenstveno karakterizira visoka čvrstoća i tvrdoća. Martenzitni nehrđajući čelici najčešće se koriste u zakaljenom stanju jer ukoliko se ne podvrgnu postupku kaljenja (na zraku ili u ulju) imaju nisku žilavost te su stoga krhki. U pravilu sadrže od 0,15 do 1 % ugljika, mali udio kroma koji se kreće od 12 do 16 % te također mogu i sadržavati male udjele nikla (do 2,5 %) te molibdena (do 1,3 %). [4]

Martenzitne nehrđajuće čelike dijelimo u dvije velike skupine, konstrukcijske čelike čija je najvažnija karakteristika visoka otpornost na koroziju te alatne čelike koji imaju visoke zahtjeve na otpornost na trošenje. Konstrukcijski čelici sadrže do 0,3 % ugljika te prolaze kroz proces poboljšavanja (popuštaju se pri višim temperaturama), dok alatni čelici sadrže više od 0,3 % ugljika te se oni nakon kaljenja popuštaju pri nižim temperaturama. Alatni čelici u svojoj mikrostrukturi sadrže određeni udio karbida koji garantira visoku otpornost na trošenje, no također i značajno smanjuje otpornost čelika na koroziju (Slika 6.). [4]

Martenzitni nehrđajući čelici najviše se koriste u medicini (kirurški instrumenti), kod dijelova alatnih strojeva, u kućanstvu (pribor za jelo) te za izradu osovina i ležajeva kod kojih su visoki zahtjevi na otpornost na trošenje. [4]



Slika 6. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [10]

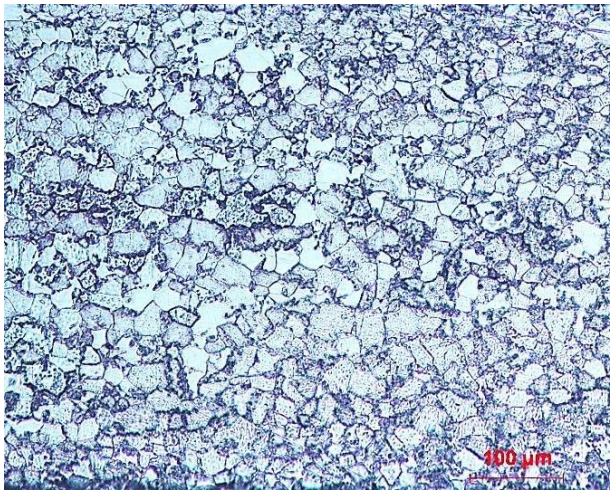
2.2.2.3. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici treća su velika skupina nehrđajućih čelika. Po svom kemijskom sastavu, tj. po legirnim elementima slični su martenzitnim nehrđajućim čelicima budući da sadrže od 11 do 18 % kroma, udio nikla je izrazito nizak (ponekad ga uopće ni nema u kemijskom sastavu), a udio molibdena je najčešće manji od 2 %. Također, sadrže značajno manji udio ugljika u odnosu na martenzitne nehrđajuće čelike te on iznosi manje od 0,05 %. Zbog izrazito niskog udjela ugljika feritni nehrđajući čelici nemaju sposobnost fazne transformacije te tako pri svim temperaturama zadržavaju svoju feritnu mikrostrukturu (Slika 7.). Zbog toga se ne mogu ni zakaliti ni očvrsnuti postupcima toplinske obrade. [4]

Feritni nehrđajući čelici izrazito su otporni na koroziju u oksidirajućim kiselinama te nisu osjetljivi na plinove koji sadrže sumpor. Korozijska postojanost relativno im je slaba u kloridnim otopinama (npr. morska) voda, no karakterizira ih visoka otpornost na napetosnu koroziju pa čak i u kloridnim otopinama. Dodavanjem molibdena u kemijski sastav, feritni nehrđajući čelici postaju otporni na pojavu rupičaste korozije (pitting). [4]

Ostala značajnija svojstva ovih čelika su magnetičnost (svojstvo kojim ih lako razlikujemo u odnosu na austenitne nehrđajuće čelika), slaba zavarljivost, relativno su mekani i skloni lomu pri niskim temperaturama. Nisu pogodni oblikovanju deformiranjem no puno su lakše obradivi odvajanjem čestica u odnosu na austenitne i martenzitne nehrđajuće čelike. Zbog svih ovih karakteristika, ovi čelici nešto se manje koriste u praksi te su stoga i nešto jeftiniji od npr. austenitnih nehrđajućih čelika. [4]

Najčešće se koriste u kućanstvu (pribor za jelo i dijelovi kućanskih uređaja), proizvodnji dijelova za vodene turbine, medicini (kirurški aparati) itd. Zbog odlične korozijske otpornosti na oksidirajuće kiseline (dušična kiselina) izrazito su popularni u petrokemijskoj industriji i proizvodnji određenih dijelova u autoindustriji. [4]

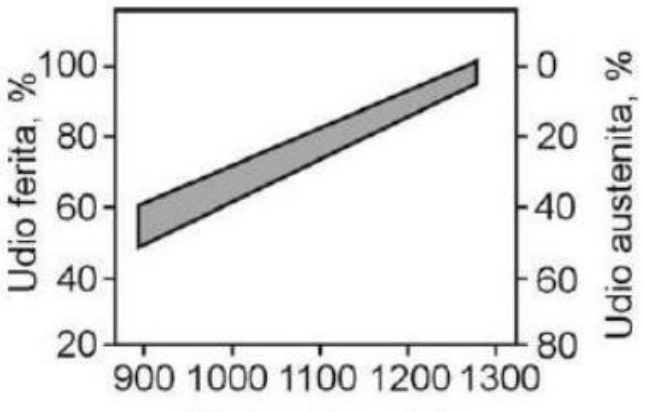


Slika 7. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [11]

2.2.2.4. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici čine četvrtu grupu nehrđajućih čelika. Njihova mikrostruktura je dvofazna, austenitno – feritna s sadržajem ferita od 40 do 60 % (Slika 8.). Ovi čelici sadrže visoki postotak kroma koji se kreće u iznosu od 20 do 25 % te umjereni udio nikla koji se kreće u iznosu od 1 do 7 %. Dodavanjem molibdena u čelik, povećava se korozijska postojanost na rupičastu koroziju, koroziju u procjepu te napetosnu koroziju. [4]

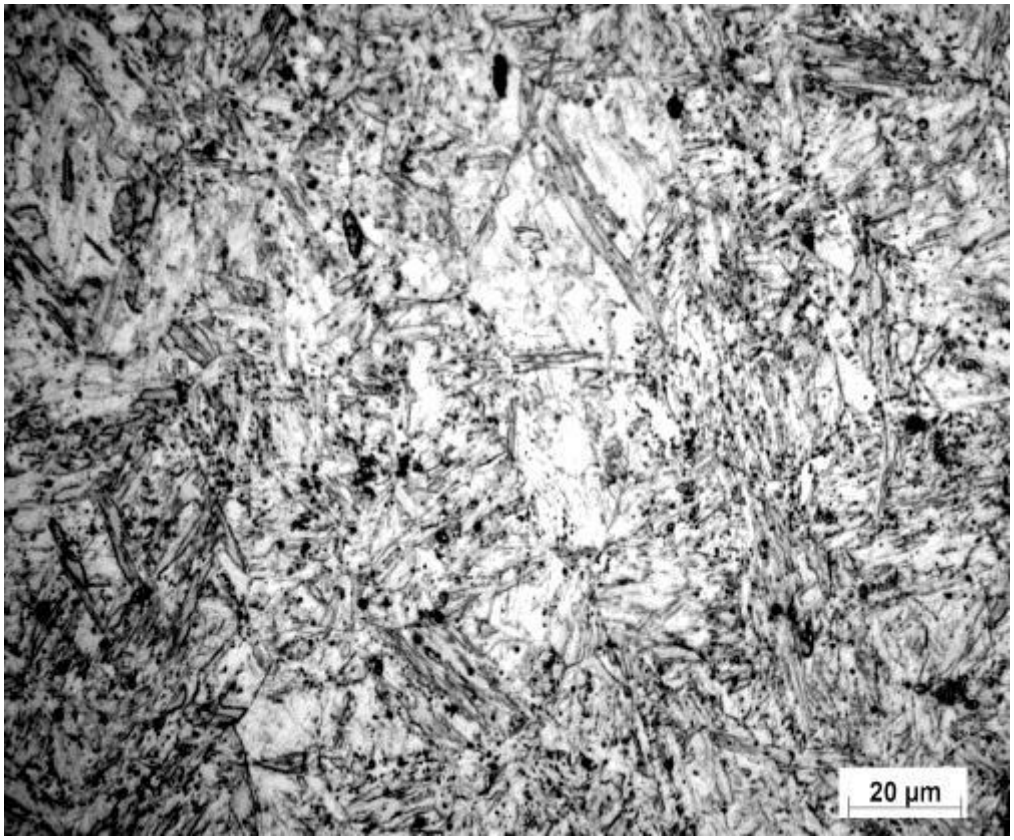
Problem kod ovih čelika javlja se u postupku zavarivanja upravo zbog dvofazne strukture, te se prilikom unošenja velike količine topline austenit pretvara u ferit čime dupleks nehrđajući čelici postaju izrazito krhki pa se tako preporuča njihovo korištenje do temperatura u rangu 350 °C. Neke ostale važnije karakteristike ovih čelika su dobra otpornost na interkristalnu koroziju zbog dvofazne mikrostrukture koja otežava stvaranje kromovih karbida, dobra otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju uzrokovanu kloridima te visoka čvrstoća. Zbog svih tih karakteristika dupleks nehrđajući čelici najčešće se koriste u industriji nafte i plina, brodogradnji, petrokemijskoj i kemijskoj industriji itd. [4]



Slika 8. Udjeli ferita i austenita u mikrostrukturi dupleks nehrđajućih čelika pri različitim temperaturama [12]

2.2.2.5. Precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici (PH)

Precipitacijski očvrsnuti čelici karakteristični su po tome da uz dobra antikorozijska svojstva imaju visoku granicu razvlačenja (Slika 9.). Udio kroma u njihovom kemijskom sastavu kreće se od 15 do 17 %, udio nikla u rasponu od 4 do 8 %, udio bakra od 3 do 5 % te se ponekad javlja i nizak udio molibdena. Ovu grupu nehrđajućih čelika možemo podijeliti još na 3 podgrupe koje čine martenzitni PH- čelici, poluaustenitni PH- čelici te austenitni PH-čelici. Precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici skloni su pojavi krhkosti baš kao i martenzitni, feritni i dupleks čelici, nisu pogodni za upotrebu na temperaturama višim od 300 °C te nisu pogodni za zavarivanje bez prethodne toplinske obrade. [4]



Slika 9. Mikrostruktura precipitacijski očvrsnutog nehrđajućeg čelika [13]

3. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Korozija je proces čija je posljedica nepoželjno trošenje materijala uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša koji okružuje taj materijal. Nepoželjno trošenje materijala može rezultirati gubitkom određenih svojstava materijala kao što su čvrstoća, tvrdoća itd. Gubitak određenih svojstava uvijek je nepoželjna posljedica koja može dovesti do npr. propuštanja cjevovoda, popuštanja konstrukcija u građevini, potonuća brodova i mnogih drugih pojava koje mogu imati kobne posljedice.

Na brzinu korozije utječu brojni faktori koje možemo podijeliti na unutrašnje faktore (mikrostruktura čelika, čistoća i udio uključaka u čeliku itd.) te vanjske faktore (vrsta i sastav medija koji okružuje konstrukciju, brzina strujanja medija, mehanička i tribološka naprezanja itd.).

Postoji veliki broj načina kojima se može spriječiti ili bitno usporiti korozija. Najčešće se za zaštitu od korozije primjenjuju korozijski postojani materijali kao što su nehrđajući čelici. U praksi se uz primjenu korozijski postojanog materijala često koriste i inhibitori koji se dodaju u okolni medij, površinska zaštita materijala, katodna zaštita itd. Najveću otpornost na koroziju pokazuju plemeniti materijali kao što su zlato i platina, no oni se u praksi ne koriste zbog njihove cijene. Željezo i čelik, materijali koji se najčešće koriste u praksi spadaju u grupu materijala koje karakterizira srednja otpornost na koroziju.

Otpornost nehrđajućih čelika temelji se na pasivnom filmu. Pasivni film je neprekinuti sloj kromovih oksida koji nastaje kao posljedica reakcije kroma iz nehrđajućeg čelika i oksida iz zraka. On sprečava direktan kontakt samog čelika s okolnim medijem što onemogućuje odvijanje elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju koroziju metala. Važno svojstvo pasivnog filma je da je on samoobnovljiv (Slika 10.). To znači da se prilikom nekih mehaničkih oštećenja kao što su ogrebotine, pasivni film ponovno, spontano formira i štiti materijal od korozije. Pri određenim uvjetima, u određenom mediju, moguća je pojava trajnog razaranja pasivnog sloja nakon kojeg će nastupiti korozija metala. Uvjeti kako bi određeni čelik bio pasivan su postojanje monofazne mikrostrukture te čelik mora biti legiran s barem 12 % kroma. [2]



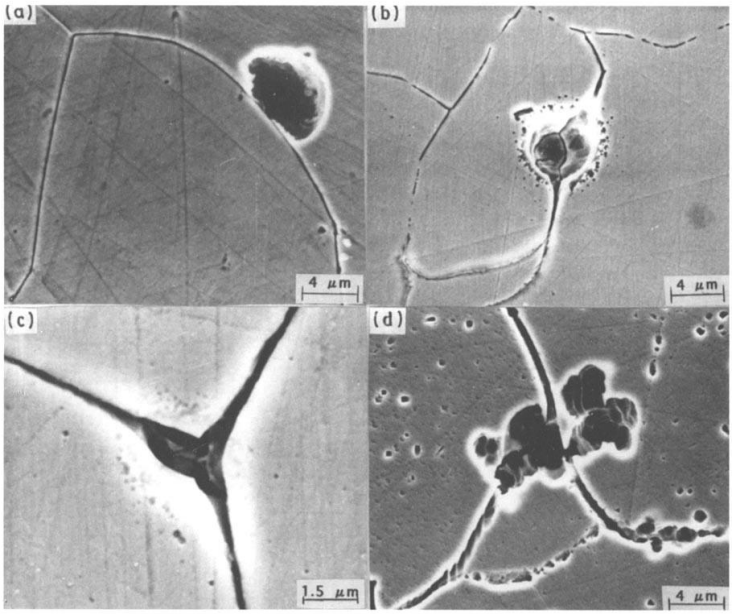
Slika 10. Prikaz procesa samoobnavljanja pasivnog sloja nehrđajućeg čelika [14]

3.1. Vrste korozije nehrđajućih čelika

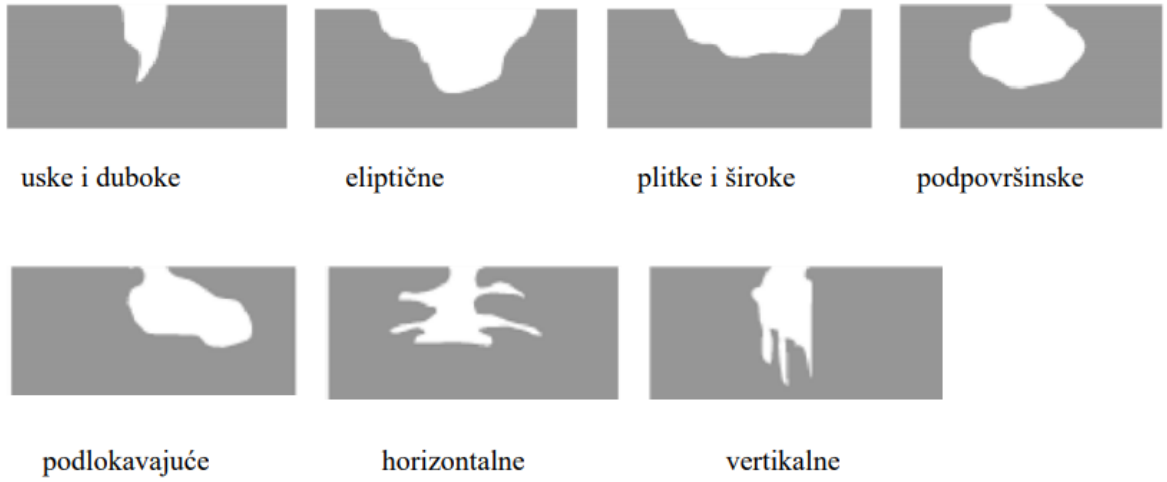
Korozija nehrđajućih čelika najčešće se javlja u lokalnom obliku. Objašnjenje toga je da će puno lakše doći do razaranja pasivnog sloja na području određenog oštećenja ili diskontinuiteta površine, nego razaranja pasivnog sloja na cijeloj površini čelika. Najčešći oblici lokalne korozije koji se javljaju kod nehrđajućih čelika su rupičasta korozija (pitting), interkristalna korozija, napetosna korozija te korozija u procjepu. [2]

3.1.1. Rupičasta korozija nehrđajućih čelika (pitting)

Rupičasta korozija je oblik usko lokalizirane korozije otprilike kružnog oblika (Slika 11.). Napada samo neke dijelove izložene površine metala te njena dubina prodiranja nakon određenog vremena može biti nekoliko puta veća od njene širine što je čini izrazito opasnom. Ovakav tip korozije najčešće je posljedica nehomogenosti u strukturi metala ili lokalnih kemijskih ili mehaničkih oštećenja pasivnog sloja na površini metala te se vrlo često javlja na granicama zrna. Rupičasta korozija odvija se u tri faze. Prva faza zove se inkubacija te u toj fazi još uvijek ne postoje rupičasta oštećenja. U drugoj fazi ili nukleaciji dolazi do pojave klica na mjestima lokalnog oštećenja pasivnog filma. U trećoj fazi dolazi do rasta ili propagacije rupice te što se duže pojava ovog oblika korozije ne otkrije, ona će propagirati i razarati materijal sve dublje i sve jače (Slika 12.). Mogućnost pojave rupičaste korozije kod nehrđajućih čelika možemo smanjiti dodavanjem inhibitora u okolni medij, katodnom zaštitom, smanjenjem površinske hrapavosti tj. boljom završnom obradom, čišćenjem površine itd. [2]



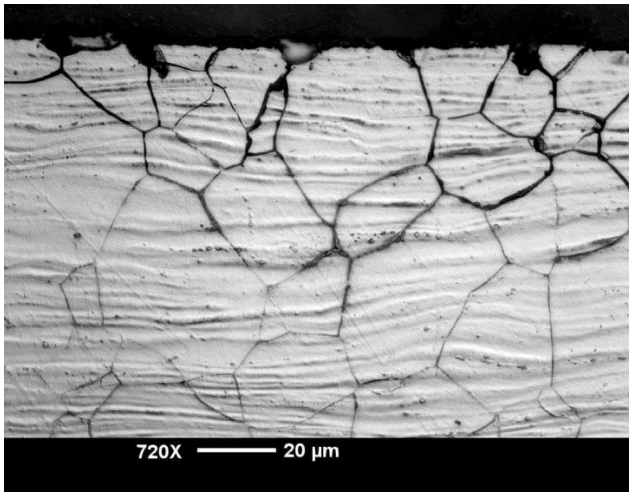
Slika 11. Pojava rupičaste korozije na granicama zrna kod austenitnog nehrđajućeg čelika [15]



Slika 12. Oblici rupica nastalih rupičastom korozijom [14]

3.1.2. Interkristalna korozija nehrđajućih čelika

Interkristalna korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije budući da se stvara i napreduje nevidljivo uzduž granice zrna te na površini samog metala nema nikakvih naznaka korozije (Slika 13.). Naglo smanjuje čvrstoću i žilavost metala pa često vodi da neželjenih posljedica. Najčešće se javlja kod legura koje su podvrgnute postupcima toplinske obrade ili zavarivanja. Jedan od najvećih problema vezanih za eksploataciju austenitnih Cr- Ni nehrđajućih čelika je njihova osjetljivost na interkristalnu koroziju. Ukoliko se austenitni nehrđajući čelici zagrijavaju na temperature od 800 °C do 400 °C te se presporo hlade dolazi do formiranja i nakupljanja kromom obogaćenih karbida na granicama zrna uslijed čega se osiromašuju kromom područja uz granice zrna pa ta područja više ne ispunjavaju potrebne uvjete otpornosti na koroziju (više od 12 % kroma). Ukoliko je takav čelik izložen korozivnoj okolini, može doći do pojave interkristalne korozije na što su osobito osjetljive zavarene konstrukcije pošto se kod zavarivanja unosi velika količina topline te su temperature tokom zavarivanja u ranije navedenom rangu od 400 °C do 800 °C. Otpornost austenitnih nehrđajućih čelika na interkristalnu koroziju može se postići žarenjem na temperaturu oko 1100 °C i gašenjem jer se tada ti kromom obogaćeni karbidi ponovno otapaju u austenitu, snižavanjem udjela ugljika što onemogućuje stvaranje karbida („low carbon“ čelici s manje od 0,03 % ugljika) ili stabilizacijom karbidotvornim metalima kao što su titan ili niobij. [2]



Slika 13. Primjer interkristalne korozije kod austenitnog nehrđajućeg čelika [15]

3.1.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija oblik je korozije koja se javlja zbog istodobnog djelovanja korozivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal. Ovakav oblik korozije jako je teško predvidjeti jer je teško uočljiv, a i gubitak mase je jako mali dok su čvrstoća materijala i njegova duktilna svojstva izrazito smanjeni (Slika 14.). Napetosna korozija javlja se zbog djelovanja vlačnih naprezanja na materijal tokom eksploatacije ili su ta vlačna naprezanja u materijalu prisutna kao zaostala naprezanja nastala prilikom zavarivanja ili hladne plastične deformacije metala što je češća pojava u praksi. U metalu prisutna vlačna naprezanja imaju sposobnost stvaranja lokalnih napuknuća pasivnog sloja te onda ta mjesta, ako su izložena agresivnom mediju, vrlo brzo mogu korodirati. Iako je ovaj oblik korozije izrazito opasan jer dovodi do velikog gubitka mehaničke čvrstoće i na kraju loma, javlja se rijetko jer za njenu pojavu moraju biti ispunjena tri uvjeta. Tri uvjeta su materijal sklon napetosnoj koroziji (nehrđajući čelici, keramike, polimeri itd.), materijal mora biti okružen medijem koji će u kombinaciji s materijalom pogodovati nastanku ovog oblika korozije te vlačna naprezanja koja opterećuju materijal. Temperatura medija, tlak, PH vrijednost, viskoznost i još brojni drugi parametri imaju veliki utjecaj na pojavu i brzinu širenja napetosne korozije. Svaki od tih parametara utječe na pojavu ove vrste korozije, može ju ubrzati, usporiti ili čak i zaustaviti. Napetosna korozija je možda i najčešći tip korozije koji zahvaća austenitne nehrđajuće čelike, osobito one koji se nalaze u medijima visoke pH vrijednosti, no važno je napomenuti da se ovaj oblik korozije neće pojaviti kad je temperatura okoline niža od 55 °C. Feritni nehrđajući čelici su otporni na napetosnu koroziju pa se sklonost austenitnih nehrđajućih čelika na ovu vrstu korozije može smanjiti povećanjem sadržaja ferita u zavaru na oko 50 %, sklonost ovoj vrsti korozije također se može smanjiti toplinskom obradom kojom bi se smanjila ta zaostala vlačna naprezanja ili povećanjem sadržaja nikla u kemijskom sastavu austenitnog nehrđajućeg čelika. [2]



Slika 14. Napetosna korozija [15]

3.1.4. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu je vrsta korozije koja često pogađa nehrđajuće čelike. Javlja se na mjestima gdje je mala udaljenost između površina pa se korozijski medij na tom području duže zadržava, u pukotinama, procjepima itd. (Slika 15.). Mjesta gdje se nakupljaju nečistoće također mogu biti područja sklona nastanku ove vrste korozije. Najčešći uzrok korozije u procjepu su loša konstrukcijska rješenja koja omogućavaju zadržavanje nečistoća i korozijskog medija duže vrijeme u ili na određenom prostoru. Također, karakteristika ove vrste korozije je da se može spriječiti već pri konstruiranju, ukoliko se izbjegavaju procjepi i uski razmaci između površina šanse za pojavu ove vrste korozije značajno se smanjuju. Ukoliko takva konstrukcijska rješenja nije moguće postići, potrebno je utjecati na brzinu medija na tom području te sprečavati nakupine nečistoća. [2]



Slika 15. Primjer korozije u procjepu [16]

4. POSTUPCI OBLIKOVANJA DEFORMIRANJEM

U postupke oblikovanja metala deformiranjem spada široka grupa postupaka od kojih su najpoznatiji i najrašireniji postupci kovanja, valjanja, dubokog vučenja, provlačenja itd. te se svi oni temelje na promjeni oblika predmeta rada bez odvajanja čestica, već promjenama mikrostrukture materijala te gibanjem dislokacija kroz kristalnu strukturu materijala te stvaranjem novih dislokacija u materijalu (Slika 16.). Uvjet promjene oblika obratka je opterećenje iznad granice elastičnosti što znači da materijal dovodimo u zonu plastičnog tečenja nakon kojeg se on ne vraća u početno stanje. Posljedica tako velikog opterećenja, uz promjenu oblika, je i promjena mikrostrukture te fizikalnih i kemijskih svojstava materijala. Postupci oblikovanja metala deformiranjem svojstveni su kod izrade obradaka uskih tolerancija, složenih oblika, širokog raspona masa itd. Primjenjuju se najčešće kod proizvodnje velikih serija što rezultira i niskom cijenom kako proizvodnje tako i tržišne cijene samog proizvoda. Prilikom projektiranja postupka proizvodnje postupcima oblikovanja deformiranjem, posebnu pozornost pridajemo temperaturi oblikovanja, korištenom mazivu, brzini oblikovanja te samom stupnju deformacije. [1]



Slika 16. Postupak kovanja u toplom stanju [17]

4.1. Stupanj deformacije u oblikovanju deformiranjem

Stupanj deformacije u oblikovanju deformiranjem označava promjenu dimenzija predmeta rada uslijed djelovanja vanjske sile. Prilikom deformiranja pravokutne prizme vrijede slijedeći izrazi za izračunavanje stupnja deformacije:

$$\varphi_h = \ln\frac{h_0}{h_1}$$

$$\varphi_a = \ln\frac{a_0}{a_1}$$

$$\varphi_b = \ln\frac{b_0}{b_1}$$

Gdje su:

φ_h - logaritamski stupanj deformacije visine

φ_a - logaritamski stupanj deformacije duljine

φ_b - logaritamski stupanj deformacije širine

h_0, a_0, b_0 – početna visina, duljina i širina pravokutne prizme [mm]

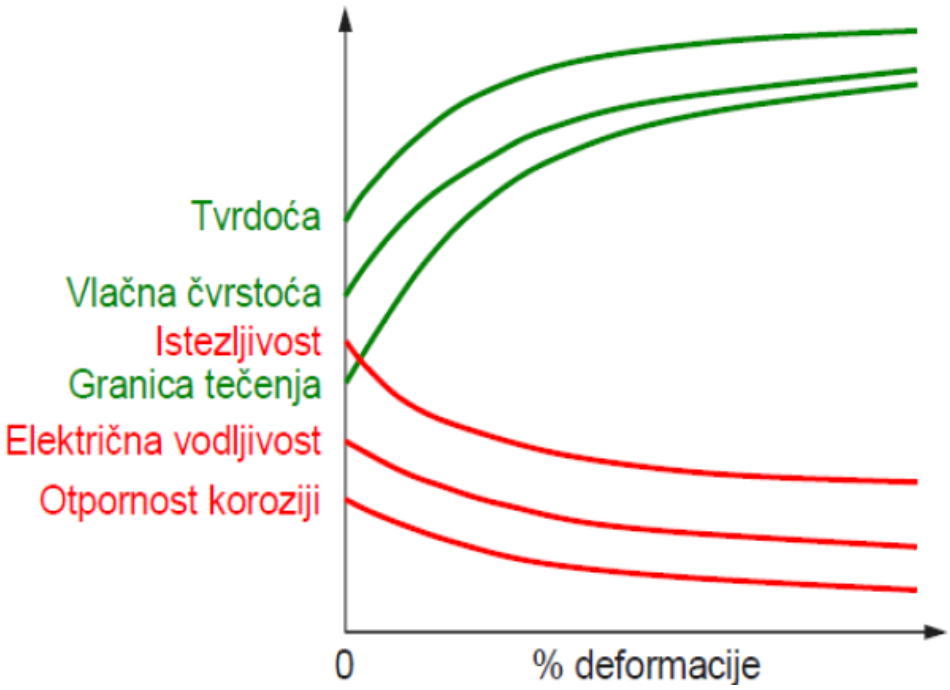
h_1, a_1, b_1 – završna visina, duljina i širina pravokutne prizme [mm]

Zbroj sva tri logaritamska stupnja deformacije rezultira nulom što znači da je volumen predmeta rada i prije i nakon deformiranja jednak. [1]

4.1.1. Utjecaj stupnja deformacije na svojstva materijala

Plastičnu deformaciju definiramo kao kretanje dislokacija kroz kristalnu rešetku materijala uzrokovano smičnim naprezanjima. Dislokacije su nesavršenosti kristalne rešetke oko kojih su nešto niža mehanička svojstva materijala pa ih nazivamo „slabim“ točkama materijala. Što je deformacija ili stupanj deformacije veći, to se stvara sve više i više dislokacija koje se gomilaju i napreduju niz granice zrna te dolaze u kontakt s ostalim, ranije nastalim dislokacijama. Ukoliko nam je stupanj deformacije izrazito velik, to će dovesti do pojave velikog broja nagomilanih dislokacija koje će onemogućiti daljnju deformaciju materijala. Shodno tome, znači da što je deformacija materijala veća, to je manja njegova deformabilnost i žilavost, a veća je vlačna čvrstoća i granica tečenja tj. za daljnju deformaciju potrebno je puno veće vanjsko opterećenje. Također, što je plastična deformacija veća, to će biti veća i tvrdoća uzorka, no otpornost čelika na koroziju, baš kao i električna vodljivost biti će manji. Ukoliko će proizvod biti u agresivnom okruženju gdje bi potencijalno mogao korodirati vrlo je važno poznavati kakve će posljedice ostaviti plastična deformacija na njegovu otpornost na koroziju.

Nehrđajući čelici često se koristi kao dijelovi turbina, u zrakoplovnoj industriji itd. upravo zbog njihove dobre otpornosti na koroziju pa ukoliko bi plastičnom deformacijom narušili to njihovo svojstvo, eventualne posljedice bile bi velike. Kod austenitnih nehrđajućuh čelika neželjena posljedica plastične deformacije može se pojaviti u obliku stvaranja martenzitne faze u mikrostrukturi materijala što rezultira promjenom elektromagnetskog potencijala metala što neposredno utječe na stabilnost pasivnog sloja čelika. U literaturi je opisano da se povećanjem stupnja plastične deformacije značajno smanjuje otpornost austenitnih nehrđajućih čelika u sumpornoj kiselini, također se i opasnost od rupičaste korozije povećava s povećanjem stupnja deformacije jer plastična deformacija može izazvati pojavljivanje dislokacija i malih oštećenja na površini te su ta mjesta sklona pojavi rupičaste korozije (Slika 17.). Povećanjem stupnja deformacije u hladnom stanju rastu i unutarnja naprezanja u materijalu (izazvana elastičnom deformacijom pojedinih zrna). Zbog toga raste i opasnost od pojave napetosne korozije. Intekristalna korozija jedan je od najčešćih oblika korozije koji se može javiti kod austenitnih nehrđajućih čelika. Činjenica je da se prilikom plastične deformacije veličina zrna smanjuje, tj. granice između zrna su sve duže i gušće baš kao i dislokacije. Uslijed te pojave, opasnost od interkristalne korozije je veća upravo zbog tih gušćih i dužih granica zrna gdje se takva vrsta korozije i javlja. Provedena su brojna istraživanja koja potvrđuju da se otpornost austenitnih nehrđajućih čelika na koroziju smanjuje s povećanjem stupnja plastične deformacije, no ta pojava značajno ovisi i o sredstvu u kojem se materijal koristi te o samom kemijskom sastavu materijala. [1]



Slika 17. Promjene mehaničkih karakteristika materijala uslijed plastične deformacije [1]

5. POSTUPCI ISPITIVANJA NA KOROZIJU

Postoji veliki broj različitih ispitivanja razvijenih za određivanje postojanosti određenih materijala na koroziju. Pri odabiru načina ispitivanja treba biti izrazito pažljiv jer nije svaki način pogodan za svaki materijal, pa je zato potrebno pažljivo odabrati način ispitivanja kako bi se dobili relevantni podaci u relativno kratkom vremenu.

5.1. Ispitivanje u slanoj komori

Slana komora je uređaj čija je zadaća simuliranje morske atmosfere kojoj je izložen određeni proizvod (Slika 18.). U slanoj komori moguće je provoditi različita ispitivanja na koroziju koja se razlikuju po mediju, temperaturi itd. Ispitivanje u slanoj komori omogućuje nam ispitivanje materijala (većinom metala) i prevlaka na otpornost prema koroziji te na taj način saznajemo vijek trajanja i kvalitetu prevlake ili čistog metala izloženog određenom mediju ili atmosferi. Ispitivanje u slanoj komori je relativno jeftina, brza, standardizirana i ponovljiva metoda zbog čega je i jedna od najpopularnijih i najraširenijih metoda ispitivanja na koroziju diljem svijeta. Ispitivanja na koroziju u slanoj komori standardizirana su normom HRN EN ISO 9227. Postoje tri vrste ispitivanja na koroziju koja su propisana normom i mogu se izvesti u slanoj komori. Prva je NSS (engl. neutral salt spray) gdje se 5 %-tna otopina natrijevog klorida PH vrijednosti između 6,5 i 7,2 temperature oko 35 °C raspršuje pod kontroliranim uvjetima. Ta metoda koristi se za ispitivanje različitih vrsta metala i njihovih legura te širokog spektra prevlaka. Druga metoda je AASS (engl. acetic acid salt spray) gdje se 5 %-tna otopina natrijevog klorida uz dodavanje glacijalne octene kiseline[2] PH vrijednosti u rasponu od 3,1 i 3,3 pri temperaturi koja također iznosi oko 35 °C. Ova metoda koristi se za ispitivanje korozijske otpornosti prevlaka od bakra, nikla i kroma te anodnih i organskih prevlaka aluminija. Treća metoda je CASS (engl. copper-accelerated acetic acid salt spray) gdje se ispitivani materijal izlaže 5 %-tnoj otopini natrijevog klorida kojoj su dodani bakrov klorid i glacijalna octena kiselina. PH vrijednost medija kreće između 3,1 i 3,3, a temperatura medija je oko 50 °C. Ova metoda se kao i metoda AASS koristi za ispitivanje korozijske otpornosti prevlaka od bakra, nikla i kroma te anodnih i organskih prevlaka aluminija. [18]



Slika 18. Slana komora [19]

[2] Glacijalna octena kiselina- bezvodna octena kiselina koja na 16,6 °C očvrsne u kristalnu masu sličnu ledu

5.2. Test visoke vlažnosti

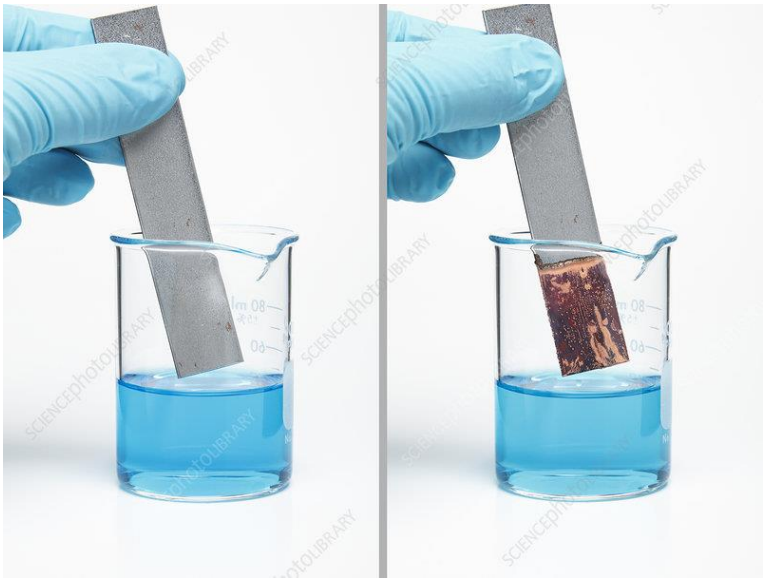
Test visoke vlažnosti široko je primjenjivo ispitivanje otpornosti na koroziju širokog spektra nehrđajućih čelika. Ispitivanje se vrši na način da se ispitivani komad zatvori u komoru u kojoj prevladava temperatura od 38 ± 3 °C i vlažnost zraka od 97 ± 3 % (Slika 19.). Uzorci se u komori drže zatvorenima najmanje 24 sata. Nakon 24 sata detaljno se proučava površina uzoraka i ukoliko na površini nema vidljivih nikakvih znakova korozije onda to znači da je otpornost na koroziju tog metala zadovoljavajuća. Ovaj način ispitivanja univerzalan je za sve čelike, no problem je što je održavanje opreme izrazito kompliciranо i skupo budući da je održavanje potrebnih uvjeta ispitivanja izrazito složeno u tako dugom vremenskom razdoblju. [20]



Slika 19. Uređaj za provođenje testa visoke vlažnosti [21]

5.3. Ispitivanje bakrenim sulfatom

Ispitivanje bakrenim sulfatom najjednostavniji i najekonomičniji je postupak ispitivanja uzoraka na koroziju u odnosu na oba ranije objašnjena ispitivanja. Za ovu vrstu ispitivanja potrebno je nekoliko grama bakrenog sulfata otopiti u destiliranoj vodi koja će također sadržati malu količinu sumporne kiseline. Nakon miješanja dobiveno sredstvo se nanosi na dobro pripremljenu i očišćenu površinu metala te se na njoj drži barem 6 minuta. Ispitivanje se temelji na činjenici da će se pomoću oksidacijsko redukcijske reakcije otopljeni bakreni ioni nataložiti na mjestima na metalu gdje se nalaze slobodne čestice željeza (Slika 20.). Ukoliko se to dogodi, to znači da će u realnim uvjetima doći do korozije tih slobodnih čestica željeza te da pasivni sloj nije postojan po cijeloj površini i da je potrebno provesti određenu zaštitu materijala od korozije. Ova vrsta ispitivanja korozijske postojanosti je primjenjiva kod gotovo svih vrsta austenitnih nehrđajućih čelika, percipitacijski očvrsnutih čelika te feritnih nehrđajućih čelika sa najmanje 14 % sadržaja kroma. Ispitivanje bakrenim sulfatom nije primjenjivo kod martenzitnih nehrđajućih čelika te ferintih nehrđajućih čelika s sadržajem kroma manjim od 14 % jer će se kod njih u pravilu ioni bakra nataložiti na površini metala, no to ustvari ne bi značilo da pasivni sloj tih nehrđajućih čelika nije postojan, tj. postoji velika vjerojatnost lažno pozitivnih rezultata ispitivanja. [22]

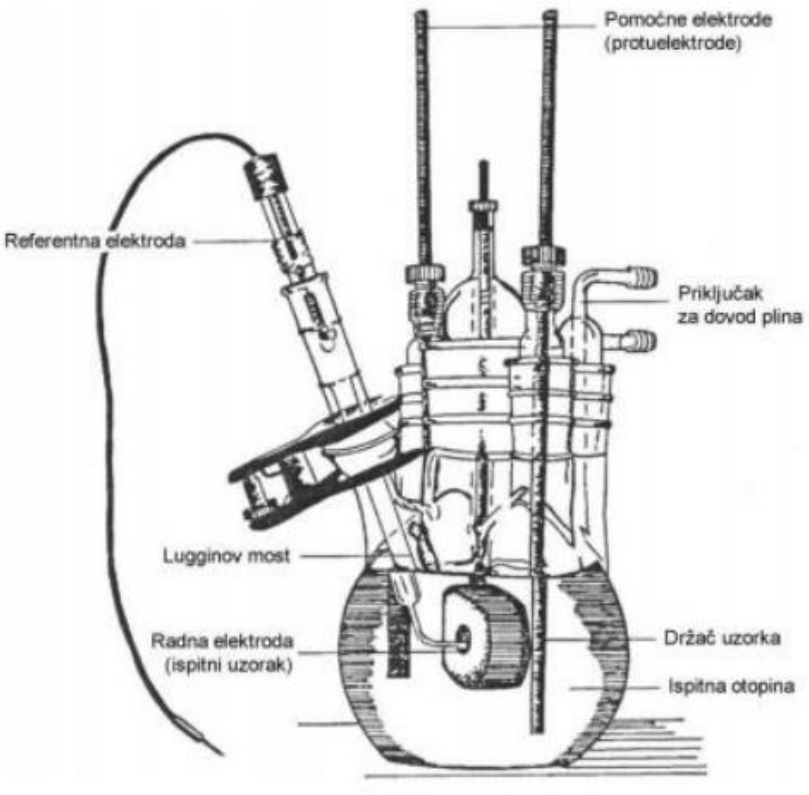


Slika 20. Ispitivanje bakrenim sulfatom [23]

5.4. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje nam da pomoću elektrokemijskih postupaka određujemo intenzitet korozije, otpornost određenog materijala na koroziju itd. Kod elektrokemijskih ispitivanja korozijske postojanosti istosmjernom strujom, koriste se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). [24]

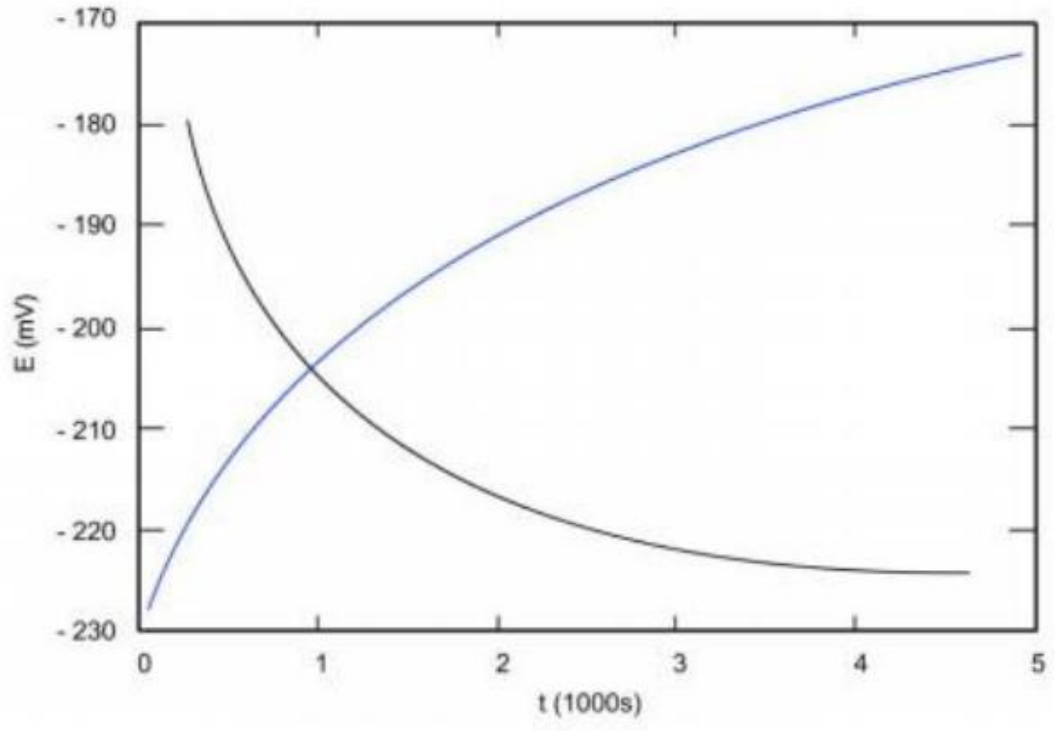
Uređaj kojim se provodi potenciostatska polarizacija zove se potenciostat koji na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal te se onda mjeri struja odziva sustava. Galvanostatska polarizacija provodi se pomoću uređaja galvanostat koji za razliku od potenciostata, na mjernoj elektrodi postavlja određenu struju te mjeri napon odziva sustava. Mjerenjem se snimaju krivulje polarizacije struja – napon te se na temelju katodnih i anodnih krivulja dobivaju podaci o ponašanju ispitivanog materijala u mediju koji ga okružuje. Sam ispitivani sustav, koji je spojen na potenciostat ili galvanostat sastoji se od 3 elektrode (Slika 21.). Prva elektroda je radna elektroda i na nju je spojen naš ispitivani uzorak čija površina mora biti definirana. Druga elektroda je referentna elektroda te je ona poznatog potencijala i ne sudjeluje u samom strujnom krugu već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode te se kao referentrna elektroda najčešće koristi KCl elektroda – kalomel, no mogu se koristiti i elektrode kao što su Ag/AgCl elektroda, $Cu/CuSO_4$ elektroda itd. Treća elektroda je protuelektroda i ona sudjeluje u strujnom krugu tako što zatvara taj strujni krug. Najčešće je izrađena od materijala kao što su grafit ili platina jer mora biti dobar vodič. [24]



Slika 21. Ćelija za elektrokemijsko ispitivanje [24]

5.4.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OK}

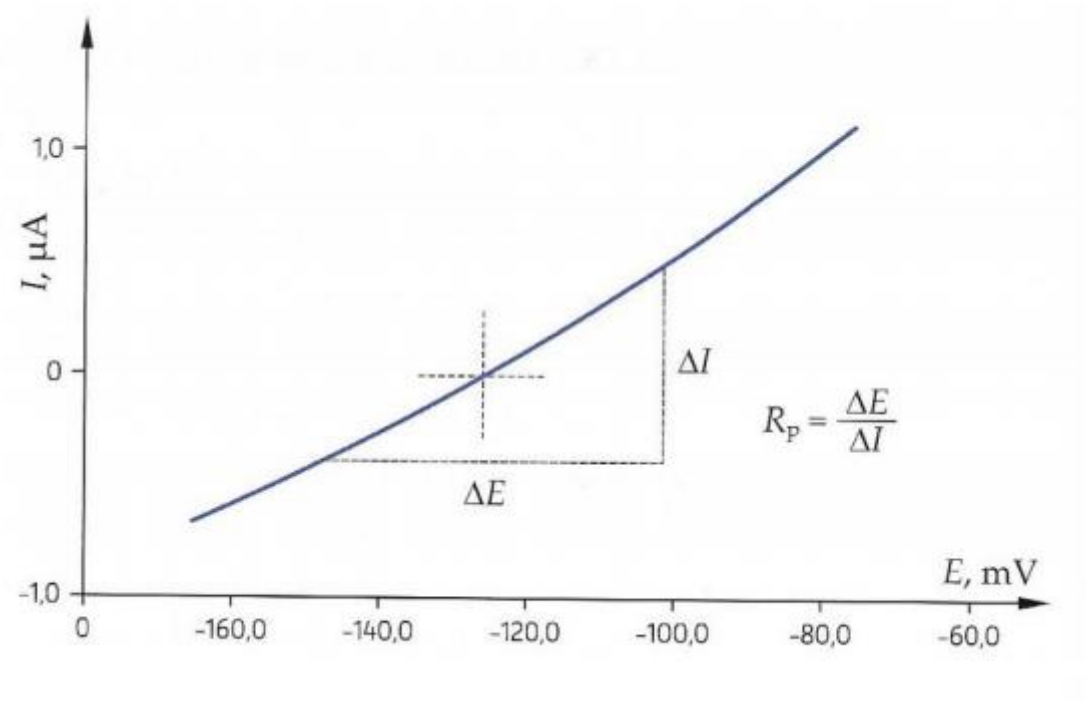
Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga je postupak kojim dobivamo razliku potencijala između radne elektrode (naš ispitivani uzorak) i protuelektrode (elektroda izrađena od grafita ili platine). Ukoliko je Vrijednost E_{OK} pozitivna, to znači da je elektroda stabilna i da je ispitivani uzorak u potpunosti otporan na koroziju u mediju u kojem se ispitivanje provodi. Ako je vrijednost E_{OK} negativna, to znači da elektroda nije stabilna i da dolazi do korozije ispitivanog materijala, primjer je crna krivulja na grafu na slici 22. kod koje je vrijednost E_{OK} sve manje što znači da je razlika potencijala sve veća, a korozija sve intenzivnija. No, ukoliko se vrijednost E_{OK} mijenja od negativne prema pozitivnoj, to znači da dolazi do spontane pasivacije na ispitivanom uzorku (plava krivulja na grafu na slici 22.). Samo ispitivanje traje 1000 sekundi jer je pretpostavka da je to vrijeme dovoljno da se postigne stacionarno stanje. Uz dobivanje krivulje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OK}, provođenjem ovog postupka ispitivanja dobiva se i stabilnost samog ispitivanog sustava za daljnja ispitivanja. [24]



Slika 22. Primjer krivulja dobivenih određivanjem potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OK} [24]

5.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_P

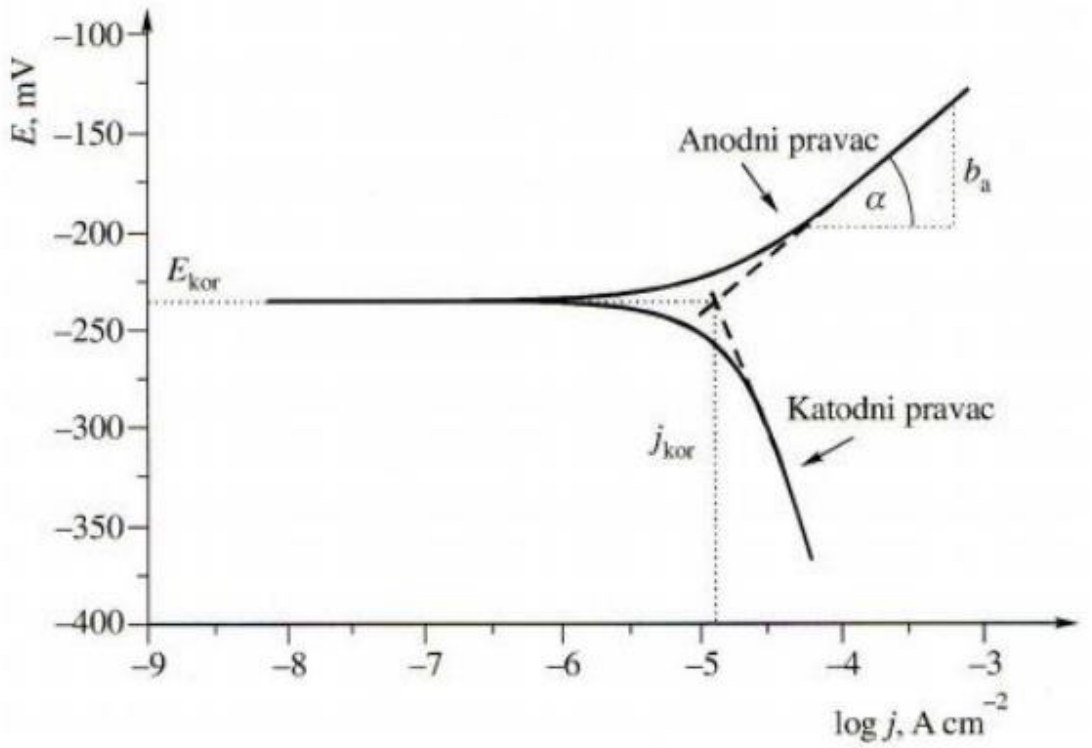
Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji R_P može se definirati kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obratno. Određuje se u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV (Slika 23.). Što je iznos polarizacijskog otpora R_P veći to znači da je ispitivani materijal otporniji na koroziju u mediju koji ga tokom ispitivanja okružuje. [24]



Slika 23. Određivanje polarizacijskog otpora [24]

5.4.3. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija treći je i posljednji postupak elektrokemijskog ispitivanja istosmjernom strujom. Ovim postupkom dobivamo rezultate anodne i katodne polarizacije u širokom području potencijala (E = ± 250 mV) te su oni prikazani grafički u polulogaritamskom obliku (Slika 24.). Ekstrapolacijom ta dva pravca dobivamo točku u njihovom sjecištu koja određuje vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{KOR} te tako i dobivamo podatke o brzini korozije ispitivanog uzorka u mediju koji ga tokom ispitivanja okružuje. Veća vrijednost gustoće korozijske struje j_{kor} i manja vrijednost korozijskog potencijala E_{KOR} značiti će veću brzinu korozije i obratno. [24]



Slika 24. Metoda Tafelove ekstrapolacije [25]

6. EKSPERIMENTALNI RAD

U sklopu eksperimentalnog dijela rada u Laboratoriju za oblikovanje deformiranjem pripremljeni su uzorci različitih stupnjeva deformacije i različitih kvaliteta obrađene površine koji su se zatim u Laboratoriju za zaštitu materijala ispitivali na koroziju.

6.1. Priprema uzoraka

U Laboratoriju za oblikovanje deformiranjem uzorci od austenitnog nehrđajućeg čelika sabijani su na hidrauličnoj preši talijanskog proizvođača SICMI. Cilindrični uzorci početne duljine 40 mm i promjera 7 mm sabijani su u 3 stupnja deformacije. Visina uzorka nakon prvog stupnja deformacije iznosila je 35 mm, nakon drugog stupnja 30 mm te nakon trećeg stupnja deformacije 25 mm. Time su postignuta tri logaritamska stupnja deformacije: φ_1=0,13, φ_2=0,29 i φ_3=0,47. Sveukupno je izrađeno 12 uzoraka, 3 uzorka koji nisu bili deformirani, 3 uzorka deformirana samo prvim stupnjem deformacije, 3 uzorka deformirana i drugim stupnjem deformacije te 3 uzorka deformirana i trećim stupnjem deformacije. Površina jednog uzorka iz svake skupine bila je polirana, površina drugog uzorka bila je brušena, dok površina trećeg uzorka iz skupine nije bila obrađivana, već kao i površine svih ostalih uzoraka samo očišćena i odmašćena.

6.1.1. Materijal uzoraka

Uzorci su izrađeni od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10. Nehrđajući čelik X5 CrNi 18-10 spada u grupu austenitnih CrNi nehrđajućih čelika. Najznačajnije karakteristike ovog čelika su vrlo dobra otpornost na koroziju i to osobito u kiselinama, dobra oblikovljivost i zavarljivost svim postupcima osim plinskog zavarivanja, visoka čvrstoća, podobnost za oblikovanje dubokim vučenjem i valjanjem te zadržavanje dobrih svojstava i kod niskih temperatura. Zbog visokog sadržaja kroma i niskog udjela ugljika, minimalizirana je vjerojatnost stvaranja kromovih karbida koji bi narušili korozijsku otpornost čelika. Također, ovaj čelik karakterizira mogućnost dobrog poliranja što mu daje visoki sjaj što ga čini izrazito atraktivnim u primjeni (Slika 25.). Najčešće primjene ovog čelika su u prehrambenoj industriji, farmaceutskoj i kemijskoj industriji, autoindustriji, proizvodnji kućanskih predmeta i alata, u medicini, arhitekturi itd. Najveća preporučena temperatura primjene za toplo valjanje limove je 350 °C, a za hladno valjane limove 300 °C. U tablicama ispod prikazani su kemijski sastav i mehaničke karakteristike čelika. [26]

Tablica 1. Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 [26]

Kemijski element	% C	% Mn	% P	% S	% Si	% Cr	% Ni	% Mo
	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	18,06	8,05	0,29

Tablica 2. Mehaničke karakteristike austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 [26]

Mehaničke karakteristike	
Specifična masa *s*, g/cm^3	7,87
HB, Tvrdoća po Brinellu	123
HRC, Tvrdoća po Rockwellu	70
HV, Tvrdoća po Vickersu	129
Vlačna čvrstoća R_m, MPa	505
Modul elastičnosti *E*, GPa	193 - 200
Temperatura taljenja T_t, °C	1400 - 1455



Slika 25. Cijevi, limovi i profili izrađeni od austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 [27]

6.1.2. Hidraulična preša

Postupak sabijanja uzoraka izvršen je na hidrauličnoj preši modela PMM 150 MC talijanskog proizvođača SICMI (Slika 26.). Najveća moguća sila postignuta prešom iznosi 1 500 kN. Najveća moguća brzina bata tokom prilaska obratku iznosi 22 mm/s, dok najveća brzina u zahvatu s obratkom, tj. najveća moguća brzina deformacije iznosi 3 mm/s. [28]



Slika 26. Hidraulična preša SICMI PMM 150 MC, Laboratorij za oblikovanje deformairanjem

6.1.3. Postupak sabijanja i naknadna obrada uzoraka

Uzorci, šuplji cilindri početne duljine 40 mm, početnog vanjskog promjera 20 mm i početnog unutarnjeg promjera od 7 mm deformirani su u tri stupnja. U tablici ispod prikazani je postupak deformacije u vidu redukcije visine i povećanja unutarnjeg i vanjskog promjera, te iznosa sile potrebnih za postizanje takve deformacije (Slika 27.).

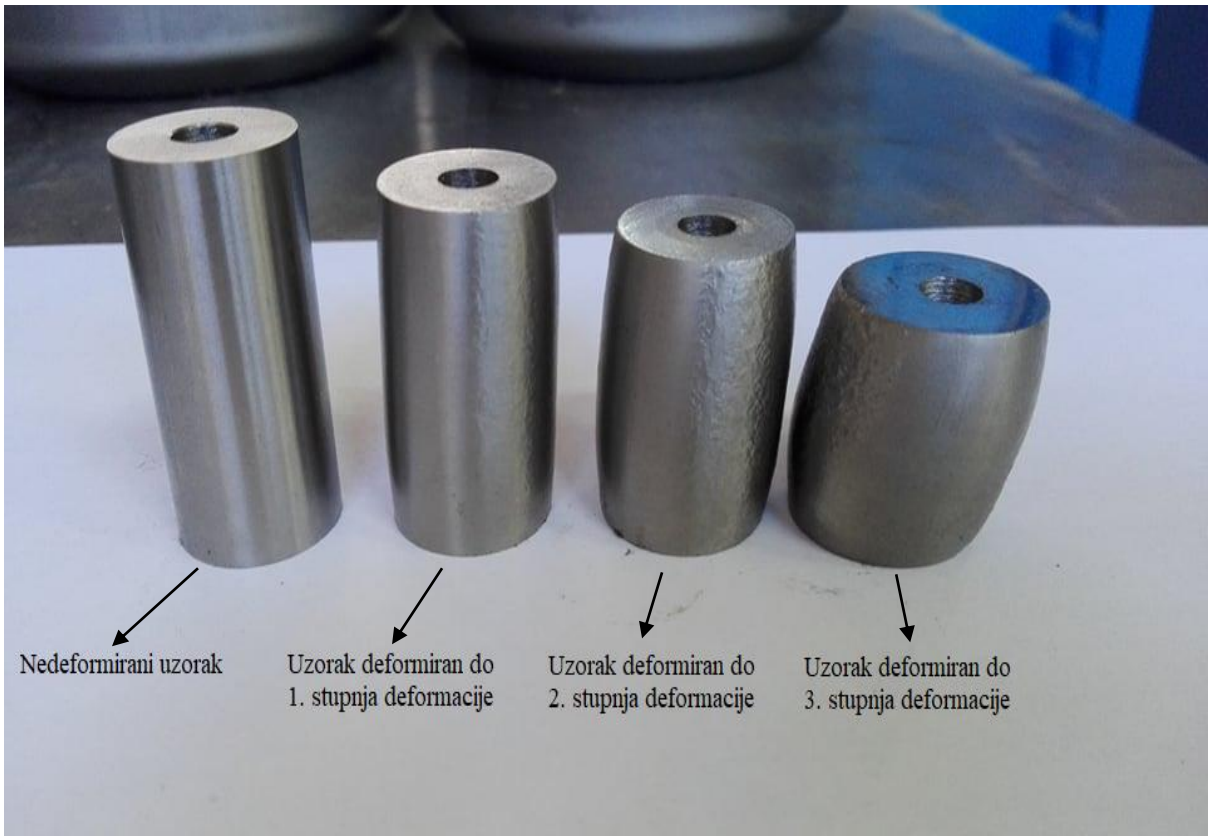
Tablica 3. Dimenzije uzoraka nakon deformacija te potrebne sile deformiranja

Stupanj deformacije	Visina uzorka h, mm	Logaritamski stupanj deformacije, φ	Vanjski promjer uzorka d_0, mm	Unutarnji promjer uzorka, d_1, mm	Sila deformacije, F, kN
Bez deformacije	~ 40	-	20	7	-
1. stupanj	~ 35	13	21	7	400
2. stupanj	~ 30	29	23	8	500
3. stupanj	~ 25	47	26	9	550



Slika 27. Postav uzorka prije početka deformiranja

Nakon provedenih deformacija dobivena su 3 uzorka deformirana do 3. stupnja deformacije, 3 uzorka deformirana do 2. stupnja deformacije, 3 uzorka deformiranja do samo prvog stupnja deformacije te tri uzorka uopće nisu bila deformirana (Slika 28.). Nakon provedenih deformacija jedan uzorak iz svake skupine bilo je poliran, jedan uzorak iz svake skupine brušen, dok jedan uzorak nije bio podvrgnut nikakvoj obradi površine. Nakon deformiranja i obrada površina, sve površine svih uzoraka bile su očišćene i odmašćene kako bi se kasnije mogle ispitivati na koroziju.



Slika 28. Pojedini uzorci nakon provedenih deformacija

Zbog kasnijeg lakšeg snalaženja u uzorcima vrijedi (Slika 29.):

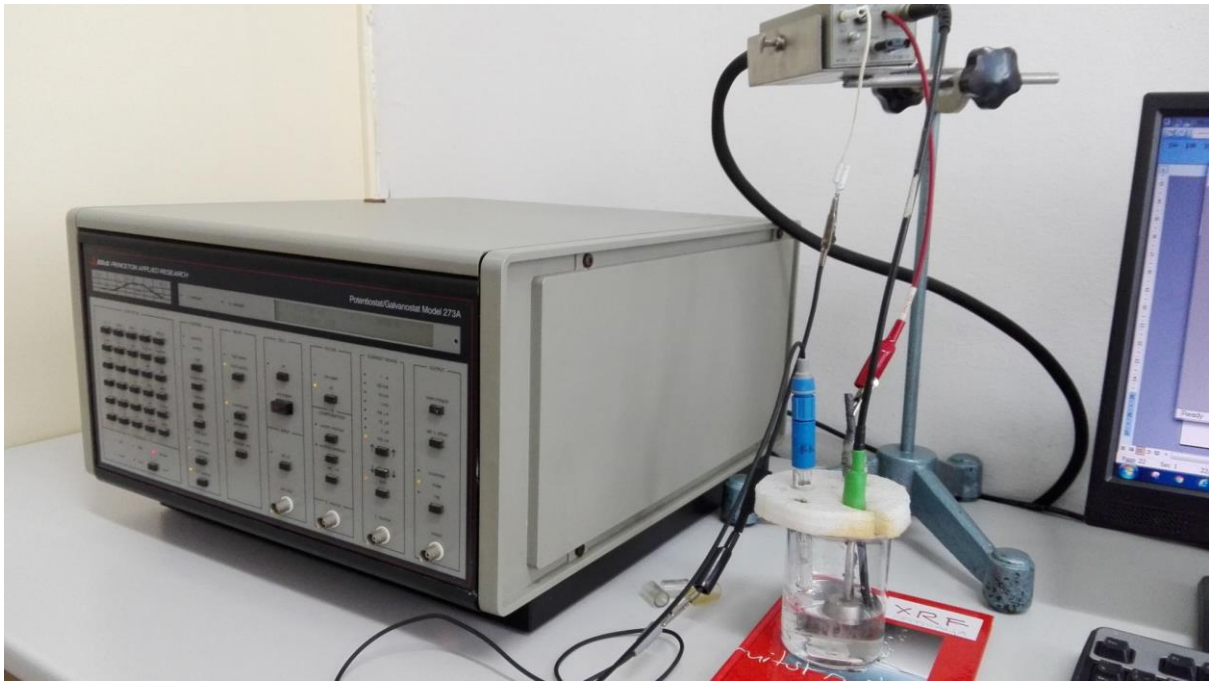
1. uzorak - nedeformirani uzorak čija površina nije obrađivana
2. uzorak - nedeformirani uzorak čija površina je brušena
3. uzorak - nedeformirani uzorak čija površina je polirana
4. uzorak - uzorak deformiran do prvog stupnja deformacije čija površina nije obrađivana
5. uzorak - uzorak deformiran do prvog stupnja deformacije čija površina je brušena
6. uzorak - uzorak deformiran do prvog stupnja deformacije čija površina je polirana
7. uzorak - uzorak deformiran do drugog stupnja deformacije čija površina nije obrađivana
8. uzorak - uzorak deformiran do drugog stupnja deformacije čija površina je brušena
9. uzorak - uzorak deformiran do drugog stupnja deformacije čija površina je polirana
10. uzorak - uzorak deformiran do trećeg stupnja deformacije čija površina nije obrađivana
11. uzorak - uzorak deformiran do trećeg stupnja deformacije čija površina je brušena
12. uzorak - uzorak deformiran do trećeg stupnja deformacije čija površina je polirana



Slika 29. Prikaz svih uzoraka

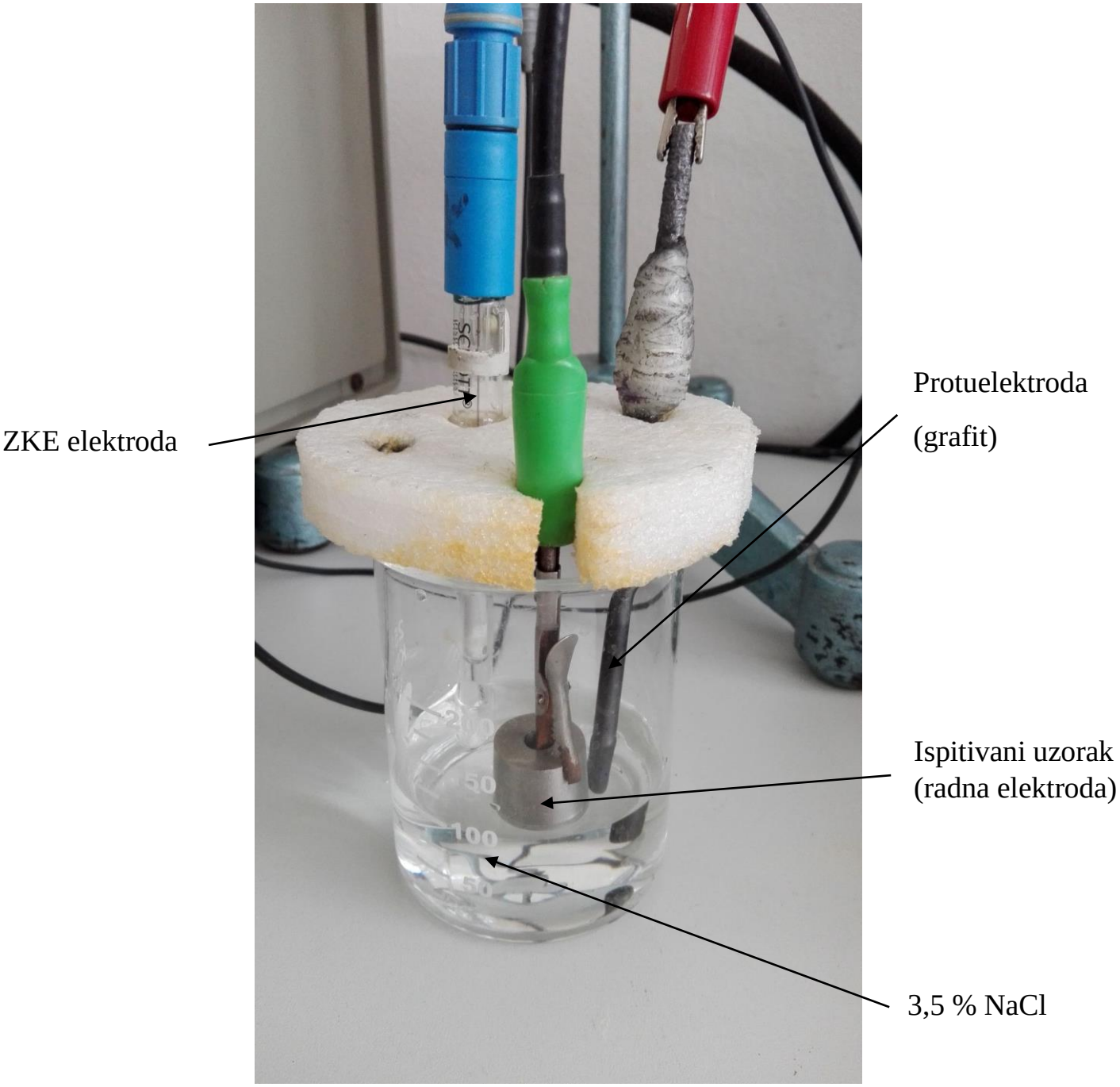
6.2. Ispitivanje otpornosti uzoraka na koroziju

Uzorci su na koroziju ispitani u Laboratoriju za zaštitu materijala. Za ispitivanje uzoraka na koroziju koristila su se elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom i to potenciostatskom metodom mjerenja. Ispitivanje se provodilo pomoću uređaja Potenciostat EG&G Princeton Applied Research Model 273A i pomoću računalnog programa SoftCorr III (Slika 30.). Potenciostat radi na principu uspostavljanja određenog potencijala na mjernoj elektrodi i mjerenja struje odziva sustava.



Slika 30. Potenciostat EG&G Princeton Applied Research Model 273A, Laboratorij za zaštitu materijala

Sustav čine 3 elektrode uronjene u elektrolit. Jedna elektroda je radna elektroda te je na nju povezani ispitivani uzorak prije pripremljen u Laboratoriju za oblikovanje deformiranjem koji je bio uronjen u vodu samo s onom površinom koja je bila obrađena, ta elektroda predstavlja anodu u strujnom krugu te je povezana na minus. Druga elektroda je protuelektroda i ona je vodič koji zatvara strujni krug te predstavlja katodu i povezana je na plus. Izrađena je od grafita, metala čije su glavne karakteristike dobra korozijska postojanost i odlična električna vodljivost. Treća elektroda je referentna zasićena KCl (kalomel) elektroda (ZKE). Ona ne sudjeluje u strujnom krugu i poznatog je električnog potencijala pa je njena zadaća da se u odnosu na njen električni potencijal koji iznosi +0,242 V mjeri električni potencijal radne elektrode. Kao elektrolit korištena je 3,5 % -tna otopina NaCl. Na slici 31 prikazani je sustav tri elektroda uronjenih u 3,5 %-tnu otopinu NaCl.

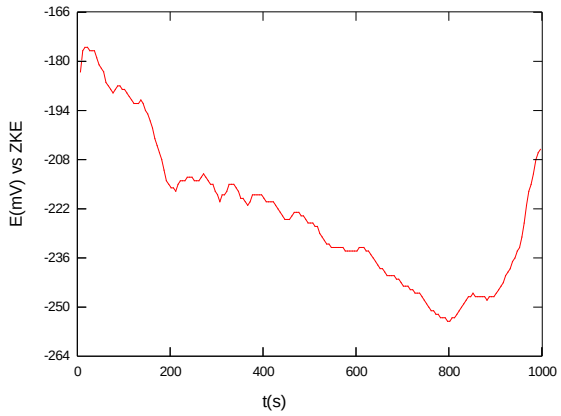


Slika 31. Tro-elektrodni ispitni sustav

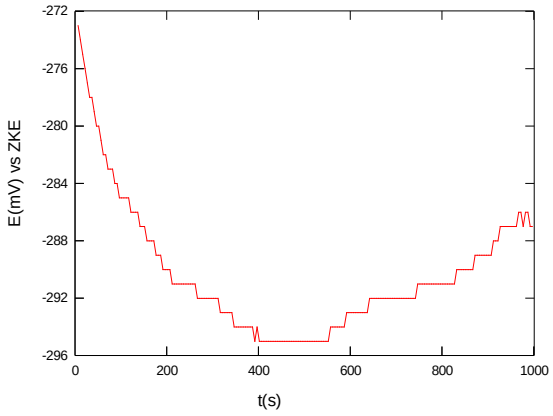
U sklopu elektrokemijskih ispitivanja istosmjernom strujom provedena su tri ispitivanja. Ispitivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OK}), linearna polarizacija (vrijednost polarizacijskog otpora R_p) te Tafelova ekstrapolacija (brzina korozije). Sve ukupno provedeno je 36 ispitivanja, tj. svaki od 12 uzoraka bio je ispitivan svakim ranije navedenim postupkom.

6.2.1. Ispitivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

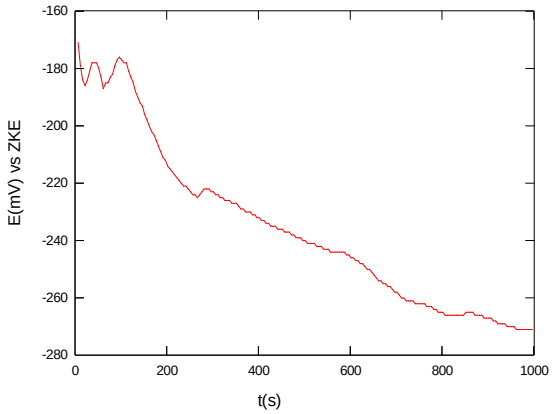
Ispitivanje potencijala otvorenog strujnog kruga prvo je od tri elektrokemijskih ispitivanja su bili podvrgnuti uzorci. Ovim ispitivanjem mjeri se razlika potencijala između radne elektrode (ispitivani uzorak) i referentne elektrode (ZKE). Pomoću ovog postupka za svaki uzorak dobiveni je graf koji prikazuje kretanje potencijala u vremenu od 1000 sekundi. Za konačni rezultat uzeta je krajnja vrijednost, tj. vrijednost izmjerena na samom kraju ispitivanja budući da se pretpostavlja da je do onda postignuta stabilnost sustava. Što je vrijednost razlike potencijala viša, to znači da je ispitivani uzorak otporniji na koroziju u ispitnom mediju, no ukoliko je vrijednost razlike potencijala veća od nule, tek onda zaključujemo da je naš uzorak otporan na koroziju u određenom mediju. Tablicom 4 i slikama (od 32 do 43) prikazani su rezultati ispitivanja za svaki pojedini uzorak.



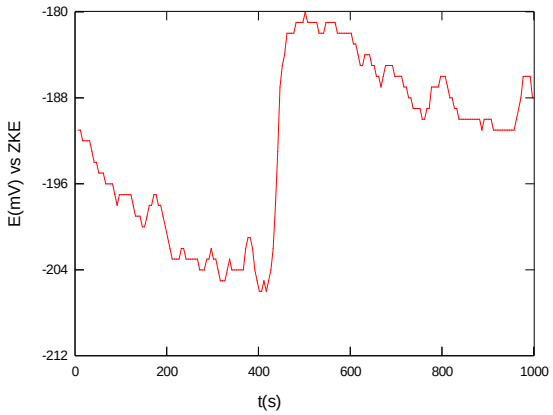
Slika 32. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 1. uzorak



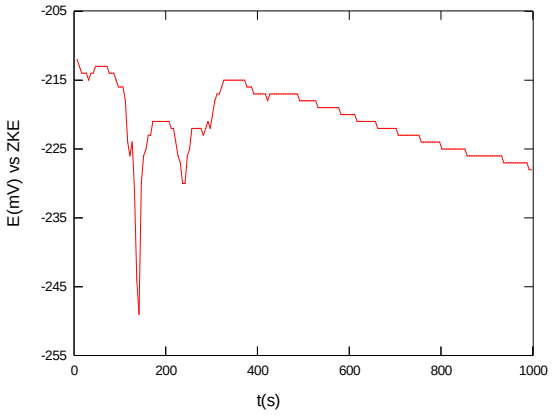
Slika 33. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 2. uzorak



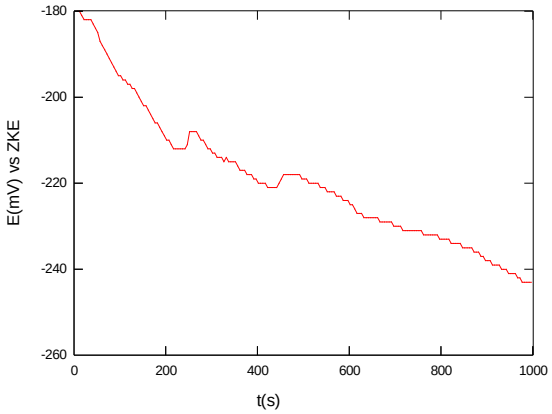
Slika 34. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 3. uzorak



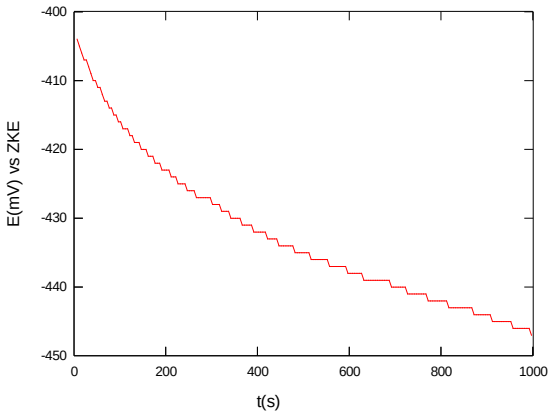
Slika 35. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 4. uzorak



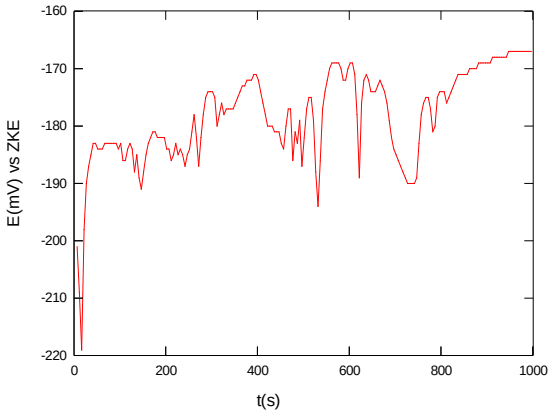
Slika 36. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 5. uzorak



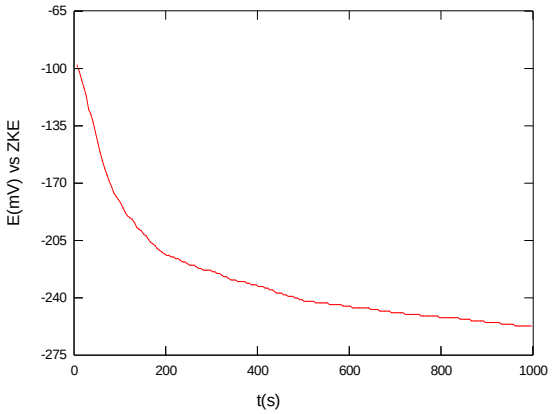
Slika 37. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 6. uzorak



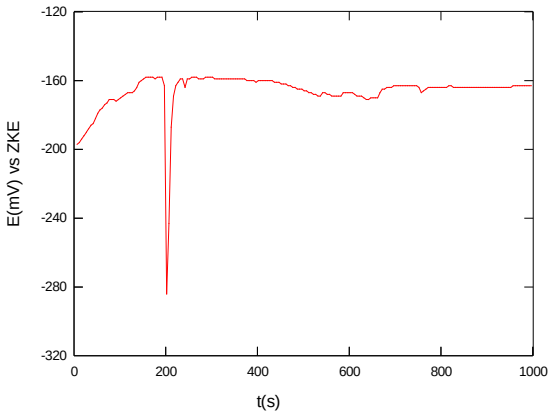
Slika 38. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 7. uzorak



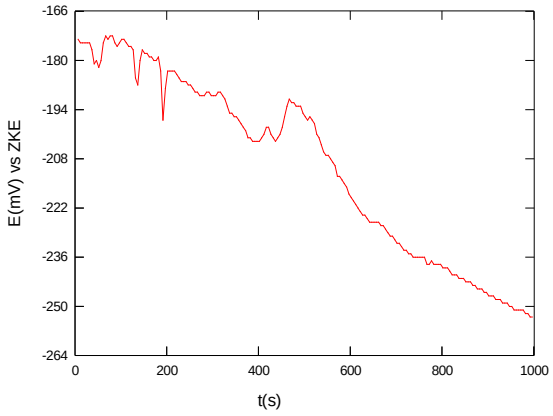
Slika 39. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 8. uzorak



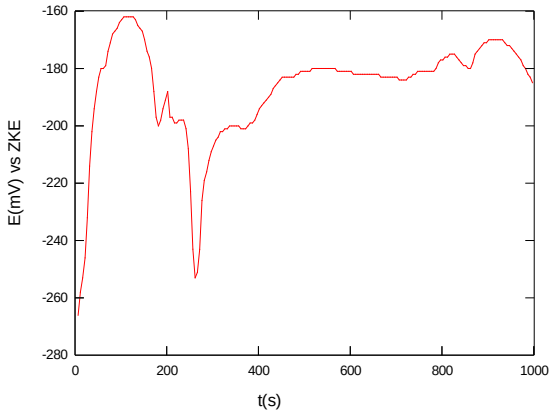
Slika 40. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 9. uzorak



Slika 41. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 10. uzorak



Slika 42. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 11. uzorak



Slika 43. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga za 12. uzorak

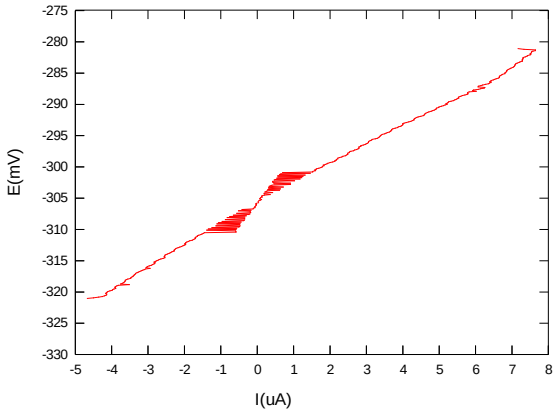
Tablica 4. Izmjerene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} za sve uzorke

Uzorak	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok}, mV	-205	-287	-271	-188	-228	-243	-447	-167	-257
Uzorak	10.	11.	12.						
Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok}, mV	-163	-253	-185						

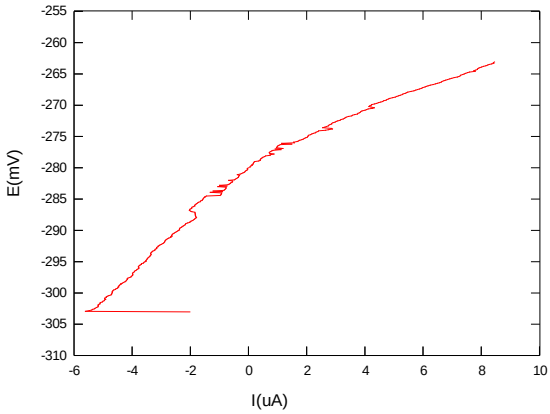
Iz dobivenih rezultata zaključujemo da niti jedan uzorak nije otporan na koroziju te da će kod svih uzoraka nastupiti određeno otapanje u 3,5%-tnoj otopini NaCl, budući da su za sve uzorke vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga manje od nule. Također na temelju dobivenih rezultata ne dobivamo nikakvu povezanost između stupnja deformacije uzoraka te razlika u obradi njihovih površina s izmjerenim potencijalom E_{ok}, tj. na temelju ovih ispitivanja i ovih podataka ne možemo zaključiti da stupanj deformacije i kvaliteta obrade uzoraka ima veze s njihovom otpornosti na koroziju. Jedini rezultat koji značajnije odskače od ostalih je onaj za 7. uzorak, uzorak koji je deformiran do 2. stupnja deformacije i čija površina nije obrađivana, no to je rezultat same korozije koja je nastupila na određenom dijelu površine uzorka uronjene u medij te će to biti prikazano na slikama kasnije.

6.2.2. Linearna polarizacija

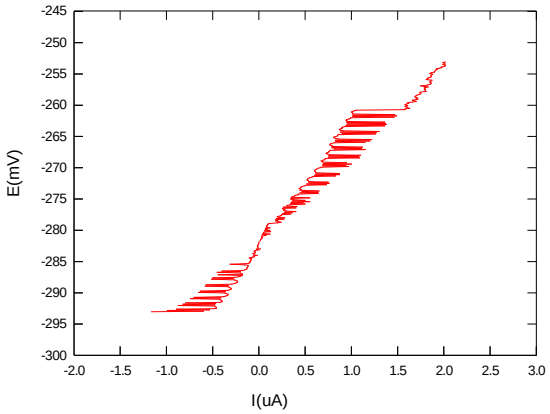
Linearna polarizacija je metoda kojom se određuje polarizaciji otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p). Taj faktor može se definirati kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obratno te što je njegova vrijednost veća, to je otpornost ispitivanog materijala na koroziju u mediju koji ga tokom ispitivanja okružuje veća. Tablicom 5 i slikama (od 44 do 55) prikazani su rezultati ispitivanja za svaki pojedini uzorak.



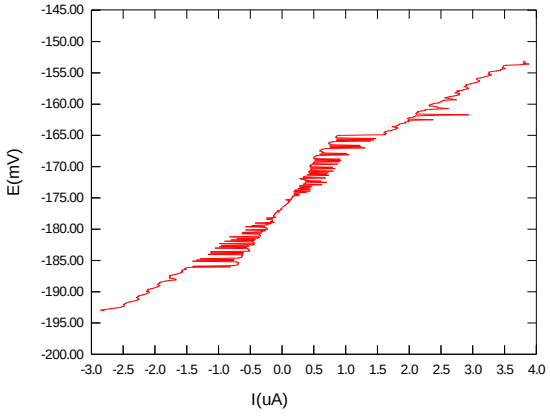
Slika 44. Graf linearne polarizacije za 1. uzorak



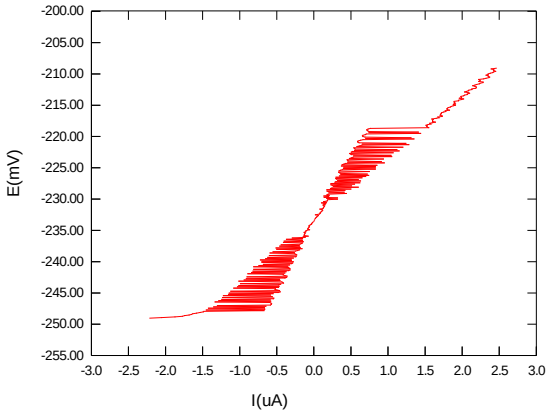
Slika 45. Graf linearne polarizacije za 2. uzorak



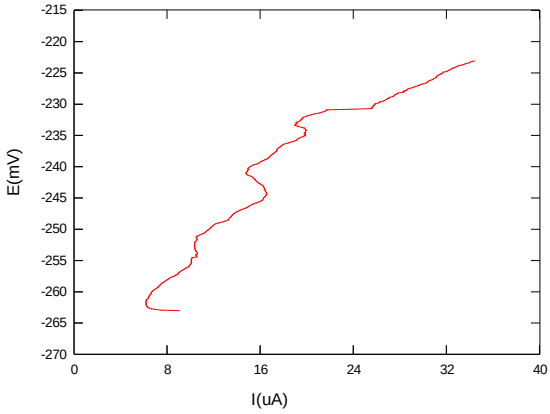
Slika 46. Graf linearne polarizacije za 3. uzorak



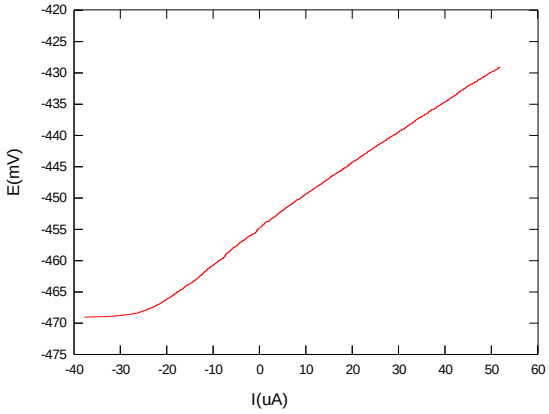
Slika 47. Graf linearne polarizacije za 4. uzorak



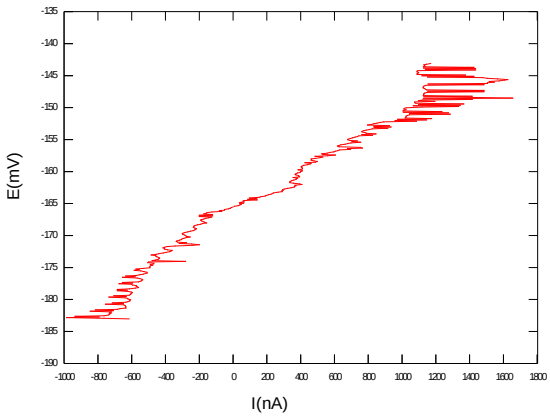
Slika 48. Graf linearne polarizacije za 5. uzorak



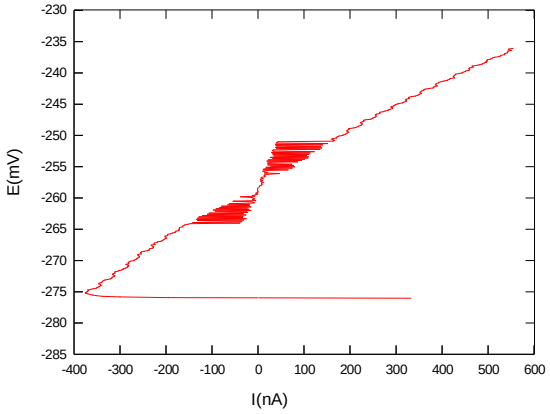
Slika 49. Graf linearne polarizacije za 6. uzorak



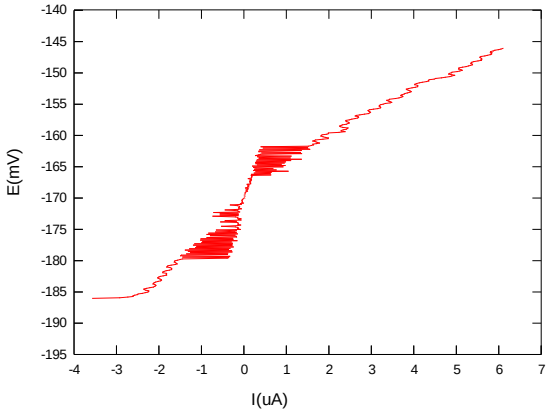
Slika 50. Graf linearne polarizacije za 7. uzorak



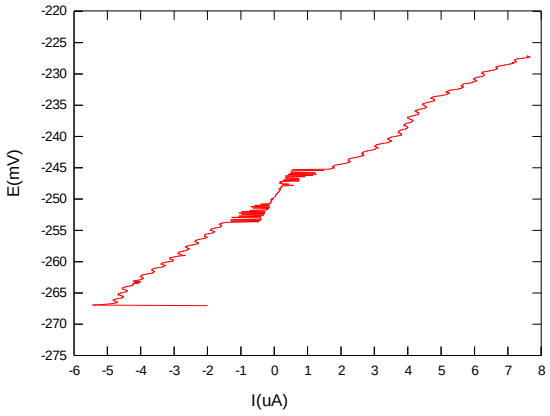
Slika 51. Graf linearne polarizacije za 8. uzorak



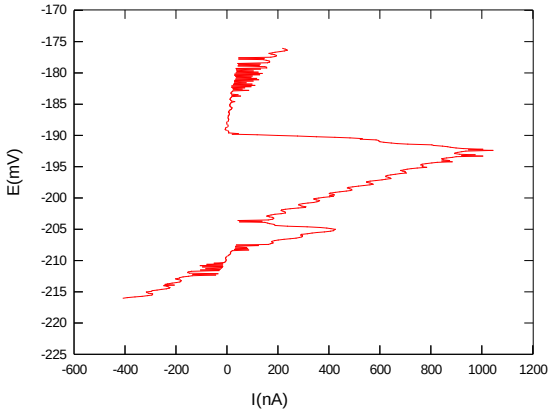
Slika 52. Graf linearne polarizacije za 9. uzorak



Slika 53. Graf linearne polarizacije za 10. uzorak



Slika 54. Graf linearne polarizacije za 11. uzorak



Slika 55. Graf linearne polarizacije za 12. uzorak

Tablica 5. Prikaz dobivenih vrijednosti R_p za sve uzorke

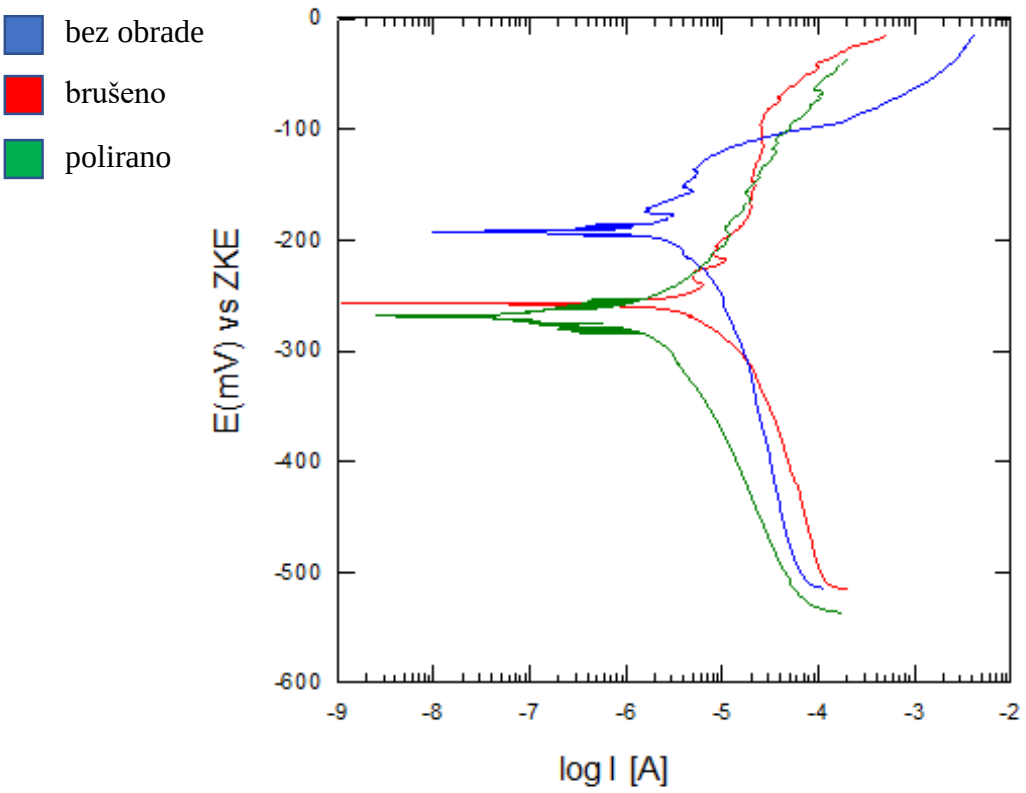
Uzorak	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Polarizacijski otpor R_p, kΩ	3,196	2,838	16,91	6,827	11,02	1,453	0,528	15,87	43,24
Uzorak	10.	11.	12.						
Polarizacijski otpor R_p, kΩ	5,064	3,149	18,77						

Na temelju dobivenih rezultata koji su prikazani u tablici 5 donosimo određene zaključke vezano uz utjecaj stupnja deformacije i kvalitete obrađene površine na otpornost na koroziju.

Dakle, kao što je rečeno, što je viši iznos R_p, to je veća otpornost ispitivanog uzorka na koroziju u mediju koji ga okružuje, u našem slučaju 3,5% -tna otopina NaCl. Stoga zaključujemo da je otpornost uzoraka na koroziju bolja što je kvaliteta obrađene površine veća. Uz izuzetak 6. uzorka, vidimo da su vrijednosti R_p značajno veće kod svih uzorka čije površine su polirane (3., 9. i 12. uzorak), također vidimo da nam odskaču vrijednosti R_p za 5. i 8. uzorak čije površine su brušene. Njihove vrijednosti puno su veće u odnosu na vrijednosti za uzorke koji nisu obrađivani, a opet su manje u odnosu na uzorke koji su polirani. Vrijednost R_p 7. uzorka daleko je najmanja što opet pripisujemo pojavi korozije na određenom dijelu površine tog uzorka. Što se tiče utjecaja stupnja deformacije na vrijednost R_p, tu teško možemo donositi nekakve zaključke temeljem dobivenih vrijednosti budući da ukoliko uspoređujemo vrijednosti za polirane uzorke, vidimo da je vrijednost za uzorak broj 3 veća od vrijednosti za broj 6, ali manja od vrijednosti uzoraka 9 i 12. Isto tako povlačimo paralele i za brušene uzorke i za uzorke čije površine nisu obrađivane.

6.2.3. Tafelova ekstrapolacija

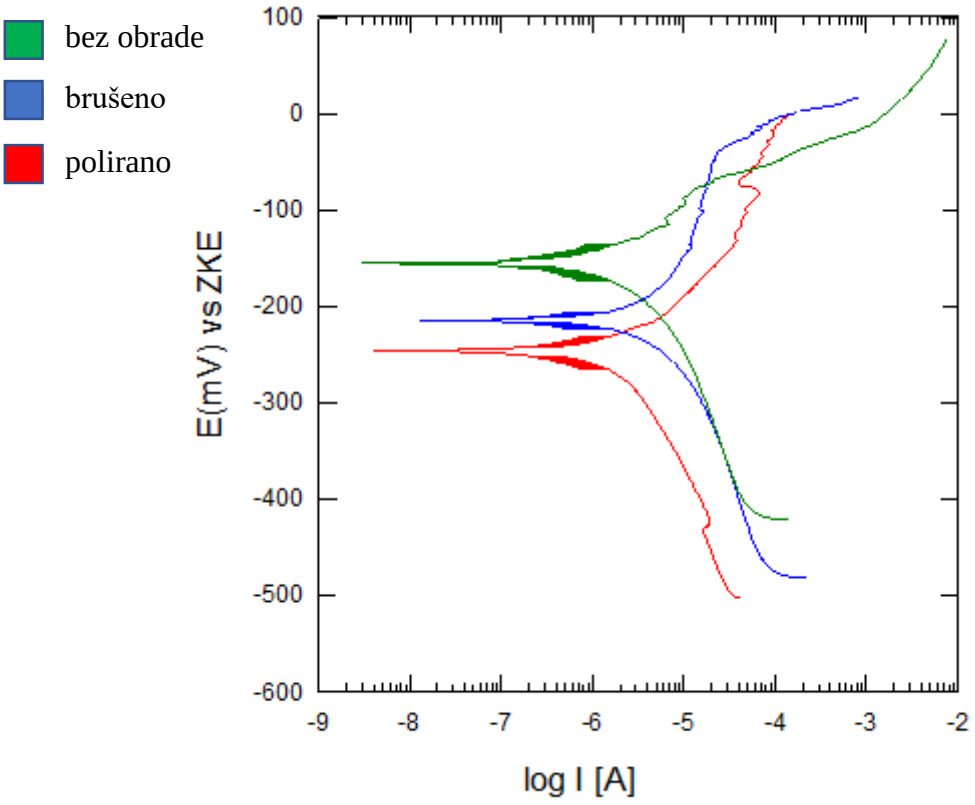
Tafelova ekstrapolacija je metoda kojom određujemo brzinu korozije određenog uzorka u mediju koji ga okružuje. Dobiveni rezultati prikazani su grafički u polulogaritamskom obliku te ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca dobivamo točku njihovog sjecišta iz koje se određuje vrijednost gustoće korozijske struje, te izračunava brzina korozije. Rezultati ispitivanja prikazani su grafički slikama (od 56 do 60) i tablicama (od 6 do 10). Prvo su prikazani grafovi i rezultati koji uspoređuju krivulje uzoraka istih stupnjeva deformacije, a različitih kvaliteta obrade površina.



Slika 56. Graf Tafelove ekstrapolacije za nedeformirane uzorke

Tablica 6. Prikaz brzina korozije za nedeformirane uzorke različitih kvaliteta obrade površine

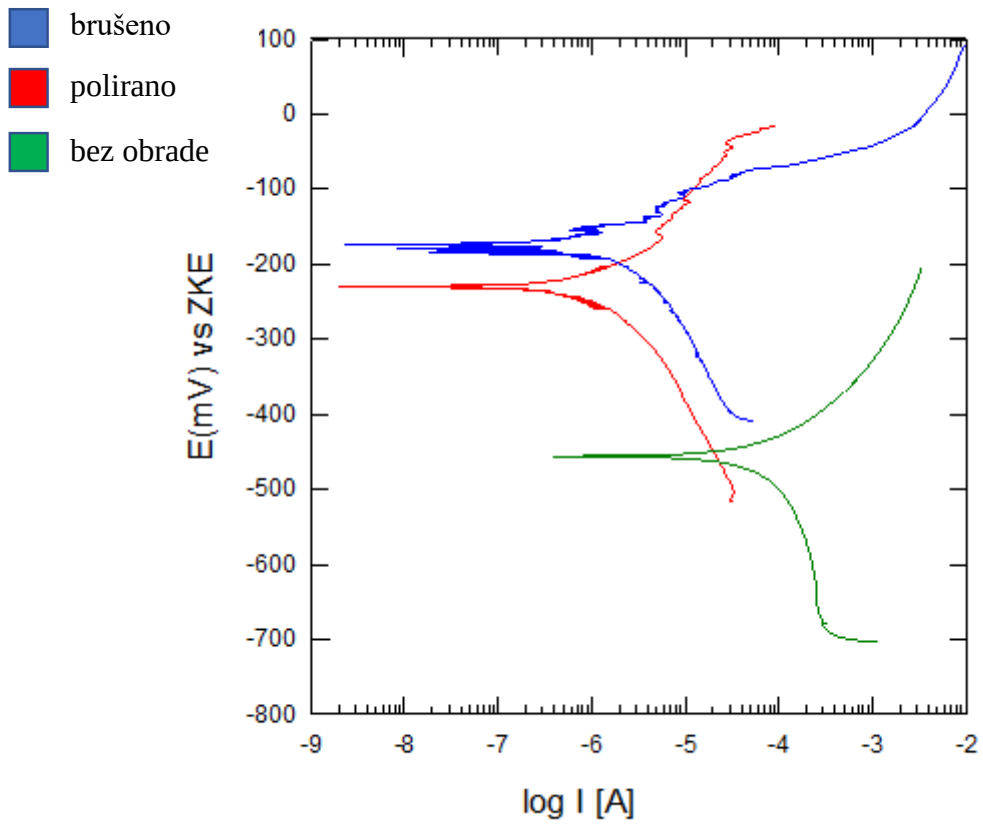
Tablica brzina korozije za nedeformirane uzorke			
Kvaliteta obrade površine uzorka	Bez obrade	Brušena površina	Polirana površina
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,02144	0,02784	0,00554
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,01823		



Slika 57. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 1. stupnja deformacije

Tablica 7. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 1. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine

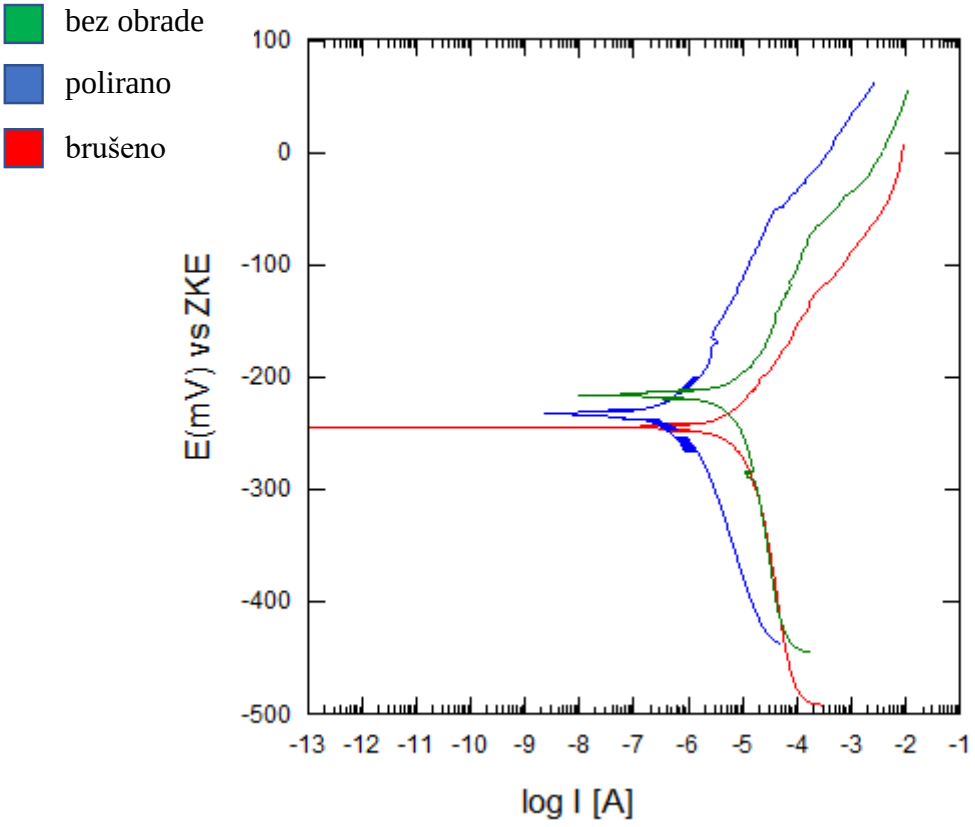
Tablica brzina korozije za uzorke deformirane do 1. stupnja deformacije			
Kvaliteta obrade površine uzorka	Bez obrade	Brušena površina	Polirana površina
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,01047	0,02391	0,01302
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,0158		



Slika 58. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 2. stupnja deformacije

Tablica 8. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 2. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine

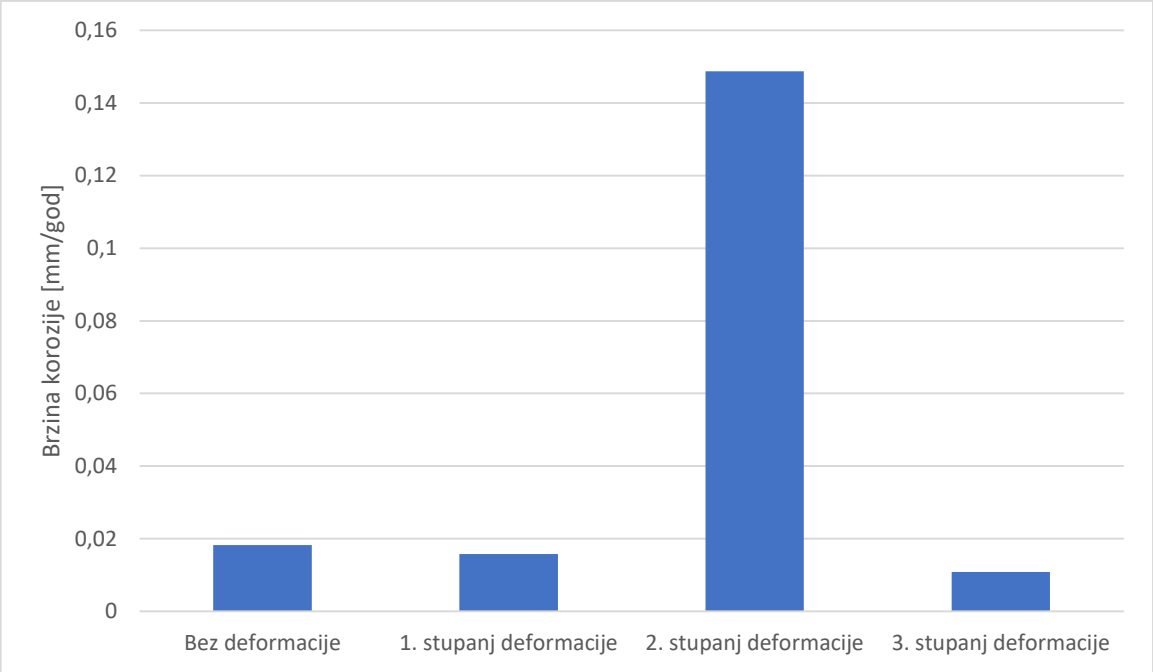
Tablica brzina korozije za uzorke deformirane do 2. stupnja deformacije			
Kvaliteta obrade površine uzorka	Bez obrade	Brušena površina	Polirana površina
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,4386	0,00172	0,005812
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,1487		



Slika 59. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije

Tablica 9. Prikaz brzina korozije za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije različitih kvaliteta obrade površine

Tablica brzina korozije za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije			
Kvaliteta obrade površine uzorka	Bez obrade	Brušena površina	Polirana površina
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,01262	0,01841	0,001586
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,010872		



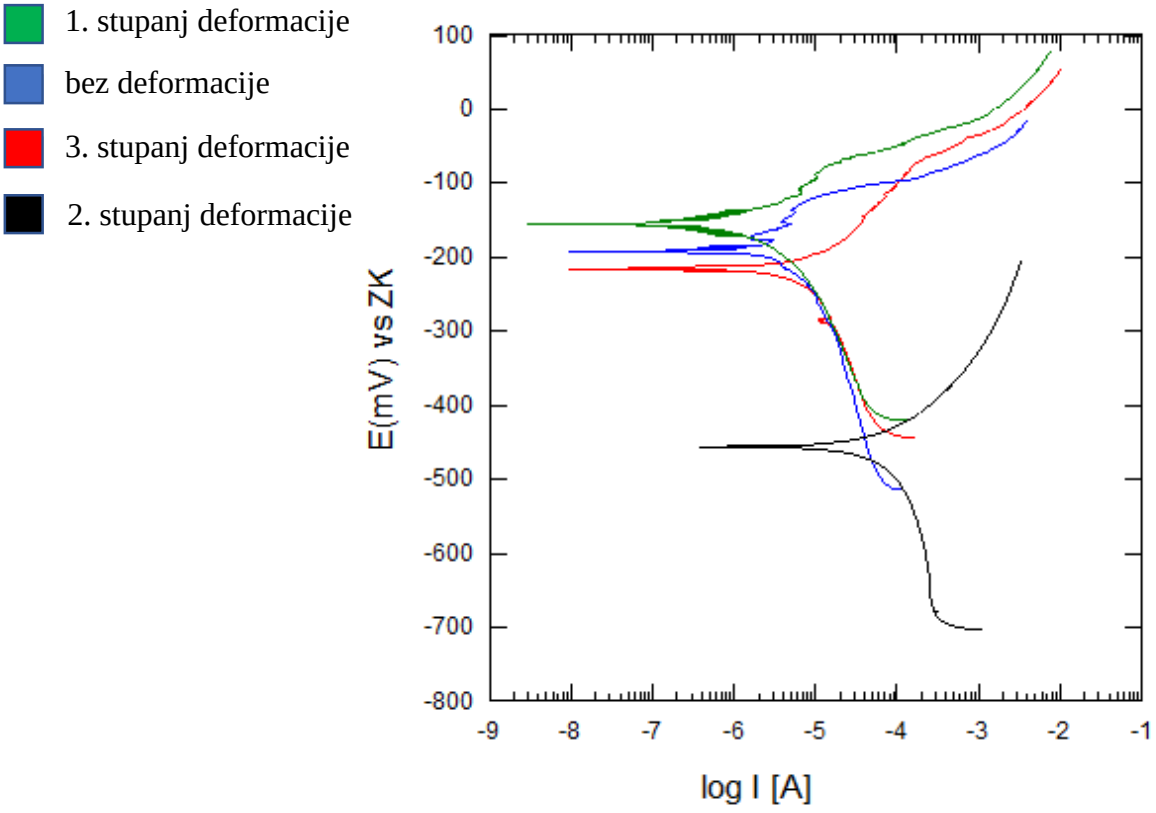
Slika 60. Graf aritmetičkih sredina brzina korozije za uzorke istih deformacija, a različitih kvaliteta obrade površina

Tablica 10. Vrijednosti aritmetičkih sredina brzina korozije uzoraka istih deformacija, a različitih kvaliteta obrade površina

Uzorci	Bez deformacije	1. stupanj deformacije	2. stupanj deformacije	3. stupanj deformacije
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,01823	0,0158	0,1487	0,01087

Prije ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom bilo je pretpostavljeno da će brzina korozije biti proporcionalna s deformacijom, dakle da će brzina korozije biti najmanja za nedeformirane uzorke, a najveća za uzorke deformirane do 3. stupnja deformacije. Rezultati ispitivanja tu pretpostavku nisu potvrdili. Važno je primijetiti da je brzina korozije daleko najveća kod 2. stupnja deformacije, no to je samo posljedica lokalne korozije koja se pojavila na određenom dijelu površine kod 7. uzorka (uzorak deformiran do 2. stupnja deformacije čija površina nije obrađivana) što je rezultiralo izmjerenom visokom brzinom korozije tog uzorka. Za ostale stupnjeve deformacije vidimo da se aritmetičke vrijednosti kreću u jako uskom rasponu, no također ukoliko gledamo samo aritmetičke vrijednosti, mogu nam dati krivu sliku budući da su razlike između rezultata, a pogotovo između aritmetičkih sredina jako male, a ekstrapolacija nam i ne daje najpreciznije rezultate, tj. određivanje točke sjecišta katodnih i anodnih pravaca

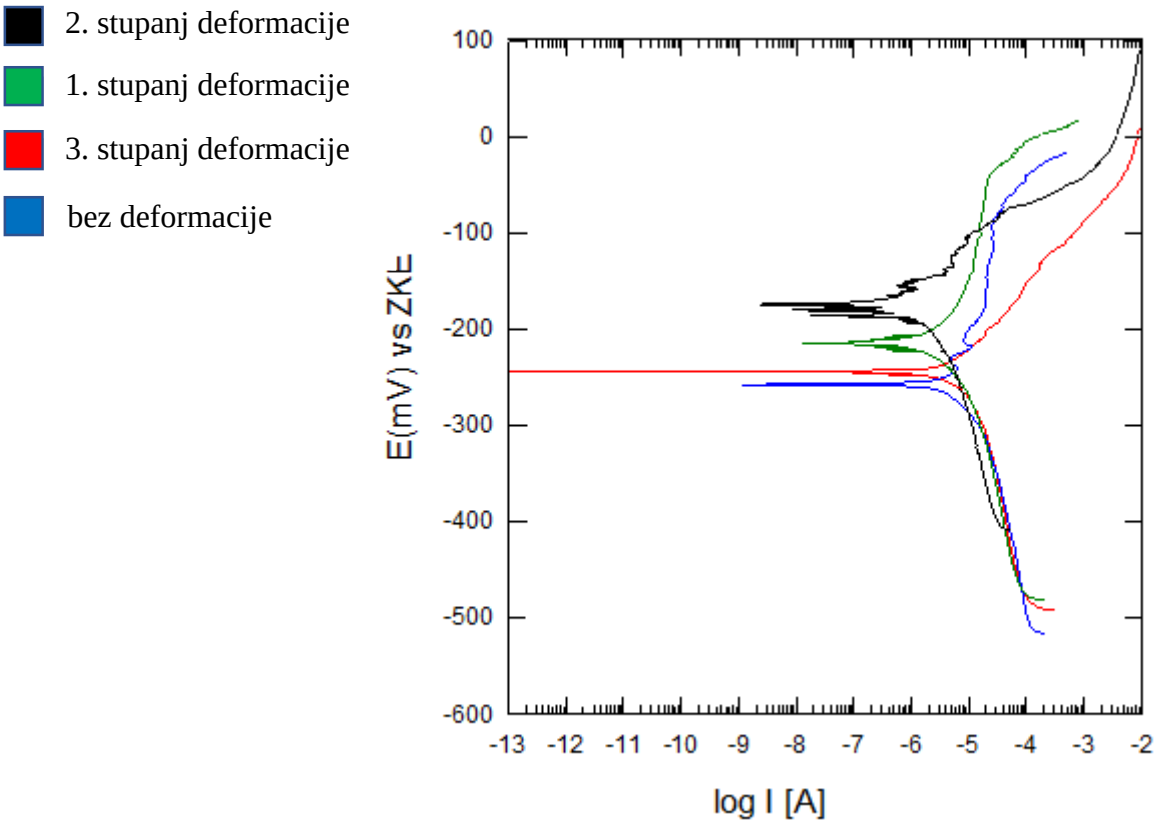
nije najpreciznije i može nas dovesti do krivih zaključaka. Temeljem dobivenih grafova, uz određene izuzetke zaključujemo da je brzina korozije veća što je kvaliteta površine uzoraka veća, dakle brzina korozije poliranih uzoraka je najveća, zatim slijede brušeni uzorci, a najmanja brzina korozije je onih uzoraka čija površina nije obrađivana. Slijedi prikaz grafova i rezultata koji prikazuju uzorke istih kvaliteta obrade, a različitih stupnjeva deformacije.



Slika 61. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine nisu obrađivane

Tablica 11. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine nisu obrađivane

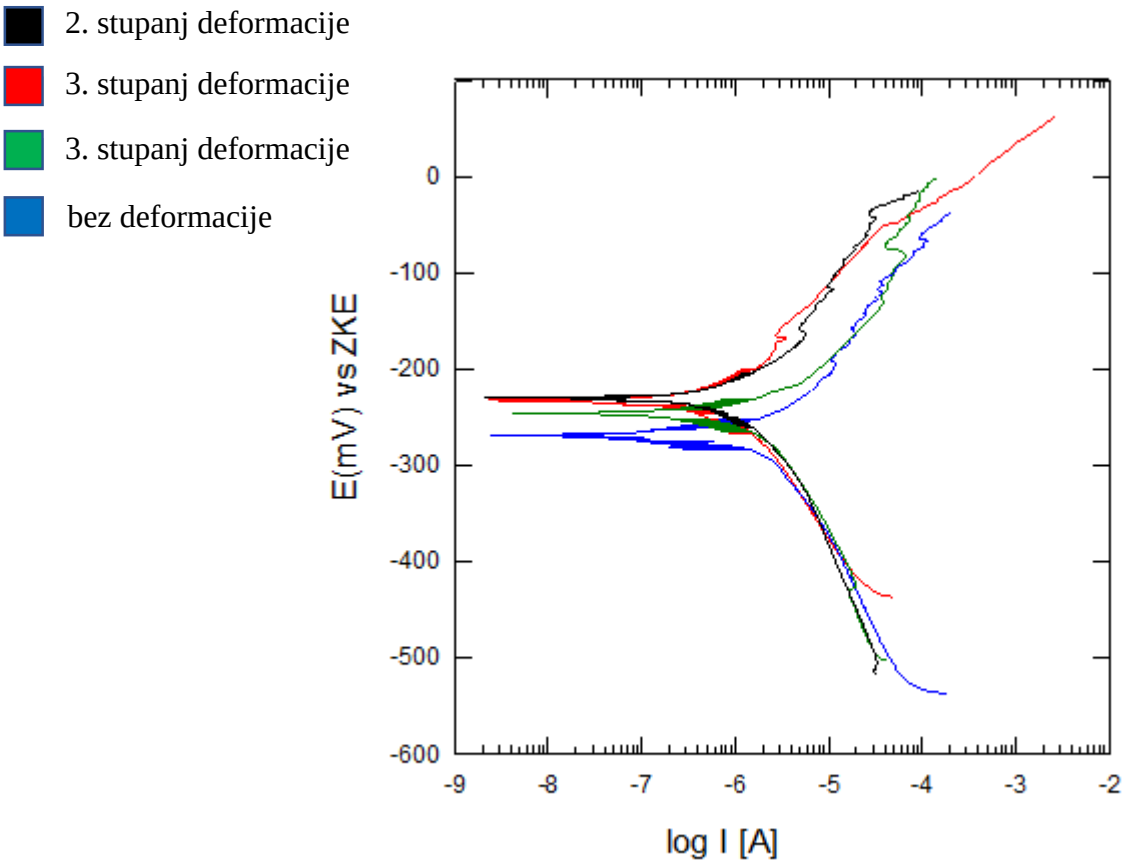
Tablica brzina korozije za uzorke čije površine nisu obrađivane				
Stupanj deformacije	Bez deformacije	1. stupanj deformacije	2. stupanj deformacije	3. stupanj deformacije
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,02144	0,01047	0,4386	0,01262
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,12078			



Slika 62. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine su brušene

Tablica 12. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine su brušene

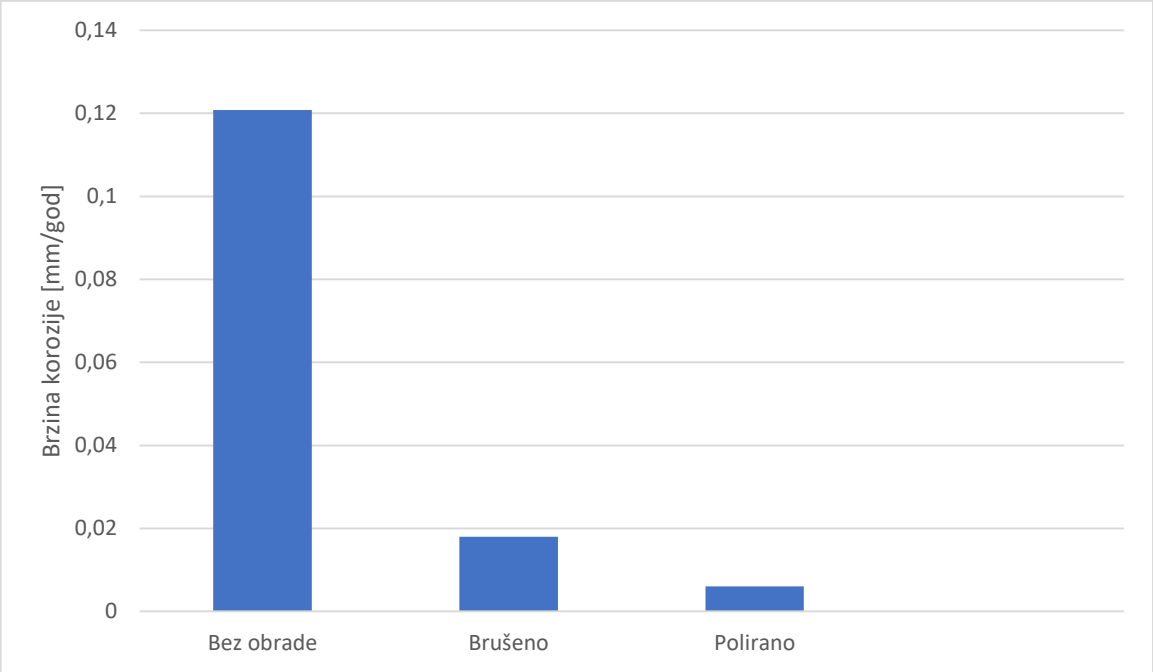
Tablica brzina korozije za uzorke čije površine su brušene				
Stupanj deformacije	Bez deformacije	1. stupanj deformacije	2. stupanj deformacije	3. stupanj deformacije
Brzina korozije v_{kor}, mm/god	0,02784	0,02391	0,00172	0,01841
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,01797			



Slika 63. Graf Tafelove ekstrapolacije za uzorke čije površine su polirane

Tablica 13. Prikaz brzina korozije za uzorke različitih stupnjeva deformacije, a čije površine su polirane

Tablica brzina korozije za uzorke čije površine su polirane				
Stupanj deformacije	Bez deformacije	1. stupanj deformacije	2. stupanj deformacije	3. stupanj deformacije
Brzina korozije v_{kor} , mm/god	0,00554	0,01108	0,005812	0,001586
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,0060045			

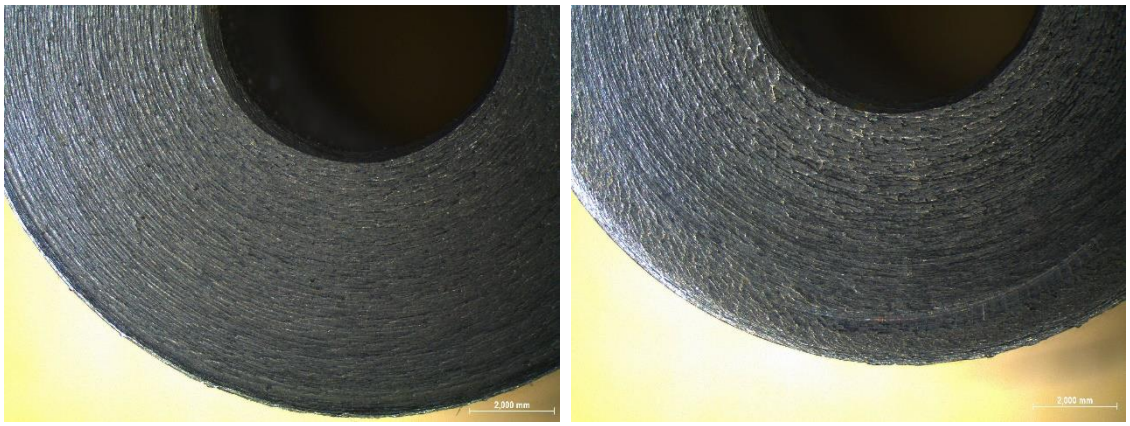


Slika 64. Graf aritmetičkih sredina brzina korozije za uzorke istih kvaliteta obrade, a različitih stupnjeva deformacije

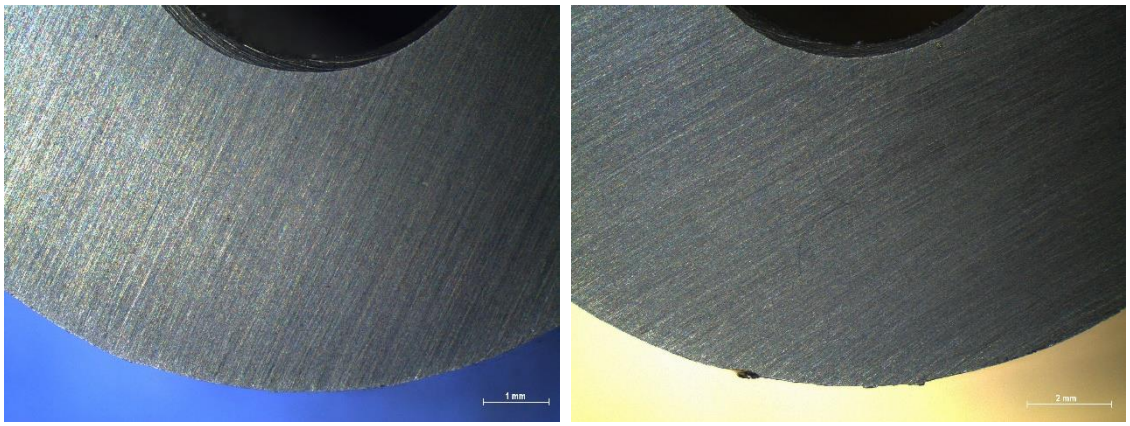
Tablica 14. Vrijednosti aritmetičkih sredina brzina korozije uzoraka istih kvaliteta obrade, a različitih stupnjeva deformacije

Uzorci	Bez obrade	Brušeni	Polirani
Aritmetička sredina brzina korozije, mm/god	0,12078	0,01797	0,0060045

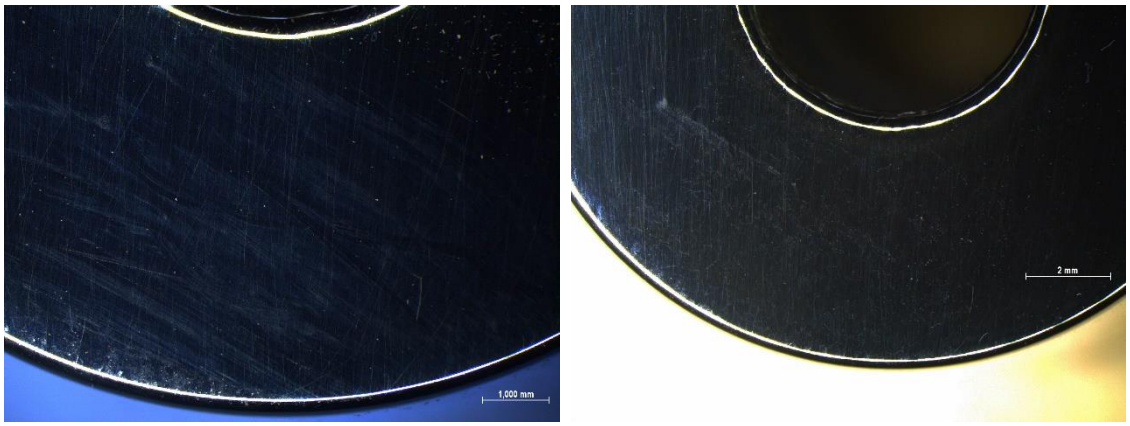
Uspoređujući prikazane grafove i rezultate, zaključujemo da je brzina korozije manja za one uzorke čija površina je bolje obrađena što nam samo potvrđuje donesene zaključke temeljem dobivenih rezultata R_p linearne polarizacije. Dakle, najbolje karakteristike otpornosti na koroziju imaju polirani uzorci, zatim slijede uzorci čije su površine brušene, a najslabiju otpornost na koroziju imaju uzorci čija površina uopće nije obrađivana. Opet valja naglasiti da je vrijednost brzine korozije za neobrađene uzorke toliko veća od vrijednosti za brušene i polirane uzorke zbog uzorka deformiranog 2. stupnjem deformacije na čijoj je površini došlo do lokalne korozije pa je i vrijednost brzine korozije tog uzorka značajno veća od ostalih. Što se tiče utjecaja stupnja deformacije na otpornost uzoraka na koroziju, ni nakon ovih usporednih grafova i tablica ne možemo sa sigurnošću donijeti neki precizan zaključak, no vidi se određena tendencija da je ta brzina korozije uzoraka manja što je stupanj deformacije veći. Slikama (od 65 do 76) prikazano je stanje površine prije i nakon samih ispitivanja te tu možemo vidjeti da nema neke značajne razlike na površini uzoraka, osim na 7. uzorku kod kojeg je došlo do određene lokalne korozije.



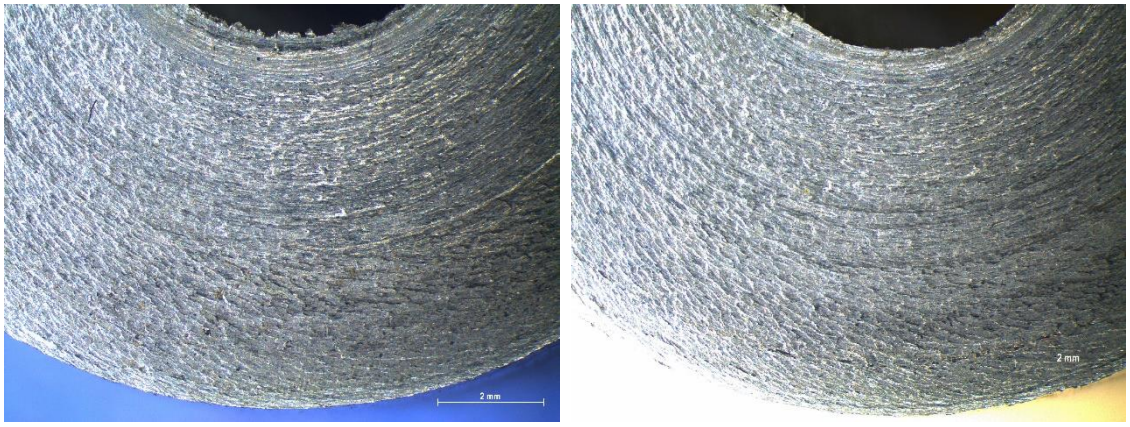
Slika 65. 1. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



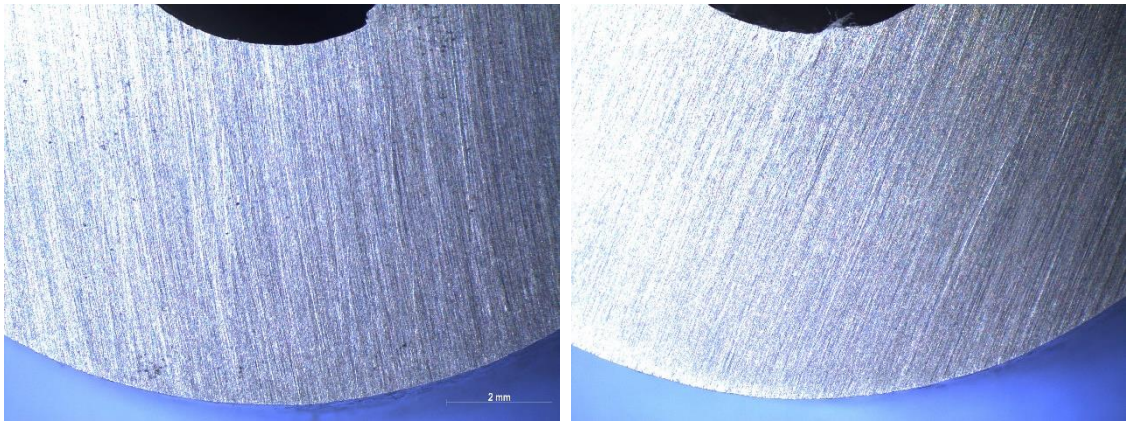
Slika 66. 2. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



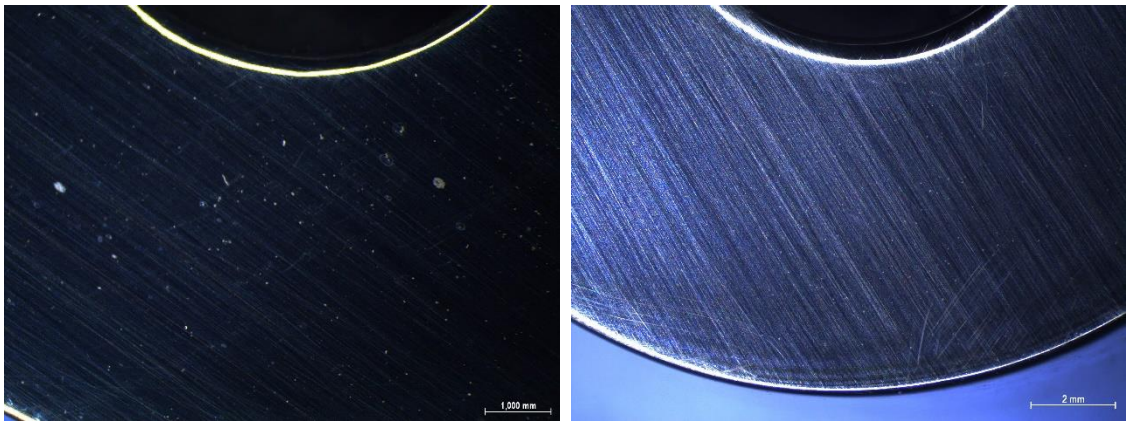
Slika 67. 3. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



Slika 68. 4. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



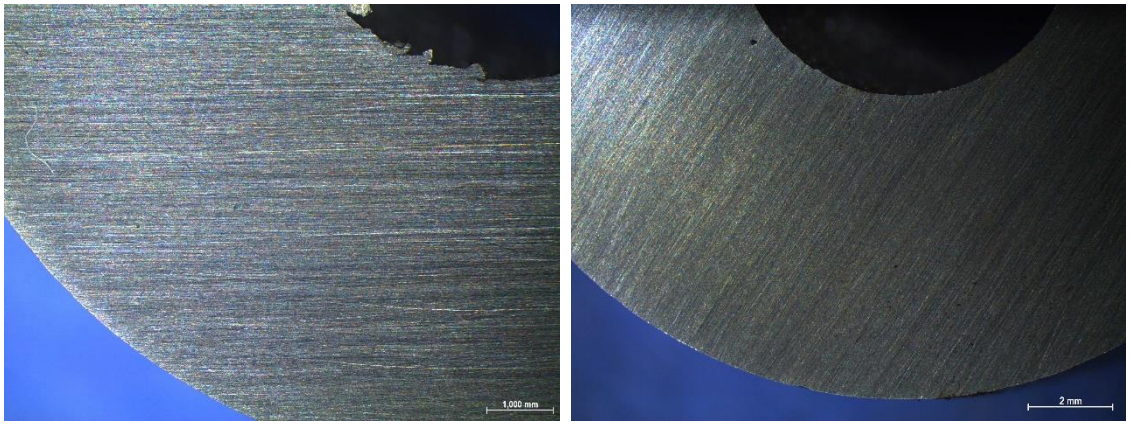
Slika 69. 5. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



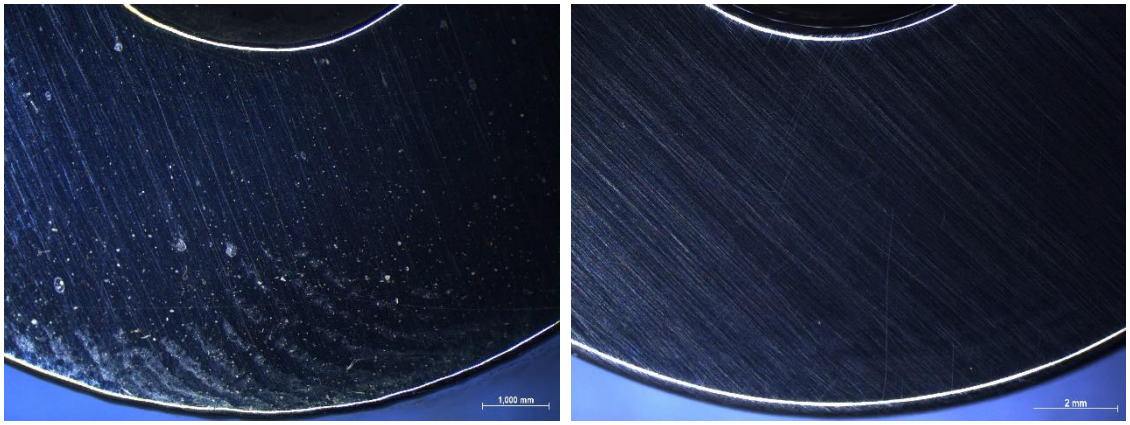
Slika 70. 6. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



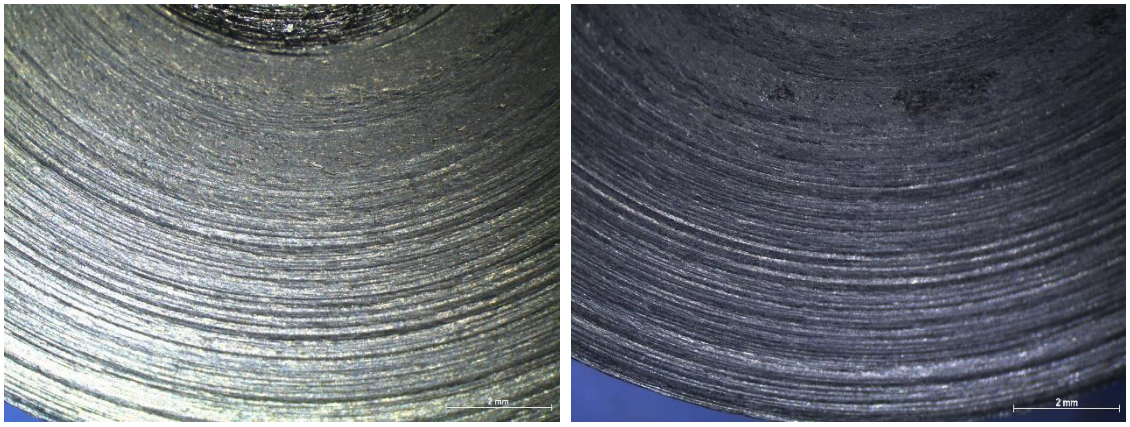
Slika 71. 7. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



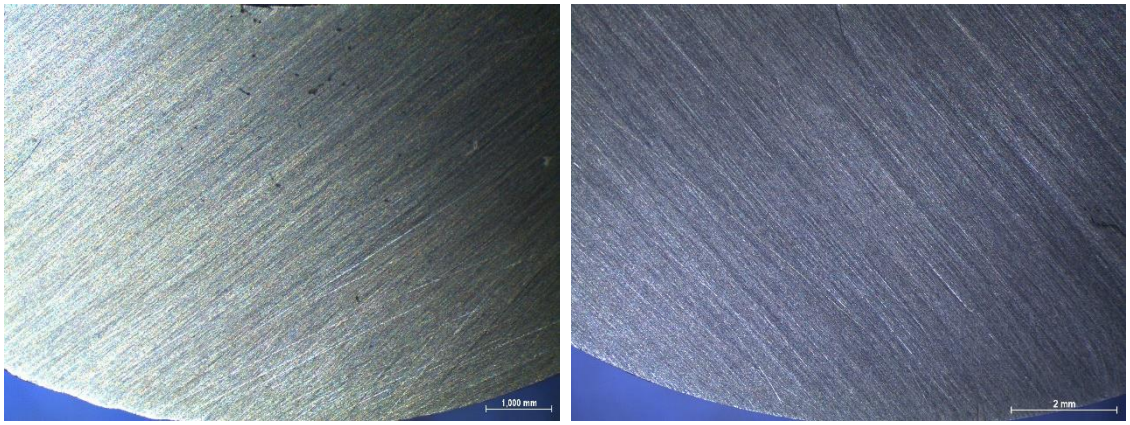
Slika 72. 8. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



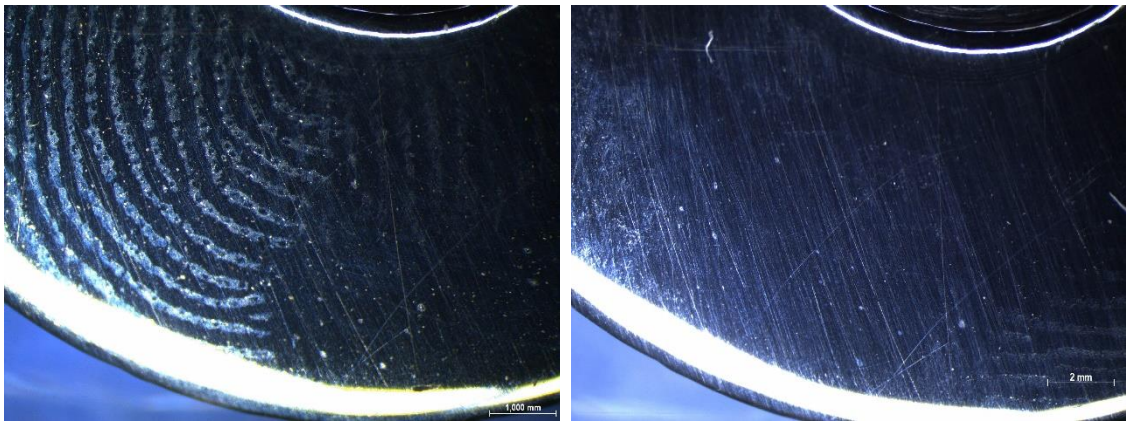
Slika 73. 9. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



Slika 74. 10. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



Slika 75. 11. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja



Slika 76. 12. uzorak prije (lijevo) i poslije (desno) provedenih ispitivanja

Slike snimljene prije i nakon ispitivanja otpornosti uzoraka na koroziju prikazuju da ni na jednom uzorku nije došlo do pojave određenog oblika korozije te da razlika površina uzoraka prije i nakon ispitivanja nije uočljiva, osim na uzorku broj 7 kod kojeg je došlo do pojave lokalne korozije. Stoga zaključujemo da je otpornost materijala uzoraka na koroziju vrlo dobra.

7. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici jedan su od najvažnijih i najraširenijih materijala te se koriste gotovo u svim granama industrije, a najzastupljeniji su u građevinarstvu, autoindustriji, brodogradnji, farmaceutskoj industriji, kemijskoj i prehrambenoj industriji itd. Primjenjuju se u različitim oblicima i u različitim uvjetima te je stoga od velike važnosti poznavati utjecaj određenih medija i okolina na njih, također važno je znati koje vrste nehrđajućih čelika su osjetljive na koje pojavne oblike korozije kako bi na vrijeme mogli predvidjeti i spriječiti havarije konstrukcija, a time i potencijalne ljudske žrtve, ekološke katastrofe, te naposljetku i velike novčane gubitke. Prije eksploatacije nehrđajućih čelika, potrebno ih je oblikovati i obraditi kako bi proizvodi napravljeni od njih mogli izvršavati svoju funkciju. Svakim postupkom oblikovanja i obrade utječemo na određena svojstva nehrđajućih čelika te je izrazito važno biti upoznat s posljedicama koje bi naši postupci mogli ostaviti na samom materijalu. Pošto se nehrđajući čelici koriste ponajviše zbog svoje visoke otpornosti na koroziju, upravo ta karakteristika je za njih jedna od najznačajnijih. Uvjet da neki čelik bude nehrđajući je postojanje tankog i nevidljivog pasivnog sloja na površini čelika koji štiti sam čelik od korozije, a posljedica je legiranja čelika kromom koji reakcijom s kisikom iz zraka tvori taj pasivni sloj. Ukoliko dođe do razaranja pasivnog sloja, čelik gubi svoja nehrđajuća svojstva. Postupci oblikovanja deformiranjem široka su grupa postupaka koji se koriste u širokom spektru industrija te se pomoću njih često izrađuju dijelovi iz nehrđajućih čelika. Jedan od najznačajnijih faktora tokom postupka oblikovanja deformiranjem je stupanj deformacije koji ustvari označava promjenu dimenzija predmeta rada uslijed djelovanja vanjske sile. Stupanj deformacije ima direktan utjecaj na svojstva materijala u vidu tvrdoće, čvrstoće, istezljivosti, otpornosti na koroziju itd. Činjenica je da stupanj deformacije ima određeni utjecaj na otpornost na koroziju te je stoga važno imati na umu da deformacijom ne narušimo nehrđajuća svojstva čelika koji se upotrebljava. Također, nakon oblikovanja deformiranjem i prije primjene proizvoda, površina dijelova često se obrađuje određenim postupkom kako bi postigli željenu hrapavost. Obrađivanjem površine također možemo na određeni način utjecati na otpornost na koroziju našeg nehrđajućeg čelika, stoga je također važno poznavati kakav će utjecaj naša obrada ostaviti na to svojstvo. U sklopu eksperimentalnog dijela rada promatrani su utjecaj stupnja deformacije te utjecaj završne obrade na otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju.

Prvi dio eksperimentalnog dijela rada uključivao je izradu i pripremu uzoraka od austenitnog nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 za kasnije ispitivanje na koroziju. Sve zajedno izrađeno je 12 uzoraka, 3 uzorka koji nisu bili deformirani, 3 uzorka deformirana do 1. stupnja deformacije, 3 uzorka deformirana do 2. stupnja deformacije te 3 uzorka deformirana do 3. stupnja deformacije. Po jedan uzorak iz svake prethodno navedene skupine bio je poliran, jedna uzorak bio je brušen, dok jedan uzorak nije bio obrađivan.

Drugi dio eksperimentalnog dijela rada obuhvaćao je ispitivanje prethodno pripremljenih uzoraka na koroziju. Uzorci su na koroziju ispitani primjenom elektrokemijskih ispitivanja istosmjernom strujom (potenciostatska metoda mjerenja). Ispitivanje je provedeno pomoću uređaja Potenciostat EG&G Princeton Applied Research Model 273A te računalnog programa SoftCorr III. Ispitivanja su provedena u tri faze, prva faza je ispitivanje potencijala otvorenog

strujnog kruga, druga faza je linearna polarizacija kojom se dobiva vrijednost polarizacijskog otpora R_p, te Tafelova ekstrapolacija kojom dobivamo gustoću korozijske struje te izračunavamo iznos brzine korozije određenog uzorka. Nakon provedenih ispitivanja dobiveni su rezultati i grafovi koji su međusobno uspoređivani kako bi se mogli donijeti određeni zaključci. Većina dobivenih rezultata nalazi se u uskom rasponu te nije moguće donijeti dovoljno precizne konačne zaključke, budući da postoji i određena nepreciznost samih metoda ispitivanja. Ipak, može se zaključiti da postoji utjecaj i stupnja deformacije i kvalitete obrade površine na korozijsku otpornosti. Promatrajući utjecaj kvalitete obrade zamjećuje se tendencija da je otpornost na koroziju veća, a brzina same korozije manja što je kvaliteta obrade veća, tj. polirani uzorci imaju najveću otpornost na koroziju te korodiraju najmanjom brzinom, zatim slijede uzorci čije su površine brušene, dok su uzorci čije površine uopće nisu obrađivane najmanje otporni na koroziju te korodiraju najvećom brzinom. Što se tiče stupnja deformacije, tu je situacija složenija, no svejedno se zamjećuje određena tendencija da viši stupanj deformacije znači manju brzinu korozije, što je suprotno pretpostavci da viši stupanj deformacije označava i manju otpornost na koroziju te brže napredovanje korozije. Ovaj zaključak povezuje se sa vrstom materijala koji je prema svom sastavu i građi korozijski postojan. Također, ovaj zaključak ne mora vrijediti za druge materijale te bi trebalo provesti slična ispitivanja za svaki deformirani materijal koji se koristi u korozijski agresivnim sredinama.

8. LITERATURA

[1] Keran, Z. :*Predavanja iz kolegija Oblikovanje deformiranjem*, Zagreb, 2017.

[2] V. Alar, I. Stojanović: *Predavanja iz kolegija Površinska zaštita*, Zagreb, 2017.

[3] https://www.123rf.com/photo_54390889_stock-photo.html, Pristupljeno: 1. rujna 2020.

[4] Rede, V. :*Nehrđajući čelici*, FSB, Zagreb, 2016.

[5] https://tiimg.tistatic.com/fp/1/004/590/stainless-steel-profiles-469.jpg, Pristupljeno: 2. rujna 2020.

[6] http://www.divametal.com/EN/PaslanmazCelik.html , Pristupljeno: 4. rujna 2020.

[7] https://www.stainless-steel-world.net/basicfacts/a-brief-history-of-stainless-steels.html , Pristupljeno: 15. rujna 2020.

[8]https://cougartron.com/blog/the-history-of-stainless-steel/, Pristupljeno: 16. rujna 2020.
[9]https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcSvOnjM55_5TwoMglloAQF80xxQpuVsr6U-cA&usqp=CAU , Pristupljeno: 16. rujna 2020.

[10] https://i.warosu.org/data/sci/img/0098/54/1531001607611.png , Pristupljeno: 18. rujna 2020.

[11] https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-AISI-410S-ferritic-stainless-steel-a-As-received-base-metal-100X_fig2_331249255, Pristupljeno: 25. rujna 2020.

[12] Kranželić, J. :*Diplomski rad*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.

[13]https://www.researchgate.net/figure/Optical-microstructure-of-the-conventionally-hardened-AISI-416-stainless-steel_fig2_327199145, Pristupljeno: 29. rujna 2020.

[14] Bilić, L. :*Diplomski rad*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.

[15] Khatak, B.S.; Raj, B. : *Corrosion of austenitic stainless steels, Mechanisms, Mitigation and Monitoring*, Woodhead publishing limited, Cambridge, 2002.

[16]https://shipbuildingknowledge.wordpress.com/2017/10/25/why-stainless-steel-rust-corrosion-part-2-other-corrosion/, Pristupljeno: 8. listopada 2020.

[17] https://www.scotforge.com/Why-Forging/Forging-101-What-is-Metal-Forging, Pristupljeno: 11. listopada 2020.

[18] https://www.rapierstar.com/info-point/tech-centre/what-is-salt-spray-testing, Pristupljeno: 14. listopada 2020.

[19]https://www.liyi-tech.com/sale-11762895-acid-corrosion-resistance-environmental-test-chamber-salt-spray-corrosion-test-equipment.html, Pristupljeno: 14. listopada 2020.

[20] https://www.nts.com/services/testing/environmental/temperature-humidity/, Pristupljeno: 15. listopada 2020.

[21] https://www.nitty-gritty.it/passivation-recognition-test/?lang=en, Pristupljeno: 16. listopada 2020.

[22] http://citrisurf.com/copper-sulfate-passivation-test-kit/, Pristupljeno: 16. listopada 2020.

[23] https://www.sciencephoto.com/media/706833/view/nickel-reacting-with-copper-sulfate, Pristupljeno: 18. listopada 2020.

[24] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[25] E. Stupnišek – Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

[26] https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/304304L201706_1.pdf, Pristupljeno: 23. listopada 2020.

[27] https://www.traydon-spareparts.com/en/oxid/T-Profile-WST-Nr-1-4301-60x60x6-MM-DIN-EN-10088-3-lasergeschweisst.html, Pristupljeno: 26. listopada 2020.

[28] https://www.sicmi.it/en/prodotti/hydraulic-presses/straightening-presses/pmm-hydraulic-press-with-movable-stanchion/, Pristupljeno: 29. listopada 2020.