

# Utjecaj toplinske obrade i nitriranja u plazmi na svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18

---

**Dragoje, Gabrijel**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:235:298606>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Gabrijel Dragoje

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Gabrijel Dragoje

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se posebice mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku, dipl. ing. na strpljenju, neizmjerne pomoći, stručnom znanju, trudu i vremenu za izradu diplomskog rada. Također, zahvaljujem se Jurici Jačanu, mag. ing. mech. na pomoći oko izrade ovog rada. Zahvaljujem se svim profesorima, asistentima i stručnom osoblju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na prenesenom znanju tijekom studija.

Osobito se zahvaljujem svojoj budućoj supruzi na strpljenju, žrtvama i vremenu koje je uložila u mene tijekom studiranja.

Također, zahvaljujem se obitelji, prijateljima i Branimiru Čurkovu na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

Gabrijel Dragoje



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite  
Povjerenstvo za diplomске 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: 602-14/22-6/1	
Ur. broj: 15-1703-22-	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **GABRIJEL DRAGOJE** Mat. br.: 0108075026

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj toplinske obrade i nitriranja u plazmi na svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of heat treatment and plasma nitriding on the properties of martensitic stainless steel X90CrMoV18**

Opis zadatka:

U radu treba opisati mikrostrukturne promjene i svojstva nakon kaljenja, popuštanja i nitriranja u plazmi martenzitnih nehrđajućih čelika s povišenim sadržajem ugljika. Prema preporukama iz literature predložiti parametre nitriranja u plazmi prikladne za nastanak zone spojeva na površini predmeta ili za nitriranje bez zone spojeva.

U eksperimentalnom dijelu rada predložiti i provesti plan pokusa kojim će se istražiti utjecaj temperatura austenitizacije, popuštanja i nitriranja u plazmi na tvrdoću i korozijska svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Nitriranje u plazmi provesti sa stvaranjem i bez stvaranja željeznih nitrida na površini čelika. Na temelju rezultata ispitivanja predložiti optimalne parametre prethodne toplinske obrade i nitriranja za dobivanje povišene tvrdoće i dobre korozijske postojanosti.

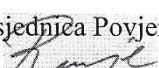
Navesti u radu korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:  
5. svibnja 2022.

Rok predaje rada:  
7. srpnja 2022.

Predviđeni datum obrane:  
18. srpnja do 22. srpnja 2022.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## Sadržaj

---

SADRŽAJ .....	A
POPIS SLIKA .....	C
POPIS TABLICA .....	F
SAŽETAK .....	G
SUMMARY .....	H
1. Uvod.....	1
2. Martenzitni nehrđajući čelici .....	3
2.1 Toplinska obrada čelika X90CrMoV18 .....	4
2.2 Utjecaj toplinske obrade na korozivsku postojanost čelika X90CrMoV18 .....	7
3. Nitiranje u plazmi .....	11
3.1 Plazmom potpomognuto nitiranje nehrđajućih čelika .....	11
3.3 Utjecaji nitiranja u plazmi na korozivsku postojanost čelika X90CrMoV18 ....	18
4. Korozivska postojanost martenzitnih nehrđajućih čelika .....	21
4.1 Točkasta korozija .....	21
4.2 Elektrokemijska ispitivanja korozije .....	23
4.2.1 Mjerenje potencijala otvorenog kruga .....	23
4.2.2 Metoda linearne polarizacije .....	24
4.2.3 Metoda ciklične polarizacije .....	24
5. Ispitivanje tvrdoće.....	26
6. Priprema i provedba ispitivanja .....	29
6.1 Izrada i označavanje ispitnih uzoraka .....	29
6.2 Priprema toplinske obrade i nitiranja .....	31
6.3 Priprema ispitivanja otpornosti na koroziju .....	34
7. Rezultati ispitivanja tvrdoće .....	37

8. Rezultati ispitivanja otpornosti na koroziju .....	38
8.1 Potencijal otvorenog kruga.....	38
8.2 Metoda linearne polarizacije .....	39
8.3 Metoda cikličke polarizacije .....	40
8.4 Izgled površine uzoraka prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja.....	42
9. Mikrostruktura nitriranog sloja i efektivna dubina nitriranja .....	45
9.1 Efektivna dubina nitriranog sloja .....	45
9.2 Mikrostruktura nitriranog uzorka .....	48
10. Zaključak.....	50
11. Literatura.....	52

## POPIS SLIKA

---

<b>Slika 1.</b> <i>Dijagram žarenja za redukciju zaostalih naprezanja i kaljenje martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 [7]</i> .....	6
<b>Slika 2.</b> <i>Popuštanje martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 [3]</i> .....	6
<b>Slika 3.</b> <i>Utjecaj vremena i temperature austenitizacije na tvrdoću martenzitnog nehrđajućeg čelika AISI 420 [9]</i> .....	8
<b>Slika 4.</b> <i>Utjecaj brzine hlađenja martenzitnog nehrđajućeg čelika na udio zaostalog austenita [11]</i> .....	9
<b>Slika 5.</b> <i>Utjecaj popuštanja martenzitnog nehrđajućeg čelika na otpornost prema koroziji [10]</i> .....	10
<b>Slika 6.</b> <i>Mikrostruktura površine nakon plazma nitriranja na temperaturi od 560 °C [14]</i> .....	13
<b>Slika 7.</b> <i>Dubine nitriranog sloja ovisno o temperaturi nitriranja [14]</i> .....	13
<b>Slika 8.</b> <i>Tvrdoća i debljina nitriranog sloja kao funkcija temperature [15]</i> .....	15
<b>Slika 9.</b> <i>Dubina nitriranog sloja ovisno o vremenu nitriranja od a) 2 h, b) 4 h, c) 6 h i d) 12 h [15]</i> .....	16
<b>Slika 10.</b> <i>Tvrdoća i debljina nitriranog sloja ovisno o mješavini plinova u komori [15]</i> .....	17
<b>Slika 11.</b> <i>Tvrdoća i debljina nitriranog sloja ovisno o naponu nitriranja [15]</i> .....	18
<b>Slika 12.</b> <i>Izgled korodirane površine a) SEM, povećanje 50x, b) makro fotografija, c)SEM, povećanje 1080x [16]</i> .....	20
<b>Slika 13.</b> <i>Točkasta korozija martenzitnog nehrđajućeg čelika [20]</i> .....	22
<b>Slika 14.</b> <i>Dijagram potencijala strujnog kruga za aluminijsku leguru [22]</i> .....	23
<b>Slika 15.</b> <i>Ciklična polarizacija čelika koji je sklon točkastoj koroziji [25]</i> .....	25
<b>Slika 16.</b> <i>Otisak kvadrata ispitivanjem tvrdoće prema metodi Vicker [26]</i> .....	26
<b>Slika 17.</b> <i>Uređaj Wilson-Wolpert Tukon 2100B – Instron za ispitivanje tvrdoće prema metodi Vicker</i> .....	27



<b>Slika 18.</b> Dimenzija uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.....	29
<b>Slika 19.</b> Dijagram toplinske obrade (kaljenje i popuštanje) i nitriranja u plazmi čelika X90CrMoV18.....	33
<b>Slika 20.</b> Stereomikroskop Leica MZ 26.....	34
<b>Slika 21.</b> Uređaj za ispitivanje korozijske otpornosti VeraSTAT 3 i ćelija s elektrodama.....	35
<b>Slika 22.</b> Uzorak postavljen na ćeliji za ispitivanje korozijske otpornosti.....	36
<b>Slika 23.</b> Dijagram mjerenja potencijala otvorenog kruga za uzorke A3 i A0.....	38
<b>Slika 24.</b> Dijagram linearne polarizacije za uzorke A3 i A0.....	39
<b>Slika 25.</b> Ciklička polarizacija uzorka A0.....	41
<b>Slika 26.</b> Ciklička polarizacija uzorka A3.....	41
<b>Slika 27.</b> Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 7.88x.....	42
<b>Slika 28.</b> Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 7.88x.....	42
<b>Slika 29.</b> Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 12.5x.....	43
<b>Slika 30.</b> Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 12.5x.....	43
<b>Slika 31.</b> Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 25x.....	43
<b>Slika 32.</b> Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 25x.....	44
<b>Slika 33.</b> Usporedni izgled površine uzorka A0 i A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 50x.....	44
<b>Slika 34.</b> Određivanje efektivne dubine nitriranja prema normi DIN50190 [27].....	45
<b>Slika 35.</b> Dijagram interpolacije efektivne dubine nitriranja za uzorak A3.....	47
<b>Slika 36.</b> Prikaz mikrostrukture uzorka A3 s nizom mjerenja mikrotvrdoće u svrhu dobivanja NHD .....	47

**Slika 37.** *Prikaz izmjerene debljine zone spojeva na ispitnom uzorku A3.....* 48

**Slika 38.** *Prikaz mikrostrukture martenzitne s istaknutim sekundarnim karbidima (velike nakupine izlučene po granicama zrna) i karbidima popuštanja (sitne čestice).....* 49

**Slika 39.** *Uvećani prikaz zone spojeva s usporednom slikom 9. ....* 49

## POPIS TABLICA

---

<b>Tablica 1.</b> <i>Kemijski sastav Chronifer-a M-17B [3]</i> .....	4
<b>Tablica 2.</b> <i>Oznaka ispitnih uzoraka</i> .....	30
<b>Tablica 3.</b> <i>Parametri grijanja, otprašivanja i nitriranja u plazmi čelika X90CrMoV18</i> .....	32
<b>Tablica 4.</b> <i>Površinska tvrdoća uzoraka ispitana metodom HV1</i> .....	37
<b>Tablica 5.</b> <i>Vrijednosti potencijala otvorenog kruga za uzorku A0 i A3</i> .....	39
<b>Tablica 6.</b> <i>Podaci iz dijagram metode linearne polarizacije zajedno s izračunom</i> <i><math>v_{corr}</math></i> .....	40
<b>Tablica 7.</b> <i>Rezultati ispitivanja tvrdoće prema HV0.1 – prvi put</i> .....	46
<b>Tablica 8.</b> <i>Rezultati ispitivanja tvrdoće prema HV0.1 – drugi put</i> .....	46
<b>Tablica 9.</b> <i>Rezultati površinske tvrdoće HV0.1 i njihova srednja vrijednost</i> .....	46

## SAŽETAK

---

U ovom diplomskom radu ispitat će se utjecaj parametara toplinske obrade i plazma potpomognutog nitriranja na tvrdoću i korozijsku otpornost martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Pomoću ispitivanja tvrdoće prema Vickersu HV1 i HV0.1 ispitana je površinska tvrdoća navedenog čelika. Također, ispitana je korozijska otpornost pomoću elektrokemijskih ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog kruga, metode linearne polarizacije i metode cikličke polarizacije. Na martenzitnom nehrđajućem čeliku X90CrMoV18 određena je mikrostruktura i efektivna dubina nitriranog sloja. Pomoću rezultata ispitivanja mogu se utvrditi parametri za dobivanje najveće tvrdoće i odlične korozijske postojanosti martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.

Ključne riječi: X90CrMoV18, tvrdoća, korozijska otpornost, mikrostruktura, nitriranje u plazmi, nitrirani sloj, efektivna dubina nitriranja.

## SUMMARY

---

In this thesis, the influence of heat treatment parameters and plasma-assisted nitriding on the hardness and corrosion resistance of martensitic stainless steel X90CrMoV18 will be examined. The surface hardness of the specified steel was tested using hardness tests according to Vickers HV1 and HV0.1. Corrosion resistance was also assessed using electrochemical tests measuring the open circuit potential, the linear polarization method, and the cyclic polarization method. The microstructure and effective depth of the nitride layer were determined on martensitic stainless steel X90CrMoV18. Using the test results, the parameters for obtaining the highest hardness and excellent corrosion resistance of martensitic stainless steel X90CrMoV18 can be determined.

Key words: X90CrMoV18, hardness, corrosion resistance, microstructure, plasma nitriding, nitrided layer, effective nitriding depth

## 1. Uvod

---

U teorijskom dijelu diplomskoga rada će se opisati nehrđajući martenzitni čelici i svojstva čelika X90CrMoV18. U sljedećoj točki opisan će se toplinska obrada čelika X90CrMoV18 uključujući postupke toplinske obrade kao što su: kaljenje, popuštanje, i nitriranje u plazmi te svojstva, parametri i primjena nitriranja u plazmi na martenzitne nehrđajuće čelike.

U eksperimentalnom dijelu diplomskoga rada istraživat će se tvrdoća i otpornost na koroziju čelika X90CrMoV18 u kaljenom i popuštenom stanju te nakon nitriranja u plazmi.

# TEORIJSKI DIO

## 2. Martenzitni nehrđajući čelici

---

Čelik je legura na bazi željeza i ugljika čiji se udio kreće do 2,06 posto. Legure željeza s više od 2,06 posto ugljika nazivaju se čelični ljevovi [1]. Čelici se dijele prema kemijskom sastavu, mikrostrukturi, načinu proizvodnje, obliku i stanju, područjima primjene i svojstvima. Prema kemijskom sastavu čelike možemo ih podijeliti na čelike zajamčenog ili ne zajamčenog kemijskog sastava. Čelike također prema kemijskom sastavu možemo podijeliti prema udjelu legiranih elemenata na ugljične ili nelegirane, legirane, niskolegirane i visokolegirane čelike. Čelike prema namjeni možemo podijeliti na konstrukcijske čelike i alatne čelike. Konstrukcijski čelici se dalje dijele na konstrukcijske čelike za opću namjenu i čelike za posebnu primjenu. Čelici za posebnu primjenu mogu ispunjavati posebne uvjete kao što su otpornost na trošenje, otpornost na povišene temperature, otpornost na koroziju i dr. U radu će se opisati toplinska obrada i nitriranje čelika X90CrMoV18 u plazmi.

Čelik X90CrMoV18 prema kemijskom sastavu pripada u skupinu visokolegiranih čelika dok se prema primjeni ubraja u korozijski postojane čelike. Korozijski postojane čelike nazivamo još nehrđajućim čelicima. Nehrđajuće čelike možemo podijeliti prema mikrostrukturi na feritne, austenitne, martenzitne ili dupleks čelike. Nehrđajući čelici moraju istovremeno ispunjavati dva nužna uvjeta za korozijsku postojanost. Prvi uvjet za korozijsku postojanost je pasivnost čelika koja se postiže s minimalno dvanaest posto udjela kroma u čvrstoj otopini. Drugi uvjet, koji mora istovremeno biti ispunjen s prvim uvjetom, je monofazna mikrostruktura. Čeliku X90CrMoV18 dodijeljena je oznaka i svojstva prema normi HRN 1.4112 [2].

Ispitivani čelik X90CrMoV18 u Europi proizvode tvrtke Dorrenberg iz Njemačke i tvrtka Kleinmetals iz Švicarske. Ove dvije tvrtke daju nam uvid i podatke o njegovoj primjeni, mehaničkim svojstvima, kemijskim svojstvima i predloženoj toplinskoj obradi. Čelik X90CrMoV18 u tvrtki Kleinmetals naziva se komercijalnim nazivom Chronifer M-17B dok se u tvrtki Dorrenberg se može naći pod nazivom R17X. Primjena čelika X90CrMoV18 je u proizvodnji noževa i reznih alata za medicinsku i dentalnu industriju. Njegova primjena također se može naći u prehrambenoj i poljoprivrednoj industriji. Osim navedenog, čelik X90CrMoV18 se koristi za izradu matrica i žigova, vijčanih spojeva u proizvodnji plastike, izradu kugličnih ležajeva te



za proizvodnju mlaznica za injekcijsko prešanje [3]. Kemijski sastav X90CrMoV18 u proizvodnji Kleinmetals je naveden u Tablici 1.

**Tablica 1.** *Kemijski sastav Chromifer-a M-17B* [3]

Kemijski element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
<b>Raspon</b>	0.85	max	max	max	max	17.0	0.90	0.07	ostatak
<b>u (w/%)</b>	0.95	1	1	0.04	0.03	19.0	1.30	0.12	

Čelik X90CrVMo18 se u čeličanama proizvodi toplim oblikovanjem na temperaturama od 800 °C do 1100 °C. Pri tome se prvo sporo zagrijava do temperature 800 °C a zatim brže do temperature 1100 °C prikladne za toplo oblikovanje. Kupcima se dostavlja oblikovan postupkom hladnog vučenja u šipkama različitih promjera, od najmanjeg promjera 2 mm do promjera nekoliko desetaka mm u toleranciji obrade površine ISO h6. Hladno valjane šipke su polirane sve do srednjeg aritmetičkog odstupanja profila  $R_a = 0,4\mu\text{m}$ . Vlačna čvrstoća čelika X90CrVMo18 u žarenom stanju je visoka i iznosi oko 865 MPa te se čelik mora podvrgnuti postupku mekog žarenja nakon toplog oblikovanja kako bi se mogao dalje obrađivati odvajanjem četica i oblikovati hladnom deformacijom. Nakon strojne obrade i oblikovanja slijedi kaljenje i popuštanje kako bi se postigla visoka tvrdoća i dobra otpornost na trošenje i koroziju [3].

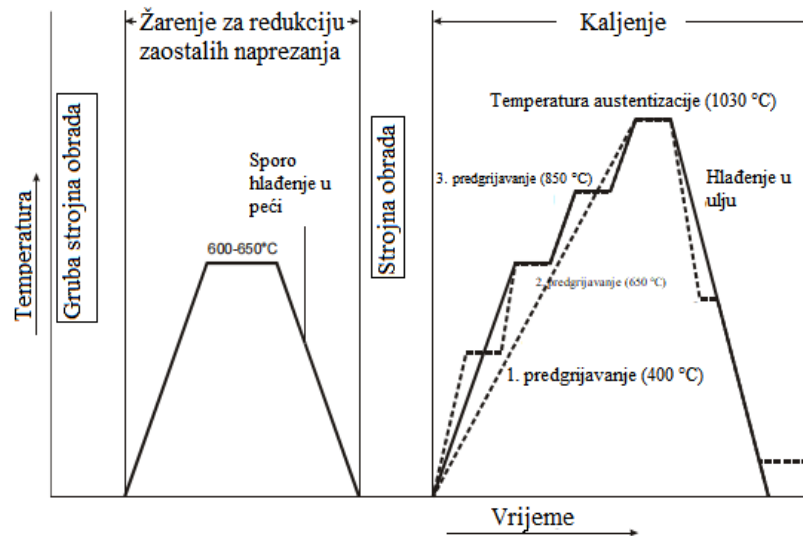
## 2.1 Toplinska obrada čelika X90CrMoV18

Toplinska obrada prema definicije je postupak s kojim se predmet namjerno podvrgava temperaturno-vremenskim ciklusima kako bi se postigla željena mikrostruktura, a time i željena svojstva. Sirovi materijal se prvo obrađuje jednim od postupaka lijevanja, deformiranja, obrade odvajanjem čestica ili zavarivanjem konstrukcije. Nakon obrade u zadane dimenzije i tolerancije predmet se podvrgava toplinskoj obradi. Nakon toplinske obrade potrebno je predmet dodatno obraditi ovisno o potrebama i zahtjevima u kojim se obradak nalazi. Neki od dodatnih postupaka obrade su brušenje, poliranje, elektroerozija ili površinska zaštita toplinski obrađenog predmeta. Toplinska obrada čelika može biti kaljenje, popuštanje, žarenje, precipitacijsko očvršćivanje, modifikacija površine ili neki od postupaka prevlačenja površine [4].

U ovom poglavlju opisat će se toplinska obrada čelika X90CrVMo18. žarenje za uklanjanje zaostalih naprezanja, kaljenje, popuštanje i toplinsko-kemijski postupak nitriranja u plazmi. Dostavljeni čelik iz čeličane se oblikuje u željeni oblik grubom obradom odvajanjem čestica ili nekim od postupaka oblikovanja deformiranjem. Grubi obradni postupci odvajanja čestica unose toplinu u čelik što uzrokuje geometrijske i dimenzijske promjene oblika i stvaranje zaostalih naprezanja [5].

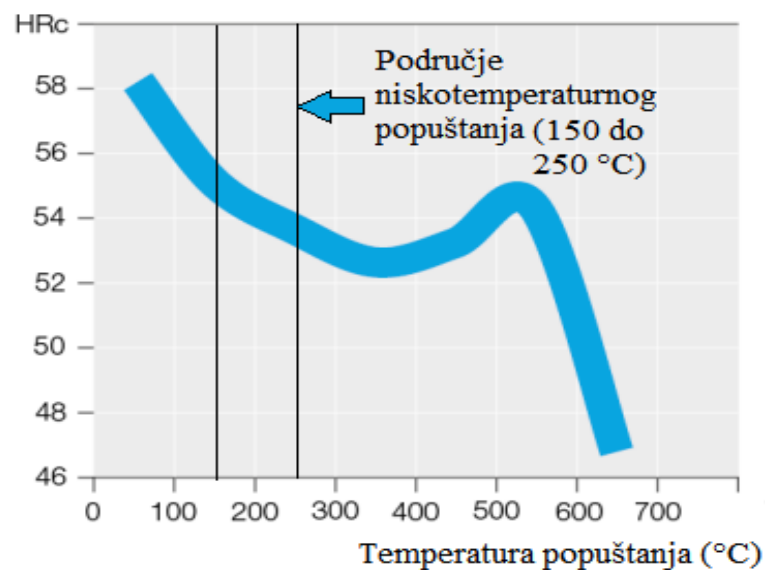
Kaljenje čelika X90CrMoV18 sastoji se od tri predgrijavanja, držanja na temperaturi austenitizacije i brzog hlađenja ili gašenja [6]. Predgrijavanje se provodi u peći na tri različite temperature prije nego što dođe do temperature austenitizacije. Prvo predgrijavanje čelika je na temperaturu od 400 °C do 500 °C gdje vrijeme predgrijavanja ovisi o debljini obratka. Vrijeme držanja za predgrijavanje čelik X90CrMoV18 je oko pola minute za svaki milimetar debljine obratka. Drugo predgrijavanje je na temperaturu od 650 °C. Nakon drugog predgrijavanja slijedi i zadnje, treće, predgrijavanje na temperaturu 850 °C. Nakon predgrijavanja čelik se zagrijava na temperaturu austenitizacije od 1000 °C do 1050 °C u trajanju do 15 minuta [7].

Čelik X90CrMoV18 se može gasiti u ulju za kaljenje, na zraku ili u inertnoj atmosferi (N<sub>2</sub>, Ar). Zbog relativno velikog udjela ugljika u čeliku X90CrMoV18 u kaljenom stanju uz martenzit prisutan je i zaostali austenit. Gašenjem čelika X90CrMoV18 u ulju za kaljenje izbjegava se izlučivanje karbida kroma po granicama zrna, koje smanjuje korozivnu postojanost. Nakon kaljenja tvrdoća čelika X90CrMoV18 iznosi oko 58 HRC. Na slici 1. je prikazan cjelokupni postupak žarenja za redukciju zaostalih naprezanja i kaljenje čelika X90CrMoV18 [7].



**Slika 1.** Dijagram žarenja za redukciju zaostalih napreznja i kaljenje martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 [7]

Čelik je nakon kaljenja tvrd i krhak stoga se obavezno provodi postupak popuštanja u kojem se povećava žilavost, uklanjaju zaostala napreznja i postiže dimenzijska stabilnost čelika. Čelik X90CrMoV18 se obično niskotemperaturno popušta na temperaturama od 150 °C do 250 °C kako bi se izbjeglo izlučivanja karbida popuštanja. Karbidi popuštanja smanjuju korozivsku postojanost čelika X90CrMoV18 ako se čelik popušta na temperaturama od 400 do 580 °C [8]. Slika 2. prikazuje dijagram popuštanja martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.



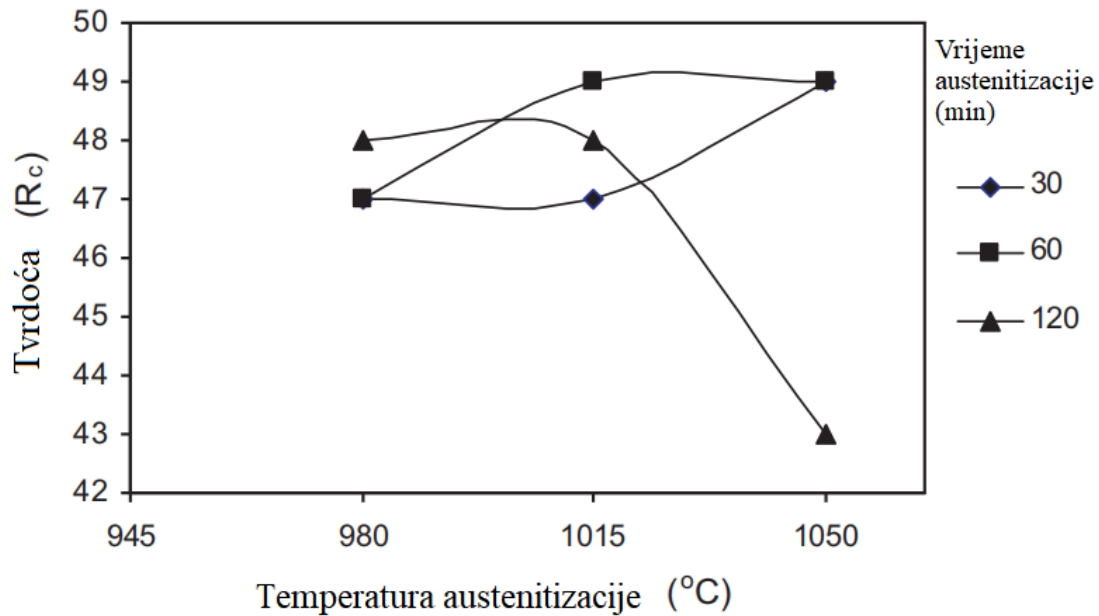
**Slika 2.** Popuštanje martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 [3]

## 2.2 Utjecaj toplinske obrade na korozijsku postojanost čelika X90CrMoV18

Martenzitni nehrđajući čelici primjenjuju se u uvjetima gdje su potrebna vrhunska mehanička svojstva te umjerena otpornost na koroziju na visokim ili niskim temperaturama. Mehanička svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika ovise o parametrima toplinske obrade. Martenzitni nehrđajući čelik iz čeličane najčešće se isporučuje u sferoidiziranom žarenom stanju. Toplinskom obradom kod korisnika mora se izbjeći stvaranje zaostalog austenita u kaljenoj mikrostrukturi jer njegova prisutnost pogoršava mehanička i korozijska svojstva. Povećanje zrna, razugljčavanje i zaostali austenit mogu uzrokovati povećavanje zaostalih naprezanja tijekom toplinske obrade te za dobra mehanička i korozijska svojstva moraju se odabrati odgovarajući parametri toplinske obrade. Glavni parametri koji utječu direktno na mehanička svojstva i indirektno na korozijska svojstva jesu temperatura austenitizacije, brzina gašenja, temperatura popuštanja i udjel zaostalog austenita u martenzitnoj mikrostrukturi [9].

Dobra korozijska postojanost čelika postiže se ako je udjel kroma otopljenog u popuštenom martenzitu veći od 11 %. Kada čelik ima više od 11 % kroma stvara se pasivni oksidni sloj na površini čelika. Iz prošle konstatacije vidljivo je da korozijska postojanost martenzitnog nehrđajućeg čelika osjetljiva na postotak karbida otopljen u čeliku nakon austenitizacije. Nakon austenitizacije, gašenja i popuštanja treba i dalje ostati minimalno 11 % kroma otopljenog u popuštenom martenzitu da bi se ostvarila dobra mehanička svojstva i korozijska postojanost [10].

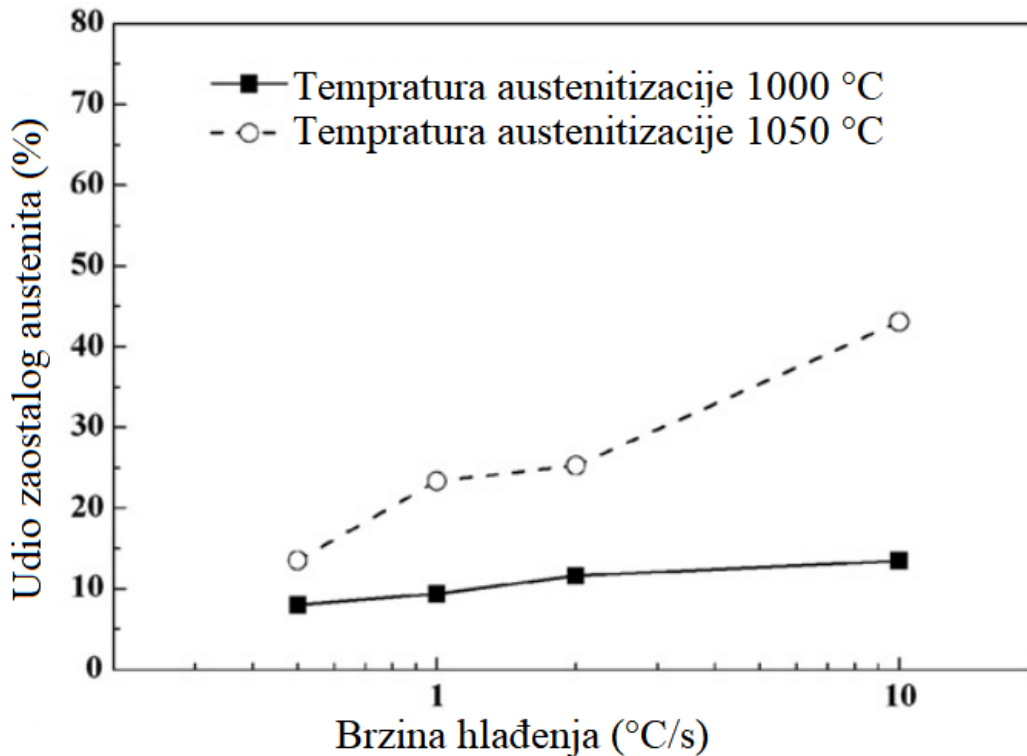
Vrijeme austenitizacije i temperatura austenitizacije utječu na tvrdoću čelika X90CrMoV1 kako je vidljivo na slici 3 na primjeru čelika sličnog kemijskog sastava označenog prema normi AISI 420.



**Slika 3.** Utjecaj vremena i temperature austenitizacije na tvrdoću martenzitnog nehrđajućeg čelika AISI 420 [9]

Veća tvrdoća martenzitnog nehrđajućeg čelika postiže se homogenijom raspodjelom martenzitne mikrostrukture. Dva faktora najviše utječu na tvrdoću čelika, a to su povećani udjeli kroma i ugljika, koji povisuju temperaturu austenitizacije i udjel zaostalog austenita u martenzitnoj mikrostrukturi nakon kaljenja. Kod više temperature austenitizacije, dolazi do većeg otapanja karbida što uzrokuje superzasićenje mikrostrukture i stvaranje veće gustoće dislokacija unutar martenzitne faze. Povećanjem gustoće dislokacija martenzitne faze povećava se tvrdoća. Vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije također utječe na tvrdoću martenzitnog nehrđajućeg čelika. Dulje vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije od 60 minuta negativno utječe na tvrdoću, zbog povećanja austenitnog zrna i povećane stabilnosti zaostalog austenita a [9].

Brzina gašenja značajno utječe na tvrdoću i korozivnu postojanost martenzitnog nehrđajućeg čelika. S većim brzinama gašenja, u martenzitu nastaje više dislokacija koje uzrokuju dodatno povećanje tvrdoće. Na slici 4. prikazan je utjecaj brzine hlađenja na udio zaostalog austenita u mikrostrukturi kaljenog martenzitnog čelika.

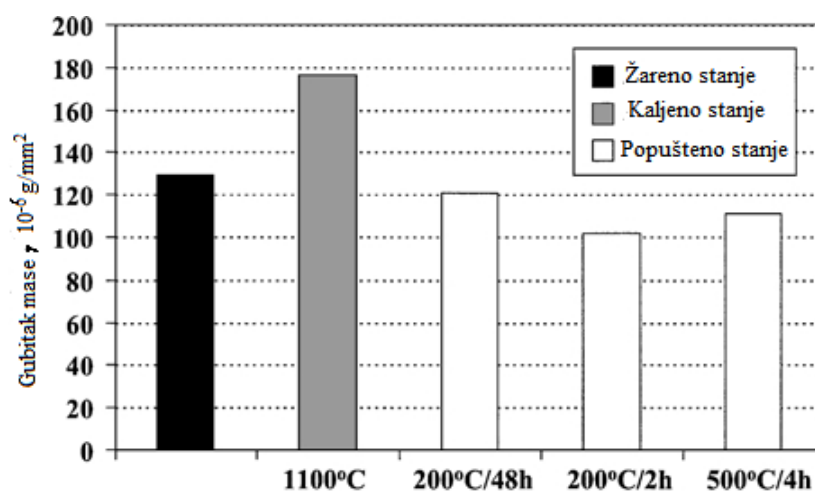


**Slika 4.** Utjecaj brzine hlađenja martenzitnog nehrđajućeg čelika na udio zaostalog austenita [11]

U istraživanjima Candelaria i Pinedoa [11] pokazano je smanjenje korozijske postojanosti povećanjem temperature austenitizacije i postizanjem veće tvrdoće kaljenog čelika. Pretpostavka je da će se korozijska postojanost povećati s količinom otopljenih karbida kroma, ali u istraživanju je dokazana suprotna činjenica. Kao što je već navedeno povećanje gustoće dislokacija uzrokovano je višim temperaturama austenitizacije i povećanjem brzine gašenja čelika. Povećanjem gustoće dislokacija također se javlja povećanje zaostalih naprezanja nakon kaljenja martenzitnog nehrđajućeg čelika. Velika zaostala naprezanja uzorkuju osjetljivost čelika na koroziju. Martenzitni nehrđajući čelik s velikim zaostalim naprezanjima podložan je rupičastoj i interkristalnoj koroziji. Korozijska postojanost prema ovom istraživanju ne ovisi samo o udjelu kroma u čeliku nego i o povećanoj tvrdoći uzrokovanoj povećanjem temperature austenitizacije, primijenjenoj brzini gašenja i količini otopljenih karbida u austenitu. Najveću tvrdoću s najboljom otpornošću na koroziju pokazala se temperatura austenitizacije od 1050 °C i vrijeme držanja od 60 minuta [11].

Kako bi se smanjila unutrašnja (zaostala) naprezanja kaljenog martenzitnog nehrđajućeg čelika provodi se postupak popuštanja. Ovisno o temperaturi popuštanja

razlikujemo nisko, srednje i visokotemperaturno popuštanje. Niskotemperaturnim popuštanjem na temperaturi od 200 °C zadržava se tvrdoća, ali se smanjuju zaostala naprezanja što uzrokuje povećanje korozijske postojanosti i ponovno stvaranje pasivnog oksidnog sloja koji štiti martenzitni nehrđajući čelik od korozije. Povećanjem temperature popuštanja na 500 °C do 700 °C, zbog stvaranja karbida popuštanja, ponovo se smanjuje korozijska postojanost. Stoga se zaključuje da je za optimalnu korozijsku postojanost martenzitnog nehrđajućeg čelika najviše prikladno niskotemperaturno popuštanje koje uklanja zaostala naprezanja, a ne uzorkuje formiranje karbida. U izboru parametara toplinske obrade mora se uskladiti pojava stvaranja karbida popuštanja, smanjenje zaostalog naprezanja i stvaranje dislokacija za postizanje optimalne postojanosti na koroziju. Na slici 5. prikazan je utjecaj toplinske obrade na korozijsku postojanost martenzitnog nehrđajućeg čelika [10]. Iz slike 5. vidi se da se čelik treba podvrgnuti postupku popuštanja kako bi bio više otporan na korozijsko djelovanje.



**Slika 5.** Utjecaj popuštanja martenzitnog nehrđajućeg čelika na otpornost prema koroziji [10]

## 3. Nitriranje u plazmi

---

Procesi nitriranja u plazmi nazivaju se nitriranje, nitrokarburiranje ili karbonitriranje, ovisno koji se plinovi električno ioniziraju. Jedna od glavnih značajki nitriranja u plazmi je mogućnost nitriranja BCC legura koje sadrže visok udjel kroma te FCC metala kao što su nikal i nekih legura titanija. Proces nitriranja u plazmi se provodi u vakuumu s ili bez stvaranja nitrida (zone spojeva) na površini predmeta. Nitrirati se mogu svi nehrđajući čelici [12].

### 3.1 Plazmom potpomognuto nitriranje nehrđajućih čelika

Glavni cilj nitriranja čelika je stvaranje tvrdog površinskog sloja u svrhu poboljšavanje mehaničkih svojstava i otpornosti na trošenje bez značajnih promjena glavnih svojstava jezgre. Zbog visokog udjela kroma u nehrđajućim čelicima, svi nehrđajući čelici mogu se nitrirati s postizanjem visokih vrijednosti površinske tvrdoće. Iako nitriranje ovih čelika djelomično smanjuje korozivnu otpornost značajno im se povećava površinska tvrdoća, otpornost na trošenje i umor te se smanjuje faktor trenja. Za nitriranje austenitnih i feritnih nehrđajućih čelika mikrostruktura obratka je u žarenom stanju dok se martenzitni čelici moraju prethodno podvrgnuti postupcima kaljenja i popuštanja [13].

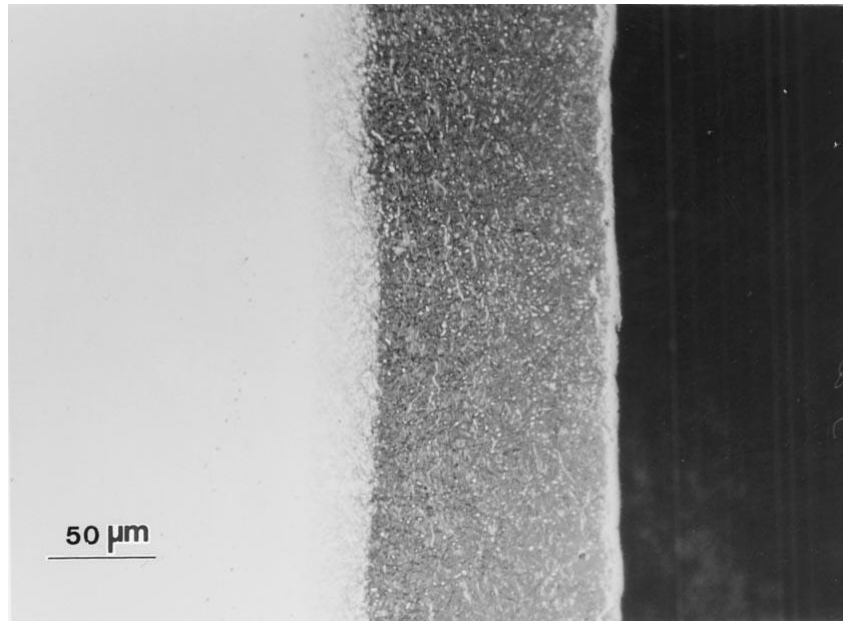
Nehrđajući čelici zbog visokog udjela kroma u kemijskom sastavu na površini stvaraju pasivni oksidni film. Prije nitriranja, pasivni oksidni film mora biti uklonjen kako bi dušik difundirao u površinu. Postupak uklanjanja oksida može se izvesti na dva načina. Prvi postupak je mehaničko i kemijsko uklanjanje tekućinama i plinovima. Taj postupak oštećuje površinsku hrapavost i cjenovno je izdašan. Drugi postupak uklanjanja pasivnog oksidnog filma provodi se direktno u uređaju za nitriranje gdje se pasivni oksidni film uklanja pomoću visoko energijskog raspršivanja vodikom [14].

U znanstvenom radu Ozbaysala i Inala ispitivana su svojstva i struktura nitriranog sloja na nehrđajućim čelicima s austenitnom, feritnom i martenzitom mikrostrukturom. U istim uvjetima nakon nitriranja u plazmi uspoređena je debljina nitriranog sloja na sva tri nehrđajuća čelika. Najdublji nitrirani sloj imali su nehrđajući čelici s feritnom i martenzitom mikrostrukturom dok je najmanja debljina sloja nastala na nehrđajućem čeliku s austenitnom mikrostrukturom. Također vidi se korelacija

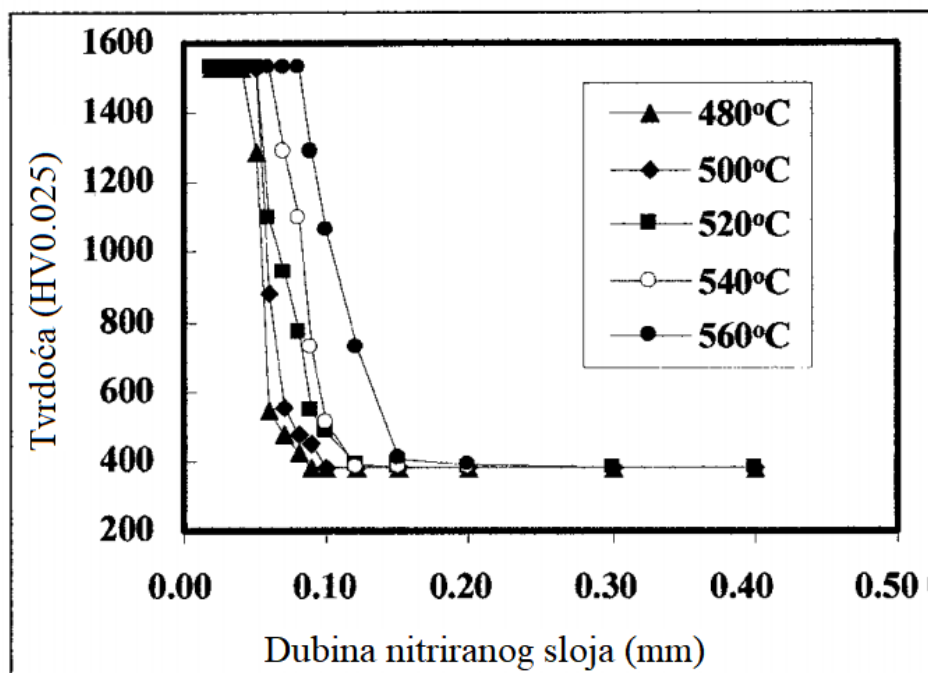


između dubine nitriranog sloja i tvrdoće. Austenitni nehrđajući čelik imao je najmanju dubinu nitriranog sloja stoga i najmanju tvrdoću dok je martenzitni nehrđajući čelik imao najveću tvrdoću. Dubina nitriranog sloja na sva tri čelika unatoč različitoj dubini nitriranja rasla je linearno s drugim korijenom vremena nitriranja. Iz linearnosti rasta nitriranog sloja uočljivo je kako je plazmom potpomognuto nitriranje kontrolirani proces. Ako su temperature nitriranja relativno niske, do 430 °C, kristalna mikrostruktura također ima utjecaj na dubinu nitriranog sloja. Na dubinu difuzije dušika martenzitni čelika ponajviše utječu veličina zrna i gustoća dislokacija. Mjesta nakupljanja dislokacija u mikrostrukturi martenzitnog nehrđajućeg čelika ističu se kao putevi olakšane difuzije dušika pa veća prisutnost dislokacija uzrokuje veće dubine nitriranja.

Temperatura nitriranja nehrđajućih čelika je također značajna za svojstva nitriranog sloja. Pri temperaturi nitriranja od 420 °C martenzitni nehrđajući čelik pokazuje najvišu tvrdoću, a slijede ga austenitni i na kraju feritni nehrđajući čelik. Povećanjem temperature nitriranja, zbog prethodne toplinske obrade martenzitnih nehrđajućih čelika ulazimo u područje srednjetermperaturnog popuštanja. Zbog popuštanja, martenzitnom nehrđajućem čeliku smanjuje se tvrdoća. Kod feritnih i austenitnih nehrđajućih čelika, povećanje temperature nitriranja ne dovodi do popuštanja stoga im ne opada tvrdoća. Povećanjem temperature nitriranja, austenitni nehrđajući čelici pokazuju najveću tvrdoću zbog izlučivanja titanovih karbida koji na površini stvaraju zonu spojeva. Titanijevi karbidi imaju veću gustoću dislokacija stoga su tvrdi od kromovih nitrida te se nitriranom austenitnom nehrđajućem čeliku legiranom s titanijem dodatno povišuje tvrdoća u odnosu na austenitne čelike koji nisu legirani titanijem [13]. Na slici 6. prikazan je nitrirani sloj s jasno vidljivim slojem nitrida, difuzijskom zonom jezgrom. Na slici 7. prikazana je ovisnost tvrdoće nitriranog sloja o temperaturi o nitriranja.



Slika 6. Mikrostruktura površine nakon plazma nitriranja na temperaturi od 560 °C [14]

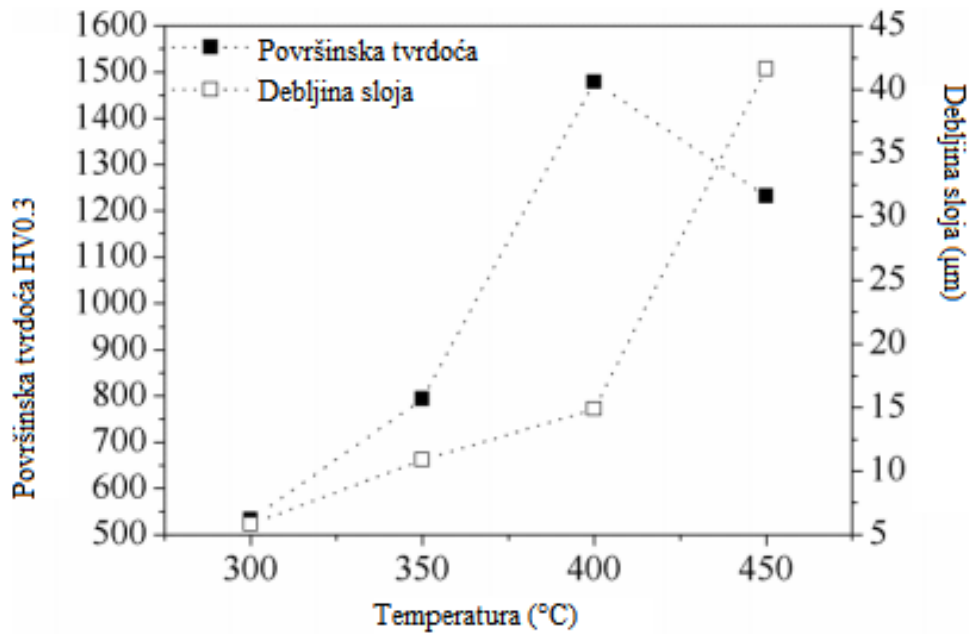


Slika 7. Dubine nitriranog sloja ovisno o temperaturi nitriranja [14]

### 3.2 Utjecaj parametara nitriranja u plazmi na svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika

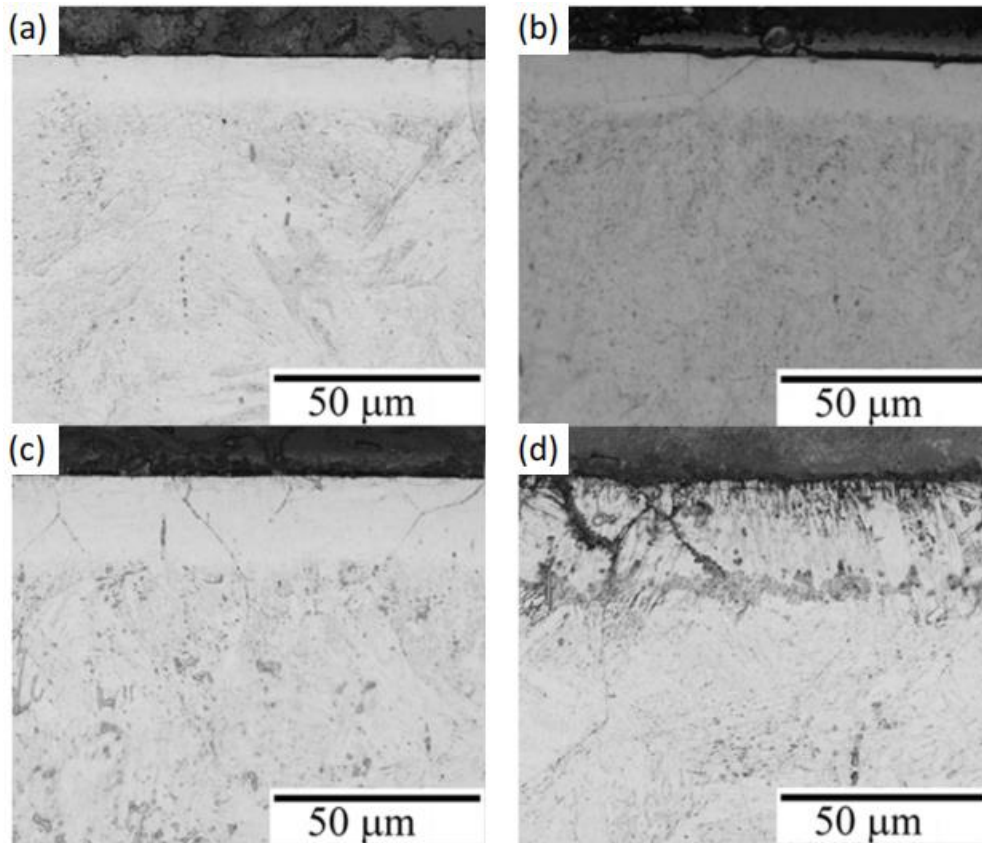
U ovom poglavlju predočiti će se kako parametri nitriranja utječu na mikrostrukturu površine i svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika. Nitriranjem u plazmi, kao što je već navedeno, poboljšavaju se otpornost na trošenje i tvrdoća. Mehanička svojstva i korozijska otpornost ovisna je o parametrima nitriranja: temperaturi i vremenu nitriranja, omjeru plinova za nitriranje, protoku plinova, tlaku atmosfere za nitriranje i električnim parametrima plazme, naponu struji i snazi plazme.

Primarni parametar nitriranja koji će se razmatrati je temperatura nitriranja. U radu [15] svi ostali parametri osim temperature nitriranja bili su konstantni i ne promijenjeni za sva ispitana stanja. Temperatura nitriranja bila je promjenjiva s iznosima od 300, 350, 400 i 450 °C. Pri nižim temperaturama nitriranja od 300 i 350 °C postiže se slaba difuzija dušika u površinski sloj. Kada se temperatura povećala na 400 °C ili na 450 °C, zbog izlučivanja kromovih nitrida uočena je aktivacija površine. Zbog nje, dušik je mogao lakše prodirati i difundirati u unutrašnjost čelika. Na slici 8. prikazane su površinske tvrdoće i dubine nitriranja i martenzitnog nehrđajućeg čelika AISI 420 ovisne o temperaturi nitriranja. Dubina nitriranog sloja mijenja se prema paraboličnoj funkciji. Tvrdoća nitriranog sloja povećava se od temperature 300 °C do temperature 400 °C. Na temperaturi od 450 °C tvrdoća nitriranog sloja se snizuje u odnosu na najvišu postignutu tvrdoću na nižim temperaturama nitriranja. Tvrdoća na najvišoj ispitivanoj temperaturi se snizuje zbog izlučivanja kromovih nitrida, a pri ostalim temperaturama, nitriranjem se izlučuju faze  $\epsilon$  nitrida željeza i nitridom uvećanog (ekspandiranog) martenzita ( $\alpha'_N$ ) k.



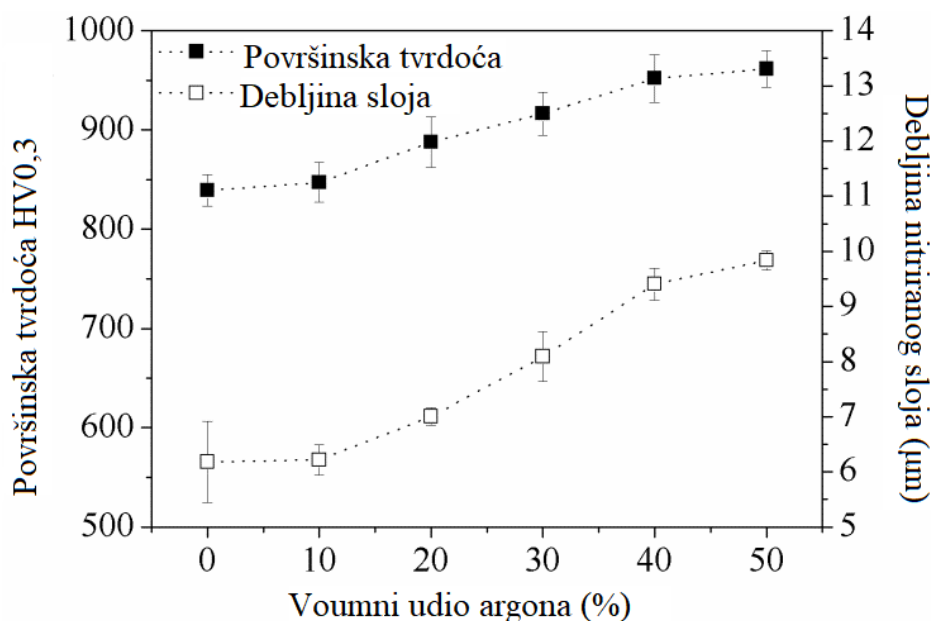
**Slika 8.** Tvrdoća i debljina nitriranog sloja kao funkcija temperature [15]

Sljedeći utjecajni parametar nitriranja je duljina vremena nitriranja. Kao i ispitivanje temperature, svi parametri su ispitivani osim vremena nitriranja. Ispitana su vremena nitriranja od 2, 4, 6 i 12 sati, a rezultati su prikazani na slici 9. Tijekom nitriranja od 4 sata, na granicama zrna započinje izlučivanje nitrida koje se povećava nakon nitriranja od 6 sati. Nitriranje od 12 sati pokazuje izlučivanje nitrida po granicama zrna preko cijele nitrirane površine. Glavne faze koje se uočavaju u površinskom sloju nitriranog čelika su  $\epsilon$  nitrid i ekspanzirani  $\alpha'_N$  martenzit, koji obje imaju visoku tvrdoću.



**Slika 9.** Dubina nitriranog sloja ovisno o vremenu nitriranja od a) 2 h, b) 4 h, c) 6 h i d) 12 h [15]

Mješavina plinova korištenih u nitriranju u plazmi je sljedeći utjecajni parametar na svojstva nitriranog sloja. Iz prošla dva istraživanja uočeni su optimalni iznosi temperature nitriranja od 350 °C i vremena nitriranja od 6 h koji stvaraju kontinuirane i tanke slojeve na površini martenzitnog nehrđajućeg čelika bez izlučivanja kromovih nitrida u difuzijskoj zoni. Mješavina plinova za nitiranje u plazmi uobičajeno se sastoji od argona, vodika i dušika. Za veće vrijednosti udjela argona na slici 10 vidljivo je povećanje dubine nitriranja i povišenje tvrdoće nitriranog sloja. Argon ima značajan utjecaj na disocijaciju dušika i stvaranje dušikovih radikala koji difundiraju u površinu martenzitnog nehrđajućeg čelika. Glavne faze dobivene promjenu udjela argona u mješavini plinova u nitiranom sloju daju faze  $\epsilon$  nitrid i ekspanzirani martenzit ( $\alpha'_N$ ).



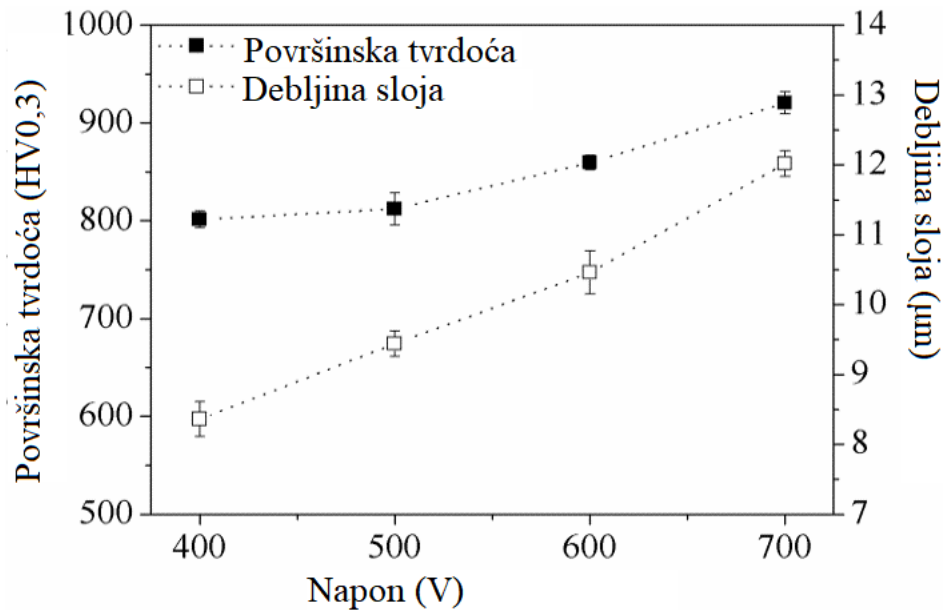
**Slika 10.** Tvrdoća i debljina nitriranog sloja ovisno o mješavini plinova u komori [15]

Brzina protoka plinova je također parametar nitiranja koji utječe na stvaranje nitriranog sloja. U radu [14] ispitivane su brzine protoka od 25, 50, 100, 200 i 400  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Sve brzine osim najveće pokazale su približno jednaku tvrdoću i dubinu nitriranog sloja. Međutim, najveća brzina protoka od 400  $\text{cm}^3/\text{min}$ , smanjivala je ispitivane vrijednosti. Pojava smanjenja tvrdoće i debljine nitriranog sloja uz najveći protok plinova objašnjena je kraćim vremenom boravka atomarnog dušika u vakuumskoj komori za nitiranje čime je smanjeno i vrijeme reakcije dušika i površine nitriranog čelika uz manju difuziju dušika u površinski sloj.

U radu [15] analiziran je i utjecaj tlaka plinova u komori za nitiranje na svojstva nitriranog nehrđajućeg čelika. Ispitivane su vrijednosti tlaka od 200, 400, 800 i 1200 Pa. Dubina nitiranja i tvrdoća nitrirane površine linearno rastu s povećanjem tlaka u komori sve do iznosa tlaka od 800 Pa. Na tlaku od 800 Pa tvrdoća i dubina nitiranja se stabiliziraju te takve ostaju i pri najvećoj ispitivanoj vrijednosti tlaka od 1200 Pa. Povećanjem tlaka u komori raste mogućnost sudara i stvaranje energije koja stvara reaktivni dušik i plazmu.

Osim navedenih parametara, na svojstva nitriranog sloja utječe i napon plazme. U radu [15] ispitan je utjecaj napona plazme u iznosima od 400, 500, 600 i 700 V na tvrdoću površine i debljinu nitriranog sloja. Na slici 11 uočava se da se povećanjem napona, povećava se tvrdoća i dubina nitiranja. Povećanje ispitivanih vrijednosti može

se pridodati većoj privlačnoj sili iona u području katode. Povećanje privlačne sile dovodi po većeg broja sudara atoma dušika i njihove intenzivnije reakcije s površinom čelika [15].



**Slika 11.** Tvrdoća i debljina nitriranog sloja ovisno o naponu nitriranja [15]

### 3.3 Utjecaji nitriranja u plazmi na korozivnu postojanost čelika X90CrMoV18

Martenzitni nehrđajući čelik X90CrMoV18 svoju primjenu je našao u izradi kalupa za plastično lijevanje, dijelova za automobilsku industriju, a posebice za medicinsku industriju. Zbog svojih dobrih svojstava visoke čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na trošenje te mogućnosti održavanja oštice posebice je primjenljiv za izradu kirurških te dentalnih instrumenata i alata. Čelik X90CrMoV18 ima visok udjel kroma u svojem kemijskom sastavu koji stvara pasivni film zaštite od korozije i čini ga nehrđajućim, ali zbog primjene u korozivnim uvjetima ljudskog tijela imperativ je poboljšati njegovu korozivnu postojanost zbog pacijenta i njegovog zdravlja. Ovisno o temperaturi nitriranja u nitriranom sloju postoje faze koje poboljšavaju korozivnu postojanost i one koje ju smanjuju. Intermetalne faze  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N i  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N pospješuju korozivnu postojanost i nastaju kada se upotrijebi niskotemperaturni postupak nitriranja u plazmi do 430 °C. Nitriranjem iznad 450 °C na martenzitnim nehrđajućim čelicima ulazi se u područje izlučivanja karbida Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> po granicama zrna, što uzrokuje

smanjenje udjela kroma na granicama zrna do vrijednosti od 2 % što uzrokuje visoku tvrdoću i krhkost. Sve navedeno povećava unutarnja naprezanja u zrnu te uzrokuje smanjenje korozijske postojanosti, pogotovo na granicama zrna s niskim udjelom kroma. Kod popuštanja čelika X90CrMoV18 na temperaturi iznad 450 °C na granicama zrna se stvaraju klice za početak interkristalne i rupičaste korozije. Obzirom na dane informacije, potrebno je osigurati parametre toplinske obrade i nitriranja u plazmi optimalnima kako bi se dobila što bolja svojstva korozijske otpornosti, ali i visoka tvrdoća te otpornost na trošenje.

U istraživanjima Lepicke i suradnika uspoređivao se utjecaj parametara nitriranja i toplinske obrade na korozijsku otpornost martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Prvi ključan faktor za ostvarivanje dobre korozijske postojanosti bila je homogenost nitriranog sloja. Heterogeni nitrirani sloj uzrokuje potencijalna mjesta za napad korozivnih medija. Drugi značajan faktor za očuvanje dobre korozijske postojanosti je temperatura nitriranja. Nužno je koristiti nisko temperaturno nitriranje u plazmi do 450 °C kako bi izbjegli stvaranje kromovih karbida u nitriranom sloju. Niža koncentracija dušika u reaktivnom plinu komore također pospješuje kemijsku otpornost koroziji. Na slici 12 prikazan je izgled korodirane površine na nitriranom martenzitnom nehrđajućem čeliku. Ako se sagledaju sve informacije, nitriranje u plazmi može povećati tvrdoću, otpornost na trošenje i trajnost martenzitnog čelika X90CrMoV18 zajedno sa zadržavanjem korozijske postojanosti [16], [17].





## 4. Korozijska postojanost martenzitnih nehrđajućih čelika

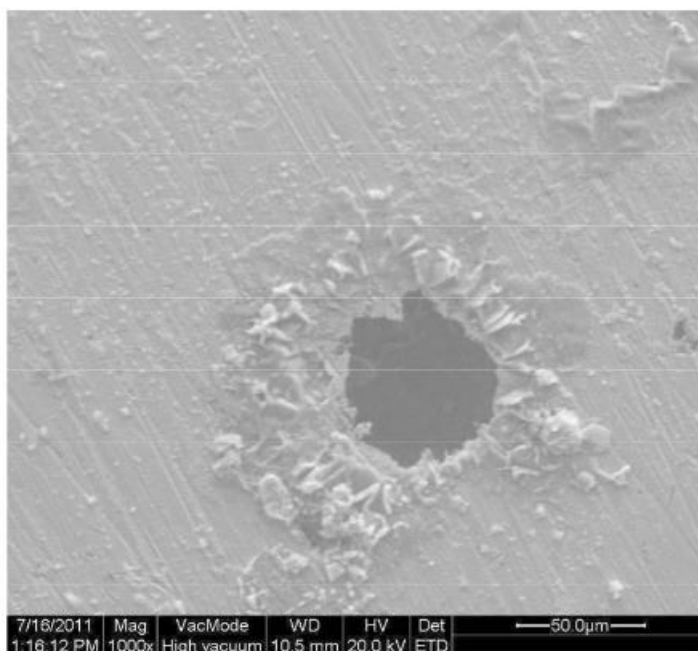
---

Korozija je svaka neželjena degradacija materijala kemijskim utjecajem okoliša. Ako se kemijskim procesima napada jedna faza ili konstituent metala u neelektrolitima taj se proces naziva kemijska korozija. Drugi slučaj korozije naziva se elektrokorozija i za razliku od kemijske korozije, kod nje se pojavljuje gubitak elektrona atoma koji se konvertiraju u slobodne ione. Zavisno o geometriji oštećenja metala razlikuje se opća, selektivna, interkristalna i lokalna korozija. Najopasniji tip lokalne korozije za martenzitne nehrđajuće čelike je točkasta korozija [18].

### 4.1 Točkasta korozija

Točkasta korozija se odvija u prisustvu agresivnih iona, najčešće kloridnih. Kloridni ion je relativno jako mali anion koji odlično difundira i reagira s pasivnim filmom metala. Jednom kada se stvori točkasta korozija, ona ubrzano napreduje u dubinu materijala. Točkasta (rupičasta) korozija nastaje na površini metala, a glavni dio degradacije materijala odvija se na dnu rupice. Kako točkasta korozija napreduje, oko nje se čelik pasivizira dok na dnu rupice korozija napreduje u unutrašnjost metala. Kemijski sastav metalnog materijala iznimno utječe na nastajanje i sprečavanje točkaste korozije. Udio kroma u leguri metala je jedan od najvažnijih legiranih elemenata koji utječe na točkastu koroziju. Potencijal točkaste korozije izgledno, nasuprot očekivanjima, raste s porastom udjela kroma u čeliku. Potencijal točkaste korozije značajno raste s udjelom kroma većim od 13 %u čeliku. Točkasta korozija najčešće nastaje nasumično na fizikalnim ili kemijskim nesavršenostima površine metala kao što su uključci, granice zrna, dislokacije ili mehanička oštećenja. Mehanizam nastajanja točkaste korozije sastoji se od raskidanja pasivnog filma metala i napredovanja korozije u rupci u oštećenog metala. Degradacija pasivnog filma metala može se dogoditi na tri načina. Prvi način početka točkaste korozije je penetracija kloridnih iona iz otopine u pasivni film uz nastanak klorida. Drugi način pojave točkaste korozije je adsorpcija iona na površini metala dok je treći mehanizam degradacije pasivnog filma elektroliza metala djelovanjem agresivnih iona. Nakon ulaska iona u jamicu metala, točkasta korozija napreduje prvo metastabilno, a potom stabilno [19].

Točkasta korozija ovisi o koncentraciji klora, visini temperature  $u$ , kemijskom sastavu i mikrostrukturi čelika, koncentraciji  $\text{CO}_2$  i kritičnoj temperaturi točkaste korozije. Porastom koncentracije kloridnih iona, logaritamski raste afinitet martenzitnog čelika točkastoj koroziji. Afinitet točkaste korozije također raste porastom temperature i udjela  $\text{CO}_2$  u korozivnoj otopini. Martenzitni nehrđajući čelici zaštićeni su od korozije zbog udjela kroma većeg od 13 % koji tvori pasivni film na površini. Kada se pasivni film na površini ošteti dolazi do točkaste korozije. Pasivni film na površini martenzitnih nehrđajućih čelika ima potencijal od  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  i kada se nađe u korozivnoj otopini većeg potencijala stvara se razlika potencijala koja uzrokuje koroziju. Povećanjem temperature i koncentracije klorida u otopini raste reaktivnost i mobilnost iona klora koji mogu lakše oštetiti zaštitni film te korozijski napasti nezaštićeni izloženi martenzitni nehrđajući čelik. Kritična temperatura potencijala točkaste korozije za martenzitne nehrđajuće čelike iznosi  $41,16 \text{ }^\circ\text{C}$ . Iznad te temperature drastično se pokazuje osjetljivosti čelika na točkastu koroziju. Točkasta korozija je opasna zbog jamica koje stvara i koje se mogu nalaziti prekrivene pasivnim slojem. Da bi jamice bile uočljive svjetlosnim mikroskopom trebaju biti veće od  $10^{-2} \text{ cm}^2$ , međutim one mogu biti i znatno manje i nedovoljno uočljive za detekciju svjetlosnom mikroskopijom. Slika 13. prikazuje otvoreni tip točkaste korozije promjera oko  $50 \mu\text{m}$  [20].

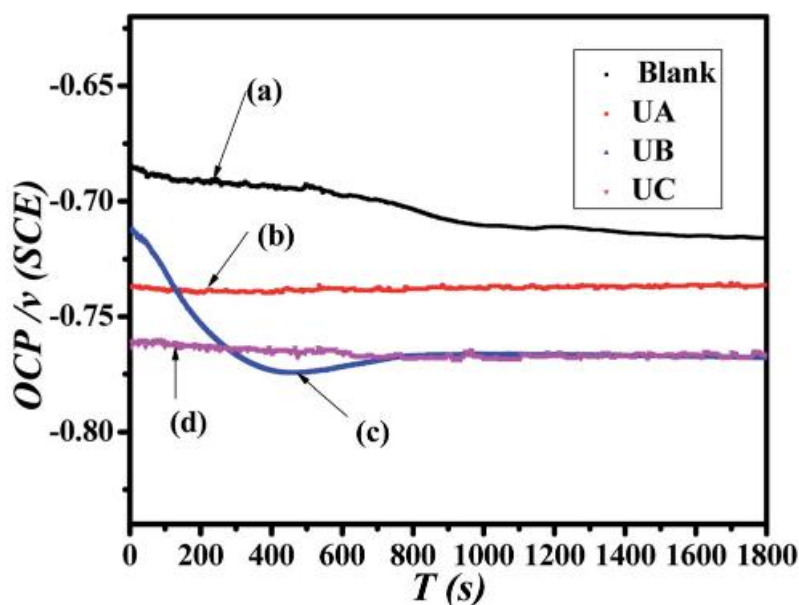


**Slika 13.** Točkasta korozija martenzitnog nehrđajućeg čelika [20]

## 4.2 Elektrokemijska ispitivanja korozije

### 4.2.1 Mjerenje potencijala otvorenog kruga

Varijacija potencijala korozije ili potencijal otvorenog kruga s vremenom se može mjeriti određivanjem razlike napona između metala uronjenog u tekući medij i odgovarajuće referentne elektrode. Mjerenje potencijala otvorenog kruga koji se mijenja s vremenom važno je za procjenu učinka depolarizatora na reakcije korozije. Grafički prikaz potencijala kao funkcije vremena koristi se za otkrivanje inicijacije korozije ili ubranu degradaciju metala. Povećanje potencijala otvorenog kruga znači depolarizaciju katode i povećanje korozije. Za razliku od povećanja, pad potencijala je dokaz za smanjenu koroziju. Brze promjene u potencijalu korozije također se mogu koristiti za označavanje depolarizacije ili pojačanja anodne reakcije, ili za stvaranje pasivnog zaštitnog filma. Iz očitanih vrijednosti se računaju dobiveni potencijala otvorenog strujnog kruga koji mogu biti pozitivni, negativni ili izmjenični. Pozitivna vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ukazuje na stabilnost metala na koroziju dok negativna vrijednost potencijala ukazuje na nestabilnost i neotpornost na koroziju. Izmjenična vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ukazuje na moguću pasivizaciju površine i otpornost na daljnje korodiranje [21]. Slika 14. prikazuje tipični grafički prikaz ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga s odličnom stabilnosti u otopini označenoj slovom (b).



Slika 14. Dijagram potencijala strujnog kruga za aluminijsku leguru [22]

### 4.2.2 Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je elektrokemijsko ispitivanje koje se temelji na poznavanju mehanizama elektrokorozije. Ispitivanje se provodi uz pomoć tri elektrode. Prva elektroda se naziva radna elektroda i ona se priključuje na ispitni uzorak, druga elektroda se naziva referentna elektroda i s njome se mjeri elektrokemijski potencijal dok je treća elektroda referentna elektroda. Radna elektroda je najčešće zasićena kalomel elektroda sastavljena od Ag/AgCl ili Cu/CuSO<sub>4</sub> dok se pomoćna ili kontrolna elektroda najčešće sastoji od platine ili grafita. Metoda linearne polarizacije je prikladna za praćenje sustava u kojima se brzina korozije relativno brzo mijenja [23]. Iz dijagrama linearne polarizacije očitava se vrijednost polarizacijskog otpora koja se određuje iz nagiba pravca uz pomoć računalnog programa, npr. *VersaStudio*, zajedno s podacima o vrijednosti korozijske struje  $i_{corr}$ . Vrijednost korozijske struje se uvrštava u jednadžbu (1) [24].

Jednadžba 1. Izračun brzine korozije preko metode linearne polarizacije [24]

$$v_{corr} = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (1)$$

Gdje su:

$v_{corr}$  – brzina korozije,  $\left[\frac{mm}{god}\right]$ ,

$K_1$  – konstanta iznosa  $3,27 \times 10^3$ ,  $\left[\frac{mmg}{\mu Acmgod}\right]$ ,

$i_{corr}$  – struja korozije,  $\left[\frac{\mu A}{cm^2}\right]$ ,

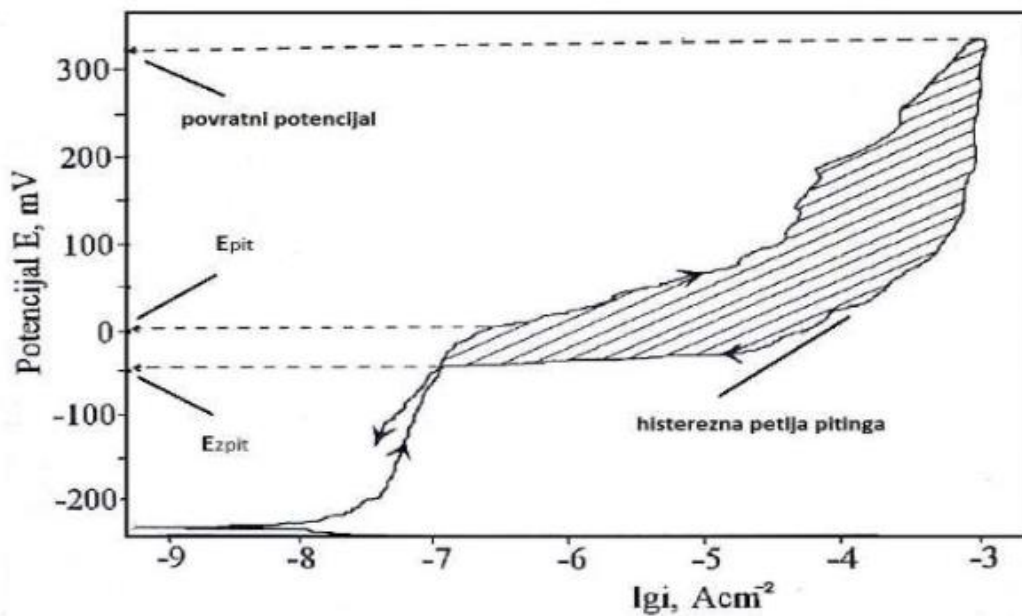
$\rho$  – gustoća  $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ ,

$EW$  – ekvivalentna masa.

### 4.2.3 Metoda ciklične polarizacije

Metoda ciklične polarizacije je elektrokemijsko ispitivanje otpornosti metalnog materijala na lokalnu rupičastu koroziju. Proces ispitivanja ciklične polarizacije počinje zadavanjem razlike napona između uzorka i referentne elektrode. Kontinuiranim pozitivnim porastom potencijala uzorak se polarizira kao anoda do trenutka postizanja

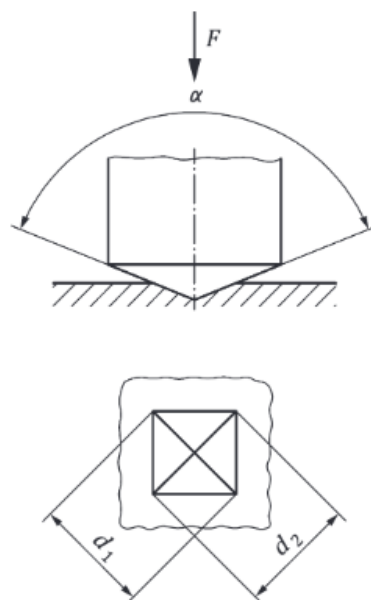
određene maksimalne gustoće struje između kontrolne elektrode od platine i radne elektrode - materijala uzorka. Nakon uspostave tijeka struje potencijal uzorka se smanjuje i uzorka se polarizira kao katoda. Pri tome nastaje petlja polarizacije. Ako se u smjeru katodne polarizacije pojavi značajno odstupanje katodnog pravca naspram anodnog, ispitivani materijal je sklon točkastoj koroziji. Površinu koju zatvaraju anodni i katodni pravac naziva se histereza. Što je veća površina histereze to je veća sklonost materijala prema točkastoj koroziji. U metodi ciklične polarizacije razlikuju se dva ključna potencijala:  $E_{pit}$  i  $E_{zpit}$ .  $E_{pit}$  označava potencijal na kojemu nastaje točkasta korozija dok  $E_{zpit}$  označava potencijal pasivizacije ili zaštitni potencijal za zaštitu od točkaste korozije. Na slici 15. imamo prikaz ciklične korozije čelika koji nije otporan na točkastu koroziju [25].



**Slika 15.** Ciklična polarizacija čelika koji je sklon točkastoj koroziji [25]

## 5. Ispitivanje tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće prema metodi Vickers provodi se utiskivanjem dijamantnog indentora, u obliku pravilne četverostrane piramide u materijal uzorka. Vrh piramide nalazi se točno u centru baze kvadrata i izrađen je pod točno određenim kutom. Dijamantni indentor u ispitivani materijal utiskuje se točno određenom silom nakon čega se mjeri duljina dijagonala otiska kvadrata na površini ispitivanog uzorka. Sila utiskivanja je proporcionalna tvrdoći materijala i ako se uvijek utiskuje ista dimenzija kvadrata, preko sile se može izračunati tvrdoća materijala. Na slici 15. prikazan je izgled dijamantnog indentora s nominalnim kutom  $\alpha = 136^\circ$  i otisak kvadrata u ispitivanom materijalu s dijagonalama  $d_1$  i  $d_2$ .



**Slika 16.** Otisak kvadrata ispitivanjem tvrdoće prema metodi Vicker [26]

Jednadžba 2. opisuje izračun tvrdoće prema metodi Vicker [26]

$$HV \approx 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

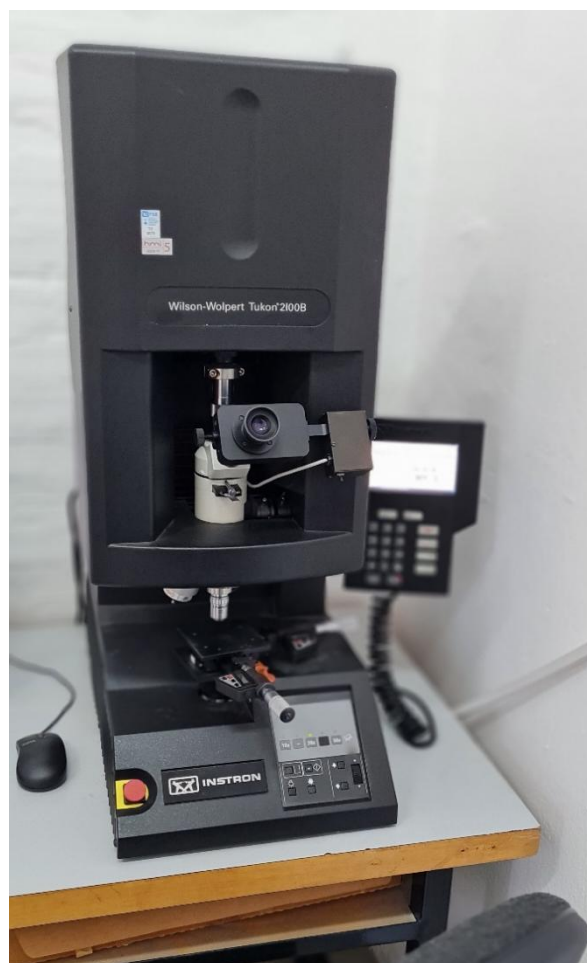
Gdje su:

$F$  – sila utiskivanja u  $N$ ,

$d$  – aritmetička sredina između dvije dijagonale u  $mm$ .



Ovisno koja se sila primjenjuje za ispitivanje tvrdoće metalnih materijala razlikuje se tri vrste ispitivanja tvrdoće. Za sile utiskivanja veće od 49,03 N ispitivanje se naziva Vickersovim testom za ispitivanje tvrdoće. Ako je sila utiskivanja između 1,961 N i 49,03 N taj ispituje se mikrotvrdoća. Dok se ispitivanje uz sile utiskivanja od 0,009807 N do 1,961 Nazivamo ispitivanje nanotvrdoće. U radu će se za ispitivanje tvrdoće koristiti ispitivanje mikrotvrdoće sa silom utiskivanja dijamantnog indentora u iznosu od 9,807 N [26]. Na slici 17. prikazan je uređaj *Wilson-Wolpert Tukon 2100B – Instron* na Fakultetu strojarstva i brodogradnje korišten za ispitivanje mikrotvrdoće prema metodi Vickers.



**Slika 17.** Uređaj *Wilson-Wolpert Tukon 2100B – Instron* za ispitivanje tvrdoće prema metodi Vicker

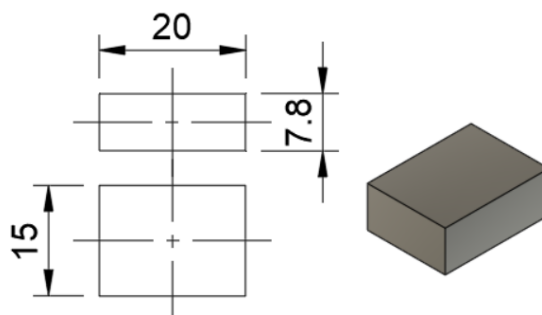


# EKSPERIMENTALNI DIO

## 6. Priprema i provedba ispitivanja

### 6.1 Izrada i označavanje ispitnih uzoraka

Eksperimentalni dio diplomskog rada uključuje izradu uzoraka od martenzitnog nehrđajućeg čelika DIN EN X90CrMoV18. Izrađeni uzorci su u obliku kvadra dimenzija 20 x 15 x 7.8 mm. Postupak toplinske obrade sastoji se od kaljenja i popuštanja. Na kaljenim i popuštenim uzorcima provesti će nitriranje u plazmi. Slika 18. prikazuje dimenzije ispitnog uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.



**Slika 18.** Dimenzija uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18

Svakome uzorku dodana je jedinstvena oznaka. Polazno stanje martenzitnog nehrđajućeg čelika označeno je s oznakom P. Stanje čelika nakon postupka kaljenja označeno je s oznakom K. Kaljeni uzorci su popušteni na tri različite temperature u trajanju od 2 h: 400 °C, 500 °C i 600 °C. Ovisno o temperaturi popuštanja, uzorci dobivaju određenu oznaku. Uzorci popušteni na temperaturi od 400 °C označavaju se s slovom A, uzorci popušteni na temperaturi od 500 °C oznakom B dok su uzorci popušteni na 600 °C dobili oznaku C. Uzorci koji su prošli cijelu toplinsku obradu, ali nisu nitrirani označavaju se s brojem 0. Kaljeni i popušteni uzorci su nitrirani s tri različita vremena nitriranja: 5 h, 10 h i 12h na temperaturi 430 °C. Uzorci nitrirani 5 h označavaju se oznakom 1, uzorci nitrirani 10 h označavaju oznakom 2 dok uzorci nitrirani 12 h se označavaju s oznakom 3, iz slovne oznake. Tablica 2. prikazuje sve ispitne uzorke s danim oznakama.

**Tablica 2.** *Oznaka ispitnih uzoraka*

Oznaka uzorka	Opis oznake
<b>P</b>	Polazno stanje
<b>K</b>	Kaljenje
<b>A0</b>	Kaljenje + popuštanje na 400 °C
<b>B0</b>	Kaljenje + popuštanje na 500 °C
<b>C0</b>	Kaljenje + popuštanje na 600 °C
<b>A1</b>	Kaljenje + popuštanje na 400 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/5 h
<b>B1</b>	Kaljenje + popuštanje na 500 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/5 h
<b>C1</b>	Kaljenje + popuštanje na 600 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/5 h
<b>A2</b>	Kaljenje + popuštanje na 400 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/10 h
<b>B2</b>	Kaljenje + popuštanje na 500 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/10 h
<b>C2</b>	Kaljenje + popuštanje na 600 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/10 h
<b>A3</b>	Kaljenje + popuštanje na 400 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/12 h
<b>B3</b>	Kaljenje + popuštanje na 500 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/12 h
<b>C3</b>	Kaljenje + popuštanje na 600 °C + Plazma nitriranje na 430 °C/12 h

U eksperimentalnom dijelu rada na kaljenim, popuštenim i nitriranim uzorcima martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 provedena se ispitivanja površinske tvrdoće metodom Vickers HV1, određivanje mikrostrukture nitriranog sloja i efektivne dubine nitriranja primjenom metode Vickers HV0.1 te ispitivanja otpornosti na koroziju.

## 6.2 Priprema toplinske obrade i nitriranja

U ovome poglavlju opisat će priprema i postupak toplinske te provedba nitriranja ispitnih uzoraka. Preporučena toplinska obrada martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 sastoji se od tri predgrijavanja, dovođenja do temperature austenitizacije, gašenja te popuštanja. U ovom istraživanju čelik X90CrMoV18 dolazi iz čeličane u žarenom stanju stoga žarenja za redukciju zaostalih naprezanja nije bilo potrebno posebno provesti. Ispitivani čelik pomoću dva predgrijavanja u vakuumskoj peći *Ipsen VFC 25* se dovodi do temperature austenitizacije i potom gasi u struji dušika. Prvo predgrijavanje ugrijava čelik do temperature od 450 °C i zatim se na toj temperaturi drži 30 minuta. Nakon prvog predgrijavanja slijedi drugo do temperature od 870 °C na kojoj sadrži 15 minuta. Nakon drugog predgrijavanja čelik se zagrijavao do temperature austenitizacije od 1033 °C te se na njoj držao 20 minuta. Temperatura austenitizacije od 1033°C odabrana je iz teorijskog dijela rada kako bi se dobila maksimalna tvrdoća i najmanje zaostalog austenita u mikrostrukturi nakon kaljenja. S manjim udjelom austenita, martenzitni nehrđajući čelik nema potrebu za dodatnim postupcima pretvorbe zaostalog austenita u martenzit te se očekuje dobra korozijska otpornost. S temperature austenitizacije čelik je gašen dušikom. Gašenjem čelika s temperature austenitizacije dobiva se pretvorba, austenita s otopljenim kromom i ugljikom u visokolegirani martenzit. Cijeli proces kaljenja se odvija u vakuumskoj peći pa se na površini ne stvaraju oksidi kaljenja i nema velike promjene volumne dimenzije uzoraka.

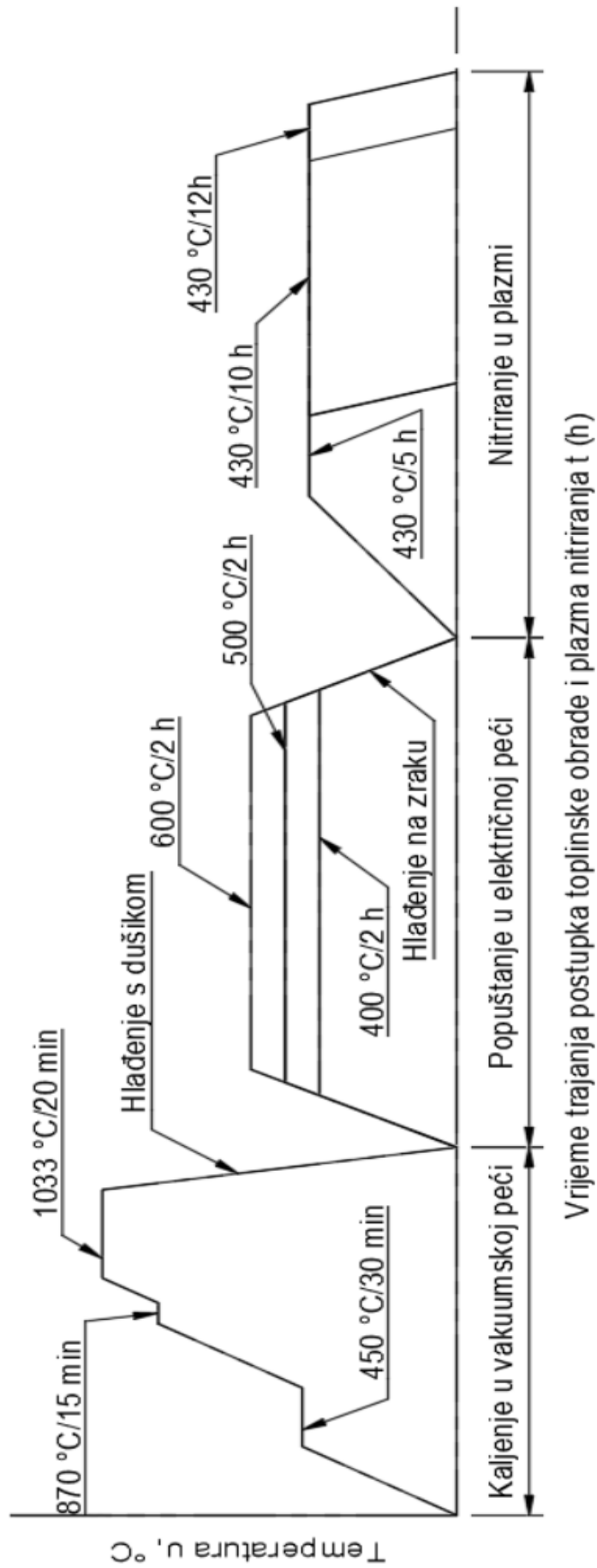
Nakon kaljenja ispitni uzorci su podijeljeni u tri grupe i svaka grupa je popuštena na različitoj temperaturi. dva sata uz hlađenje na zraku nakon popuštanja. Temperature popuštanja za seriju od četiri uzorka A bila je 400 °C. Za četiri uzorka iz serije B temperatura popuštanja bila je 500 °C. Četiri uzorka iz serije C bila su popuštena na 600 °C. Iz teorijskog dijela vidimo da je najbolje niskotemperaturno popustiti martenzitni nehrđajući čelik između temperatura od 200 do 400 °C. Kromovi karbidi izlučuju se pri temperaturama većim od 480 °C i uzrokuju smanjenje korozijske otpornosti te je potrebno izbjegavati popuštanje na temperaturama iznad 480 °C. U ovom istraživanju su provedena popuštanja na višim temperaturama za usporedbu rezultata ispitivanja tvrdoće i otpornosti na koroziju s postavljenom hipotezom o negativnom djelovanju viših temperatura popuštanja.

Na devet uzoraka martenzitnog nehrđajućeg čelika proveden je postupak nitriranja u plazmi na temperaturi od 430 °C. Temperatura od 430 °C odabrana je kako se ne bi izlučivali kromovi karbidi koji pogoršavaju korozivnu otpornost. Kaljeni i popušteni uzorci stavljeni su u vakuumsku peć za nitriranje koje je potom provedeno prema parametrima prikazanim u Tablici 3.

**Tablica 3.** Parametri grijanja, otprašivanja i nitriranja u plazmi čelika X90CrMoV18

Parametar	Grijanje	Otprašivanje	Nitriranje
Temperatura (°C)	440	430	430
Tlak (mbar)	2	2	2
Vrijeme (h)	3	2	5/10/12
Protok plina (L/h)			
- H <sub>2</sub>	0	140	120
- Argon	0	15	10
- Dušik	5	10	40
Napon (V)	0	350	350
Snaga plazme (W)	/	1500	3000

Prije samog nitriranja provedeno je grijanje i otprašivanje površine uzorka. Grijanje uzorka je trajalo 3 sata od sobne temperature do temperature 440 °C. Nakon grijanja za uklanjanje svih nečistoća na martenzitnom nehrđajućem čeliku koristi se proces otprašivanja u plazmi s vodikom. Nakon otprašivanja proveden je postupak nitriranja s parametrima navedenim u tablici 3. Za pripremu ispitnih uzoraka provedena su tri zasebna postupka nitriranja u plazmi s trajanjem 5 h, 10 h i 12 h. Svim postupcima nitriranja prethodile su identične faze grijanja i ionskog otprašivanja. Serija od tri uzorka (A1, B1, C1) je nitrirana 5 sati, sljedeća tri uzorka (A2, B2, C2) nitrirani su 10 h dok su zadnja tri uzorka (A3, B3, C3) nitrirana 12 h. Debljina nitridnog sloj i tvrdoća ovise o vremenu nitriranja i koreliraju korozivnoj otpornosti martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Na slici 19. prikazan je cijeli postupak toplinske obrade i nitriranja u plazmi martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.



Slika 19. Dijagram toplinske obrade (kaljenje i popuštanje) i nitiranja u plazmi čelika X90CrMoV18

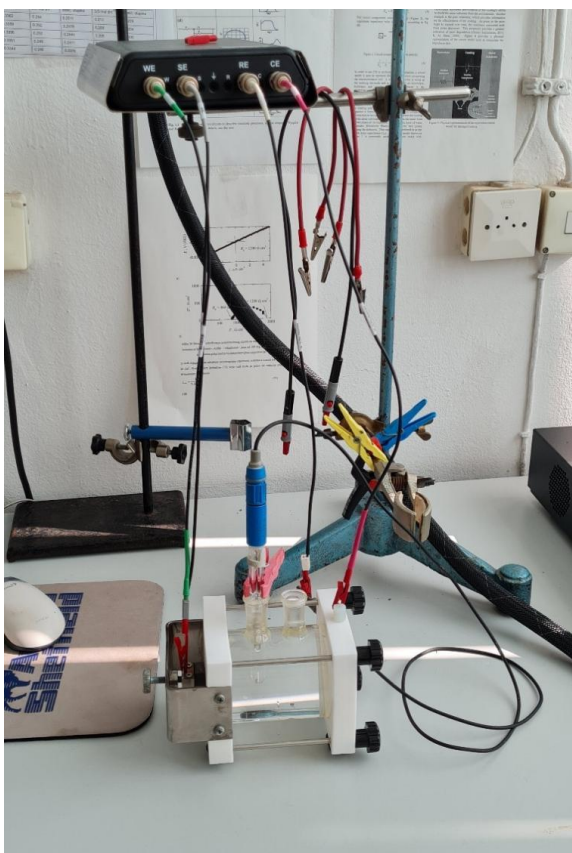
### 6.3 Priprema ispitivanja otpornosti na koroziju

Ispitivanje na koroziju provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na Katedri za zaštitu materijala. Provedena su elektrokemijska ispitivanja za određivanje potencijala otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije elektrokemijskom korozijom i metoda cikličke polarizacije u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl pri temperaturi okoline od 25 °C. Za provedbu ispitivanja uzeta su dva karakteristična uzorka martenzitnog nehrđajućeg čelika oznaka A0 i A2. Prvi uzorak je s oznakom A0 što označava referentni uzorak na kojem je provedena samo toplinska obrada kaljenja i popuštanja na 400 °C dok je drugi uzorak, oznake A3, kaljen, popušten na 400 °C i nitriran u plazmi na temperaturi od 430°C u trajanju od 12 sati. Prema teorijskom dijelu uzorak A3 trebao bi pokazati najbolju otpornost na koroziju, a biti će uspoređen s neprevučeni čelikom oznake A0 kako bi se prikazao utjecaj nitriranja na poboljšavanje korozijske otpornosti zajedno s tvrdoćom i otpornosti na trošenje. Uzorcima se prvotno fotografirala površina prije razarajućih ispitivanja kako bi se vidio utjecaj korozije na iste. Površine su fotografirane na stereomikroskopu *Leica MZ6*. Stereomikroskop *Leica MZ6* prikazan je na slici 20.



**Slika 20.** Stereomikroskop *Leica MZ 26*

Prije fotografiranja površina, uzorci su očišćeni u alkoholu. Slike su napravljene i uređene sa softwareom *Leica* s povećanjima od 7.88x, 12.5x, 25x i 50x. Nakon fotografiranja površina uzorci su ponovno očišćeni alkoholom kako nečistoće na površini ne bi utjecale na rezultate elektrokemijskog ispitivanja. Elektrokemijska ispitivanja provedena su na uređaju *VersaSTAT 3* i s programom *VersaStudio*. Uzorci za ispitivanja su postavljeni na ćeliju s otvorom i brtvom gdje su se pritegnuli u nepropustan kontakt s elektrolitom. U ćeliju se dodana vodena otopina 3.5% NaCl koja je služila kao elektrolit. Nakon dodavanja vodene otopine NaCl na ćeliju su se priključivale tri elektrode. Prva elektroda se naziva radna elektroda i na nju se priključivao uzorak. Referentna elektroda je Kalomel elektroda s naponom od 0,242 V. Treća kontrolna elektroda izrađena je od platine. Površina uzorka koja se nalazila u doticaju s elektrolitom iznosila je 0,785 cm<sup>2</sup>, ekvivalentna masa uzorka iznosila je 25,3 g. Nakon priključivanja svih elektroda započeta su elektrokemijska ispitivanja. Slika 21. prikazuje aparat za ispitivanje korozijske otpornosti *VersaSTAT 3* i ćeliju s elektrodama.



**Slika 21.** Uređaj za ispitivanje korozijske otpornosti *VersaSTAT 3* i ćelija s elektrodama



Prvo provedeno ispitivanje bilo je mjerenje potencijala otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu. Trajanje prvog ispitivanja bilo je 1000 sekundi. Ispitivanje traje dok se potencijal otvorenog kruga stabilizira te se zatim može očitati napon  $E_{corr}$ . Rezultati ispitivanja za potencijal otvorenog kruga analizirani su softwareom *VeraStudio* iz kojeg su očitane i izračunate vrijednosti potencijala  $E_{corr}$ -a.

Drugo ispitivanje bilo je ispitivanje metodom linearne polarizacije. Za ispitivanje ove metode koriste se ista ćelija kao i kod ispitivanja potencijala otvorenog kruga. Ćelija je ponovo ispunjena vodenom otopinom 3.5 % NaCl-a koji služi kao elektrolit. U ovom ispitivanju se mjeri otpor koji se stvara prolazom iona kroz elektrolit prema plemenitoj kontrolnoj elektrodi. Prije početka ispitivanja potrebno je unijeti slijedeće parametre za martenzitni nehrđajući čelik X90CrMoV18: gustoća čelika  $7.7 \text{ g/cm}^3$ , ekvivalentna masa 25.3 g i površina dodira uzorka i elektrolita  $0.785 \text{ cm}^2$ . Nakon unosa parametra pokreće se ispitivanje primjenom računalnog programa *VeraStudio* iz se kojega kasnije očitavaju rezultate mjerenja polarizacijskog otpora  $R_p$  i računa se jakost korozijske struje  $i_{corr}$ . Ćelija za ispitivanje korozijske otpornosti s vodenom otopinom 3.5 % NaCl-a prikazana je na slici 22.



**Slika 22.** Uzorak postavljen na ćeliji za ispitivanje korozijske otpornosti

Treće ispitivanja je provedeno prema metodi cikličke polarizacije. Cilj ovog ispitivanja bio je ispitivanje otpornost čelika prema točkastoj koroziji. Ispitivanje cikličke polarizacije se nastavlja na ispitivanje linearne polarizacije. Parametri za cikličku polarizaciju jednaki su kao i za linearnu polarizaciju osim dodatnih parametara radnog napona koji se mijenja od -0,2 do 1,2 V. Nakon unosa svih parametara, ispitivanje je također pokrenuto u programu *VeraStudio* iz kojeg su iščitani podatci o promjeni polarizacijskog potencijala  $E_{corr}$ .

## 7. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Ispitivanje površinske tvrdoće provedeno je metodom prema Vickersu HV1. Površinska tvrdoća ispitana je na svim toplinski obrađenim uzorcima. Na svakome uzorku je tvrdoća ispitana pet puta te je izračunata aritmetička sredina vrijednosti tvrdoće svake serije uzoraka. Prije samog ispitivanja, svaki se uzorak očistio s alkoholom. Površinska tvrdoća ispitnih uzoraka navedena je u tablici 4.

**Tablica 4.** Površinska tvrdoća uzoraka ispitana metodom HVI

Uzorak	1.Ispitivanje	2.Ispitivanje	3.Ispitivanje	4.Ispitivanje	5.Ispitivanje	Aritmetička sredina
<i>P</i>	328	338	351	322	319	332
<i>K</i>	725	780	848	809	766	786
<i>A0</i>	745	732	660	742	705	717
<i>B0</i>	700	677	694	719	688	696
<i>C0</i>	404	381	494	432	404	423
<i>A1</i>	899	899	984	995	995	954
<i>B1</i>	780	832	858	794	759	805
<i>C1</i>	654	612	665	700	627	652
<i>A2</i>	1071	1048	1071	1060	1083	1067
<i>B2</i>	787	840	766	802	665	772
<i>C2</i>	688	593	766	752	570	674
<i>A3</i>	1282	1267	1196	1252	1297	1259
<i>B3</i>	899	817	809	955	899	876
<i>C3</i>	1131	984	1071	1060	1131	1075

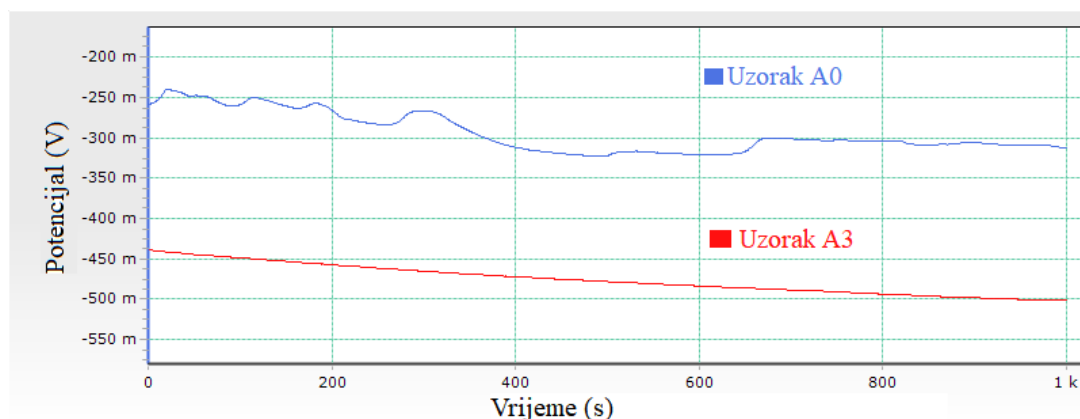
Iz Tablice 4. vidljivo je da uzorak A3 ima najveću prosječnu tvrdoću. Uzorak A3 je najduže nitriran, čak 12 h i popušten na najmanjoj temperaturi u eksperimentu. Rezultati ukazuju da veća temperatura popuštanja uzorkuje manje površinske tvrdoće dok veća duljina nitriranja na uzorcima ima najveću tvrdoću.

## 8. Rezultati ispitivanja otpornosti na koroziju

Ovdje će se prikazati rezultati elektrokemijskih ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog kruga, metode linearne polarizacije i metode cikličke polarizacije. Elektrokemijska ispitivanja su provedena na uzorcima oznake A3 i A0. Rezultati ispitivanja su analizirani u računalnom programu *VeraStudio*. Pomoću rezultata ovih ispitivanja određena je brzina korozije martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 u nitriranom i ne nitriranom stanju.

### 8.1 Potencijal otvorenog kruga

Na slici 23. prikazane su vrijednosti potencijala otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu (1000 s) za ispitne uzorka A0 i A3. Negativne vrijednosti potencijala na uzorku A3 ukazuju na lošiju otpornost nitriranog martenzitnog nehrđajućeg čelika na vodenu otopinu 3.5 % NaCl-a u odnosu na kaljeni i popušteni uzorka A0.



**Slika 23.** Dijagram mjerenja potencijala otvorenog kruga za uzorke A3 i A0

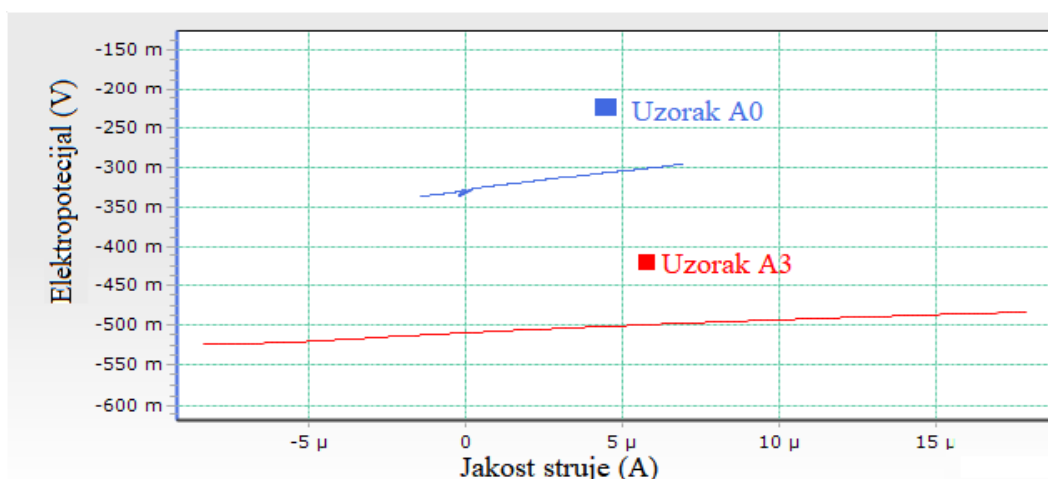
Iz dobivenih podataka može se vidjeti kako je uzorak od nitriranog martenzitnog čelika podložniji koroziji u vodenoj otopini NaCl-a od kaljenog i popušenog uzorka. Iz mjerenja potencijala otvorenog kruga također za oba čelika vidimo da se tijekom vremena ispitivanja brzina rasta potencijala smanjuje i poprima vrijednosti bliže pozitivnim elektrokemijskom potencijalu. Ta pojava ukazuje na moguću pasivizaciju čelika u vodenoj otopini NaCl-a. Kaljeni i popušteni uzorak A0 pokazuje puno veći skok k pozitivnom potencijalu od nitriranog uzorka A3 stoga se zaključuje da ima veću mogućnost pasivizacije. Brojčane vrijednosti potencijala otvorenog kruga za uzorke A0 i A3 očitane su iz dijagrama i dane u tablici 5.

**Tablica 5.** Vrijednosti potencijala otvorenog kruga za uzorku A0 i A3

Uzorak	Minimalna vrijednost potencijala otvorenog kruga $E_{corr}$ [mV]	Maksimalna vrijednost potencijala otvorenog kruga $E_{corr}$ [mV]
A0	-301,52	-312,68
A3	-488,33	-501,02

## 8.2 Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je razorna metoda elektrokemijskog ispitivanja otpornosti čelika na koroziju. Iz rezultata ispitivanja očitane su vrijednosti otpora i struje korozije kako bi se mogla izračunati brzina korozije za martenzitni nehrđajući čelik X90CrMoV18. Što je brzina korozija veća, to je čelik podložniji koroziji. Slika 24. prikazuje dijagram linearne polarizacije za uzorke A0 i A3 martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.

**Slika 24.** Dijagram linearne polarizacije za uzorke A3 i A0

Iz dijagrama na gornjoj slici 24 su očitane vrijednosti  $R_p$  i  $i_{corr}$  koji se uvrštavaju u jednadžbu (1) za određivanje brzine korozije u izražene u mm/god . Vrijednosti očitane iz slike 24. navedene su u tablici 6.

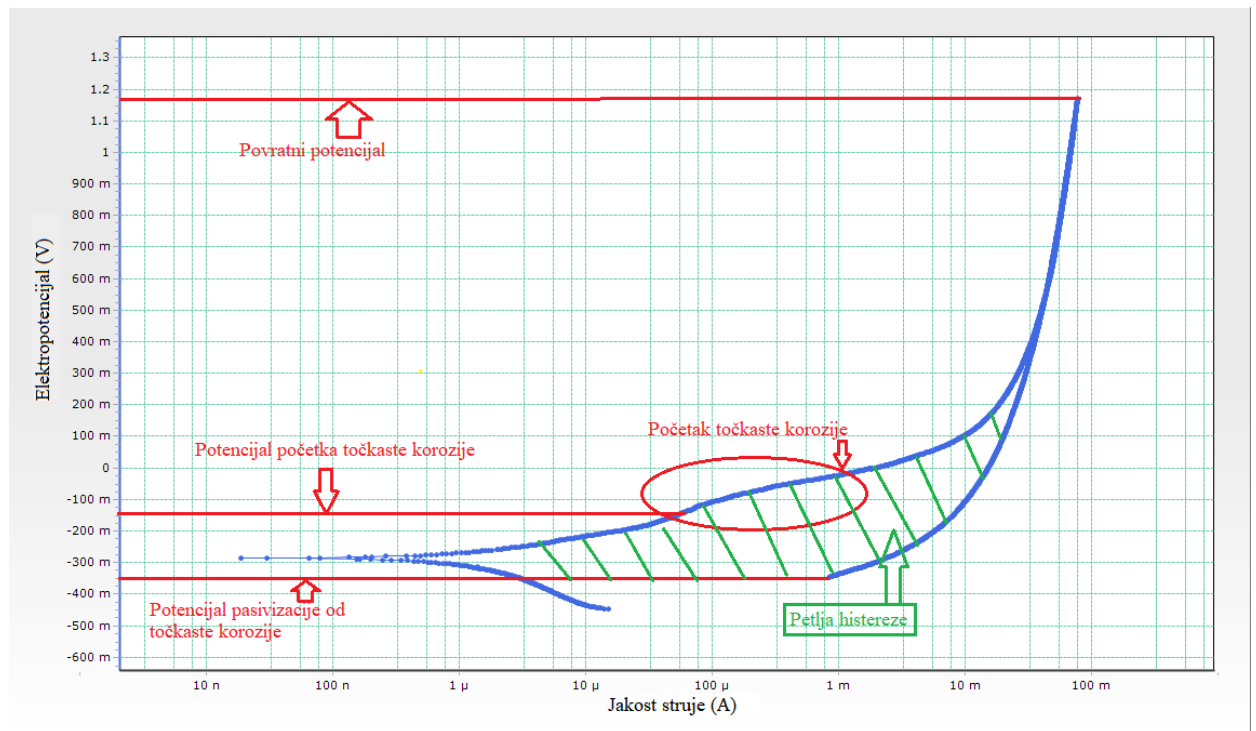
**Tablica 6.** Podaci iz dijagram metode linearne polarizacije zajedno s izračunom  $v_{corr}$ 

Uzorak	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	EK (g)	$v_{corr}$ (mm/god)
A0	4.497	7.7	25.3	48.317
A3	13.023	7.7	25.3	139.923

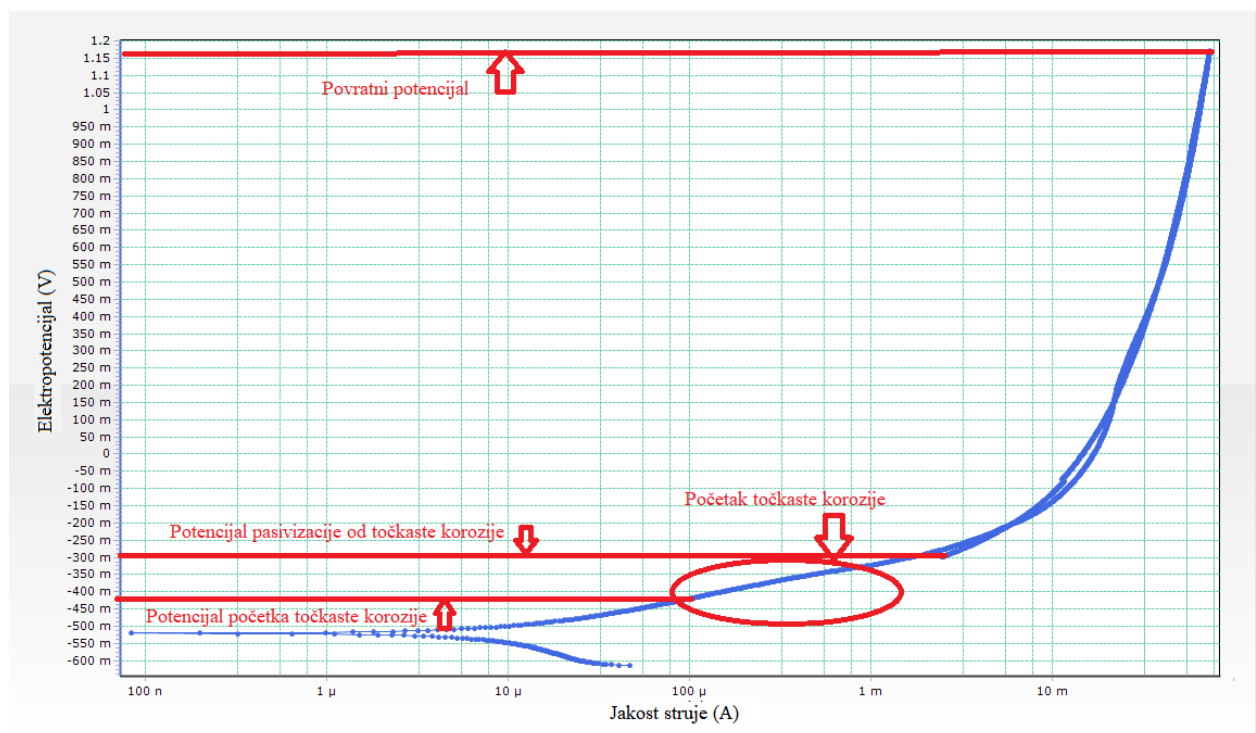
Iz rezultata elektrokemijskog ispitivanja metodom linearne polarizacije vidljivo je da čelik koji je kaljen i popušten tj. uzorak A0 otporniji na koroziju čak 2,9 puta od istog, ali nitriranog čelika. Razlog tome je izlučivanje kromovih nitrida nitriranog sloja koji su manje otporniji na koroziju. Vodena otopina NaCl-a pod naponom prvo napada kromove nitride u površinskog sloju uzorak A3. Iz dijagrama linearne polarizacije vidljiva je stabilna linearna brzina korozije sve do trenutka kada se brzina korozije počinje smanjivati. Smanjenje brzine možemo se tumačiti smanjenjem debljine nitriranog sloja i dolaskom elektrolita do osnovnog martenzitnog nehrđajućeg čelika, koji ima veću otpornost prema koroziji od zone spojeva na površini.

### 8.3 Metoda cikličke polarizacije

Metoda cikličke polarizacije je elektrokemijsko ispitivanje razaranja površine i ispitivanje podložnosti čelika na točkastu koroziju. Točkasta korozija je glavni tip korozije martenzitnih nehrđajućih čelika stoga je potrebno usporediti je li nitrirani sloj štiti martenzitni nehrđajući čelik od točkaste korozije usporedno s neprevučeni uzorkom. Rezultati ovog ispitivanja biti će obrađeni u računalnom programu *VeraStudio*. Iz ovoga ispitivanja možemo vidjeti izgled dijagrama i površinu petlje histereze koji nam ukazuju na otpornost čelika točkastoj koroziji. Također, iz dobivenih dijagrama možemo očitati potencijal pasivizacije površine čelika na točkastu koroziju i potencijal inicijacije točkaste korozije na čeliku. Na slikama 25. i 26. prikazani su dijagrami dobiveni metodom cikličke polarizacije na ispitnim uzorcima A0 i A3.



Slika 25. Ciklička polarizacija uzorka A0



Slika 26. Ciklička polarizacija uzorka A3

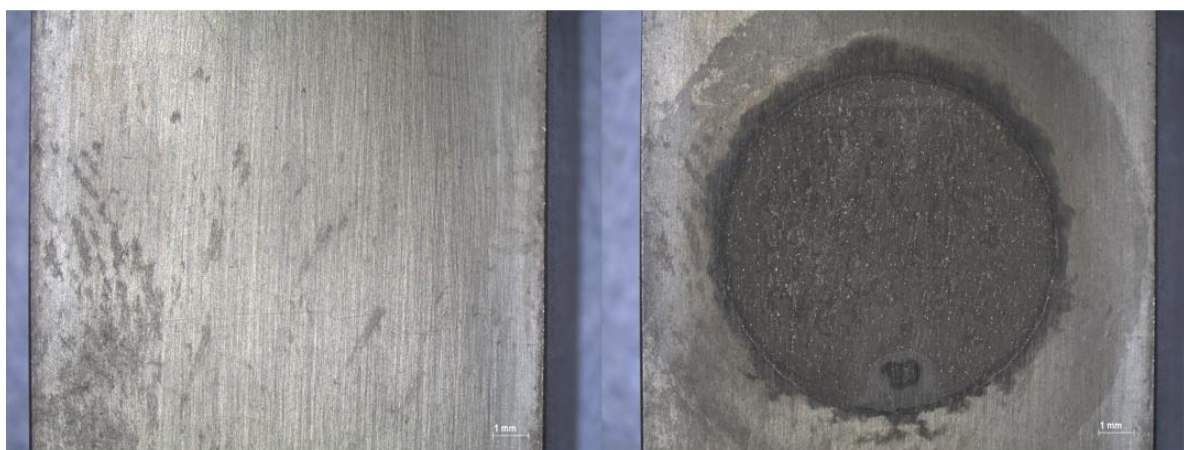


## 8.4 Izgled površine uzoraka prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja

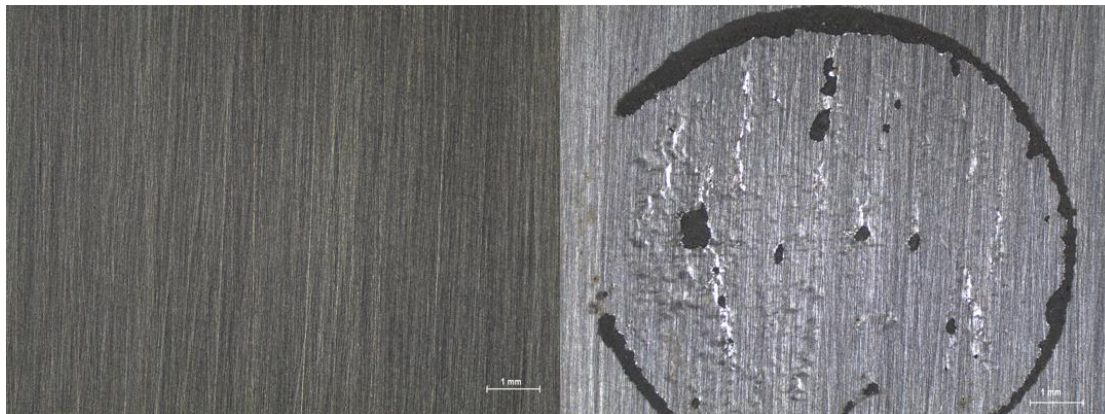
Površine uzoraka A0 i A3 fotografirane su prije i poslije elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjima od 7.88x, 12.5x i 25x kako bi se mogla vidjeti promjene na površini martenzitnih nehrđajućih čelika. Slike 27., 28. i 29. prikazuju površine čelika prije i poslije s povećanjima od 7.88x, 12.5x i 25x.



**Slika 27.** Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 7.88x



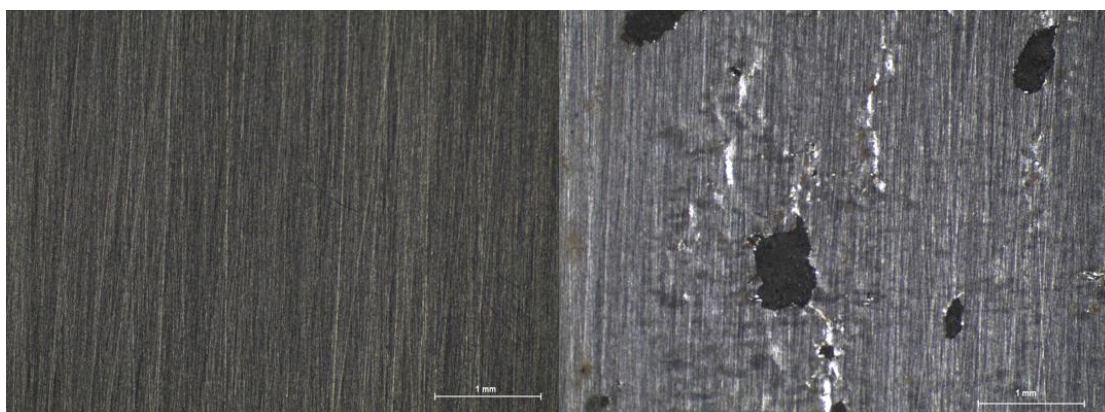
**Slika 28.** Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 7.88x



**Slika 29.** *Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 12.5x*

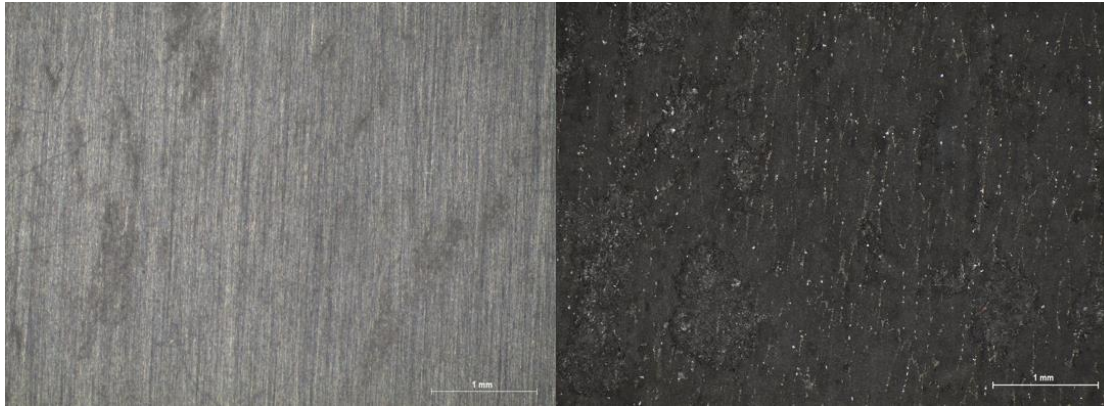


**Slika 30.** *Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 12.5x*

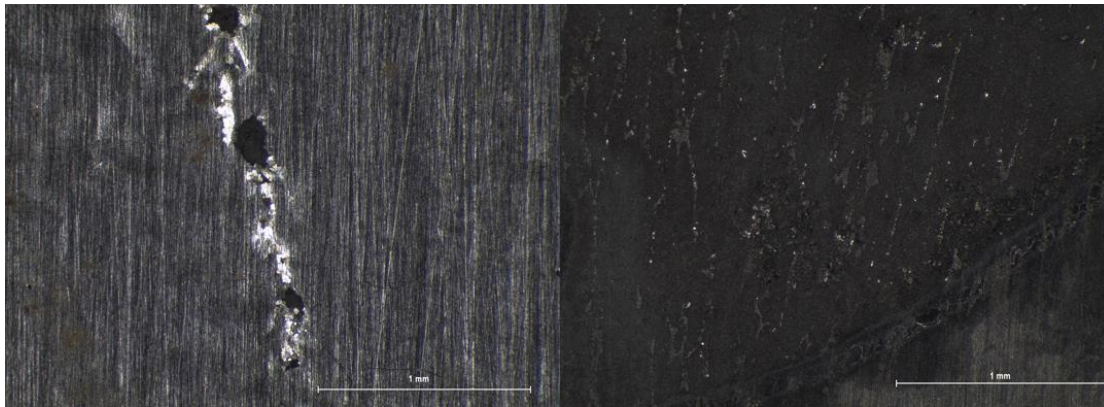


**Slika 31.** *Izgled površine uzorka A0 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 25x*





**Slika 32.** Izgled površine uzorka A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 25x



**Slika 33.** Usporedni izgled površine uzorka A0 i A3 prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja pod povećanjem od 50x

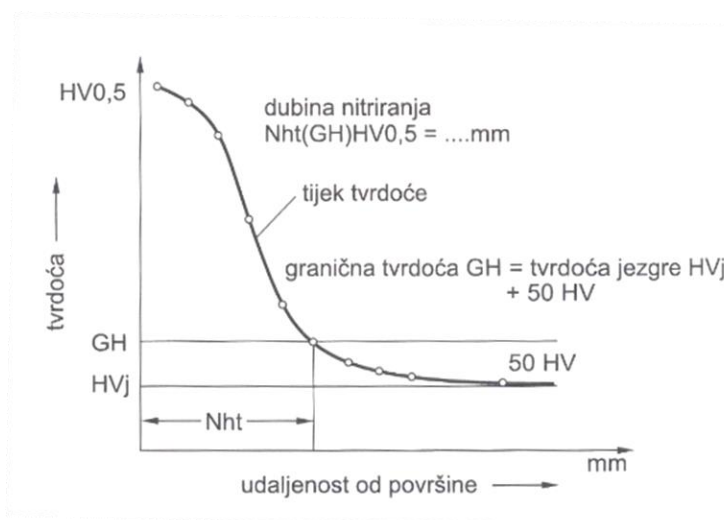
Iz pregleda izgleda površine uzoraka A0 i A3 pod povećanjima od 7.88x, 12.5x, 25x i 50x vidljivi su vizualni tragovi korozije. Na uzorku A3 koji je nitriran u plazmi na temperaturi 430 °C/12 h, vidljivi su tragovi elektrokemijske korozije po cijeloj ispitivanoj površini. Elektrokemijska korozija je prvotno degradirala nitrirani sloj što se na slikama vidi kao promjena boje na površinu u crnu. Na uzorku A0 koji je kaljen i popušten na 400 °C/2h također su vidljivi tragovi elektrokemijske korozije, ali u manjem obimu. Na najvećem povećanju od 50x, vizualno se može utvrditi veća podložnost točkastoj koroziji uzoraka A0. Uzorci A0 imaju dublje i u promjeru veće degradacije površine uzorkovane točkastom korozijom od uzorka A3.

## 9. Mikrostruktura nitriranog sloja i efektivna dubina nitriranja

Uzorak A3 od martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog u plazmi elektroerozijom je izrezan po poprečnom presjeku na mjere 15 x 7.8 x 3 mm za metalografsku analizu i određivanje efektivne dubine nitriranja. Uzorak zaliven u polimernu masu, a potom je brušen i poliran.

### 9.1 Efektivna dubina nitriranog sloja

Efektivna dubina nitriranog sloja je određena ispitivanjem tvrdoće prema metodi Vicker HV0.1 na metalografski pripremljenom uzorku. Prema normi DIN 50190, efektivna dubina nitriranog sloja je razdaljina okomita na graničnu tvrdoću kojoj je pridodano 50 HV. Slika 34. prikazuje način određivanja efektivne dubine nitriranja prema normi DIN 50190 [27].



**Slika 34.** *Određivanje efektivne dubine nitriranja prema normi DIN50190 [27]*

Rezultati ispitivanja tvrdoće prema metodi Vickers HV0.1 prikazani su u tablici 7. u prvom nizu ispitanih tvrdoća, dok je u tablici 8. prikazano ispitivanje tvrdoće u drugom nizu.

**Tablica 7.** Rezultati ispitivanja tvrdoće prema HV0.1 – prvi niz

1. niz	Udaljenost od površine $\mu\text{m}$				
	41	85	126	188	280
<b>Tvrdoća [HV]</b>	725	797	778	836	879

**Tablica 8.** Rezultati ispitivanja tvrdoće prema HV0.1 – drugi niz

2. niz	Udaljenost od površine $\mu\text{m}$				
	16	43	70	107	154
<b>Tvrdoća [HV]</b>	964	825	850	934	934

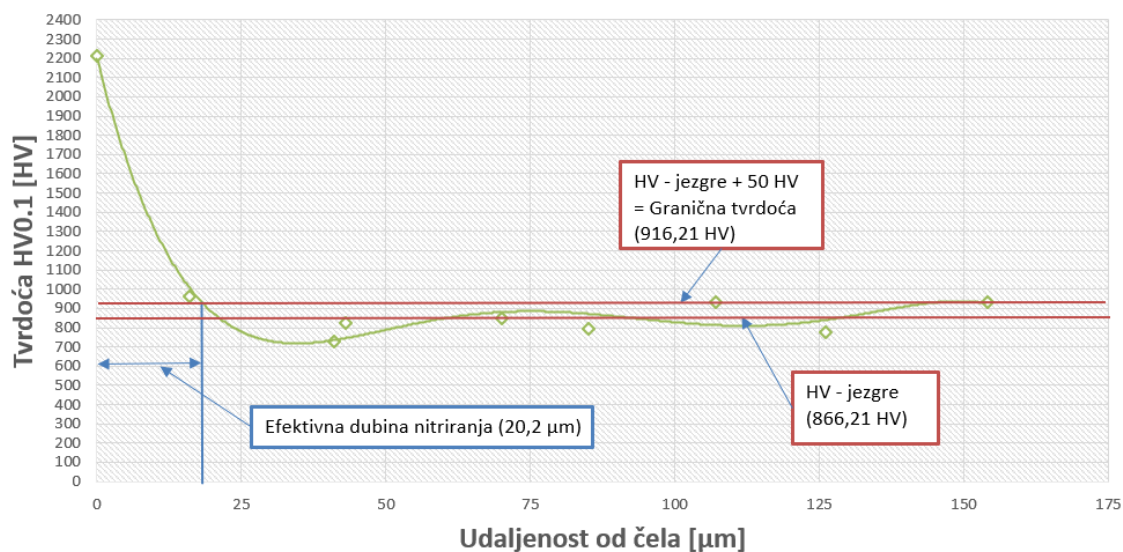
Uz tvrdoću mjerenu od površine uzorka prema jezgri provedena su i ispitivanja površinske tvrdoće prema metodi Vickers HV0.1 za uzorak A3 kako bise mogao ispravno konstruirati dijagram raspodjele tvrdoće u nitriranom sloju. Zbog malog otiska očitavanje dijagonale otiska provedeno s povećanjem mikroskopa 200x i 500x. Iznosi rezultata i njihova aritmetička sredina pokazani su tablici 9.

**Tablica 9.** Rezultati površinske tvrdoće HV0.1 i njihova srednja vrijednost

Površinska tvrdoća HV0.1 [HV]	Povećanje mikroskopa, 200x	Povećanje mikroskopa, 500x	Aritmetička sredina
1.	2316	1917	2215
2.	2436	2286	
3.	2004	2333	

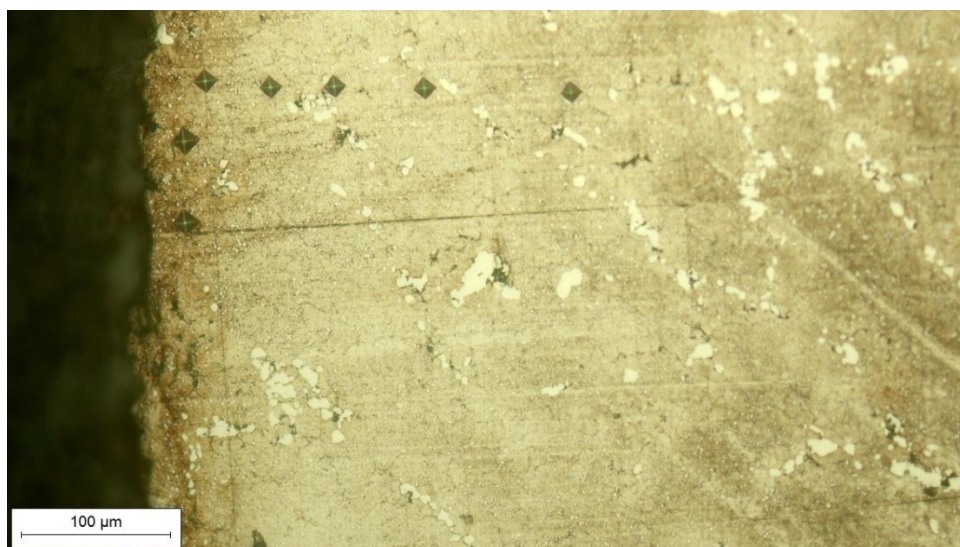
Slika 35. prikazuje određivanje efektivne dubine nitriranja iz podataka danih u tablicama 7,8 i 9.

## Dijagram za određivanje efektivne dubine nitriranja



Slika 35. Dijagram interpolacije efektivne dubine nitriranja za uzorak A3

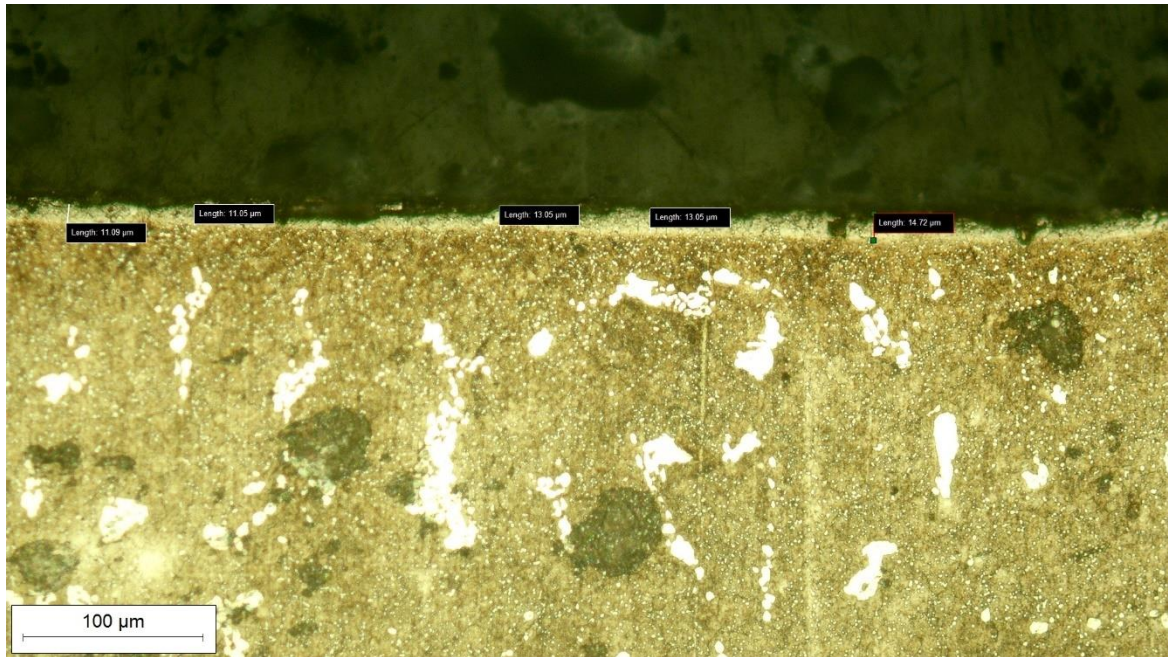
Tvrdoća jezgre ispitnog uzorka A3 iznosi  $803 \pm 15$  HV. Granična tvrdoga iznosi  $854 \pm 15$  HV-a. Nakon određivanja granične tvrdoga i određena je efektivna dubina nitriranja u iznosu od  $20 \mu\text{m}$ .



Slika 36. Prikaz mikrostrukture uzorka A3 s nizom mjerenja mikrotvrdoće u svrhu dobivanja NHD

Na optičkom mikroskopu Olympus izmjerena je debljina zone spojeva. Prosječna debljina zone spojeva iznosi  $13 \mu\text{m}$ . Slika 37. prikazuje izmjerene debljine zone spojeva na ispitnom uzorku A3.

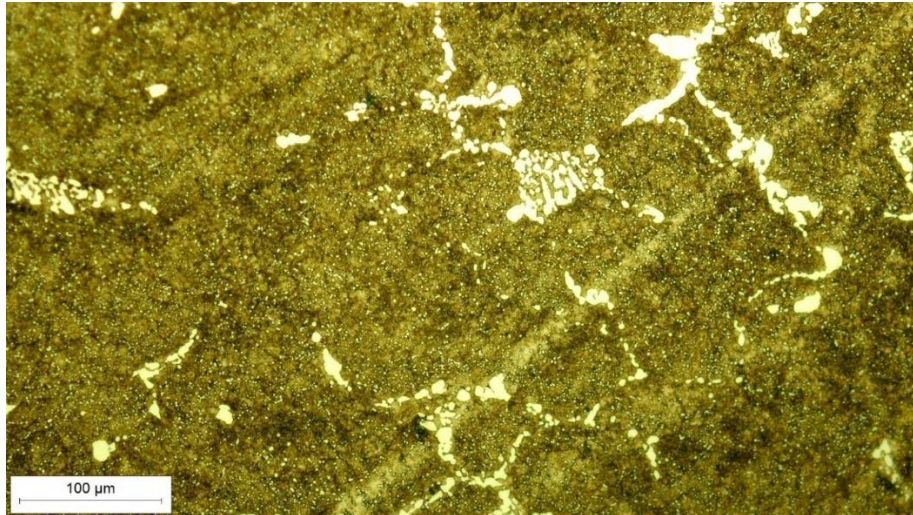




**Slika 37.** Prikaz izmjerene debljine zone spojeva na ispitnom uzorku A3

## 9.2 Mikrostruktura nitriranog uzorka

Nakon određivanja efektivne dubine nitriranja, na metalografski pripremljenom uzorku A3 je pomoću optičkog mikroskopa analizirana mikrostruktura nitriranog sloja i jezgre martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Iz donje slike 38 se uočava matrica popuštenog martenzita s krupnim sekundarnim karbidima i sitnim karbidima popuštanja. Sekundarni karbidi izlučeni su po granicama zrna dok su karbidi popuštanja ravnomjerno raspršeni po martenzitnoj matrici.



**Slika 38.** Prikaz mikrostrukture martenzitne s istaknutim sekundarnim karbidima (velike nakupine izlučene po granicama zrna) i karbidima popuštanja (sitne čestice)

Na slici 39. je prikaza uvećana zona spojeva gdje se jasno vidi nitrirani sloj, martenzitna matrica, sekundarni karbidi i karbidi popuštanja. Usporedbom slike 39. i površine nitriranog sloja iz teorijskog dijela možemo pretpostaviti da se mikrostruktura nitriranog sloja sastoji od zone spojeva sastavljene od nitrida željeza i difuzijske zone s ekspanziranim martenzitom. Ovu pretpostavku potvrđuje visoka površinska tvrdoća koja i dobivena provedenim ispitivanjima. Također, vizualnom usporednom je vidljivo da zona spojeva dobivena na uzorku A3, slična površini martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog 12 h na slici 9.



**Slika 39.** Uvećani prikaz zone spojeva s usporednom slikom 9.

## 10. Zaključak

---

U radu je provedeno istraživanje utjecaja parametara toplinske obrade i nitriranja u plazmi na svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18. Cilj istraživanja je bio istražiti utjecaj temperature popuštanja i trajanja nitriranja u plazmi na tvrdoću i otpornost na koroziju. Svi ispitani uzorci bili su kaljeni u istom postupku u vakuumskoj peći, a potom su provedena popuštanja tri serije uzorka na temperaturi 400 °C, 500 °C, odnosno 600 °C. Uzorci iz svake serije popuštanja bili su nitrirani u plazmi u različitim vremenima nitriranja od 5 h, 10 h i 12 h. Ispitivanja tvrdoće površine toplinski obrađenih uzoraka provedena su metodom Vickers HV1 i HV 0,1. Ispitivanja otpornosti na koroziju provedena su metodom mjerenja polarizacijskog otpora i cikličkom polarizacijom u 3,5 %-tnoj otopini NaCl. Sa svjetlosnom mikroskopijom provedena su ispitivanja mikrostrukture i zone spojeva. Iz rezultata ispitivanja proizlaze slijedeći zaključci:

- Najveću tvrdoću, sa srednjim iznosom od 1259 HV, postigao je martenzitni nehrđajući čelik kaljen, popušten na 400 °C / 2 h i plazmatski nitriran na 430 °C / 12 h (uzorak A3).
- Svi čelici nitrirani u plazmi postigli su veću tvrdoću površine u odnosu na kaljene i popuštene uzorke.
- Uzorci nitrirani u plazmi pokazali su veće povećanje tvrdoće za dulja vremena nitriranja.
- Uzorak kaljen i popušten na 600 °C / 2h i nitriran u plazmi 430 °C / 12 h (uzorak C3) pokazao je pojavu „sekundarnog otvrdnuća“.
- U ispitivanju korozijske otpornosti metodom linearne polarizacije i metodom određivanja elektrokemijskog potencijala otvorenog kruga, uzorak A3 nitriran u plazmi 430 °C/12 h pokazao je lošiju otpornost ne nitriranog uzorka A0.
- U ispitivanju metodom cikličke polarizacije, bolju otpornost na pojavu točkaste korozije pokazao je ispitni uzorak A3 nitriran u plazmi 430 °C / 12 h u odnosu na uzorak A0.
- Martenzitni nehrđajući čelik X90CrMoV18 pokazuje oprečne vrijednosti otpornosti na trošenje i koroziju. Ako čelik ima povišeno tvrdoću i otpornost na trošenje, istovremeno postiže nešto slabiju otpornost na elektrokemijsku

koroziju. Nasuprot tome, uzorci s dobrom otpornosti na koroziju imaju manju tvrdoću i vjerojatno slabiju otpornost na trošenje.

- Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika popuštenog na 400 °C i nitriranog u plazmi 12 h sastavljena je od martenzitne matrice sa krupnijim sekundarnim i eutektičkim karbidima te sitnim karbidima popuštanja, koji su homogeno disperzirani u cijeloj martenzitnoj matrici.
- Debljina zone spojeva nakon nitriranja u plazmi na 430 °C / 12 h iznosila je 13 μm, dok je efektivna dubina nitriranja iznosila oko 20 μm.

U daljnjim istraživanjima utjecaja toplinske obrade na svojstva martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18 preporučuje se provedba usporedbenih triboloških ispitivanja otpornosti na abrazijsko trošenje nitriranog i ne nitriranog čelika. Također, preporučuje se provedba elektrokemijskih ispitivanja svih toplinski obrađenih uzoraka kako bi se u potpunosti utvrdila korozijska otpornost na opću i točkastu koroziju.



## 11. Literatura

---

- [1] Wondris, E. , Wente, . Edward F. and Nutting, . Jack (2022.). steel. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/steel>
- [2] Filetin, T., Kovačićek, F., & Indof, J. (2002.). *Svojstva i primjena materijala*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.
- [3] Kleinmetals. (2022.). *Stainless Steel martensitic*. Dohvaćeno iz Stainless Steel martensitic: <http://www.kleinmetals.ch/steel/440-b-martensitic-stainless-steel.htm>
- [4] Landek, D. (2013.). *Proizvodni postupci - toplinska obrada (Podloge za predavanja i vježbe)*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.
- [5] Ogedengbe, T. S., Okediji, A. P., Yussouf, A. A., Aderoba, O. A., Abiola, O. A., Alabi, I. O., & Alonge, O. I. (2019). The Effects of Heat Generation on Cutting Tool and Machined Workpiece. *Journal of Physics: Conference Series*, 1378(2). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022012>
- [6] Ma, H., Qin, G., Dang, Z., Qu, S., Chen, L., & Geng, P. (2022). Interfacial microstructure evolution and mechanical properties of inertia friction welded aluminium alloy/stainless steel joint with preheat treatment. *Materials Science and Engineering A*, 836, 142671. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142671>
- [7] Edelstahl, D. (2022.). *SPECIAL STEELS*. Dohvaćeno iz Stainless steel : <https://www.doerrenberg.de/en/downloads-special-steels-en/#nichtrostEN>
- [8] Sunulahpašić, R., & Oruč, M. (2019.). *Alatani čelici i ostali alatni materijali*. Zenica: Metalurško-tehnološki fakultet Univerziteta u Zenici.
- [9] Isfahany, A. N., Saghafian, H., & Borhani, G. (2011). The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9), 3931–3936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.174>

- [10] Candelária, A. F., & Pinedo, C. E. (2003). Influence of the heat treatment on the corrosion resistance of the martensitic stainless steel type AISI 420. *Journal of Materials Science Letters*, 22(16), 1151–1153. <https://doi.org/10.1023/A:1025179128333>
- [11] Park, J. Y., & Park, Y. S. (2007). The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 448–451, 1131–1134. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.134>
- [12] Roliński, E. (2015). Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys. In *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. <https://doi.org/10.1533/9780857096524.3.413>
- [13] Ozbaysal, K., & Inal, O. T. (1986). Structure and properties of ion-nitrided stainless steels. *Journal of Materials Science*, 21(12), 4318–4326. <https://doi.org/10.1007/BF01106549>
- [14] Pinedo, C. E., & Monteiro, W. A. (2001). Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. *Journal of Materials Science Letters*, 20(2), 147–150. <https://doi.org/10.1023/A:1006723225515>
- [15] Scheuer, C. J., Zanetti, F. I., Cardoso, R. P., & Brunatto, S. F. (2013). *Effect of Plasma Nitriding Parameters on Surface Properties of Low-Temperature*. July, 3733–3743.
- [16] Łepicka, M., & Gradzka-Dahlke, M. (2013). Effect of heat treatment and plasma nitriding on corrosion resistance of 440B martensitic stainless steel. *Acta Mechanica et Automatica*, 7(3), 155–159. <https://doi.org/10.2478/ama-2013-0026>
- [17] Łepicka, M., & Gradzka-Dahlke, M. (2014). Effect of plasma nitriding process conditions on corrosion resistance of 440B martensitic stainless steel. *Acta Mechanica et Automatica*, 8(3), 156–159. <https://doi.org/10.2478/ama-2014-0028>

- [18] Alar, V., Šimunović, V., & Juraga, I. (2011). *Korozija i zaštita (skripta)*. Zagreb: FSB.
- [19] Newman, R. (2010). Pitting corrosion of metals. *Electrochemical Society Interface*, 19(1), 33–38. <https://doi.org/10.1149/2.F03101if>
- [20] Li, J. L., Qu, C. T., Zhu, S. D., Liu, L., & Gao, Z. Q. (2014). Pitting corrosion of super martensitic stainless steel 00Cr13Ni5Mo2. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61(6), 387–394. <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2013-1293>
- [21] Li, J. L., Qu, C. T., Zhu, S. D., Liu, L., & Gao, Z. Q. (2014). Pitting corrosion of super martensitic stainless steel 00Cr13Ni5Mo2. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61(6), 387–394. <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2013-1293>
- [22] Nazir, U., Akhter, Z., Ali, N. Z., & Shah, F. U. (2019). Experimental and theoretical insights into the corrosion inhibition activity of novel Schiff bases for aluminum alloy in acidic medium. *RSC Advances*, 9(62), 36455–36470. <https://doi.org/10.1039/c9ra07105a>
- [23] LPR probe (linear polarization resistance). (1989). In *NDE Handbook* (pp. 159–164). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-04392-2.50021-7>
- [24] Jačan, J., & Horvat, T. (2017). *POBOLJŠANJE SVOJSTAVA BIOMEDICINSKE LEGURE ASTM F 1537 NANOŠENJEM BOKOMPATIBILNE PACVD TiN PREVLAKE*.
- [25] Zadro, K. (2018). *Korozijska otpornost aluminijske legure AA5083 - Završni rad*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [26] *INTERNATIONAL STANDARD Metallic materials — Vickers hardness test —*. (2018). 2018.
- [27] Normen, D. (1978). Hartetiefe Waremebehandelter Teile DIN50190. DIN.