

OTPORNOST NA KOROZIJU I TROŠENJE MODIFICIRANIH POVRŠINA MARTENZITNIH KOROZIJSKI POSTOJANIH ČELIKA

Ključne riječi:

- nehrđajući čelici
- modificiranje površina
- elektrokemijske metode
- stvarni uvjeti trošenja

Key words:

- stainless steel
- surface modification
- electrochemical methods
- real condition of wear

Schlüsselwörter:

- Nichtrostender Stahl
- Oberflächenmodifikation
- Elektrochemische Prüfungen
- Verschleißfestigkeit in realen Gegebenheiten

Adrese autora (Author's address):

Dr. sc. Goran Rozing
Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Elektrotehnički fakultet Osijek
Kneza Trpimira 2B
HR-31000 Osijek
e-mail: goran.rozing@etfos.hr
GSM: (+385) 91 2246 136
fax: (+385) 31 224 675

prof. dr. sc. Vlatko Marušić
Strojarski fakultet u Slav. Brodu
Sveučilišta u Osijeku
Trg I. B. Mažuranić 2
35000 Slavonski Brod
vlatko.marusic@sfsb.hr

prof. dr. sc. Bogdan Nedić
Fakultet inženjerskih nauka Univerziteta
u Kragujevcu, Sestre Janjić 6
34000 Kragujevac
nedic@kg.rs

Primljeno (Received):

2016-07-04

Prihvaćeno (Accepted):

2016-08-03

Prethodno priopćenje

Na uzorcima korozivski postojanih čelika provedena su laboratorijska ispitivanja te ispitivanja u stvarnim uvjetima trošenja. Elektrokemijska ispitivanja provedena su radi provjere korozivske otpornosti modificiranih površina čelika. Na uzorcima korozivski postojanih čelika X20Cr13 i X17CrNi16-2 provedena je metalografska analiza i ispitivanje tvrdoće. Mogućnost primjene modificiranih površina na odabranim čelicima provjerena je ispitivanjem uzoraka svornjaka u stvarnim uvjetima trošenja. Uzorci svornjaka zavareni su REL postupkom, a korištena je elektroda Cr-Ni-Mn (18/8/6). Dobiveni rezultati pokazuju da su indukcijski zakaljeni i naknadno nitrirani martenzitni čelici prosječno postigli otpornost trošenju do tri reda veličine veću u odnosu na dostavno stanje.

Preliminary note

RESISTANCE ON CORROSION AND WEAR OF MARTENSITIC STAINLESS STEELS MODIFIED SURFACES

On test samples of stainless steels, there were conducted laboratory tests and also sample tests in real wear conditions. Electrochemical testings were made towards control of corrosion resistance of modified steel surfaces. On test samples of stainless steels X20Cr13 i X17CrNi16-2, there were conducted metallographic analysis and hardness testing. The possibility of applying modified surfaces of selected steels was controled by sample testings in real wear conditions. Test bolts are welded with MMA procedure and it was used electrode Cr-Ni- Mn (18/8/6). Obtained results showed that induction hardened and post-nitrided martensitic stainless steels achieved for three orders of magnitude bigger wear resistance in relation to as-received condition.

Vorläufige Mitteilung

VERSCHLISSFESTIGKEIT DER MARTENSITISCHEN NICHTROSTENDEN STÄHLE MIT OBERFLÄCHENMODIFIKATION FÜR BESSERE KORROSIONS- UND VERSCHLEISSEIGENSCHAFTEN

An den Proben der nichtrostenden Stähle wurden laboratorische Prüfungen durchgeführt in den realen Verschleiß Gegebenheiten. Elektrochemische Prüfungen wurden durchgeführt mit dem Ziel der Kontrolle der Korrosionsbeständigkeit bei Stählen mit modifizierter Oberflächenstruktur. An Proben der nichtrostenden Stähle X20Cr13 und X17CrNi16-2, wurden metallographische Analysen und Härtemessungen durchgeführt. Eine Möglichkeit der Anwendung dieser Oberflächenmodifizierten Stähle wurde an Bolzen in realen Verschleiß Gegebenheiten geprüft. Diese Bolzen wurden mit E-Hand und der Cr-Ni-Mn (18/8/6) Elektrode geschweißt. Die Resultate haben darauf eingewiesen dass die induktionsgehärteten und nachträglich nitrierende martensitischen Stähle im durchschnitt eine dreifach bessere Verschleißfestigkeit im Gegensatz zu den Stählen im gelieferten Zustand hatten.

1. UVOD

Proces trošenja sastoji se od dva i više mehanizama trošenja koji djeluju istodobno ili u vremenskom slijedu, ovisno o vrsti tribosustava, relativnom gibanju i radnim uvjetima [1]. U zavisnosti od mehanizma trošenja i uvjeta pod kojima se kontakt između triboelemenata ostvaruje, brojni su slučajevi trošenja [2]. U procesnoj industriji trošenje površina triboelemenata često je posljedica kombiniranoga mehaničkoga i kemijskog djelovanja različitih mehanizama trošenja. Zbog toga se izbor materijala triboelemenata i zaštite površine od trošenja usmjerava ka korozijski postojećim čelicima. Martenzitni korozijski postojećni čelici koriste se za izradu visokopterećenih dijelova koji rade u korozivnoj okolini. Kod onih primjena koje zahtijevaju visoku otpornost trošenju, svojstva ovih čelika često nisu zadovoljavajuća. Stoga se modificiranje površine postupkom nitriranja ili karburiranja može primijeniti za poboljšanje svojstava površinskih slojeva tih čelika [3, 4]. Ovaj rad bavi se istraživanjem otpornosti na koroziju te otpornosti u stvarnim uvjetima trošenja modificiranih površina martenzitnih korozijski postojećnih čelika.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U sklopu eksperimentalnog rada provedena su laboratorijska ispitivanja uzoraka te ispitivanje uzoraka u stvarnim uvjetima kombiniranog trošenja. Ispitivanja su provedena na uzorcima austenitnih i martenzitnih korozijski postojećnih čelika: X2CrNi18-9, X2CrNiMo17-12-2, X17CrNi16-2, X20Cr13 (EN 10088-1) [5]. Na austenitnim čelicima provedeno je nitrokarburiranje postupkom Tenifer, a na martenzitnim čelicima izvršeno je indukcijsko kaljenje. Austenitni uzorci predgrijani su na temperaturu 380 °C u trajanju od tri sata. Nakon toga uronjeni su u solnu kupku zagrijanu na 580 °C u trajanju od pet sati te hlađeni na zraku. Martenzitni uzorci indukcijski su kaljeni s parametrima obrade: frekvencija struje $f = 19$ kHz, 45 % udjela energetskog potencijala induktora, pri temperaturi austenitizacije od 1050 °C, dok je gašenje uzoraka provedeno emulzijom.

2.1. Ispitivanje korozijske otpornosti uzoraka

Kako nije moguće ni u jednostavnim slučajevima odrediti brzinu i mehanizam procesa korozije, nužna su eksperimentalna ispitivanja otpornosti materijala prema koroziji [6]. Elektrokemijska ispitivanja imala su za cilj utvrditi korozijsku otpornost uzoraka odabranih mate-

rijala u uvjetima djelovanja kiseloga agresivnog medija. Ova ispitivanja provedena su sukladno normi ASTM G5-94 [7] na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, uz primjenu programa SoftCorr III. Korišteno je elektrolit je zasićena vodena otopina CO₂ kiselosti pH 5,02. Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (SCE) poznatog potencijala + 0,242 V, prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Metodom cikličke linearne polarizacije provjerila se sklonost točkastoj koroziji za uzorke u sustavu metal-otopina, u zasićenoj vodenoj otopini CO₂, vrijednosti pH 5,02 pri sobnoj temperaturi.

2.2. Ispitivanje tvrdoće te analiza mikrostrukture modificiranih površina uzoraka

Ova faza laboratorijskih ispitivanja obuhvatila je metalografsku analizu struktura te ispitivanje tvrdoća modificiranih površina uzoraka. Uzorci austenitnih korozijski postojećnih čelika nagriženi su Glycergiom, a martenzitni uzorci nagriženi su otopinom HNO₃ i HCl u vodi. Ispitivanje mikrotvrdoća provedeno je na uređaju DURIMET Leitz metodom Vickers, HV 0,05 (opterećenja 0,5 N) i HV1 (opterećenja 10 N).

2.3. Ispitivanje modificiranih površina uzoraka u stvarnim uvjetima

Nakon provedenih laboratorijskih ispitivanja otpornost trošenju martenzitnih čelika (X20Cr13 i X17CrNi16-2) provjerena je na uzorcima u stvarnim uvjetima na lančastom transporteru suncokretove pogače. Za vrijeme rada uzorci su izloženi abrazijsko-adhezijskom trošenju uz djelovanje kiselog medija pH oko 5,02 i prisutnost čestica abraziva SiO₂·xH₂O tvrdoće ≈ 6 Mohs-a. Izrađeno je po 4 uzorka svornjaka za: dostavno, indukcijski zakaljano te naknadno nitrirano stanje. Čahure su izrađene od austenitnog čelika X2CrNiMo17-12-2 u dostavnom stanju. Lamele lanca izrađene su od čelika za poboljšavanje C45E. Spoj između lamele i glave svornjaka ostvaren je REL postupkom zavarivanja. Korištena je elektroda Cr-Ni-Mn (18/8/6/), promjera Ø 3,2 mm, struja zavarivanja $I \approx 80$ A.

3. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA

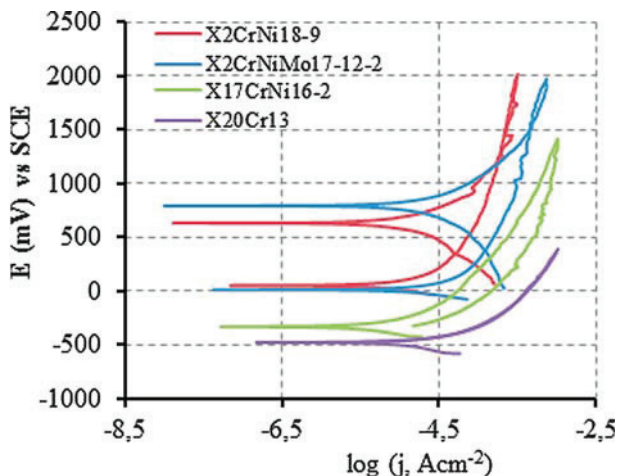
Parametri elektrokemijskih ispitivanja, dobiveni analizom Tafelovih krivulja za uzorke odabranih čelika prikazani su u *tablici 1*.

Tablica 1. Korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije
Table 1. Corrosion parameters obtained from polarizing curves by Tafel extrapolation method

Materijal	Stanje	E_{kor} vs ZKE, mV	R_p Ωcm^2	j_{kor} $\mu A/cm^2$	v_{kor} $mm/god.$
X20Cr13	zakaljano	-480	3246	1,32	0,016
X17CrNi16-2		-212	6766	1,65	0,018
X2CrNi18-9	nitrirano	-108	3282	6,62	0,067
X2CrNiMo17-12-2		+130	5254	6,71	0,069

Vrijednosti u tablici 1. pokazuju da čelik X17CrNi16-2 u zakaljenom stanju ima najbolja antikorozijska svojstva među martenzitnim čelicima. Martenzitni čelik X20Cr13 u zakaljenom stanju ima najmanju vrijednost gustoće korozijske struje među ispitivanim čelicima. Zakaljeni martenzitni čelici imaju do 4 puta manju vrijednost gustoće korozijske struje u odnosu na austenitne uzorke. Najmanje vrijednosti brzine korozije imaju martenzitni čelici, do 3,3 puta manje u odnosu na nitrirane austenitne uzorke. Na *slici 1.* prikazane su preklopljene krivulje cikličke polarizacije.

Preklopljene krivulje na dijagramu cikličke polarizacije pokazuju da čelik X17CrNi16-2 ima malu sklonost točkastoj koroziji i koroziji u procijepu, što potvrđuje nešto veća razlika između točkaste korozije i zaštitnog potencijala u odnosu na ostale uzorke. Nakon analize rezultata ispitivanja uzoraka korozijskoj otpornosti čelici



Slika 1. Dijagrami cikličkih polarizacija za martenzitne i austenitne uzorke

Figure 1. Diagram of cyclical polarization for martensitic and austenitic samples

X17CrNi16-2 i X20Cr13 u zakaljenom stanju pokazali su najbolja antikorozijska svojstva i odabrani su za provedbu ispitivanja otpornosti u stvarnim uvjetima kombiniranog trošenja.

Na *slikama 2.* i *3.* prikazana je mikrostruktura modificiranih površina uzoraka čelika namijenjenih za provedbu ispitivanja otpornosti u stvarnim uvjetima trošenja.

Prikazane mikrostrukture nakon provedenoga indukcijskoga kaljenja pokazuju neotopljene karbide unutar martenzitne matrice (*slika 2.a*) i nešto zaostalog ferita unutar martenzitne matrice (*slika 2.b*).

Mikrostrukture naknadno nitriranih martenzitnih čelika pokazuju jasno izražen nitrirani rubni sloj za oba uzorka. U rubnom sloju uzorka naknadno nitriranih čelika uočavaju se izlučeni nitridi i karbonitridi, *slika 3.*

Rezultati mjerenja toka tvrdoća od površine prema jezgri modificiranih površina martenzitnih uzoraka prikazani su dijagramima na *slici 4.*

Iz toka tvrdoće HV1, po dubini sloja, uočava se efektivna dubina kaljenja SHD = 2,25 mm za uzorak čelika X20Cr13 i SHD = 1,25 mm kod čelika X17CrNi16-2, dijagram na *slici 4.a*. Iz toka tvrdoće HV0,05, po dubini sloja, uočava se efektivna dubina nitriranja NHD = 0,09 mm za uzorak čelika X20Cr13 i NHD = 0,13 mm kod čelika X17CrNi16-2, dijagrami na *slici 4.b*.

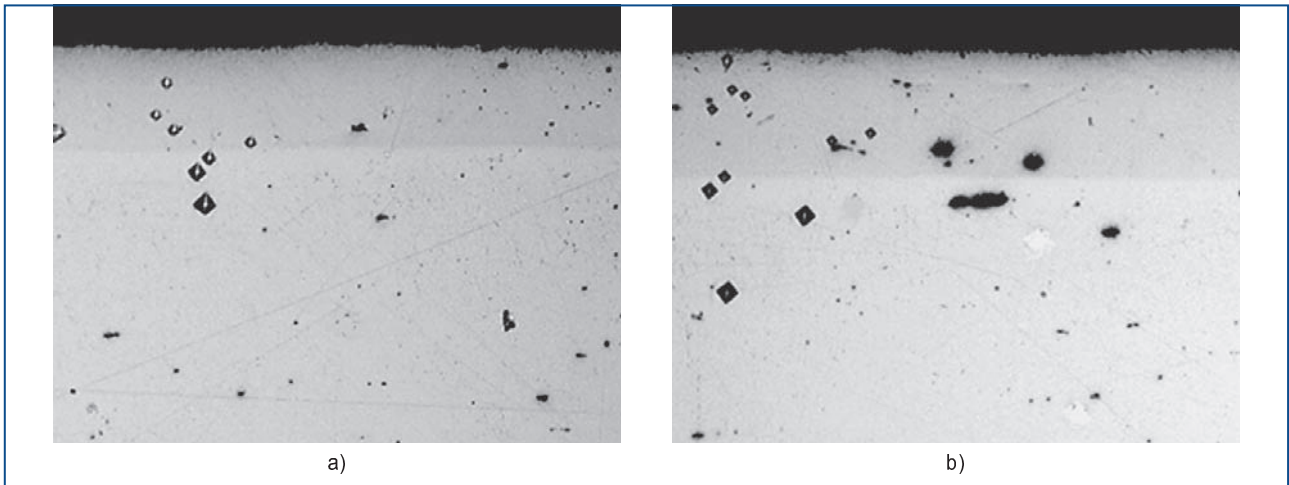
Nakon ispitivanja otpornosti trošenju svornjaka u realnim uvjetima provedeno je mjerenje gubitka mase. Rezultati analize ovisnosti intenziteta trošenja svornjaka o stanju toplinske obrade i vrsti materijala nakon provedenog ispitivanja prikazani su histogramom na *slikama 5. – 7.*

Međusobnom usporedbom intenziteta trošenja ispitivanih svornjaka (oznake: 1T, 2T, 3T i 4T) u dostavnom stanju, prikazanih na *slici 5.*, uočava se najmanji intenzitet trošenja za svornjake 4T i 2T (čelik X17CrNi16-2) u rasponu od $1,3 \cdot 10^{-5}$ do $1,8 \cdot 10^{-5}$ g/okr., za razliku od svornjaka 1T i 3T (čelik X20Cr13) koji su se trošili u rasponu od $4,9 \cdot 10^{-5}$ do $7,1 \cdot 10^{-5}$ g/okr.

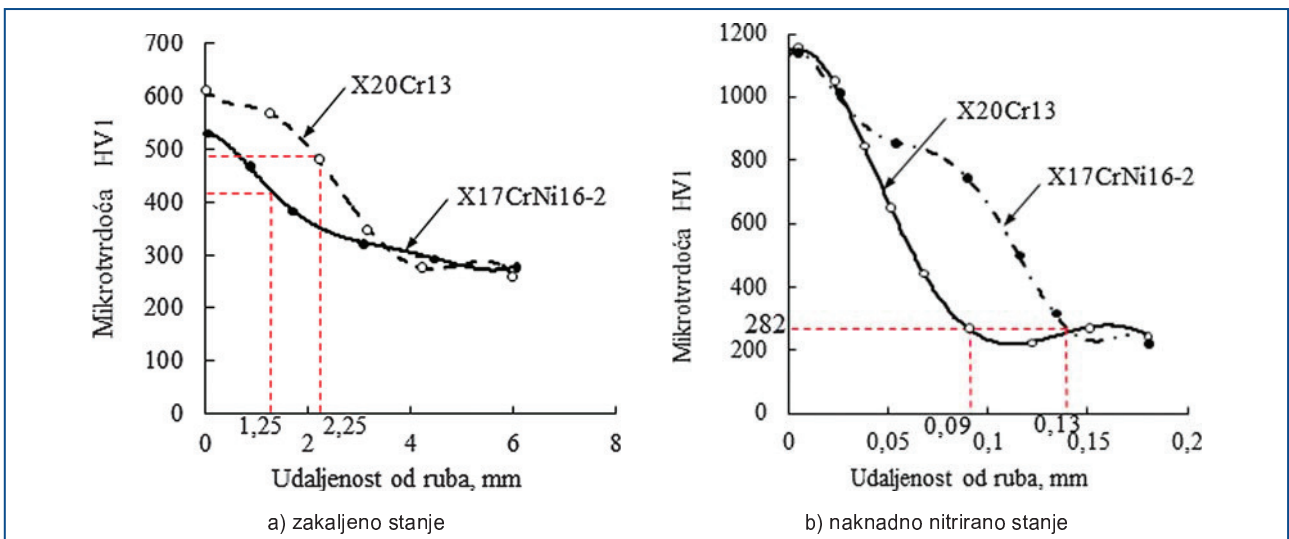
Međusobnom usporedbom intenziteta trošenja ispitivanih svornjaka (oznake: 41, 41C, 45 i 45A) u indukcij-



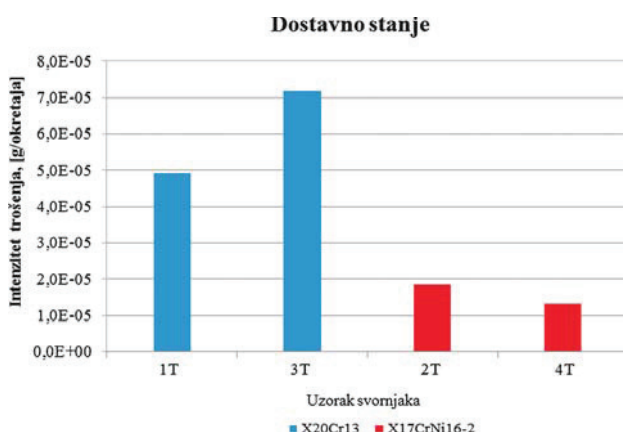
Slika 2. Mikrostruktura zakaljenih čelika, povećanje 200x: a) X20Cr13, b) X17CrNi16-2
Figure 2. Microstructure of hardened steel, magnification of 200x: a) X20Cr13, b) X17CrNi16-2



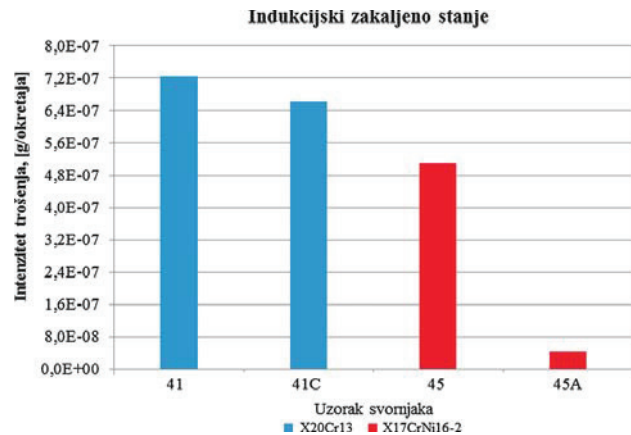
Slika 3. Mikrostruktura naknadno nitriranih čelika, povećanje 200: a) X20Cr13, b) X17CrNi16-2
 Figure 3 Microstructure of post-nitrided steel, magnification of 200x: a) X20Cr13, b) X17CrNi16-2



Slika 4. Prikaz toka tvrdoća ispitnih uzoraka
 Figure 4 Display of the flow of hardness for the tested sample: a) hardened state, b) post-nitrided state



Slika 5. Intenzitet trošenja uzoraka svornjaka u dostavnom stanju
 Figure 5 Wear intensity of bolt samples in as-received condition



Slika 6. Intenzitet trošenja svornjaka u indukcijski zakaljenom stanju
 Figure 6 Wear intensity of bolt samples in induction hardened state

ski zakaljenom stanju, prikazanih na *slici 6.*, uočava se najmanji intenzitet trošenja za svornjake 45A i 45 (čelik X17CrNi16-2) u rasponu od $4,25 \cdot 10^{-8}$ do $5,09 \cdot 10^{-7}$ g/okr., za razliku od svornjaka 41C i 41 (čelik X20Cr13) koji su se trošili u rasponu od $6,6 \cdot 10^{-7}$ do $7,2 \cdot 10^{-7}$ g/okr.

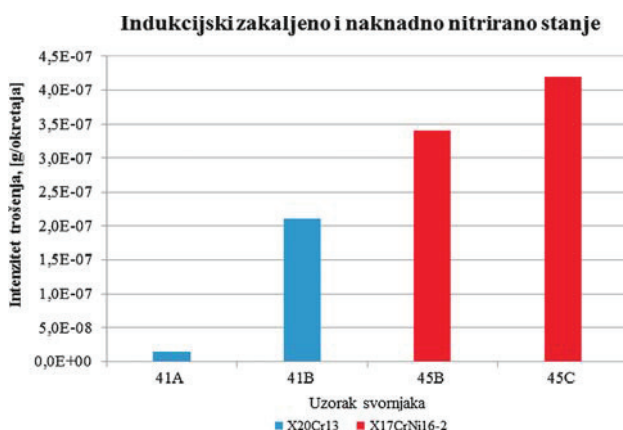
Međusobnom usporedbom intenziteta trošenja svornjaka (oznake: 41A, 41B, 45B i 45C) u indukcijski zakaljenom i naknadno nitriranim stanju, prikazanih na *slici 7.*, uočava se najmanji intenzitet trošenja za svornjake 41A i 41B (čelik X20Cr13) u rasponu od $1,4 \cdot 10^{-8}$ do $2,1 \cdot 10^{-7}$ g/okr., za razliku od svornjaka 45B i 45C (čelik X17CrNi16-2) koji su se trošili u rasponu od $3,4$ do $4,2 \cdot 10^{-7}$ g/okr.

Uzorak svornjaka (oznake 45A), nakon ispitivanja u stvarnim uvjetima trošenja za čelik X17CrNi16-2 u indukcijski zakaljenom stanju, prikazan je na *slici 8.a.* Na *slici 8.b* uočavaju se tragovi abrazijskog trošenja (nulta abrazija), a na *slici 8.c* područje u kojem je prisutan adhezijski mehanizam trošenja, gdje se uočavaju udubine različitih veličina i dubina.

Tragovi korozijskog djelovanja vidljivi su na jalovoj strani uzorka, *slika 8.d.* Na trošenoj površini uočavaju se korozijski produkti, nastali kao posljedica oksidacije i/ili kemijskih reakcija s agresivnim medijem.

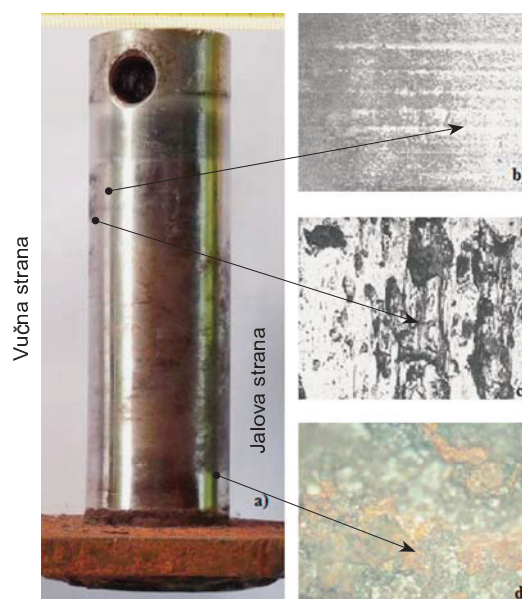
5. ZAKLJUČAK

Istraživanje otpornosti modificiranih površina martenzitnih korozijski postojanih čelika na koroziju i trošenje dovelo je do više zaključaka. Za ispitne površine uzorka svornjaka karakteristično je da se tragovi abrazijskog trošenja uočavaju tamo gdje je abraziv tvrdi od zaštitnog sloja i osnovnog materijala s kojega je zaštitni sloj odnesen. Na onim površinama gdje postoji zaštitni sloj tvrdi od abraziva ne uočavaju se izraziti tragovi trošenja, površine imaju polirani izgled uz mjestimično ljuškanje graničnog sloja kao rezultat djelovanja nulte



Slika 7. Intenzitet trošenja svornjaka u naknadno nitriranom stanju

Figure 7 Wear intensity of bolt samples in post-nitrated state



Slika 8. Makroizgled svornjaka (uzorak 45A) nakon ispitivanja u stvarnim uvjetima trošenja za čelik X17CrNi16-2, zakaljeno stanje

Figure 8 Macro image of bolts (sample 45A) after testings in real conditions of wear for hardened steel X17CrNi16-2

abrazije. Daljnje trošenje zaštitnih slojeva najvjerojatnije se odvija mehanizmom umora površine. Korozijskih tragovi na površinama svornjaka za oba čelika najviše su izraženi za naknadno nitrirano stanje. Primijenjeni postupci ne daju otpornost elektrokemijskoj koroziji, međutim, ona je lokalnog karaktera pa ne oštećuje cijeli poprečni presjek. Spajanjem indukcijskoga kaljenja i naknadnog nitriranja u dupleks postupak proizvodi se površinski sloj sa znatno boljim svojstvima koja pridonose povećanju otpornosti za promatrani slučaj trošenja do tri reda veličine u odnosu na dostavno stanje.

LITERATURA

- [1] V. Ivušić, Tribologija, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
- [2] V. Marušić, Tribologija u teoriji i praksi, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2008.
- [3] S. K Kim, J. S Yoo, J. M Priest and M. P Fewell: Characteristics of martensitic stainless steel nitrated in a low pressure RF plasma, Surface and Coatings Technology. 163-164, 380-385, 2003.
- [4] A. N. Allenstein, C. M. Lepienski, A. J. Buschinelli and S. F. Brunatto: Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: effect of H+N₂ gas mixtures in nitride layer formation for low N₂ contents at 500 °C, Materials Research. 13 (4), 557-562, 2010.
- [5] EN 10088-1, European Standard lists the chemical composition of stainless steels, 2014.
- [6] M. Stojanović, Metode za ocenu otpornosti prema koroziji metala u različitim uslovima eksploatacije, Naučni časopis Društva za integritet i vek konstrukcija, 7, 2007., 71.-78.
- [7] ASTM G5-94 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1999.