Utjecaj parametara naknadne oksidacije na svojstva nitrokarburiranog čelika

Horvat, Željko

Undergraduate thesis / Završni rad

2007

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:235:254196

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Željko Horvat

Zagreb, 2007.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:
Prof. dr. sc. Franjo Cajner **Željko Horvat**

Zagreb, 2007.

SAŽETAK

Iz dostupne literature opisani su uobičajni postupci nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom, njihova primjena i prednosti. Ukratko su opisane metode ispitivanja korozijske postojanosti i ispitivanja mikrotvrdoće te su dijagramski prikazana neka dosadašnja ispitivanja nitrokarburiranih i naknadno oksidiranih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja tvrdoće, analiza mikrostrukture, ispitivanja otpornosti na koroziju u slanoj kupki i elektrokorozijska ispitivanja na uzorcima od čelika Ck45 koji su bili nitrokarburirani sa i bez naknadne oksidacije u kupki AB1 uz različite kombinacije temperature i trajanja oksidacije.

Ispitivanja su provedena da bi se utvrdilo ima li naknadna oksidacija značajniji utjecaj na korozijsku postojanost nitrokarburiranog čelika Ck45 i kako utječu parametri naknadne oksidacije. Ispitivanjem elektrokorozije potvrđen je utjecaj parametara naknadne oksidacije na otpornost koroziji te su predloženi optimalni parametri naknadne oksidacije u postupku Tenifer QPQ.

Sadržaj

	Stranica
POPIS SLIKA	VI
POPIS TABLICA	IX
POPIS OZNAKA	X
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Postupci nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom	4
2.2. Plinsko nitriranje	7
2.2.1. Nitrokarburiranje u plinu s naknadnom oksidacijom	9
2.3. Nitriranje u plazmi	11
2.3.1. Nitrokarburiranje u plazmi s naknadnom oksidacijom – postupak Plasox®	12
2.3.2. Nitrokarburiranje u plazmi s naknadnom oksidacijom – postupak Ionit-ox®	14
2.4. Nitrokarburiranje u solnoj kupki s naknadnom oksidacijom – postupak Tenifer QPQ	15
2.5. Svojstva nitrokarburiranog sloja	20
2.5.1. Otpornost na trošenje čelika	20
2.5.2. Korozijska postojanost nakon nitrokarburiranja u solnoj kupki s naknadnom oksidacijom	22
2.5.2.1. Ispitivanje u "slanoj magli" prskanjem (SS test prema normi DIN 50021)	23
2.5.2.2. Ispitivanje u "slanoj magli" prskanjem (CASS test prema normi DIN 50021)	24
2.5.2.3. Ispitivanje uranjanjem u slanu otopinu (test prema normi DIN 50905)	25
2.5.3. Ispitivanja otpornosti na koroziju elektrokemijskim metodama	26
2.5.3.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije	26
2.5.3.2. Metoda linearne polarizacije	28
2.5.4. Ispitivanje efektivne dubine nitriranja, Nht	30
2.5.5. Ispitivanje tvrdoće metodom Vickers	30
2.5.6. Ispitivanje hrapavosti površine	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Izbor materijala i izrada ispitnih uzorka	32
3.1.1. Plan pokusa	33
3.2. Opis provedenih ispitivanja	35
3.2.1. Ispitivanje hrapavosti površine	35

3.2.2. Ispitivanje tvrdoće i mikrostrukture 36
3.2.3. Ispitivanje otpornosti na koroziju 37
3.2.3.1. Ispitivanje korozijske postojanosti u slanoj komori 37
3.2.3.2. Ispitivanje elektrokorozije metodom linearne polarizacije i metodom cikličke polarizacije 38
3.3. Rezultati i analiza rezultata ispitivanja 40
3.3.1. Hrapavost površine 40
3.3.2. Mikrostruktura i tvrdoća 41
3.3.3. Otpornost na koroziju 44
3.3.3.1. Korozijska postojanost u slanoj komori 44
3.3.3.2. Elektrokorozijska ispitivanja 48
4. ZAKLJUČAK 59
5. LITERATURA 61
6. PRILOG 64

POPIS SLIKA Stranica

Slika1. Mikrostruktura rubnog sloja nitrokarburiranog čelika 42CrMo4 [3]. 4

Slika 2. Pregled postupaka nitrokarburiranja [6]. 6

Slika 3. Postupak plinskog nitriranja [7]. 7

Slika 4. Sastav površine metala [7]. 8

Slika 5. Slojevi nastali postupkom Colournite [8]. 9

Slika 6. Slojevi nastali postupkom PLASOX® [10]. 12

Slika 7. Koljenasta vratila obrađena postupkom PLASOX [10]. 13

Slika 8. Prikaz osnovnih reakcija u solnoj kupki [3]. 15

Slika 9. Shematski prikaz postupka nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom u solnoj kupki – Tenifer QPQ [14]. 16

Slika 10. Automatiziran pogon za nitrokarburiranje u solnoj kupki [3]. 17

Slika 11.Vrijeme potrebno za početak korozije čelika C45 (prema normi DIN 50 021 SS) obrađenog različitim postupcima nitrokarburiranja Tenifer Q, QP, QPQ [6]. 18

Slika 12. Udio kisika nakon različitih faza obrade čelika C45 (Č1530) postupkom Tenifer QPQ. 18

Slika 13. Usporedba troškova tvrdog kromiranja i Tenifer QPQ postupka [16]. 19

Slika 14. Otpornost uzoraka (C45) obrađenih različitim postupcima nitrokarburiranja na abrazijsko trošenje. Ispitivanje je provedeno sa brusnim papirom gradacije 220 i pri opterećenju od 1,31 N/mm^2 [18]. 20

Slika 15. Utjecaj toplinske obrade na faktor trenja [19]. 21

Slika 16. Korozijska postojanost čelika C45 obrađenog različitim postupcima (ispitivano prema testu SS DIN 50021) [20]. 22

Slika 17. Korozijska postojanost uzoraka od čelika C45 nakon određenih faza Tenifer QPQ postupka prema podacima iz literature i podacima FSB ispitivanja [21,22]. 23

Slika 18. Korozijska postojanost uzoraka od čelika C45 obrađenih postopkom tvrdog kromiranja i postupkom Tenifer QPQ. Ispitivanje je provedeno prema CASS testu DIN 50021 [21]. 24

Slika 19. Utjecaj različitih površinskih obrada čelika C45 na otpornost koroziji (Ispitivanje je provedeno prema testu DIN 50905) [21]. 25

Slika 20. Utjecaj provedene termokemijske obrade čelika C45 na vrijednost gustoće korozijske struje određene metodom Tafelove ekstrapolacije [6]. 27

Slika 21. Gustoća korozijske struje određene linearnom polarizacijom za različita stanja nitrokarburiranih i oksidiranih uzoraka [6]. 28
Slika 22. Utjecaj provedene termokemijske obrade čelika C45 na gustoću korozijske struje i polarizacijski otpor (metoda linearne polarizacije) [6]. 29
Slika 23. Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka od čelika Ck45 za ispitivanje elektrokorozije, korozijske postojanosti u slanoj komori, tvrdoće i mikrostrukture. 32
Slika 24. Toplinska obrada ispitnih uzoraka od čelika Ck45. 33
Slika 25. Uzorci od čelika Ck45 postavljeni u slanu komoru " Ascott " . 37
Slika 26. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine uzoraka u polaznom stanju, nakon nitrokarburiranja sa i bez naknadne oksidacije [27]. 40
Slika 27. Raspored tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka od čelika Ck45 koji su bili nitrokarburirani sa (uzorak B) i bez naknadne oksidacije (uzorak A) [27]. 43
Slika 28. Rezultati ispitivanja korozijske postojanosti čelika Ck45 nakon odrađenih faza TENIFER QPQ postupka nakon držanja u slanoj komori 24 sata [27]. 47
Slika 29. Utjecaj parametara naknadne oksidacije nitrokarburiranih uzoraka postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na električni potencijal pri ispitivanju korozijske postojanosti. 49
Slika 30. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na korozijski potencijal. 50
Slika 31. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na polarizacijski otpor. 51
Slika 32. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na polarizacijski otpor. 52
Slika 33. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na gustoću korozijske struje. 53

Slika 34. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na gustoću korozijske struje. 54

Slika 35. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na električni potencijal (ispitano metodom cikličke polarizacije). 56

Slika 36. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na brzinu korozije (ispitano metodom cikličke polarizacije). 56

POPIS TABLICA Stranica

Tablica I. Slojevi nastali nekim od postupaka nitrokarburiranja [5]. 5

Tablica II. Utjecaj raznih postupaka toplinske obrade na tribološka svojstva različito obrađenog čelika [9]. 11

Tablica III. Plan pokusa ispitnih uzoraka od čelika Ck45. 34

Tablica IV. Ispitni uzorci za analizu mikrostrukture i ispitivanje tvrdoće. 36

Tablica V. Parametri ispitivanja u slanoj komori. 37

Tablica VI. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine uzoraka u polaznom stanju, nakon nitrokarburiranja sa i bez naknadne oksidacije. 40

Tablica VII. Mikrostruktura ispitnih uzoraka od čelika Ck45 obrađenih postupkom Tenifer. 41

Tablica VIII. Mikrostruktura ispitnih uzoraka od čelika Ck45 obrađenih postupkom Tenifer. 42

Tablica IX. Izgled uzoraka od čelika Ck45, dimenzija ø16x30 mm, nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **24 sata**. 44

Tablica X. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **96 sati**. 45

Tablica XI. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **144 sata**. 46

Tablica XII. Rezultati ispitivanja elektrokorozije: E_{kor} , R_p , J_{kor} . 48

Tablica XIII. Rezultati ispitivanja cikličke polarizacije. 55

Tablica XIV. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom. 58

POPIS OZNAKA

A_1, °C – temperatura

F, N – sila

E_{kor} , mV – korozijski potencijal

J_{kor} , $\mu A/cm^2$ – gustoća korozijske struje

HV – tvrdoća po Vickersu

Nht, μm – efektivna dubina nitriranja

R_a ; R_z ; R_{max}, μm – parametri hrapavosti

R_p , $k\Omega cm^2$ – polarizacijski otpor

S, mm^2 - površina

t, h – vrijeme

v_{kor}, mm/god – brzina korozije

GRČKA SLOVA

β_a ; β_k – Tafelove konstante

γ' – faza, tj. željezni nitrid Fe_4N (kubno plošno centrirana rešetka)

ε – faza, tj. željezni nitrid $Fe_{2-3}N$ (heksagonalna rešetka)

ξ – faza, tj. željezni nitrid Fe_2N (ortorombska rešetka)

μ – faktor trenja

υ, °C - temperatura

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad radio samostalno uz stručnu pomoć voditelja rada prof. dr. sc. F. Cajnera i da sam pri tome koristio navedenu literaturu.

Koristim ovu priliku da se zahvalim prof. dr. sc. F. Cajneru i dr. sc. D. Landeku kao i dr. sc. V. Alar koji su mi svojom stručnošću i korektnim odnosom uvelike pomogli u ostvarenju ovog završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na velikoj podršci i razumijevanju koje su mi pružili tijekom studiranja.

Željko Horvat

1. UVOD

Da bi se strojnim dijelovima i alatima povećala otpornost na trošenje i korozijska postojanost oni se podvrgavaju raznim postupcima modificiranja ili prevlačenja površina.
Nitrokarburiranje je postupak termokemijske obrade čelika, ljevova ili sinteriranih željeznih materijala pri čemu se povećava otpornost strojnih dijelova na trošenje (posebno adhezijsko), otpornost na koroziju, tvrdoća, dinamička izdržljivost i postojanost prema povišenim temperaturama.
Zbog navedenih prednosti i jednostavnosti te veće ekonomičnosti postupka, nitrokarburiranje u praksi zamjenjuje druge postupke površinske obrade kao što su cementiranje i tvrdo kromiranje.
Tenifer QPQ* je jedan od najčešće primjenjivanih postupaka nitrokarburiranja sa naknadnom oksidacijom jer se tim modificiranim postupkom uz jednako dobru otpornost trošenju bitno povisuje i otpornost na koroziju.

U ovom radu analizirat će se, na temelju dostupnih literaturnih izvora, dosadašnje spoznaje o učincima naknadne oksidacije nitrokarburiranih čelika na svojstva površinskih slojeva.
U eksperimentalnom dijelu rada biti će provedena ispitivanja korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje nitrokarburiranog čelika Ck45.
Za ocjenu učinkovitosti naknadne oksidacije nitrokarburiranog sloja provest će se ispitivanja hrapavosti površine, tvrdoće, analiza mikrostrukture, tribološka te elektrokemijska ispitivanja.

*Tenifer QPQ je patentirani postupak nitrokarburiranja tvrtke Degussa, a QPQ znači Quench Polish Quench što označava postupak s oksidacijom tijekom hlađenja, među obradu i naknadnu oksidaciju u solnoj kupki.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POSTUPCI NITROKARBURIRANJA S NAKNADNOM OKSIDACIJOM

Nitrokarburiranje je postupak toplinsko kemijske obrade kojim se površinski sloj strojnih dijelova difuzijski obogaćuje većim udjelom dušika, a manjim udjelom ugljika jer je na nižim temperaturama (< 580°C) intenzivniji prijenos dušika.

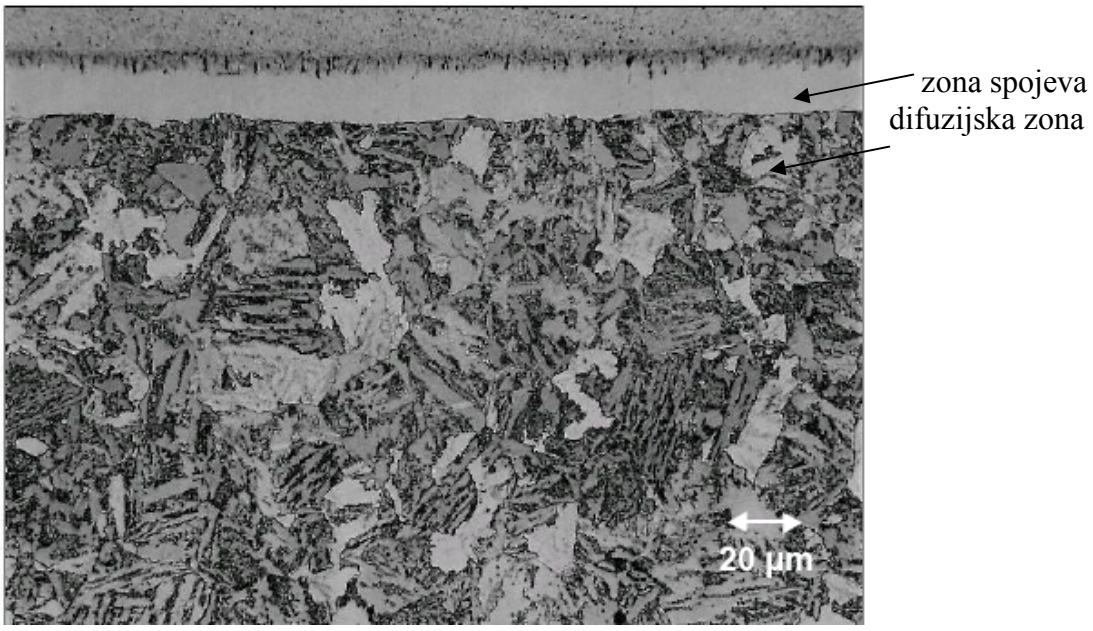
Nitrokarburirati se mogu dijelovi od čelika kao i od željeznih ljevova, a trajanje postupka je znatno kraće (2 do 4 sata) u odnosu na slične postupke [1].

Ovim postupkom mogu se poboljšati sljedeća svojstva obratka:

- površinska tvrdoća
- otpornost na trošenje (osobito adhezijsko)
- korozijska postojanost
- dinamička izdržljivost
- otpornost na trošenje pri povišenim temperaturama (do 500°C).

Temperatura nitriranja i nitrokarburiranja je uvjek niža od temperature A_1 (difuzija atoma dušika i ugljika u BCC rešetku) pa ne dolazi do strukturnih pretvorbi, a i zaostala naprezanja i deformacije su male. Kada bi temperatura za difuziju dušika bila iznad temperature A_1, atomi dušika bi preintenzivno difundirali u FCC rešetku nakupljajući se u površinskom sloju, što bi dovelo do visoke krhkosti sloja [1].

Nitrokarburirani sloj općenito se sastoji, idući od površine prema jezgri, od **zone spojeva** (debljine od 15 do 20 μm) i **difuzijske zone** kao što je prikazano na **slici 1**.



Slika 1. Mikrostruktura rubnog sloja nitrokarburiranog čelika 42CrMo4 [3].

Ovisno o koncentraciji dušika u površinskom sloju mogu nastati ovi spojevi [2] :

- γ´ - faza (Fe_4N) - ovi nitridi imaju FCC rešetku i sadrže 5,7 - 6,1 % N
- ε - faza ($Fe_{2-3}N$) - ovi nitridi imaju HCP rešetku i sadrže 7,8 – 11,3 % N
- ξ - faza (Fe_2N) - ovi nitridi imaju ortorombsku rešetku i sadrže 11,1 – 11,35 % N

(beznačajni su za tehniku nitriranja)

Zona spojeva nalazi se u krajnjem rubnom sloju, a nastavlja se na difuzijsku zonu. Sastoji se od spojeva željeza, dušika, ugljika i nešto malo kisika. Koncentracija dušika kreće se od 5,7 do 11,3 % , a ugljika oko 1 % [4].
Za povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje i povećanu otpornost na koroziju teži se dobivanju ε faze debljine do 20 μm. Ova faza se sastoji od karbonitrida $Fe_{2-3}(N, C)$ koji su žilaviji u odnosu na Fe nitride i vrlo su otporni na adhezijsko trošenje [4].

Difuzijska zona nalazi se u površinskoj zoni i sadrži kemijske elemente (N, C, O) u čvrstom ili djelomično precipitiranom stanju, dovedene u materijal tijekom nitrokarburiranja. Debljina ove zone ovisi o topivosti dušika u kristalnoj rešetci α željeza. Ta topivost je ovisna o temperaturi pri kojoj se odvija postupak, maksimalna je pri 595°C i iznosi 0,1 % N.
Strukturu difuzijske zone čine α mješanci, γ´faza, nitridi legirnih elemenata i karbidi legirnih elemenata.
Tablica I. prikazuje vrste slojeva nastalih nekim od postupaka nitrokarburiranja:
ε- nitrid: $Fe_{2-3}(C)N$; γ´ nitrid: Fe_4N [5].

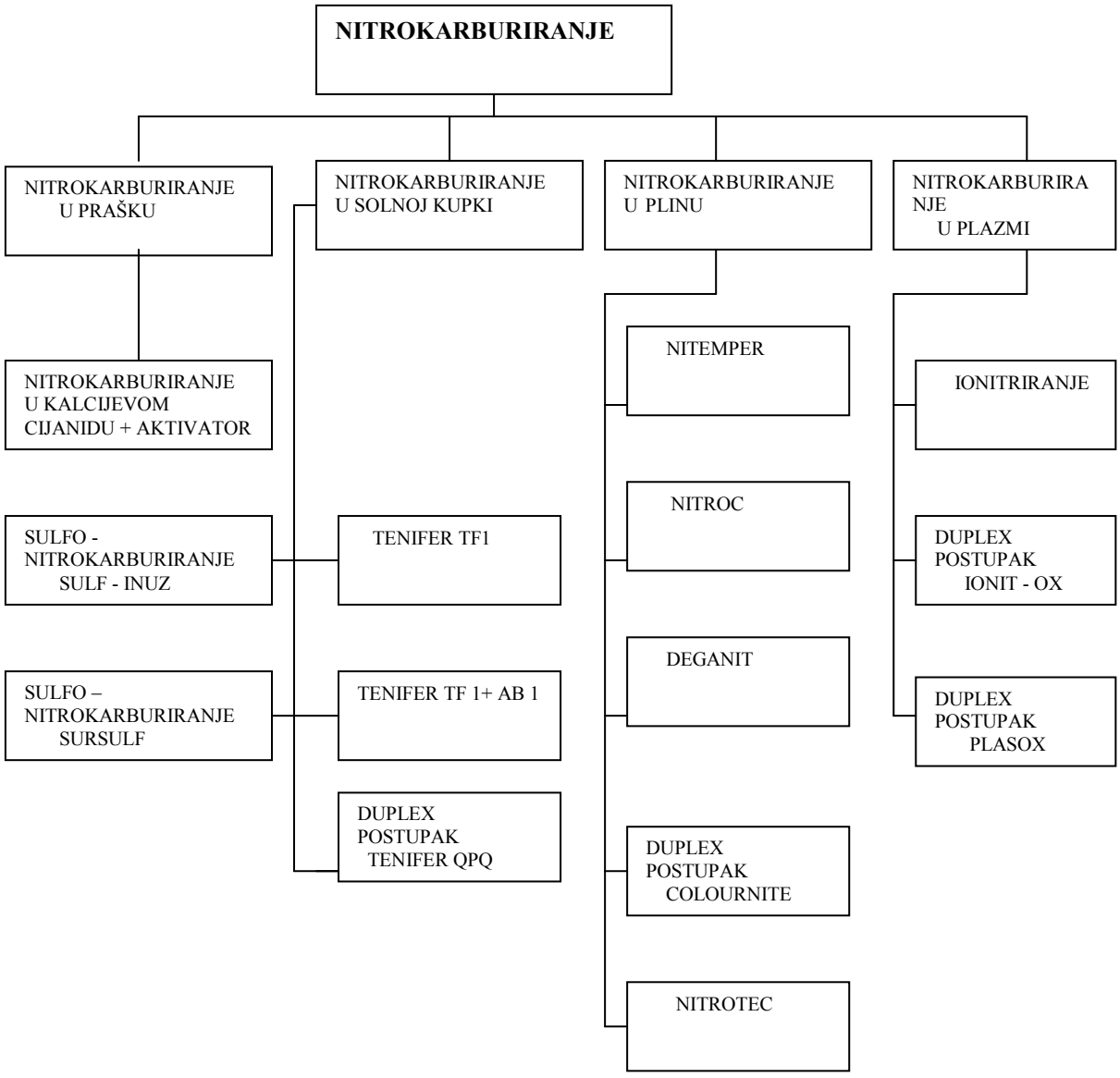
Tablica I. Slojevi nastali nekim od postupaka nitrokarburiranja [5].

Naziv postupka	Parametri postupka	Debljina[μm]	Morfološki sastav sloja
Nitrokarburiranje u solnoj kupki TF1 – AB1	TF1 580°C 1,5 h AB1 370°C 10 min	16 – 20	ε porozan
Nitrokarburiranje u solnoj kupki TF1 - QPQ®	kao i gore + lepanje + AB1 370°C	16 – 20	ε porozan
Nitrokarburiranje u plinu	$CH_4 + NH_3$ 570°C 4 h	10	ε + γ´ homogen
Nitrokarburiranje u plinu - DEGANIT®	NH_3 + Exo / Endoplinovi 580°C 2 x 45 min	18 – 20	ε mikroporozan
Nitriranje u plazmi - Ionitriert®	$N_2 + H_2$ 570 °C 12 h	6	γ´ homogen

Podjelu postupaka nitrokarburiranja s komercijalnim nazivima pojedinih proizvođača prikazuje **slika 2**.

Ovisno o tome u kojem mediju se odvijaju, postupci nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom se mogu podijeliti:

* Nitrokarburiranje u plinu s naknadnom oksidacijom (npr. postupak Colournite)
* Nitrokarburiranje u plazmi s naknadnom oksidacijom (npr. postupak PLASOX®)
* Nitrokarburiranje u solnoj kupci s naknadnom oksidacijom (npr.Tenifer QPQ postupak)

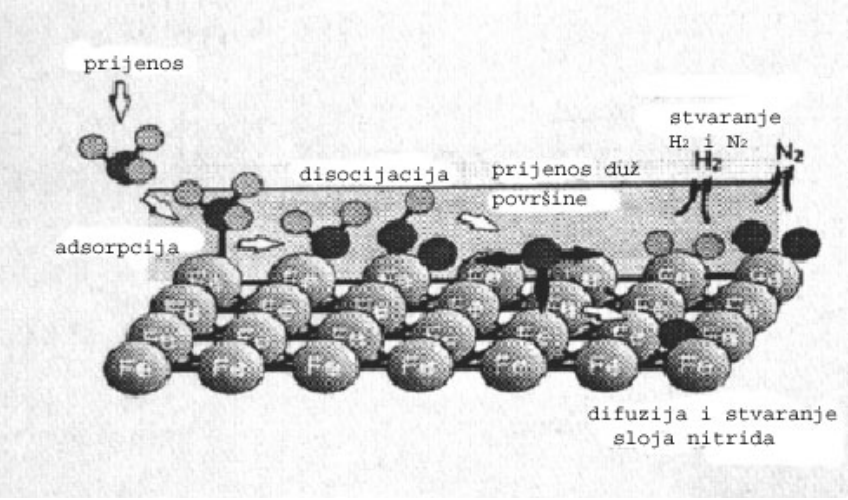


Slika 2. Pregled postupaka nitrokarburiranja [6].

2.2. PLINSKO NITRIRANJE

Tijekom plinskog nitriranja površina metala reagira sa atmosferom koja sadrži dušik dobiven iz amonijaka (NH_3), na temperaturi od 500 do 600 °C.
Sastav atmosfere je mješavina plinova sastava: $NH_3 + N_2$
Postupak plinskog nitriranja sastoji se od nekoliko koraka, kao što je i prikazano na **slici 3**.
Prvo se molekule amonijaka prenose konvekcijom i difuzijom do površine metala gdje se apsorbiraju. Zatim dolazi do postepenog razdvajanja molekule amonijaka sve dok se ne dobije dušik, te se atom dušika difuzijski prenosi duž, ali i u samu površinu tvoreći tako tvrdi sloj nitrida koji je otporan na trošenje, a u manjoj mjeri i na koroziju.

Prilikom plinskog nitriranja dva se procesa odvijaju istovremeno. Prvi proces je stvaranje vodika (H_2), koji se zatim uklanja sa plinskom atmosferom, a drugi proces je uklanjanje dušika (N_2) što je u suprotnosti sa samim postupkom nitriranja te se ovaj proces može ukloniti sa brzim prijenosom dušika u površinu metala [7].
Nastanak molekule N_2 nastupa jer su ″ neiskorišteni ″ atomi dušika nakon disocijacije amonijaka prešli u molekularno stanje, a molekularni dušik nije u stanju difundirati [1].



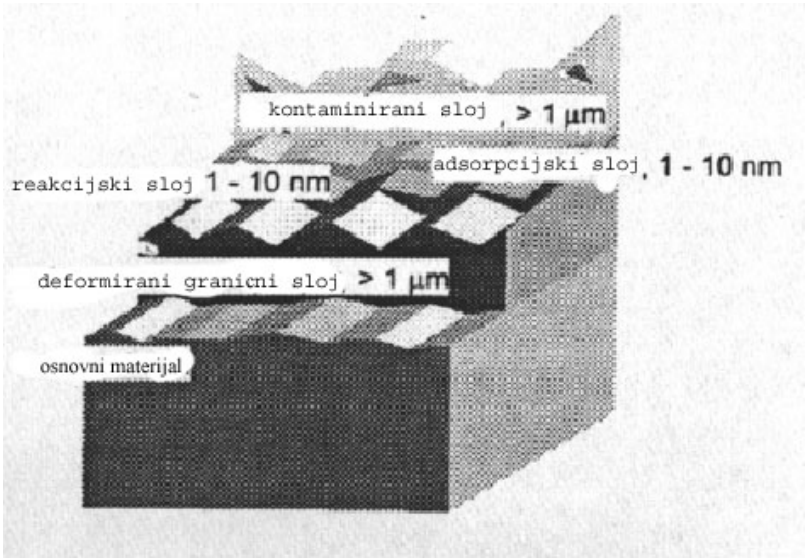
Slika 3. Postupak plinskog nitriranja [7].

Čistoća same površine metala znatno utječe na sam postupak nitriranja.

Površina metala sastoji se od nekoliko slojeva koji se razlikuju po svom sastavu i strukturi što je i vidljivo na **slici 4**.

Prvi sloj krečući od osnovnog materijala je debeli granični sloj (>1 μm) gdje je zrnata struktura osnovnog materijala jako deformirana. Na njega se nadovezuje reakcijski sloj (1 – 10 nm) koji se uglavnom sastoji od metalnih oksida. Sa gledišta analize površine može se reći da reakcijski sloj prelazi u apsorpcijski sloj koji sadrži elemente ugljika i kisika.

Zadnji sloj površine je kontaminirani sloj koji se sastoji od ulja, masti, nečistoća i površinskih nepravilnosti nastalih uslijed mehaničke obrade. Kontaminirani sloj nam je nepoželjan te se on prije samog postupka nitriranja uklanja postupkom odmašćivanja, ali apsorpcijski i reakcijski sloj ostaju te značajno utječu na postupak nitriranja [7].



Slika 4. Sastav površine metala [7].

Plinsko nitriranje nehrđajučih čelika moguće je kada se spriječi nastanak kromovog oksida.

To se može postići ugrijavanjem na temperaturu nitriranja u reducirajućoj atmosferi tj. u atmosferi bez kisika.

Nehrđajući čelik X5CrNi18-10 u prisutnosti kisika stvara sloj kromovog oksida na površini kada se tretira na temperaturi iznad 500°C. Tako nastali sloj kromovog oksida može spriječiti apsorpciju i rastvaranje amonijaka i / ili spriječiti difuziju dušika [7].

2.2.1. NITROKARBURIRANJE U PLINU S NAKNADNOM OKSIDACIJOM

Nitrokarburiranje u plinu se provodi u atmosferi koja sadrži amonijak zajedno sa drugim plinovima na temperaturi od 560 – 580°C u trajanju od 2 – 3 sata [8].

Sastav plinske atmosfere se razlikuje od postupka do postupka koji su zastupljeni na tržištu.

Evo nekoliko komercijalnih naziva postupaka nitrokarburiranja i sastava njihovih plinskih atmosfera :

- NITEMPER NH_3 + endoplin
- NITROC NH_3 + eksoplin
- DEGANIT NH_3 + endoplin + eksoplin
- NITROTEC NH_3 + endoplin + zrak
- COLOURNITE $NH_3 + N_2 + CO_2 + H_2$ + (zrak / N_2O / H_2O)

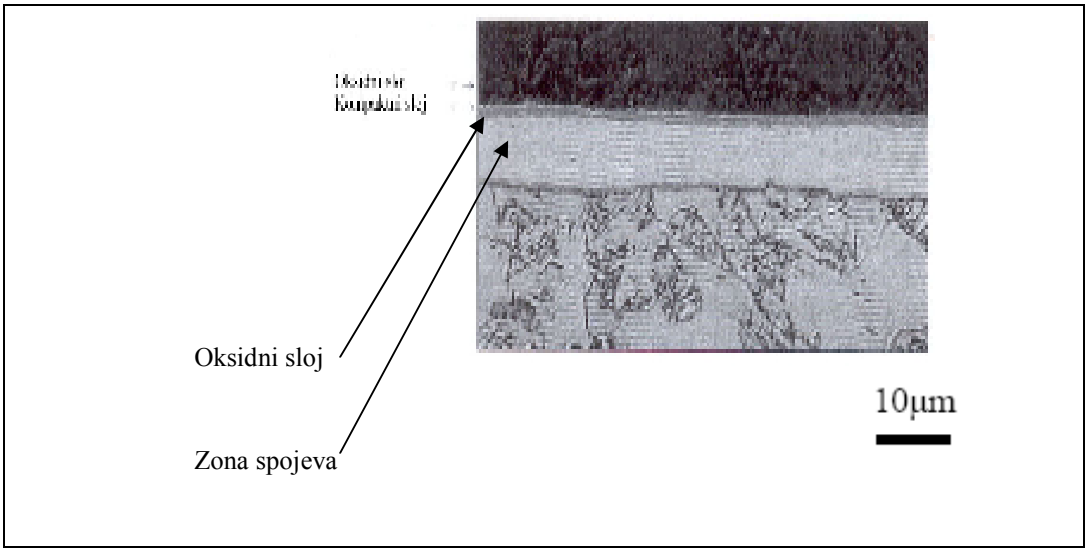
Svojstva nitrokarburiranih dijelova ovise o mikrostrukturi i tvrdoći površine.

Debljina zone spojeva iznosi 2 – 30 μm i sastoji se od ε faze sa različitim udjelom dušika i ugljika (Fe_2NC_{1-x}) i / ili γ´ faze (Fe_4N) ovisno o sastavu atmosfere i vrsti čelika koji se obrađuje [8]. Zona spojeva određuje tribološka svojstva kao što su otpornost trošenju i otpornost na koroziju.

γ´ faza može uzrokovati krhkost slojeva dok ε faza pridonosi žilavosti te je stoga vrlo važno da se proces može nadzirati kako bi se osigurala optimalna svojstva zone spojeva.

Debljina difuzijske zone iznosi 0,1 – 0,6 mm i ona uglavnom određuje sposobnost podnošenja opterećenja i dinamičke izdržljivosti.

Kombinacijom nitrokarburiranja i naknadne oksidacije značajno se povećava korozijska postojanost, a debljina oksidnog sloja iznosi 1 – 2 μm kao što je i vidljivo na **slici 5** [8].



Slika 5. Slojevi nastali postupkom Colournite [8].

Jedan od postupaka nitrokarburiranja u plinu s naknadnom oksidacijom je postupak COLOURNITE ®. Ovaj postupak razvila je tvrtka ″ Brunkens ″ u suradnji sa tvrtkama ″SKF ″ i ″AGA″. Naziv Colournite postupak je dobio zbog toga što se nakon nitrokarburiranja mogu dobiti različite boje površine obratka primjenjujući razne metode postoksidacije.

Površina obratka može biti crne, plave, žuto-zelene i srebrne boje.

Postupak se izvodi na temperaturi od 450 °C u mješavini plinova sastava :

$NH_3 + N_2 + CO_2 + H_2 + ($ zrak / N_2O / H_2O $)$

Budući da se plinovi u peć uvode zasebno, povratnom kontrolom i regulacijom plinske mješavine moguće je utjecati na sastav i dubinu zone spojeva kod obratka.

Preciznom regulacijom plinske atmosfere u peći moguće je kontrolirati poroznost u zoni spojeva, a samim tim utjecati na tvrdoću i na otpornost na koroziju.

2.3. NITRIRANJE U PLAZMI

Medij u kojem se provodi postupak nitriranja je ionizirani plin koji se naziva plazma.

Predmet koji se obrađuje stavlja se u vakuumsku komoru u kojoj se nalazi plin pri tlaku od 10 - 800 Pa i temperaturi 400 – 600°C u trajanju od 4 – 8 sati.

Ionizacija plina nastaje u prostoru između dvije elektrode koje su priključene na izvor istosmjernog napona od 300 – 800 V [8].

Katodu predstavlja predmet koji se obrađuje, a anodu predstavlja stijenka od komore.

Za razliku od plinskog nitriranja i nitriranja u solnoj kupci postupak nitriranja u plazmi omogućava bolju kontrolu strukture sloja te njegovih svojstava.

To se postiže promjenom parametara postupka kao što su napon izbijanja, sastav plina, tlak, vrijeme i temperatura na kojoj se provodi postupak [9].

U **tablici II** dana je usporedba raznih postupaka toplinske obrade i njihov utjecaj na tribološka svojstva različito obrađenog čelika [9].

Tablica II. Utjecaj raznih postupaka toplinske obrade na tribološka svojstva različito obrađenog čelika [9].

		OTPORNOST NA TROŠENJE				
OBRADA	MATERIJAL	ADHEZIJOM	ABRAZIJOM	TRIBO KEMIJSKA	LOM	DINAMIČKA IZDRŽLJIVOST
kaljenje + žarenje	kaljeni + popušteni čelici	-	+	-	-	-
indukcijsko kaljenje	kaljeni + popušteni čelici	-	++	-	-	-
***PLASOX**	nitrirani čelici	+++	++(+)	+++	++	++
kromiranje	neovisno o materijalu	++	++	++	-	-
***PLASNIT**	nitrirani čelici	++	++(+)	++	++	++

* PLASNIT – postupak nitriranja u plazmi, razvila ga tvrtka Rübig.

* PLASOX - postupak nitrokarburiranja u plazmi s naknadnom oksidacijom (Rübig).

2.3.1. NITROKARBURIRANJE U PLAZMI S NAKNADNOM OKSIDACIJOM (POSTUPAK PLASOX ®)

Postupak **PLASOX®** razvila je tvrtka ″ Rübig GmbH & CO KG ″.

Proces nitrokarburiranja se provodi na temperaturi 500 – 580°C u vakuumskoj komori pri tlaku 1 – 9 mbar. Kasnija oksidacija izvodi se u istoj vakuumskoj komori, a kao rezultat se na površini obratka dobiva čisti magnetit (Fe_3O_4).

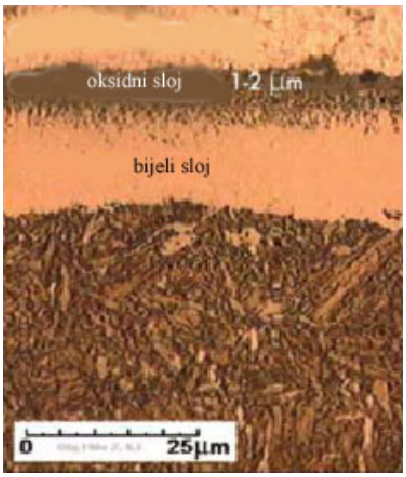
Naknadni postupak oksidacije provodi se kontrolirano u trajanju 30 – 60 minuta, ovisno o tome koliku debljinu oksidnog sloja želimo postići pri čemu izbjegavamo nastajanje Fe_2O_3 spoja.

Kod ovog postupka u obratku se formiraju tri zone :

- difuzijska zona
- zona spojeva
- zona oksidnog sloja

Nitrokarburiranjem nastaju zona spojeva i difuzijska zona, dok se oksidni sloj dobiva naknadnom oksidacijom.

Oksidni sloj sastoji se od čistog magnetita i odlikuje se visokom korozijskom postojanošću, a zona spojeva koja se sastoji od ε faze ($Fe_{2-3}N$) ima povećanu otpornost na adhezijsko trošenje [10]. Na **slici 6**. prikazani su slojevi nastali postupkom PLASOX® [10].



Slika 6. Slojevi nastali postupkom PLASOX® [10].

Dijelovi koji se obrađuju PLASOX® postupkom su bregasta osovina, koljenasta vratila, hidraulični klipovi, klipnjače, itd. prikazani na **slici 7** [10].

Slika 7. Koljenasta vratila obrađena postupkom PLASOX [10].

Osnovne karakteristike **PLASOX®** postupka [10]:

- niska temperatura obrade (500 – 580°C)
- kontrolirano postizanje zone spojeva i oksidnog sloja
- nema zagađivanja okoliša
- mogućnost djelomičnog nitrokarburiranja i oksidacije uporabom jednostavnih prekrivala
- lijep izgled površine
- primjenjiv za obradu različitih čelika i titanovih legura
- slojevi podnose veća opterećenja u odnosu na galvanski nanesene antikorozijske slojeve

2.3.2. NITROKARBURIRANJE U PLAZMI S NAKNADNOM OKSIDACIJOM (POSTUPAK IONIT-OX®)

Ovaj postupak razvijen je 2001. godine suradnjom tvrtki Metaplas-Ionon GmbH i EuroFlam GmbH. Postupak **IONIT - OX®** provodi se na temperaturi 500 – 580°C kroz tri koraka koji obuhvaćaju nitriranje i/ili nitrokarburiranje u plazmi s ionskom aktivacijom i naknadnom oksidacijom.

1.korak: Stvaranje difuzijske zone debljine 0,2 do 0,5 mm i zone spojeva debljine 15 –30μm

2.korak: Ionskom aktivacijom vrši se modifikacija površinskog dijela zone spojeva

3.korak: Provodi se oksidacija kojom se na površini obratka dobiva sloj željeznog oksida debljine 1 – 3 μm (Fe_3O_4). Zahvaljujući ovom kompaktnom sloju obratci imaju vrlo visoku otpornost na koroziju [11].

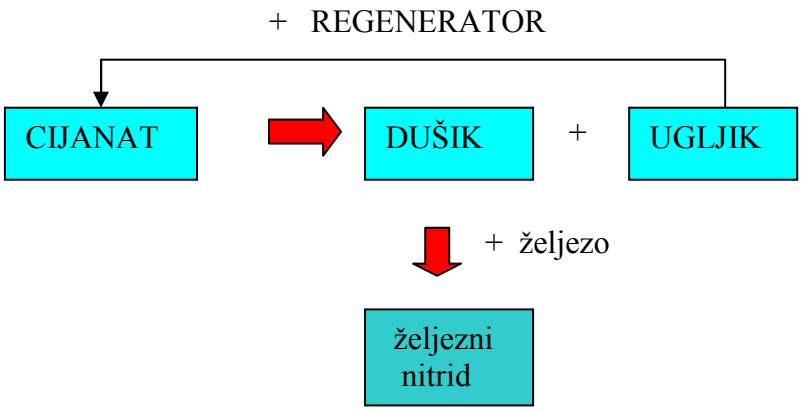
Primjenom postupka **IONIT - OX®** postižu se sljedeća svojstva [11]:

- dobra otpornost prema koroziji
- visoka površinska tvrdoća
- ekološki prihvatljiv
- dobra klizna i tarna svojstva
- povećana otpornost prema umoru materijala
- nema galvanske korozije u spoju s aluminijem
- lijep vizualni izgled

2.4. NITROKARBURIRANJE U SOLNOJ KUPKI S NAKNADNOM OKSIDACIJOM - POSTUPAK TENIFER QPQ

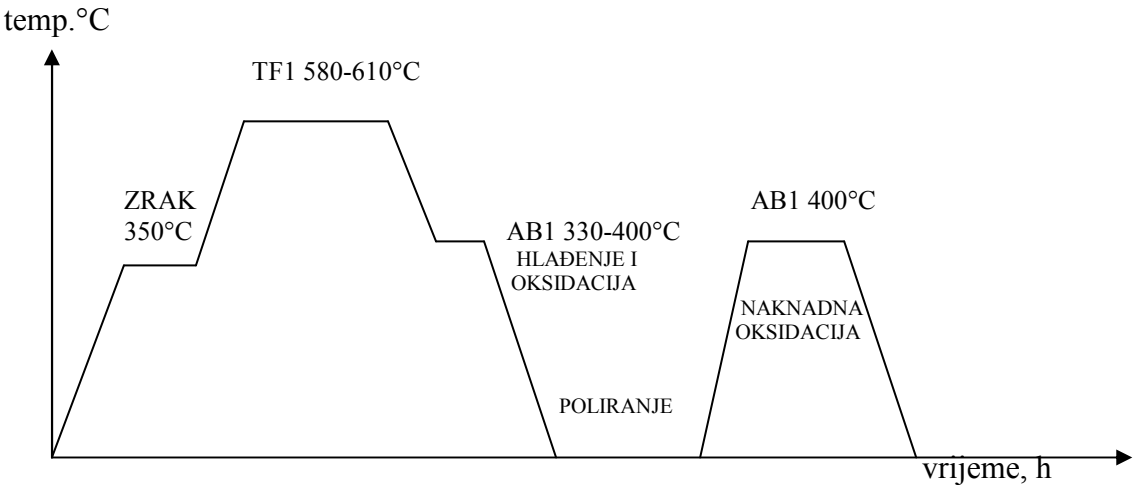
Tenifer QPQ je modificirani postupak nitrokarburiranja u solnoj kupki s naknadnom oksidacijom. U engleskom govornom području postupak je poznat pod nazivom Tufftride QPQ, dok je u SAD-u poznat pod nazivom Melonite QPQ.

Postupak nitrokarburiranja u solnoj kupki je jednostavan za provedbu zato jer je potrebno nadzirati samo tri parametra : temperaturu i vrijeme obrade te sastav solne kupke.
Solna kupka TF1 u kojoj se provodi postupak nitrokarburiranja sadrži alkalijeve cijanate (Na_2CO_3 / K_2CO_3) i alkalijeve karbonate (NaOCN / KOCN). Udio cijanata u kupci treba biti oko 38 % CNO. Tijekom postupka nitrokarburiranja dolazi do reakcije između površine obratka i alkalijevih cijanata što dovodi do stvaranja alkalijevog karbonata i u manjoj količini cijanida u iznosu od 0,5 – 4 % CN [12] kao što je prikazano na **slici 8.**
Dodavanjem sintetičkog regeneratora REG1 koji sadrži ugljik, dušik i vodik ponovno se uspostavlja optimalna aktivnost solne kupke TF1 tvoreći aktivne nitridne konstituente.
Regenerator smanjuje udio ugljika i automatski povećava udio cijanata u kupki [13].
Sama po sebi kupka TF1 nije otrovna te nisu potrebne sigurnosne mjere prilikom skladištenja.



Slika 8. Prikaz osnovnih reakcija u solnoj kupki [3].

Na **slici 9**. shematski je prikazan postupak nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom u solnoj kupki – Tenifer QPQ [14].



Slika 9. Shematski prikaz postupka nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom u solnoj kupki – Tenifer QPQ [14].

Obradak se prije postupka nitrokarburiranja u solnoj kupki TF1 predgrijava 60 – 90 minuta pri tempereturi od 350°C. Zatim slijedi nitrokarburiranje u solnoj kupki TF1 pri temperaturi 580 – 610°C u trajanju 2 – 4 sata.

Nakon toga slijedi ohlađivanje obratka u oksidativnoj kupki AB1 na temperaturi između 330 – 400°C. Ova kupka osim što ohlađuje vrši i oksidacijsko djelovanje na obradak pri čemu na površini obratka nastaje crni željezni oksidni sloj (magnetit). Osim oksidacijskog učinka kupka AB1 ima i pozitivan utjecaj na dimenzijsku stabilnost ohlađenih dijelova te je manja mogućnost da dođe do pucanja osjetljivih dijelova. Isto tako u AB1 kupki dolazi do oksidiranja cijanida i njegovog uklanjanja sa površine obratka.Vrijeme trajanja hlađenja ovisi o dimenzijama obratka te uglavnom iznosi 10 – 15 minuta (kako bi se izjednačila temperatura površine i jezgre).

Poslije toga se obradak hladi u vodi ili na zraku do sobne temperature, nakon čega se ispire u toploj vodi kako bi se uklonili eventualni ostatci soli.

Kako su u kupki AB1 uklonjeni ostaci cijanida sa obratka nije potrebno neutraliziranje otpadnih voda prije ispuštanja te je zagađenost okoliša znatno smanjena.

Ako se postupak provodi samo do ovog stadija naziva se Tenifer Q ili Tufftride Q proces. Sloj nastao ovim procesom sastoji se od zone spojeva, difuzijske zone i od oksidnog sloja (Fe_3O_4). Udio dušika u zoni spojeva iznosi 7 – 9 %, a ugljika 1 %. Debljina zone spojeva iznosi 10 – 20 μm.

Zatim slijedi poliranje obratka koje se izvodi upotrebom brusnog papira gradacije 500 do 800 pri čemu je potrebno skinuti 2 – 3 μm poroznog površinskog sloja. Prilikom poliranja treba paziti da se ne odstrani previše kako se ne bi narušila postojanost zone spojeva. Tako pripremljen obradak ima manju hrapavost površine i niži koeficijent trenja.

Ovaj stadij se zove Tenifer QP proces.

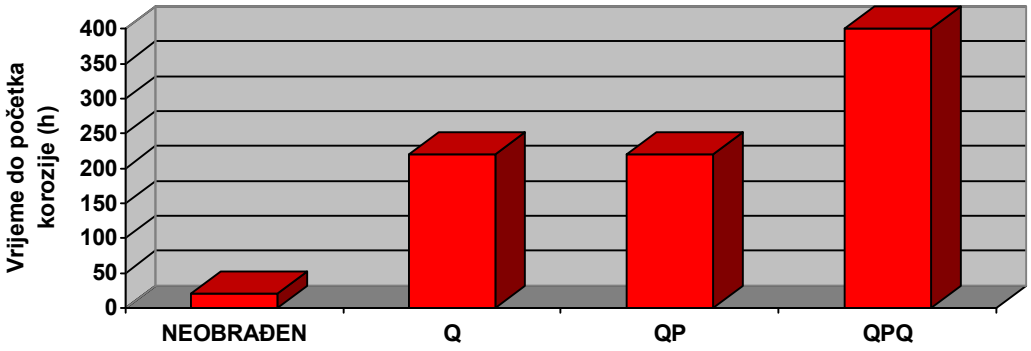
Nakon poliranja slijedi druga faza kada se obradak ponovno uranja o oksidativnu kupku AB1 na temperaturi od 340 - 400°C u trajanju od 15 – 45 minuta čime se značajno poboljšava korozijska postojanost, a otpornost na adhezijsko trošenje ostaje nepromijenjena. Na kraju postupka obratci od nelegiranog i niskolegiranog čelika imaju lijepu tamno plavu boju. Ovaj stadij se zove Tenifer QPQ postupak.

Postupak završnog uranjanja u oksidativnu kupku AB1 moguće je ponoviti više puta čime se postiže dodatno povećanje korozijske postojanosti [15].

Na **slici 10**. prikazan je moderan automatizirani pogon za nitrokarburiranje u solnoj kupki [3].

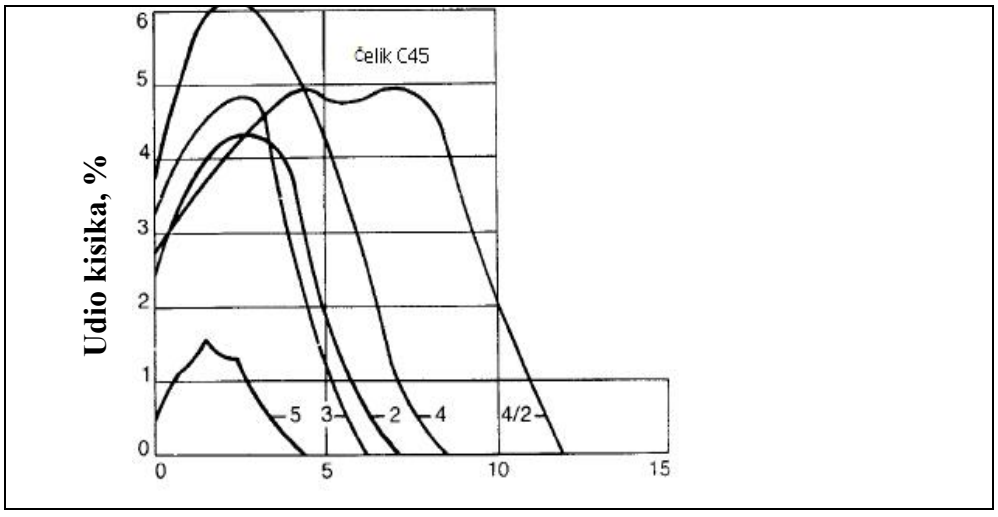
Slika 10. Automatiziran pogon za nitrokarburiranje u solnoj kupki [3].

Slika 11 pokazuje kako se mijenja korozijska postojanost obratka (C45) ovisno o stupnju obrade Tenifer Q, Tenifer QP i Tenifer QPQ. Ispitivanje korozijske postojanosti je izvršeno držanjem u slanoj atmosferi prema DIN 50 021 SS [6].



Slika 11.Vrijeme potrebno za početak korozije čelika C45 (prema normi DIN 50 021 SS) obrađenog različitim postupcima nitrokarburiranja Tenifer Q, QP, QPQ [6].

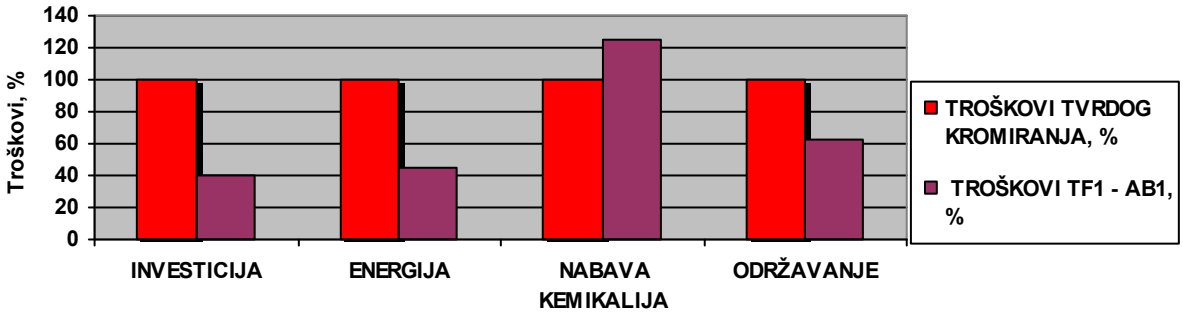
Rengenska ispitivanja finih struktura nitrokarburiranih dijelova ohlađenih u kupki AB1 pokazala su da postoje male količine oksida. Te količine oksida nisu bile dovoljne da bi se moglo objasniti povećanje udjela kisika u zoni spojeva, a samim tim i povišena korozijska postojanost. Objašnjenje da je povišena otpornost na koroziju posljedica sadržaja i raspodjele kisika i dušika u zoni spojeva dala je Augerova elektronska spektroskopija koja na **slici 12**. pokazuje udio kisika nakon različitih faza obrade postupkom Tenifer QPQ [12].



Slika 12. Udio kisika nakon različitih faza obrade čelika C45 (Č1530) postupkom Tenifer QPQ, gdje su: 2 – TF1/ voda /AB1/ voda; 3 – TF1/ voda,poliranje /AB1/ voda; 4 – TF1- AB1/ voda, poliranje/ AB1/voda; 4/2 – kao 4, bez međupoliranja; 5 – TF1-AB1/ poliranje [12].

Krivulje 2 i 3 pokazuju da nitrokarburirani uzorci hlađeni u vodi, a zatim naknadno oksidirani u kupki AB1 imaju slabiji prodor kisika od uzoraka koji su direktno nakon nitrokarburiranja hlađeni u kupki AB1 (krivulja 4). Ako usporedimo krivulje 4 i 4/2 vidimo da je ostvarena veća dubina prodiranja kisika u površinu kod uzorka koji prije završnog uranjanja u oksidativnu AB1 nije bio poliran. Maksimalni sadržaj kisika postignut je kod uzorka 4, odnosno kod kompletnog Tenifer QPQ postupka što također objašnjava i najveću korozijsku postojanost u odnosu na ostale varijante. Uzorak 5 koji je nakon nitrokarburiranja i hlađenja u oksidativnoj kupki AB1 poliran ima najmanji udio i najslabiji prodor kisika, a prema tome i najslabiju otpornost na koroziju.

Jedna od prednosti Tenifer QPQ postupka jest njegova cijena u odnosu na druge slične postupke kao što je i prikazano na **slici 13** koja pokazuje usporedbu troškova Tenifer QPQ postupka i tvrdog kromiranja [16].



Slika 13. Usporedba troškova tvrdog kromiranja i Tenifer QPQ postupka [16].

2.5. SVOJSTVA NITROKARBURIRANOG SLOJA

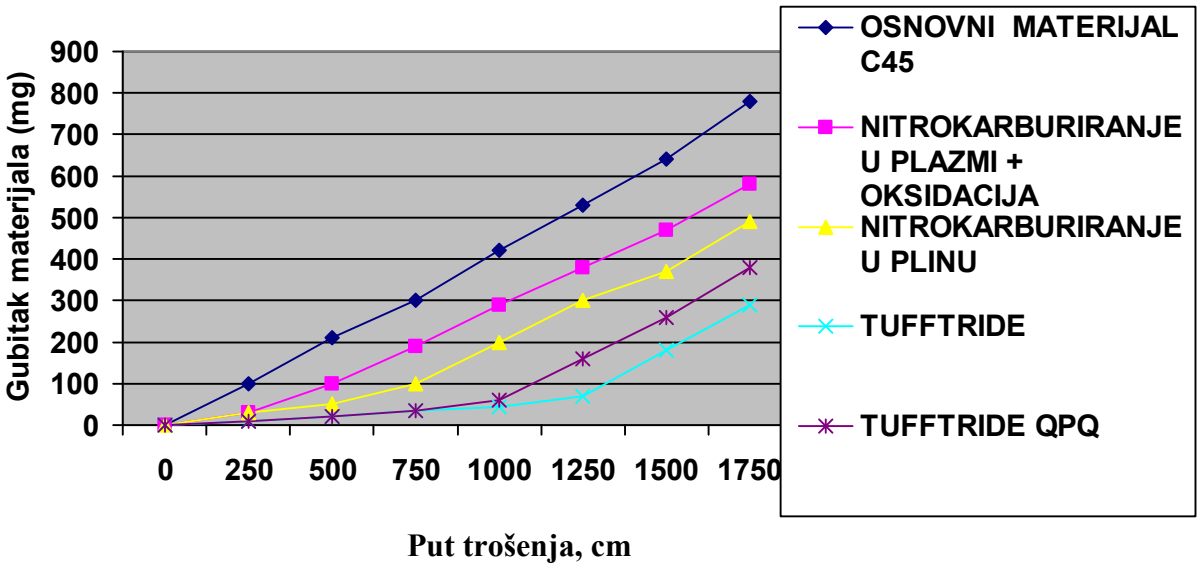
2.5.1. OTPORNOST NA TROŠENJE

Nitrokarburiranjem u solnim kupkama dobiva se zona spojeva sastavljena od razmjerno žilavih karbonitrida $Fe_{2-3}N(C)$ koji su unatoč relativno niskim vrijednostima tvrdoća (oko 500 HV 0,015) vrlo otporni na adhezijsko trošenje. Glavni nosilac otpornosti na adhezijsko trošenje jest zona spojeva koja smanjuje trenje i sklonost prema hladnom navarivanju pri dodiru s metalnom površinom čime dobivamo izvrsna klizna svojstva.

Budući da je zona spojeva kod nelegiranih čelika deblja i kompaktnija nego kod legiranih, nitrokarburiranjem nelegiranih čelika postići ćemo znatnije poboljšanje otpornosti na adhezijsko trošenje [4, 17].

Osim otpornosti na adhezijsko trošenje nitrokarburiranjem se povećava i otpornost na abrazijsko trošenje. Na **slici 14**. prikazani su rezultati ispitivanja otpornosti na abrazijsko trošenje uzorka od čelika C45.

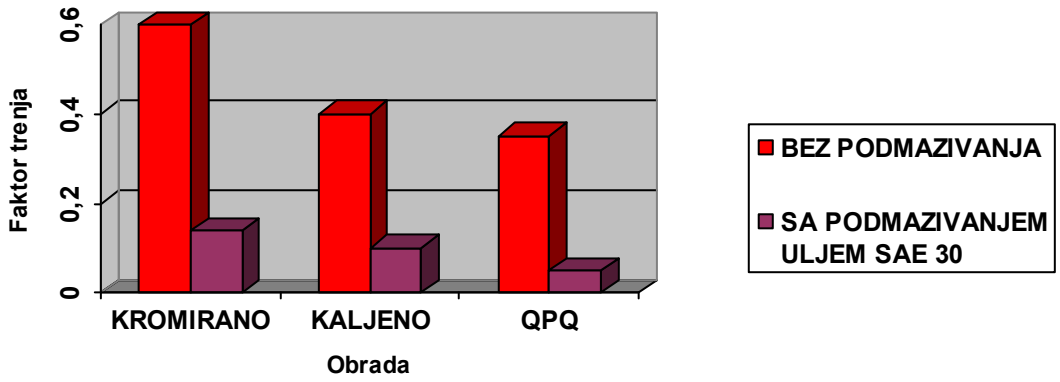
Ispitivanje je provedeno sa testom s brusnim papirom gradacije 220 i pri opterećenju od 1,31 N/mm^2 [18].



Slika 14. Otpornost uzoraka (C45) obrađenih različitim postupcima nitrokarburiranja na abrazijsko trošenje. Ispitivanje je provedeno sa brusnim papirom gradacije 220 i pri opterećenju od 1,31 N/mm^2 [18].

Iz slike je vidljivo da je vijek trajanja uzoraka obrađenih Tenifer QPQ postupkom dvostruko dulji u odnosu na uzorke obrađene postupkom nitrokarburiranja u plinu, a četverostruko dulje u odnosu na one obrađene postupkom nitrokarburiranja u plazmi [18].

Otpornost materijala na adhezijsko trošenje usko je povezana sa faktorom trenja površine. Kako bi se dobio detaljniji uvid u ovu konstataciju provedena su ispitivanja na različito toplinski obrađenim uzorcima u različitim uvjetima rada (**slika 15**).
Rezultati ispitivanja su pokazali da u uvjetima bez podmazivanja uzorci obrađeni QPQ postupkom imaju nižu vrijednost faktora trenja o odnosu na uzorke obrađene kromiranjem i kaljenjem. Isto tako u uvjetima sa podmazivanjem uzorci obrađeni sa QPQ postupkom su pokazali najnižu vrijednost faktora trenja [19].

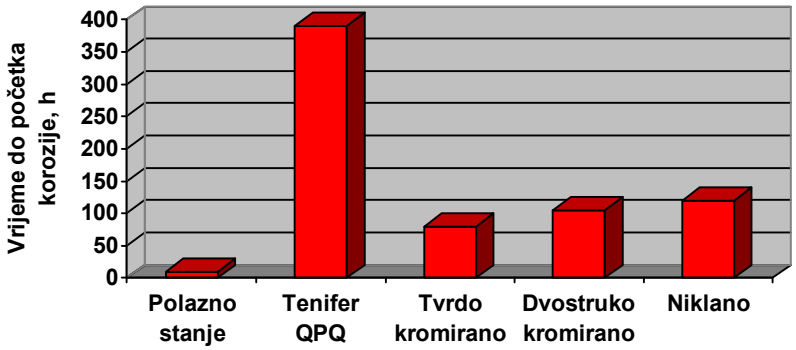


Slika 15. Utjecaj toplinske obrade na faktor trenja [19].

2.5.2. KOROZIJSKA POSTOJANOST

Nitrokarburiranje poboljšava korozijsku postojanost materijala, a još veće povećanje korozijske postojanosti uočeno je kod nelegiranih i niskolegiranih čelika nakon QPQ postupka. Tijekom post oksidacije stvara se tanki sloj Fe_3O_4 na vanjskoj strani zone spojeva, a istodobno sloj željeznog oksida ulazi u pore zone spojeva i zatvara ih.
Taj novonastali kompaktni sloj djeluje zaštitno povećavajući korozijsku postojanost. Ovo poboljšanje upućuje na moguću proširenu primjenu QPQ postupka za razne strojne dijelove izložene korozijskom djelovanju. Često je korozijska postojanost bolja od one koja se postiže drugim postupcima površinske zaštite (vidi **sliku 16**).

Usporedbu QPQ postupka sa drugim postupcima površinske zaštite prikazuje **slika 16** [20].



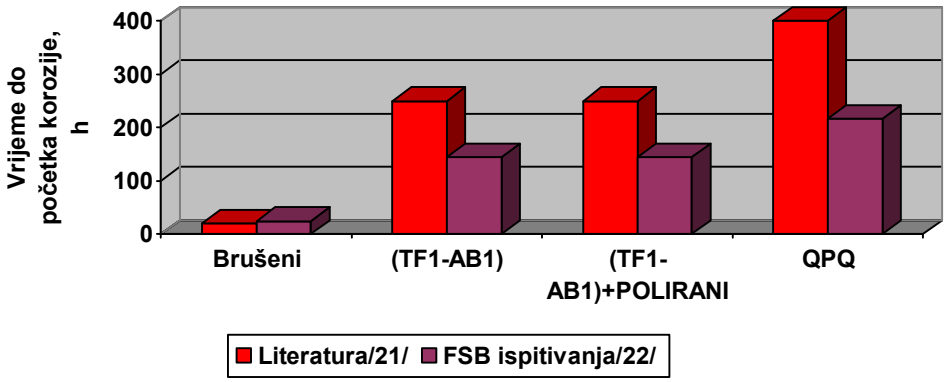
Slika 16. Korozijska postojanost čelika C45 obrađenog različitim postupcima (ispitivano prema testu SS DIN 50021) [20].

Budući da postoji nekoliko različitih testova korozijskih ispitivanja u nastavku rada će se prikazati oni testovi i rezultati korozijske postojanosti koja se postiže nitrokarburiranjem s naknadnom oksidacijom.

2.5.2.1. ISPITIVANJE U ˝SLANOJ MAGLI˝ PRSKANJEM

- SS TEST PREMA NORMI DIN 50021

SS test se provodi tako da se uzorci stave u komoru s atmosferom zasićenom eliktrolitom odnosno 5 % vodenom otopinom NaCl pri temperaturi 35 °C. **Slika 17** pokazuje usporedbu korozijske postojanosti čelika C45 nakon pojedinih faza obrade kod postupka nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom Tenifer QPQ.



Slika 17. Korozijska postojanost uzoraka od čelika C45 određenih u različitim fazama Tenifer QPQ postupka [21,22].

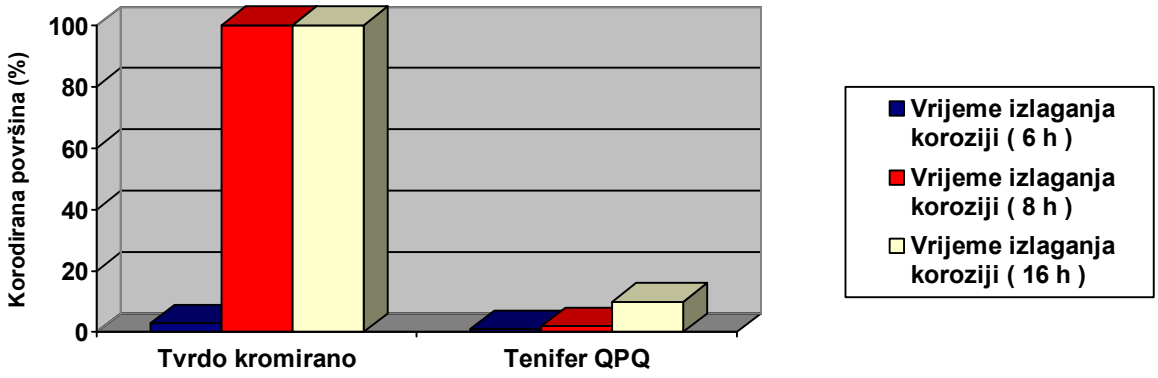
Iz **slike 17** proizlazi da je uzorak u brušenom stanju korodirao već nakon 20, odnosno 24 sata. Nakon nitrokarburiranja i hlađenja u oksidativnoj kupki AB1 korozijska postojanost uzoraka značajno je porasla na 250 sati prema [21], odnosno 144 sata prema [22]. Nakon poliranja korozijska postojanost je ostala ista kao i u prethodnoj fazi. Uzorci obrađeni Tenifer QPQ postupkom pokazali su još veću korozijsku postojanost, 400 sati prema podacima iz literature [21] i 216 sati prema ispitivanju FSB – a [22].

Premda su ispitivanja provedena istim metodama, uzorci obrađeni na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (FSB) prije su korodirali u odnosu na uzorke i podatke iz literature [21].

Ovi zaključci se mogu pripisati različitim uvjetima u kojima su provedena ispitivanja. Prvenstveno se to odnosi na fazu poliranja kod koje može doći do prekomjernog skidanja oksidnog sloja sa površine uzorka čime se značajno smanjuje utjecaj post oksidacije jer je zona spojeva oštećena ili djelomično odnešena.

2.5.2.2. ISPITIVANJE U ˝SLANOJ MAGLI˝ PRSKANJEM – CASS TEST PREMA NORMI DIN 50021

CASS test je najstrožije ispitivanje korozije prema normi DIN 50021. To je ubrzano laboratorijsko ispitivanje u posebno agresivnim uvjetima. Ispitivanje se također provodi u komori u kojoj je atmosfera zasićena kapljicama elektrolita (5 % vodena otopina NaCl uz dodatak bakrenog klorida ($CuCl_2$), pH vrijednost je 3,1 – 3,3). Temperatura je također viša u odnosu na SS test te iznosi 50 °C. **Slika 18** pokazuje usporedbu korozijske postojanosti klipnjača od čelika C 45 (Č1530) koje su obrađene Tenifer QPQ postupkom i postupkom tvrdog kromiranja [21].



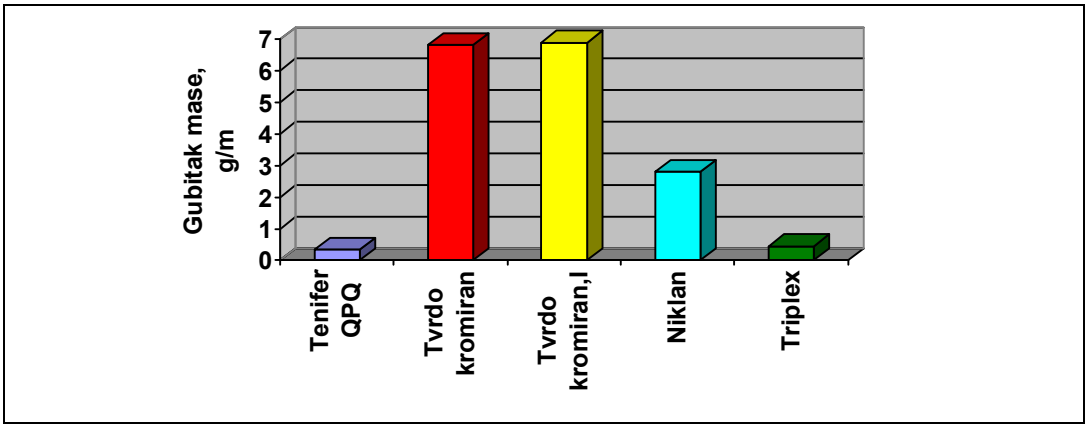
Slika 18. Korozijska postojanost uzoraka od čelika C45 obrađenih postopkom tvrdog kromiranja i postupkom Tenifer QPQ. Ispitivanje je provedeno prema CASS testu DIN 50021 [21].

Pri tom ispitivanju tvrdim kromiranjem je postignuta različita debljina sloja od 10 – 12 μm i 30 – 35 μm.

Iz **slike 18** proizlazi da su uzorci koji su bili obrađeni postupkom tvrdog kromiranja nakon 8 sati korodirali po čitavoj površini. Pri tome nije bilo razlike između uzoraka s debljinom sloja Cr 10 – 12 μm i 30 – 35 μm. Kod uzoraka obrađenih Tenifer QPQ postupkom nakon 16 sati korodiralo je samo 10 % površine.

2.5.2.3. ISPITIVANJE URANJANJEM U SLANU OTOPINU - TEST PREMA NORMI DIN 50905

Kod ovog ispitivanja kao korozivni medij koristi se 3 % otopina kuhinjske soli (NaCl) i 0,1 % vodikovog peroksida (H_2O_2). Uzorci koji su prethodno obrađeni različitim postupcima površinske obrade uranjaju se u slanu otopinu i nakon određenog vremena se utvrđuje gubitak mase . Prema radu [21] provedeno je ispitivanje u trajanju od 14 dana, a rezultate tog ispitivanja prikazuje **slika 19**.



Slika 19. Utjecaj različitih površinskih obrada čelika C45 na otpornost koroziji (Ispitivanje je provedeno prema testu DIN 50905) [21].

Iz slike je vidljivo da uzorak koji je obrađen Tenifer QPQ postupkom ima najmanji gubitak mase koji iznosi 0,34 g/m^2 za 24 sata čime je pokazao najveću otpornost korozijskom djelovanju. 20 puta veći gubitak mase u odnosu na uzorak koji je obrađen Tenifer QPQ postupkom su pokazali uzorci koji su obrađeni postupkom tvrdog kromiranja sa debljinama slojeva od 10 µm i 20 - 25µm (I). Jedino se uzorak obrađen Triplex postupkom koji sadrži sloj sa 37 µm bakra, 45 µm nikla i 1,3 µm kroma može usporediti sa uzorkom koji je obrađen Tenifer QPQ postupkom.

2.5.3. ISPITIVANJA OTPORNOSTI NA KOROZIJU ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA

Elektrokemijske metode služe u prvom redu za proučavanje mehanizma korozije i za zaštitu metala izloženih elektrolitu. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije su vrlo popularne među inženjerima koji se bave korozijom, prvenstveno zbog toga što su vrlo brze metode ispitivanja. Za razliku od metode gubitka mase koja se izvodi u trajanju od nekoliko dana ili tjedana, elektrokemijske metode zahtjevaju najviše nekoliko sati. Ta velika brzina ispitivanja olakšava ispitivanje korozijske postojanosti materijala.

U ovom radu ćemo spomenuti i opisati dvije:

- Metoda Tafelove ekstrapolacije
- Metoda linearne polarizacije

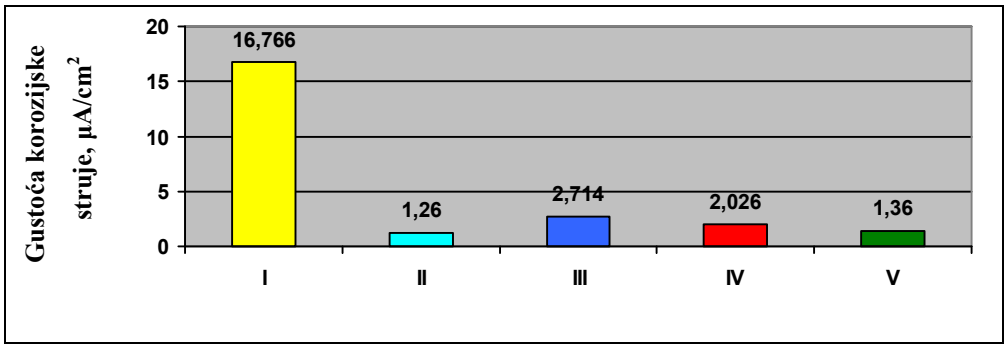
2.5.3.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije je metoda za određivanje parametara korozije iz kojih ćemo izračunati brzinu korozije uzoraka u korozivnom mediju. Izvodi se tako da se metalni uzorak polarizira sa 250 mV anodno (pozitivno kretanje potencijala) ili sa – 250 mV katodno (negativno kretanje potencijala) od korozijskog potencijala. Moguće je na istom dijagramu izvesti polarizaciju od – 250 do + 250 mV ali postoji opasnost da će negativni napon izazvati otapanje površine uzorka pa će to izazvati promjenu karakteristike anodne polarizacije.

Rezultirajuća struja se pokazuje u logaritamskoj skali. Korozijska struja se određuje iz Tafelovog dijagrama potencijal – struja ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje do korozijskog potencijala, E_{CORR}. Brzinu korozije ćemo izračunati preko dobivene korozijske struje određenim izrazima. Tafelova metoda može direktno dati korozijsku struju ili Tafelove konstante (β_A i β_C). One se koriste za određivanje vrijednosti polarizacijskog otpora i izračun gustoće korozijske struje.

Uobičajeno se ispitivanje provede u elektrokemijskoj ćeliji s tri elektrode s 5 % - tnom otopinom NaCl u vodi pri temperaturi 15 do 20 °C [23].

Primjer dobivenih vrijednosti gustoće korozijske struje na nitrokarburiranim uzorcima sa i bez naknadne oksidacije prikazan je na **slici 20**.



I – Toplinski neobrađen

II – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda

III – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda / polirano

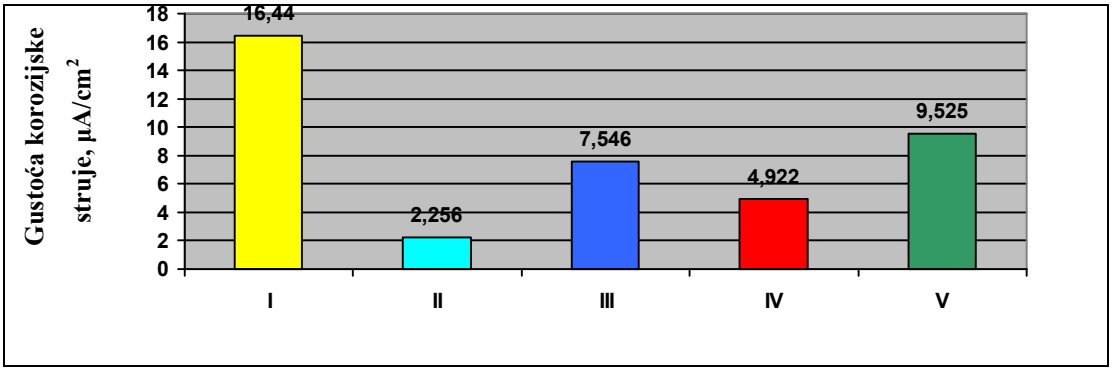
IV – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / AB1 350 °C / 10 min / voda

V – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C /2 h / AB1 350 °C / 10 min / voda / polirano /AB1 350 °C / 10 min / voda

Slika 20. Utjecaj provedene termokemijske obrade čelika C45 na vrijednost gustoće korozijske struje određene metodom Tafelove ekstrapolacije [6].

2.5.3.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije se naziva i metoda polarizacijskog otpora jer se uobičajeno koristi za određivanje polarizacijskog otpora. Metoda polarizacijskog otpora se provodi snimanjem polarizacijskog područja koje je vrlo blizu korozijskom potencijalu. Područje promjene potencijala je općenito ± 200 mV oko statičkog korozijskog potencijala. Korozijska struja, preko koje se računa brzina korozije, povezana je s polarizacijskim otporom, tj.nagibom pravca u dijagramu struja – potencijal. Polarizacijski otpor se definira kao otpor uzorka oksidaciji za vrijeme djelovanja vanjskog potencijala. Polarizacijski otpor se računa pomoću napona polarizacije izraženog u mV i preko gustoće struje izražene u $\mu A/cm^2$;
($R_p=E_p/j$). Iz polarizacijskog otpora, anodne i katodne Tafelove konstante računa se korozijska struja. Nakon što se iz polarizacijskog otpora izračuna korozijska struja tada se preko korozijske struje računa brzina korozije. Mjerenja polarizacijskog otpora se mogu izvršiti vrlo brzo, obično unutar desetak minuta. Prije navedenih mjerenja treba provesti mjeranje mirujućeg potencijala (tzv. korozijskog potencijala). To je potencijal otvorenog strujnog kruga u kojem ne teče struja pa nema ni otapanja ispitnog uzorka [23].
Primjer odnosa vrijednosti gustoće korozijske struje određene metodom linearne polarizacije za različita stanja nitrokarburiranih i oksidiranih uzoraka pokazuje **slika 21**.



I – Toplinski neobrađen

II – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda

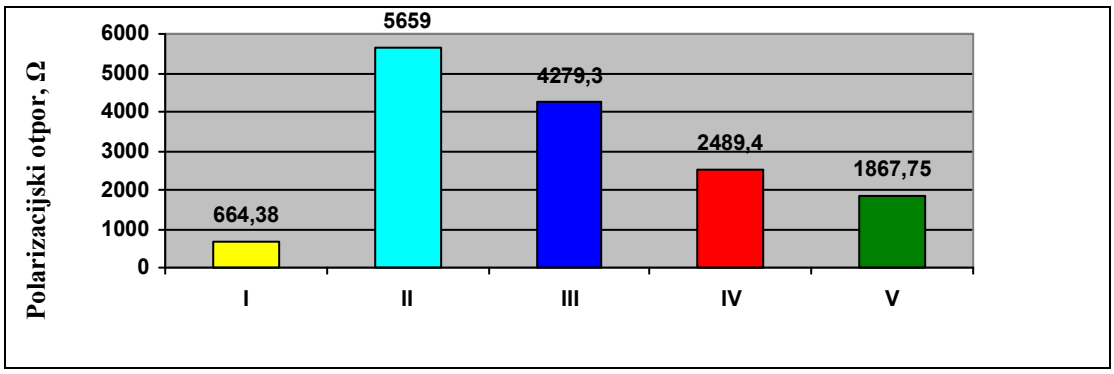
III – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda / polirano

IV – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / AB1 350 °C / 10 min. / voda

V – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / AB1 350 °C / 10 min. / voda / polirano / AB1 350 °C / 10 min. / voda

Slika 21. Gustoća korozijske struje određene linearnom polarizacijom za različita stanja nitrokarburiranih i oksidiranih uzoraka [6].

Vrijednosti polarizacijskog otpora ispitnih uzoraka sa **slike 21** za različito obrađene nitrokarburirane i oksidirane uzorke prikazani su na **slici 22**.



I – Toplinski neobrađen

II – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda

III – Nitrikarburirano Tenifer 580 °C / 2 h / voda / polirano

IV – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C /2 h / AB1 350 °C / 10 min. / voda

V – Nitrokarburirano Tenifer 580 °C /2 h / AB1 350 °C / 10 min. / voda / polirano / AB1 350 °C / 10 min. / voda

Slika 22. Utjecaj provedene termokemijske obrade čelika C45 na polarizacijski otpor (ispitano metodom linearne polarizacije) [6].

Iz **slika 21** i **22** se uočava da nitrokarburiranjem s pojedinim fazama naknadne oksidacije uzoraka od čelika C45 nešto smanjuje polarizacijski otpor i raste gustoća korozijske struje.To znači da se smanjuje otpornost koroziji što je donekle suprotno rezultatima [24].

Najvišu otpornost koroziji pokazao je čelik Ck45 kada je bio samo nitrokarburiran postupkom Tenifer jer je pokazao najmanju gustoću korozijske struje i najviši polarizacijski otpor.

2.5.4. Ispitivanje efektivne dubine nitriranja, Nht

Efektivna dubina nitriranja (Nht) je okomita udaljenost od površine nitriranog predmeta do mjesta na kojem tvrdoća odgovara utvrđenoj graničnoj vrijednosti.
Prema DIN 50190:1979 efektivna dubina nitriranja se određuje na slijedeći način:
Na metalografski pripremljenom uzorku (polirano stanje) poprečnog presjeka nitriranog dijela mjeri se tvrdoća, od nitriranog ruba prema jezgri. Tvrdoća se mjeri Vickers-ovom ili Knoop-ovom metodom, s opterećenjem 4,9 N (HV 0,5). Prema potrebi moguće je upotrijebiti i druga opterećenja od 2,9 N do 19,6 N (HV 0,3 do HV 2). Potrebno je izmjeriti dva niza tvrdoće na istom uzorku. Dobiveni rezultati ucrtavaju se u dijagram i potom se određuje dubina nitriranja, Nht, na način da je to okomita udaljenost od ruba do mjesta gdje je granična tvrdoća jednaka tvrdoći jezgre + 50 HV [EN 10052] .

2.5.5. Ispitivanje tvrdoće metodom Vickers

Kod Vickers-ove metode koristi se penetrator u obliku četverostrane piramide s kutom između stranica od 136°. Kut od 136° je kut koji zatvaraju tangencijalne ravnine na Brinellovu kuglicu pri optimalnoj veličini otisnuća $d = 0{,}375 \cdot D$.
Pri čemu je F (N) sila, a S (mm^2) površina otisnuća nakon rasterećenja. Vickersova tvrdoća je bezdimenzijska veličina, a uz iznos tvrdoće navodi se i sila opterećivanja, npr.: 430 HV 10 što znači da je iznos tvrdoće 430 Vickersa i da je dobivena utiskivanjem penetratora silom od 98,1 N [25].

2.5.6. Ispitivanje hrapavosti površine

Pod hrapavošću se podrazumijevaju sve nepravilnosti na površini koje su svojstvene postupku obrade, ali koji ne uključuju valovitost, odstupanje od oblika i površinske pogreške.
Za karakterizaciju hrapavosti površina primjenjuju se brojne metode. Najčešće se koristi metoda dodirom tj. elektroničko-mehaničkim uređajem sa ticalom pri čemu se ticalom ispituje profil površine na zadanoj referentnoj duljini [26]. Uređajima se može mjeriti veliki broj parametara. Najčešće se mjere tri parametra:

- R_z – prosječna visina neravnina (μm)
- R_a – srednja aritmetička udaljenost profila (μm)
- R_{max} – najveća visina neravnina (μm)

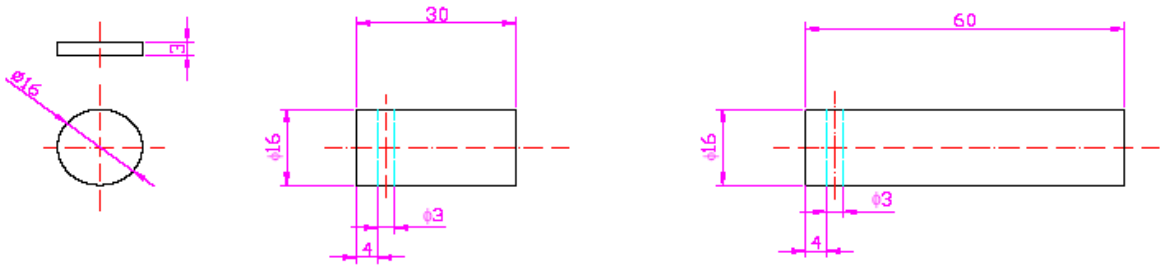
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. IZBOR MATERIJALA I IZRADA ISPITNIH UZORAKA

U eksperimentalnom dijelu rada planira se ispitati utjecaj naknadne oksidacije nitrokarburiranog čelika postupkom Tenifer na korozijsku postojanost i otpornost prema trošenju. Uzorci su izrađeni od čelika Ck45 (Č1531). Provedena su ispitivanja tvrdoće, analiza mikrostrukture, ispitivanja otpornosti na koroziju u slanoj komori i elektrokorozijska ispitivanja na uzorcima od čelika Ck45 koji su bili nitrokarburirani sa i bez naknadne oksidacije u kupki AB1 uz različite kombinacije temperature i trajanja oksidacije.

Svi uzorci su fino tokareni i brušeni na kvalitetu površine N5 s ciljem postizanja jednolike površinske hrapavosti i čistoće.

Na **slici 23** prikazani su uzorci korišteni za ispitivanje.



Uzorak za ispitivanje elektrokorozije

Uzorak za SS – test

Uzorak za ispitivanje tvrdoće i mikrostrukture

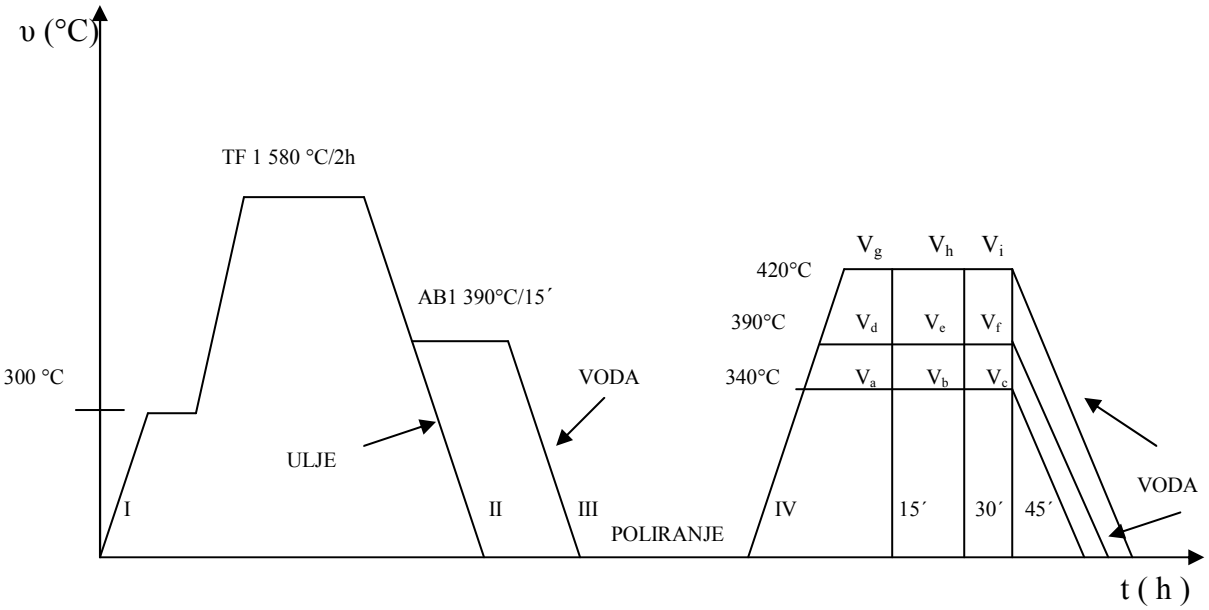
Slika 23. Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka od čelika Ck45 za ispitivanje utjecaja naknadne oksidacije nitrokarburiranog čelika.

Na uzorcima je izbušen provrt radi lakše provedbe nitrokarburiranja i naknadne oksidacije.

Prema planu pokusa najprije je provedena toplinska obrada ispitnih uzoraka.

Uzorci su podijeljeni u grupe i svaka je grupa toplinski obrađena do određenog stanja prema **slici 24**. Oznake uzoraka prema ovim stanjima navedene su u **tablici III**.

3.1.1. PLAN POKUSA



Stanje I – toplinski neobrađen čelik

Stanje II – nitrokarburirano postupkom Tenifer 580 °C / 2 h / ulje

Stanje III – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda

Stanje IV – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano

Stanje V_a – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min /voda / polirano / AB1 340 °C / 15 min / voda

Stanje V_b – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 340 °C / 30 min / voda

Stanje V_c – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 340 °C / 45 min / voda

Stanje V_d – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 390 °C / 15 min / voda

Stanje V_e – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 390 °C / 30 min / voda

Stanje V_f – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 390 °C / 45 min / voda

Stanje V_g – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 420 °C / 15 min / voda

Stanje V_h – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 420 °C / 30 min / voda

Stanje V_i – nitrokarburirano 580 °C / 2 h / AB1 390 °C / 15 min / voda / polirano / AB1 420 °C / 45 min / voda

Slika 24. Toplinska obrada ispitnih uzoraka od čelika Ck45.

Tablica III. Plan pokusa ispitnih uzoraka od čelika Ck45.

Stanje	Oznaka uzorka za SS test	Oznaka uzorka za elektrokoroziju	Oznake uzorka za ispitivanje tvrdoće i mikrostrukture	Ukupno		
				SS - test	Elektrokorozija	Tvrdoća i mikrostruktura
I	61, 62, 63	Pol. st.		3	1	
II	1, 2, 3	2	A	3	1	1
III	6, 7, 8	6	B	3	1	1
IV	11, 12, 13	11		3	1	
$\mathbf{V_a}$	16, 17, 18	16	C	3	1	1
$\mathbf{V_b}$	41, 42, 43	41	D	3	1	
$\mathbf{V_c}$	44, 45, 46	44	E	3	1	
$\mathbf{V_d}$	35, 36, 37	35	F	3	1	
$\mathbf{V_e}$	20 - 34	26, 27, 29, 30, 33	G	15	5	
$\mathbf{V_f}$	38, 39, 40	38	H	3	1	1
$\mathbf{V_g}$	47, 48, 49	47	I	3	1	1
$\mathbf{V_h}$	50, 51, 52	50	J	3	1	
$\mathbf{V_i}$	53, 54, 55	53	K	3	1	1

U cilju utvrđivanja utjecaja parametara naknadne oksidacije nitrokarburiranog čelika na korozijsku postojanost i otpornost na trošenje na pripremljenim uzorcima su provedena ispitivanja u slanoj komori, elektrokemijska ispitivanja te ispitivanje tvrdoće, mikrostrukture i hrapavosti površine.

3.2. OPIS PROVEDENIH ISPITIVANJA

3.2.1. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI POVRŠINE

Ispitivanja hrapavosti površine provedeno je na elektro-mehaničkom uređaju Perthometar u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina FSB – a i to na četiri ispitna uzorka.
Ispitivanjem su mjerena 3 parametra:

- R_z – prosječna visina neravnina (μm)
- R_a – srednja aritmetička udaljenost profila (μm)
- R_{max} – najveća visina neravnina (μm)

Rezultati ispitivanja površinske hrapavosti prikazani su u **tablici VI** i **slici 26**.

3.2.2. ISPITIVANJE TVRDOĆE I MIKROSTRUKTURE

Za metalografska ispitivanja napravljeni su uzorci iz čelika Ck45 dimenzija ø10 x 60 mm.
Uzorci su pripremljeni u slijedećim fazama:

- rezanje
- zalijevanje u plastičnu masu
- brušenje
- poliranje
- nagrizanje 3 % NITAL (otopina dušične kiseline u alkoholu)

Tablica IV. Ispitni uzorci za analizu mikrostrukture i ispitivanje tvrdoće.

Oznake uzorka	**Stanje toplinske obrade**
A	TF1 580°C/2h/ ulje
B	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15 min/voda
C	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15 min /voda/polirano/AB1 340°C/15min/voda
H	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15 min /voda/polirano/AB1 340°C/45min/voda
I	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15 min /voda/polirano/AB1 420°C/15min/voda

Ispitivanje tvrdoće provedeno je na poprečnom presjeku metalografski pripremljenih uzoraka prema DIN 50190:1979 na uređaju Wilson – Wolpert Tukon 2100B.
Izvršeno je po dva niza mjerenja tvrdoće po Vickers-u (HV 0,5).
Zona spojeva ispitnih uzoraka analizirana je u nagriženom stanju svjetlosnim mikroskopom Olympus BH-2.
Rezultati rasporeda tvrdoće dani su na **slici 27** i u [27], a rezultati metalografskih ispitivanja u **tablicama VII i VIII.**

3.2.3. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA KOROZIJU

3.2.3.1. ISPITIVANJE KOROZIJSKE POSTOJANOSTI U SLANOJ KOMORI

Ispitivanje korozijske postojanosti smo proveli u slanoj komori prema normi DIN 50021.

Trajanje ispitivanja je bilo 24, 96 i 144 sata.

Uvjeti koji su vladali u slanoj komori dati su u **tablici V**.

Tablica V. Parametri ispitivanja u slanoj komori.

Parametri ispitivanja	**Norma DIN 50021 SS**	**Uvjeti ispitivanja**
Trajanje ispitivanja, *h*	prema dogovoru	144
Temperatura ispitnog prostora, *°C*	35±2	35±0,1
Volumen ispitnog prostora, *l*	min 400	450
Temperatura ovlaživača komp. zraka, *°C*	45 - 50	47
Tlak komprimiranog zraka, *bar*	0,7 – 1,4	0,98
Korištena otopina	NaCl	NaCl
Koncentracija korištene otopine, *%*	5	5
Količina skupljenog kondenzata, *ml/80cm^2/h*	1,5±0,5	2,0
pH vrijednost kondenzata pri 25±2 °C	6,5 – 7,2	7,0
El. provodljivost destilirane vode, *µS/cm* pri 25±2 °C	max.20	< 10

Na **slici 25** vidimo uzorke koji su postavljeni u slanu komoru i spremni za ispitivanje.

Ispitivanje je provedeno u slanoj komori ″ Ascott ″, model S450.

Slika 25. Uzorci od čelika Ck45 postavljeni u slanu komoru " Ascott " .

Rezultati ispitivanja dati su u **tablicama IX, X, XI**.

3.2.3.2. ISPITIVANJE ELEKTROKOROZIJE METODOM LINEARNE POLARIZACIJE I METODOM CIKLIČKE POLARIZACIJE

Metodom linearne polarizacije ispitana su sva stanja na uzorcima od čelika Ck45.
Tom prilikom mjereni su gustoća korozijske struje (J_{kor}) i polarizacijski otpor (R_p).
Pri ispitivanju metodom linearne polarizacije mjereni su mirujući potencijal E_{kor} i polarizacijski otpor R_p.

Mjerenje mirujućeg potencijala**, $\mathbf{E_{kor}}$** [mV] provodi se u otvorenom strujnom krugu tj. kad ne teče struja i nema otapanja materijala uzorka. Mjeri se mirujući potencijal u odnosu na grafitne protu-elektrode uz pomoć referentne elektrode poznatnog potencijala.

Mjerenje otpora materijala koroziji**, $\mathbf{R_p}$** [$k\Omega cm^2$]
Polarizacijski otpor određuje se prema jednadžbi (1):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \; [\, k\Omega cm^2 \,] \,, \qquad \text{Ispitni elektrolit je 5 \% NaCl} \qquad (1)$$

Gustoća korozijske struje određuje se prema jednadžbi Saint-Gaery (2):

$$J_{KOR} = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{(\beta_a + \beta_k) \cdot R_p \cdot \ln 10} \; [\, \mu A / cm^2 \,] \,, \qquad (2)$$

β_a i β_k – Tafelove konstante, [mV]
R_p – otpor materijala koroziji, [$k\Omega cm^2$]

Metodom cikličke polarizacije ispitani su uzorci označeni sa rednim brojevima 2, 11, 16, 30, 35, 50, 53 i uzorak osnovnog materijala od čelika Ck45. Prilikom tog ispitivanja mjerena je brzina korozije (v_{kor}) i mirujući potencijal (E_{kor}). Ovom metodom se određuje sklonost uzorka na rupičastu koroziju.

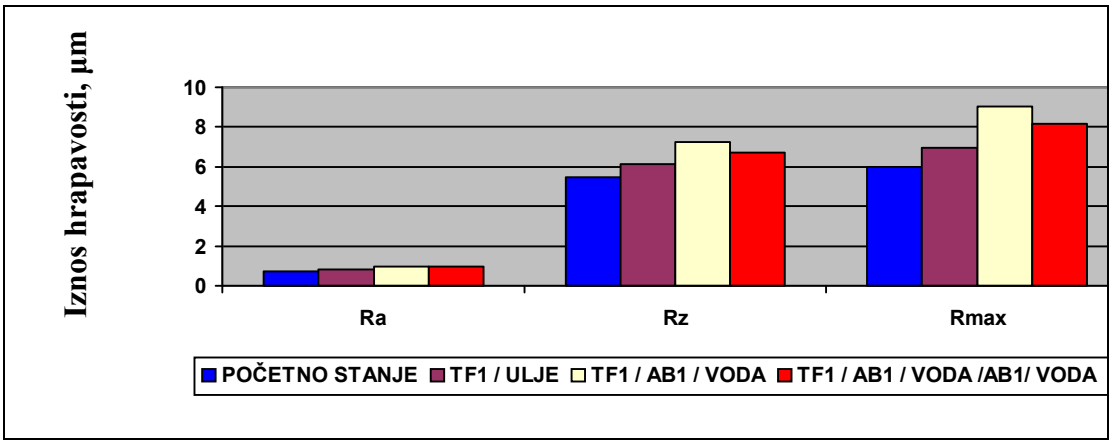
Za elektrokemijska ispitivanja u radu korišten je uređaj Potenciostat/Galvanostat Model 273A. Mjerenja su kontrolirana računalom preko programskog paketa Soft CORR III.
Ovisno o tome da li želimo ispitivati linearnu polarizaciju ili cikličku polarizaciju odaberemo drugačije postavke u programskom paketu Soft CORR III.
U ostalu opremu spadaju staklena ćelija, referentna elektroda, dvije grafitne protu-elektrode, nosač radne elektrode, tj.uzorka, Lugginova kapilara, hvataljka te kablovi koji služe za pripajanje ćelije na mjerni uređaj. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda čiji je standardni elektrodni potencijal za 0,241 V pozitivniji od potencijala vodikove elektrode. Lugginova kapilara služi za smanjenje otpora između radne elektrode i zasićene kalomel elektrode. Hvataljka služi za pozicioniranje Lugginove kapilare u odnosu na radnu elektrodu, tj. uzorak [23].
Opisana ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB – a.
Rezultati ispitivanja dati su u prilogu, na **slikama 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36** i u **tablicama XII, XIII i XIV**.

3.3. REZULTATI I ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

3.3.1. HRAPAVOST POVRŠINE

Tablica VI. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine uzoraka u polaznom stanju, nakon nitrokarburiranja sa i bez naknadne oksidacije.

		Parametri hrapavosti		
Broj uzorka	Stanje	R_a [µm]	R_z [µm]	R_{max} [µm]
65	I - početno	0,713	5,440	5,979
A	II - TF1 580 °C/ 2h / ulje	0,799	6,152	6,969
B	III – TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C/ 15min / voda	0,977	7,241	9,051
C	IV – TF1 580 °C / 2h / AB1 390°C / 15min / voda / polirano / AB1 340 °C / 15 min / voda	0,944	6,731	8,166



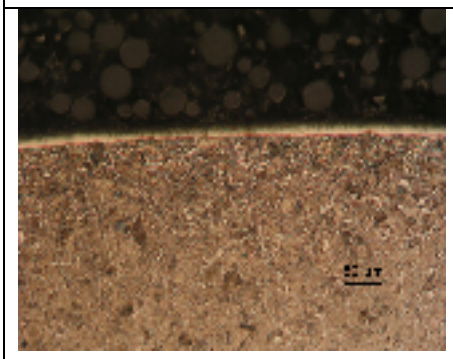
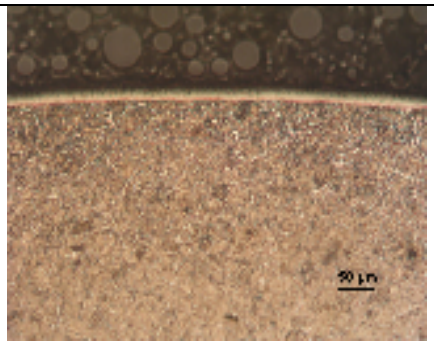
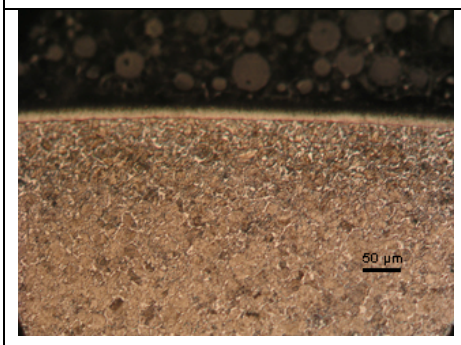
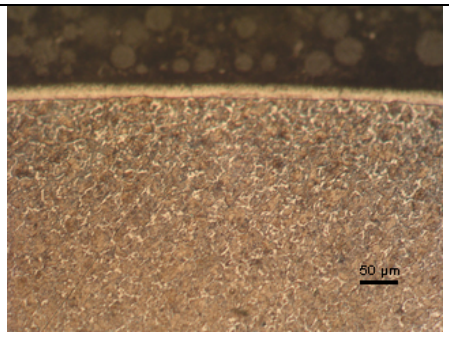
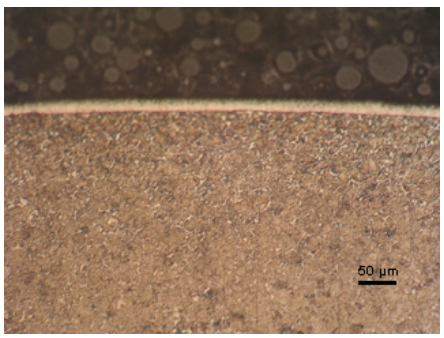
Slika 26. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine uzoraka u polaznom stanju, nakon nitrokarburiranja sa i bez naknadne oksidacije [27].

Iz rezultata ispitivanja hrapavosti površina vidi se da primjenom postupka nitrokarburiranja povećava se hrapavost površine kod svih ispitnih uzoraka.

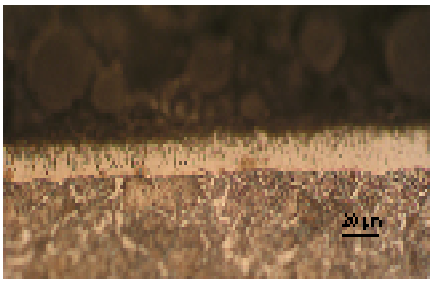
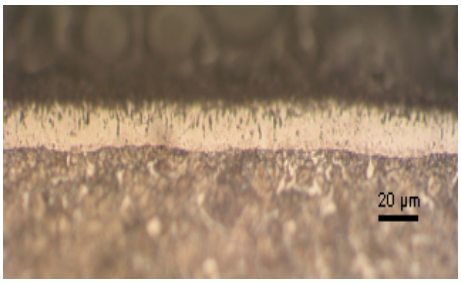
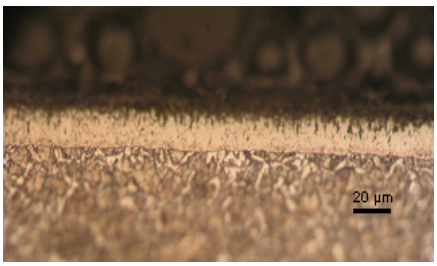
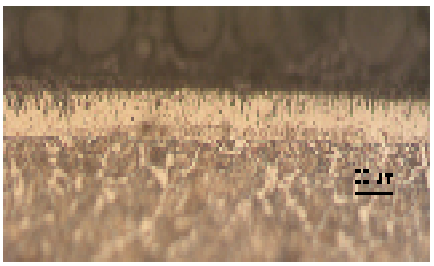
3.3.2. MIKROSTRUKTURA I TVRDOĆA

Mikrostrukturna analiza ispitnih uzoraka provedena je na metalografski pripremljenim uzorcima u poliranom i nagriženom stanju.

Tablica VII. Mikrostruktura ispitnih uzoraka od čelika Ck45 obrađenih postupkom Tenifer snimljeni na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 200:1.

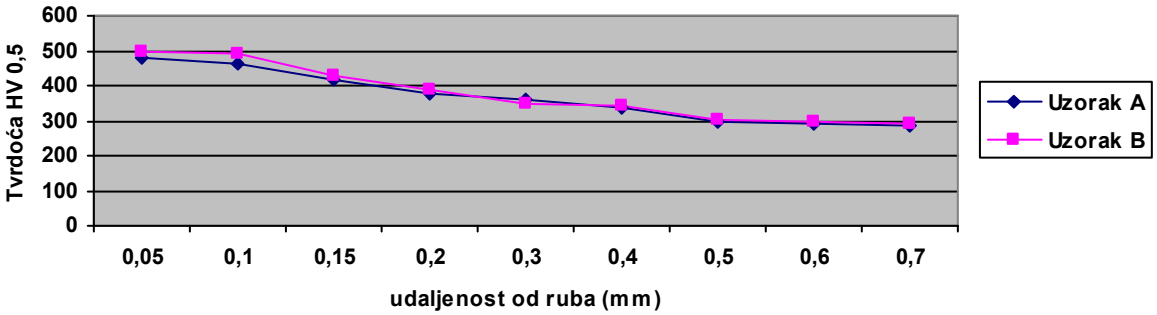
<table>
<tr><td colspan="2"></td><td>TF1 580°C / 2h / ulje</td><td>TF1 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td colspan="4">Nitrokarburirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Temperatura naknadne oksidacije</td><td></td><td>15 min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>340°C</td><td>  </td><td rowspan="2">  </td></tr>
<tr><td>420°C</td><td>  </td></tr>
</table>

Tablica VIII. Mikrostruktura ispitnih uzoraka od čelika Ck45 obrađenih postupkom Tenifer snimljeni na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 500:1.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td>TF1 580°C / 2h / ulje</td><td>TF1 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td colspan="4">Nitrokarburirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Temperatura naknadne oksidacije</td><td rowspan="2">340°C</td><td>15 min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td>420°C</td><td> </td><td></td></tr>
</table>

Na temelju fotografija mikrostrukture zaključuje se da je struktura osnovnog materijala feritno-perlitna. Nitrokarburiranjem sa i bez naknadne oksidacije stvorena je zona spojeva u kojoj se uočava poroznost. Grafičkim mjerenjem debljina zone spojeva procijenjena je na 20 μm.

Ispitivanje tvrdoće provedeno je na poprečnom presjeku metalografski pripremljenih uzoraka prema DIN 50190:1979 na uređaju Wilson – Wolpert Tukon 2100B.
Izvršeno je po dva niza mjerenja tvrdoće po Vickers-u (HV 0,5).
Efektivna dubina nitriranja kod svih ispitnih uzoraka iznosi oko 0,27 mm.



Uzorak	**Stanje toplinske obrade**
A	TF1 580°C/2h/ ulje
B	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15 min/voda

Slika 27. Raspored tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka od čelika Ck45 koji su bili nitrokarburirani sa (uzorak B) i bez naknadne oksidacije (uzorak A) [27].

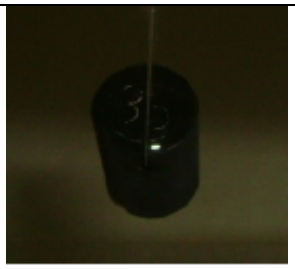
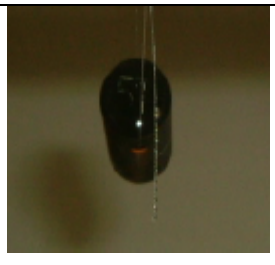
Iz slike 27 vidimo da nema značajnije razlike u rasporedu tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka A i B. I kod ostalih ispitnih uzoraka nema bitne razlike u rasporedu tvrdoće jer je ona prvenstveno posljedica provedenog nitrokarburiranja i načina hlađenja, a budući da su svi uzorci nitrokarburirani u jednakom vremenu (2 h) ne treba niti očekivati ikakve promjene u tvrdoći.
Iako je uzorak B hlađen u oksidativnoj kupki AB1 tj. sporije od uzorka A (hlađen u ulju) za očekivati je bilo nešto nižu tvrdoću u samoj difuzijskoj zoni, ali ona ovdje nije ustanovljena.

3.3.3. OTPORNOST NA KOROZIJU

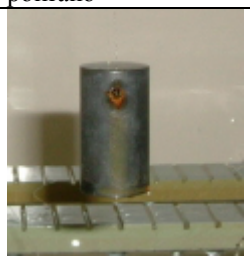
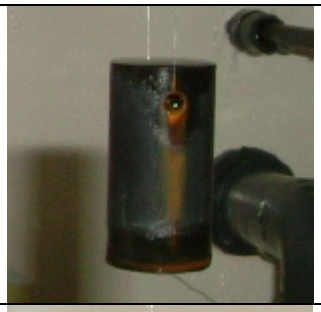
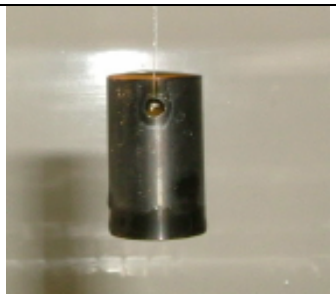
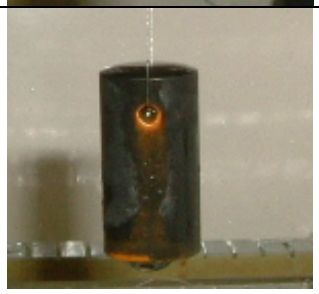
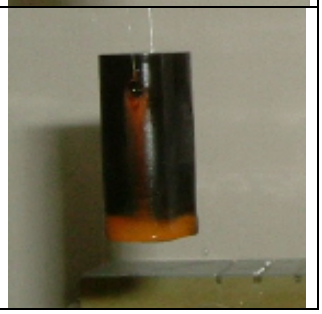
3.3.3.1. KOROZIJSKA POSTOJANOST U SLANOJ KOMORI

U **tablici IX, X i XI**. prikazani su nitrokarburirani ispitni uzorci sa i bez naknadne oksidacije.

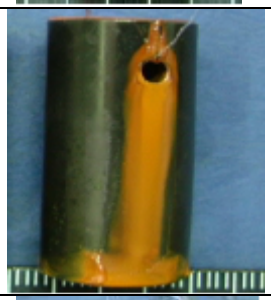
Tablica IX. Izgled uzoraka od čelika Ck45, dimenzija ø16x30 mm, nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **24 sata**.

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Polazno stanje</td><td>TF1 580°C/2h/ ulje</td><td>TF1 580°C/2h/ AB1</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"> </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td colspan="5">Nitrirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda, polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Temperatura naknadne oksidacije u AB1 kupki</td><td></td><td>15 min</td><td>30 min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>340°C</td><td> </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td>390°C</td><td>  </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td>420°C</td><td> </td><td>  </td><td> </td></tr>
</table>

Tablica X. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **96 sati**.

<table>
<tr><td>Polazno stanje</td><td>TF1 580°C/ 2h / ulje</td><td>TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C / 15 min / voda</td><td>TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano</td></tr>
<tr><td> </td><td> </td><td> </td><td>  </td></tr>
<tr><td colspan="4">Nitrirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda, polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
<tr><td colspan="4"><table>
<tr><td rowspan="4">Temperatura naknadne oksidacije u AB1 kupki</td><td></td><td>15 min</td><td>30 min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>340°C</td><td>  </td><td>  </td><td> </td></tr>
<tr><td>390°C</td><td>  </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td>420°C</td><td> </td><td> </td><td>  </td></tr>
</table></td></tr>
</table>

Tablica XI. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na koroziju u 5%NaCl slanoj kupki u trajanju od **144 sata**.

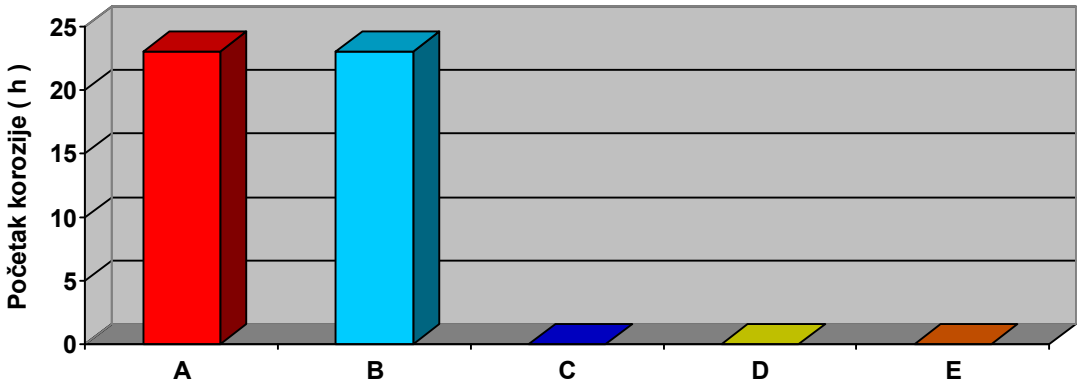
<table>
<tr><td>Polazno stanje</td><td>TF1 580°C/ 2h / ulje</td><td>TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C / 15 min / voda</td><td>TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano</td></tr>
<tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td colspan="4">Nitrirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda, polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Temperatura naknadne oksidacije u AB1 kupki</td><td></td><td>15 min</td><td>30 min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>340°C</td><td> </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td>390°C</td><td>  </td><td> </td><td> </td></tr>
<tr><td>420°C</td><td> </td><td> </td><td> </td></tr>
</table>

Iz **tablice IX** vidi se da su toplinski neobrađeni uzorci korodirali nakon 24 sata. Kod uzoraka koji su samo nitrirani u TF1 580°C / 2 sata i nakon toga hlađeni u ulju došlo je do jedva primjetne korozije. Uzorci obrađeni sa TF1 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / i hlađeni u vodi nisu korodirali. Ostali uzorci koji su naknadno obrađeni u oksidativnoj kupki AB1 sa različitim parametrima obrade nisu korodirali niti nakon 24 sata.

Tablica X nam pokazuje da su uzorci u polaznom stanju i uzorci koji su obrađeni postupkom TF1 580°C / 2h / ulje potpuno korodirali nakon 96 sati izlaganja u slanoj komori, dok se na ostalim uzorcima korozija pojavljuje samo na mjestima gdje su napravljeni provrti radi lakšeg manipuliranja i na mjestima gdje nije izvršena fina obrada nakon odrezivanja.

Iz **tablice XI** vidimo da su svi uzorci korodirali, posebno na mjestima ispod provrta gdje je došlo do slijevanja produkata korozije i otopine koja je bila u samoj slanoj komori.

Na **slici 28** se vidi da kod uzorka koji su nitrokarburirani i naknadno oksidirani nije došlo do pojave korozije niti nakon izloženosti u slanoj komori u trajanju 24 sata.



A – Toplinski neobrađeni uzorci

B – Nitrokarburirano TENIFER 580°C / 2h / ulje

C – Nitrokarburirano TENIFER 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda

D – Nitrokarburirano TENIFER 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano

E – Nitrokarburirano TENIFER 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano / naknadna oksidacija u AB1 kupki

Slika 28. Rezultati ispitivanja korozijske postojanosti čelika Ck45 nakon odrađenih faza TENIFER QPQ postupka nakon držanja u slanoj komori 24 sata [27].

3.3.3.2. ELEKTROKOROZIJSKA ISPITIVANJA

Rezultati linearne polarizacije

Mjeri se mirujući potencijal u odnosu na grafitne protuelektrode uz pomoć referentne elektrode poznatog potencijala.

Uzorak je radna elektroda ø16 mm, radne površine 1 cm^2 . Medij je 5%NaCl.

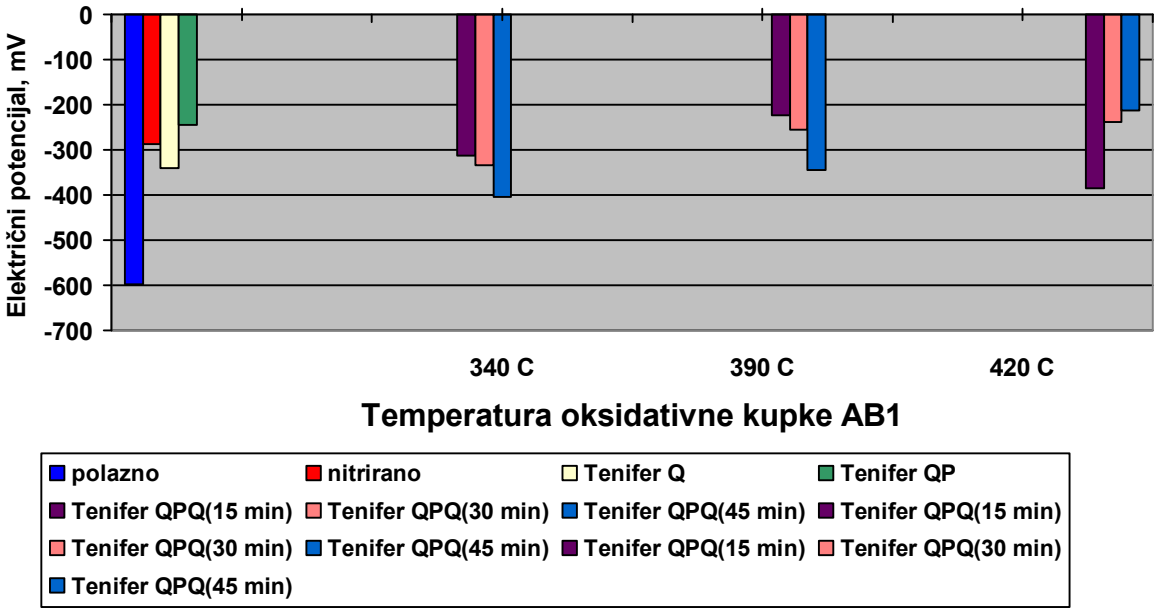
Ovisno o iznosu električnog potncijala (E_{kor}), polarizacijskog otpora (R_p) i gustoće korozijske struje (J_{kor}) možemo odrediti sklonost ispitnog uzorka koroziji.

Ako je E_{kor} veći manja je otpornost koroziji. Isto vrijedi i za gustoću korozijske struje, dok kod polarizacijskog otpora što je iznos istog veći, veća je i otpornost na koroziju.

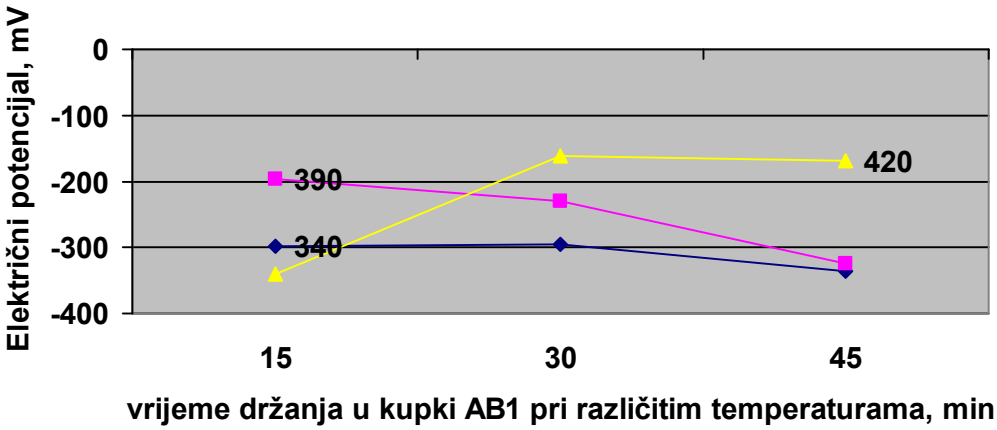
Rezultati mjerenja i pripadni dijagrami nalaze se u [27].

Tablica XII. Rezultati ispitivanja elektrokorozije: E_{kor} , R_p , J_{kor} .

Redni broj uzorka	Stanje obrade	E_{kor}, mV	R_p, kΩcm^2	J_{kor}, μA/cm^2
Osnovni materijal	polazno	-597,1	1,76	12,27
2	TF1 580°C/2h/ ulje	-287,3	6,82	3,18
6	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda	-340,5	6,08	3,57
11	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano	-226 }-244,5 -263	11,46 }13,44 15,42	1,89 }1,64 1,4
16	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 340°C/15 min	-313,2	11,03	1,969
41	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 340°C/30 min	-333	7,6	2,85
44	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 340°C/45 min	-404,4	4,03	5,38
35	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 390°C/15 min	-224,3	19,75	1,09
30	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 390°C/30 min	-254,8	13,32	1,656
38	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 390°C/45 min	-345,6	5,56	3,9
47	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/15 min	-385,1	5,17	4,2
50	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/30 min	-237,3	12,91	1,68
53	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/45 min	-274,6 } -211,8 -149	13,31 } 21,01 28,71	1,63 }1,29 0,95



Slika 29. Utjecaj parametara naknadne oksidacije nitrokarburiranih uzoraka postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na električni potencijal pri ispitivanju korozijske postojanosti.



Temperatura oksidativne kupke AB1 - 340°C (uzorci 16, 41, 44)

Temperatura oksidativne kupke AB1 - 390°C (uzorci 35, 30, 38)

Temperatura oksidativne kupke AB1 - 420°C (uzorci 47, 50, 53)

Slika 30. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na korozijski potencijal.

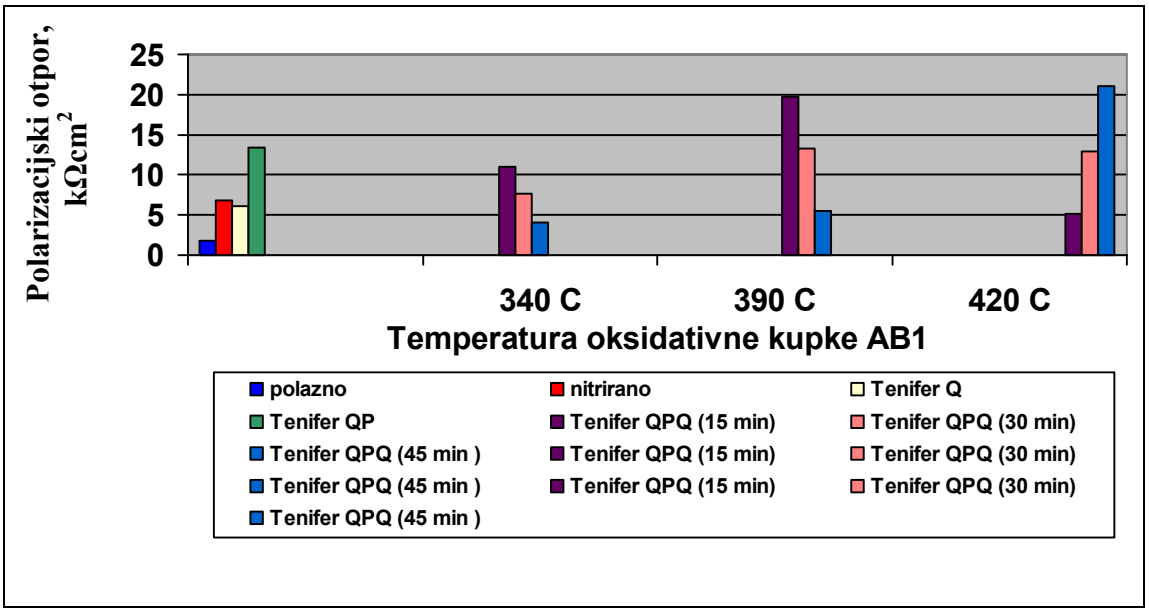
Uzimajući u obzir činjenicu da u slučaju većeg korozijskog potencijala manja je otpornost prema koroziji i rezultata na **slici 30** proizlazi sljedeće:

Evidentan je utjecaj temperature i vremena držanja na korozijski potencijal.

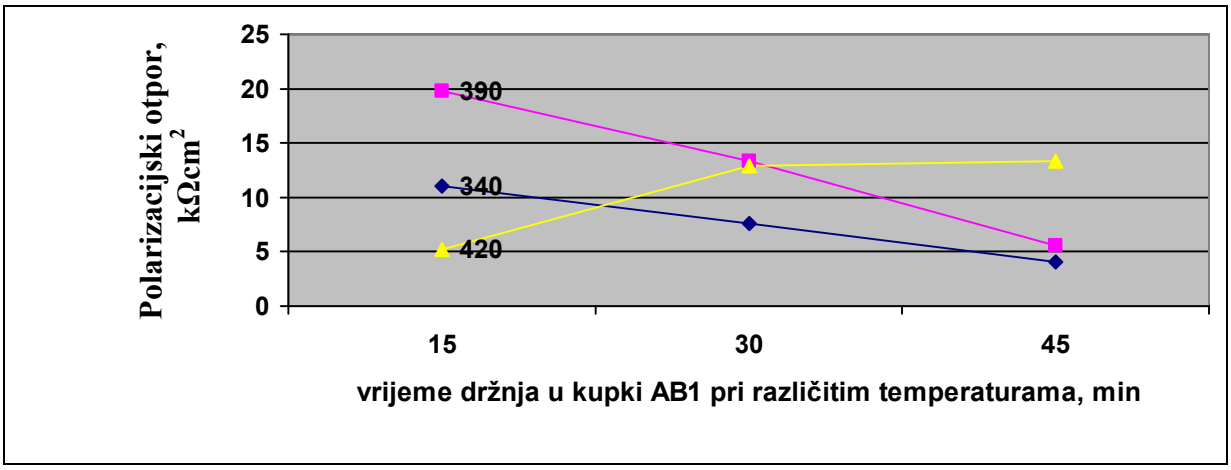
Porastom držanja u oksidativnoj kupki AB1 sa 15 na 45 minuta pri temperaturama 340 i 390°C povećava se korozijski potencijal, tj. snizuje se otpornost koroziji.

Suprotno tome na povišenoj temperaturi kupke AB1 (420°C) i produljenjem držanja snizuje se korozijski potencijal, tj. povećava se korozijska postojanost.

Čini se da nema smisla držati duže od 30 min (pri 420°C) jer se ne postiže nikakvo poboljšanje u korozijskoj otpornosti.



Slika 31. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na polarizacijski otpor.



Temperatura oksidativne kupke AB1 - 340°C (uzorci 16, 41, 44)

Temperatura oksidativne kupke AB1 - 390°C (uzorci 35, 30, 38)

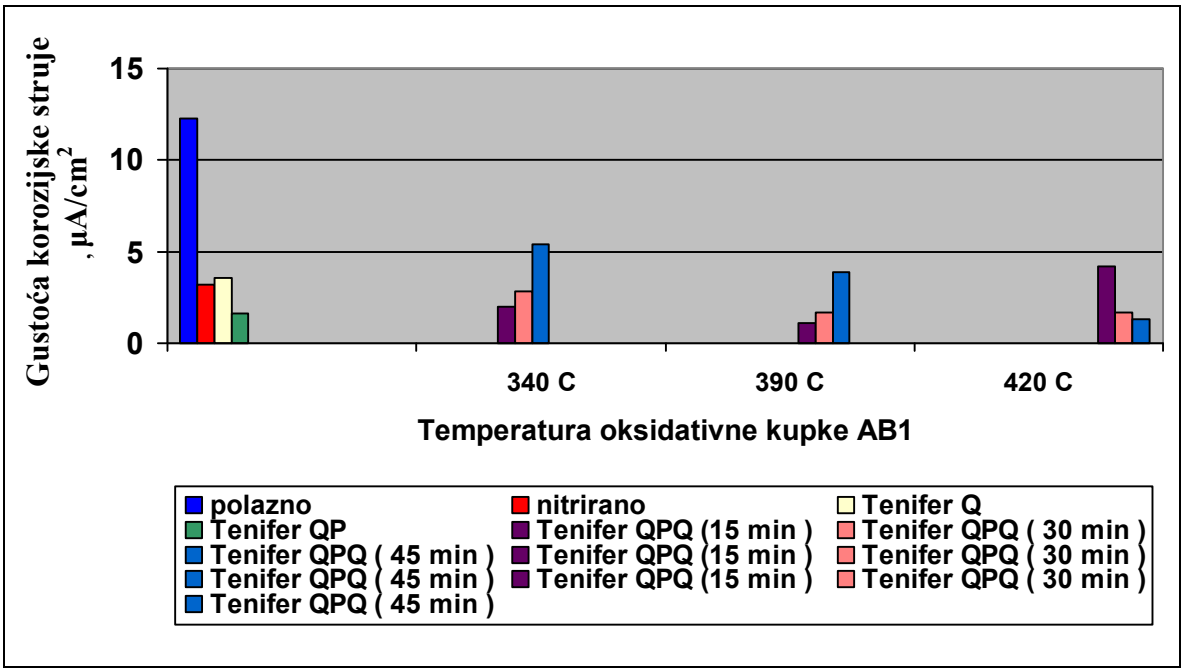
Temperatura oksidativne kupke AB1 - 420°C (uzorci 47, 50, 53)

Slika 32. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na polarizacijski otpor.

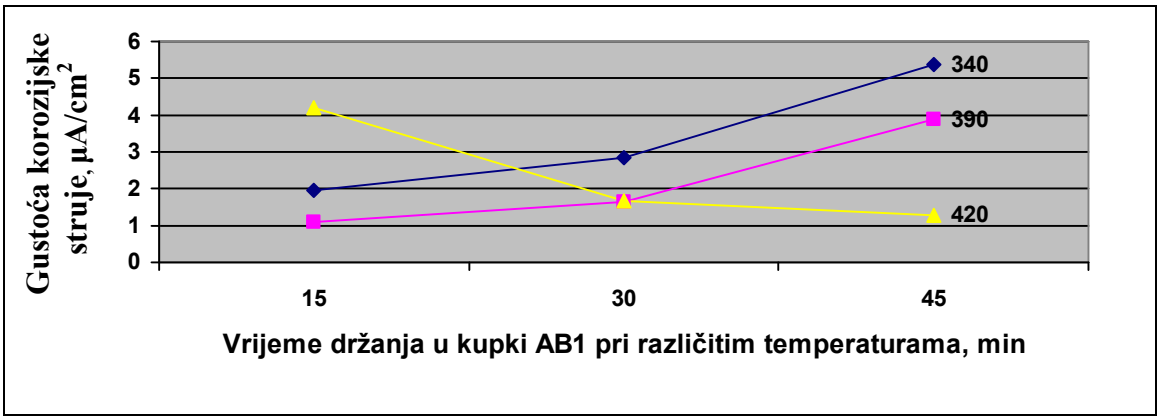
Uzimajući u obzir činjenicu da u slučaju većeg polarizacijskog otpora veća je i korozijska postojanost i rezultata na **slici 32** proizlazi sljedeće:

Produljenjem držanja (pri 340 i 390°C) snizuje se polarizacijski otpor što znači da se i otpornost koroziji smanjuje.

Potpuno suprotno je u slučaju naknadnog oksidiranja pri 420°C, produljenjem držanja povisuje se polarizacijski otpor što znači da se otpornost koroziji povećava.



Slika 33. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na gustoću korozijske struje.



Temperatura oksidativne kupke AB1 - 340°C (uzorci 16, 41, 44)

Temperatura oksidativne kupke AB1 - 390°C (uzorci 35, 30, 38)

Temperatura oksidativne kupke AB1 - 420°C (uzorci 47, 50, 53)

Slika 34. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na gustoću korozijske struje.

Ukoliko gustoća korozijske struje raste, također raste i brzina korozije. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da primjenom nitrokarburiranja sa i bez naknadne oksidacije postiže se bolja otpornost koroziji nego u polaznom stanju (**slika 33**).

Naknadnom oksidacijom u kupki AB1 sa parametrima temperature 340, 390 ili 420°C i vremenima držanja od 15, 30 ili 45 minuta postignuta je u nekim slučajevima bolja, a u nekim lošija otpornost na koroziju u odnosu na nitrokarburirano stanje prije oksidacije. Utjecaj temperature naknadne oksidacije u kupki AB1 u vremenskom trajanju od 15 do 30 min najbolja korozijska postojanost postignuta je oksidiranjem na temperaturi od 390°C.

Dugotrajna oksidacija u trajanju od 45 minuta pokazuje najbolju otpornost koroziji ako se provodi na temperaturi od 420°C.

Iz analize rezultata ispitivanja sa svih 9 stanja dobivenih naknadnom oksidacijom u kupki AB1 sa parametrima temperature 340, 390 ili 420°C i parametrima vremena držanja od 15, 30 ili 45 minuta najprikladnija se čini temperatura naknadne oksidacije od 390°C, a trajanje oksidacije 15 min do najviše 30 minuta.

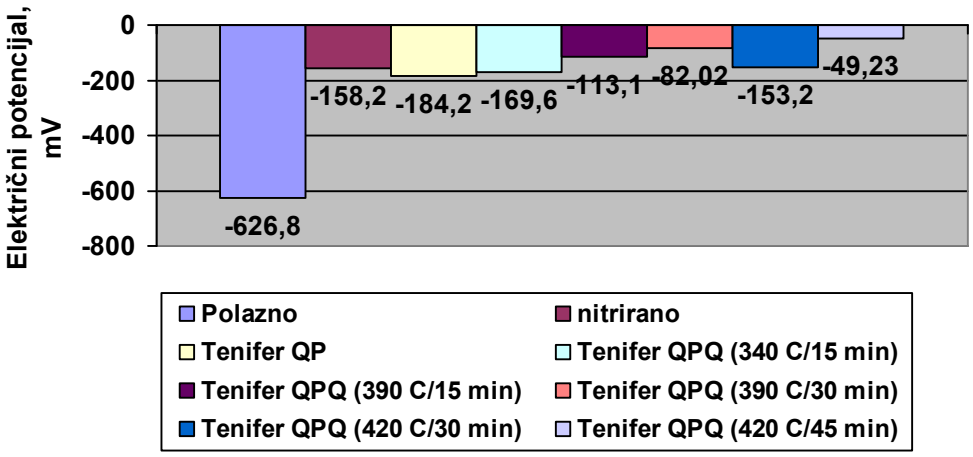
Kupka AB1, prema rezultatima ispitivanja, najbolja oksidacijska svojstva postiže ako je temperatura između 340 i 390°C te se na temelju ove analize zaključuje da je ekonomski isplativo vrijeme naknadne oksidacije između 15 i 30 minuta.

Rezultati cikličke polarizacije

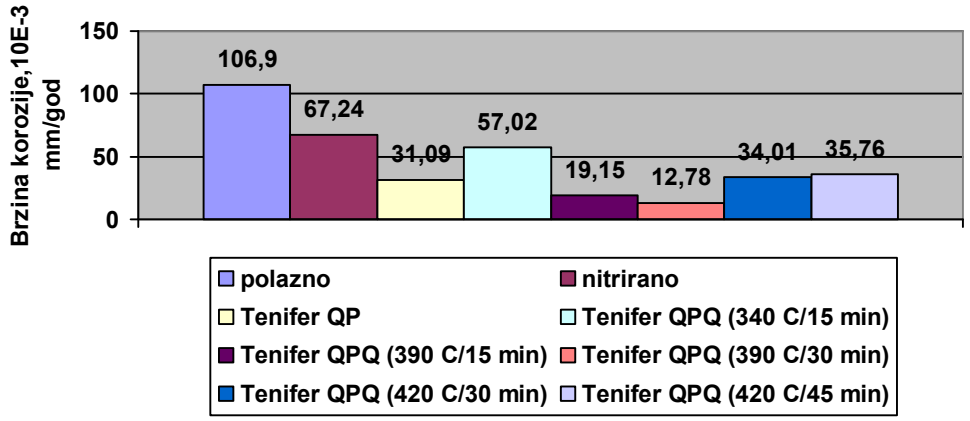
Uzorak je radna elektroda ø16 mm, radne površine 1 cm^2 . Medij je 5%NaCl.
Metodom cikličke polarizacije ispituje se otpornost uzorka na rupičastu koroziju.
Rezultati ispitivanja i pripadni dijagrami dati su u prilogu.

Tablica XIII. Rezultati ispitivanja cikličke polarizacije.

Redni broj uzorka	Stanje obrade	E, mV	v_{kor} , $x10^{-3}$ mm/god
osnovni materijal	polazno	-626,8	106,9
2	TF1 580°C/2h/ ulje	-158,2	67,24
11	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano	-184,2	31,09
16	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 340°C/15 min	-169,6	57,2
35	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 390°C/15 min	-82,02	12,78
30	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 390°C/30 min	-113,1	19,15
50	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/30 min	-153,2	34,01
53	TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/45 min	-49,23	35,76



Slika 35. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na električni potencijal (ispitano metodom cikličke polarizacije).



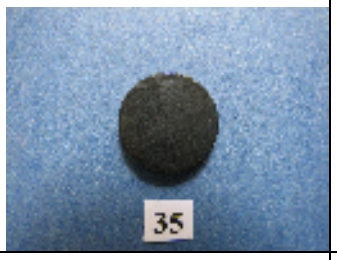
Slika 36. Utjecaj parametara naknadne oksidacije (temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki AB1) uzorka od čelika Ck45 nitrokarburiranih postupkom Tenifer (pri 580°C / 2h – ohlađeno u kupki AB1 pri 390°C / 15 min, ohlađeno u vodi i polirano) na brzinu korozije (ispitano metodom cikličke polarizacije).

Ispitivanje metodom cikličke polarizacije dalo nam je slične rezultate, a samim time i slične zaključke ispitivanju koje je provedeno metodom linearne polarizacije.

Na temelju rezultata ispitivanja proizlazi da gotovo svi uzorci koji su bili naknadno oksidirani u kupki AB1 imaju gotovo 3 puta veću korozijsku postojanost u odnosu na polazno stanje kada uzorak nije bio nitrokarburiran.

Tablica XIV. Izgled površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom.

<table>
<tr><td>Polazno stanje</td><td>TF1 580°C/ 2h / ulje</td><td>TF1 580°C/ 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td colspan="3">Nitrirano 580°C / 2h / AB1 390°C / 15 min / voda / polirano + dodatna oksidacija u kupki AB1 sa sljedećim parametrima:</td></tr>
</table>

<table>
<tr><td rowspan="4">Temperatura naknadne oksidacije u AB1 kupki</td><td></td><td>15 min</td><td>30min</td><td>45 min</td></tr>
<tr><td>340°C</td><td>
</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>390°C</td><td> 
</td><td>
</td><td></td></tr>
<tr><td>420°C</td><td></td><td>
</td><td>
</td></tr>
</table>

Izgled površine ispitnih uzoraka nam pokazuje da je samo kod osnovnog materijala došlo do opće korozije. Iz rezultata ispitivanja kao i pripadajućih dijagrama datih u prilogu **(** str. 64 – 80) vidimo da kod ostalih uzoraka nije došlo do korozije.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja na uzorcima od čelika Ck45 koji su nitrokarburirani postupkom Tenifer te naknadno oksidirani u kupki AB1 zaključuje se:

- Primjenom postupka nitrokarburiranja povećava se hrapavost površine kod svih ispitnih uzoraka. Ta se hrapavost smanjuje poliranjem. Naknadna oksidacija prethodno poliranog uzorka ne utječe na hrapavost te ona ostaje nepromijenjena.
- Naknadna oksidacija nitrokarburiranog čelika ne utječe bitno na tvrdoću po difuzijskoj zoni.
- Nitrokarburiranjem se bitno povisuje korozijska postojanost čelika. Naknadnom oksidacijom nitrokarburiranog čelika može se postići bolja korozijska postojanost u odnosu na nitrokarburirano stanje.
- Parmetri naknadne oksidacije, temperatura i vrijeme držanja u oksidativnoj kupki, utječu na korozijsku postojanost. Niže temperature ove kupke, 340 i 390°C, postižu bolju korozijsku postojanost ako je kraće vrijeme oksidacije (do 30 min), dok za dulja trajanja oksidacije korozijska postojanost se smanjuje. Suprotno tome za više temperature oksidacije tj. 420°C – duljim držanjem postiže se veća korozijska postojanost.

Za sigurniju procjenu optimalnih parametara naknadne oksidacije trebalo bi provesti dodatna ispitivanja s većim brojem uzoraka i uz primjenu statističke obrade podataka.

5. LITERATURA

[1] D. Krumes: Površinske toplinske obrade i inženjerstvo površina, Sveučilište J. J. Strossmayera, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.

[2] B. Lisičić, M. Stupnišek, F. Cajner, T. Filetin: Toplinska obrada – Praktikum, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1991.

[3] M. Mainka, J. Bosslet: New Developments in salt bath nitrocarburizing, Durferrit Gmbh, 68169 Manheim, Germany.

[4] M. Novosel: Osnove toplinske obrade, Inženjerski priručnik, IV svezak, Školska knjiga, Zagreb, 1998.

[5] Kh. G. Schmitt – Thomas und B. Rauch: Vergleichende Korrosionsunter – suchungen an Nitridschichten auf unlegierten Stahl, © Carl Hansen Verlog, München, 1987.

[6] F. Wendell: Current Trends in surface Treatment of Tools Used for Plastics Processing, Berlin, 1990.

[7] M. Stiles, J. Dong, T. Hoasner – Stiftung Inst. für Werkstofftechnik, Bremen, Germany: Effects of the pretreatment in reactive gases on the gas nitriding process of steel alloys.

[8] www.ovako.com

[9] T. Mueller[1], A. Gebeshuber[1], R. Kullmer[1], C. Lugmair[1], S. Perlot[2], M. Stoiber: Minimazing wear through combined thermo chemical and plasma activated diffusion and coating processes, 2004. 1- Rübig Gmbh & CO KG, Austria.
2 – Materials Center Leoben, Austria.

[10] www.rubig.com

[11] www.drivelines.co.uk

[12] G. Wahl, Hanan: Salt bath nitriding – TUFFTRIDE TF1- AB1 an economical heat treatment process with a variety of applications.

[13] R. Willing, C. Faulkner, Houghton Durferrit, Valley Forge, PA: New ways to use salt-bath nitrocarburizing.

[14] H.- G. Grabener, G, Wahl: Einfluβ der Stahlzusammensetzung und Behandlungspanameter auf die Eigensehoften von nitrocarburierten Bauteilen, HTM 44 (1989) 6, 331 – 338.

[15] J. Boβlet, M. Kreutz: Tufftride ® - QPQ Process, Technical Information, 1 – 15.

[16] Degussa: Salzbadnitrieren noch dem Tenifer – QPQ – Verfahren.

[17] H. Krapanić: Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1997.

[18] Al- Rubaie K. S., Pohl M. , F. Steinmeier: Abrasive wear of nitrocarburized steels, Mat.- wiss. U. Werkstofftech., 28 (1997), 209 – 218.

[19] J. R. Easterday, P.E: The Kolene® QPQ (SM) Process, Kolene Corporation.

[20] www.burlington.eng.com

[21] G. Wahl: Salzbad – Nitrocarburieren – Tenifer® - QPQ – Verfohren, Durferrit – Technische Mitteilungen.

[22] D. Jozić: Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1997.

[23] D. Mihalić: Seminar, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.

[24] I. Košić: Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.

[25] M. Franz: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.

[26] V. Ivušić: Tribologija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.

[27] I. Jozić: Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.

6. PRILOG

6.1. REZULTATI ELEKTROKOROZIJSKIH ISPITIVANJA

Osnovni materijal, čelik C45.

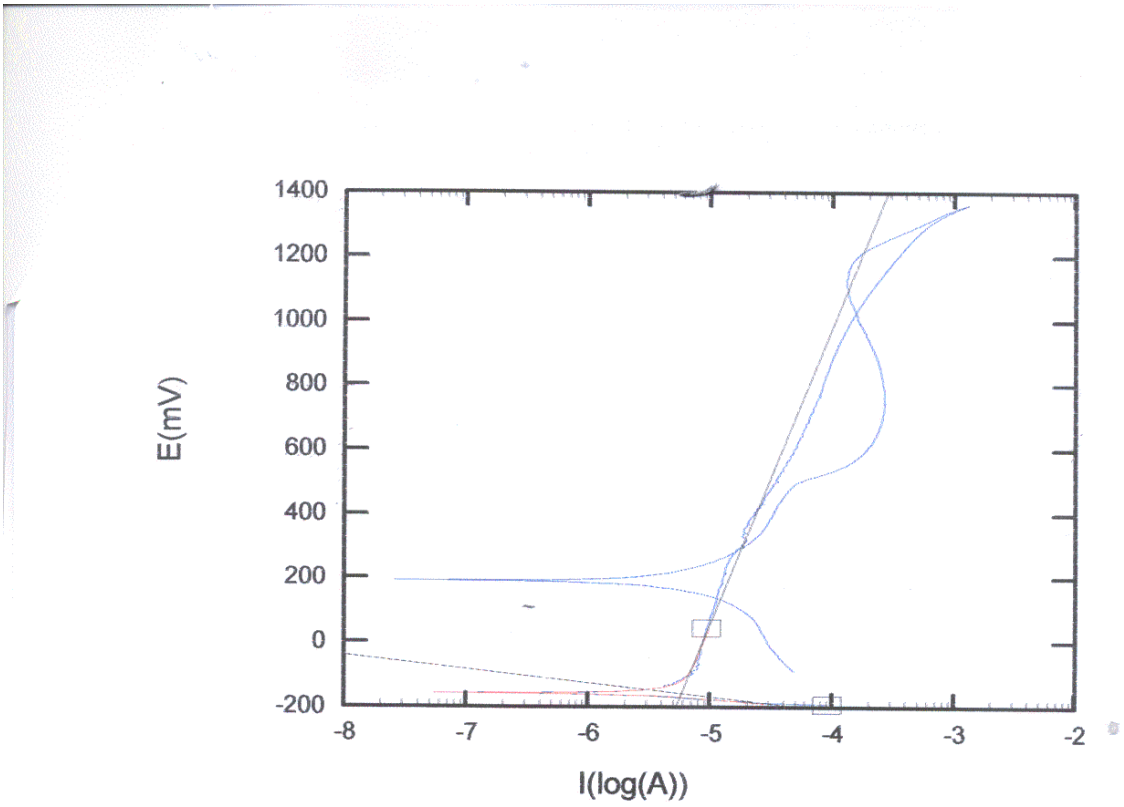
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v. 3.03
Filename: C:\PROGRA~1\EOC_INST\tempfil1.352
Potal: M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status: NORMAL
Date Run: 01-01-96
Time Run: 00:35:00

Cond. Time	CT	pass	s
Initial Pot.	IP	-100.0E-3	V oc
Cond. Pot.	CP	pass	V
Vertex 1 Pot.	V1	100.0E-3	V
Initial Delay	ID	pass	s
I Threshold	IT	1.000E-3	A
Final Pot.	FP	0.0000	V oc
Scan Rate	SR	5.000	mV/s
Curr. Range	CR	Auto	
Scan Incr.	SI	1.000	mV
Step Time	ST	200.0E-3	s
No. of Points	NP	1558	
GT Time Const.	TC	Off	
Line Sync.	LS	no	
IR Mode	IR	none	
Rise Time	RT	high stability	
Filter	FL	Off	
Working Elec.	WE	Solid	
Ref. Elec.	RE	SSCE 236.0E-3V	
Sample Area	AR	1.000	cm^2
Equiv. Wt.	EW	27.90	g
Density	DE	7.870	g/ml
AUX A/D	AD	no	
Open Circuit	OC	-611.0E-3	V

Comment: C45 / 5% NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 106.9E-3 mmpy
Chi^2 = 2.69E+001
E(I=0) = -626.8 mV
Icorr = 9.222 uA
Beta Anodic = 92.04E-3
Beta Cathodic = 152.3E-3 V/decade
Begin = -711.0 mV
End = -506.0 mV

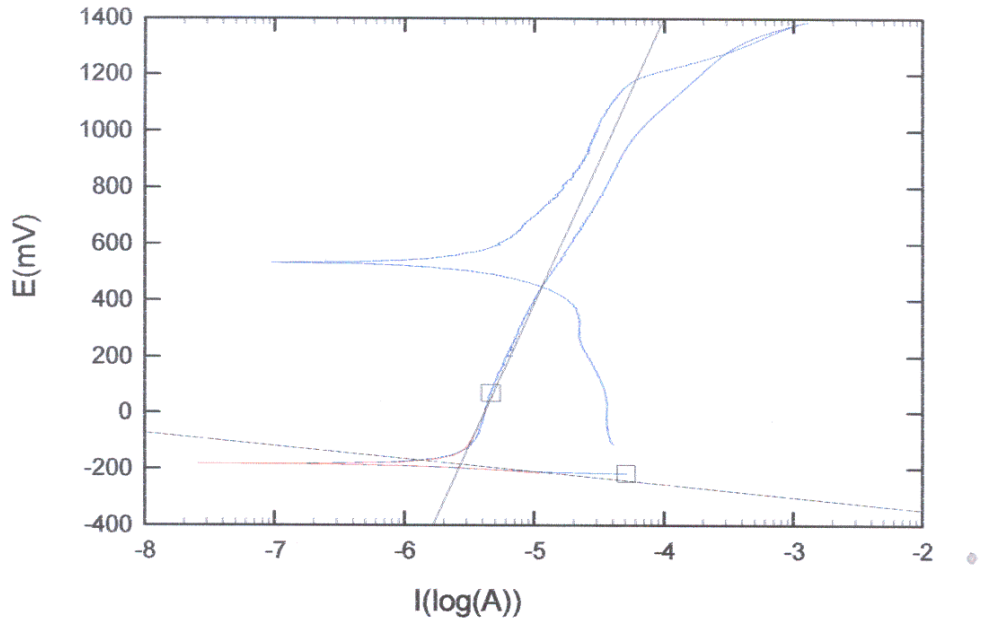
Uzorak 2.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.    3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EGG_TEST\COMPIII.352
Pstat:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  00:51:17
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP  -100.0E-3      V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3      V
Initial Delay   ID   pass          s
I Threshold     IT   1.000E-3      A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Curr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      SI   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   3004
GI Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Rise Time       RT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AU   no
Open Circuit    OC  -91.00E-3      V
Comment:  uz 2/5% NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 67.24E-3 mmpy
Chi^2 =  2.50E+001
E(i=0) = -158.2 mV
Icorr = 5.803 uA
Beta Anodic = 926.9E-3
Beta Cathodic = 42.47E-3 V/decade
Begin = -191.0 mV
End = 44.00 mV
```


E(mV)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
I(log(A))

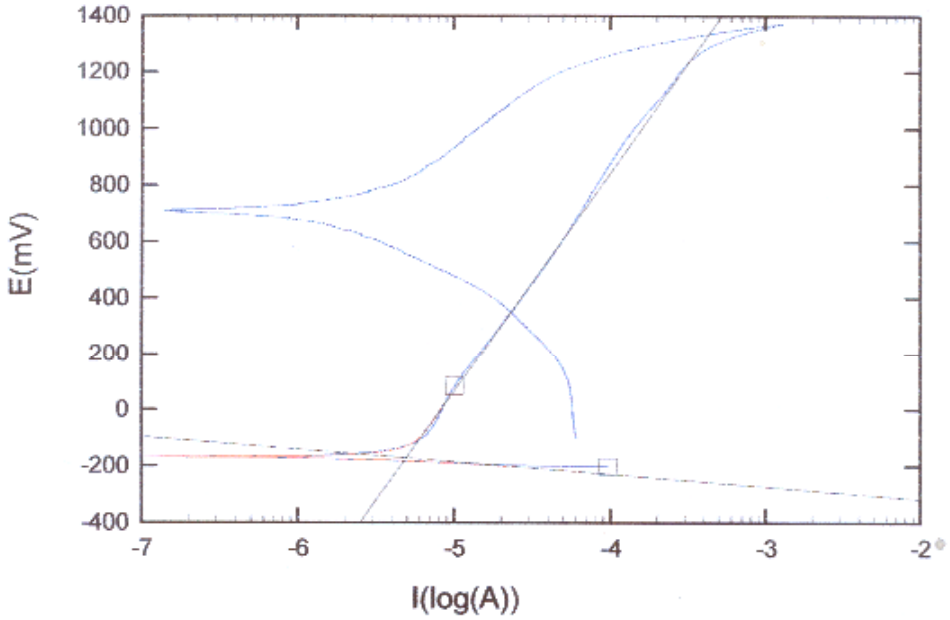
Uzorak 11.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA-1\EGC INST\tempfil1.352
Pstat:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  01:14:21
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP  -100.0E-3      V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3      V
Initial Delay   ID   pass          s
I Threshold     IT   1.000E-3      A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Curr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      ST   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   3106
GI Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Rise Time       RT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AU   no
Open Circuit    OC  -117.0E-3      V
Comment:  uz 11/ 5% NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 31.09E-3 mmpy
Chi^2 =  2.77E+001
E[T=0] = -184.2 mV
Icorr = 2.683 uA
Beta Anodic = 1.012
Beta Cathodic = 45.68E-3 V/decade
Begin = -217.0 mV
End = 69.00 mV
```


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
E(mV)
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
I(log(A))

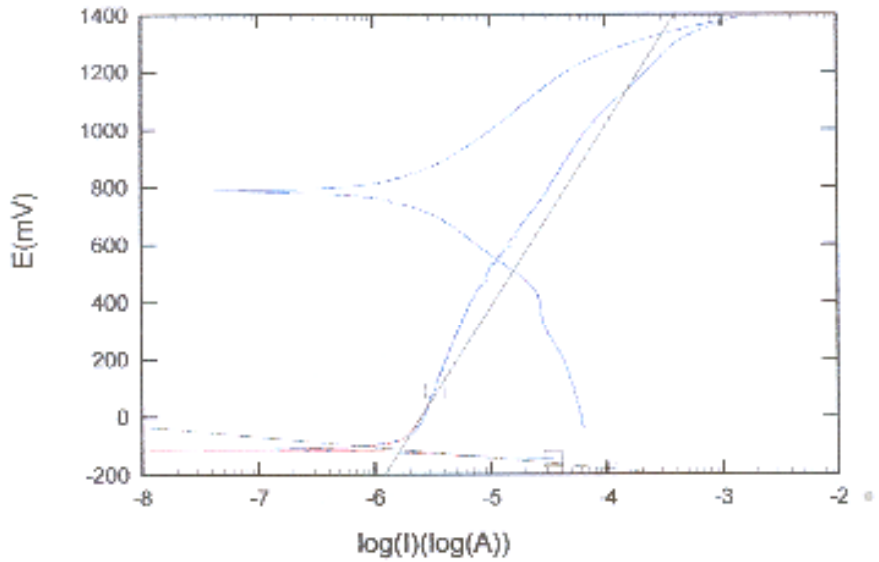
Uzorak 16.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EGG INST\temp1111.352
Potat:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  01:37:29
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP  -100.0E-3     V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3     V
Initial Delay   ID   pass          s
I Threshold     IT   1.000E-3      A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Curr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      SI   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   3014
GT Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Rise Time       RT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AU   no
Open Circuit    OC  -102.0E-3      V
Comment:  uz 16/ 5% NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 57.20E-3 mmpy
Chi^2 =  2.40E+001
E(T=0) = -169.6 mV
Icorr = 4.936 uA
Beta Anodic = 776.9E-3
Beta Cathodic = 44.13E-3 V/decade
Begin = -202.0 mV
End = 84.00 mV
```


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
E(mV)
-7
-6
-5
-4
-3
-2
I(log(A))

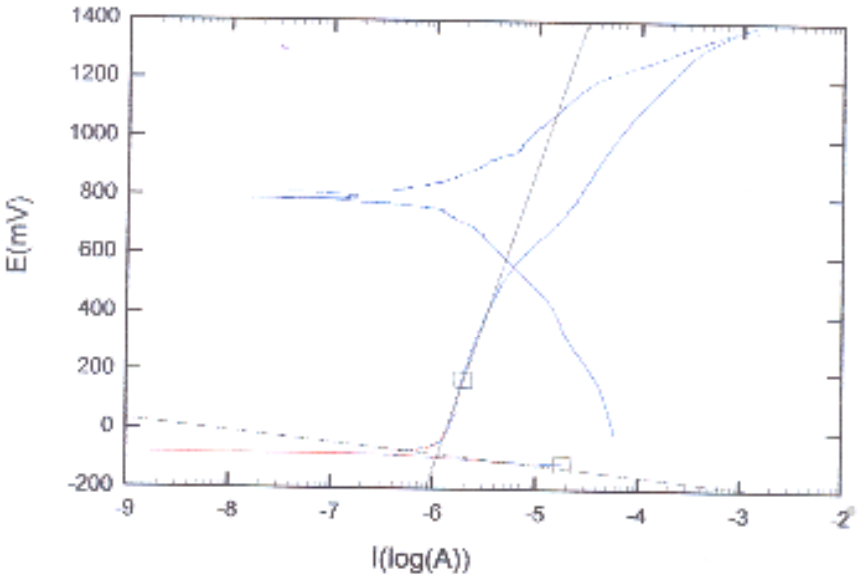
Uzorak 30.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EGG_INST\HORVAT4.DAT
Label:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  01:58:31
Cond. Time:      CT   pass          s
Initial Pot.     IP   -100.0E-3     V oc
Cond. Pot.       CP   pass          V
Vertex 1 Pot.    V1   100.0E-3      V
Initial Delay    TD   pass          mV/s
I Threshold      IT   1.000E-3      A
Final Pot.       FP   0.0000        V oc
Scan Rate        SR   5.000         mV/s
Curr. Range      CR   Auto
Scan Incr.       SI   1.000         mV
Step Time        ST   200.0E-3      s
No. of Points    NP   2964
GT Time Const.   TC   Off
Line Sync.       LS   no
IR Mode          IR   none
Rise Time        RT   high stability
Filter           FL   Off
Working Elec.    WE   Solid
Ref. Elec.       RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area      AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.       EW   27.90         g
Density          DE   7.870         g/ml
AUX A/D          AU   no
Open Circuit     OC   -45.00E-3     V
Comment:  uz 30/5%NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 19.15E-3 mmpy
Chi^2 =  2.77E+001
E[I=0] = -113.1 mV
Icorr = 1.652 uA
Beta Anodic = 636.5E-3
Beta Cathodic = 37.18E-3 V/decade
Begin = -145.0 mV
End = 89.00 mV
```


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
E(mV)
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
log(I)(log(A))

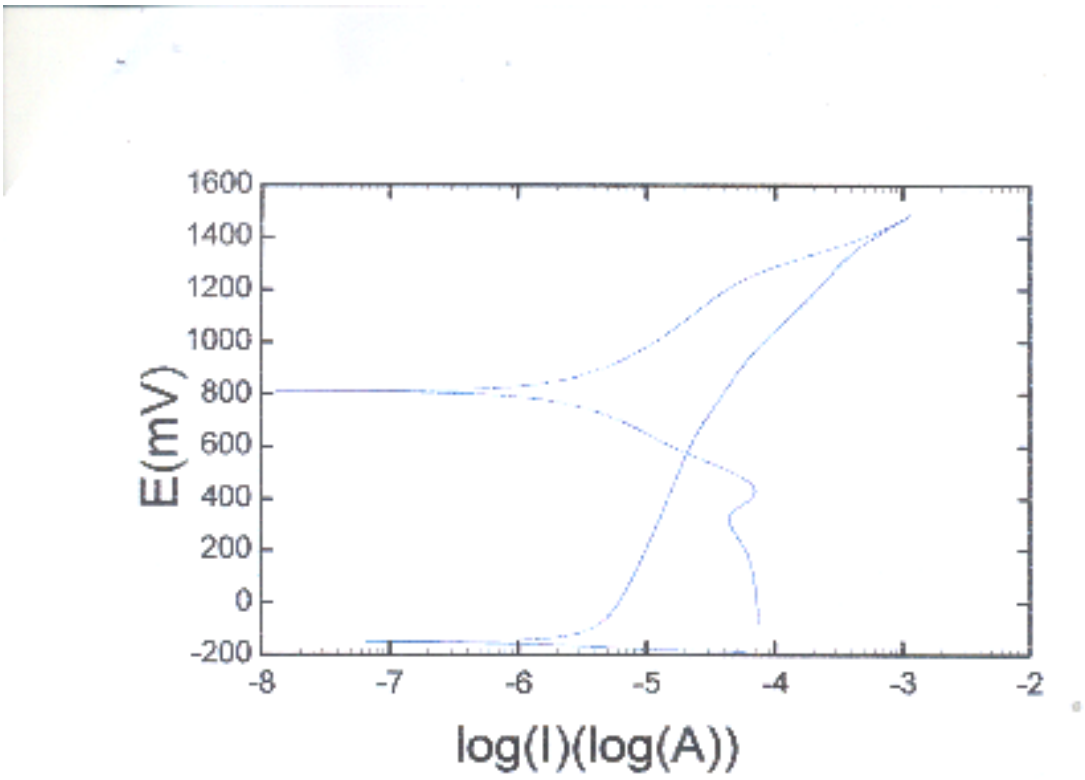
Uzorak 35.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EGS_INST\tempfill.352
Pstat:  M273A(96) Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-07-96
Time Run:  02:22:42
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP   -100.0E-3     V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3      V
Initial Delay   ID   pass          s
Z Threshold     IT   1.000E-3      A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Curr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      SI   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   2902
G1 Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Rise Time       RT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AU   no
Open Circuit    OC   -13.00E-3     V
Comment:  uz 35/5%NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 12.78E-3 mmpy
Chi^2 =  1.79E+001
E(I=0) = -82.02 µV
Icorr = 1.103 uA
Beta Anodic = 1.036
Beta Cathodic = 37.25E-3 V/decade
Begin = -113.0 mV
End = 272.0 mV
```


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
E(mV)
-9
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
I(log(A))

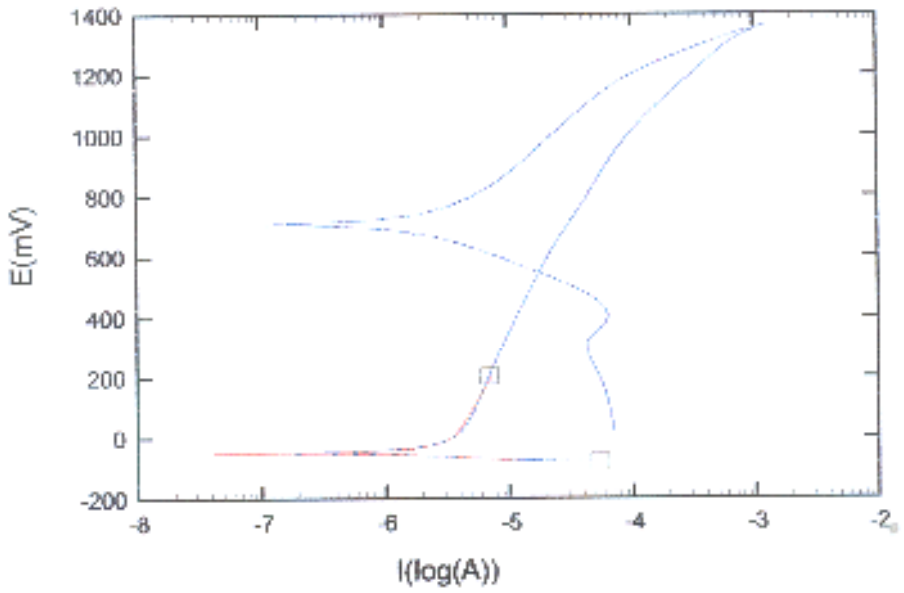
Uzorak 50.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EG&G INST\HORVAT6.DAT
Potst:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  02:40:47
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP  -100.0E-3     V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3      V
Initial Delay   ID   pass          mV/s
I Threshold     IT   1.000E-3      A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Curr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      SI   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   3249
GJ Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Bias Time       BT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AD   no
Open Circuit    OC  -00.00E-3      V
Comment:  ex 50/5%NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 34.01E 3 mmpy
Chi^2 =  3.44E+001
E(I=0) = -153.2 mV
Icorr = 2.935 uA
Beta Anodic = 491.9E 3
Beta Cathodic = 45.62E-3 V/decade
Begin = -186.0 mV
End = 41.00 mV
```

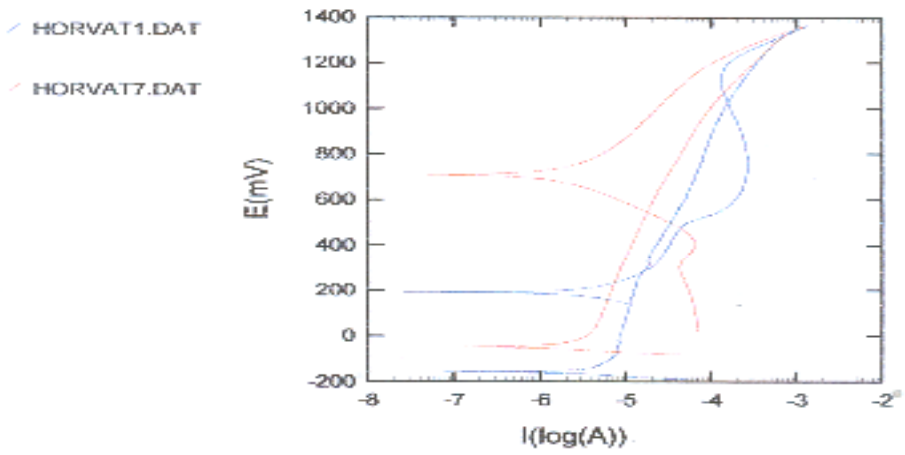

1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
E(mV)
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
log(I)(log(A))

Uzorak 53.

```
352 SoftCorr III Corrosion Measurement Software for Windows, v.   3.03
Filename:  C:\PROGRA~1\EGG_INST\tempfill.352
Petat:  M273A[96] Ver 200
CP CYCLIC POLARIZATION
File Status:  NORMAL
Date Run:  01-01-96
Time Run:  03:16:14
Cond. Time      CT   pass          s
Initial Pot.    IP  -100.0E-3     V oc
Cond. Pot.      CP   pass          V
Vertex 1 Pot.   V1   100.0E-3     V
Initial Delay   ID   pass          s
I Threshold     IT   1.000E-3     A
Final Pot.      FP   0.0000        V oc
Scan Rate       SR   5.000         mV/s
Corr. Range     CR   Auto
Scan Incr.      SI   1.000         mV
Step Time       ST   200.0E-3      s
No. of Points   NP   2780
GI Time Const.  TC   Off
Line Sync.      LS   no
IR Mode         IR   none
Rise Time       RT   high stability
Filter          FL   Off
Working Elec.   WE   Solid
Ref. Elec.      RE   SSCE  236.0E-3V
Sample Area     AR   1.000         cm^2
Equiv. Wt.      EW   27.90         g
Density         DE   7.870         g/ml
AUX A/D         AU   no
Open Circuit    OC   19.00E-3      V
Comment:  uz 53/5%NaCl
TAFEL CALCULATIONS:
Corrosion Rate = 35.76E-3 mmpy
Chi^2 =  2.942+001
E(I=0) = -49.23 mV
Icorr = 3.086 uA
Beta Anodic = 686.9E-3
Beta Cathodic = 44.38E-3 V/decade
Begin = -81.00 mV
End = 204.0 mV
```


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
E(mV)
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
I(log(A))

Preklapanje dijagrama uzoraka 2 i 53.

Uzorak 2 - TF1 580°C/2h/ ulje

Uzorak 53 - TF1 580°C/2h/ AB1 390°C/15min/ voda/polirano/AB1 420°C/45min