Utjecaj vremena zagrijavanja čelika u peći na debljinu oksidnog sloja

Nikić, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:898393

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marta Nikić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marta Nikić

UTJECAJ VREMENA ZAGRIJAVANJA ČELIKA U PEĆI NA DEBLJINU OKSIDNOG SLOJA

ZAVRŠNI RAD

Voditelji: doc. dr. sc. Martina Lovrenić-Jugović
izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj: Željko Grubišić, mag.ing.met.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - predsjednik
doc. dr. sc. Martina Lovrenić-Jugović - član
izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić - član
prof. dr. sc. Zoran Glavaš - član
izv. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić - član
doc. dr. sc. Ivan Jandrlić - zamjenski član

Sisak, srpanj 2019.

Zahvala

Zahvaljujem se svojim voditeljicama doc. dr. sc. Martini Lovrenić-Jugović i izv. prof. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić na strpljenju, savjetima i smjernicama tijekom izrade ovog završnog rada. Za provedbu eksperimentalnog dijela istraživanja zahvaljujem se Željku Grubišiću, mag.ing.met., a za provedbu metalografske analize Franji Kozini, mag.ing.met. Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

SISAK

IME: MARTA

PREZIME: NIKIĆ

MATIČNI BROJ: BM-3984/15

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

IZJAVU O IZVORNOSTI

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

UTJECAJ VREMENA ZAGRIJAVANJA ČELIKA U PEĆI NA DEBLJINU OKSIDNOG SLOJA

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

Sisak, 15. srpnja 2019.

Marta Nikić

(vlastoručni potpis)

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

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

SAŽETAK

UTJECAJ VREMENA ZAGRIJAVANJA ČELIKA U PEĆI NA DEBLJINU OKSIDNOG SLOJA

U prvom dijelu rada dan je teorijski pregled o konstrukcijskim čelicima s naglaskom na čelike za poboljšavanje. Opisana je njihova podjela i primjena. U teorijski dio rada uključene su i teorijske osnove o koroziji, a detaljnije je opisana kemijska korozija i korozija uzrokovana visokotemperaturnim zagrijavanjem.

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su uzorci čelika za poboljšavanje HRN Č.4732, koji su u različitoj duljini trajanja bili podvrgnuti visokotemperaturnom zagrijavanju. Eksperiment je osmišljen u svrhu praćenja stvaranja oksida u ovisnosti o vremenu zagrijavanja. Uzorcima čelika izmjeren je prirast mase i debljina oksidnog sloja nakon zagrijavanja, pri čemu je ustanovljeno da se prirast mase povećava s vremenom zagrijavanja u peći. Napravljena je i analiza mikrostrukture čelika u nagriženom stanju, gdje se uočila pojava razugljičavanja po rubovima uzoraka.

Ključne riječi: čelik za poboljšavanje, visokotemperaturna korozija, debljina oksidnog sloja, metalografska analiza.

SUMMARY

EFFECT OF THE STEEL'S HEATING TIME IN FURNACE REGARDING THICKNESS OF THE OXIDE LAYER

First part consists of theoretical overview of structural steels with an emphasis on quenching and tempering steels with description of their use and classification. Followed by theoretical basis about corrosion with detailed description of chemical corrosion and corrosion caused by high temperature heating.

In the experimental part of the thesis the samples of quenching and tempering steels HRN Č.4732 were used, which were subjected to high temperature heating. The experiment was design to monitor the formation of oxides in relation to the heating time. After the heating, the weight gain and the thickness of the oxide layer were measured. It was found out that the weight gain increases with the heating time in the furnace. The analysis of the microstructure of steel in etched condition was performed, where the appearance of the decarburization on the edges of the sample was observed.

Key words: quenching and tempering steels, high temperature corrosion, thickness of the oxide layer, metallographic analysis.

POPIS SLIKA

Slika 1. Dijagram stanja Fe-C [3]
Slika 2. Bešavne okrugle čelične cijevi [4]
Slika 3. Matrica s valjcima za rolanje i osovinama [5]
Slika 4. Glavna osovina vjetroagregata izrađenog iz čelika za poboljšavanje [7]
Slika 5. Dijagram postupka poboljšavanja čelika [1]
Slika 6. Kretanje tvrdoće na čeono kaljenim uzorcima različitih čelika za poboljšavanje [8]
Slika 7. Usporedba tvrdoće kroz površinski sloj čelika Cf53 nakon nitriranja, cementiranja i površinskog kaljenja [3]
Slika 8. Shematski prikaz flokule nastale zbog djelovanja vodika [3]
Slika 9. Shematski prikaz dijagrama žarenja za sprječavanje pojave flokula [3]
Slika 10. Klasifikacija korozije [11]
Slika 11. Oksidacija metala-Wagnerova teorija kemijske korozije [11]
Slika 12. Tok procesa korozije prema tri poznata mehanizma rasta oksidnog sloja (linearnom, parabolnom i logaritamskom) [12]
Slika 13. Prekrivenost sloja metala oksidom za različite PB omjere [14]
Slika 14. Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [2]
Slika 15. Porculanski lončići s uzorcima nakon vaganja: a) postavljeni u eksikator, b) izvađeni iz eksikatora, c) pripremljeni za ulaganje u peć i d) postavljeni u peć za žarenje
Slika 16. Provođenje eksperimenta: a) kontrola temperature zagrijavanja digitalnim termometrom, b) vađenje jednog od uzoraka iz peći
Slika 17. Vaganje porculanskog lončića s uzorkom na digitalnoj vagi
Slika 18. Uređaj za vruće izostatsko prešanje (Buehler Simplimet 1000): a) masa i uzorak u fazi zagrijavanja, b) uzorak uložen u masu
Slika 19. Uređaj za: a) brušenje i b) poliranje uzoraka uloženih u masu tijekom rada
Slika 20. Izbrušeni i ispolirani uzorci uloženi u masu
Slika 21. Invertni metalografski mikroskop Olympus GX 51 s digitalnom kamerom DP 70
Slika 22. Nagrizanje nitalom
Slika 23. Dijagram ovisnosti prirasta mase o vremenu zagrijavanja
Slika 24. Metalografske snimke površinskog sloja analiziranih uzoraka
Slika 25. Dijagram ovisnosti debljine oksidnog sloja o vremenu zagrijavanja
Slika 26. Metalografski snimci uzorka 0 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x
Slika 27. Metalografski snimci ruba uzorka 1 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x
Slika 28. Metalografski snimci ruba uzorka 2 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x
Slika 29. Metalografski snimci ruba uzorka 3 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x
Slika 30. Metalografski snimci prijelaznog područja u uzorcima 1 i 3 pri povećanju 200x
Slika 31. Metalografski snimci sredine uzoraka 0, 1, 2 i 3 pri povećanju 200x

POPIS TABLICA

Tablica 1. Čelici za poboljšavanje [3]
Tablica 2. Parametri brušenja i poliranja uzoraka čelika (HRN Č.4732) uloženih u masu
Tablica 3. Usporedba masa prije i nakon zagrijavanja uzoraka
Tablica 4. Rezultati mjerenja debljine oksidnog sloja

POPIS OZNAKA I KRATICA

a, b - konstanta (+),
C_1 - debljina korozijskog sloja prije samog procesa,
C_2 - kvadrat debljine korozijskog sloja prije procesa,
ρ_{kp} – gustoća korozijskog produkta,
ρ_m - gustoća metala,
HB - tvrdoća po Brinellu,
k_1 - konstanta brzine korozije,
$2k_2$ - K - konstanta brzine korozije,
Me - atom metala,
M_{kp} - molarna masa korozijskog produkta,
M_s - temperatura početka stvaranja martenzita,
M_f - temperatura završetka stvaranja martenzita,
M_m - molarna masa metala,
Δm – prirast mase,
n, m - stehiometrijski koeficijenti koji su obično cijeli brojevi (1, 2, 3 ili 4),
PB - Pilling - Bedworthov omjer,
S - površina metala,
T - apsolutna temperatura,
t - vrijeme procesa,
Δt - vrijeme trajanja eksperimenta,
$\mathcal{V}$ -brzina korozije,
X - agresivna komponenta okoline,
x - broj atoma metala u molekuli korozijskog produkta,
y - debljina korozijskog sloja,
α – ferit (faza željeza),
γ – austenit (faza željeza).

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. ČELICI 2
2.1. Konstrukcijski čelici 4
2.2. Čelici za poboljšavanje 5
3. KOROZIJA 11
3.1. Općenito o koroziji 11
3.2. Kemijska korozija 11
4. EKSPERIMENTALNI DIO 18
5. REZULTATI I RASPRAVA 23
6. ZAKLJUČAK 30
7. LITERATURA 31
ŽIVOTOPIS 32

1. UVOD

U teorijskom dijelu rada detaljnije su opisana svojstva i primjena čelika za poboljšavanje te visokotemperaturna korozija kao oblik kemijske korozije, a u eksperimentalnom dijelu su prezentirani i diskutirani dobiveni rezultati.

Kao uzorci za ispitivanje u ovom radu korišteni su uzorci čelika za poboljšavanje HRN Č.4732. Čelici za poboljšavanje sadrže od 0,2 do 0,6 %C. Prema kemijskom sastavu pripadaju kvalitetnim i plemenitim čelicima. To su nelegirani ili niskolegirani konstrukcijski čelici, koji postupkom poboljšavanja, postižu željenu granicu elastičnosti i čvrstoću, uz dobra svojstva žilavosti [1]. Čelici za poboljšavanje se najviše koriste za izradu konstrukcijskih elemenata koji trebaju izdržati velika mehanička opterećenja. Pritom uslijed reakcije između čelika i okoline može doći do pojave korozije, zbog toga što metal teži da prijeđe u termodinamički stabilnije stanje. Korozija dolazi od latinske riječi „corrodere" (nagrizati), a označava nepoželjno trošenje metala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima [2]. Ukoliko su čelici tijekom eksploatacije izloženi različitim elektrolitima, poput morske vode, industrijske vode i sl., govorimo o elektrokemijskoj koroziji. S druge strane, izlaganjem čelika neelektrolitima, tj. nekim plinovima, dolazi do nastanka spojeva – najčešće oksida i sulfida i pojave pod nazivom kemijska korozija. Ukoliko je kao faktor prisutna još i visoka temperatura, pojavljuje se oblik kemijske korozije pod nazivom visokotemperaturna (plinska) korozija.

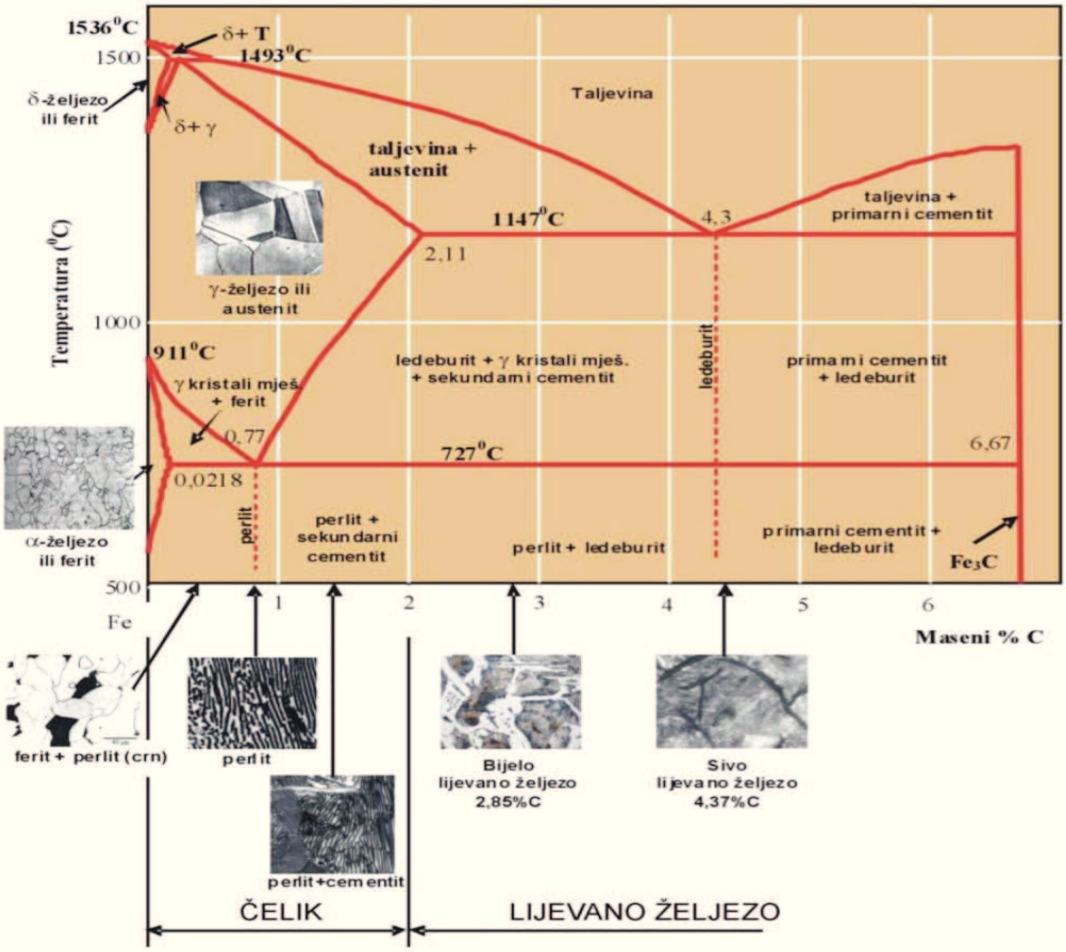
Havarije uzrokovane požarom mogu zahvatiti proizvodne pogone, mehaničke radionice u kojima strojni elementi bivaju izloženi visokim temperaturama. S druge strane u metalurškoj proizvodnji obradci najčešće moraju proći proces visokotemperaturnog zagrijavanja zbog njihove daljnje plastične prerade ili zbog poboljšanja svojstava toplinskom obradom. Stvaranje oksidnog sloja na nekim metalnim i nemetalnim materijalima uslijed njihovog izlaganja povišenim temperaturama poznata je i nepoželjna pojava.

Stoga, cilj ovog rada je istražiti na uzorcima čelika za poboljšavanje utjecaj vremena zagrijavanja u peći na debljinu oksidnog sloja. Uzorci su podvrgnuti visokotemperaturnom zagrijavanju u različitoj duljini trajanja zadržavanja u peći. Zatim su pripremljeni za metalografsku analizu gdje se pod optičkim mikroskopom u nenagriženom stanju izmjerila debljina oksidnog sloja, a u nagriženom stanju analizirala mikrostruktura samog uzorka.

2. ČELICI

Čelik je legura željeza i ugljika (do 2,14%C), uz dodatak legirajućih elemenata [1].

Na slici 1 je prikazan jedan od najvažnih dijagrama u tehničkoj praksi, dijagram željezo-ugljik. Postotak ugljika kreće se od 0 do 6,67 %.



Slika 1. Dijagram stanja Fe-C [3]

Kod ekstremno sporog hlađenja može doći do stabilne kristalizacije čistih Fe-C legura. Željezo je sivo-bijele boje, ima srednju čvrstoću te je magnetično. Ovisno o temperaturi i sastavu, dolazi do nastanka intersticijskih kristala mješanaca (δ, γ, α) ili kristala grafita, zbog slučajnog ulaska ugljika u rešetku željeza. Može doći do nastanka nekih faza i konstituenata u mikrostrukturi čelika kao što su: ferit, austenit, cementit, perlit, ledeburit, bainit, martenzit.

δ-ferit (δ-Fe): To je kruta otopina ugljika u prostorno centriranoj kubičnoj rešetci željeza i nastaje odmah nakon skrućivanja. Kod temperature oko 1456 °C javlja se maksimalna topljivost ugljika koja iznosi 0,09 %C.
Austenit: (γ-Fe) To je intersticijska kruta otopina ugljika u plošno centriranoj tetragonalnoj rešetci željeza. Kod temperature 1147 °C u γ-Fe maksimalna topljivost ugljika iznosi 2,06 %. Ima visoku žilavost i tvrdoća mu se kreće od 170-220 HB. U odnosu na sve mikrostrukturne faze čelika, austenit ima najmanji specifični volumen.
Ferit (α-Fe): To je intersticijska kruta otopina ugljika u prostorno centriranoj kubičnoj rešetci željeza. U α-Fe maksimalna topljivost ugljika na temperaturi 723 °C iznosi 0,025 %, a na sobnoj temperaturi iznosi samo 0,008 %. Tvrdoća mu iznosi oko 60 HB, zbog čega je najmekša faza u dijagramu Fe-Fe_3C.
Cementit (Fe_3C): To je metastabilan intersticijski spoj. Tvrdoća mu iznosi oko 800 HB. On je tvrd i krhak željezni karbid, koji sadrži 6,67 mas. %C.
Perlit: To je eutektoidna smjesa ferita i cementita. On sadrži 0,8 %C i nastaje vrlo sporim hlađenjem na 723 °C. Bijele feritne osnove ili matrice i tanke pločice cementita čine sastav lamelarne strukture perlita.
Ledeburit: To je eutektična mješavina austenita i cementita, sa sadržajem ugljika 4,3 %. Nastaje kod temperature 1147 °C .
Bainit: To je struktura sastavljena od ferita i cementita. Dobiva se kada se čelik hladi brzinom između gornje i donje kritične brzine hlađenja na nižim temperaturama, odnosno između temperature stvaranja perlita i martenzita, ali je struktura različita od perlita.
Martenzit: Predstavlja prezasićenu krutu otopinu ugljika u volumno centriranoj tetragonalnoj rešetci. Tvrdoća mu iznosi 728 HB, zbog čega je krhak. Ima najveći specifični volumen u odnosu na sve mikrostrukturne faze čelika. M_s predstavlja temperaturu početka stvaranja martenzita, a M_f predstavlja završetak stvaranja martenzita. Martenzit nastaje kod kaljenog čelika u obliku nakupina igličastih kristala, koji se sijeku pod određenim kutem. Ne ovisi o vremenu, nego o temperaturi i pretvorba je bez difuzije [3].

Čelik je važan konstrukcijski i alatni materijal zbog dobre kombinacije mehaničkih svojstava kao što su: žilavost, čvrstoća, duktilnost, koje je moguće ostvariti utjecajem na kemijski sastav, oblikovanjem deformiranjem te naknadnom toplinskom obradom. Nakon lijevanja taljevine u kalupe, čelik se oblikuje deformiranjem u željeni oblik, odnosno u poluproizvod (trake, limove, cijevi), što je prikazano na slici 2 [1].



Slika 2. Bešavne okrugle čelične cijevi [4]

Čelici po kemijskom sastavu mogu biti [1]:

- zajamčenog ili nezajamčenog sastava,
- ugljični (nelegirani) i legirani,
- prema vrsti legirajućih elemenata: Cr, Ni, Mn, Si, W, Cr-Ni čelici,
- prema kvaliteti-čistoći: obični (P i S maksimalno 0,1 %), kvalitetni (P i S maksimalno po 0,045 %) i plemeniti (P i S maksimalno po 0,03 %).

2.1. Konstrukcijski čelici

Konstrukcijski čelik je ugljični čelik u kojem je sadržaj ugljika manji od 0,6 % ili legirani čelik koji sadrži uglavnom Mn, Si, Cr, Ni i W.

Konstrukcijski čelici su [1]:

- opći konstrukcijski čelici,
- čelici povišene čvrstoće,
- čelici za cementiranje,
- čelici za poboljšavanje,
- čelici za nitriranje,
- čelici za opruge,
- čelici poboljšane rezljivosti,
- korozijski postojani čelici, odnosno nehrđajući čelici,
- čelici za rad pri povišenim i visokim temperaturama,
- čelici za rad pri niskim temperaturama,
- visokočvrsti čelici.

Koriste se kod izrade konstrukcijskih dijelova strojeva i uređaja. Služe za izradu ventila, zupčanika, osovina, vijaka, nosača opruga, poklopaca, kućišta, što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Matrica s valjcima za rolanje i osovinama [5]

Što se tiče mehaničkih svojstava, oni imaju visoku granicu razvlačenja, visoku granicu puzanja i čvrstoću pri povišenim temperaturama. Otporni su na trošenje i koroziju te obradivi odvajanjem čestica (rezanje), zavarljivi i skloni hladnom oblikovanju (savijanje, duboko vučenje) [6].

2.2. Čelici za poboljšavanje

Pripadaju skupini konstrukcijskih čelika koji su na osnovi svojeg kemijskog sastava, posebno sadržaja ugljika, podesni za kaljenje i poslije popuštanja pokazuju u tzv. poboljšanom stanju visoku žilavost uz povišeno naprezanje tečenja.

Čelici za poboljšavanje se općenito koriste za izradu elemenata konstrukcija koji trebaju izdržati posebno mehaničko opterećenje. Također, imaju ogromnu primjenu kod velikog broja odgovornih i opterećenih dijelova kao što su: osovine, vratila, zupčanici, razni dijelovi za poljoprivredne i građevinske strojeve, motorna vozila i sl. Na slici 4 je prikazana glavna osovina vjetroagregata.

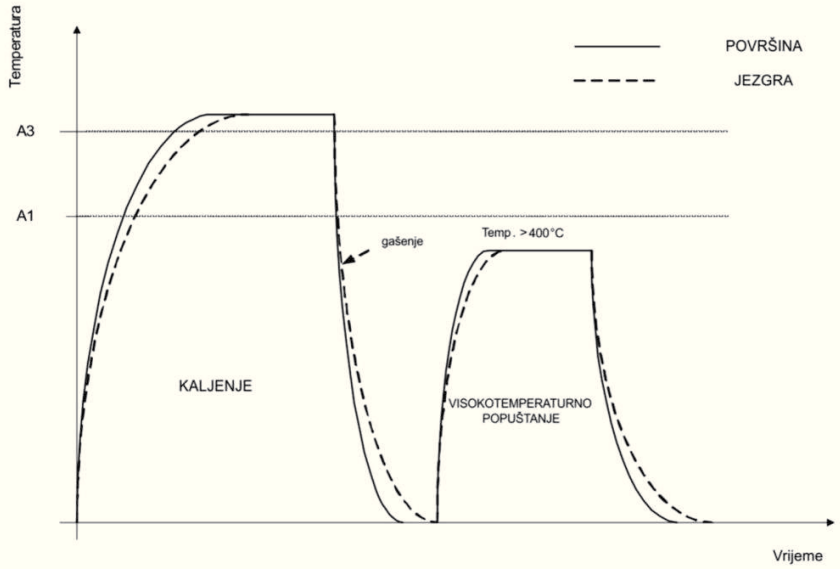


Slika 4. Glavna osovina vjetroagregata izrađenog iz čelika za poboljšavanje [7]

Zahtjevne vrijednosti čvrstoće i žilavosti proizlaze iz opterećenja, a uz statička naprezanja ponekad se uzima i dinamička izdržljivost. Naprezanje tečenja kreće se od 400 Nmm^{-2} do čak iznad 1800 Nmm^{-2}, a ono se postiže različitim vrstama čelika za poboljšavanje [8].

Oni pripadaju kvalitetnim i plemenitim čelicima i sadržaj ugljika im se kreće od 0,2 % do 0,6 %. Prilikom postupka poboljšavanja konstrukcijskih nelegiranih i niskolegiranih čelika, dolazi do postupka kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja, gdje se dobiva željena granica elastičnosti, čvrstoća i dobra žilavost. Na slici 5 je prikazan dijagram postupka poboljšavanja čelika toplinskom obradom [1].

Tri koraka koja se koriste kod poboljšavanja su: austenitiziranje, kaljenje i popuštanje.



Slika 5. Dijagram postupka poboljšavanja čelika [1]

Zagrijavanjem čelika dolazi do prelaska u γ- fazu (austenit) u kojoj se može otopiti veća količina ugljika i ostalih elemenata. Postupkom kaljenja dolazi do ponovne transformacije u α – fazu (ferit) te do drugih procesa transformacije, što dovodi do nastanka različite mikrostrukture čelika.

Postizanje visoke čvrstoće s istodobno visokom žilavosti uz određen kemijski sastav, toliko je više kolika je temperatura transformiranja niža, to jest s rastućim pothlađenjem γ → α-transformacije. Kaljivost čelika povećava se povišenjem sadržaja ugljika, ali i dodatkom legirajućih elemenata poput Mn, Cr, Mo i Ni, koji snižavaju temperaturu i brzinu γ → α-transformacije. Legirajući elementi u čeliku čine to svaki za sebe u određenom specifičnom mjerilu koje može ovisiti o daljnjim veličinama, npr. kombinaciji legirajućih elemenata, stanju otapanja, homogenosti austenita i veličini zrna. Pri kaljenju dobivenu najveću tvrdoću i dubinu otvrdnjavanja po presjeku nekog komada moguće je mijenjati kombinacijom zadanog sadržaja ugljika sa zadanim sadržajem legirajućih elemenata.

Tvrdoća transformirane mikrostrukture ovisi o sadržaju ugljika. Kombinacijom određenog sadržaja ugljika s određenim sadržajem legirajućih elemenata moguće je u širokim granicama mijenjati pri kaljenju dobivenu najvišu tvrdoću i dubinu otvrdnjavanja po presjeku nekog komada [8]. U tablici 1 navedeni su neki tipični čelici za poboljšavanje [3].

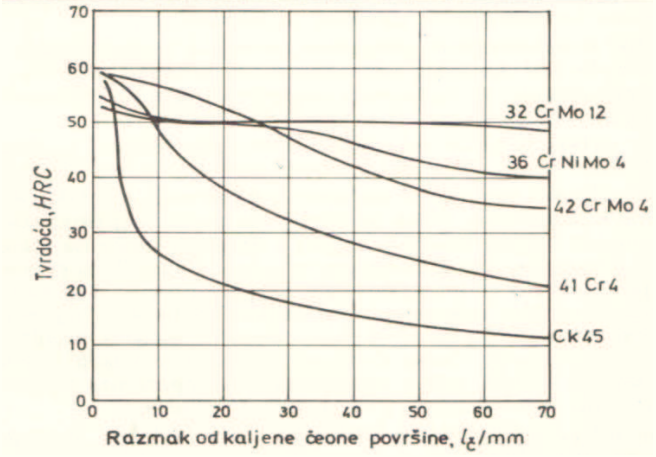
Tablica 1. Čelici za poboljšavanje [3]

Oznaka čelika		Sastav "ostalo" %	Stanje meko žareno HB_{max}	Promjer proizvoda 16-40 mm*				Promjer proizvoda 160-250 mm*				Toplinska obradba, °C/hlađenje	
DIN 17006	HRN			R_m, N/mm^2	$R_{p0,2}$, N/mm^2, min.	A_5, %	KV, J, min.	R_m, N/mm^2	$R_{p0,2}$, N/mm^2, min.	A_5, %	KV, J, min.	Kaljenje	Popuštanje
C35 Ck35	Č1330 Č1331	-	172	580-730	365	19	41					840 -870 voda	550-660 zrak, peć
C45 Ck45	Č1530 Ć1531	-	206	660-810	410	16	27					820 -850 voda	550-660 zrak, peć
C60 Ck60	Č1630 Č1631	-	243	780-930	490	13	-					800-830 voda	550-660 zrak, peć
28 Mn 6	Č3135		223	690-840	490	15	48					830-860 voda, ulje	550-660 ulje
34 Cr 4	Č4130		217	780-930	590	14	48					840-870 voda, ulje	540-680 ulje
25 CrMo 4	Č4730	0,2 Mo	217	780-930	590	14	55					850-880 ulje	540-680 zrak, peć
34 CrMo 4	Č4731	0,2 Mo	217	880-1080	665	12	50	690-840	460	15	48	840-870 ulje	540-680 zrak, peć
42 CrMo 4	Č4732	0,2 Mo	217	980-1180	765	11	41	740-890	510	14	41	830-860 ulje	540-680 zrak, peć
30 CrMoV 9	Č4734	0,2 Mo 0,15 V	248	1230-1430	1030	9	34	880-1080	685	12	48	850-880 ulje	540-680 zrak, peć
50 CrV 4	Č4830	0,15 V	235	980-1180	785	10	34	780-930	590	13	34	830-860 ulje	540-680 zrak
36 CrNiMo 4	Č5430	1 Ni 0,2 Mo	217	980-1180	785	11	41	740-890	540	14	48	830-860 ulje	540-680 zrak
30 CrNiMo 8	Č5432	2 Ni 0,4 Mo	248	1230-1430	1030	9	34	880-1080	685	12	48	830-860 ulje	540-680 zrak

* Nakon popuštanja pri 600 °C

Najmanju tvrdoću po dubini ima nelegirani čelik Ck 45 koji pokazuje već poslije nekoliko milimetara od kaljene površine okomit pad tvrdoće. Preko cijele ispitivane duljine od oko 70 mm čelik 32CrMo12 s najvećom tvrdoćom po dubini pokazuje vrlo malen ili skoro nikakav pad tvrdoće, što je prikazano na slici 6 [8].

Oznaka čelika po:		Kemijski sastav u %								T_k/°C
JUS-u	DIN-u	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	
Č 1531	Ck 45	0,45	0,29	0,68	0,010	0,028				850
Č 4131	41 Cr 4	0,41	0,32	0,72	0,018	0,032	1,04			"
Č 4732	42 CrMo 4	0,42	0,35	0,77	0,013	0,028	1,07	0,23		"
Č 5430	36 CrNiMo 4	0,37	0,29	0,68	0,022	0,018	1,03	0,23	1,00	"
Č 4738	32 Cr Mo 12	0,31	0,30	0,56	0,020	0,020	3,10	0,40		880



Slika 6. Kretanje tvrdoće na čeono kaljenim uzorcima različitih čelika za poboljšavanje [8]

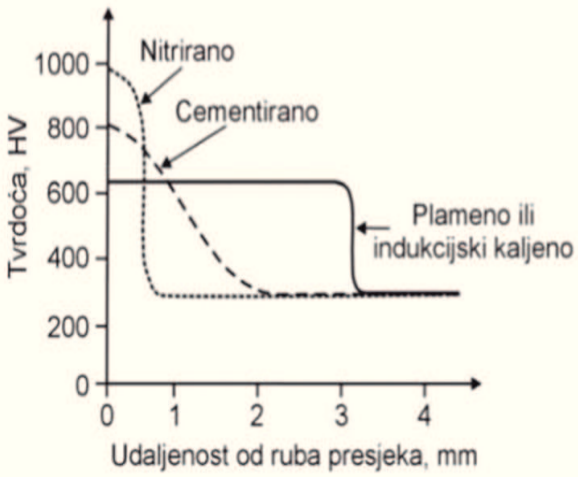
Čelici za poboljšavanje se mogu podijeliti u dvije skupine:

1. Čelici za površinsko kaljenje

Visoka otpornost na trošenje i dinamička izdržljivost površinskog sloja mogu se postići površinskim kaljenjem. Površinsko kaljenje može biti plameno ili indukcijsko. Postupkom postižemo da svojstva površine budu usporediva sa svojstvima cementiranog čelika, s time da sredina ima znatno bolja svojstva.

Nelegirani i niskolegirani čelici s oko 0,35 % - 0,60 %C mogu se površinski kaliti. Mogu se brzo zagrijavati i hladiti (voda ili ulje), a da pritom ne dođe do površinskih napuknuća i toplinskih naprezanja, jer im to omogućava visoka toplinska vodljivost.

Manje od 0,025 %P imaju nelegirani čelici, a niskolegirani čelici imaju manje od 0,035 %P. Zbog visoke čistoće osigurana im je visoka žilavost i jednoličnost tvrdoće zakaljenog sloja, što je prikazano na slici 7 [3].



Slika 7. Usporedba tvrdoće kroz površinski sloj čelika Cf53 nakon nitriranja, cementiranja i površinskog kaljenja [3]

2. Čelici za velike otkivke

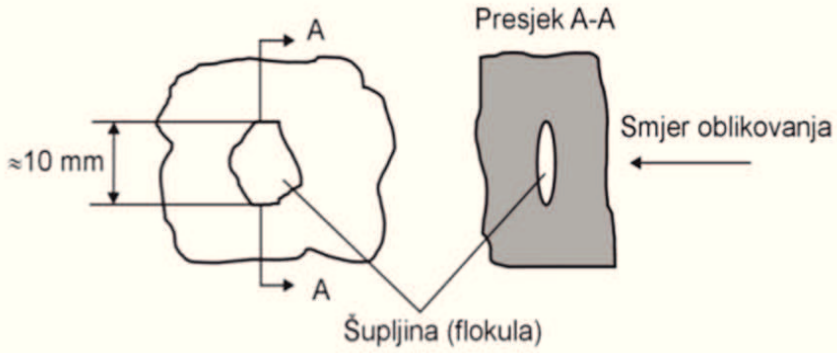
Koriste se za veće konstrukcije i alate. Oni se obrađuju (oblikuju) najčešće na kovačkim prešama, a od ostalih čeličnih proizvoda razlikuju se svojom dimenzijom, masom i određenim zahtjevima kvalitete.

Svoju primjenu pretežno nalaze u:

- strojogradnji (pumpe, preše, metalurška i rudarska oprema, brodogradnja),
- energetskoj privredi (energane na paru, plin, hidro i nuklearne),
- kemijskoj industriji, nuklearnoj tehnici i izradi aparata,
- proizvodnji alata u obliku valjaka, kokila za centrifugalno lijevanje, recipijenata, kalupa za prešanje, trnova za proizvodnju cijevi.

Iz gore navedenih područja možemo zaključiti da se radi o konstrukcijskim dijelovima različite vrste: ekscentarska vratila, osovine, spremnici, turbinske i induktorske osovine, radilice, klipovi [8].

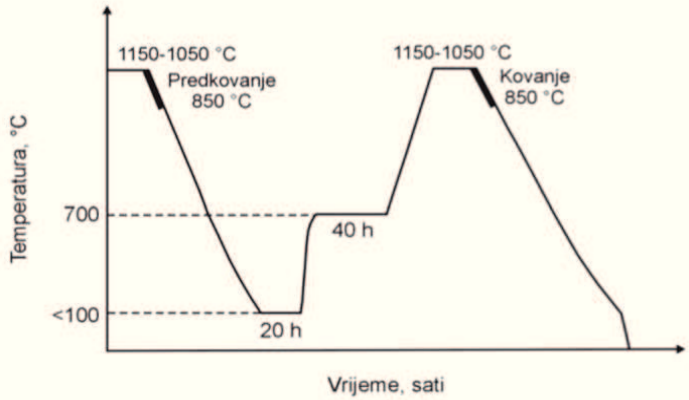
Oni se primjenjuju kod otkivaka promjera većeg od 100 mm. Kod hlađenja velikih presjeka dolazi do pojave temperaturnih razlika između sredine presjeka i površine, što utječe na pojavu zaostalih naprezanja. Pritom najčešće dolazi do pojave pukotina, jer se takva naprezanja ne mogu lako ukloniti. To se može izbjeći visokom čistoćom čelika, izostankom segregacija i mikropukotina, ujednačavanjem svojstava i mikrostrukture preko cijelog presjeka proizvoda. Ako je prisutan otopljeni vodik, kod velikih otkivaka javlja se opasnost od nastanka šupljina u obliku pahuljica (flokula), što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz flokule nastale zbog djelovanja vodika [3]

Prilikom hlađenja čeličnih proizvoda velikog presjeka dolazi do nakupljanja vodika na defektima (uključcima ili primarnim granicama zrna) s obzirom na to da otopljeni vodik ne može izdifundirati. Ti defekti najčešće se nazivaju vodikovim „zamkama". Nastanak molekularnog vodika dovodi do porasta tlaka u zamkama, što uzrokuje stvaranje šupljina i pukotina. Ovaj fenomen je poznat u literaturi kao vodikova krhkost čelika [9].

Uklanjanje vodika provodi se žarenjem velikih otkivaka, što je prikazano na slici 9 [3].



Slika 9. Shematski prikaz dijagrama žarenja za sprječavanje pojave flokula [3]

3. KOROZIJA

3.1. Općenito o koroziji

Korozija je kemijsko trošenje materijala djelovanjem plinovitog ili kapljevitog medija pri čemu nastaju čvrsti, otopljeni ili plinoviti produkti [10]. Klasificirati možemo koroziju prema mehanizmu procesa, prema geometrijskom obliku korozijskog oštećenja i prema korozivnim sredinama.

Klasifikacija korozijskih procesa prikazana je slikom 10.



Slika 10. Klasifikacija korozije [11]

Najvažnija je podjela prema mehanizmu procesa na:

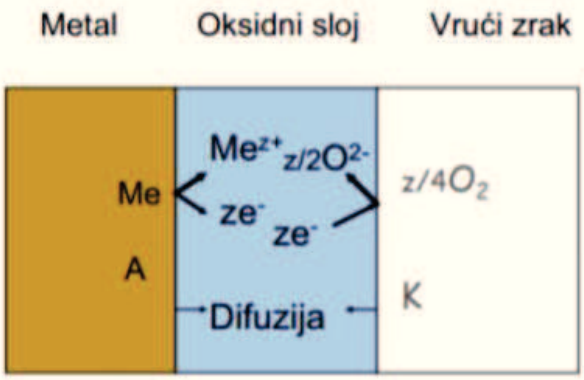
- kemijsku koroziju (u neelektrolitima) i
- elektrokemijsku koroziju (u elektrolitima) [10].

S obzirom na to da je u ovom radu proučavana kemijska korozija praćenjem nastanka oksidnog sloja u funkciji vremena zagrijavanja, u narednom poglavlju će biti objašnjen mehanizam kemijske korozije.

3.2. Kemijska korozija

Do kemijske korozije dolazi kemijskom reakcijom metala i medija (najčešće suhi vrući plin), gdje nastaju različiti spojevi (najčešće oksidi i sulfidi). Odvija se u fluidnim neelektrolitima bez kapljevite vode:

- u vrućim plinovima, osobito onima nastalim izgaranjem pri visokim temperaturama, kao što je npr. vrući zrak, što je prikazano na slici 11.
- u organskim kapljevinama: npr. bezvodna goriva i maziva.



Slika 11. Oksidacija metala - Wagnerova teorija kemijske korozije [11]

Oksidacija metala se može prikazati pomoću dvije parcijalne reakcije [11]:

$$A: Me \rightarrow Me^{z+} + ze^- \qquad \text{oksidacija (metal/oksidni sloj)} \qquad (1)$$

$$K: z/4O_2 + ze^- \rightarrow z/2O^{2-} \qquad \text{redukcija (oksidni sloj/zrak)} \qquad (2)$$

$$\sum: Me + z/4\ O_2 \rightarrow Me^{z+} + z/2O^{2-} \rightarrow MeO_{z/2} \qquad (3)$$

Prva reakcija se odnosi na otpuštanje elektrona pri čemu kažemo da se metal otapa, a mjesto odvijanja oksidacije je anoda. Suprotno tome, na katodi se odvija redukcija, tj. kisik prima elektrone i nastaje oksidni ion. Konačna, sumarna reakcija ovog procesa oksidacije je nastanak metalnog oksida, zbog toga što vrući oksidativni plinovi obično sadrže kisik, ugljikov dioksid i vodenu paru. Reakcija kemijske korozije može se prikazati i jednostavnije jednadžbom [12]:

$$n\ Me + m\ X \rightarrow Me_nX_m \qquad (4)$$

gdje su: n, m - stehiometrijski koeficijenti koji su obično cijeli brojevi (1, 2, 3 ili 4),
Me - atom metala,
X - agresivna komponenta okoline.

Sumporne pare, sumporovodik ili organski spojevi dvovalentnog sumpora nalaze se u sadržaju maziva, goriva i vrućim plinovima te uzrokuju sulfidnu koroziju tvoreći sulfide.

Tok korozijskog procesa

Korozijski proces može se odvijati na dva načina: neometano i usporeno.

Kod metalne površine koja je izložena stalnom agresivnom djelovanju, pri konstantnoj temperaturi i brzini odvija se neometani proces, pri čemu nastaje korozijski produkt bez zaštitnog djelovanja, a njegova debljina raste linearno s vremenom prema reakciji [12]:

$$y = k_1 \cdot t + C_1 \tag{5}$$

gdje su:

y - debljina korozijskog sloja,
k_1 - konstanta brzine korozije,
t - vrijeme procesa,
C_1 - debljina korozijskog sloja prije samog procesa.

Kada korozijski produkti djeluju zaštitno, dolazi do nastanka usporenog korozijskog procesa, a brzina korozije obrnuto je proporcionalna debljini sloja, jer do daljnje korozije dolazi samo difuzijom reaktanata kroz sloj. Pritom, debljina sloja raste s vremenom, uz parabolni zakon rasta:

$$y^2 = 2k_2 \cdot t + C_2 \tag{6}$$

gdje su:

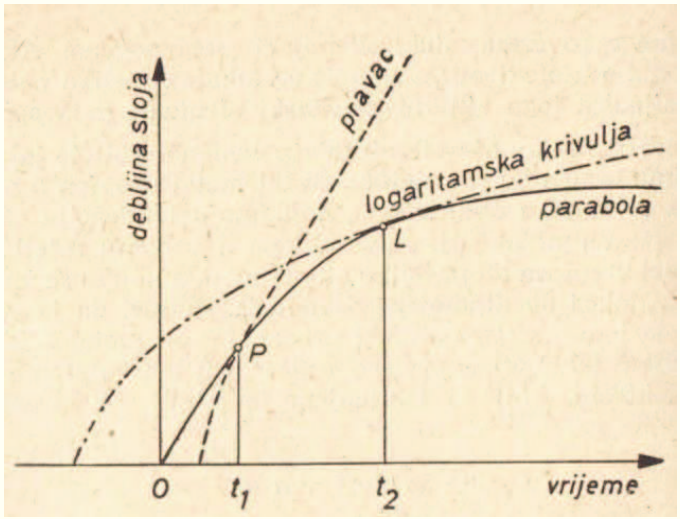
$2k_2$ - K - konstanta brzine korozije,
C_2 - kvadrat debljine korozijskog sloja prije procesa.

Korozija na nekim metalima u početku teče linearno uz nastanak tankih slojeva, a zatim parabolno s rastom debljih slojeva. Zatim nastaje prijelazni period, gdje se ne može izračunati brzina korozije ni linearno, a ni parabolnim zakonom, dok ne prevlada parabolni tijek korozije. Mnogi metali kemijski korodiraju pri čemu je tok kemijskog procesa logaritamski:

$$y = k_3 \cdot \log\left(C_3 \cdot t + C_4\right) \tag{7}$$

gdje su: k_3, C_3 i C_4 - konstante.

Na slici 12 prikazan je tok korozijskog procesa prema tri poznata mehanizma rasta oksidnog sloja. Proces korozije teče prvo linearno, zatim nastavlja parabolno i na kraju logaritamski.



Slika 12. Tok procesa korozije prema tri poznata mehanizma rasta oksidnog sloja (linearnom, parabolnom i logaritamskom) [12]

Kod nižih temperatura nastaje tok korozije, koji obično dolazi nakon parabolnog perioda, a brzina korozije je vrlo malena. Tek na temperaturama između 200 °C i 400 °C dolazi do vrlo spore oksidacije čelika.
Prema Arrheniusovoj jednadžbi brzina kemijske korozije raste s temperaturom:

$$\log K = \mathrm{a} - \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{T}} \tag{8}$$

gdje su:

T - apsolutna temperatura,
a, b - konstanta (+).

Za nastanak kompaktnog sloja jedan od uvjeta je da volumen produkta korozije bude jednak ili veći od volumena metala koji je korodirao, jer tako produkt može prekriti korodiranu površinu. Prema autorima koji su prvi shvatili značenje toga kvocijenta, on se nazvao Pilling-Bedworthovim omjerom (PB), a definiran je:

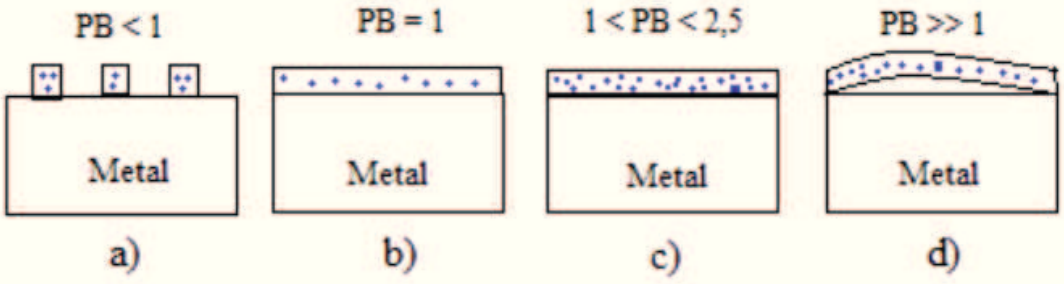
$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} = \frac{\mathrm{M_{kp}} * \rho_{\mathrm{m}}}{\mathrm{X} * \mathrm{M_m} * \rho_{\mathrm{kp}}} \tag{9}$$

gdje su:

M_{kp} - molarna masa korozijskog produkta,
ρ_{kp} - gustoća korozijskog produkta,
M_m - molarna masa metala,
ρ_m - gustoća metala,
x - broj atoma metala u molekuli korozijskog produkta.

Produkti korozije daju kompaktne slojeve, ako se PB omjer kreće između 1 i 2,5. Previsok PB omjer nije dobar jer dolazi do bujanja korozijskog produkta na metalu uz visoke tlačne napetosti. Kao posljedica toga dolazi do odvajanja produkta od metala i nastanka pukotine [13].

Na slici 13 mogu se vidjeti različiti PB omjeri u ovisnosti o prekrivenosti sloja metala oksidom. Na slici 13a može se vidjeti napregnut oksid koji puca i nema zaštitnog djelovanja, a na slici 13b je prikazan kompaktan sloj oksida zaštitnog djelovanja od prodora O_2. Vrlo kompaktan sloj oksida zaštitnog djelovanja prikazan je na slici 13c, a na slici 13d prikazan je oksidni sloj koji se nabora i odvaja od metala te nema zaštitnog djelovanja.



Slika 13. Prekrivenost sloja metala oksidom za različite PB omjere [14]

Metoda mjerenja prirasta mase

Ona spada u gravimetrijske metode. Ovom metodom uzorak se zajedno važe s korozijskim produktom. Iz prirasta mase računa se količina korodiranog metala. Brzina korozije određuje se prema istoj metodi kao i kod metode mjerenja gubitka mase prema izrazu [13]:

$$\mathcal{V} = \frac{\Delta m}{S * \Delta t} \qquad [\text{kg m}^{-2}\text{d}^{-1}] \tag{10}$$

gdje su:

$\mathcal{V}$ - brzina korozije,
S - površina metala,
Δt - vrijeme trajanja eksperimenta.

Kod ove metode Δm predstavlja prirast mase uslijed nastalog korozijskog produkta. Kod ove metode značajno je poznavanje sastava korozijskih produkata i ona se često primjenjuje kod korozije u vrućim plinovima i kod atmosferske korozije.

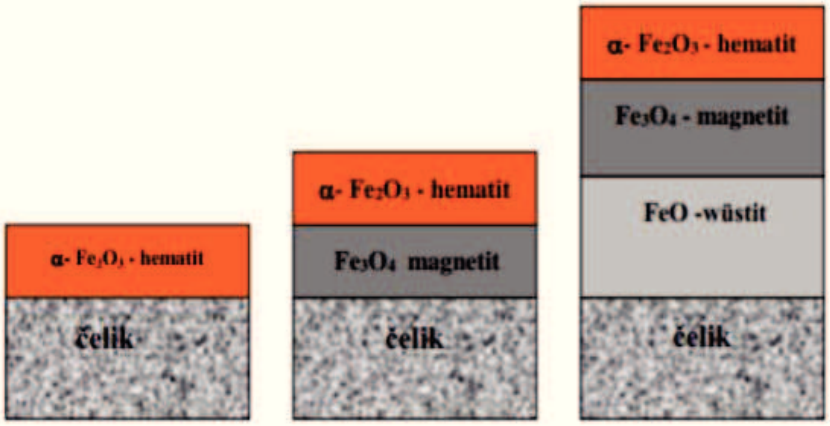
Oksidni slojevi na površini čelika

Različiti slojevi željeznog oksida nastaju na površini čelika prilikom toplinske obrade, zavarivanja, odnosno pri sobnoj i povišenoj temperaturi. Slojevi FeO (wüstita), Fe_3O_4 (magnetita) i Fe_2O_3 (hematita) nastaju na površini čelika, kao što je prikazano na slici 14.

a) Samo sofisticiranim znanstvenim metodama mogu se dokazati nevidljivi slojevi, jer je boja metala preko njih vidljiva. Slojevi dobro štite metalnu površinu na kojoj se nalaze, a debljina sloja iznosi manje od 100 nm. Takav je upravo sloj Fe_2O_3 (hematit) koji za nekoliko sati nastaje na sobnoj temperaturi na površini čelika.

b) Na površini čelika pri temperaturi od 200 do 450 ^oC nastaju vidljivi sloj Fe_3O_4 (magnetita) i sloj Fe_2O_3 (hematita) koji su deblji.

c) Na površini čelika pri temperaturi većoj od 575 ^oC nastaju još deblji slojevi FeO (wüstita), Fe_3O_4 (magnetita) i Fe_2O_3 (hematita) [2].



Slika 14. Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [2]

Slojevita struktura ovog oksida može se prikazati omjerom [9]:

$$FeO : Fe_3O_4 : Fe_2O_3 = 100 : 10 : 1$$

Zbog nepovoljnih svojstava wüstita, odgor ima slabu zaštitnu sposobnost.

Za korozijski proces važni su sastav, struktura i stanje površine metala. Manje korodiraju glatke i čiste metalne površine od hrapavih i onečišćenih, jer je njihova stvarna veličina mnogo veća od geometrijske pa je tako korozija kao površinska reakcija ubrzana [10]. Plinovi koji potiču oksidaciju kao što su: O_2, H_2O, CO_2 i SO_2, te reducirajući plinovi CO i H_2 i inertni plinovi mogu se nalaziti u pećnoj atmosferi.

Na površini zagrijavanog čelika nastaje oksidni sloj (odgor), kao produkt kemijske reakcije željeza i legirajućih elemenata s oksidirajućim plinovima. Zbog stvaranja odgora dolazi do gubitka mase čeličnog uloška od 1-3 % i javljaju se problemi koje stvara odgor u procesu valjanja. Drugim riječima, nastaju proizvodi s greškama, a na podnicama unutar peći se stvaraju naslage.

Prilikom zagrijavanja na višim temperaturama dolazi do povećavanja plastičnosti i smanjivanja deformacijskog otpora. Dolazi do nepoželjnih procesa, kao što je rast zrna i povećanje debljine odgora. Kod prekomjernog zagrijavanja može doći do razugljičenja, pregrijavanja i pregaranja čelika.

Kod kemijske reakcije plinova iz pećne atmosfere s ugljikom koji se nalazi u čeliku dolazi do procesa razugljičenja. On negativno utječe na mehanička svojstva čelika smanjujući njegovu žilavost [15].

Prilikom zagrijavanja nelegiranih, niskolegiranih i srednje legiranih čelika dolazi do stvaranja sljedećih oksida:

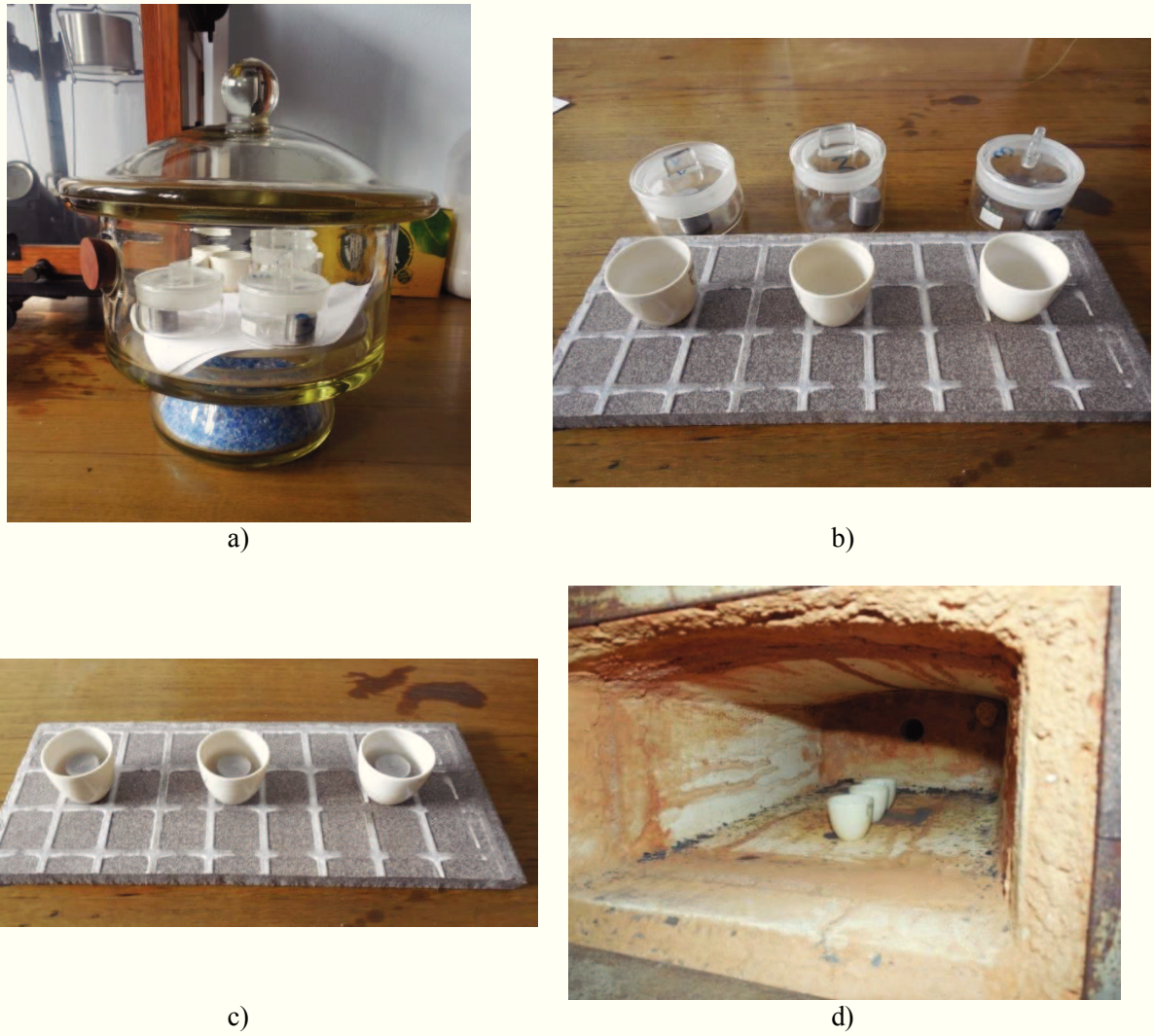
- wüstit (FeO) → 60 - 95 %
- magnetit (Fe_3O_4) → 4 - 40 %
- hematit (Fe_2O_3) → 0 - 5 %

Na visokim temperaturama postojana su sva tri sloja, a ispod 570°C postojani su samo Fe_3O_4 i Fe_2O_3 . Hlađenjem na zraku pothlađuje raspadanje wüstita do sobne temperature. Difuzija željeza prema van i na površini raspoloživ kisik uslijed kemijske sorpcije odgovorni su za stvaranje odgora. Pri stvaranju odgora agresivnost H_2O je veća od agresivnosti CO_2 i zraka. Kod čelika vidljiva oksidacija tek počinje na temperaturi iznad 600 °C. Porastom ugljika u čeliku smanjuje se odgor. Stvaranje odgora može se usporiti s dodatkom Cr i Al [16].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Analizirani materijal jest čelik za poboljšavanje HRN Č.4732, kemijskog sastava: 0,42% C, 0,65% Mn, 1,05% Cr, 0,22% Mo. Uzorci su obrađeni na oblik valjka dimenzija ϕ15x15 mm. Eksperiment je osmišljen kako bi se pratilo stvaranje oksida u funkciji vremena zagrijavanja, zbog čega je svaki uzorak bio različito zagrijavan u peći: prvi uzorak 24 sata, drugi 48 sati, a treći 72 sata na temperaturi 850°C.

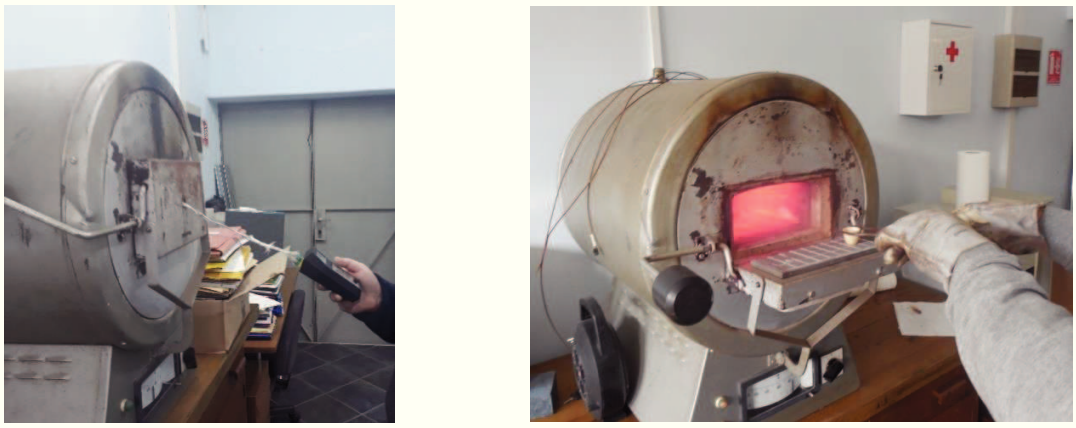
Uzorci su u peć stavljeni u porculanskim lončićima (slika 15), koji su prethodno odžareni do konstantne mase na temperaturi 850°C. Prije postavljanja u peć lončići i uzorci su izvagani na digitalnoj vagi.



a) b) c) d)

Slika 15. Porculanski lončići s uzorcima nakon vaganja: a) postavljeni u eksikator, b) izvađeni iz eksikatora, c) pripremljeni za ulaganje u peć i d) postavljeni u peć za žarenje

Narinuta temperatura peći za žarenje od 850°C kontrolirana je digitalnim termometrom, kako je prikazano na slici 16a. Prvi je uzorak s lončićem držan u peći 24 sata (jedan dan) nakon predgrijavanja uzorka od cca. 2 sata, a svaki sljedeći uzorak je držan u peći jedan dan dulje od onog prethodnog. Vađenje jednog od uzoraka iz peći prikazano je na slici 16b.



a) b)

Slika 16. Provođenje eksperimenta: a) kontrola temperature zagrijavanja digitalnim termometrom, b) vađenje jednog od uzoraka iz peći

Nakon hlađenja na zraku uzorci su zajedno s lončićima stavljeni u eksikator i ponovno zajedno izvagani na digitalnoj vagi „Mettler Toledo AB 204-S‘‘ (slika 17).



Slika 17. Vaganje porculanskog lončića s uzorkom na digitalnoj vagi

Konačan rezultat odrađenog eksperimenta i vaganja prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava, u tablici 3.

Nadalje, jedan uzorak koji nije zagrijavan i tri uzorka koja su zagrijavana na 850°C, u svrhu promatranja nastalih željeznih oksida, bili su podvrgnuti metalografskoj analizi, tj. ispitivanju mikrostrukture uzoraka pomoću svjetlosnog mikroskopa.

Pomoću ovog uređaja dobivaju se informacije o mikrostrukturi, mogu se detektirati pukotine, poroznost, uključci te dobiti informacija o veličini sloja oksida. Da bi dobili ispravne informacije, površinu uzorka prije analize potrebno je izbrusiti i ispolirati. Uzorci su pažljivo postavljeni u uređaj za pripremu uzoraka. Praškasta vodljiva masa u uređaju najprije je sabijena, zatim grijana 2,5 minute te potom prešana tlakom od 250 bara i hlađena (slika 18). Nakon ulaganja uzoraka u vodljivu masu uslijedilo je njihovo brušenje i poliranje (slika 19), kako bi površine bile adekvatno pripremljene za metalografsku analizu. Brušenje je provedeno brusnim papirima različite granulacije zrna, postupno od najgrublje, prema najsitnijoj granulaciji, kako bi se što bolje izbrusila površina uzorka (prema tablici 2). Za vrijeme brušenja površina uzorka konstantno je hlađena vodom radi sprječavanja utjecaja topline na promjenu mikrostrukture. Uzorci su brušeni vodobrusnim papirom gradacije 120, 400 i 600, a na kraju su ispolirani vodenom suspenzijom (Al_2O_3 prah granulacije 0,03 μm pomiješan s vodom) na filcu za poliranje (tablica 2). Poliranjem na vrlo glatkoj površini uzorak poprima zrcalan izgled površine bez ogrebotina i pukotina.

Operacije pripreme uzoraka su sljedeće:

(I) vruće izostatsko prešanje gdje je svaki uzorak uložen u vodljivu masu Conductomet tvrtke Buehler (slika 18), te

(II) brušenje i poliranje uzoraka koje je provedeno na uređaju Phoenix Beta tvrtke Buehler (slika 19), a parametri tih postupaka navedeni su u tablici 2.



a) b)

Slika 18. Uređaj za vruće izostatsko prešanje (Buehler Simplimet 1000): a) masa i uzorak u fazi zagrijavanja, b) uzorak uložen u masu



a)



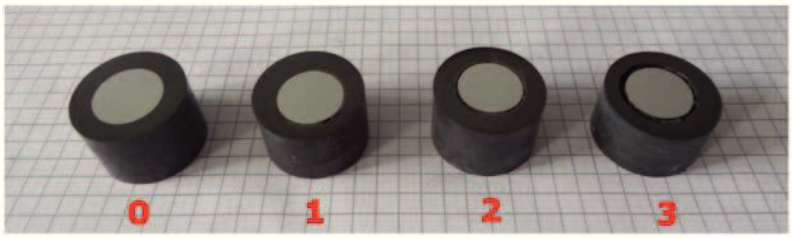
b)

Slika 19. Uređaj za: a) brušenje i b) poliranje uzoraka uloženih u masu tijekom rada

Tablica 2. Parametri brušenja i poliranja uzoraka čelika (HRN Č.4732) uloženih u masu

Brušenje					
Podloga	Gradacija	Medij	Brzina rotacije ploče, okr/min	Tlačna sila, N	Vrijeme, min
SiC – papir	120	voda	150	30	2
	400			20	3
	600			20	5
Poliranje					
Podloga	Granulacija zrna	Medij	Brzina rotacije ploče, okr/min	Tlačna sila, N	Vrijeme, min
Tkanina (tzv. filc)	Al_2O_3 (0,03µm)	voda + Al_2O_3	150	20	5

Izbrušeni i ispolirani uzorci uloženi u masu prikazani su na slici 20.



Slika 20. Izbrušeni i ispolirani uzorci uloženi u masu

Na slici 20 prvi uzorak slijeva je onaj koji nije bio toplinski zagrijavan (0), drugi uzorak koji je zagrijavan 24 sata (1), treći 48 sati (2) i četvrti 72 sata (3). Debljina sloja oksida promatrana je mikroskopom Olympus GX 51 i snimljena digitalnom kamerom Olympus DP 70.

Za analizu uzoraka korišten je invertni metalografski mikroskop Olympus GX 51 s digitalnom kamerom DP 70 s mogućnošću snimanja mikrostrukture uzoraka pri povećanjima 50x do 1000x (slika 21). Uređaj je opremljen programskim paketom za automatsku obradu slike AnalySIS Materials Research Lab. Navedenim mikroskopom uzorcima je najprije promatrana debljina oksidnog sloja u nenagriženom stanju. Rezultati te analize prikazani su slikom 24 i tablicom 4.



Slika 21. Invertni metalografski mikroskop Olympus GX 51 s digitalnom kamerom DP 70

Pošto je od opisane mikroskopske analize prošao određeni vremenski period za daljnju analizu uzorci su se morali ponovno polirati, nakon čega su isprani vodom i osušeni. Potom su uzorci nagriženi 3 do 5 sekundi u 5,0 % -tnom nitalu ($HNO_3 + C_2H_5OH$), što je prikazano na slici 22.



Slika 22. Nagrizanje nitalom

Uzorci su isprani vodom, odmašćeni alkoholom i osušeni. Nakon završene pripreme uzoraka pristupilo se analizi mikrostrukture uzoraka čelika pod različitim povećanjima.

5. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon provedenih eksperimentalnih ispitivanja u ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja.

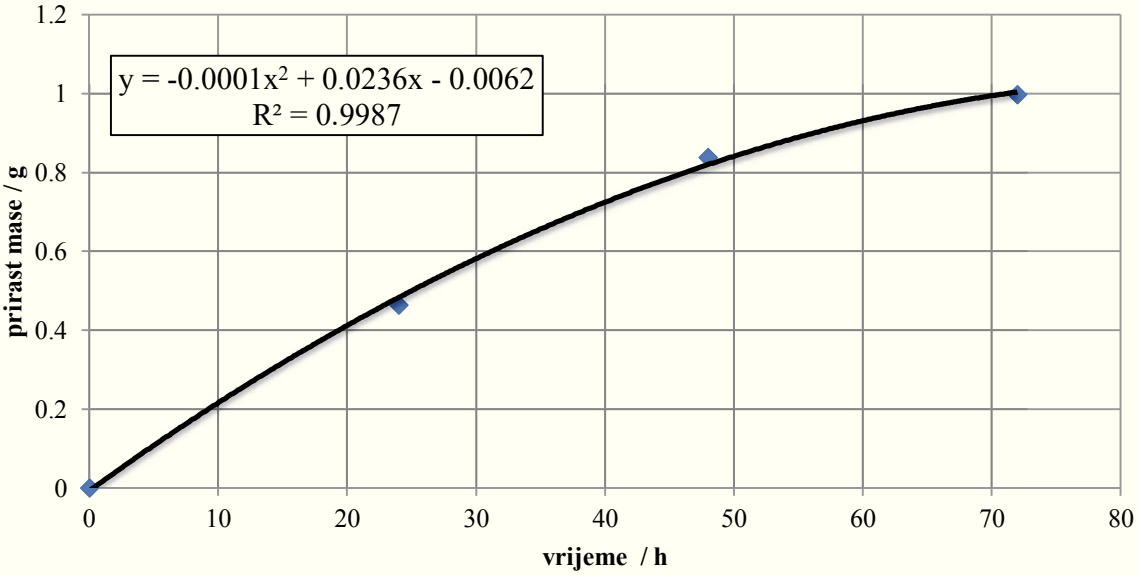
Prvi od elemenata praćenja je masa uzoraka izmjerena prije i nakon zagrijavanja. Izmjerene vrijednosti prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Usporedba masa prije i nakon zagrijavanja uzoraka

	masa prije zagrijavanja [g]			masa nakon zagrijavanja [g]	Δm [g]
UZORAK		LONČIĆ	UZORAK + LONČIĆ	UZORAK + LONČIĆ	
1.	20,8236	7,5782	28,4018	28,8664	0,4646
2.	20,7521	6,8657	27,6178	28,4562	0,8384
3.	20,8702	7,7964	28,6666	29,6644	0,9978

Iz tablice je vidljivo da kod sva tri uzorka dolazi do povećanja (prirasta) mase nakon zagrijavanja, što je u skladu s literaturom [13].

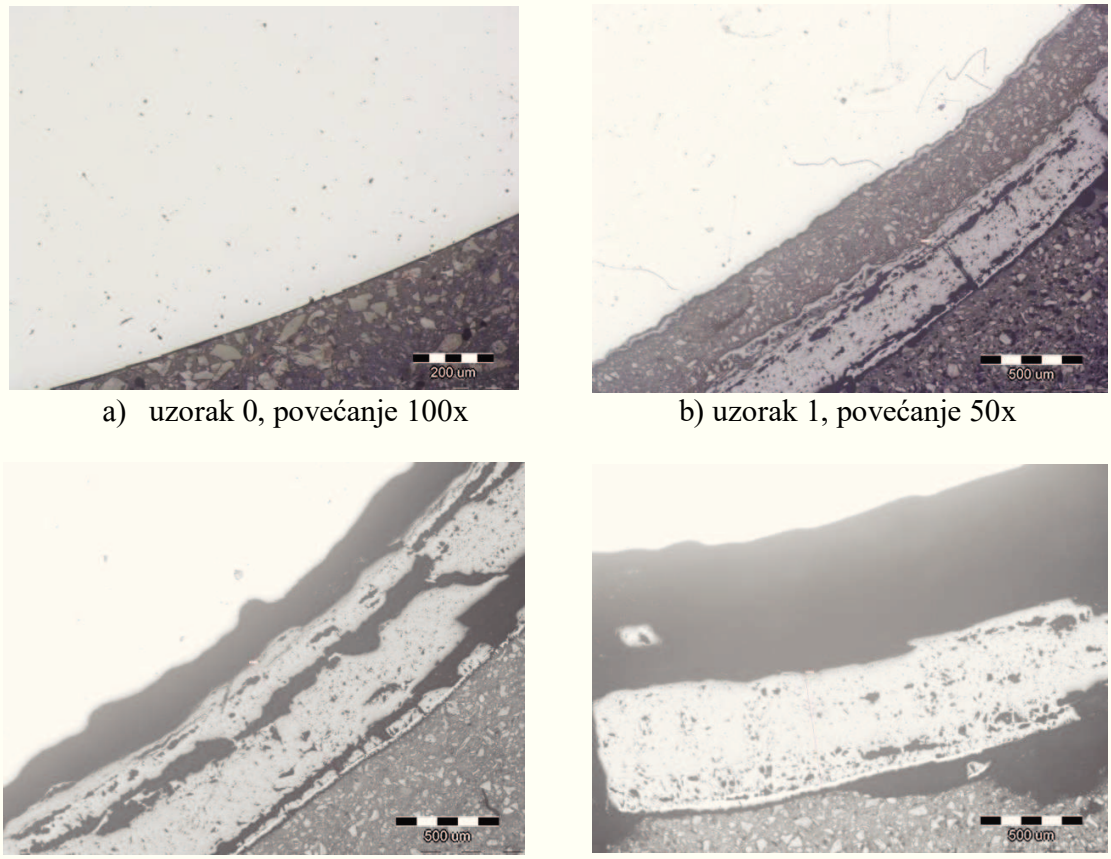
Ovisnost povećanja mase u odnosu na vrijeme zagrijavanja prikazana je dijagramom na slici 23, na kojoj se ovisnost može prikazati aproksimacijom parabolom.



Slika 23. Dijagram ovisnosti prirasta mase o vremenu zagrijavanja

Prirast mase uzorka 2, koji je bio 48 h zagrijavan, za 80,4 % veći je nego prirast mase uzorka 1, koji je zagrijavan 24 h. Prirast mase uzorka 3, koji je bio 72 h zagrijavan, za 19 % veći je nego prirast mase uzorka 2 zagrijavan 48 h, dok je njegov prirast mase za 114,8 % veći nego prirast mase uzorka 1 zagrijavan 24 h.

Debljina oksidnog sloja na svim uzorcima (0, 1, 2, 3) promatrana je mikroskopom Olympus GX 51 i snimljena digitalnom kamerom Olympus DP 70, što je prikazano na slici 24. Rezultati debljine oksidnog sloja nakon mjerenja mikroskopom nalaze se u tablici 4. Iz njih je vidljivo da se ovisno o vremenu zagrijavanja oksidni sloj povećava.



a) uzorak 0, povećanje 100x

b) uzorak 1, povećanje 50x

c) uzorak 2, povećanje 50x

d) uzorak 3, povećanje 50x

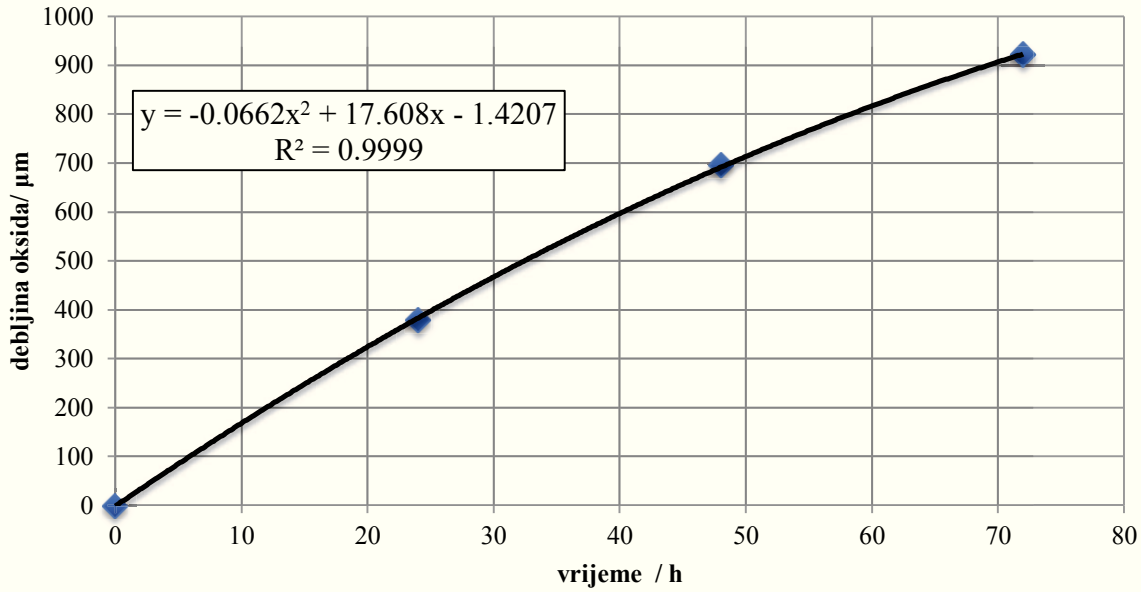
Slika 24. Metalografske snimke površinskog sloja analiziranih uzoraka

Uzorci 1, 2 i 3 su zagrijavani na 850°C i uspoređeni s uzorkom 0 te svakim prethodnim uzorkom. Može se vidjeti da se kod svakog uzorka koji je duže zagrijavan od prethodnog povećava debljina oksidnog sloja. Na slici 24 je vidljivo da na površini čelika prvo nastaje deblji sloj FeO (wüstita) neposredno uz metal, zatim tanji sloj Fe_3O_4 (magnetita) i površinski sloj Fe_2O_3 (hematita), što je u skladu s literaturom [2].

Tablica 4. Rezultati mjerenja debljine oksidnog sloja

UZORAK	Vrijeme zagrijavanja [h]	Debljina oksidnog sloja [µm]		Prosječna vrijednost [µm]
		1.	2.	
1	24	348,92	408,61	378,765
2	48	708,91	681,96	695,435
3	72	1035,60	807,59	921,595

Ovisnost povećanja debljine oksidnog sloja o vremenu zagrijavanja prikazana je dijagramom na slici 25, na kojoj se promjena može prikazati aproksimacijom parabole.

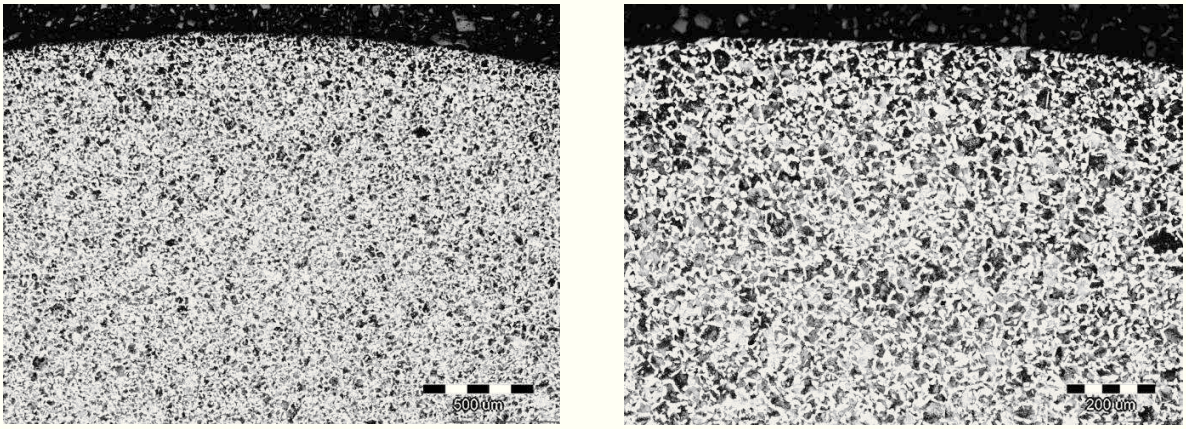


Slika 25. Dijagram ovisnosti debljine oksidnog sloja o vremenu zagrijavanja

Prirast debljine oksidnog sloja uzorka 2, koji je bio 48 h zagrijavan, za 83,6 % veći je nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 1, koji je zagrijavan 24 h. Prirast debljine oksidnog sloja uzorka 3, koji je bio 72 h zagrijavan, za 32,5 % veći je nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 2 zagrijavan 48 h, dok je njegov prirast debljine oksidnog sloja za 143,3 % veći nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 1 zagrijavan 24 h.

Nakon praćenja promjene debljine oksidnog sloja pristupilo se analizi mikrostrukture čelika. S obzirom na to da je prošlo nekoliko dana od mjerenja debljine oksidnog sloja, moralo se ponovo polirati uzorke koji su potom nagriženi nitalom. Nakon nagrizanja uzorci su ponovno stavljeni na mikroskop Olympus GX 51 kako bi se promatrala mikrostruktura. Mikrostrukturne snimka napravljene su pri različitim povećanjima i prikazane su na sljedećim slikama.

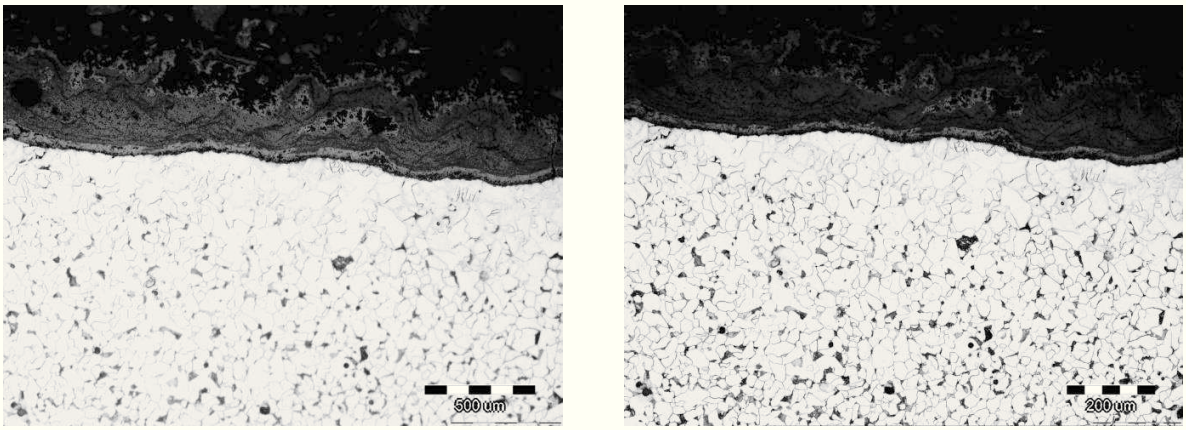
Mikrostruktura uzorka koji nije bio podvrgnut visokim temperaturama (uzorak 0) prikazana je na slici 26. Ove mikrostrukturne snimke služit će za uočavanje promjena na ostalim uzorcima.



a) b)

Slika 26. Metalografski snimci uzorka 0 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x

Mikrostruktura uzorka koji je bio podvrgnut visokim temperaturama 24 sata (uzorak 1) prikazana je na slici 27.

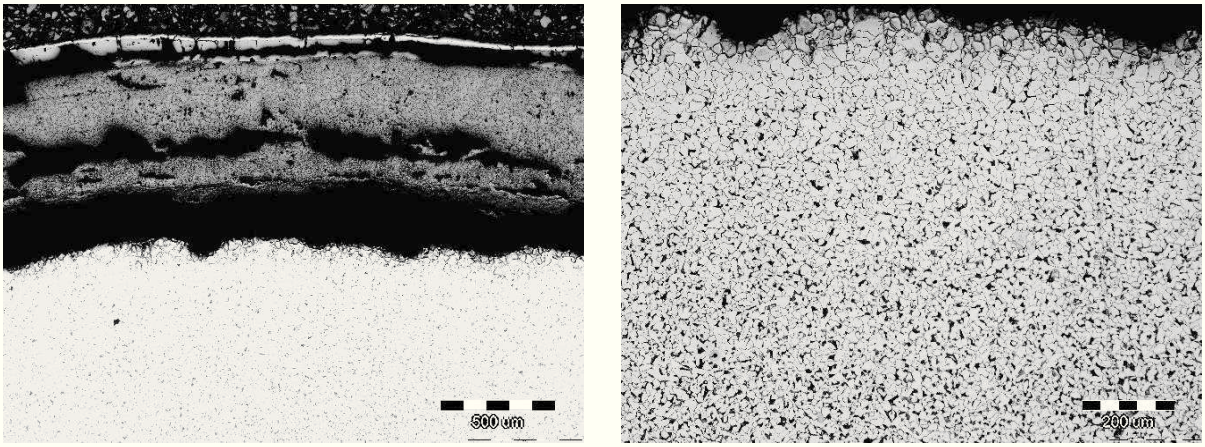


a) b)

Slika 27. Metalografski snimci ruba uzorka 1 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x

Ako usporedimo metalografske snimke uzorka 1 (slika 27) s uzorkom 0 (slika 26) primjećujemo da se udio ferita povećao, a udio perlita smanjio.

Mikrostruktura uzorka koji je bio podvrgnut visokim temperaturama 48 sata (uzorak 2) prikazana je na slici 28.

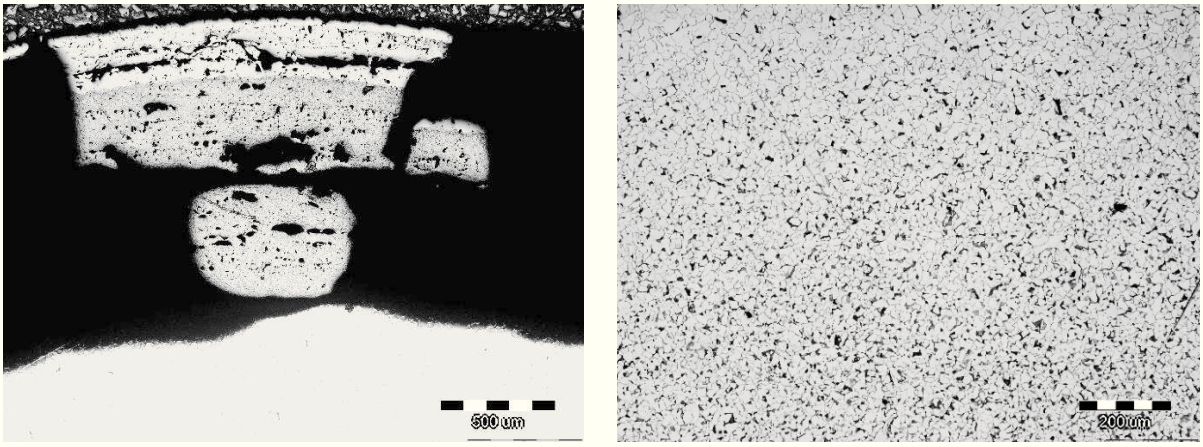


a) b)

Slika 28. Metalografski snimci ruba uzorka 2 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x

Uspoređujući metalografske snimke uzorka 2 (slika 28a) u odnosu na uzorak 1 (slika 27a), udio ferita još više se povećava, s time da se udio perlita smanjuje. Na slici 28b primjećuje se da prevladava ferit.

Mikrostruktura uzorka koji je bio podvrgnut visokim temperaturama 72 sata (uzorak 3) prikazana je na slici 29.



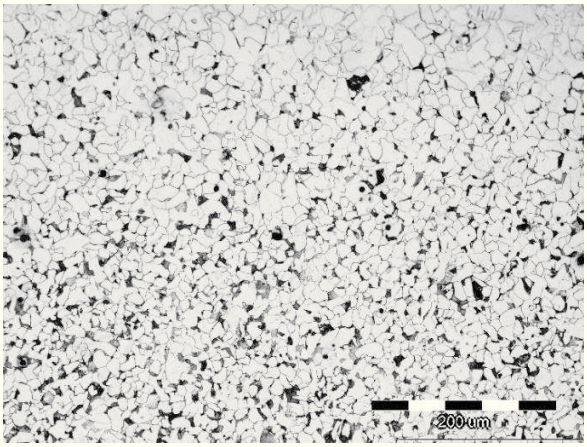
a) b)

Slika 29. Metalografski snimci ruba uzorka 3 pri različitim povećanjima:
a) povećanje 50x i b) povećanje 100x

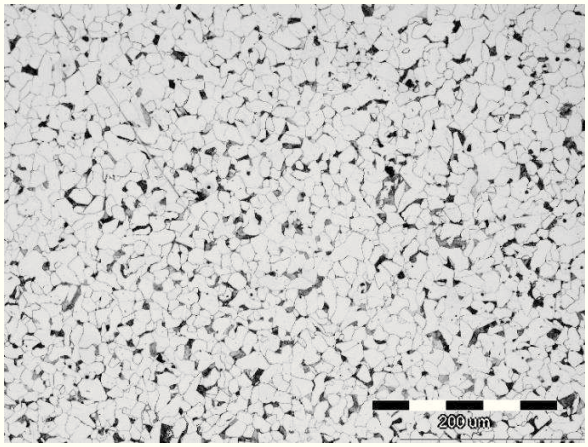
Uspoređujući metalografske snimke uzorka 3 (slika 29) u odnosu na uzorak 2 (slika 28) udio ferita još više se povećava, s time da se udio perlita smanjuje. Na slici 29b primjećuje se da u mikrostrukturi prevladava ferit.

Najveći stupanj razugljičenja vidi se u prvom danu zagrijavanja uzorka. Povećanjem vremena zagrijavanja uzoraka razugljičenje također raste, ali ne tako ubrzano.

Na slici 30 prikazane su metalografske snimke prijelaznog područja u uzorcima 1 i 3 pri povećanju 200x , dok su na slici 31 prikazane metalografske snimke sredine svih uzoraka pri povećanju 200x.

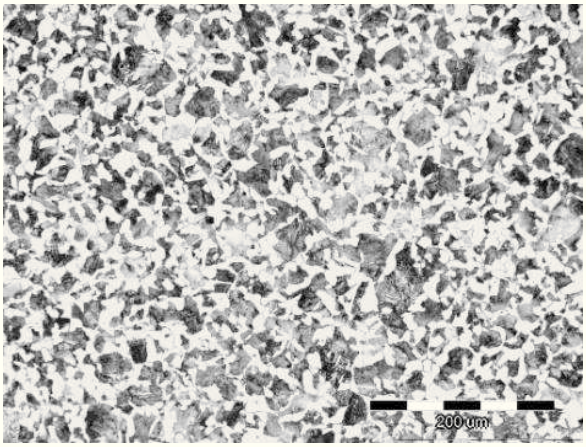


a) uzorak 1

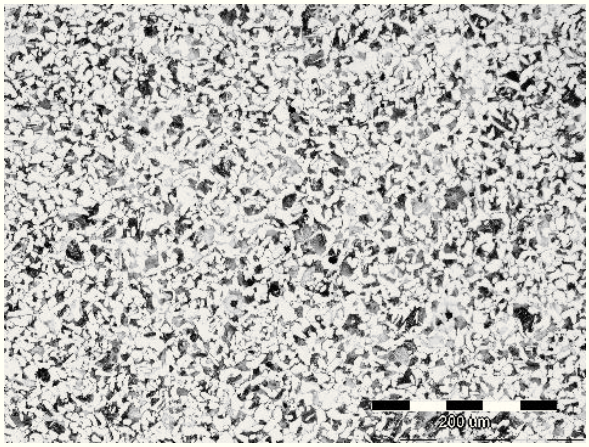


b) uzorak 3

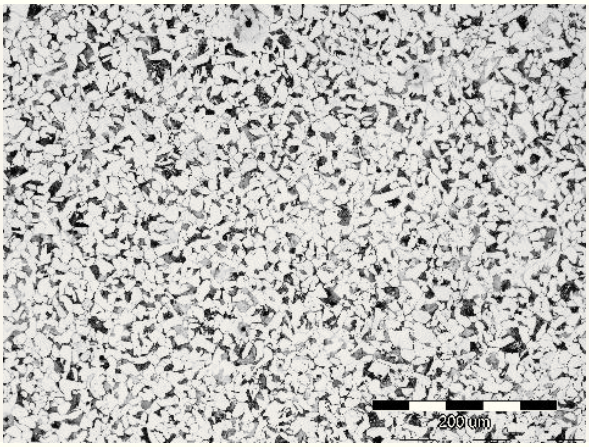
Slika 30. Metalografski snimci prijelaznog područja u uzorcima 1 i 3 pri povećanju 200x



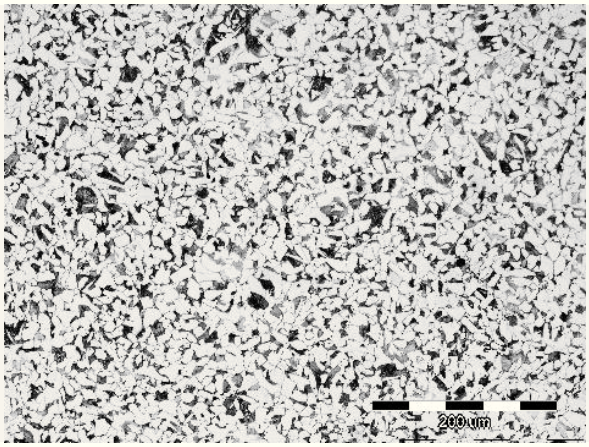
a) uzorak 0



b) uzorak 1



c) uzorak 2



d) uzorak 3

Slika 31. Metalografski snimci sredine uzoraka 0, 1, 2 i 3 pri povećanju 200x

Uspoređujući metalografske snimke sredine zagrijavanih valjčića primjećuje se da uzorak 0 sadrži krupnozrnati perlit, a uzorci 1, 2 i 3 sadrže sitnozrnati ferit u većem udjelu.

Osvrtanjem na debljinu oksidnog sloja vidljivu iz metalografskih snimki u nagriženom stanju za uzorak 1 (slika 27a), uzorak 2 (slika 28a) i uzorak 3 (slika 29a) pri povećanju 50x, uočit će se razvoj, tj. povećanje oksidnog sloja s vremenom zagrijavanja.

6. ZAKLJUČAK

U metalurškoj proizvodnji čelični poluproizvodi (blumovi, slabovi…) najčešće moraju proći proces visokotemperaturnog zagrijavanja zbog njihove daljnje plastične prerade ili zbog poboljšanja svojstava toplinskom obradom. Havarije uzrokovane požarom mogu zahvatiti proizvodne pogone, mehaničke radione u kojima strojni elementi bivaju izloženi visokim temperaturama. Stvaranje oksidnog sloja na nekim metalnim i nemetalnim materijalima uslijed njihovog izlaganja povišenim temperaturama poznata je i nepoželjna pojava. Iz tog razloga u radu je provedeno eksperimentalno istraživanje stvaranja oksidnih slojeva uzrokovanih visokotemperaturnim zagrijavanjem.

U ovom radu dano je objašnjenje podjele konstrukcijskih čelika s osvrtom na čelike za poboljšavanje te je detaljno opisana podjela i primjena čelika za poboljšavanje. Također, objašnjen je pojam korozije i opisana je visokotemperaturna (plinska) korozija koja se ubraja u procese kemijske korozije. Izrađeni su uzorci čelika za poboljšavanje dimenzija ϕ15x15 mm i zagrijavani su na temperaturi od 850°C s različitom duljinom zadržavanja u peći (24, 48 i 72 h). Uzorci su izvagani prije i nakon zagrijavanja u svrhu određivanja prirasta mase. Zatim je provedena metalografska analiza uzoraka u nenagriženom stanju pod optičkim mikroskopom kako bi se izmjerila debljina oksidnog sloja. Na kraju je provedena i metalografska analiza uzoraka u nagriženom stanju u svrhu određivanja mikrostrukture zagrijavanog čelika.

Analizom vaganja uzoraka prije i nakon zagrijavanja uočen je prirast mase koji se u ovisnosti o vremenu zadržavanja uzoraka u peći može aproksimirati parabolom. Prirast mase uzorka 2, koji je bio 48 h zagrijavan, za 80,4 % veći je nego prirast mase uzorka 1, koji je zagrijavan 24 h. Prirast mase uzorka 3, koji je bio 72 h zagrijavan, za 19 % veći je nego prirast mase uzorka 2 zagrijavan 48 h, dok je njegov prirast mase za 114,8 % veći nego prirast mase uzorka 1 zagrijavan 24 h.

Metalografskom analizom mjerenja debljine oksidnog sloja ustanovljeno je da se ovisnost debljine oksidnog sloja o vremenu zadržavanja uzoraka u peći može aproksimirati parabolom. Prirast debljine oksidnog sloja uzorka 2, koji je bio 48 h zagrijavan, za 83,6 % veći je nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 1, koji je zagrijavan 24 h. Prirast debljine oksidnog sloja uzorka 3, koji je bio 72 h zagrijavan, za 32,5 % veći je nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 2 zagrijavan 48 h, dok je njegov prirast debljine oksidnog sloja za 143,3 % veći nego prirast debljine oksidnog sloja uzorka 1 zagrijavan 24 h.

Metalografskom analizom uzoraka u nagriženom stanju ustanovljeno je da dolazi do razugljičenja (veći udio ferita nego perlita) po rubovima valjkastih uzoraka. Najveće razugljičenje vidljivo je nakon prvog provedenog dana zagrijavanja u peći.

7. LITERATURA

[1] T. Kostadin, Čelici i željezni ljevovi, Materijali II, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2017. https://www.vuka.hr/fileadmin/user_upload/knjiznica/on_line_izdanja/MATERIJALI_II-KOSTADIN.pdf (22.3.2019)

[2] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015. https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf (25.3.2019)

[3] S. Kožuh, Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010. https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:T-0FL7LTJPMJ:https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/specijalni-celici/at_download/file+&cd=1&hl=hr&ct=clnk&gl=hr (25.3.2019)

[4] http://e-metallicus.com/hr/proizvodi/cijevi/en-10297-1-besavne-okrugle-celicne-cijevi-za-strojarsku-i-inzenjersku-namjenu.html (18.4.2019)

[5] http://www.zupcanik.ba/ba-proizvodi.html (18.4.2019)

[6] https://omnimerkur.hr/prodajni-program/crna-metalurgija/konstrukcijski-celici/ (7.4.2019)

[7] http://tyheavyforgings.com/1-wind-turbine-shaft/ (26.4.2019)

[8] P. Pavlović, Materijal čelik, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb, 1990.

[9] J. Malina, Upute za vježbe iz korozije metala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2004.

[10] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

[11] https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf (29.3.2019)

[12] I. Skarpa, Osnove zaštite metala i metalnih izrađevina od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1966.

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

[14] D. Bobinac, Oksidacijsko ponašanje modernih višefaznih konstrukcijskih čelika pri visokim temperaturama, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

[15] Ž. Grubišić, Učinkovitost rada rekuperatora kružne peći, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

[16] W. Lehnert, Toplotehničke osnove za industrijske peći, Rudarska akademija Freiberg, Freiberg, 1979.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime:	Marta
Prezime:	Nikić
Kvalifikacije:	Ekološka tehničarka
Datum rođenja:	11.7.1995.
Mjesto rođenja:	Zagreb
Adresa:	Vedro Polje 1, Sunja
E-mail:	martanikic833@gmail.com

OBRAZOVANJE

2010. - 2014.	SSS-Tehnička škola Sisak, Ekološki tehničar
2015. -	Metalurški fakultet Sisak, smjer Metalurško inženjerstvo

VJEŠTINE

Strani jezici:	Engleski jezik
Rad na računalu:	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)
	Korištenje Interneta i e-mail-a