

Utjecaj vremena nitriranja u plazmi na svojstva nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10

Banožić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:235:637107>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-11**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Banožić

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

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

Student:

Ivan Banožić

Zagreb, 2023.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku na pomoći i savjetima pruženim tijekom pisanja rada. Također izražavam zahvalu na pomoći asistenta Jurice Jačana s kojim sam provodio ispitivanja potrebna za eksperimentalni dio rada.

Posebnu zahvalu dugujem svojim roditeljima, sestri, bakama i djedovima, prijateljima i djevojci na velikoj podršci, razumijevanju i strpljenju koje su mi konstantno pružali tijekom mog dosadašnjeg studentskog putovanja.

Ivan Banožić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
 Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
 proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
 materijala i mehatronika i robotika



| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1 | |
| Ur.broj: 15 - 1703 - 23 - | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Banožić** JMBAG: **0035221451**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj vremena nitriranja u plazmi na svojstva nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of plasma nitriding time on the properties of stainless steel X5CrNi18-10**

Opis zadatka:

Nehrđajući austenitni čelici primjenjuju se u brojnim industrijskim proizvodima od kojih se traži dobra otpornost na elektrokemijsku koroziju, oksidaciju površine i povišene temperature. Zbog niže tvrdoće i sklonosti stvaranju adhezijskih veza s ostalim metalima istog tipa kristalne rešetke austenitni nehrđajući čelici nemaju dovoljnu otpornost na trošenje i otpornost na kontaktne pritiske. Primjenom nitriranja u plazmi moguće je povišiti tvrdoću površinskog sloja i otpornost na trošenje uz prihvatljivo smanjenje otpornosti na koroziju. U teorijskom dijelu rada treba opisati i usporediti svojstva austenitnih nehrđajućih čelika nitriranih u plazmi, u odnosu na nitriranje u plinu i solnoj kupci.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti parametre i provesti nitriranje u plazmi ispitnih uzoraka od nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNi18-10. Na nitriranim uzorcima ispitati površinsku tvrdoću i odrediti ukupnu dubinu nitriranja te statističkim metodama analizirati utjecaj trajanja nitriranja na tvrdoću i dubinu nitriranog sloja. Na temelju rezultata predložiti parametre za postizanje najviše tvrdoće nitrirane površine.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.
 2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.
 3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
 2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
 3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

| | |
|---|------|
| SADRŽAJ | II |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | V |
| POPIS OZNAKA | VI |
| SAŽETAK..... | VII |
| SUMMARY | VIII |
| 1. UVOD | 1 |
| TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2. NEHRĐAJUĆI ČELICI | 3 |
| 2.1. Austenitni čelici..... | 4 |
| 2.2. Primjena i svojstva austenitnih nehrđajućih čelika | 6 |
| 2.3. X5CrNi18-10 | 10 |
| 3. NITRIRANJE..... | 13 |
| 3.1. Nitriranje u plazmi | 14 |
| 3.2. Nitriranje u plinu | 17 |
| 3.3. Nitriranje solnom kupkom | 18 |
| 4. NITRIRANJE AUSTENITNIH NEHRĐAJUĆIH ČELIKA | 22 |
| 4.1. Svojstva i struktura nitriranog sloja | 23 |
| 4.2. Otpornost na koroziju..... | 27 |
| 4.3. Otpornost na trošenje | 30 |
| 4.4. Površinska tvrdoća | 31 |
| 4.5. Utjecaj vremena nitriranja na svojstva slojeva..... | 35 |
| 5. ISPITIVANJE TVRDOĆE METODOM VICKERS..... | 38 |
| EKSPERIMENTALNI DIO..... | 40 |
| 6. PLAN POKUSA | 41 |
| 7. REZULTATI I DISKUSIJA ISPITIVANJA | 43 |
| 8. ZAKLJUČAK | 47 |
| Literatura | 48 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 1. | Nehrđajući čelici ovisni o količini nikla i kroma [4] | 3 |
| Slika 2. | Dijagram upotrebe nehrđajućeg čelika u industrijskom svijetu, podijeljena u različite kategorije primjena [25] | 4 |
| Slika 3. | Mikrostruktura austenitnog čelika (100:1) [3] | 5 |
| Slika 4. | Stvaranje FCC rešetke dodavanjem nikla [5] | 6 |
| Slika 5. | Shema toplinske obradbe (a) nestabiliziranog i titanom (b) stabiliziranog austenitnog čelika [1]..... | 8 |
| Slika 6. | Stupnjevi austenitnih čelika [6]..... | 10 |
| Slika 7. | Dijagram toplinskih svojstava X5CrNi18-10 čelika [8] | 12 |
| Slika 8. | Postupci modificiranja površine [9] | 13 |
| Slika 9. | Uređaj za plazma nitriranje [10] | 15 |
| Slika 10. | Raspodjela tvrdoće po dubini za različite čelike nakon plazma nitriranja [1] ... | 15 |
| Slika 11. | Mikrostruktura plazma nitriranih slojeva [9] | 16 |
| Slika 12. | Prikaz difundirajućeg dušika [9] | 17 |
| Slika 13. | Shema kemijskih reakcija u kupci [15]..... | 19 |
| Slika 14. | TENIFER i TENIFER QPQ postupci [17] | 20 |
| Slika 15. | Shema postrojenja za nitriranje u solnoj kupki uz naknadnu oksidaciju [18] ... | 20 |
| Slika 16. | Izgled nitriranog sloja [9]..... | 23 |
| Slika 17. | Dijagram stanja Fe-N [12] | 24 |
| Slika 18. | Sastav nitriranog sloja [9] | 24 |
| Slika 19. | Tipične mikrostrukture plazma nitriranih austenitnih čelika: a) AISI 304, b) AISI 316, c) AISI 321 | 25 |
| Slika 20. | Optička mikrografija plazma nitriranog sloja nitriranog austenitnog nehrđajućem čeliku AISI 316 na različitim temperaturama [21] | 26 |
| Slika 21. | Promjena brzine korozije s vremenom za čelik X5CrNi18-10 (AISI 304) [2].. | 28 |
| Slika 22. | Promjena brzine korozije s vremenom za čelik X5CrNiMol17-12-2 (AISI 316) [2]..... | 29 |
| Slika 23. | Površinska tvrdoća austenitnih čelika ovisno o temperaturi nitriranja [20]..... | 32 |
| Slika 24. | Mikrotvrdoća čelika X5CrNi18-10 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 304) [2]..... | 33 |
| Slika 25. | Mikrotvrdoća čelika X5CrNiMol17-12-2 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 316) [2]..... | 34 |
| Slika 26. | Mikrotvrdoća čelika X6CrNiTi18-10 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 321) [2] | 34 |
| Slika 27. | Mikrografije nitriranih slojeva čelika (AISI 304) formiranog plazma nitriranjem (420 °C) za različita vremena obrade: a) 2 h, b) 12 h, c) 22 sata, odnosno d) 44 sata [22] | 35 |
| Slika 28. | Debljina nitriranog sloja usporedno s vremenom trajanja nitriranja [22]..... | 36 |

| | |
|---|----|
| Slika 29. Mikrotvrdoća površine čelika X5CrNi18-10 ovisna o vremenu nitriranja (opterećenje tvrdomjera 25g, 50g, 100g) [22]..... | 37 |
| Slika 30. Penetrator i otisak kod Vickersove metode [23]..... | 39 |
| Slika 31. Uzorak tijekom plazma nitriranja | 41 |
| Slika 32. Uzorci nakon plazma nitriranja..... | 41 |
| Slika 33. Korišteni tvrdomjer | 42 |
| Slika 34. Dijagram srednjih vrijednosti tvrdoće po uzorku | 46 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Kemijski sastav pojedinih austenitnih nehrđajućih čelika [2]..... | 6 |
| Tablica 2. Usporedba kemijskog sastava dva različita čelika [7] | 10 |
| Tablica 3. Mehanička svojstva X5CrNi18-10, 304 [7] | 11 |
| Tablica 4. Rezultati ispitivanja trošenja na Falex uređaju | 31 |
| Tablica 5. Zaostala naprezanja nitriranog sloja [20] | 33 |
| Tablica 6. Prikaz uzoraka i parametara nitriranja | 42 |
| Tablica 7 Rezultati ispitivanja tvrdoće za uzorak A (polazno stanje)..... | 43 |
| Tablica 8. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka B | 44 |
| Tablica 9. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka C | 44 |
| Tablica 10. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka D | 45 |
| Tablica 11. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka E | 45 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|-------------------|---------------------------|---|
| I_{corr} | $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | gustoća struje korozije $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| EW | g | ekvivalentna težina korodirajuće vrste g |
| d | g/cm^3 | gustoća korozivnih tvari |
| E_s | N/mm^2 | Youngov modul elastičnosti |
| ν_s | - | Poissonov koeficijent |
| d_s | μm | debljina podloge |
| d_f | μm | debljina sloja |
| R | - | radijus zakrivljenosti |

SAŽETAK

Austenitni nehrđajući čelici igraju važnu ulogu za različite industrije zbog svojih naprednih svojstava. U radu su iznesene osnovne informacije o nitriranju, austenitnim čelicima, njihovim svojstvima i utjecajem plazma nitriranja na ta svojstva. Nadalje, u eksperimentalnom dijelu rada su analizirani utjecaji različitih parametara plazma nitriranja na površinsku tvrdoću austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10. Nad nitriranim uzorcima je provedeno ispitivanje tvrdoće Vickers metodom HV0,5. Pokazalo se da mijenjanje parametara trajanja nitriranja i temperature nitriranja ima značajan utjecaj na površinsku tvrdoću ispitivanih uzoraka čelika X5CrNi18-10.

Ključne riječi: austenitni čelik, plazma nitriranje, površinska tvrdoća

SUMMARY

Austenitic stainless steels play a key role in various industries due to their advanced properties and corrosion resistance. The paper presents basic information about nitriding, austenitic steels, their properties and the influence that plasma nitriding has on these properties. Furthermore, in the experimental part of the work, the effects of different parameters of plasma nitriding on the surface hardness of austenitic steel X5CrNi18-10 were analyzed. The Vickers hardness test was performed on the nitrated samples using the HV0.5 method. It was shown that changing the nitriding duration and nitriding temperature parameters has a significant impact on the surface hardness of the tested X5CrNi18-10 steel samples.

Key words: austenitic steels, plasma nitriding, surface hardness

1. UVOD

Čelik s postotkom kroma većim od 10.5, smatra se nehrđajućim. Austenitni nehrđajući čelici naširoko se koriste zbog svoje otpornosti na koroziju, ali za određene industrijske primjene zahtijevaju poboljšanu otpornost na trošenje i povišenu mikrotvrdoću. Tu nailazimo na problem jer je teško zadržati sva željena svojstva za uporabu. Austenitni nehrđajući čelik je najčešće korištena vrsta nehrđajućeg čelika, koristi se u širokom rasponu industrija uključujući zrakoplovni, automobilski, medicinski i industrijski sektor. Od raznih dostupnih tehnika površinske modifikacije, nitiranje u plazmi se nudi kao optimalna opcija. Plazma nitiranje spada pod uobičajne površinske obrade u koju se dušik uvodi u čelik na povišenim temperaturama sa svrhom poboljšavanja traženih svojstava. Jedan od ciljeva ovog rada jest provjeriti utjecaj plazma nitiranja na svojstva čelika X5CrNi18-10, te analizirati promjene svojstava za različite parametre nitiranja.

TEORIJSKI DIO

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

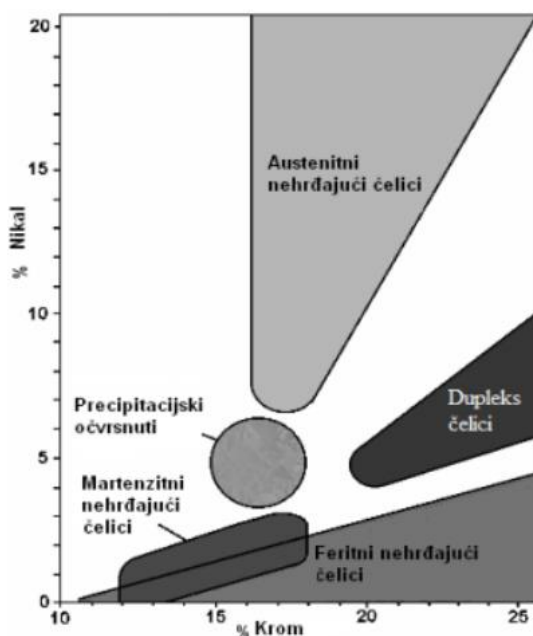
Da bi čelik bio otporan na koroziju, moraju se zadovoljiti dva ključna uvjeta [1]:

1. Potrebno je legirati čelik s minimalno 12% kroma (u modernim nehrđajućim čelicima, količina kroma može ići čak do 30%).
2. Osigurati da čelik ima homogenu monofaznu mikrostrukturu, koja može biti feritna, austenitna ili martenzitna. To se radi kako bi se izbjegao rizik od pojave različitih elektropotencijala u odnosu na osnovni materijal.

Nehrđajući čelici se klasificiraju prema njihovoj mikrostrukturi kao feritni, austenitni, austenitno-feritni (dupleks), martenzitni i precipitacijski očvrsnuti čelici, koji spadaju u posebnu skupinu visoko čvrstih čelika.

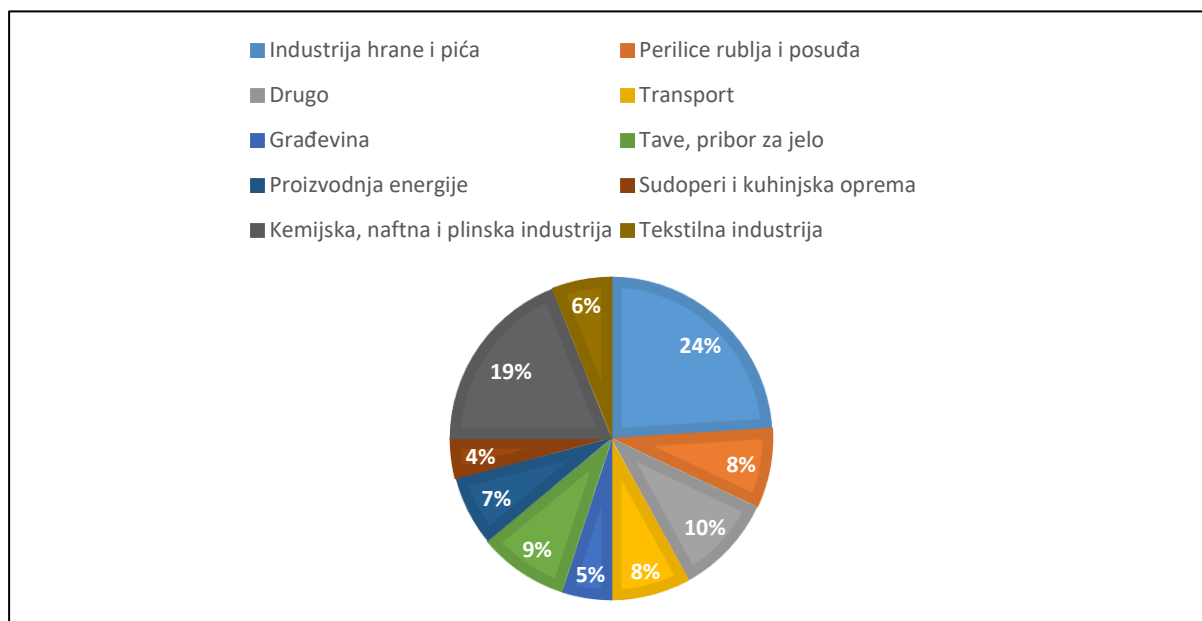
Po mikrostrukturi, nehrđajući čelici su podijeljeni na: martenzitne, austenitne, feritne i austenitno-feritne, također u tu podjelu spadaju precipitacijski očvrsnuti čelici. [1]

Udio nikla i kroma ima važnu ulogu u određivanju vrste nehrđajućeg čelika, stoga je njihova podjela prezentirana na slici 1.



Slika 1. Nehrđajući čelici ovisni o količini nikla i kroma [4]

Čelik je bez sumnje najosnovniji materijal u industrijskoj konstrukciji. Hladno valjani lim je najčešći oblik proizvoda od nehrđajućeg čelika. Primjene nehrđajućeg čelika (slika 2) dominiraju u nekoliko ključnih sektora, uključujući potrošačke proizvode, opremu za naftnu i plinsku industriju, kemijsku industriju te prehrambenu industriju. Najčešće korišteni tipovi nehrđajućeg čelika su austenitni čelici, poznati kao "Cr-Ni18-8", koji čine više od polovine ukupne svjetske proizvodnje nehrđajućeg čelika. [25]



Slika 2. Dijagram upotrebe nehrđajućeg čelika u industrijskom svijetu, podijeljena u različite kategorije primjena [25]

2.1. Austenitni čelici

Austenitni čelici uglavnom sadrže oko 0,02-0,15% ugljika, 15-20% kroma i 7-20% nikla, s mogućim dodatkom elemenata poput dušika, niobija, molibdena, tantala i titana. Dodavanjem ovih legirnih elemenata mogu se modificirati ili poboljšati svojstva austenitnih čelika, čineći ih prikladnima za različite kritične primjene, uključujući visoke temperature i otpornost na koroziju. Jedino dušik dovodi do nastajanja ferita u mikrostrukturi. Uvođenjem nikla i dušika proširuje se područje austenita i snižava temperatura pri kojoj počinje stvaranje martenzita. Austenitni čelici mogu prijeći u martenzitno stanje putem dubokog hlađenja.

Mikrostruktura tih čelika treba biti cijela austenitna odnosno austenitno-feritna, s obično prisutnih 5 do 10% delta ferita. [1]

Na slici 3 je prikazana mikrostruktura austenitnog čelika.



Slika 3. Mikrostruktura austenitnog čelika (100:1) [3]

Za postizanje austenitne mikrostrukture nehrđajućih čelika, važno je pažljivo kontrolirati kemijski sastav materijala [3]:

1. Udio ugljika treba biti što manji s ciljem umanjivanja opasnosti od formiranja karbida, poput $\text{Cr}_2\text{3C}_6$.
2. Udio kroma mora biti što viši da se osiguraju antikorozivna svojstva.
3. Udio nikla mora biti što viši, nikal je gamageni element i dominira nad alfagenim djelovanjem kroma, stvarajući tako austenitnu mikrostrukturu.
4. Dodatno legiranje s molibdenom (Mo), titanom (Ti), niobijem (Nb) ili tantalom (Ta) može pospješiti pojavu 5-10% ferita u mikrostrukturi ili pružiti stabilizaciju da bih se umanjila mogućnost pojave interkristalne korozije.
5. Povećani udio dušika posebno doprinosi povećanju otpornosti na jamičastu i napetosnu koroziju, također doprinosi povećanju čvrstoće.

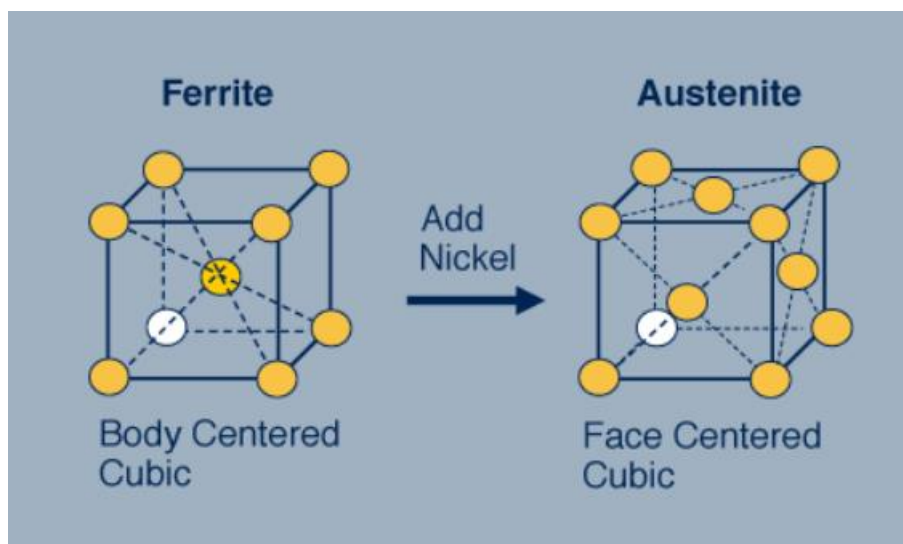
Tablica 1 prikazuje kemijski sastav nekih austenitnih čelika.

Tablica 1. Kemijski sastav pojedinih austenitnih nehrđajućih čelika

| Material | %C | %Si | %Mn | %P | %S | %Cr | %Mo | %Ni | %Ti |
|----------|-------|------|------|-------|--------|-------|------|-------|------|
| AISI 304 | 0.024 | 0.40 | 1.48 | 0.027 | <0.003 | 18.42 | — | 10.12 | — |
| AISI 316 | 0.05 | 0.58 | 1.58 | 0.040 | 0.012 | 16.60 | 2.09 | 10.55 | — |
| AISI 321 | 0.055 | 0.52 | 1.70 | 0.015 | 0.015 | 17.32 | 0.03 | 9.17 | 0.45 |

2.2 Primjena i svojstva austenitnih nehrđajućih čelika

Austenitni čelici su najrasprostranjeniji tip nehrđajućeg čelika, s dobrim razlogom. Ova kategorija se ističe po izvanrednoj čvrstoći i dobroj sposobnosti oblikovanja, a također se ističe činjenicom da ne može biti stvrđnuta toplinskom obradom. Karakteristična za austenitne čelike je austenitna mikrostruktura, koja se postiže legiranjem s odgovarajućom količinom nikla, mangana i dušika, a tip kristalne rešetke je plošno centrirana kubična (FCC) rešetka što je vidljivo na slici 4. Zbog ove mikrostrukture, austenitni čelici zadržavaju svoju svojstvenu strukturu na svim temperaturama i stoga ih nije potrebno stvrđjavati toplinskom obradom.

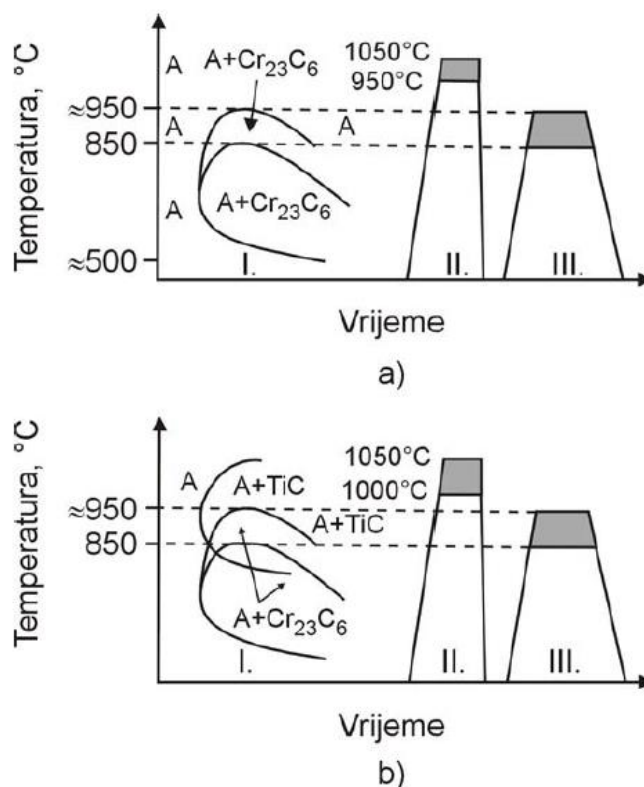


Slika 4. Stvaranje FCC rešetke dodavanjem nikla [5]

Bitna svojstva austenitnih čelika uključuju [1]:

- Nema mogućnosti usitnjavanja zrna.
- Nemagnetični su.
- Pri zavarivanju, podložni su većim naprezanjima i deformacijama u usporedbi s feritnim čelicima.
- Posjeduju odličnu plastičnost.
- Imaju visoku žilavost, oksidacijsku i korozivnu otpornost.
- Omjer čvrstoće i mase im je visok.
- Pokazuju odlična svojstva pri nižim temperaturama.
- Zadržavaju postojanu austenitnu strukturu od "solidus" temperature pa sve do razine sobne temperature ili ispod nje
- Imaju kubičnu plošno centriranu (FCC) rešetku koja omogućava visoku deformabilnost.
- Nisu podložni povećanju zrna

Ključni izazov u kontekstu korozivne otpornosti leži u formiranju karbida Cr_{23}C_6 . Kako bismo spriječili nastanak ovog karbida, bitno je u čelik uključiti snažne karbidotvorce koji će generirati karbide tipa MC, primjerice TiC, TaC i NbC. Ovi karbidotvorci sprječavaju vezivanje ugljika na krom, čime se efikasno suzbija oslabljenje perifernih zona zrna austenita. Na temelju ovih spoznaja, moguće je oblikovati postupke i ciljeve toplinske obrade austenitnih čelika (slika 5). [1]



Slika 5. Shema toplinske obradbe (a) nestabiliziranog i titanom (b) stabiliziranog austenitnog čelika [1]

Na slici 5(a) prikazane su shematski promjene u mikrostrukturi tijekom hlađenja nestabiliziranih austenitnih čelika. Može se zaključiti [1]:

- Tijekom hlađenja, s temperature od otprilike 1200 °C, formira se monofazna austenitna mikrostruktura sve do temperature od otprilike 950 °C.
- Između 850 i 950 °C izlučuju se karbidi Cr₂₃C₆, prolaskom vremena, raspadaju se i difundiraju unutar austenita.
- Sporim hlađenjem između 550 i 850 °C, izlučuju se karbidi Cr₂₃C₆ u austenit.

Spomenuti karbidi nastaju iz atoma kroma i ugljika iz perifernih područja zrna, što može uzrokovati senzibilizaciju čelika i u određenim uvjetima interkristalnu koroziju. Duže zadržavanje čelika na ovim temperaturama neće uzrokovati difuziju ugljika i kroma u austenit, te se karbidi neće raspasti. Formirane čestice Cr₂₃C₆ se mogu ukloniti biti iz austenitnog čelika koji je nestabiliziran putem [1]:

- zagrijavanja unutar monofaznog austenitnog područja (što uzrokuje raspad karbida) te brzog hlađenja (radi sprečavanja izlučivanja karbida).
- žarenja na temperaturama 950 - 850 °C da bih se nastali karbidi prisilili da disociraju i omogućila ponovna difuzija kroma i ugljika u austenitu. Nakon žarenja, hlađenje može biti sporije jer su atomi kroma i ugljika čvrsto vezani za austenit tijekom ovog procesa, različito od situacije kod zagrijavanja u monofaznom austenitnom području.

Nestabilizirane austenitne čelike je učinkovitije gasiti iz područja monofaznog austenita. U slučaju stabiliziranih austenitnih čelika, prezentirano na slici 5(b), primjećujemo [1]:

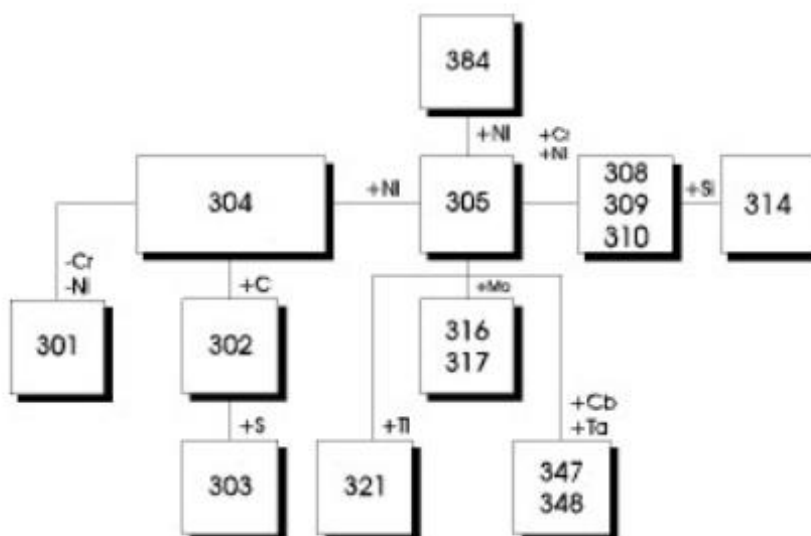
- Tijekom hlađenja austenita do otprilike 950 °C izlučuju se karbidi poput TiC, što rezultira vezivanjem većeg dijela ugljika. Na ovaj način se smanjuje ili potpuno sprječava formiranje kromovog karbida Cr₂₃C₆.
- Čak i ako dođe do izlučivanja Cr₂₃C₆, žarenje na temperaturama 950-850 °C bi uzrokovalo pretvorbu Cr₂₃C₆ u TiC te bih se atomi kroma difundirali u austenit.

Sa svojom iznimnom otpornošću na toplinu i koroziju, intenzivno se koristi u mnogim industrijama, uključujući medicinske, automobilske, zrakoplovne i industrijske primjene.

Austenitni čelici imaju karakteristična područja primjene u različitim industrijama [1]:

- Cr-Ni-N čelici se koriste u uređajima u mljekarama i pivovarama.
- Cr-Ni-Mo-N čelici se koriste za uređaje u industriji tekstila, celuloze, kao i za tlačne posude koje zahtijevaju visoku otpornost na koroziju i rade u uvjetima s povećanim koncentracijama klora do 400°C.
- Cr-Ni-Mo-N čelici s 25% Ni i 25% Cr, koriste se u sumporno kiselim medijima i reducirajućim uvjetima.
- Cr-Ni-Mn-Mo-N čelici se koriste u uređajima koji dolaze u dodir s morskom vodom.

Unutar osnovne podjele nehrđajućih čelika pronalaze se različiti stupnjevi (slika 6) austenitnih čelika. Oni pomažu u obrazlaganju svojstava legure kao što su žilavost, sastav legure i antikorozivnost.



Slika 6. Stupnjevi austenitnih čelika [6]

2.3. X5CrNi18-10

X5CrNi18-10, 304 je standardni "18/8" nehrđajući čelik, ima izvrsne karakteristike oblikovanja i zavarivanja, može se lako formirati u specifične komponente za primjenu u industrijskim, građevinskim i transportnim područjima. Žarenje poslije zavarivanja nije nužno kod zavarivanja tankih presjeka. [7]

Tablica 2 prikazuje usporedbu kemijskog sastava X5CrNi18-10 i X2CrNi19-11.

Tablica 2. Usporedba kemijskog sastava dva različita čelika [7]

| Stupanj | Kemijski sastav m% | | | | | | | | | |
|---------------------|--------------------|------------|---------|--------------|-----------|----------------|-------------|----|----|----------|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu | N |
| X5CrNi18-10, 1.4301 | Max 0.07 | Max 2.0 | Max 1.0 | Max 0.045 | Max 0.015 | 17.5 - 19.5 | 8.0 - 10.5 | - | - | Max 0.11 |
| X2CrNi19-11, 1.4306 | Max 0.03 | Max 2.0 | Max 1.0 | Max 0.045 | Max 0.015 | 18.0 - 20.0 | 10.0 - 12.0 | - | - | Max 0.1 |

X5CrNi18-10, 304 je otporan na oksidaciju u povremenom radu do 870 °C i u kontinuiranom radu do 925 °C. Kontinuirana uporaba ovog čelika u rasponu 425-860 °C se ne preporučuje ako je važna naknadna otpornost na koroziju. X5CrNi18-10, 304L je otporniji na precipitaciju karbida i može se zagrijavati u ovom temperaturnom rasponu. [7]

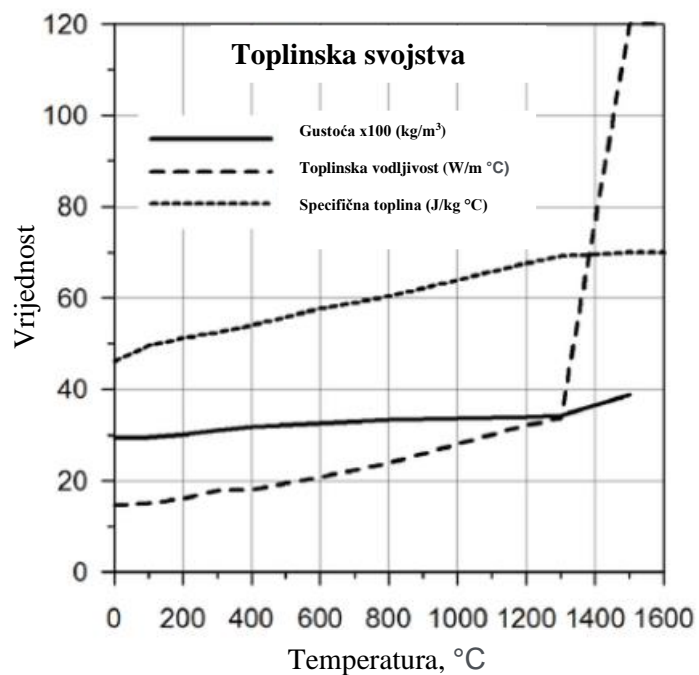
U tablici 3 su prikazana mehanička svojstva čelika X5CrNi18-10

Tablica 3. Mehanička svojstva X5CrNi18-10, 304 [7]

| Stupanj | Vlačna čvrstoća (MPa) min | Granica razvlačenja (MPa) min | Istezanje (% za 50mm) min | Tvrdoća | |
|---------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------|
| | | | | Rockwell B (HR B) max | Brinell (HB) max |
| 304 | 515 | 205 | 40 | 92 | 201 |
| 304L | 485 | 170 | 40 | 92 | 201 |
| 304H | 515 | 205 | 40 | 92 | 201 |

304H ima veću čvrstoću pri višim temperaturama te se češće koristi za strukturne primjene i primjene pod pritiskom u temperaturnom rasponu 500-800 °C. 304H će postati osjetljiv na temperaturama od 425 °C do 860 °C. [7]

Slika 7 prezentira dijagram toplinskih svojstava čelika X5CrNi18-10.



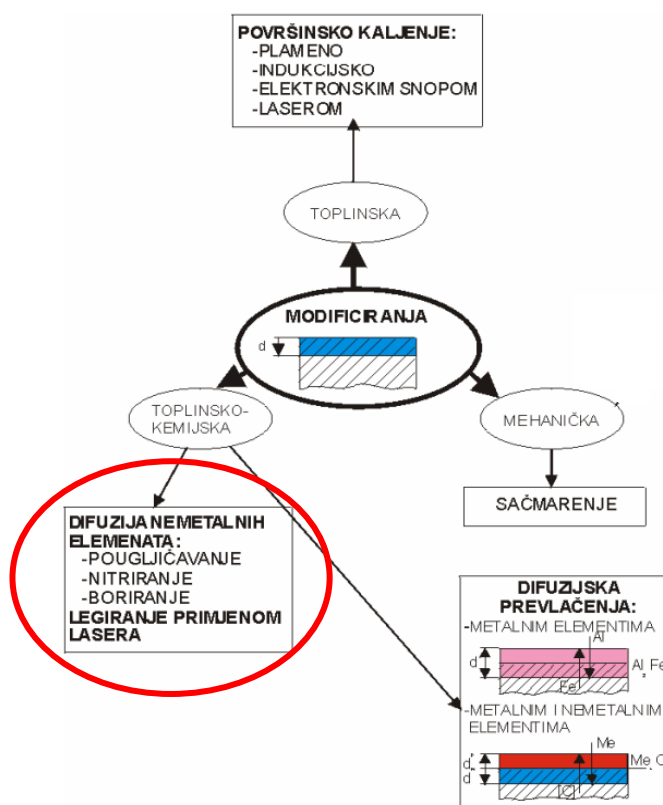
Slika 7. Dijagram toplinskih svojstava X5CrNi18-10 čelika [8]

3. NITRIRANJE

Nitriranje spada u kategoriju toplinsko-kemijskih postupaka za modifikaciju površine, u koje se unosi toplinska energija, dodaju i drugi kemijski elementi koji reflektiraju na kemijski sastav. Glavni cilj ovih postupaka je putem difuzije odgovarajućih elemenata izmijeniti sastav i mikrostrukturu u relativno tankoj rubnoj zoni predmeta. Tim načinom ostvaruje se poboljšanje određenih svojstava [9,10]:

- Mehanička otpornost
- Korozijska otpornost
- Otpornost na trošenje
- Vatrootpornost, itd.

Na slici 8. se nalazi podjela postupaka modifikiranja površine.



Slika 8. Postupci modifikiranja površine [9]

Nitriranje je ključan postupak termokemijske površinske obrade, u primjeni je već od ranog početka prošlog stoljeća. Osnovna svrha nitriranja je dostizanje visoke tvrdoće, unaprjeđenje svojstava za otpornost trošenju i unaprjeđenje korozijske otpornosti, sve to bez značajnih

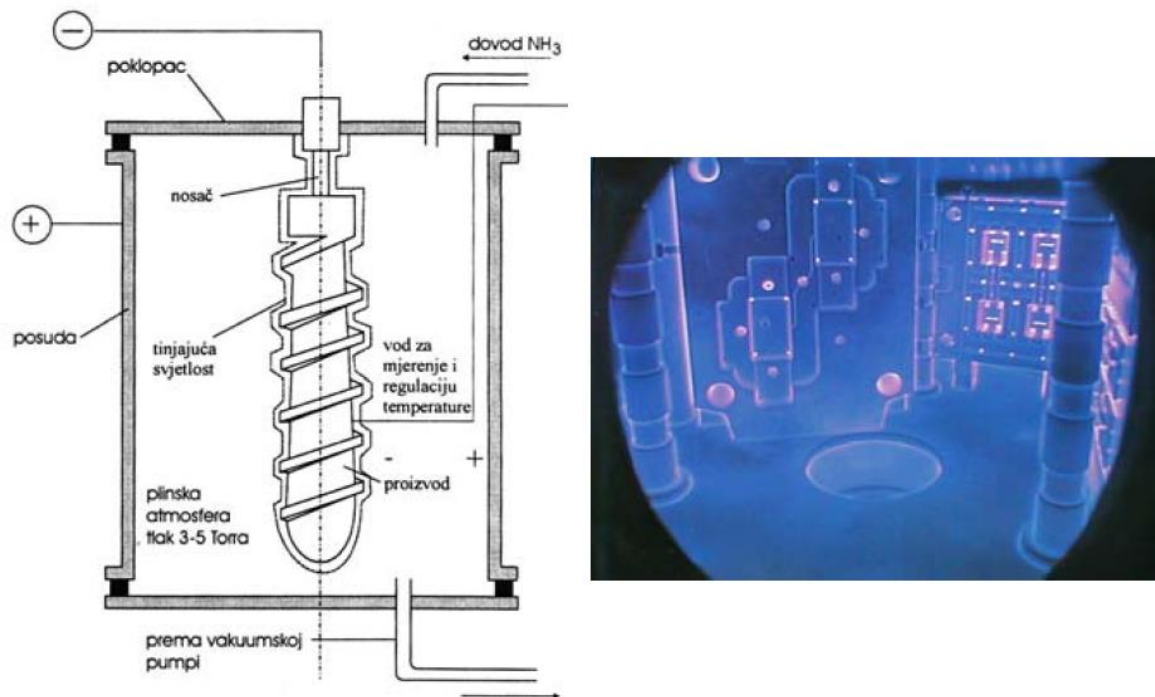
promjena u dimenzijama i obilježjima obrađenih predmeta. Nitiranje je temeljeno na procesu difuzije dušika u površinu obrađenih predmeta. To se izvodi u temperaturnom rasponu od 500 do 550°C dok je materijal u feritnom stanju. Provođenje postupka ide tako da se obradak stavlja unutar peći i biva izložen sredstvima za nitiranje na temperaturi manjoj od A1 točke, sa ciljem ne dozvoljavanja pretvorbe ferita u austenit. Važno je napomenuti da nitiranje ne uključuje zagrijavanje materijala u području austenita i naknadno kaljenje, čime se osigurava minimalno izobličenje i precizna kontrola dimenzija. Površinski sloj koji se dobije ima debljinu obično između 200 i 300 μm, a rijetko prelazi 600 μm [1,11].

Postupci nitiranja glase:

- Plazma nitiranje
- Nitiranje unutar solnoj kupci
- Plinsko nitiranje

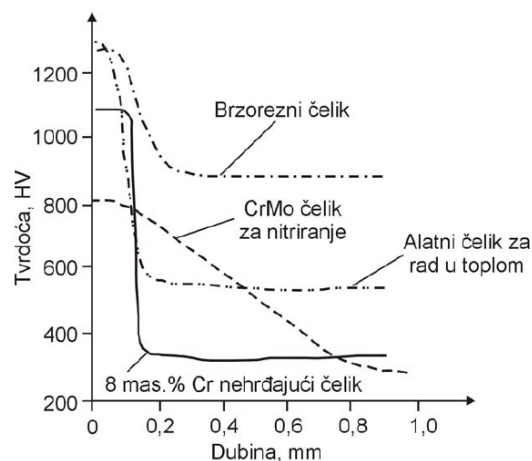
3.1. Nitiranje u plazmi

Plazma nitiranje je tretman površinske obrade materijala koristeći plin u kojem dolazi do razlaganja na elektrone i ione pod utjecajem topline. Kod plazma (ionskog) nitiranja dijelovi se obrađuju u vakuumu. Obradak se električki puni visokim naponom, a u komoru se uvodi dušik. Zbog naponskog potencijala nastaje plazma. Ovaj naponski potencijal uzrokuje ubrzanje pojedinačnih atoma dušika i njihovo kretanje prema obratku. Ovaj proces zagrijava obradak, čisti površinu, također se dušik apsorbira u obradak (slika 9). [11]



Slika 9. Uređaj za plazma nitriranje [10]

U postupku plazma nitriranja vrijeme obrade je obično kraće usporedno sa uobičajnim metodama, također postižu se više vrijednosti tvrdoće. Ovo se postiže zahvaljujući visokoj koncentraciji dušika lociranog u plazmi i većoj brzini difuzije u površini. Dodavanje legirajućih elemenata tijekom ovog postupka može povećati tvrdoću zone koja je nitrirana, ali istodobno smanjuje dubinu te rezultira izrazito ostrim prijelazom profila tvrdoće površinskog sloja do jezgre (slika 10). [1]



Slika 10. Raspodjela tvrdoće po dubini za različite čelike nakon plazma nitriranja [1]

Plazma nitriranje nudi niz prednosti, uključujući [9]:

- Široke mogućnosti za variranje procesnih parametara s temperaturnim rasponom od 350 do 560 °C, pri čemu su najčešće korištene temperature između 500 i 550 °C. Ovo omogućuje kraće vrijeme obrade i povećava ekonomičnost postupka.
- Mogućnost postizanja različitih mikrostruktura u nitriranom sloju (slika 11), uključujući ZS s ϵ nitridima, s minimalnom poroznošću ili u potpunosti bez pora:
 - smjesa $\gamma'+\epsilon$
 - ZS samo s γ' (vrlo tvrd, pomalo žilav materijal)
 - nitrirani sloj bez pristupnosti ZS tj. difuzijska zona



Slika 11. Mikrostruktura plazma nitriranih slojeva [9]

Prednosti plazma nitriranja:

- Ekološki prihvatljiv postupak
- Mogu se nitrirati praktički svi čelici
- Pogodan postupak za automatizaciju
- Prikladan postupak za sve dijelove, velikih i malih masa
- Moguće parcijalno nitriranje.

Nedostatci plazma nitriranja [13]:

- Skupa i složena oprema
- opasnost od potencijalnog pregrijavanja

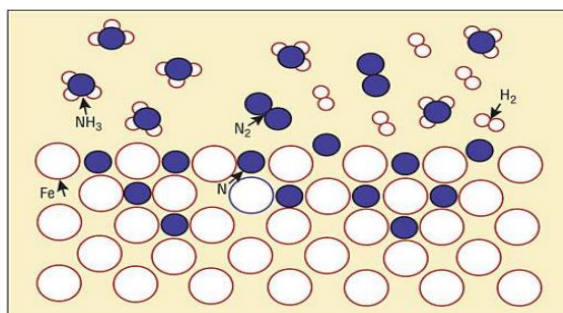
- teškoće s mjerenjem temperature predmeta složenije geometrije
- pojava krhkosti tijekom hlađenja

3.2. Nitriranje u plinu

Plinsko nitriranje kao postupak ima povijest koja seže unatrag sve do ranih 1920ih godina. Tijekom ovog procesa, temperatura se kreće unutar raspona od 500°C do 550°C u retortnoj peći, koristeći plin koji sadrži dušik, a najčešće se kao izvor dušika koristi amonijak. U peći, amonijak disocira prema jednadžbi [9]:



Slobodni dušik difundira u površinu čelika, (vidljivo na slici 12). Da bi se održao ovaj proces, potrebno je kontinuirano dovodjenje amonijaka (NH_3) u peć, jer neiskorišteni atomi dušika (N) prelaze u molekularno stanje N_2 . Kontrola ovog procesa ovisi o stupnju disocijacije amonijaka, što direktno utječe na kvalitetu nitriranog sloja i količinu apsorbiranog dušika.



Slika 12. Prikaz difundirajućeg dušika [9]

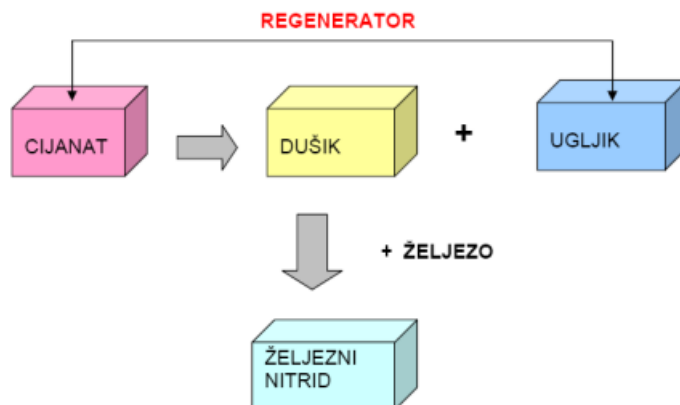
Prije nego što se provodi postupak nitriranja, čelici moraju proći kroz proces popuštanja i kaljenja. Temperatura popuštanja je minimalno 30 °C viša od temperature nitriranja, s ciljem očuvanja stabilnosti strukture tijekom nitriranja. Trajanje procesa može varirati između 4 i 100 sati, ovisno o traženim zahtjevima. Također, plinsko nitriranje se izvodi u dva stupnja. U

klasičnom nitriranju (jedan stupanj), temperature se kreću oko 500°C pa do 525 °C, rezultirajući u tvrdj i debeloj dušikom obogaćenoj zoni spojeva koja je veoma krhka. Dvostupanjski postupak nitriranja ima prednost zbog smanjenja debljine krhke zone spojeva nitridnog sloja. Prva faza nitriranja gotovo je identična klasičnom nitriranju. Međutim, druga faza ovog postupka provodi se na višim temperaturama, obično između 550 i 560 °C. Povećanje temperature tijekom druge faze omogućuje smanjenje tvrdoće, ali istovremeno ostvaruje veću dubine sloja. [14]

3.3. Nitriranje solnom kupkom

Nitriranje u solnoj kupci, popularnije nazvan TENIFER postupak, jednostavan je i rasprostranjen postupak. Jedan od sinonima je TUFFTRIDE® postupak. Također postoje različite varijante : TENIFER QP, TENIFER QPQ, TENIFER Q. Q predstavlja englesku riječ „quenching“, što znači gašenje, a P – „polishing“ predstavlja poliranje, te ta slova ukazuju potencijalne naknadne obrade. TENIFER QPQ simbolizira da je obradak nitriran i da je provedena naknadna oksidacija. Kupku u kojoj se odvija nitriranje sačinjavaju soli TF1, a sol AB1 sačinjava kupku u kojoj se odvija hlađenje i kasnija oksidacija.[15]

Solna kupka (slika 13.) se uglavnom sastoji od alkalijevih cijanata (Na_2O_3 , K_2CO_3) i alkalijevih karbonata (NaOCN , KOCN). Solna kupka zahtjeva udio cijanata od 38 % CNO. Proces se odvija u posudi od posebnog materijala, a posuda je opremljena uređajem za prozračivanje. Tijekom proces nitriranja reagiraju površina i alkalijevi cijanati, to rezultira stvaranjem alkalijevog karbonata, te se stvara mala količina cijanida iznosa 0,5 – 4 % CN. Po dodavanju određenih količina netoksičnog regeneratora REG 1, aktivni sastojci za nitriranje su opet proizvedeni i aktivnosti kupke TF1 drži se unutar vrlo strogih ograničenja. [15]

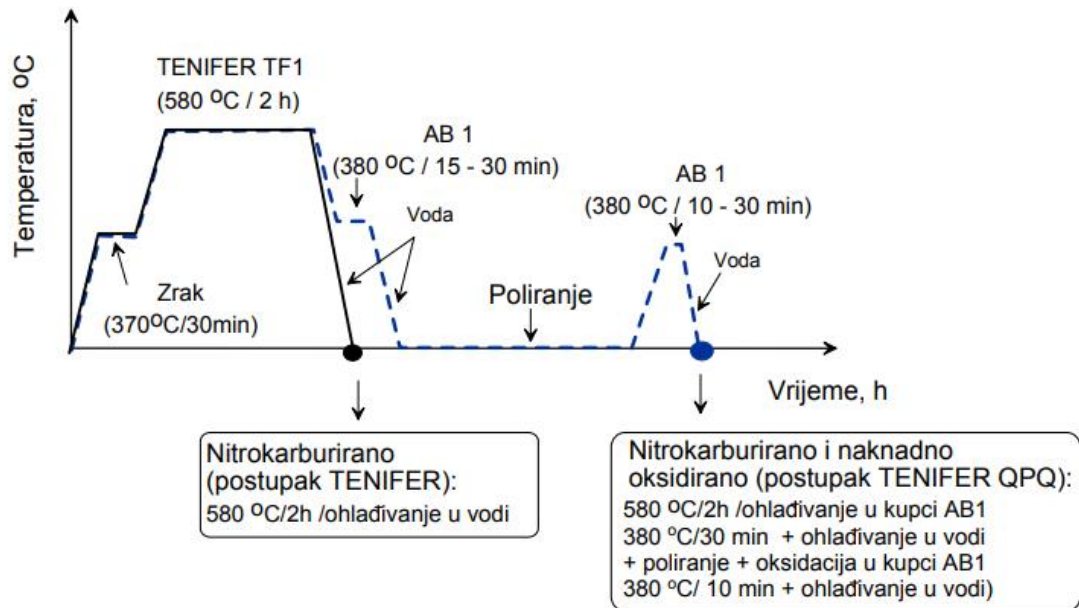


Slika 13. Shema kemijskih reakcija u kupci [15]

Postupak nitiranja u solnoj kupci je podijeljen po fazama (slika 14). Prvo se odvija predgrijavanje u zraku na temperaturi od 350 °C do 400 °C trajanja pola sata. Potom ide nitiranje u TF1 solnoj kupki na temperaturi 580 °C trajanja 2 sata, te slijedi hlađenje predmeta u AB1 kupki na temperaturi 380 °C. Izuzev hlađenja obratka kupka AB1 ima oksidacijsko djelovanje zbog te potom nastaje željezni crni oksidni sloj. Kupka AB1 također doprinosi dimenzijskoj stabilnosti.

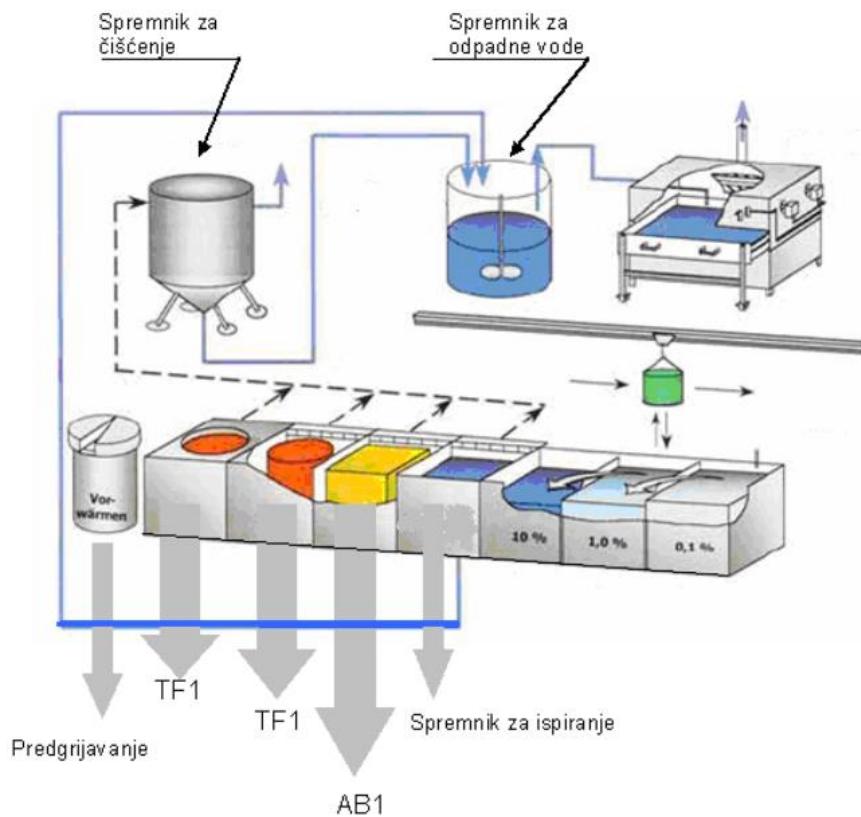
Vrijeme hlađenja je ovisno o veličini i dimenzijama obrađenog predmeta i obično traje između 15 i 30 minuta. To trajanje omogućuje izjednačavanje temperature jezgre i površine. Nakon ohlađivanja predmeta na sobnu temperaturu, predmet se ispire toplom vodom s ciljem uklanjanja potencijalnih ostataka soli. Ako je postupak zaustavljen na ovom koraku, naziva se TENIFER Q postupak, a dobiveni sloj je sastavljen od difuzijske zone, zone spojeva i oksidnog sloja Fe_3O_4 . Idući korak je poliranje obrađenog predmeta korištenjem brusnog papira zbog uklanjanja površinskih poroznosti debljine 2-3 μm . Ovaj stadij se naziva TENIFER QP.

Nakon poliranja dolazi zadnji korak, u kojoj se obrađeni predmet opet uranja u kupku AB1 na temperaturu 380 °C, a postupak traje 10-30 minuta. Ovo je učinjeno da se poveća korozivna postojanost. Ponavljanjem postupka uranjanja u oksidativnu kupku AB1 više puta moguće je dodatno povećati korozivnu postojanost. Kao rezultat cijelog postupka, obrađeni predmeti dobivaju lijepu tamno plavu boju. Ovaj stadij je nazvan TENIFER QPQ. [16]



Slika 14. TENIFER i TENIFER QPQ postupci [17]

Postrojenje za nitriranje u solnoj kupki uz naknadnu oksidaciju je prikazano na slici 15.



Slika 15. Shema postrojenja za nitriranje u solnoj kupki uz naknadnu oksidaciju [18]

Prednosti ove vrste nitriranja su:

- Kratko trajanje postupka i veća difuzija u istom razdoblju
- Primjenjiv kod svih čelika

Nedostaci ove vrste nitriranja su:

- Korištene cijanidne soli su vrlo otrovne
- S određenom vrstom soli moguć je samo jedan proces
- poroznost zone spojeva često >50 %

4. NITRIRANJE AUSTENITNIH NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

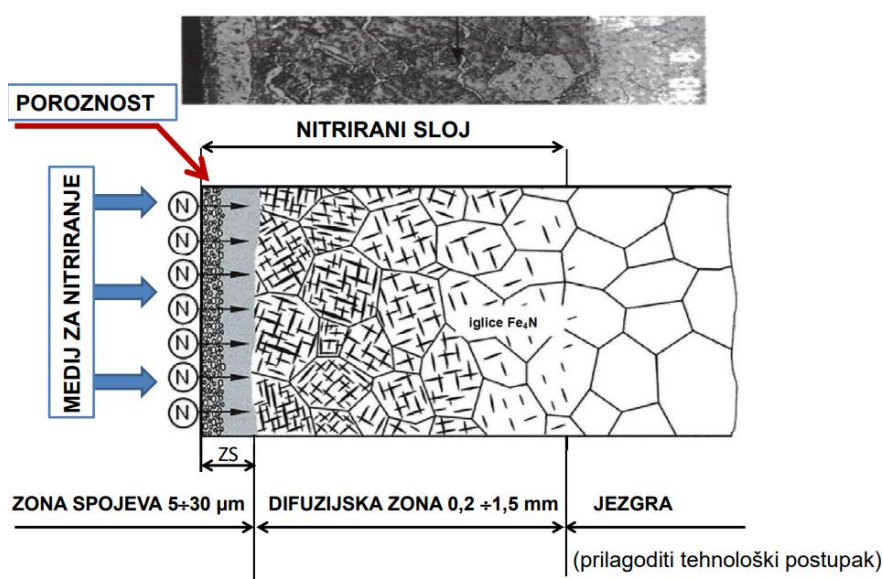
Austenitni nehrđajući čelik naširoko je korišten, prvenstveno zahvaljujući svojim antikorozivnim svojstvima ali njihova tvrdoća i otpornost trošenju su relativno niske, no određene industrijske primjene zahtijevaju razna poboljšana svojstva uz zadržavanje antikorozivnosti. Od raznih dostupnih tehnika površinskog otvrdnjavanja, nitiranje, kao tretman na niskoj temperaturi, nudi prednost visoke dimenzionalne stabilnosti. Međutim, nehrđajući čelik teško je nitrirati jer se na njegovoj površini nalazi pasivni oksidni film. Uklanjanje ovog filma prije nitriranja je bitno, ali kemijske ili mehaničke metode uklanjanja filma znatno povećavaju troškove obrade.

Uobičajno korišteni postupci za nitiranje su: plinsko nitiranje, nitiranje (nitrokarburiranje) u solnoj kupki, te plazma nitiranje. Zbog svojih mehanizama rada, plazma nitiranje i nitiranje u solnoj kupki ne zahtijevaju prethodni tretman za uklanjanje pasivnog oksidnog filma. [19]

Pokazalo se da je površinska obrada nehrđajućeg čelika plazma nitiranjem atraktivan postupak za poboljšanje otpornosti na trošenje, kao i svojstava antikorozivnosti, ali samo ako temperatura obrade iznosi manje od 475 °C. U ovom slučaju, formira se površinski sloj s izvanrednim svojstvima. Nitiranje željeznih legura uključuje interakciju supstitucijskih otopljenih tvari s intersticijskim dušikom. Na temperaturama nižim od 350 °C, supstitucijski atomi su gotovo nepokretni, ali budući da mijenjaju koeficijent aktivnosti dušika u željezu, njihovi su učinci na količinu, veličinu i brzinu taloženja željeznih nitrida izraženi. Nitiranje plazmom na ovako niskim temperaturama je moguće zbog posebnog mehanizma “raspršivanja“. Neki od površinskih elemenata se raspršuju iz matrice pri nižim temperaturama, te se spajaju s dušikom i tvore nitride.

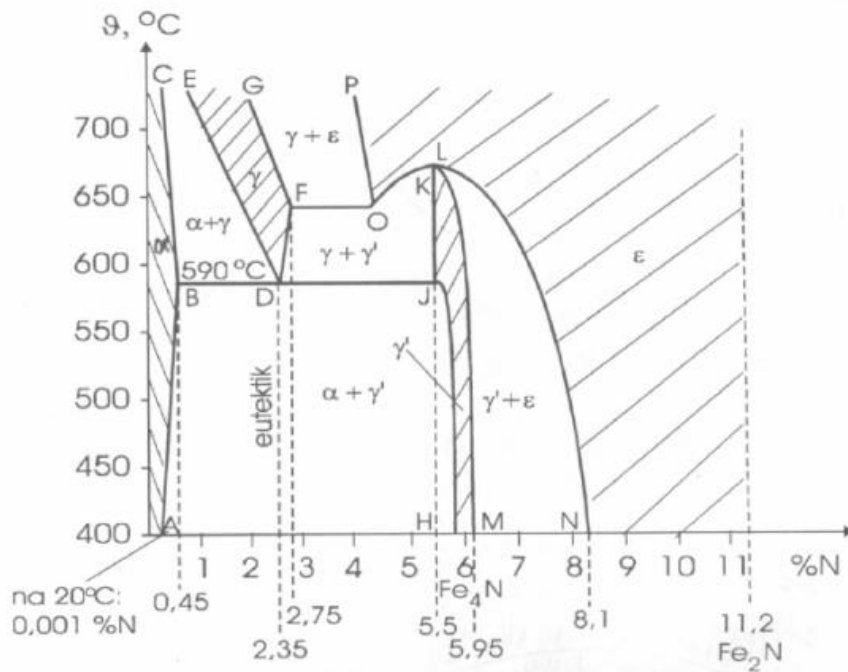
4.1. Svojstva i struktura nitriranog sloja

Uz dušik, često se unutar površinskog sloja uvode i drugi nemetalni uključci (ugljik, kisik i sumpor) istovremeno. Ovo dovodi do različitih postupaka kao što su nitrokarburiranje, nitrooksikarburiranje, sulfonitriranje itd. Nastaje zona spojeva i difuzijska zona koje sačinjavaju površinski sloj, prezentirano na slici 16.



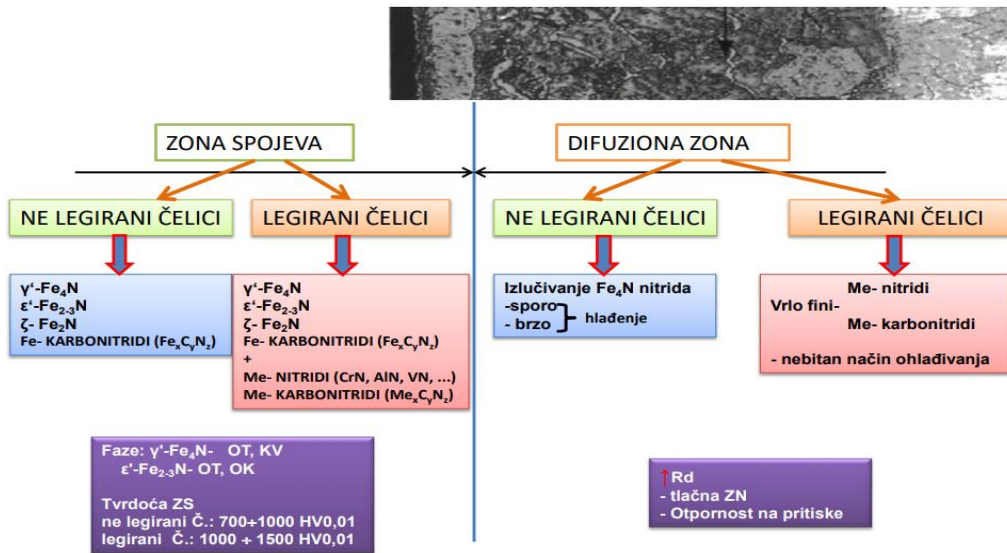
Slika 16. Izgled nitriranog sloja [9]

Ovisnost količine dušika formira različite tipovi nitrida, prezentirano dijagramom na slici 17. Iznad 590 °C nastaju neupotrebljivi i krhki Fe-N spojevi (γ' -faza), pa se nitriranje vrši ispod 590 °C. U površinskom sloju čelika nastaje relativno tanka "zona spojeva" nitrida ili karbonitrida tipa Fe₄N (gama) ili Fe₂₋₃N, što rezultira visokom otpornošću površine prema adhezijskom mehanizmu trošenja. Dušiku je potreban maseni udio do 6% kako bi se otopio u feritnoj matrici. U rasponu od 6 do 8% dušika formirane su γ' -faza Fe₄N, a iznad 8% dušika dolazi do nastanka ϵ -faza Fe₃N. U zoni spojeva često su prisutne pore, čija raspodjela i količina ovise o vrsti postupka i materijalu. Ispod zone spojeva proteže se difuzijska zona, a u njoj se nalazi dušik koji je otopljen u feritu, što smanjuje umor površine. [9,12]



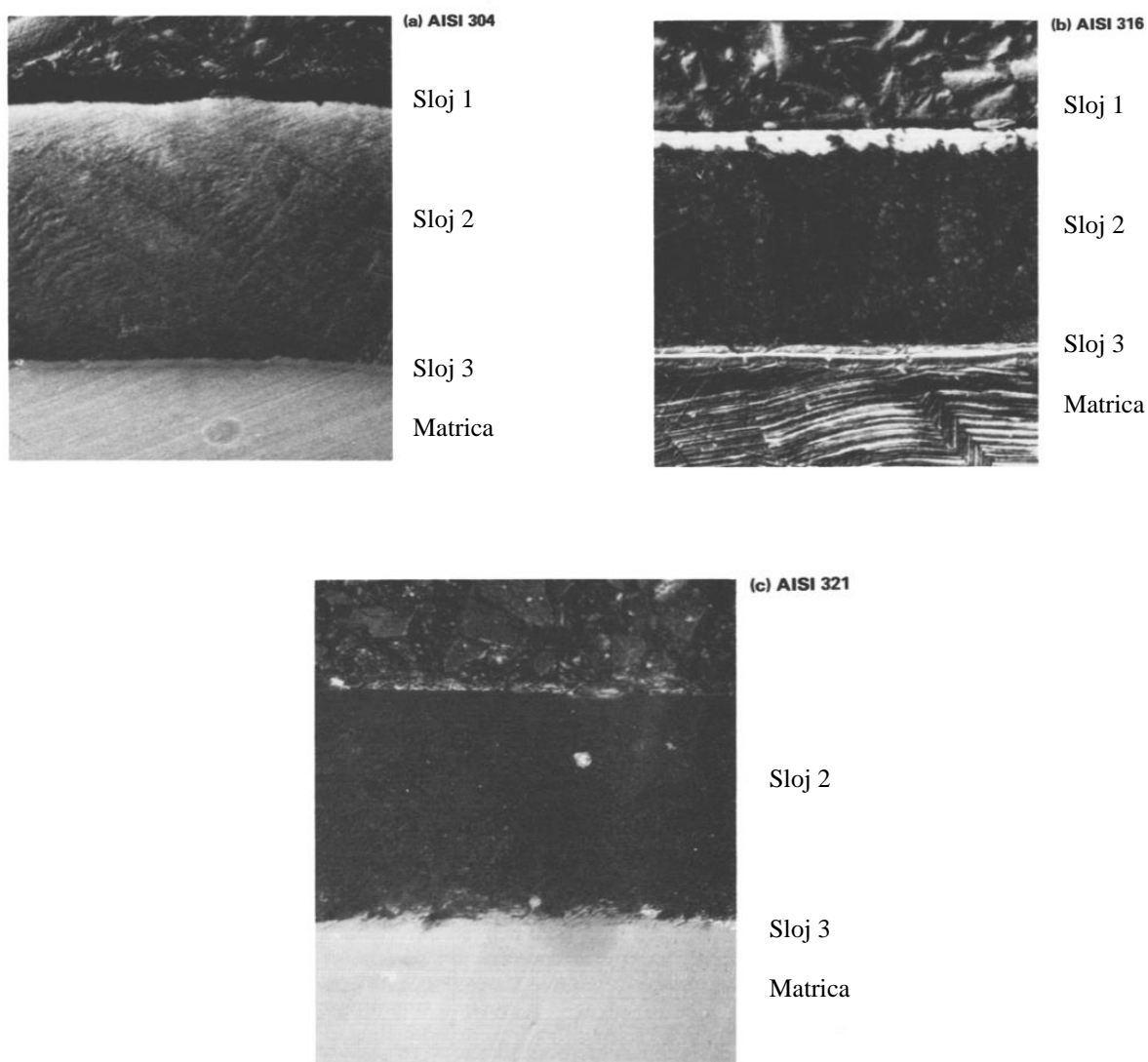
Slika 17. Dijagram stanja Fe-N [12]

Slika 18. predstavlja detaljniju podjelu sastava nitriranog sloja



Slika 18. Sastav nitriranog sloja [9]

Proučavanje mikroskopom površinskih slojeva dobivenih nitriranjem vidljive su razlike između slojeva nehrđajućih čelika i drugih također nitriranih materijala. Slika 19. ilustrira tipične mikrostrukture različitih tipova austenitnih nehrđajućih čelika. Mikrostrukture su slične za sve tretmane plazma nitriranja.



Slika 19. Tipične mikrostrukture plazma nitriranih austenitnih čelika: a) AISI 304, b) AISI 316, c) AISI 321

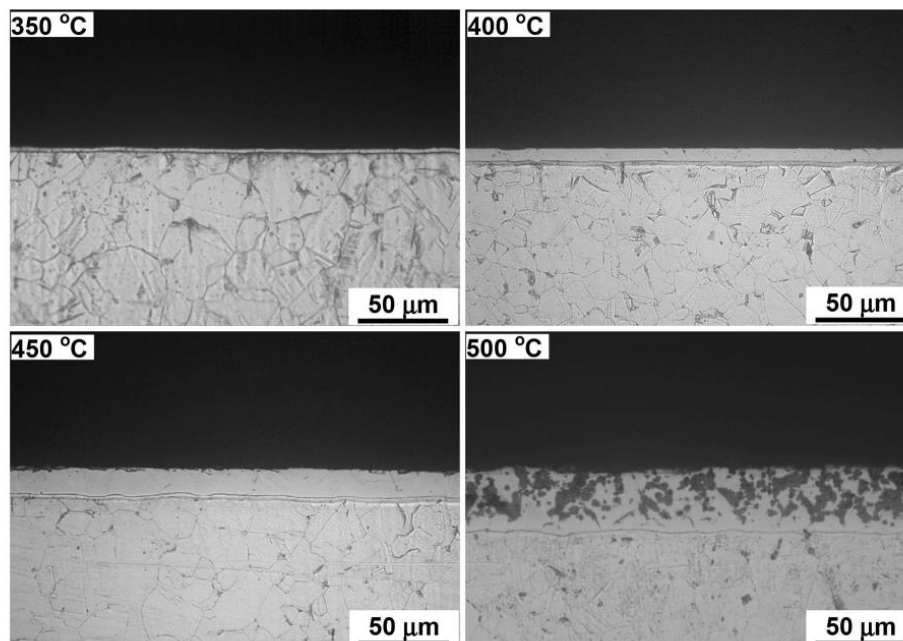
Jasno su vidljivi slojevi (1, 2, 3), a njihov sastav je:

- Sloj 1 - γ' zajedno sa FCC austenitnom fazom
- Sloj 2 - austenit, ferit i krom nitrid
- Sloj 3 - FCC struktura koja odgovara austenitu, prezasićena dušikom

Nitriranje u slanoj kupki ima slične strukture kao i plazma nitrirani čelici, uz mogućnost tanjih slojeva. Slojevi dobiveni nakon plinskog nitriranja čelika mogu biti neujednačeni ili bez jasno vidljivih slojeva.

Nitriranje plazmom austenitnog nehrđajućeg čelika uzrokuje nastanak sloja γ_n , ali debljina sloja γ_n varira u ovisnosti s temperaturom nitriranja. Slika 20. prikazuje optičku mikrografiju plazma nitriranog sloja nehrđajućeg čelika (AISI 316) na različitim temperaturama.

Povećanjem temperature debljina sloja γ_n se povećava. Debljina sloja varira od 1,5 μm za najnižu temperaturu nitriranja od 350 °C, do 30 μm za najvišu temperaturu nitriranja od 500 °C. [21]



Slika 20. Optička mikrografija plazma nitriranog sloja nitiranog austenitnog nehrđajućem čeliku AISI 316 na različitim temperaturama [21]

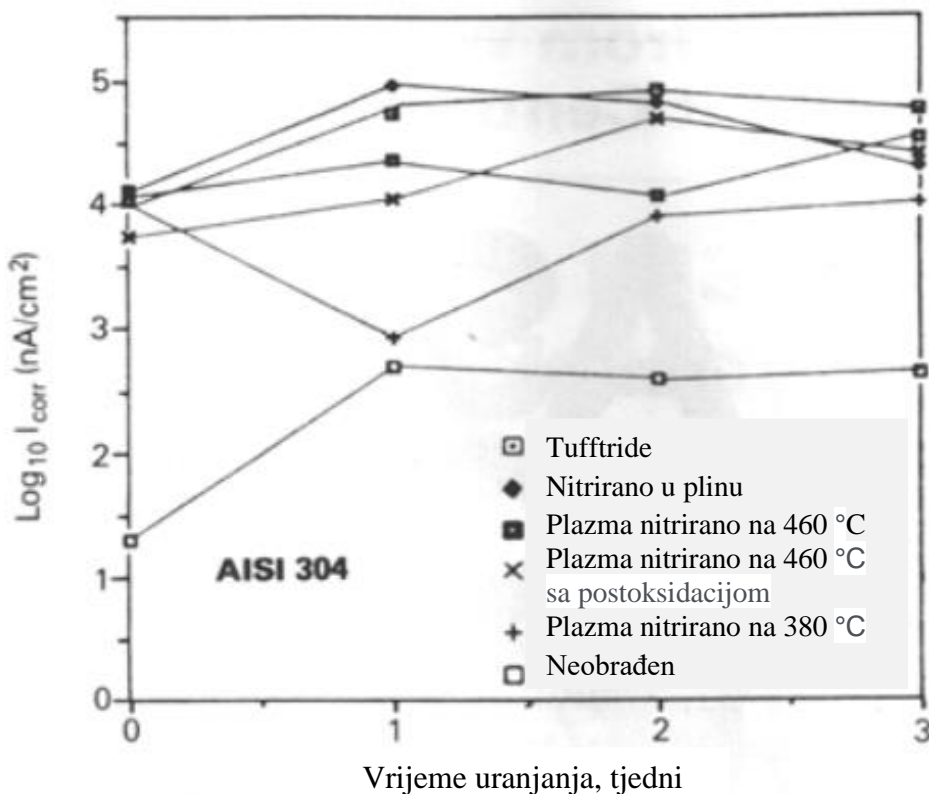
Tamna faza se pojavljuje u bijelom nitriranom sloju pri temperatura nitriranja od 500 °C.

Dobro je utvrđeno da je bijeli sloj proizveden na nižoj temperaturi jednofazni sloj prezasićen dušikom. Kada je temperatura nitriranja bila viša od granične vrijednosti, dolazi do taloženja kromovih nitrida, te iscrpljuje slobodni krom iz supstrata. [21]

4.2. Otpornost na koroziju

Smanjena otpornost nehrđajućih čelika na koroziju nakon nitriranja povezana je uglavnom s gubitkom kroma iz matrice zbog stvaranja kromovih nitrida. Stoga se mogu provoditi postoksidacijski tretmani, kako bi se istražila mogućnost ponovne izgradnje oksidnog sloja za poboljšanje korozijskih svojstava nitriranih nehrđajućih čelika. Uspješno stvaranje oksidnog sloja za poboljšanje antikorozivnosti nakon nitrokarburiranja je naširoko poznat.

Dijagrami na slici 21 i 22 pokazuju da tretman nitriranja plazmom na niskim temperaturama daje nižu stopu korozije nego bilo koji drugi tretman. To je i za očekivati jer nitriranje plazmom na niskim temperaturama smanjuje gubitak kroma iz matrice. Utvrđeno je da je stopa korozije uzoraka nitriranih u solnoj kupki (Tufftride) slična tijekom dužeg razdoblja. Naknadna oksidacija plazma nitriranih uzoraka je prouzročila nešto manju stopu korozije ali samo na početku, međutim, nakon početnog uranjanja u otopinu, stopa korozije je porasla na vrijednosti slične onima uočenim za druge postupke nitriranja. [2]



Slika 21. promjena brzine korozije s vremenom za čelik X5CrNi18-10 (AISI 304) [2]

I_{corr} je izravno proporcionalan brzini korozije kao što se može pokazati korištenjem Faradayevih zakona za elektrokemijsku reakciju. Odnos se izražava kao [2]:

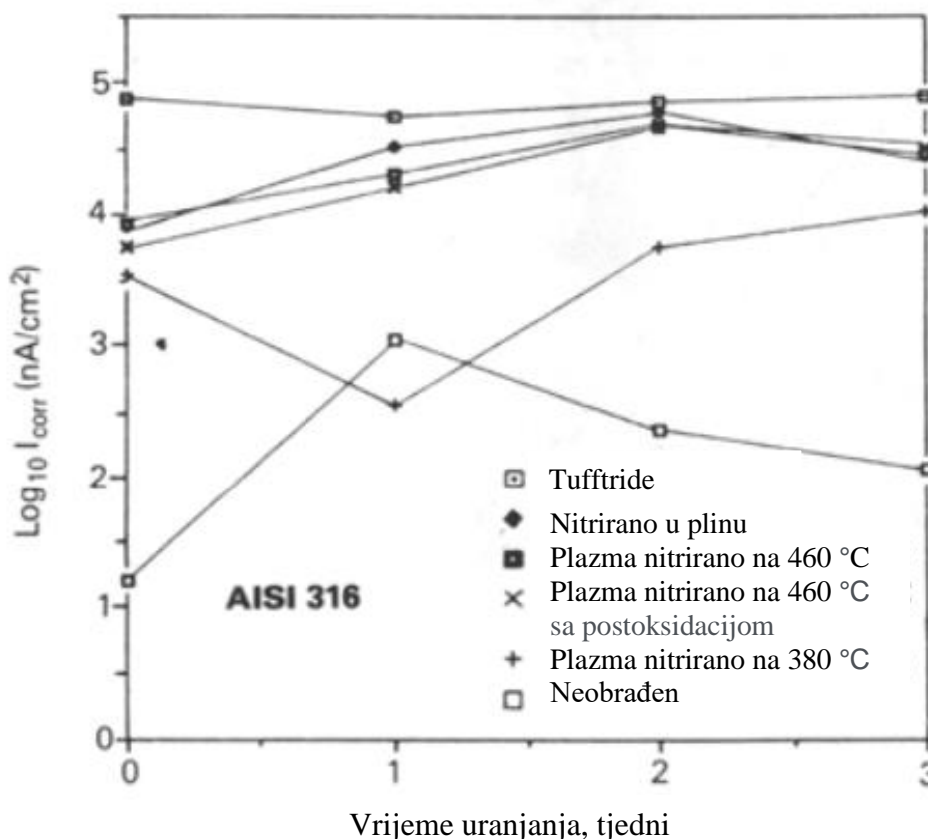
Stopa korozije (mpy) = $0,13 I_{\text{corr}} (\text{EW})/d$, gdje su:

I_{corr} = gustoća struje korozije $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

EW = ekvivalentna težina korodirajuće vrste, g

d = gustoća korozivnih tvari g/cm^3

Antikoroziivnost neobrađenog nehrđajućeg čelika posljedica njegovog zaštitnog površinskog filma (uglavnom Cr_2O_3). Nitiranje dovodi do taloženja kromovih nitrída, i time iscrpljuje krom iz matrice, te se uklanja pasivni površinski oksidni sloj. Stoga je brzina korozije neobrađenih uzoraka niža nego kod nitiranih uzoraka.



Slika 22. promjena brzine korozije s vremenom za čelik X5CrNiMol17-12-2 (AISI 316) [2]

Dijagrami na slikama 21. i 22. nam prikazuju da nema značajne razlike u brzini korozije između uzoraka nitriranih u plazmi bez naknadne oksidacije i onih koji su podvrgnuti postupku oksidacije. Teško je formirati jednoličan oksidni sloj nitriranjem plazmom zbog mehanizma “raspršivanja“. Neki od površinskih elemenata se raspršuju iz matrice, te se povezuju s dušikom i stvaraju nitride. Iako nitriranje u plinu u početku rezultira višim stopama korozije, tijekom određenog vremena stope postaju slične onima kod uzoraka podvrgnutih drugim tretmanima nitriranja.[2]

4.3. Otpornost na trošenje

Površinska obrada nehrđajućeg čelika plazma nitriranjem je atraktivan postupak za poboljšanje otpornosti na trošenje. Trošenje je postepeno gubljenje materijala s površine tijela zbog kontakta s drugim tijelom, fluidom ili česticama. Stopa trošenja se uglavnom određuje na temelju gubitka mase/težine.

Tablica 4 pokazuje da nitriranje (nitrokarburiranje) u slanoj kupki pospješuje dobra svojstva protiv trošenja, ali najbolji učinak u kontekstu otpornosti na trošenje imaju uzorci nitrirani plazmom na 460 °C koji su potom podvrgnuti naknadnom oksidacijskom tretmanu. Ta specifična vrsta obrade pokazuje bolju otpornost na trošenje od svih ostalih postupaka nitriranja. Izgled površine uzoraka koji su nitrirani plazmom s naknadnom oksidacijom ukazuje na prisutnost površinskog oksida. To je vjerojatni razlog niže stope trošenja i visoke otpornosti na trošenje u usporedbi s drugim obradama, uključujući nitriranje plazmom bez naknadne oksidacije. Poznato je da će svi površinski oksidi smanjiti adhezivno trošenje.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja trošenja na Falex uređaju

| Postupak | Srednja brzina trošenja, mg/sec x 10 ⁻² | | |
|--|--|-------------|----------|
| | AISI 304 | AISI 316 | AISI 321 |
| Nitriranje u solnoj kupci | 5.80 | 7.15 | 10.95 |
| Nitriranje u plinu | 10.43 | Zaribavanje | 18.3 |
| Plazma nitriranje na 380 °C | Zaribavanje | Zaribavanje | 12.2 |
| Plazma nitriranje na 460 °C | 9.98 | 6.51 | 4.73 |
| Plazma nitriranje na 460 °C sa postoksidacijom | 9.12 | 3.80 | 2.02 |

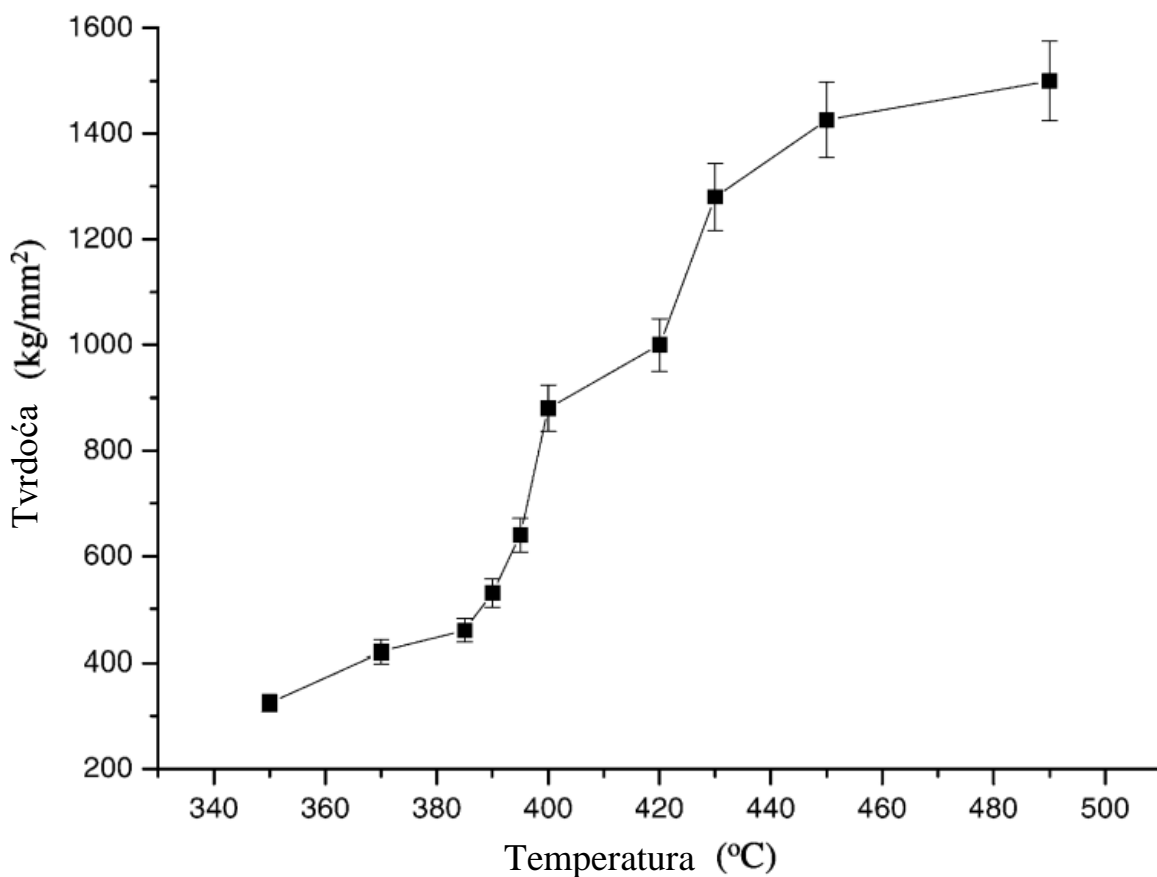
Nitriranje plazmom na niskoj temperaturi rezultira slabijoj otpornosti na trošenje. Stoga, ovaj postupak može biti koristan u industrijskoj primjeni gdje postoji prostor za kompromis između dobre korozijske postojanosti naspram otpornosti trošenju.

4.4. Površinska tvrdoća

Za austenitne nehrđajuće čelike, poboljšanje površinske tvrdoće je popraćeno smanjenjem njegove otpornosti na koroziju nakon nitriranja na temperaturama iznad 450 °C zbog taloženja kronijevih nitrida i osiromašenja kronija u supstratu. Jedan od ciljeva je dobivanje nitriranog sloja visoke tvrdoće i slobodnih nitrida, posebice kronijevih nitrida s relativno debelom površinom supstrata. Dakle, otpornost na koroziju austenitnih nehrđajućih čelika bi se mogla zadržati ili čak poboljšati, sve uz povećanje površinske tvrdoće. [20]

Dokazano je da je moguće plazma nitrirati na temperaturama od čak 380 °C i još uvijek poboljšati površinsku tvrdoću nehrđajućih čelika. Ovo je važno jer se očekuje da će obrada na niskim temperaturama omogućiti bolje zadržavanje otpornosti na koroziju nego postupci pri višim temperaturama. [2]

Utvrđeno je da dubina i tvrdoća plazma nitriranih austenitnih nehrđajućih čelika ovisi o temperaturi obrade (slika 23). Ovo je slučaj jer s porastom temperature dušik prodire dublje u površinu uzoraka i formira deblji modificirani sloj. Plazma nitriranje čelika obično uzrokuje zaostala tlačna naprezanja u nitriranim slojevima. Ta zaostala naprezanja su korisna iz perspektive otpornosti na trošenje. S druge strane, zaostala tlačna naprezanja mogu dati veliki doprinos u povećanju površinske tvrdoće nitriranih slojeva. Tvrdoća površine može biti pojačan 6-7 puta plazma nitriranjem na temperaturi oko 450 °C u usporedbi s izvornim materijalom. [20]



Slika 23. Površinska tvrdoća austenitnih čelika ovisno o temperaturi nitriranja [20]

Pomoću Stoneyeeve jednadžbe se jednostavno izračuna prosječno inducirano naprezanje u slojevima uz pomoć mjerenja otklona slobodnog kraja konzolne grede sa svrhom određivanja njezinog radijusa zakrivljenosti. Jednadžba glasi [20]: $\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6R} (1 - \nu_s) d_f$

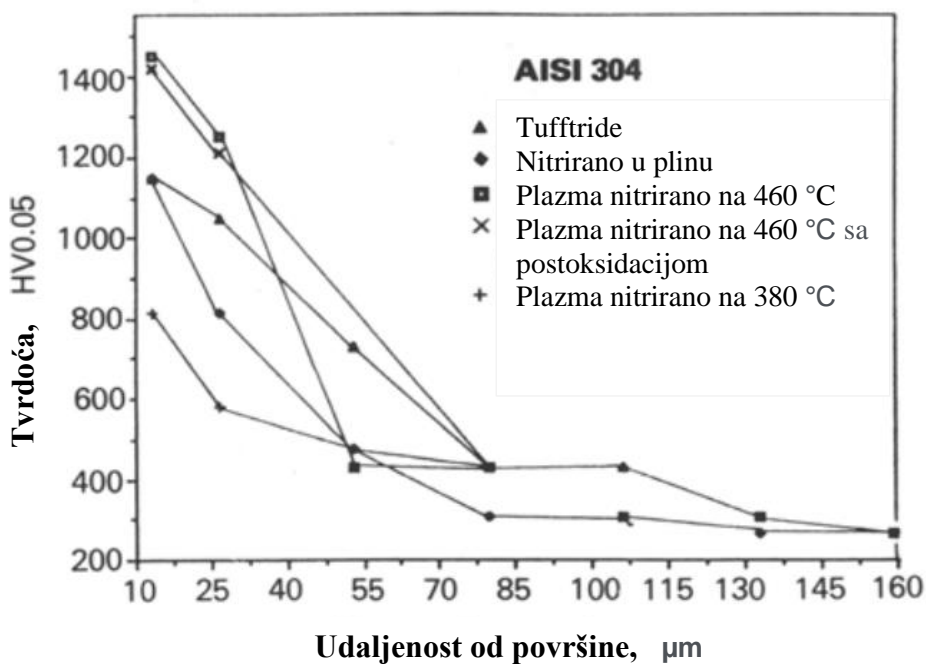
(2)

Izračunate vrijednosti naprezanja pomoću gornje jednadžbe su prikazane u tablici 5.

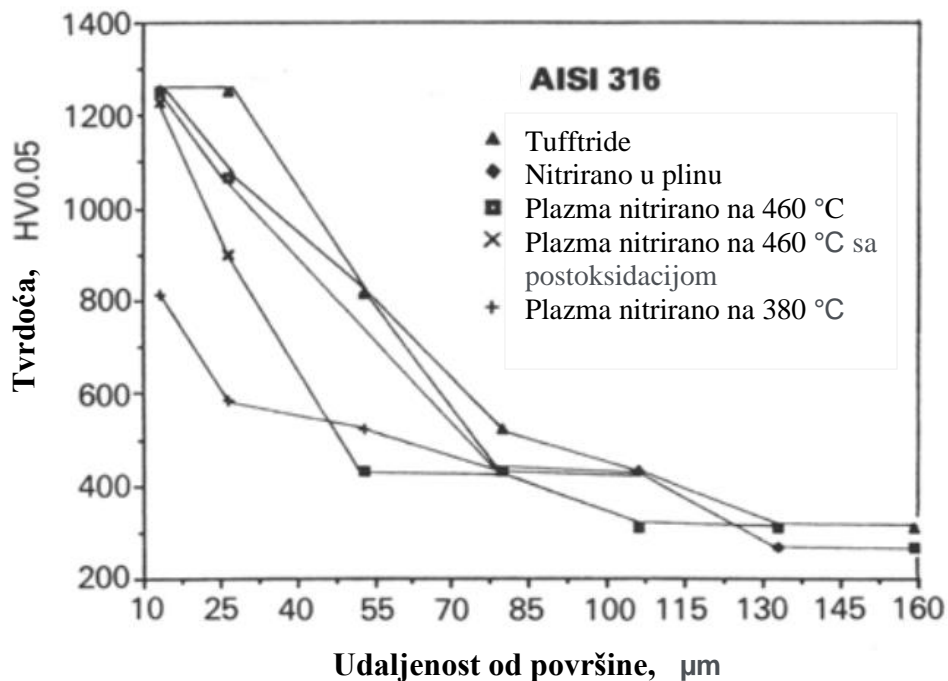
Tablica 5. Zaostala naprezanja nitriranog sloja [20]

| | | | | | |
|---------------------------|-----|-----|------|------|-----|
| Temperatura (°C) | 380 | 400 | 420 | 450 | 480 |
| Debljina sloja (µm) | 3.5 | 4.7 | 6.8 | 12.3 | 25 |
| Zaostala naprezanja (MPa) | 622 | 895 | 1021 | 886 | 691 |

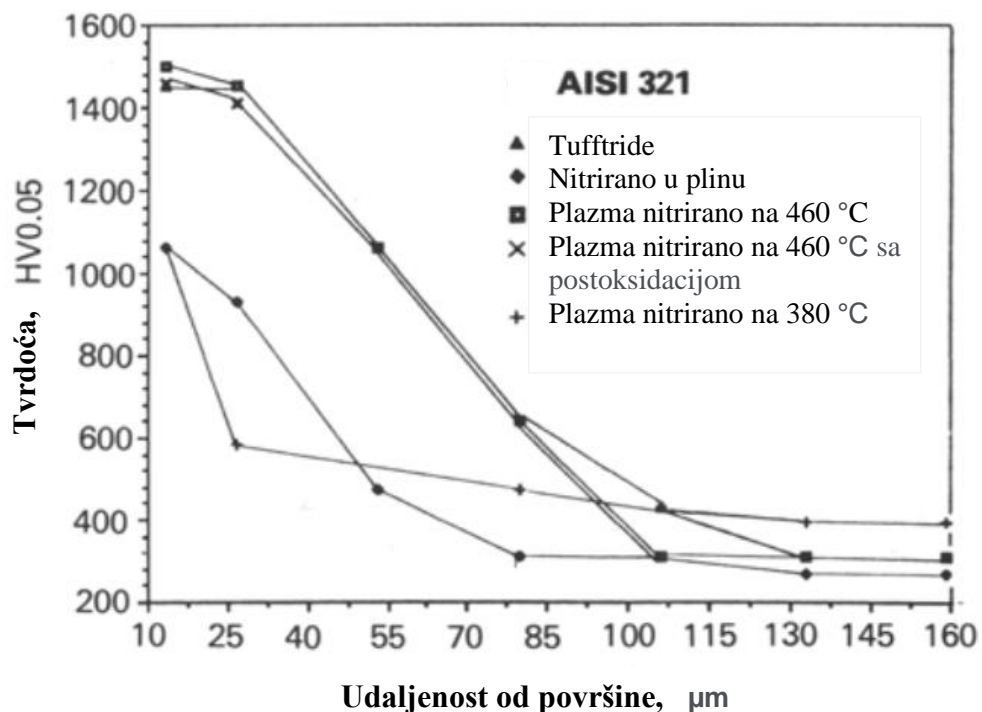
Na slikama 24., 25. i 26. se mogu vidjeti profili tvrdoće različitih nehrđajućih čelika te kojim su postupkom nitriranja dobiveni.



Slika 24. Mikrotvrdoća čelika X5CrNi18-10 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 304) [2]



Slika 25. Mikrotvrdoća čelika X5CrNiMol17-12-2 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 316) [2]

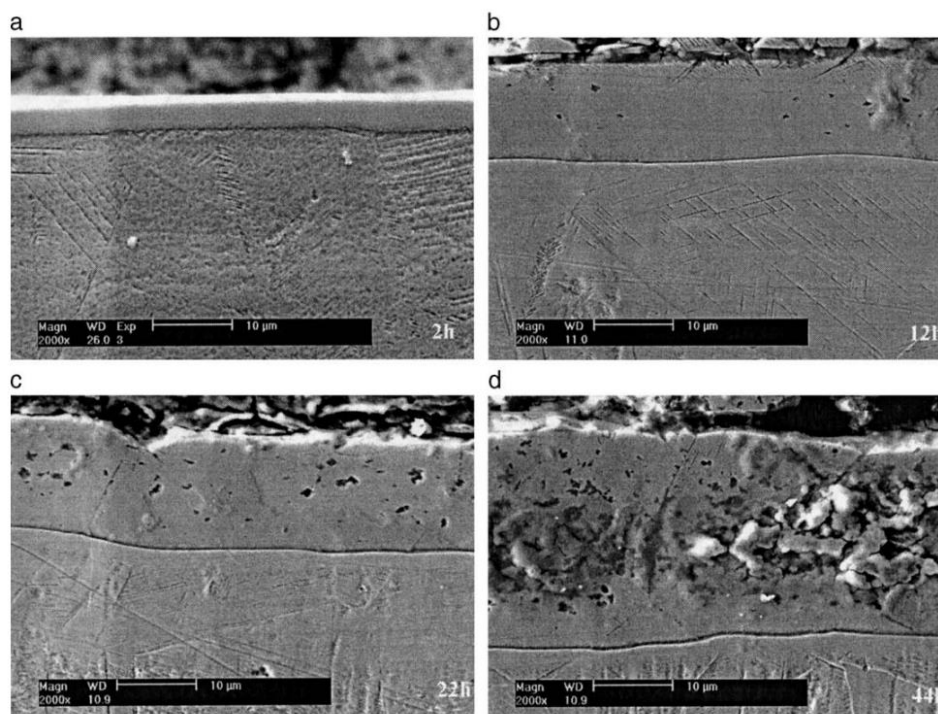


Slika 26. Mikrotvrdoća čelika X6CrNiTi18-10 nakon različitih postupaka nitriranja (AISI 321) [2]

Nitriranje u slanoj kupki je dalo dobru površinsku tvrdoću, s vrijednostima čak do 1450 HV za čelik AISI 321. Već je ustanovljeno da plazma nitriranje na temperaturi od 380 °C omogućuje bolju otpornost prema koroziji, ali je rezultiralo nižom tvrdoćom usporedno s ostalim primijenjenim postupcima nitriranja. Na 380 °C, difuznost dušika u FCC matrici austenitnog nehrđajućeg čelika je vrlo niska i legirajući elementi nisu dovoljno pokretljivi da bi se spojili s dušikom u nitride. Međutim, plazma nitrirani nehrđajući čelik na ovoj temperaturi ima površinsku tvrdoću čak 1040 HV u slučaju AISI 321, što potvrđuje izvedivost ovog postupka u svrhu održavanja što boljih svojstava čelika. [2]

4.5. Utjecaj vremena nitriranja na svojstva slojeva

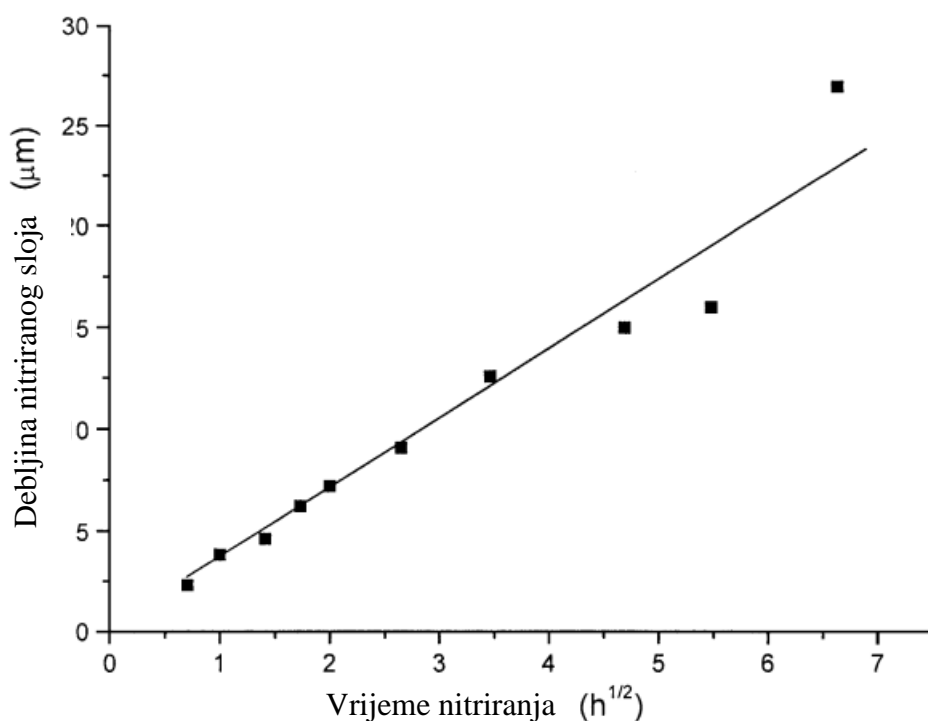
Budući da postoji blizak odnos između svojstava i mikrostrukture materijala, mijenjanje parametara obrade utječe na strukturne promjene i promjene svojstava u nitriranom sloju. Stoga je neupitan utjecaj vremena obrade na mikrostrukturu, površinsku tvrdoća, fazni sastav te ostala svojstva nitriranog sloja. Slika 27 prikazuje morfologiju presjeka plazma nitriranog sloja za različita vremena nitriranja.



Slika 27. Mikrografije nitriranih slojeva čelika (AISI 304) formiranog plazma nitriranjem na 420 °C za različita vremena obrade: a) 2 h, b) 12 h, c) 22 sata, odnosno d) 44 sata [22]

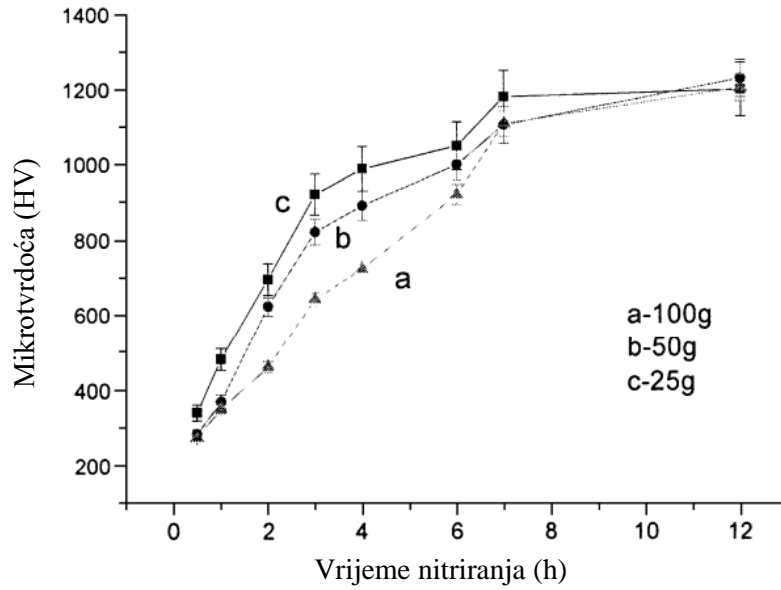
Sloj nema značajnih promjena oblika kada je vrijeme nitriranja unutar 8 h. Defekti ili taloženja se pojavljuju u nitriranim slojevima tijekom dugotrajnog nitriranja (> 12 h).

Debljina slojeva obrađenih u različitim vremenima prikazano je na slici 28. debljina nitriranog sloja je manja od 3 μm kada je obrada nitriranjem provedena tijekom 30 min. Debljina se povećava do 27 μm tijekom četvrtog sata obrade nitriranjem. [22]



Slika 28. Debljina nitriranog sloja usporedno s vremenom trajanja nitriranja [22]

Mikrotvrdoća nitriranih slojeva s obzirom na vrijeme nitriranja prikazano je na slici 29. Tvrdoća raste povećanjem vremena trajanja nitriranja. Povećanje tvrdoće s a porastom vremena nitriranja je rezultat povećanja debljine nitriranog sloja i visokog sadržaja dušika u njemu.



Slika 29. Mikrotvrdoća površine čelika X5CrNi18-10 ovisna o vremenu nitiranja (opterećenje tvrdomjera 25g, 50,g 100g) [22]

Tvrdoća uzorka nitiranog tijekom 5 h je povećana za približno 5 puta usporedno s nitiranim podlogom. Za vrijeme nitiranja preko 7 h vrijednost tvrdoće se nije mnogo promijenila. Izuzetno visoke vrijednosti mikrotvrdoće su rezultat već spomenutih velikih tlačnih naprezanja u slojevima. [22]

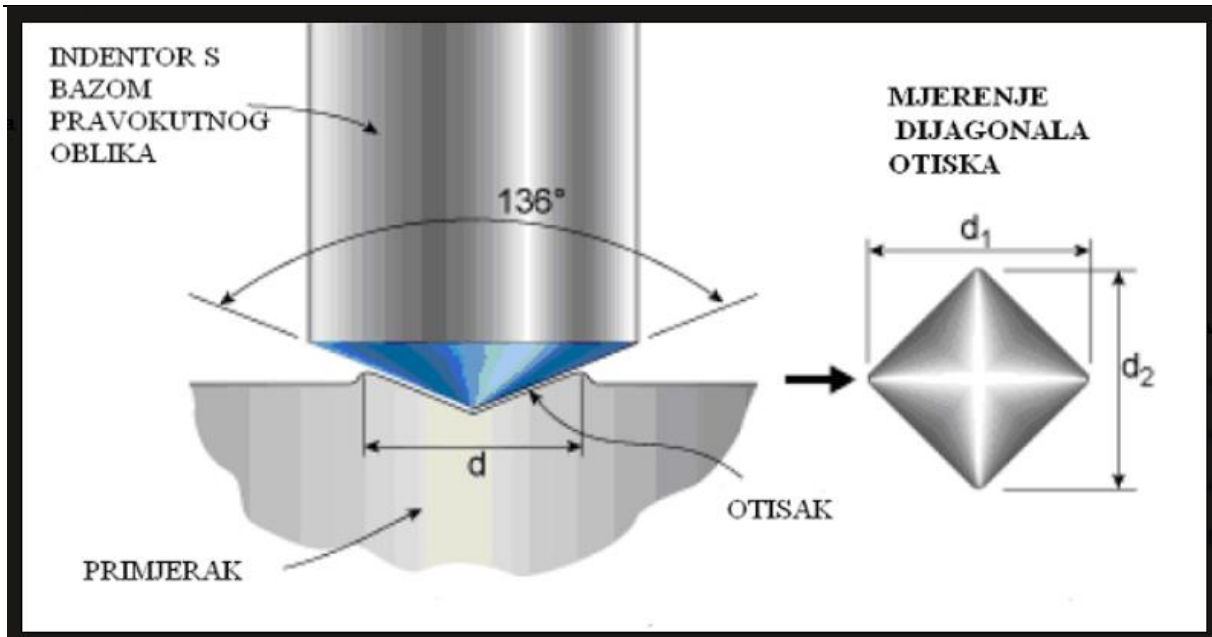
5. ISPITIVANJE TVRDOĆE METODOM VICKERS

Vickers metoda, poznata i kao Vickersova tvrdoća, je postupak za mjerenje tvrdoće materijala. Ova metoda se često koristi za određivanje tvrdoće metala, ali se može primijeniti i na druge materijale. Osnovna ideja Vickers metode je da se na površinu materijala primijeni standardizirana sila i promatra dubina otiska koji se stvori. Na temelju ovih mjerenja, može se izračunati Vickersova tvrdoća materijala.

Osnovni koraci u ispitivanju tvrdoće metodom Vickers jesu slijedeći:

1. Priprema uzorka: Materijal koji se ispituje mora biti pripremljen tako da ima ravnu i čistu površinu.
2. Primjena sile: Standardizirana sila se primjenjuje na površinu materijala putem dijamantnog piramidalnog indentora s četiri identične dijamantne kralježnice koje tvore kuteve od 136° . Sila se obično kreće između 1 i 120 kilograma sile.
3. Zadržavanje sile: Sila se održava konstantnom tijekom određenog vremenskog perioda, 10-15 sekundi.
4. Uklanjanje sile: Nakon zadržavanja sile, sila se povuče, a na površini ostaje otisak u obliku romba s dijamantnim vrhovima.
5. Mjerenje otiska: Koristi se mikroskop za precizno mjerenje dijagonala otiska. Duljina tih dijagonala omogućuje izračunavanje Vickersove tvrdoće koristeći posebne formule. Dijagonale u kvadratnom otisku se izmjere s točnošću $\pm 0,001$ mm, a debljina uzorka ili ispitivanog sloja treba biti najmanje $1,5 \cdot d$.

Na slici 30 je vidljiva shema mjerenja tvrdoće Vickers metodom.



Slika 30. penetrator i otisak kod Vickersove metode [23]

S obzirom na primjenjenu silu razlikuju se 3 tipa ispitivanja tvrdoće [24]:

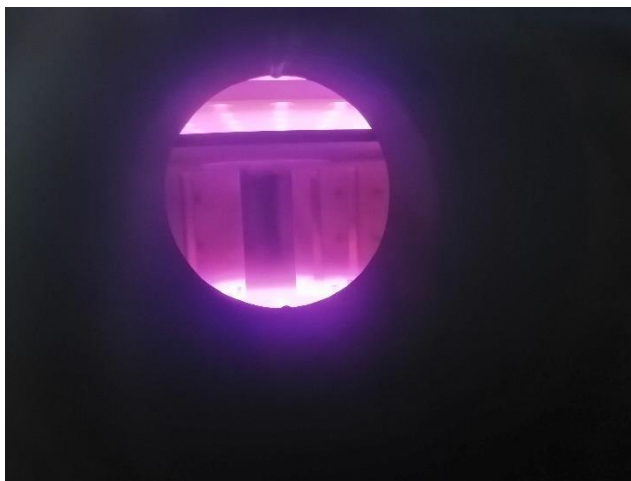
- 49,03 N ili više (Vickers test)
- 1,961 N - 49,03 N (mikrotvrdoća)
- 0,009807 N - 1,961 N (nanotvrdoća)

Prednosti Vickers metode uključuju preciznost i primjenjivost na različite materijale, uključujući metale, keramiku i plastiku. Također je vrlo korisna za mikro-otiske i tankoslojne materijale. Međutim, jedan od nedostataka je potreba za sofisticiranom opremom i vještinom u mjerenju otisaka. Vickersova tvrdoća se obično izražava u Vickersovim jedinicama (HV) i omogućuje inženjerima i znanstvenicima da procijene otpornost materijala na deformaciju ili ogrebotine, što je važno u mnogim industrijama.

EKSPERIMENTALNI DIO

6. PLAN POKUSA

U eksperimentalnom segmentu rada provesti će se plazma nitriranje uzoraka čelika X5CrNi18-10 koji je detaljnije opisan u poglavlju 2.3. Na slikama 31 i 32 je prikazan uzorak tokom i nakon plazma nitriranja. Na nitriranim uzorcima će se ispitati površinska tvrdoća i treba odrediti ukupnu dubinu nitriranja, no zbog nedostupnosti opreme potonji postupak nije izvršen. Također će se prikazati utjecaj trajanja nitriranja na tvrdoću, te će se predložiti parametri postizanja najviše tvrdoće nitrirane površine.



Slika 31. Uzorak tijekom plazma nitriranja



Slika 32. Uzorci nakon plazma nitriranja

U tablici 6 su prezentirani uzorci i parametri nitriranja.

Tablica 6. Prikaz uzoraka i parametara nitriranja

| Oznaka uzorka | Temperatura nitriranja | Vrijeme nitriranja | Sastav smjese | Napon plazme | Snaga plazme |
|---------------|------------------------|--------------------|--|--------------|--------------|
| A | Polazno stanje | | | | |
| B | 430 °C | 12 h | 120 l/h H ₂ 40 l/h N ₂ 15 l/h Ar | 350V | 2500W |
| C | 430 °C | 24 h | | | |
| D | 510 °C | 8 h | | | |
| E | 510 °C | 16 h | | | |

Ispitivanje će se provesti tehnikom HV 0,5, a to implicira silu utiskivanja indentora 0,5x9,81 N, u trajanje utiskivanja od 10 sekundi. Na slici 33. je prikazan korišteni tvrdomjer naziva Wilson-Wolpert Tukon 2100B – Instron upotrijebljen za ispitivanje mikrotvrdoće po Vickers metodi.



Slika 33. Korišteni tvrdomjer

7. REZULTATI I DISKUSIJA ISPITIVANJA

Površinska tvrdoća je ispitana na 5 uzoraka, a na svakome uzorku je tvrdoća ispitana 5 puta. Uzorka A je ispitana u polaznome stanju, a uzorak B i uzorak C su nitrirani plazmom na temperaturi od 430 °C, ali s različitim vremenima nitriranja. Za uzorak B, vrijeme nitriranja je 12h, a za uzorak C to vrijeme je 24h. Uzorci D i E su nitrirani plazmom na temperaturi od 510 °C, no vrijeme nitriranja četvrtog uzorka je 8h, dok je peti uzorak nitriran 16h.

Po iznad postavljenim parametrima ćemo prezentirati tablice u kojima iskazujemo mjerenja površinske tvrdoće za svaki uzorak i njihove izračunate srednje vrijednosti. Stoga tablica 7 nam prikazuje rezultate ispitivanja tvrdoće za polazno stanje.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja tvrdoće za uzorak A (polazno stanje)

| Redni broj ispitivanja | HV 0,5 |
|-------------------------------|-------------------|
| 1 | 210 |
| 2 | 192 |
| 3 | 238 |
| 4 | 195 |
| 5 | 190 |
| Srednja vrijednost | 205 ± 17.9 |

Jedan od ciljeva nitriranja je povišenje tvrdoće tako da je za očekivati da će neobrađeni uzorak pokazivati nižu tvrdoću od nadolazećih ispitivanja.

Nadolazeće tablice 8 i 9 će prikazati iznose tvrdoće plazma nitriranog čelika na temperaturi od 430 °C, ali s različitim vremenima trajanja proces nitriranja. Direktno ćemo vidjeti utjecaj vremena nitriranja na tvrdoću austenitnih nehrđajućih čelika.

Tablica 8. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka B

| Redni broj ispitivanja | HV 0,5 |
|---------------------------|-------------------|
| 1 | 405 |
| 2 | 324 |
| 3 | 405 |
| 4 | 432 |
| 5 | 369 |
| Srednja vrijednost | 387 ± 37.3 |

Tablica 9. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka C

| Redni broj ispitivanja | HV 0,5 |
|---------------------------|---------------------|
| 1 | 591 |
| 2 | 649 |
| 3 | 578 |
| 4 | 524 |
| 5 | 664 |
| Srednja vrijednost | 601.2 ± 50.6 |

Za očekivati je da će iznosi tvrdoće porasti u tablici 9 u usporedbi s tablicom 8. Dulje vrijeme trajanja nitriranja u plazmi rezultira porastom tvrdoće (opisano u poglavlju 4.5.).

Iduće dvije tablice će prikazati iznose tvrdoće za plazmom nitrirane uzorke na temperaturi od 510 °C u trajanju 8h (uzorak D), odnosno 16h (uzorak E).

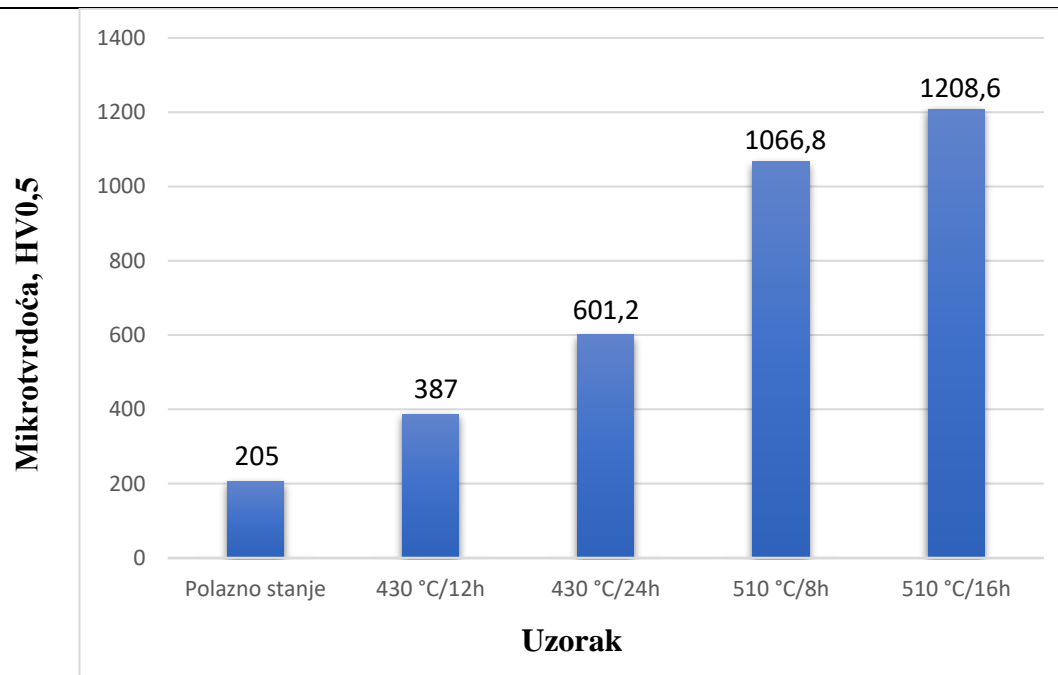
Tablica 10. Rezultati ispitivanja tvrdoće uzorka D

| Redni broj ispitivanja | HV 0,5 |
|---------------------------|-----------------------|
| 1 | 1477 |
| 2 | 1063 |
| 3 | 911 |
| 4 | 1063 |
| 5 | 820 |
| Srednja vrijednost | 1066.8 ± 225.1 |

Tablica 11. Rezultati ispitivanja uzorka E

| Redni broj ispitivanja | HV 0,5 |
|---------------------------|-----------------------|
| 1 | 1401 |
| 2 | 1426 |
| 3 | 1080 |
| 4 | 987 |
| 5 | 1149 |
| Srednja vrijednost | 1208.6 ± 175.2 |

Uočeno je da porastom temperature nitriranja, tvrdoća također raste. To se može objasniti podebljanjem nitriranog sloja što je rezultat povišenih temperatura nitriranja. Također je vidljivo da dulje vrijeme nitriranja doprinosi značajnom porastu iznosa tvrdoće austenitnih nehrđajućih čelika. Na slici 34. su vidljive srednje vrijednosti tvrdoće po uzorcima.



Slika 34. Dijagram srednjih vrijednosti tvrdoće uzoraka

Najveća razlika u površinskoj tvrdoći je između uzorka polaznog stanja A i nitriranog uzorka E koji ima najveću površinsku tvrdoću od svih uzoraka. Zaključeno je, da su u kontekstu dobivanja što više površinske tvrdoće najoptimalniji parametri uzorka E.

8. ZAKLJUČAK

U završnom radu je obavljeno istraživanje utjecaja vremena i temperature plazma nitiranja na pojedina svojstva austenitnih čelika, a konkretnije čelika X5CrNi18-10. Svrha rada je bila utvrditi utjecaj temperature i trajanja procesa plazma nitiranja na površinsku tvrdoću i dubinu nitiranog sloja. No dubina nitiranog sloja nije određena zbog nedostatka pristupa opremi.

U teorijskom dijelu rada su obrađeni austenitni čelici, nitiranje i različite metode nitiranja te utjecaj nitiranja na svojstva austenitnih čelika. U eksperimentalnom dijelu rada su obavljena ispitivanja tvrdoće nitiranih uzoraka s različitim parametrima nitiranja. Rezultati ispitivanja ukazuju da nitiranje u plazmi znatno povisuje tvrdoću austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10, te da se duljim vremenom nitiranja postižu više tvrdoće uzoraka. Najveći porast tvrdoće je vidljiv na uzorcima koji su nitirani na temperaturi od 510 °C. Tako da će uzorak kojemu je vrijeme nitiranja kraće, ali temperatura nitiranja viša pokazivati znatno veće vrijednosti tvrdoće površine. U budućnosti se preporučuju daljnja ispitivanja utjecaja promjene parametara plazma nitiranja na svojstva (otpornost na koroziju, trošenje) austenitnih nehrđajućih čelika.

Literatura

- [1] S. Kožuh, Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [2] A. Ramchandani, J.K. Dennis, Nitriding of austenetic stainless steel, Aston University
- [3] T. Filetin, F. Kovačićek i J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2007.
- [4] The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels
<https://www.atlassteels.com.au/documents/Atlas%20Technical%20Handbook%20rev%20Aug%202013.pdf> (08.09.2023.)
- [5] Metallurgy for Dummies, <https://www.metallurgyfordummies.com/austenite-gamma-iron.html> (07.09.2023.)
- [6] Stainless Steel: Versatile, Reliable, Functional and Economical,
https://www.spiusa.com/stainlesssteel_overview.php (08.09.2023.)
- [7] X5CRNI18-10, 1.4301, 304, <https://phi-motion.com/X5CrNi18-10-1-4301-X8CrNiS18-9-1-4306-x2CrNi19-11-304-304l-303-stainless-steel-15-9> (05.09.2023.)
- [8] W. Piekarska, Z. Saturnus, P. Kopas: The influence of joining technique on the deformation of laser welded T-joints https://www.researchgate.net/figure/Thermomechanical-properties-of-X5CrNi18-10-stainless-steel-4_fig4_330395408 (05.09.2023.)
- [9] B. Matijević: Toplinsko-kemijsko modificiranje površine čelika- toplinska obrada, predavanje
- [10] Prof. dr. sc. D. Landek: Proizvodni postupci- toplinska obrada, Podloge za predavanja i vježbe, Ak. god. 2013./14.
- [11] Nitriding of steels <https://gearsolutions.com/departments/hot-seat/nitriding-of-steels/> (09.09.2023.)
- [12] D. Krumes: Toplinska obradba, Strojarški fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [13] S. Kovačić: „Utjecaj nitiranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad“, Doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [14] I. Knezović: Istraživanje mogućnosti kombiniranja postupaka nitiranja u plazmi s postoksidacijom u solnoj kupci, završni rad, FSB, 2020.
- [15] TUFFTRIDE®-/QPQ®-PROCESS Dr. Joachim Boßlet / Michael Kreutz
- [16] D. Augusta: Dupleks postupak aluminiziranja i nitiranja čelika, završni rad, FSB, 2011.
- [17] F. Cajner, D. Landek, S. Šolić: Karakterizacija nitrokarburiranog sloja, MATRIB Vela Luka, 2006

-
- [18] B. Urlich, M. Kreutz: Technologie der Salzschnmelzen, Landsberg / Lech Moderne Industrie, 2001.
- [19] E. Menthe, K.-T. Rie, Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding
- [20] W. Liang, Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, Institute of Metals and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116024, PR China
- [21] G.Y. Li and M.K. Lei, Microstructure and Properties of Plasma Source Nitrided AISI 316 Austenitic Stainless Steel
- [22] Liang Wang *, Shijun Ji, Juncai Sun, Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel, Institute of Metals and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116024, PR China
- [23] Vickersova metoda ispitivanja tvrdoće <https://proizvodno-strojarstvo.blogspot.com/2011/07/vickersova-metoda-ispitivanja-tvrdoce.html> (14.09.2023.)
- [24] International standard Metallic materials — vickers hardness test
- [25] Handbook of stainless steel <http://www.steel-stainless.org/media/1546/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf> (06.09.2023.)