

# Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika

---

**Tadić, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2012**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:383635>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Ivan Tadić

Zagreb, 2012



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za 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:	
Ur.broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

**Ivan Tadić**

Mat. br.:0035160806

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**DUPLEKS POSTUPAK ALUMINIZIRANJA I NITRIRANJA  
ČELIKA**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**DUPLEX PROCESS OF ALUMINIZING AND NITRIDING OF  
STEELS**

Opis zadatka:

Aluminiziranje u granulatu ima široku primjenu za poboljšavanje korozijske postojanosti i otpornosti oksidaciji kod različitih vrsta materijala. Najčešće se primjenjuje kod ugljičnih čelika, Ni- super legura kao i kod nehrđajućih čelika. Konvencionalni postupci aluminiziranja uglavnom se provode iznad 900 °C u trajanju od nekoliko sati. Radi spriječavanja porasta zrna i izlučivanja karbida kao i poboljšavanja otpornosti na puzanje može se postupak aluminiziranja provoditi pri nižim temperaturama. Nitiranjem čelika u površinskom sloju, zavisno od sastava čelika, dolazi do nastanka željeznog nitrida i nitrida legirajućih elemenata. Kako aluminijev nitrid ima višu tvrdoću od tvrdoće željeznog nitrida, u ovom radu želi se istražiti mogućnost primjene dupleks postupka aluminiziranja i nitiranja u svrhu postizanja veće tvrdoće čelika nakon nitiranja.

U radu je potrebno:

- opisati postupke aluminiziranja čelika u granulatu te postupak nitiranja u solnoj kupci,
- u eksperimentalnom dijelu rada odabrati odgovarajući čelik, provesti izradu uzoraka, odrediti tehnološke parametre aluminiziranja te provesti postupak aluminiziranja i nitiranja,
- primjenom suvremenih metoda kvantifikacije slojeva provesti karakterizaciju dobivenog sloja.

Zadatak zadan:

17. studenog 2011.

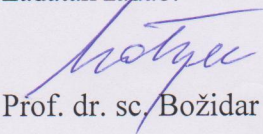
Rok predaje rada:

19. siječnja 2012.

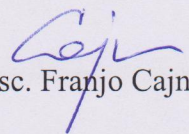
Predviđeni datum obrane:

25., 26. i 27. siječnja 2012.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SAŽETAK.....	I
POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA.....	VI
IZJAVA.....	VII
1. Uvod.....	1
2. Pregled postupaka nitriranja i nitrokarburiranja.....	3
2.1. Nitriranje u solnim kupkama.....	5
2.2. Nitriranje u plinu.....	8
2.3. Nitriranje u plazmi.....	10
3. Nastanak i svojstva nitridnog sloja.....	11
3.1. Stvaranje nitridnog sloja.....	11
3.2. Svojstva nitridnog sloja.....	14
4. Posebne obrade prije i poslije nitriranja.....	21
5. Primjena postupka nitriranja i nitrokarburiranja.....	22
6. Aluminiziranje.....	26
6.1. Pregled postupaka aluminiziranja.....	26
6.1.1. Aluminiziranje uranjanjem.....	27
6.1.2. Aluminiziranje u prašku.....	28
6.1.3. Aluminiziranje raspršivanjem.....	29
6.1.4. Aluminiziranje u vakuumu.....	29
6.1.5. Aluminiziranje u plinu.....	29
6.1.6. Elektrolitičko prevlačenje aluminijem.....	30
7. Nastajanje i svojstva aluminijskog sloja.....	31
7.1. Nastajanje aluminijskog sloja.....	31
7.2. Svojstva aluminijskog sloja.....	37
8. Primjena postupka aluminiziranja.....	40
9. Eksperimentalni dio .....	42
9.1. Provođenje pokusa nitrokarburiranja i aluminiziranja uzoraka.....	42
9.2. Plan pokusa.....	43
9.3. Aluminiziranje uzorka.....	44
9.4. Nitrokarburiranje uzoraka.....	46
9.5. Kvalitativna dubinska analiza.....	47
9.6. Priprema uzoraka za metalografska ispitivanja.....	51
9.7. Rezultati mikrostrukturnih ispitivanja.....	53
9.8. Raspodjela mikrotvrdoća u rubnom sloju.....	56
10. Zaključak.....	58
11. Literatura.....	59



## SAŽETAK

U teorijskom dijelu, detaljno su opisani postupci nitriranja i aluminiziranja, nastajanje i svojstva njihovih slojeva. Prikazane su mehaničke karakteristike svakog sloja te primjeri njihove primjene u industriji.

U eksperimentalnom dijelu proveli su se postupci nitrokarburiranja i dupleks aluminiziranja i nitrokarburiranja na čeliku 42CrMo4.

Provela se GDOES analiza na svim uzorcima, te ispitivanje mikrotvrdoće i analiza mikrostrukture dobivenih slojeva. Kod čelika na kojima je proveden dupleks postupak, GDOES analizom primjećena je slabija difuzija dušika.

Na nitrokarburiranim uzorcima potvrđen je porast tvrdoće, dok je na dupleks uzorcima, suprotno od očekivanog, zamijećen pad tvrdoće. Mogući razlozi tome su mogućnost nekorektno provedenog postupka nitrokarburiranja, a što primjenjenim metodama kvantifikacije nismo mogli potvrditi.

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Usporedbe mikrotvrdoća za postupke nitrokarburiranja (TENIFER/2h) i dupleks postupka (aluminiziranje u prašku/600 °C/6h + TENIFER/2h) [27].....	2
Slika 2.	Prikaz relativnih troškova različitih postupaka površinskog prevlačenja za niskolegirane čelike [3].....	4
Slika 3.	Automatizirana linija za nitrokarburiranje TENIFER QPQ postupkom [4].....	5
Slika 4.	Solna kupka za nitrokarburiranje sa sitom za automatizirano filtriranje rastaljene soli [16] .....	6
Slika 5.	Prikaz TENIFER (nitrokarburiranje) i TENIFER QPQ (nitrokarburiranje i naknadna oksidacija) postupka.....	6
Slika 6.	Osnovne reakcije u solnoj kupki TF1 [4].....	7
Slika 7.	Shema zvonolike peći za plinsko nitriranje [7].....	9
Slika 8.	Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje [16].....	10
Slika 9.	Dijagram stanja sustava Fe-N [1].....	11
Slika 10.	Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem ili nitrokarburiranjem [2].....	12
Slika 11.	Mikrostruktura nitridnog sloja na 1Cr5Mo čeliku nakon nagrizanja Nitalom [24].....	13
Slika 12.	Mikrostruktura legure za nitriranje komercijalnog naziva Nitralloy 135M nakon kaljenja i popuštanja te plinskog nitriranja [3].....	13
Slika 13.	Mikrostruktura čelika za topli rad X38CrMoV5-1 nakon kaljenja i popuštanja i plinskog nitriranja [3].....	13
Slika 14.	Prikaz mikrostrukture i raspored mikrotvrdoće po dubini sloja za 32CrMoV12-10 čelik nakon nitriranja u plazmi [18].....	14
Slika 15.	Neki od postupaka modificiranja i prevlačenja površina te usporedba njihovih pripadajućih tvrdoća [4].....	15
Slika 16.	Prikaz ovisnosti tvrdoće o dubini sloja za 32CrMoV13 čelik, nitriranje se odvijalo u plinskoj atmosferi sastava 80%N i 20%H <sub>2</sub> , za razna trajanja nitriranja od 2 do 8 sati.[17].....	15
Slika 17.	Prikaz koeficijenata trenja za razne toplinsko-kemijske postupke [4].....	17
Slika 18.	Dijagram gubitka mase u zavisnosti o trajanju ispitivanja čelika X2CrNiMo 18-10 [19].....	17
Slika 19.	Usporedba adhezijskog trošenja čistog i laserski nitriranog titana [14].....	18
Slika 20.	Prikaz trošenja za nitrirane i nenitrirane uzorke čelika 42CrMo4 [13].....	18

Slika 21.	Prikaz varijacija korozijskog potencijala Ekor i brzine korozije u ovisnosti o vremenu nitriranja pri različitim temperaturama za čelik 100Cr6 [15].....	19
Slika 22.	Polarizacijske krivulje za čelik 100Cr6 nakon 3 sata nitriranja u plazmi pri različitim temperaturama [15].....	20
Slika 23.	Dio osovine napravljen od 42CrMo4 čelika nakon TENIFER postupka [4].....	24
Slika 24.	Prikaz nitrokarburiranih dijelova potupkom TENIFER QPQ a) plinske opruge i klipnjače b) remenje za zatvaranje kovčega i rešetke za sušila za kosu c) osovine brisača za stakla, učvršćivači za remenice i klipovi [4].....	25
Slika 25.	Prikaz koraka u automatiziranoj proizvodnji aluminijskih prevlaka [23].....	27
Slika 26.	Dijagram stanja Fe-Al [26].....	31
Slika 27.	Mikrostruktura aluminijskog sloja na niskougljičnom S235JR čeliku nakon uranjanja u 99% taljevinu aluminija na 3 minute i naknadnog zagrijavanja na temperaturu od 650 °C na 1,5 sati [11].....	32
Slika 28.	Mikrostruktura srednje ugljičnog čelika nakon aluminiziranja uranjenjem u čistu taljevinu aluminija na 30 minuta i poliranjem površine obratka u 2% Nitalu [12].....	33
Slika 29.	Mikrostruktura srednje legiranog čelika nakon kraćeg držanja u taljevini aluminija gdje se vidi aluminijski i intermetalni sloj [12].....	33
Slika 30.	Prikaz ovisnosti debljine intermetalnog sloja o vremenu držanja za srednje ugljični čelik pri postupku aluminiziranja uranjenjem za razne temperature taljevine [10].....	34
Slika 31.	Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o vremenu trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom preradom mehaničkim vibracijama pri 560°C[9].....	34
Slika 32.	Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o temperaturi trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom mehaničkom vibracijom [9].....	35
Slika 33.	Utjecaj koncentracije ugljika u čeliku na gubitak njegove mase prilikom uranjanja u Al-Si-Fe leguru pri 660 °C nakon 10 minuta. Obratci su bili rotirani u taljevini sa dvije različite brzine vrtnje. [26].....	36
Slika 34.	Utjecaj vremena držanja obratka u Al-Si-Fe leguri na debljinu intermetalnog sloja za različite koncentracije ugljika u čeličnom obratku. Temperatura legure je 660 °C a brzina vrtnje obratka 16 o/min. [26].....	36
Slika 35.	Dijagram ovisnosti gubitka debljine čistog aluminijskog sloja o vremenu držanja za niskougljični i srednjeugljični čelik u: a) čistoj taljevini aluminija i b) leguri aluminija sa 6% silicija [12].....	37
Slika 36.	Dijagram ovisnosti povećanja mase o trajanju držanja uzoraka na 600 °C kroz 200 sati za različite čelike [9].....	38

Slika 37.	Oksidacijski test za aluminizirani i nealuminizirani srednjeugljični čelik za postupak aluminiziranja u prašku potpomognutim istosmjernom strujom od 4A [8].....	38
Slika 38.	Ispitivanje na oksidaciju pri temperaturi od 850 °C za niskougljični i nehrđajući 1Cr18Ni9Ti čelik [11].....	39
Slika 39.	Dijagram ljuštenja ugljičnog i Fe-5Cr-Mo čelika na temperaturi od 600 °C kroz 200 sati [9].....	39
Slika 40.	Prikaz dijelova koji se aluminiziraju, a) učvršćivači žica na strujnim stupovima, b) lopatice turbina, c) gljivasti ventil [21].....	42
Slika 41.	Kvalitativan dijagram kaljenja i popuštanja uzoraka.....	43
Slika 42.	Retorta za provođenje postupka aluminiziranja.....	45
Slika 43.	Peć s retortom za aluminiziranje.....	45
Slika 44.	Solna kupka u kojoj je proveden TENIFER postupak nitrokarburiranja.....	46
Slika 45.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka A nakon nitrokarburiranja od 2 sata.....	47
Slika 46.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka B nakon nitrokarburiranja od 4 sata.....	48
Slika 47.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka C nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati.....	48
Slika 48.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka C nakon aluminiziranja i nitrokarburiranja u trajanju 2 sata.....	49
Slika 49.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka D nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati.....	49
Slika 50.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka D nakon aluminiziranja i nitrokarburiranja u trajanju 4 sata.....	50
Slika 51.	Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka E nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati.....	50
Slika 52.	Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku A, nitrokarburirano postupkom Tenifer 2 sata.....	53
Slika 53.	Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku B, nitrokarburirano postupkom Tenifer 4 sata.....	53
Slika 54.	Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku C, aluminizirano i nitrokarburirano postupkom Tenifer 2 sata.....	54
Slika 55.	Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku D, aluminizirano i nitrokarburirano postupkom Tenifer 4 sata.....	54
Slika 56.	Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku E, aluminizirano.....	55



Slika 57.	Raspodjela mikrotvrdoća po dubini sloja kod čelika 42CrMo4 za razne toplinsko-kemijske obrade.....	56
Slika 58.	Raspodjela mikrotvrdoća po dubini sloja kod čelika 42CrMo4 za aluminiziranje i dupleks postupak aluminiziranja i nitrokarburiranja.....	57

## POPIS TABLICA

Tablica I.	Pregled vrsta postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala [2].....	6
Tablica II.	Postizive dubine nitridnog sloja nakon nitrokarburiranja u cijanidnim solima [7].....	16
Tablica III.	Postizive mikrotvrdoće za razne čelike nakon TENIFER postupka [4].....	18
Tablica IV.	Primjeri uspješno nitriranih dijelova u industriji koji su se pokazali kao bolja zamjena za već postojeći materijal [7].....	25
Tablica VI.	Usporedbe i karakteristike raznih postupake aluminiziranja [28].....	28
Tablica VII.	Karakteristike intermetalnih faza u Fe-Al sustavu [11].....	33
Tablica VIII.	Kemijski sastav ispitnih uzoraka.....	44
Tablica IX.	Izmjerene tvrdoće nakon kaljenja i popuštanja uzoraka.....	45
Tablica X.	Oznake uzoraka i odgovarajuća toplinsko-kemijska obrada.....	46
Tablica XI.	Parametri metalografske pripreme uzoraka.....	54

.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad napravio samostalno, koristeći znanje stečeno tijekom studija uz pomoć navedene literature.

Zahvaljujem svome mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na pruženoj pomoći pri izradi ovog rada. Svojim primjedbama i savjetima uvelike je utjecao na kvalitetu rada.

U Zagrebu, 20. siječnja 2012.

Ivan Tadić

## 1.Uvod

Toplinsko – kemijski (ili termokemijski) postupci toplinske obrade provode se u svrhu postizanja otpornosti na trošenje, koroziju, oksidaciju ili kombinirajući svojstva površinskih slojeva.

Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini. Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva.

Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini. Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva.

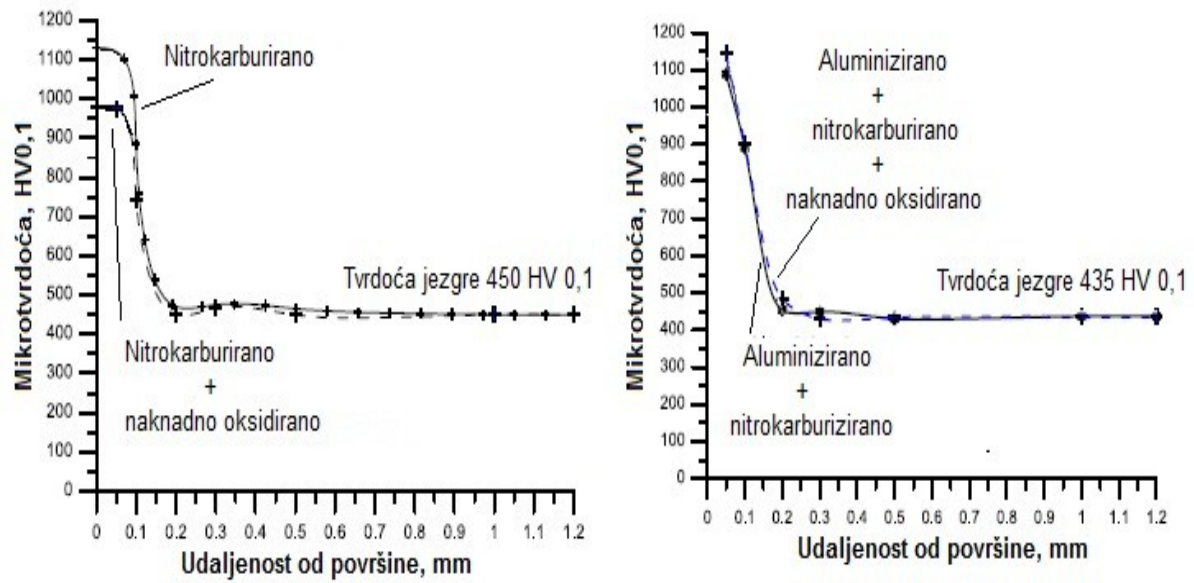
Tehnologija dupleks (eng. duplex) površinskih slojeva obuhvaća primjenu kombinacije dvaju ili više postupaka modificiranja ili prevlačenja površina. Od toga jedan sloj osigurava dovoljno čvrstu „noseću“ podlogu, a drugi daje dovoljno tvrd površinski sloj za smanjenje trošenja. Kombinacijom različitih termokemijskih postupaka moguće je postići dupleks slojeve koji će imati karakteristike obaju postupaka. Takvi slojevi mogu zadovoljiti kombinirane zahtjeve za poboljšanjem cijelog niza svojstava materijala, od mehaničkih do elektrokemijskih.

U ovom radu, prikazat će se dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja u svrhu povišenja tvrdoće i otpornosti na trošenje. Najbolji nitridotvorac od svih elemenata je aluminij, stoga se čelici koji sadrže aluminij koriste kada je potrebna visoka tvrdoća i otpornost trošenju nitriranog sloja. Problem je što čelici sa višim sadržajem aluminija (0,85-1,5 %) spadaju u skupinu skupljih čelike i time povećavaju ukupnu cijenu postupka nitriranja i nitrokarburiranja.

Postupkom aluminiziranja čelika u površinske slojeve čelika uvodi se aluminij, koji osim što stvara čisti aluminijski sloj na čeliku, difundira u čelik i tvori Fe-Al intermetalne spojeve. Zbog visokog sadržaja aluminija na površini čelika stvara se mogućnost da nakon nitriranja ili nitrokarburiranja dođe do stvaranja tvrdog aluminij nitrida, što povoljno utječe na povišenje otpornosti trošenju.

Ovaj rad se temelji na prethodnim istraživanjima gdje se uspješno primjenjivao dupleks postupak aluminiziranja i nitrokarburiziranja na čeliku [28,27]. Uspoređivali su se postupci nitrokarburiranja čelika i dupleks postupka aluminiziranja te naknadnog nitrokarburiranja. Postignute mikrotvrdoće kod uzoraka na kojima je proveden dupleks aluminiziranja i nitrokarburiranja su bile značajno veće od tvrdoća uzoraka na kojima je provedeno uobičajeno nitrokarburiranja TENIFER postupkom. Slika 1. prikazuje usporedbu mikrotvrdoće nitrokarburiranih i dupleks aluminiziranih i nitrokarburiranih postupka primjenjenih kod čelika X 38 CrMoV 5 1.





Slika 1. Usporedbe mikrotvrdoća za postupke nitrokarburiranja (TENIFER/2h) i dupleks postupka (aluminiziranje u prašku/600 °C/6h + TENIFER/2h) [27]

## 2. Pregled postupaka nitriranja i nitrokarburiranja

Nitriranje je toplinsko-kemijska obrada koja se zasniva na difuziji dušika u površinu obratka. Obrada se sastoji od izlaganja obratka na temperaturu između 500 i 600 °C u sredstvu koje otpušta dušik. Ukoliko se obrada odvija u sredstvima koja površinski sloj obogaćuju dušikom i ugljikom, tada se postupak naziva nitrokarburiranje.

Primjenjuje se tamo gdje su potrebna sljedeća svojstva:

- povećanje tvrdoće u površinskom sloju
- povoljna tribološka svojstva
- veća dinamička izdržljivost
- veća vlačna čvrstoća i granica razvlačenja
- poboljšana otpornost na koroziju kod nelegiranih i niskolegiranih čelika

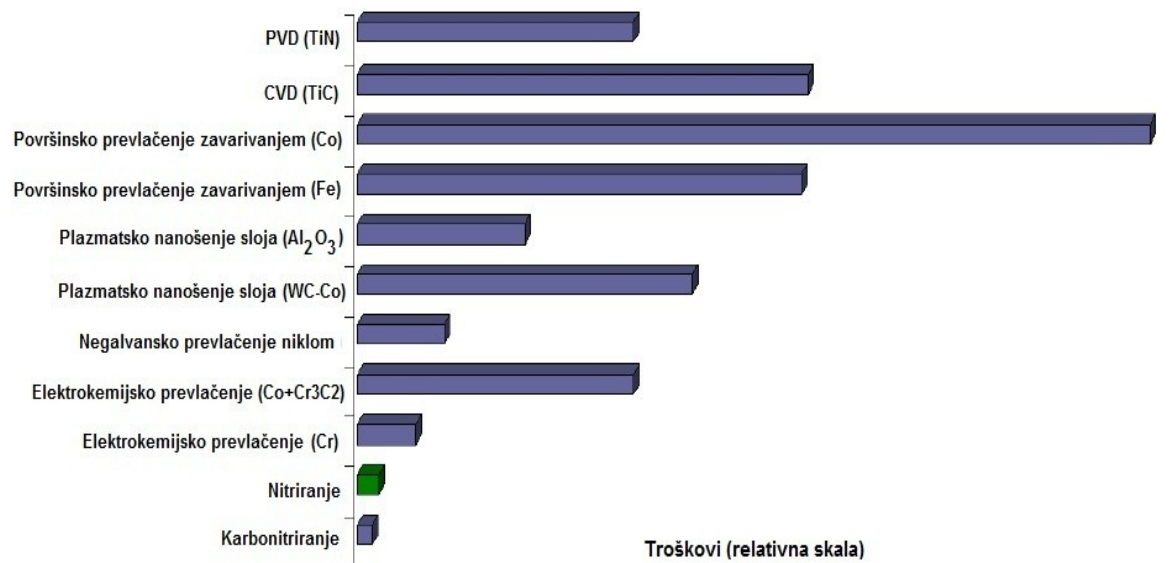
Za postupak nitriranja i nitrokarburiranja pogodni su svi čelici, čelični lijev, sivi lijev i titanove legure. Legirni čelici zbog izlučivanja nitrida u difuzijskom sloju dobivaju veću otpornost na trošenje i omogućuju primjenu većih površinskih pritisaka. Od svih legirnih elemenata koji se koriste u komercijalnim čelicima, aluminij, krom, vanadij, volfram i molibden su posebno poželjni u postupku nitriranja iz razloga što tvore nitride koji su stabilni na temperaturama nitriranja. Molibden koji je ujedno i glavni nitridotvorac pomaže u sprječavanju krhkosti pri temperaturama nitriranja. Ostali legirni elementi kao nikal, bakar, silicij i mangan, ne pridonose značajnom povećanju karakteristika nitriranog sloja.

Čelici koji se uglavnom primjenjuju za postupak nitriranja su oni koji sadrže jedan ili više elemenata nitridotvoraca. Pošto je aluminij najbolji nitridotvorac, čelici sa povećanim sadržajem aluminija (0,85-1,5 %Al) pružaju najbolje rezultate nitriranja. Krom također pospješuje svojstva čelika nakon nitriranja. Ukoliko se traži visoka otpornost na trošenje, posebno su prikladni legirani čelici za hladni rad s 12 %Cr i 2 %V. Ako nakon nitriranja ili nitrokarburiranja treba provesti ravnjanje, deformiranje ili valjanje, za to su prikladni nelegirani čelici. [2][7]

Ograničenja nitriranja ili nitrokarburiranja su sljedeća:

- smanjena korozijska otpornost kod nehrđajućih čelika,
- kod kompliciranih geometrija može doći do iskrivljenja rubova,
- kod legiranih čelika zona spojeva je vrlo krhka,
- smanjenje udarne radnje loma (žilavosti).

Na slici 2. prikazana je usporedba relativnih troškova različitih postupaka modificiranja i prevlačenja niskolegiranih čelika.



Slika 2. Prikaz relativnih troškova različitih postupaka površinskog prevlačenja za niskolegirane čelike [3]

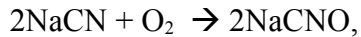
Glavni postupci za provedbu postupka nitriranja i nitrokarburiranja se provode u tekućim rastaljenim solima, plinu ili plazmi. U tablici I. su prikazane vrste postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala.

Tablica I. Pregled vrsta postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala [2]

Postupak	Sredstvo za obradu	Temperature, °C	Trajanje obrade, h
Plinsko nitriranje	Amonijak, dušik	450-590	0,5-100
Plinsko nitrokarburiranje	Amonijak + dodaci za otpuštanje ugljika	550-620	1,5-4
Nitrokarburiranje u soli	Rastaljene cijanidne soli ili soli koje sadrže cijanide	560-580	0,2-3
Plazmatsko nitriranje	Dušik + vodik	300-590	0,2-30
Plazmatsko nitrokarburiranje	Dušik + vodik + dodatak za otpuštanje ugljika	300-500	0,2-30

## 2.1. Nitriranje u solnim kupkama

Nitriranje u solnim kupkama provodi se uranjanjem i držanjem obratka u solima koje sadrže cijanide (NaCN) uz dodatak kalijeva cijanata (KCNO). Za vrijeme procesa nitrokarburiranja sol se oksidacijom raspada na:



a nastali natrijev, odnosno kalijev cijanat daljnjom oksidacijom daje:



Dobiveni dušik difundira u površinu predmeta i stvara sa željezom i ostalim legirnim elementima nitride. Dok kod nitriranja u plinu u površinu predmeta difundira samo dušik, kod nitrokarburiranja putem ugljičnom monoksida u površinu obratka difundira i ugljik.

Najuobičajen postupak nitrokarburiranja u solnim kupkama je poznatiji kao TENIFER postupak. TENIFER postupak ima više varijanti: TENIFER Q ( gašenje nakon obrade), TENIFER QP (gašenje + poliranje) i TENIFER QPQ (gašenje + poliranje + naknadna oksidacija)

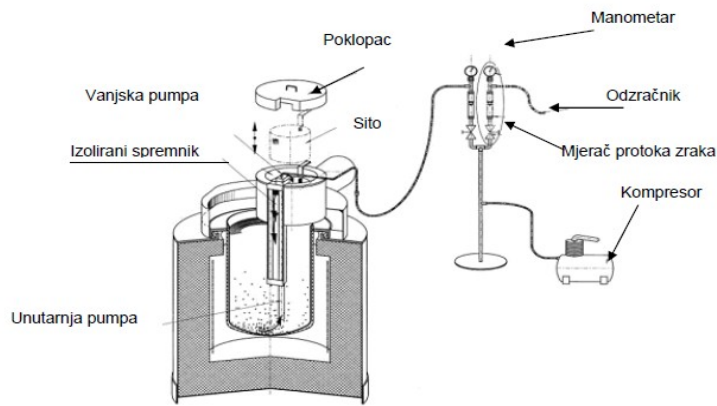
U usporedbi s ostalim postupcima nitrokarburiranja, TENIFER postupak je vrlo lagan za provođenje. Postupak se može obaviti ručno ili u potpuno automatiziranim postrojenjima.

Na slici 3. prikazan je jedan moderno opremljen, potpuno automatiziran pogon za nitrokarburiranje u soli, a na slici 4. suvremena izvedba kupke za nitriranje sa sitom za filtriranje rastaljene soli.



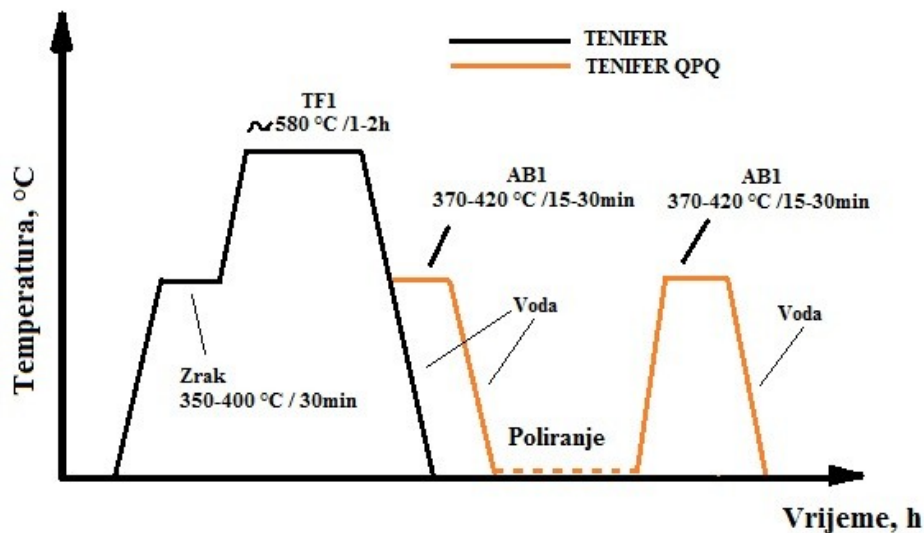
Slika 3. Automatizirana linija za nitrokarburiranje TENIFER QPQ postupkom [4]





Slika 4. Solna kupka za nitrokarburiranje sa sitom za automatizirano filtriranje rastaljene soli [16]

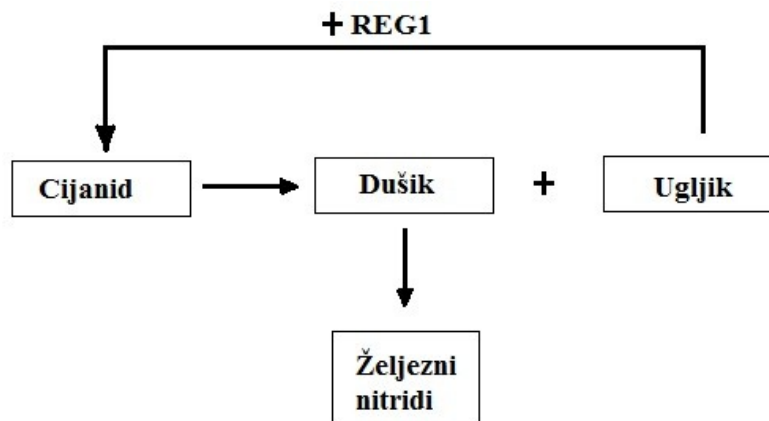
TENIFER postupak se sastoji od predgrijavanja obratka u zračnoj atmosferi pri 350-400 °C nakon čega se obradak uranja u solnu kupku (materijal lonca kupke je čisti titan ili titanova legura kako bi se smanjio negativan utjecaj željeza na sastav kupole) pri temperaturi između 480-630 °C (obično 580 °C). Solna kupka je otopina soli (komercijalnim imenom TUFFTRIDE TF1). Nakon držanja obratka u solnoj kupki (obično od 60 do 120 min) obradak se vadi van i hladi raznim medijima (voda, oksidativna kupka za hlađenje AB1, zrak, dušik, ulje) ovisno o veličini obratka i traženim svojstvima nitriranog sloja. Na slici 5. je prikazan TENIFER i TENIFER QPQ postupak nitriranja čelika (nitrokarburiranja)



Slika 5. Prikaz TENIFER (nitrokarburiranje) i TENIFER QPQ (nitrokarburiranje i naknadna oksidacija) postupka

Ukoliko se radi o TENIFER QP postupku, nakon ohlađivanja obratka s temperature nitrokarburiranja provodi se poliranje obratka upotrebom finog brusnog papira kojim se skida 2-3  $\mu\text{m}$  površinskog poroznog sloja. Tako pripremljen obradak ima manju hrapavost površine i niži koeficijent trenja. Kod TENIFER QPQ postupka, pri prvom hlađenju s temperature nitrokarburiranja provodi se oksidacija u AB1 kupki pri 370-420 °C u trajanju 15-30 min s ciljem povišenja korozivne postojanosti. Nakon toga slijedi poliranje i opet naknadna oksidacija u AB1 kupki što dodatno povećava korozivnu otpornost.

Glavni faktori koji utječu na TENIFER postupak su temperatura, trajanja postupka i sastav soli. Sastav soli se većim dijelom sastoji od alkalnog cijanida i alkalnog karbonata. Otopina se nalazi u posebnom loncu u kojem je smješten uređaj za prozračivanje. Aktivni sastojak u TF1 kupki je alkalni cijanid. Tijekom nitrokarburiranja nastaje reakcija između površine obratka i alkalnog cijanida, koja rezultira stvaranju alkalnog karbonata. Dodavanjem određene količine netoksičnog regeneratora REG 1, ponovno se stvaraju aktivne komponente nitriranja i aktivnost TF1 kupke se na taj način održava u vrlo uskim granicama (Slika 6.). [4][1]



Slika 6. Osnovne reakcije u solnoj kupki TF1 [4]

Kako regeneracija nastupa bez promjene volumena u kupki, otopljeni sastojci se ne trebaju odstranjivati iz soli. Gubici soli koji nastaju vađenjem obratka iz kupke se kompenziraju nadopunom TF1 soli.

Specijalno napravljena kupka za hlađenje AB1 koristi se za proces oksidacije nakon nitrokarburiranja u soli. Tijekom procesa hlađenja u AB1 kupki, na površini obratka nastaje crni željezni sloj (magnetit) koji dodatno pospješuje otpornost koroziji. Temperature AB1 kupke se kreću između 370-420 °C. Uz oksidaciju, AB1 kupka ima pozitivan utjecaj na dimenzijsku stabilnost hlađenih obradaka.

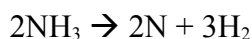
Prednost TENIFER postupka nad ostalim postupcima nitriranja i nitrokarburiranja su sljedeće [4]:

- komponente koje zahtijevaju različita vremena nitrokarburiranja se mogu zajedno držati u istoj solnoj kupki,
- različiti materijali se mogu nitrokarburirati u jednom šaržiranju,
- vrijeme procesa je vrlo kratko,
- za ohlađivanje se upotrebljavati mediji s različitim brzinama hlađenja (voda, AB1, zrak, dušik...)
- TENIFER proces se provodi pri temperaturama između 480-630 °C.

## 2.2. Nitriranje u plinu

Plinsko nitriranje je toplinsko-kemijski postupak gdje disocijacijom amonijaka dušik difundira u površinu željezne legure pri temperaturama 495-565 °C gdje tvori nitridne slojeve.

Amonijak (NH<sub>3</sub>) disocira u peći (uz čelične predmete kao katalizatore) po jednadžbi:



Dobiveni dušik može difundirati u površinske slojeve čeličnih obradaka. Kod plinskog nitriranja se opažaju tri faze:

- disocijacija NH<sub>3</sub>
- ulazak N u  $\alpha$ -Fe, u početku čvrstu otopinu, da bi se kasnije spojio u Fe<sub>4</sub>N,
- difuziju u dubinu.

Za razliku od nitriranja i nitrokarburiranja u solima, gdje se mogu koristiti praktički svi željezni materijali, kod plinskog nitriranja čisto željezo i bifazne Fe-C legure nakon nitriranja daju tanak i krhak sloj koji je neupotrebljiv. Znatno poboljšanje nitriranih svojstava dati će tek jaki nitridotvorci kao što su Al, V, Cr, Mo, Ti i Nb.

Peći za nitriranje izvode se od vatrootpornog čelika (X15 CrNiSi 25 20 s oko 2,0 %Si) koji nije u stanju apsorbirati dušik. Naprave i stalci za peć izrađuju se od Ni-legure ili od istog vatrootpornog čelika.

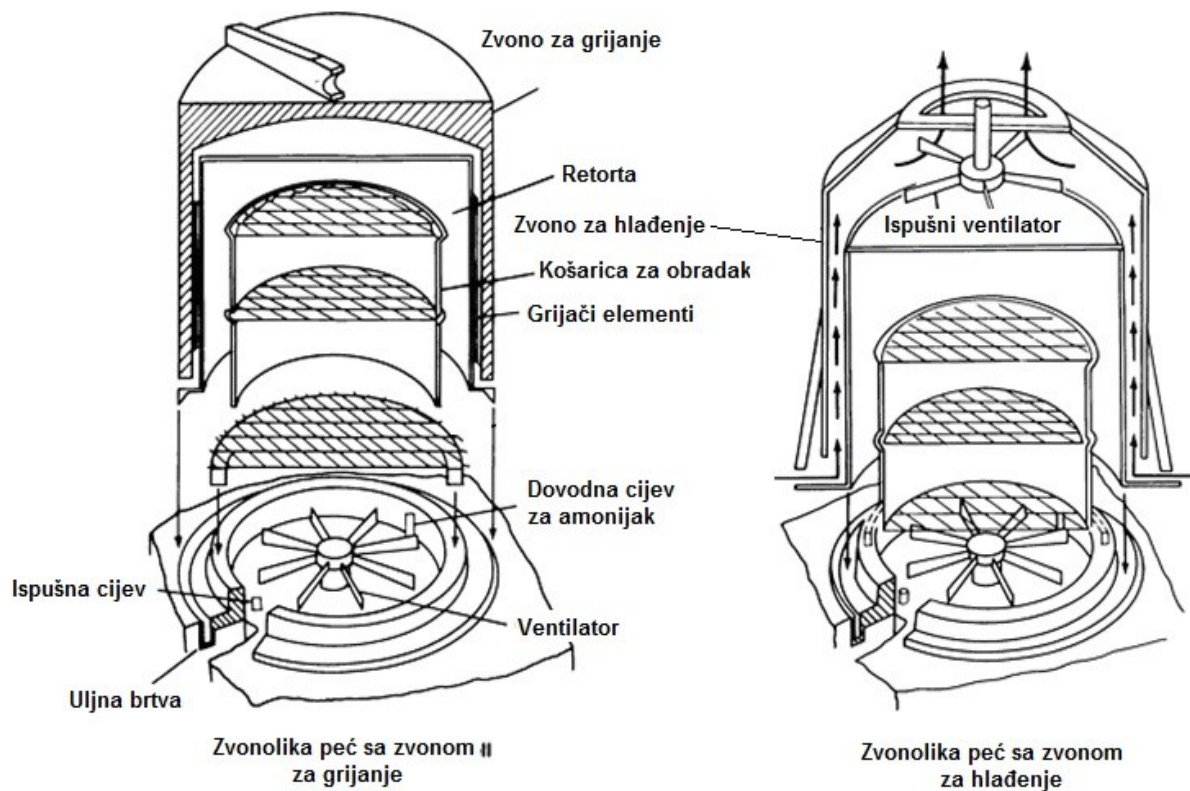
Prije nitriranja retortu treba ispirati amonijakom sve dok udio zraka ne padne ispod 3%. Nakon toga treba povisiti temperaturu retorte na 500-550 °C i u nju uvesti NH<sub>3</sub> pod tlakom od 250 Pa te obično stupnjem disocijacije 15-30%.

Postoje dva postupka plinskog nitriranja u amonijaku, jednostruko i dvostruko.

U jednostrukom nitriranju koriste se temperature od 495-525 °C i stupanj disocijacije se kreće od 15 do 30%. Ovaj postupak proizvodi krhak, dušikom bogat bijeli sloj na površini obratka.

Dvostruki postupak nitriranja, također zvan i FLOE® proces, ima prednost naknadnog smanjenja debljine bijelog nitridnog sloja. Prvi korak u dvostrukom postupku nitriranja je osim po vremenu, identičan jednostrukom postupku. Drugi korak započinje podizanjem temperature na 550-565 °C, dok je stupanj disocijacije povećan na 65-80% (poželjno 75-80%). Općenito, za dostizanje tako visokih stupnjeva disocijacije u drugom koraku, potreban je vanjski disocijator amonijaka. [7][1]

Primjer retorte za plinsko nitriranje prikazan je na slici 7.



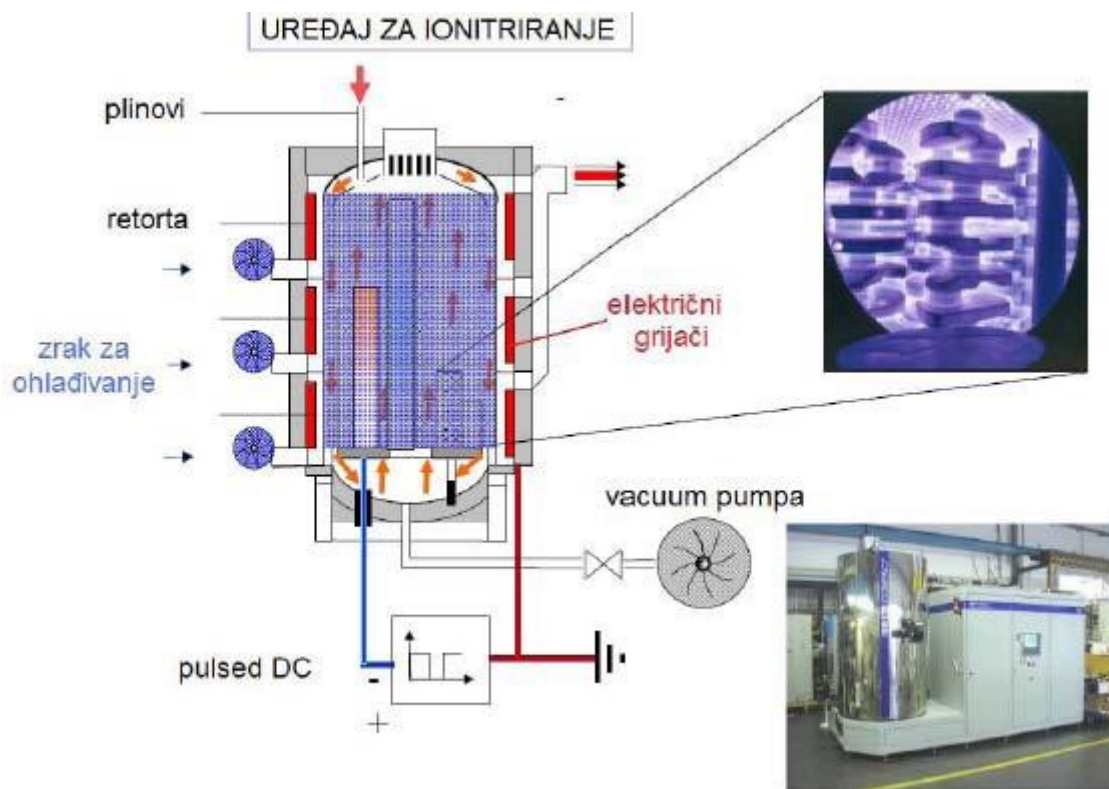
Slika 7. Shema zvonolike peći za plinsko nitriranje [7]



### 2.3. Nitriranje u plazmi

Postupci ionizacije prvi puta su primjenjeni 60-ih godina 20. stoljeća. Ionitiranje je poboljšana verzija poznatih postupaka nitriranja koristeći se mehanizmom izbijanja iona. U vakuumu, električna energija visokog napona koristi se za stvaranje ionizirane atmosfere za stvaranje plazme preko koje ubrzavaju dušikovi ioni prema dijelovima obradka (slika 8).

„Bombardiranjem“ ionima se zagrijava obradak, čisti površina i unosi dušik. Iako ionitiranje nudi mnogobrojne prednosti u pogledu brzine trajanja postupka, dobivene kvalitete površine i slojeva, veće iskoristivosti energije, itd. ograničavajući faktor je vrlo visoka cijena opreme [6].



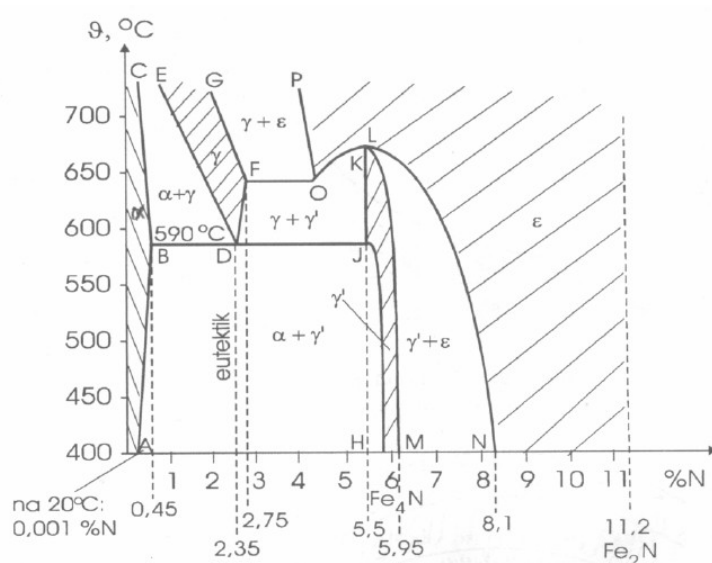
Slika 8. Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje [16]

### 3. Nastanak i svojstva nitridnog sloja

#### 3.1. Stvaranje nitridnog sloja

Kao što je već spomenuto, nitriranje i nitrokarburiranje je proces površinske toplinske obrade kojom se na površini obratka stvara nitridni sloj otporan na trošenje. Otpornost na trošenje se prvenstveno dobiva stvaranjem nitrida. Dušik sa željezom stvara željezne nitride kao što su  $\text{Fe}_2\text{N}$  i  $\text{Fe}_4\text{N}$ , a s legirajućim elementima legirne nitride, kao  $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$  itd...

Nastanak odgovarajućeg tipa nitrida prikazan je u dijagramu stanja Fe-N, slika 9.



Slika 9. Dijagram stanja sustava Fe-N [1]

Iz dijagrama stanja Fe-N vidljivo je da postoje 4 različite faze,  $\alpha$ -faza,  $\gamma$ -faza,  $\gamma'$ -faza i  $\epsilon$ -faza.

$\alpha$ -faza: kubična prostorno centrirana Fe-rešetka (BCC); na 590 °C otapa 0,45 %N, a na 20°C 0,001 %N

$\gamma$ -faza: FCC- rešetka željeza, atom N u intersticijskim prostorima Fe-rešetke. Postoji samo pri >590 °C, a otapa maksimalno 2,75 %N. Na 2,35% je eutektoid, koji hlađenjem postaje braunit, a sastoji se od faza  $\alpha$  i  $\gamma$

$\gamma'$ : kubično plošno centrirana rešetka, promjenjiva je sastava 5,5-5,95 %N, odgovara kemijskom spoju  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Iznad 650 °C disocira.

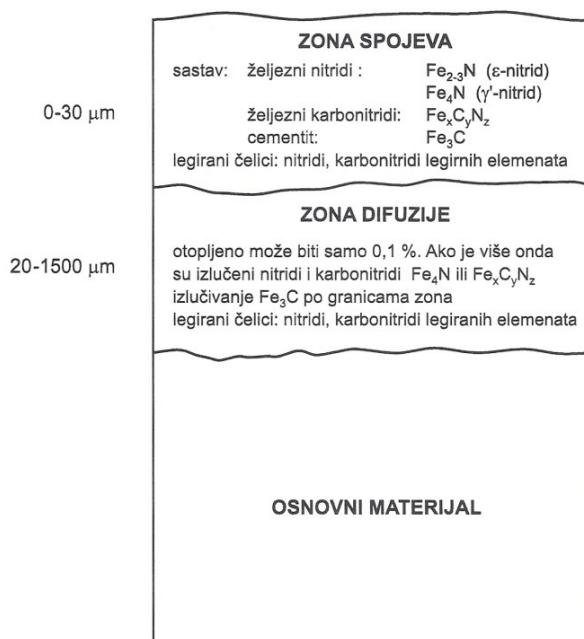
$\epsilon$ : faza je kemijski spoj  $Fe_{2-3}N$ , promjenjivog sastava (8,1-11,2 %N), heksagonske rešetke i disocira iznad 500 °C.

Zona spojeva nalazi se na vanjskom području, u kojem su spojevi koji sadrže dušik (nitridi, karbonitridi) i koji se po svom strukturnom sastavu bitno razlikuju od ostalih područja.

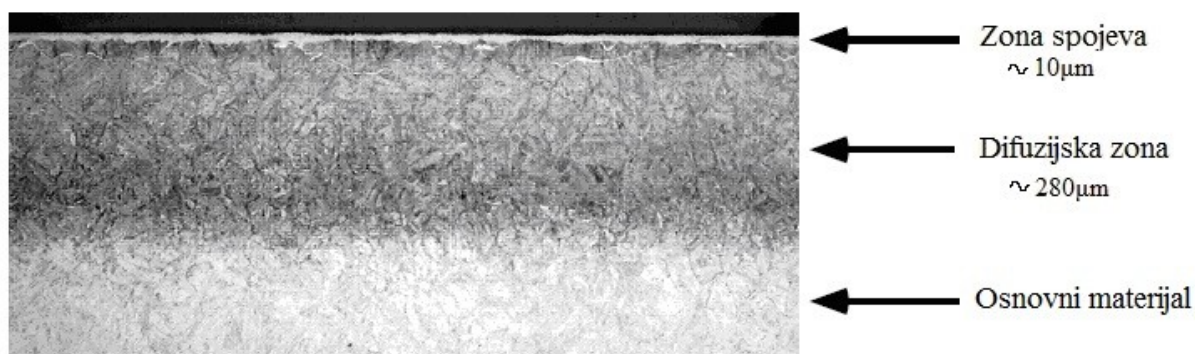
U zoni spojeva moguća je prisutnost i pora, čija količina i raspored ovise o materijalu i vrsti postupka.

Zona difuzije karakteristična je po tome jer u njoj dolazi do izlučivanja legiranih elemenata koji su sadržani u osnovnom materijalu. To dovodi do značajnog povišenja tvrdoća u odnosu na poboljšani osnovni materijal, a time se dobiva oslonac zone spojeva i nastaju tlačna naprezanja. Kod legiranih čelika pri nitriranju sa zonom spojeva dolazi do izlučivanja cementita na granicama zrna paralelno s gornjom površinom. Na **slici X**. prikazan je nitrirani sloj koji se sastoji od spojeva i zona difuzije. Iznad 590 °C stvaraju se krhki i neuporabljivi spojevi Fe-N, pa su zato temperature nitriranja niže od 590 °C. [1][2]

Na slici 10. shematski je prikazan površinski sloj dobiven nitriranjem ili nitrokarburiranjem, a na slikama 11., 12. i 13. prikazane su mikrostrukture nitridnih slojeva na raznim materijalima



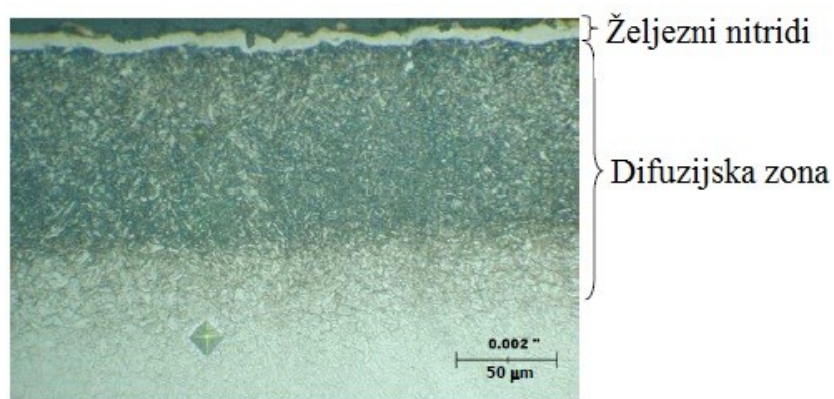
Slika 10. Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem ili nitrokarburiranjem [2]



Slika 11. Mikrostruktura nitridnog sloja na 1Cr5Mo čeliku nakon nagrizanja Nitalom [24]



Slika 12. Mikrostruktura legure za nitiranje komercijalnog naziva Nitralloy 135M nakon kaljenja i popuštanja te plinskog nitiranja [3]



Slika 13. Mikrostruktura čelika za topli rad X38CrMoV5-1 nakon kaljenja i popuštanja i plinskog nitiranja [3]

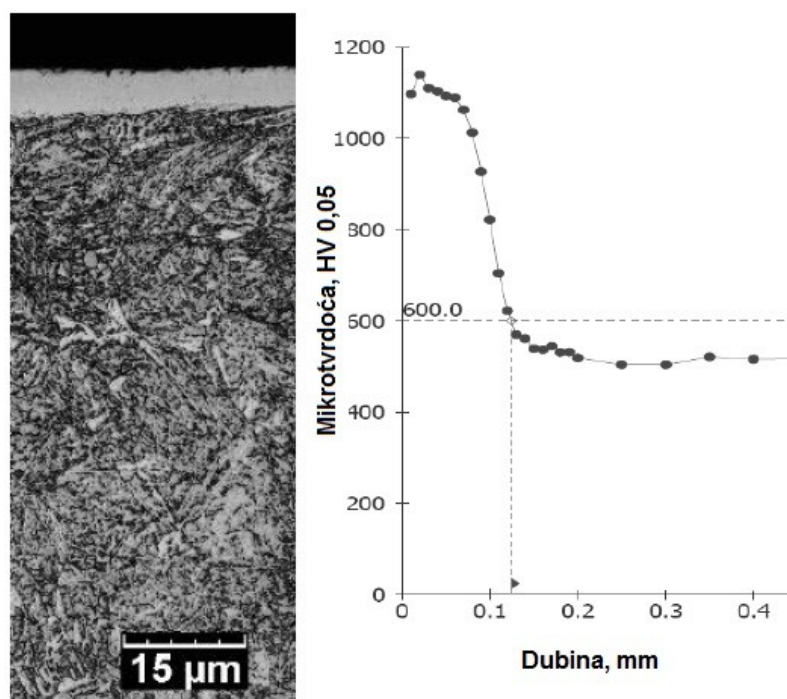
### 3.2. Svojstva nitridnog sloja

Kao što je već spomenuto, mikrostrura i svojstva nitridnog sloja veliki dijelom su određeni osnovnim materijalom. U tablici II. navedene su postizive dubine nitridnog sloja nakon nitrokarburiranja.

Tablica II. Postizive dubine nitridnog sloja nakon nitrokarburiranja u cijanidnim solima [7]

Materijal	Dubina nitriranog sloja
Ugljični i niskolegirani čelici	4-30 $\mu\text{m}$
Alatni i kalupni čelici	4-30 $\mu\text{m}$
Brzorezni čelici	...30 $\mu\text{m}$
Korozijski i toplinski otporni čelici	4-30 $\mu\text{m}$
Temper, nodularni i sivi lijev	4-30 $\mu\text{m}$
Praškasti	4-30 $\mu\text{m}$

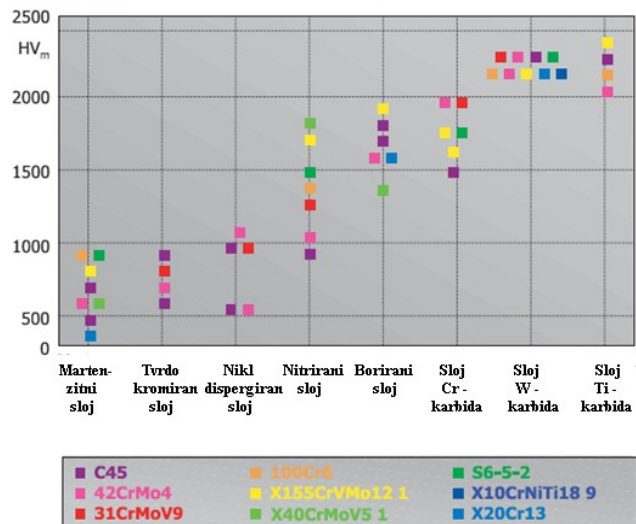
Prikaz mikrostrukture te ovisnosti mikrotvrdoća o dubini sloja prikazan je u slici 14.



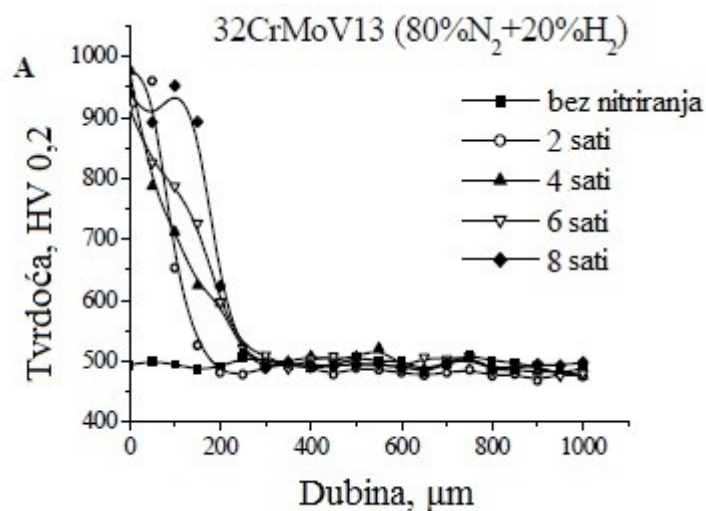
Slika 14. Prikaz mikrostrukture i raspored mikrotvrdoće po dubini sloja za 32CrMoV12-10 čelik nakon nitriranja u plazmi [18]

Ovisno o osnovnom materijalu, tvrdoća nitridnog sloja kretat će se od 800 - 1500 HV. Slika 15. prikazuje usporedbu tvrdoća raznih postupaka modificiranja i prevlačenja površina.





Slika 15. Neki od postupaka modificiranja i prevlačenja površina te usporedba njihovih pripadajućih tvrdoća [4]



Slika 16. Prikaz ovisnosti tvrdoće o dubini sloja za 32CrMoV13 čelik, nitriranje se odvijalo u plinskoj atmosferi sastava 80%N i 20%H<sub>2</sub>, za razna trajanja nitriranja od 2 do 8 sati.[17]

Tablica III. prikazuje mikrotvrdoće za razne čelike nakon nitrokarburiranja u soli.

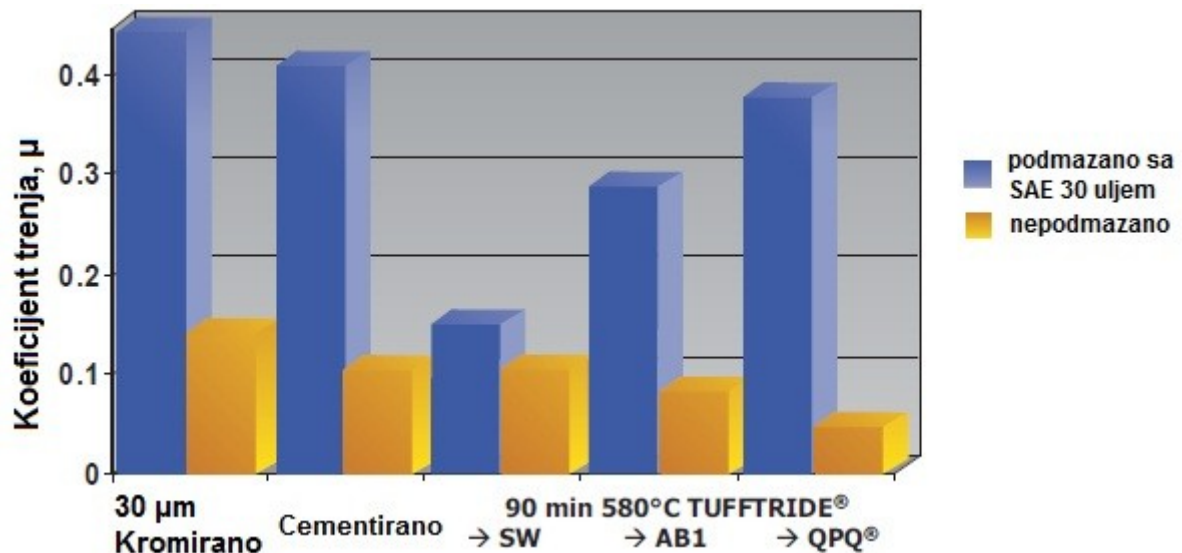
Tablica III. Postizive mikrotvrdoće za razne čelike nakon TENIFER postupka [4]

Čelik		Vlačna čvrstoća nakon kaljenja i popuštanja, (N/mm <sup>2</sup> )		Mikrotvrdoće nakon Tenifer postupka pri 580 °C nakon 90min		
Naziv	Broj čelika	2 sata	6 sati	HV 1	HV 10	HV 30
Ck15	1.1141	600	550	350	300	200
C45W3	1.1730	750 - 850	700 - 800	450	350	250
Ck60	1.1221	750 - 900	700 - 800	450	350	250
20MnCr5	1.7147	800 - 950	800 - 900	600	450	400
53MnSi4	1.5141	850 - 950	800 - 900	450	400	350
90MnV8	1.2842	1000 - 1200	900 - 1100	550	450	400
42CrMo4	1.7225	900 - 1200	900 - 1100	650	500	450
X19NiCrMo4	1.2764	900 - 1100	900 - 1000	600	500	450
55NiCrMoV6	1.2713	1200 - 1400	1150 - 1300	650	550	500
56NiCrMoV7	1.2714	1300 - 1500	1250 - 1400	650	550	500
50NiCr13	1.2721	1200 - 1350	1100 - 1200	600	500	450
X20Cr13	1.2082	1000 - 1200	1000 - 1200	> 900	600	450
X35CrMo17	1.4122	1000 - 1200	1000 - 1200	> 900	700	550
X210Cr12	1.2080	1500 - 1700	1400 - 1600	> 800	600	450
X210CrW12	1.2436	1500 - 1800	1400 - 1650	> 800	600	500
X165CrMoV12	1.2601	1400 - 1900	1400 - 1700	> 800	650	500
45CrMoW58	1.2603	1500 - 1800	1400 - 1700	800	700	600
X32CrMoV33	1.2365	1700 - 1800	1600 - 1750	> 900	850	700
X38CrMoV51	1.2343	1700 - 1900	1500 - 1700	> 900	850	700
X37CrMoW51	1.2606	1700 - 1900	1600 - 1800	> 900	800	700
X30WCrV53	1.2567	1700 - 1900	1600 - 1800	> 900	850	750
X30WCrV93	1.2581	1500 - 1800	1500 - 1700	> 900	850	800

Otpornost na trošenje najviše pruža zona spojeva nastala nakon nitriranja ili nitrokarburiranja odnosno karbonitridna zona umjerene tvrdoće (do  $\approx 700$  HV 0,01). Zbog svoje heksagonske rešetke ( $\epsilon$ -faza odnosno  $F_2N$ ) postiže se inkompatibilnost prema ostalim oblicima metalnih rešetaka, što ukazuje na povišenu otpornost na adhezijsko trošenje.

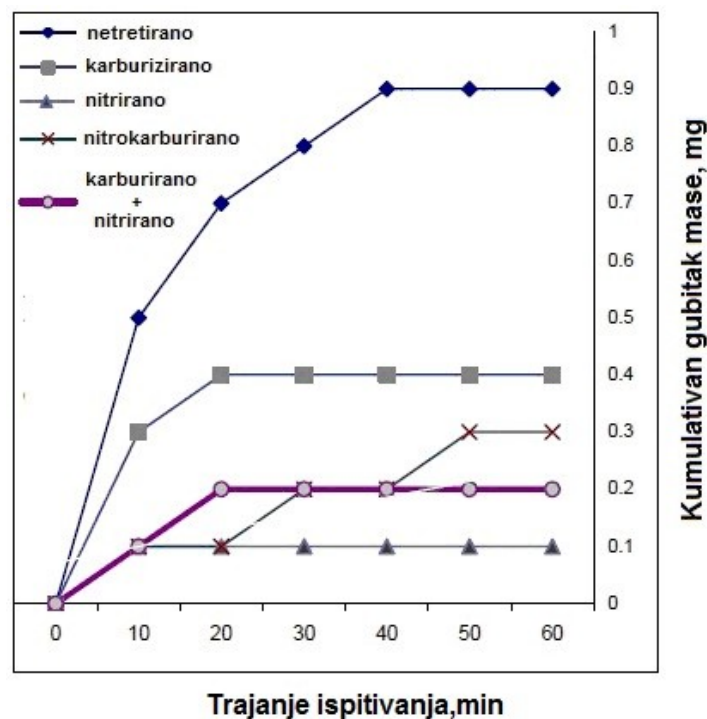
Testovi na otpornost trošenja i primjeri iz prakse potvrđuju superiornost nitriranja i nitrokarburiranja naspram indukcijskog kaljenja ili tvrdog kromiranja. U mnogim slučajevima otpornost trošenju je povećana naknadnim oksidiranjem površine.

Na slici 17. prikazan je dijagram koji prikazuje koeficijent trenja za različite toplinsko-kemijske postupke. Testovi su provedeni na Amsler diskovima, gdje se jedan disk vrti 200 o/min a drugi je stacionaran. Da bi se izbjeglo adhezivno trošenje sila koja je primjenjena na diskove se kretala između 5-30 N. Vidljivo je da podmazani i nepodmazani nitrokarburirani dijelovi imaju manji koeficijent trenja u usporedbi s ostalim toplinsko-kemijskim postupcima.



Slika 17. Prikaz koeficijenta trenja za razne toplinsko-kemijske postupke [4]

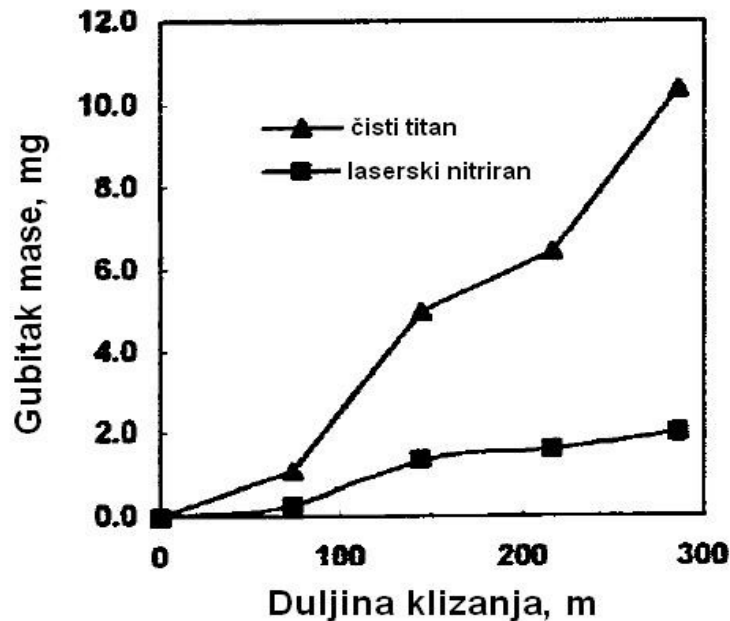
Prikaz otpornosti na adhezijsko trošenje austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNiMo18-10 prikazan je na slici 18. Proveden je suhi test adhezijskog trošenja i rezultati gubitka mase su prikazani u ovisnosti o trajanju ispitivanja. Vidljivo je da su postupci nitriranja i nitrokarburiranja daleko bolji nego kod čelika na kojem nije provedena nikakva toplinsko-kemijska obrada.



Slika 18. Dijagram gubitka mase u zavisnosti o trajanju ispitivanja čelika X2CrNiMo 18-10 [19]

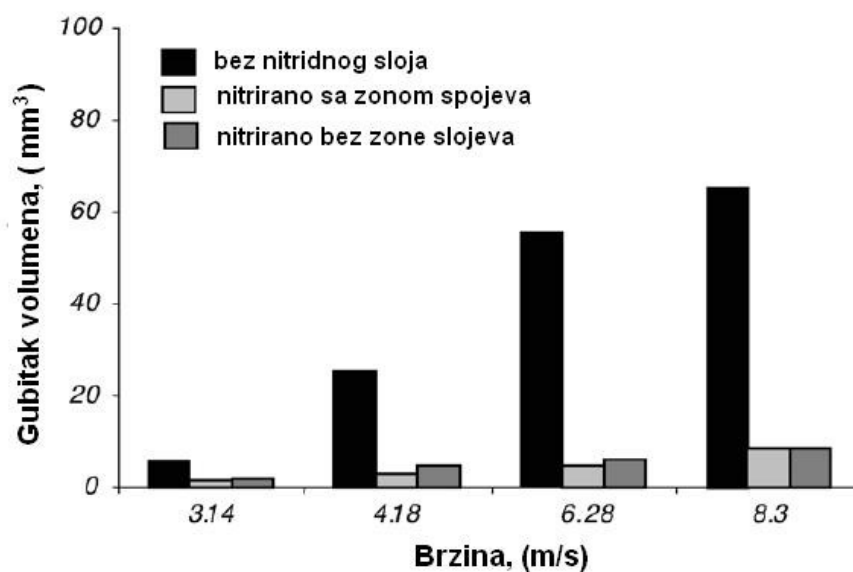


Na slici 19. prikazan je dijagram adhezijskog trošenja nitriranog sloja na čistom titanu. Ispitivanje trošenja se provelo metodom „kuglica po ploči“ (eng. „Ball on flat“) i rezultati gubitka mase su prikazani u ovisnosti o duljini klizanja.



Slika 19. Usporedba adhezijskog trošenja čistog i laserski nitriranog titana [14]

Prednosti nitriranja se također mogu vidjeti na slici 20. Ovdje je provedeno ispitivanje „prizma po prstenu“ (eng. „Block on ring“) na čeliku 42CrMo4 gdje je gubitak volumena prikazan u ovisnosti o brzini vrtnje prstena. Čelik 42CrMo4 je nitriran u plinu pri temperaturi 520 °C u trajanju od 24h sa stupnjem disocijacije 35%. Vidljiva je velika razlika u otpornosti na adheziju u korist nitriranih uzoraka.



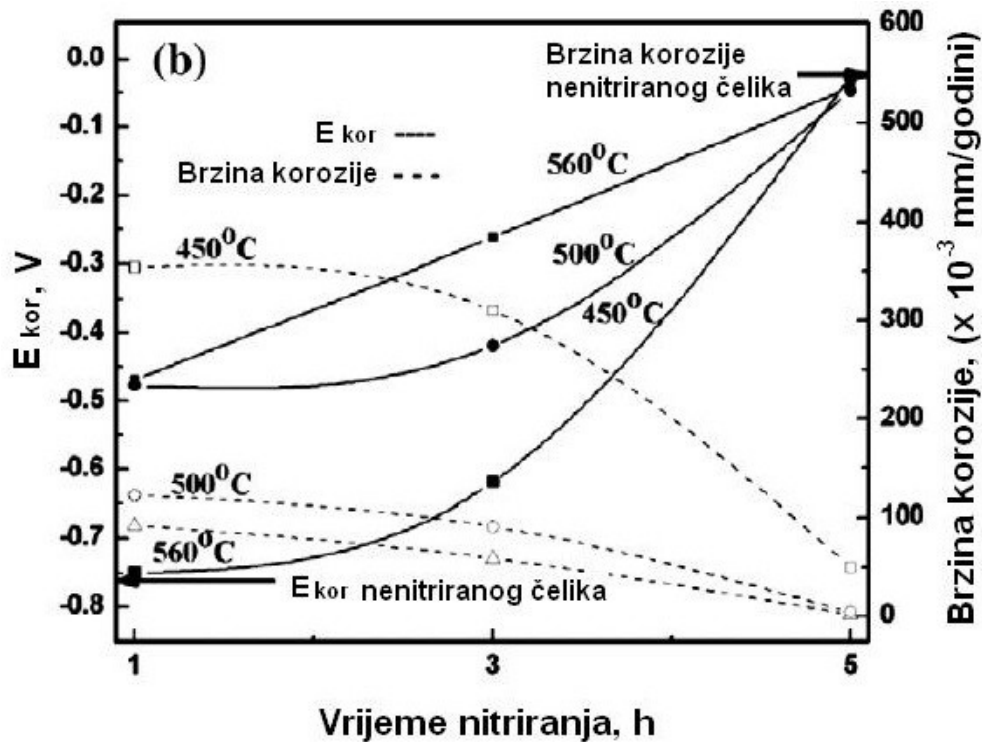
Slika 20. Prikaz trošenja za nitrirane i nenitrirane uzorke čelika 42CrMo4 [13]

Nitrirani ili nitrokarburirani površinski sloj poboljšava otpornost obratka na koroziju i štiti ga od utjecaja klorne, octene, fosfatne ili kiseline iz sokova.

Ispitivanja korozijske otpornosti nitriranih slojeva se obično provodi ispitivanjem u slanoj komori i ispitivanjem elektrokorozijske.

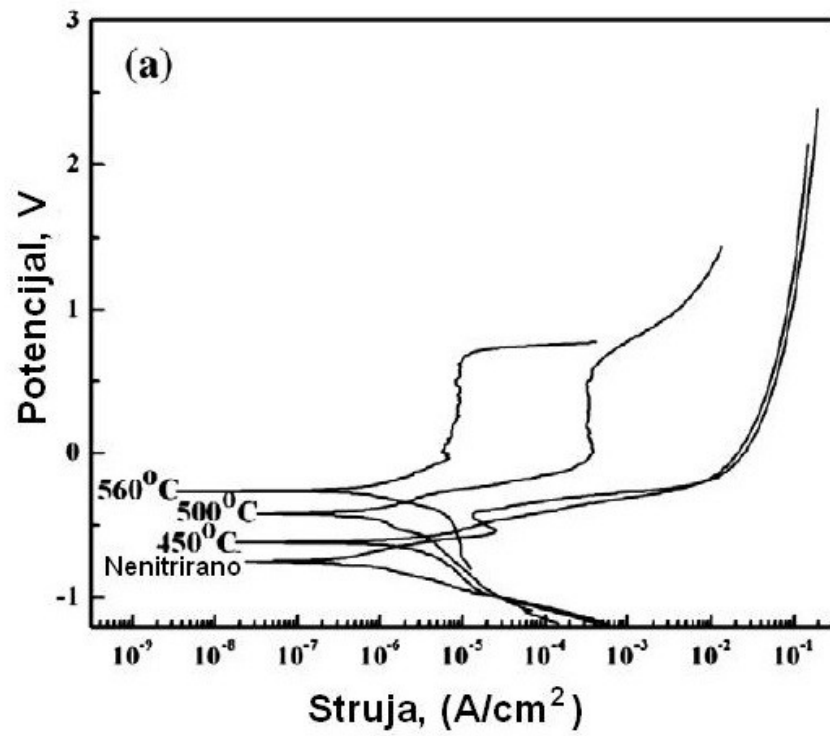
Ispitivanjem u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi, pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke.

Elektrokemijske metode ispitivanja korozije su za razliku od metode gubitka mase vrlo brze metode te zahtijevaju najviše nekoliko sati. Glavne metode koje se koriste su mjerenje korozijskog (mirujućeg) potencijala ( $E_{kor}$  - vrijeme) i metoda Tafelove ekstrapolacije. Na slici 21. prikazan je korozijski potencijal  $E_{kor}$  i brzina korozije u ovisnosti o trajanju nitriranja.



Slika 21. Prikaz varijacija korozijskog potencijala  $E_{kor}$  i brzine korozije u ovisnosti o vremenu nitriranja pri različitim temperaturama za čelik 100Cr6 [15]

Slika 22. prikazuje polarizacijske krivulje nakon nitriranja u plazmi.



Slika 22. Polarizacijske krivulje za čelik 100Cr6 nakon 3 sata nitriranja u plazmi pri različitim temperaturama [15]

## 4. Posebne obrade prije i poslije nitriranja

Prije nitriranja i nitrokarburiranja poželjno je provesti različite toplinske obrade. Najčešća obrada je kaljenje i naknadno popuštanje čelika no u obzir dolaze i ostale toplinsko-kemijske obrade. Nakon kaljenja, popuštanje se provodi na temperaturama višim od samog postupka nitriranja da ne bi došlo do promjene mikrostrukture osnovnog čelika i pada čvrstoće dobivene popuštanjem.

Promjena mjere i oblika poslije nitriranja može rezultirati zbog:

- zaostalih naprezanja nastalih prethodnim operacijama kao što je zavarivanje, kaljenje, mehaničke obrade itd,
- naprezanje nastalo prilikom nitriranja zbog neadekvatnog nitriranja ili prebrzog ili neujednačenog grijanja ili hlađenja,
- naprezanja nastala povećanjem volumena na površini obratka nakon nitriranja. Naprezanja koja nastaju su vlačna koja se balansiraju tlačnim naprezanjima koja se nalaze u dobivenom površinskom sloju.

Ukoliko se prethodna mehanička obrada i postupak nitriranja pravilno provedu, distorziju obratka uzrokuje jedino rast nitridnog sloja. Takva distorzija najviše ovisi o sastavu materijala, temperaturi popuštnja, vremenu i temperaturi nitriranja, relativnoj debljini površinskog sloja i jezgre te obliku obratka.

Prilikom nitriranja potrebno je izbjegavati oštre rubove iz razloga što obično sadržavaju višak dušika te su podložni ljuštenju zbog visoke krhkosti. Također, rubovi se u potpunosti nitriraju te nemaju potporu u vidu jezgre. Ukoliko su oštri rubovi neizbježni problem krhkosti rubova se može spriječiti nitriranjem samo one strane koja će biti izložena trošenju u eksploataciji.

Nakon nitriranja toplinska obrada se u pravilu ne provodi. Naknadna mehanička obrada se može provesti da bi se uklonilo iskrivljenje rubova ili neko drugo odstupanje oblika ili radi uklanjanja dijela zone spojeva (površinske poroznosti). Ako zonu spojeva treba zadržati, postupci obrade koji dolaze u obzir su honanje, lepanje, superfiniši ili poliranje. Ukoliko zonu spojeva treba ukloniti dopušta se i brušenje. [1][7][2]

Za visoke zahtjeve na kvalitetu nitriranog sloja treba primjeniti sljedeći red operacija [1]:

- gruba obrada odvajanjem čestica u stanju najbolje obradljivosti čelika
- poboljšavanje,
- završna obrada odvajanjem čestica (brušenje),
- žarenja za redukciju napetosti ( $\sigma_p > \sigma_z > \sigma_n$ ),
- eventualno brušenje,
- nitriranje,
- lepanje.

## 5. Primjena postupka nitriranja i nitrokarburiranja

Nitriranje se najčešće primjenjuje za:

- dijelove motornih vozila: zupčanici, radilice, osovine,
- različite dijelovi u industriji precizne mehanike,
- dijelove pumpi (rotori, osovine),
- alate za ubrizgavanje polimera,
- alate za topli rad (prešanje, kovanje, lijevanje),
- rezne alate,
- translatorne mehanizme, vodilice.

Nitrokarburiranje se primjenjuje za sljedeće čelike:

**Alatni čelici** - nitrokarburiranje u kupki na 540-580 °C nekoliko minuta do nekoliko sati. Najuspješnije se obrađuju visokolegirani čelici kod kojih je  $v_p > 580$  °C.

**Brzorezni čelici** - nitrokarburiranje se odvija nakon kaljenja i popuštanja (višestrukog) te brušenja. Vrijeme nitrokarburiranja je od 2-15min. Kod svih vrsta ovih čelika postiže se podjednako povišenje otpornosti na trošenje i povišenje tvrdoće.

**Čelici za topli rad** - nitrokarburiraju se i čelici za topli rad (kokile, ukovnji) koji se popuštaju pri  $v_p > 570$  °C. Ovdje nitrokarburirani sloj oteževa lijepljenje vrućeg prerađenog metala o radnu plohu kalupa pri vađenju otkovka odnosno odljevka.

U tablici IV. su prikazani primjeri uspješne primjene nitriranih dijelova u inustriji.

Tablica IV. Primjeri uspješno nitriranih dijelova u industriji koji su se pokazali kao bolja zamjena za već postojeći materijal [7]

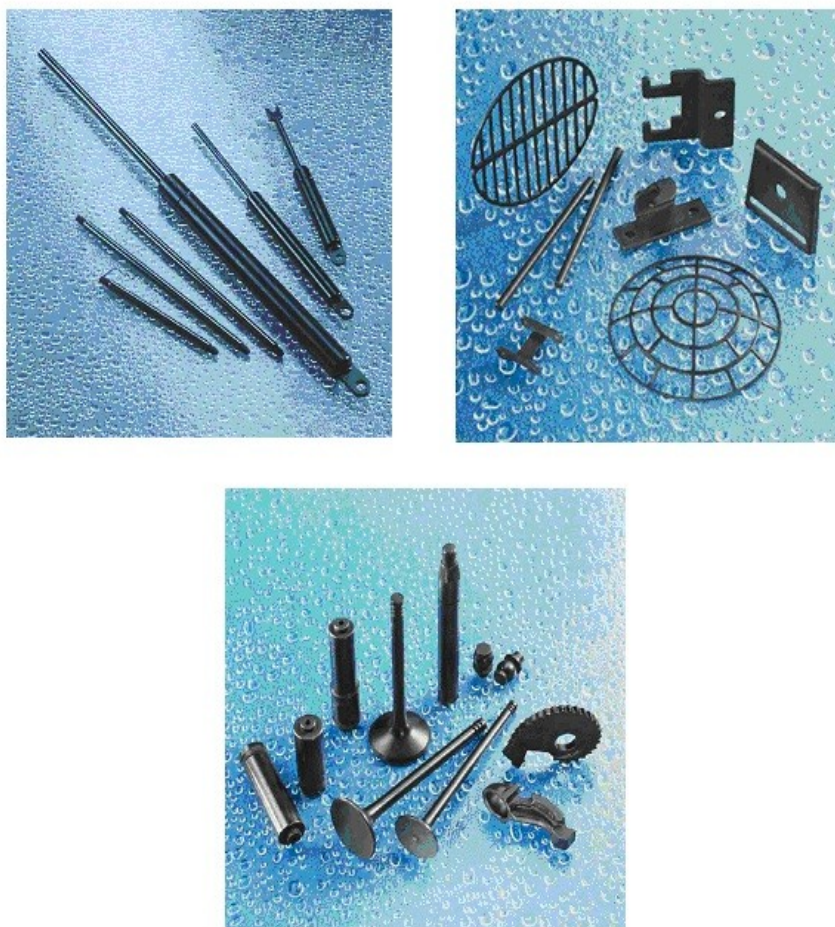
Dio	Zahtjevi u eksploataciji	Prvotno korišten materijal i postupci	Problem	Riješenje
Zupčanik	Dobra otpornost trošenju i dinamička izdržljivost	14NiCr14 čelik karburiran s postignutom dubinom sloja od 0,4 do 0,6 mm	Poteškoće sa ispunjenjem zahtjeva za potrebnom dubinom	14NiCr14 je zamijenjen sa AMS 6470 čelikom koji je dvostruko nitriran u plinski 25h
Visokobrzinski zupčanci s unutarnjim ozubljenjem	Minimalna tvrdoća zubiju od 50 HRC-a	Plinski karburiran 20CrNiMo čelik na 900 °C s dubinom sloja od 0,5mm, direktno kaljen s 850 °C i popušten na 205 °C	Distorzija zubiju i provrta	20CrNiMo je zamijenjen 42CrMo4 čelikom koji je toplinski obrađen do 255 HB; dijelovi su mehanički obrađeni i nitrirani
Valjci za valjkastu prijenosnu traku u abrazivnom i lužnatom okolišu	Visoka površinska tvrdoća i otpornost na trošenje, otpornost na lužine	Karburirani valjci	Vijek trajanja valjaka je bio kratak zbog zarezivanja	Zamijena sa Nitralloy 135 G čelikom koji je toplinski obrađen do 269 HB i nitriran
Zupčanci s kvadratnim zubima sa korakom od 10mm	Podnošenje kontinuiranog dinamičkog naprezanja od 1035 N/mm <sup>2</sup> i kontinuirano Lewisovo naprezanje od 275 N/mm <sup>2</sup>	Karburizirani AMS 6260 čelik	Zupčanci su imali malu otpornost habanju i puzanju pri povišenim temperaturama	Zamjena sa X50CrVMo51 čelikom koji je kaljen i više puta popušten (3h + 3h) na 52 HRC te dvostruko nitriran u plinu

Uspješnu primjenu nitrokarburiranja vidimo na slici 23. Ovdje je prikazan dio osovine napravljen od 42CrMo4 čelika koji je namijenjen za dvotaktne motore visoke radne snage. Nitrokarburiranjem se se uspjela povećati otpornost na trošenje i povećala dinamička izdržljivost.



*Slika 23. Dio osovine napravljen od 42CrMo4 čelika nakon TENIFER postupka [4]*

Na slici 24. prikazani su razni dijelovi koji se uspješno nitrokarburiraju TENIFER QPQ postupkom. Rezultati su pokazali da u usporedbi sa cementiranjem, TENIFER postupak pruža puno bolju otpornost trošenju i koroziji. Prednost je također i ta da se nitrokarburirati mogu dijelovi u velikim količinama što sam postupak čini puno isplativijim.



*Slika 24. Prikaz nitrokarburiranih dijelova potupkom TENIFER QPQ*  
**a)** plinske opruge i klipnjače **b)** remenje za zatvaranje kovčega i rešetke za sušila za kosu  
**c)** osovine brisača za stakla, učvršćivači za remenice i klipovi [4]



## 6. Aluminiziranje

Aluminiziranje je proces u kojem se površina metalnog predmeta prevlači slojem aluminija. Najuočajaniji materijali koji se komercijalno aluminiziraju su čelik i legure sa povišenim sadržajem nikla. Aluminijska prevlaka na čelicima i ostalim metalima povišuje otpornost oksidaciji pri povišenim temperaturama. Također povišuje korozivnu otpornost u vodikovoj, ugljičnoj i sumpornoj atmosferi.

### 6.1. Pregled postupaka aluminiziranja

Postoje razne metode prevlačenja površina obratka aluminijskim slojem.

U nekim slučajevima da bi se povećala otpornost oksidaciji pri povišenim temperaturama, aluminij se ispod površine obratka.

Postupci aluminiziranja koji se uobičajeno koriste su:

- aluminiziranje uranjanjem u taljevinu aluminija
- aluminiziranje u prašku
- aluminiziranje raspršivanjem (metaliziranje)
- vakumsko aluminiziranje
- plinsko aluminiziranje
- elektrolitičko prevlačenje aluminijem (galvaniziranje)

U tablici V. uspoređene su neke od metoda aluminiziranja

*Tablica V. Usporedbe i karakteristike raznih postupaka aluminiziranja [28]*

Proces	Debljina prevlake, mm	Relativna cijena	Odsutnost intermetalnog sloja	Kontinuiranost prevlake
Uranjanje	0,01-0,08	1	2	2
Aluminiziranje raspršivanjem	0,05-0,50	4	1	4
Elektrolitičko prevlačenje	0,003-0,05	3	1	3
Aluminiziranje u prašku	0,25-1,1	3	4	-

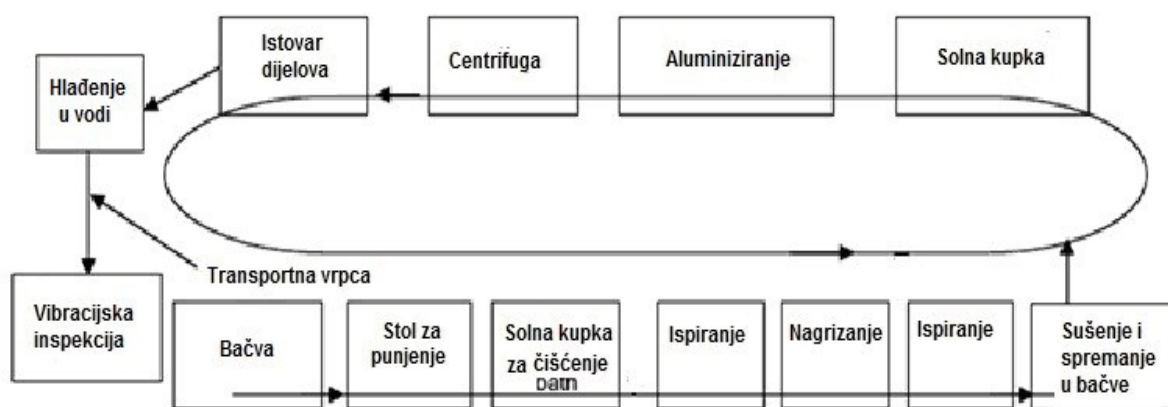
### 6.1.1. Aluminiziranje uranjanjem

Ovom metodom aluminiziranja, čelični obradak se nakon čišćenja površine uranja u taljevinu aluminija ili aluminijeve legure na temperaturu od 700-800 °C u trajanju obično ne dulje od 30min. Taljevina aluminija se obično nalazi u loncu napravljenom od keramike kao što je grafit ili alumijev oksid, ili u loncu napravljenom od niskougličnog čelika ili sivog lijeva kojemu je unutrašnjost stijenke prevučena zaštitnom prevlakom.

Proces je vrlo sličan galvaniziranju ili pocinčavanju. Držanjem predmeta u taljevini aluminija dolazi do reakcije između obratka i tekućeg aluminija prilikom čega dolazi do stvaranja jednog ili više intermetalnih spojeva  $Fe_xAl_y$  između vanjskog sloja čistog aluminija i unutarnjeg osnovnog materijala.

Debljina dobivenog međusloja sloja ovisi o vremenu držanja i temperaturi. Kvaliteta aluminiziranja najviše ovisi o čistoći površine obratka.

Primjer automatizirane linije visoke proizvodnje aluminijskih prevlaka na malim dijelovima uranjanjem je prikazana na slici 25.



Slika 25. Prikaz koraka u automatiziranoj proizvodnji aluminijskih prevlaka [23]

Ovdje se proces čišćenja sastoji od uranjanja kutije u kojoj se nalaze dijelovi za aluminiziranje u reducirajuće soli na temperaturu od 540 °C 20-25 min. Dijelovi se nakon toga uranjaju u hladnu vodu, nagrizaju 15-20min u 8-10% sumpornoj kiselini, ponovno uranjaju i ispiru hladnom vodom te suše na cirkulirajućem zraku.

Kutija s očišćenim dijelovima se transponira u dio linije za aluminiziranje obratka. Ovdje je vrijeme aluminiziranja vrlo kratko (1-2,5 minuta) i provodi se pri temperaturama od 700 °C. Višak aluminija se odstranjuje centrifugiranjem, zračenjem ili vibriranjem. Dijelovi nakon vađenja iz kutije se zakaljuju u vodi na temperaturi od 70-80 °C.

Ako je koncentracija željeza u kupki iznad 2% dolazi do pogrubljenja aluminijskog površinskog sloja. Udio željeza u kupki se jednim dijelom može kontrolirati smanjenjem temperature kupke. Pri nižim temperaturama aluminij s visokim sadržajem željeza postaje mekan i koncentrira se na stijenkama i kutovima lonca gdje se može lako odstraniti.

Odstranjivanje viška željeza se također može postići odstranjivanjem dijela kupke te naknadnim dodavanjem čistog aluminija.

Održavanje i kontroliranje temperature tekućeg aluminija je vrlo bitno. Visoke temperature povisuju debljinu intermetalnog spoja i smanjuju debljinu čistog aluminija na samoj površini obratka. Širi raspon temperatura u obzir dolazi ukoliko aluminij u sebi sadrži 5% silicija.

### **Nedostaci aluminiziranja uranjanjem**

Mali dijelovi s finim navojem se smatraju nepraktičnim za aluminiziranje uranjanjem. Brtveni prsteni i dijelovi u obliku šalica mogu se nepravilno smjestiti unutar šarže te uzrokovat probleme prilikom aluminiziranja. Kontinuirane jednolične prevlake je teško proizvesti na dijelovima komplicirane geometrije koji uključuju slijepe rupe i unutarnje kuteve koji su veći od 180 stupnjeva.

Dugački vitki dijelovi s tankim poprečnim presjekom se mogu deformirati pri temperaturama od 660-720 °C. Da bi se smanjilo deformiranje takvi dijelovi moraju biti dobro poduprti ili uronjeni u vertikalnom položaju. Male deformacije ipak mogu nastati prilikom uranjanja kao posljedica topline kupke. U tom slučaju, rješenje problema je smanjenje temperature kupke.

Prilikom prevlačenja aluminijem, čvrstoća dijelova napravljenih od čelika za hladni rad, može se smanjiti. Da bi se smanjio pad čvrstoće, čelik se zamjenjuje čelikom više vlačne čvrstoće. Kemijski sastav čelika nije ograničen prilikom aluminiziranja uranjanjem. Izbor čelika uvelike ovisi o čvrstoći i uvjetima rada koji nastaju u njegovoj eksploataciji.

Uranjanje predmeta u taljevinu aluminija je puno skuplji postupak nego postupak uranjanja u taljevine ostalih materijala. Razlog tome je što osnovni metal (aluminij) traži zahtjevnije čišćenje, veće temperature (700 °C) i struju koja je potrebna za zagrijavanja keramičkog lonca.

### **6.1.2. Aluminiziranje u prašku**

Aluminiziranje u prašku se provodi pri relativno visokim temperaturama (900-1080°C), no u zadnje vrijeme postoje postupci koji koriste temperature do 600 °C. Obratci koji se aluminiziraju se najprije temeljito čiste i bruse. Nakon toga se stavljaju u posebne zrakonepropusne retorte u kojima se nalazi smjesa praška za aluminiziranje koja se sastoji od aluminija ili feroaluminija, kloridnog aktivatora ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ili  $\text{NaCl}$ ) i inertne keramičke ispune ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koja sprječava rastaljivanje praha aluminija.

Retorta se zatim zagrijava na temperaturu aluminiziranja na kojoj može biti i do 30 sati. Tijekom postupka pri dnu retorte uvodi se inertan plin kao npr. argon, a zatim i ugljični dioksid koji služi za oksidiranje aluminijevog sloja.

Proces aluminiziranja se odvija na način da aluminij pod visokom temperaturom reagira sa kemijskim aktivatorima gdje dolazi do stvaranja plinske mješavine (npr. čisti aluminij reagira sa  $\text{NaF}$  gdje tvori  $\text{AlF}$ ). Stvorena plinska mješavina služi kao prijenosni medij preko kojeg se aluminij dovodi i taloži na površini obratka. Nakon njegovog taloženja i otpuštanja aktivatora,

aktivator se vraća i ponovno spaja sa aluminijem iz praška gdje se proces prijenosa aluminija na obradak ponavlja.

Ova metoda je skuplja nego ostale i vremenski dugotrajna te se stoga preporuča za iznimno komplicirane predmete. Tipična primjena aluminiziranja u prašku su plinske turbine, iako u obzir dolaze i čelici kojima se treba povećati otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju.

### 6.1.3. Aluminiziranje raspršivanjem

Ovom metodom naštrcavanja dobivaju se vrlo precizni površinski slojevi aluminija na prethodno očišćenim površinama obratka. Proces uključuje prethodno taljenje aluminija i njegovog naštrcavanje na metalni obradak pomoću komprimiranog zraka (1,7 - 4,1 bara). Dobivena veza između sloja i obratka je slaba, iako se prijanjanje može poboljšati pogrubljenjem površine obratka. Da bi se veza dodatno ojačala, obradak se dulje vrijeme žari pri temperaturi od 850-1250 °C

### 6.1.4. Aluminiziranje u vakumu

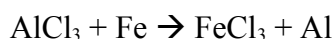
U ovom postupku aluminij isparava te se taloži (kondenzira) na površinu obratka tvoreći pritom aluminijski sloj. Dobivene deljine aluminijske prevlake u ovom slučaju su reda veličine 0,1 mikrona. Aluminiziranje u vakumu se obavlja u peći sa tlakom od  $1,3 \cdot 10^{-6}$  do  $1,3 \cdot 10^{-8}$  bara. Taljenje i isparavanje aluminija se odvija pomoću elektronskom snopa koji diže temperaturu aluminija na 1400 °C. Obradak se također prije taloženja zagrijava na temperaturu od 175-370 °C. Značajka ovog postupka je i vrlo dobra prionjivost aluminijskog sloja.

### 6.1.5. Aluminiziranje u plinu

Kod aluminiziranja u plinu površinski sloj nastaje taloženjem plinske faze aluminijeva klorida. Proces se odvija u retorti koja sadrži mješavinu plina sljedećih udjela:

45%	čisti aluminij
45%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10%	AlCl <sub>3</sub>

Mješavina plina u retorti se zagrijava na 600 °C. Obradak koji će se aluminizirati se stavlja u retortu i zagrijava na 900-1000 °C. Difuzija aluminija u čelik se odvija po sljedećoj reakciji:



Zbog kompleksnosti samog procesa i velike potrošnje energije, ova metoda se rijetko koristi u industriji.

### 6.1.6. Elektrolitičko prevlačenje aluminijem

Kod elektrolitičkog prevlačenja moguća su dva elektrolita:

- elektrolit sastavljen od spojenih soli aluminijevog klorida
- elektrolit sastavljen od aluminija u etil bromidu i benzenu

Prije prevlačenja površina obratka se mora temeljito očistiti, odmastiti i nagrizzati u HCl otopini. Brzina taloženja na obradak u ovom slučaju je vrlo spora, obično se debljine sloja od 0,01mm mogu postići za otprilike 30 minuta.

U tablici VI. nabrojani su neki od postupaka dobivanja aluminijskog sloja te njihovi parametri

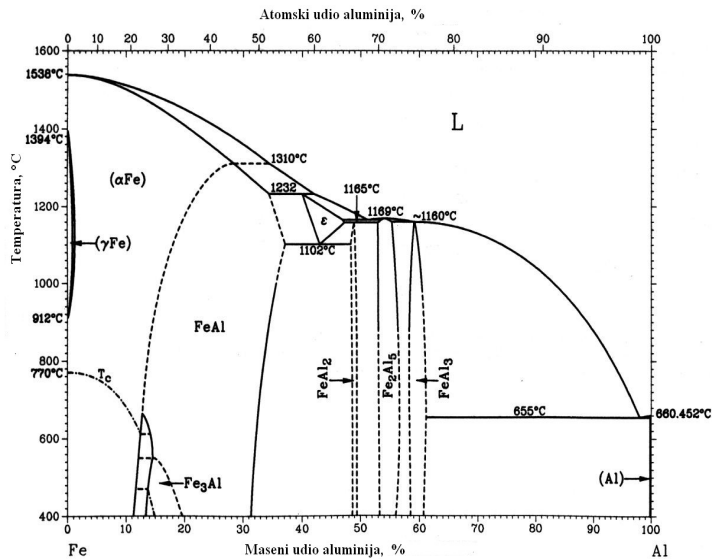
Tablica VI. Parametri i svojstva raznih postupaka aluminiziranja [augusta]

Temperatura obrade, °C	Vrijeme obrade, min ili sati	Inertna ispunna, %	Aktivator, %	Prah, %	Naknadna oksidacija	Osnovni materijal	Debljina prevlake, μm
540 – 600	1 – 4 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60-80 %	NH <sub>4</sub> Cl, 10 %	Čisti Al, 10-30 %	da	Ni-18Fe-17 Cr-Ni (superlegura)	
500, 600	8 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 48 %	NH <sub>4</sub> Cl, 2 %	Al, 50 %	ne	niskougljični čelik	
440 – 600	15 min – 4 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Al	ne	ugljični čelik, Cr13, Cr5-Mo, Cr18-Ni9-Ti.	20 – 100
600 – 900	1 – 5 min	Uranjanje u Al – 11% Si kupku				BS970 čelik	do 120
700 – 750	10 min	Uranjanje u Al (99,7 %)				Austenitni i nehrđajući čelik 1Cr18Ni9	
1000	48 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 75 %	AlCl <sub>3</sub> , 2 %	Al, 23%		X 12 CrNi 25 20 austenitni nehrđajući čelik	

## 7. Nastajanje i svojstva aluminijskog sloja

### 7.1. Nastajanje aluminijskog sloja

Aluminijski sloj nastaje difuzijom aluminijskog sloja u površinu obratka. Pri povišenim temperaturama dolazi do difuzije aluminijskog sloja u obradak gdje osim čistog aluminijskog sloja, nastaje i sloj intermetalnih faza Fe-Al ( $Fe_xAl_y$ ). Na slici 26. prikazan je dvofazni dijagram Fe-Al gdje se mogu vidjeti određene intermetalne faze karakteristične za pojedine masene udjele aluminijskog sloja u željezu.



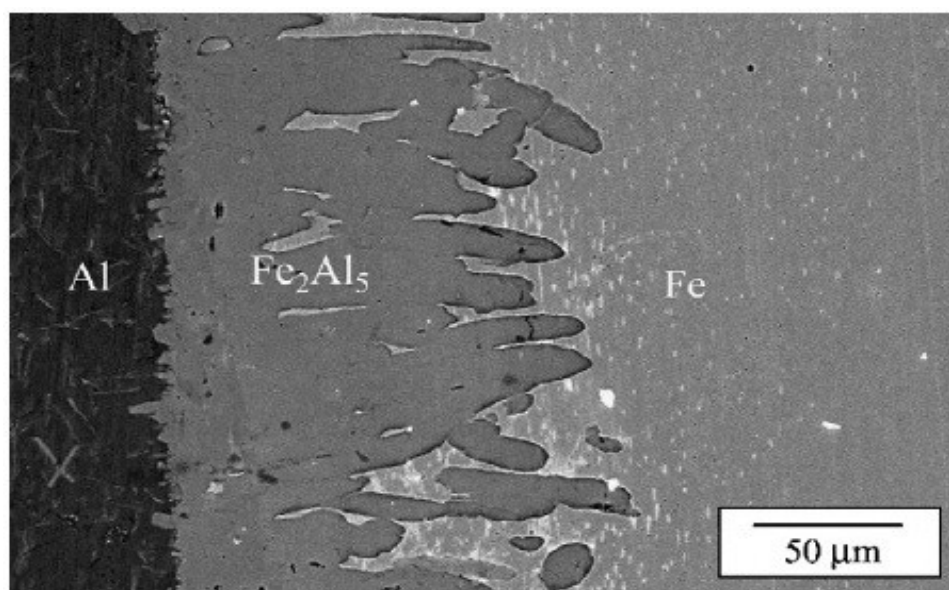
Slika 26. Dijagram stanja Fe-Al [26]

Difuzija aluminijskog sloja se događa pri povišenim temperaturama, koje se kreću od oko 700 °C za postupke uranjanja u tekući aluminij do 1000 °C pri aluminiziranju u prašku. Aluminijski sloj se sastoji od dva dijela, čistog aluminijskog sloja i intermetalnog sloja koji se nalazi između obratka i aluminijskog sloja. Intermetalni sloj može sadržavati više faza koje sadrže različite masene udjele aluminijskog sloja. Prikaz raznih intermetalnih faza te njihovih tvrdoća prikazane su u tablici VII.

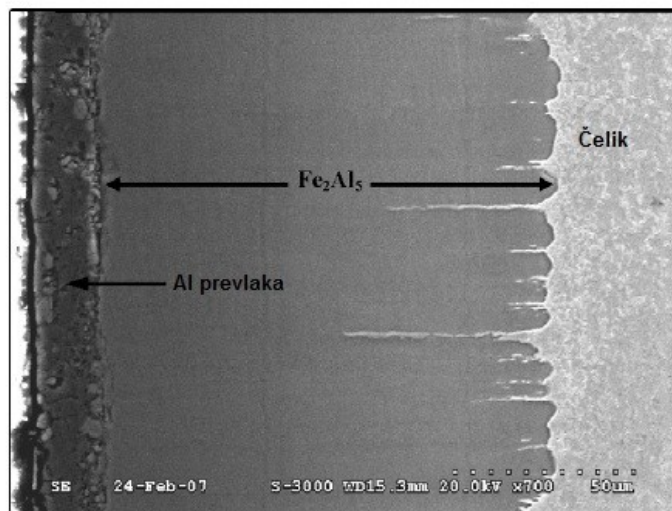
Tablica VII. Karakteristike intermetalnih faza u Fe-Al sustavu [11]

Faza	Mikrotvrdoća, HV	Maseni udio aluminija, %
FeAl <sub>3</sub>	350	58,5-61,3
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	1010	53-57
FeAl <sub>2</sub>	810	48-49,4
FeAl	650	12,8-37
Fe <sub>3</sub> Al	320	13-20

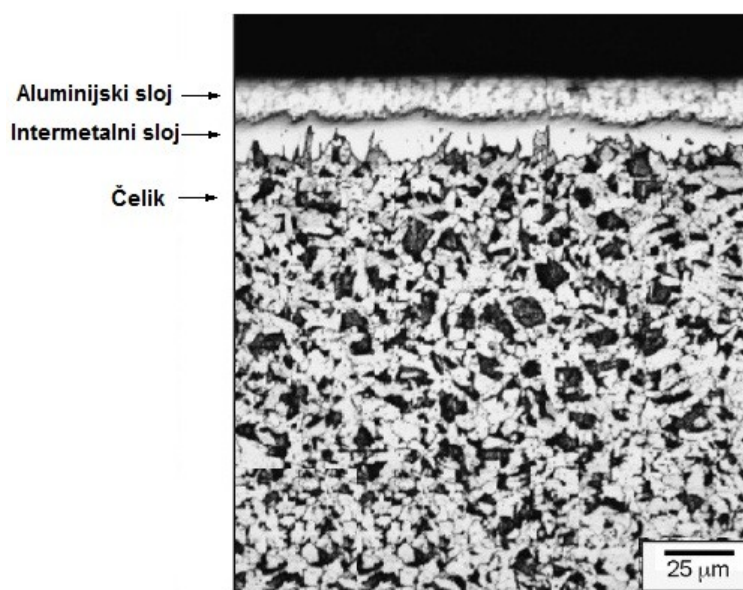
Tokom postupka aluminiziranja prema uvjetim termodinamičke ravnoteže prvo se stvara  $\Theta$ -FeAl<sub>3</sub> koja ima monoklitsku strukturu, a zatim i  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> koja ima ortorombsku strukturu. Kod postupka dobivanja aluminijskog sloja uranjanjem u taljevini, pri temperaturama nižim od 1000 °C nastaje Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> faza, dok faze FeAl i Fe<sub>3</sub>Al nastaju pri temperaturama višim od 1000 °C. Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> faza je puno tvrđa i krhkija faza od FeAl i Fe<sub>3</sub>Al koje imaju veću dinamičku izdržljivost. [25] Na slikama 27., 28. i 39. prikazane su mikrostrukture aluminijskog sloja na raznim čelicima.



Slika 27 Mikrostruktura aluminijskog sloja na niskougličnom S235JR čeliku nakon uranjanja u 99% taljevinu aluminija na 3 minute i naknadnog zagrijavanja na temperaturu od 650 °C na 1,5 sati [11]



Slika 28. Mikrostruktura srednje ugljičnog čelika nakon aluminiziranja uranjenjem u čistu taljevinu aluminija na 30 minuta i poliranjem površine obratka u 2% Nitalu [12]



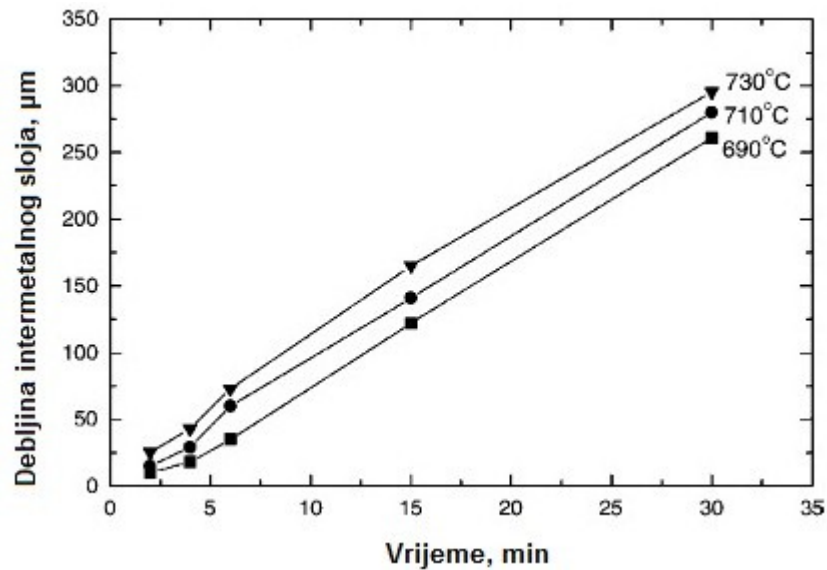
Slika 29. Mikrostruktura srednje legiranog čelika nakon kraćeg držanja u taljevini aluminija gdje se vidi aluminijski i intermetalni sloj [12]

Debljina Fe-Al intermetalnog sloja na čeličnom obratku se za razliku od čistog aluminijskog sloja povećava sa povećanjem vremena i temperature. Nakon oksidiranja čelika na površini obratka stvara se  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksidni sloj, nakon kojeg slijede tanji  $\text{FeAl}_3$  sloj i deblji  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . [10]

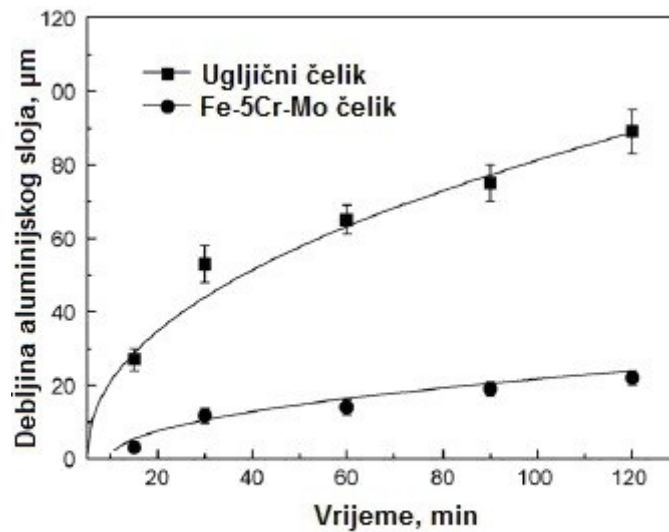
Prilikom uranjanja čeličnog obratka u taljevini aluminija, intermetalni sloj se povećava i u isto vrijeme rastapa u leguri aluminija što je direktno povezano sa gubitkom mase čeličnog obratka.



Brzina rasta i rastapanja intermetalnog sloja određuje debljinu ukupnog sloja. Brzine rasta i rastapanja su povezane s temperaturom i trajanju držanja obratka u taljevini aluminija, kao i kemijskim sastavom aluminijske legure u kojoj se obradak nalazi.

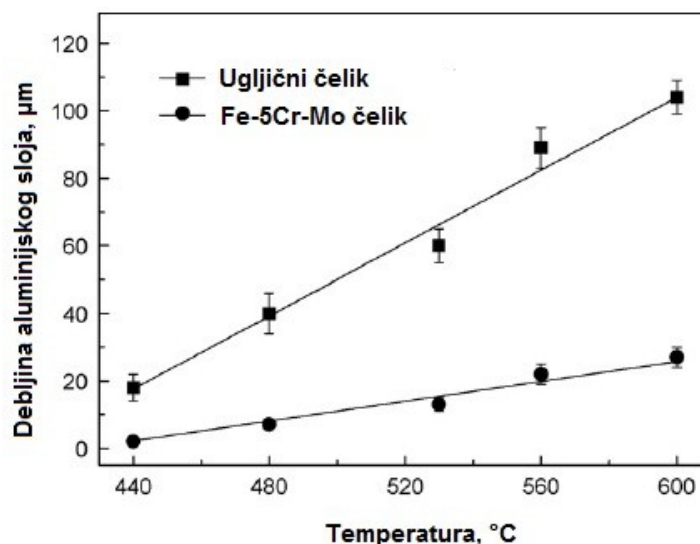


Slika 30. Prikaz ovisnosti debljine intermetalnog sloja o vremenu držanja za srednje ugljični čelik pri postupaku aluminiziranja uranjanjem za razne temperature taljevine [10]



Debljina aluminijskog sloja,  $\mu\text{m}$

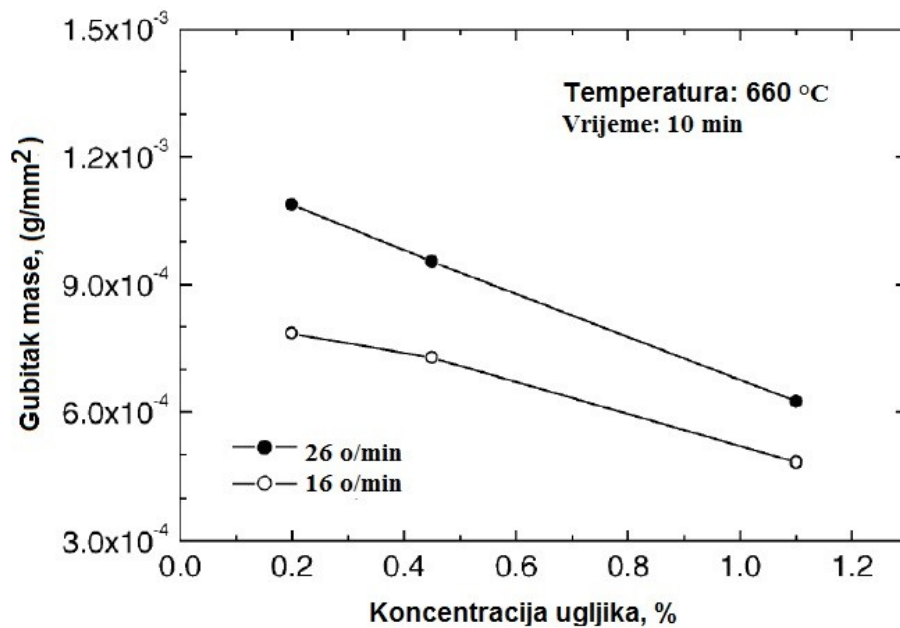
Slika 31. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o vremenu trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom preradom mehaničkim vibracijama pri 560°C[9]



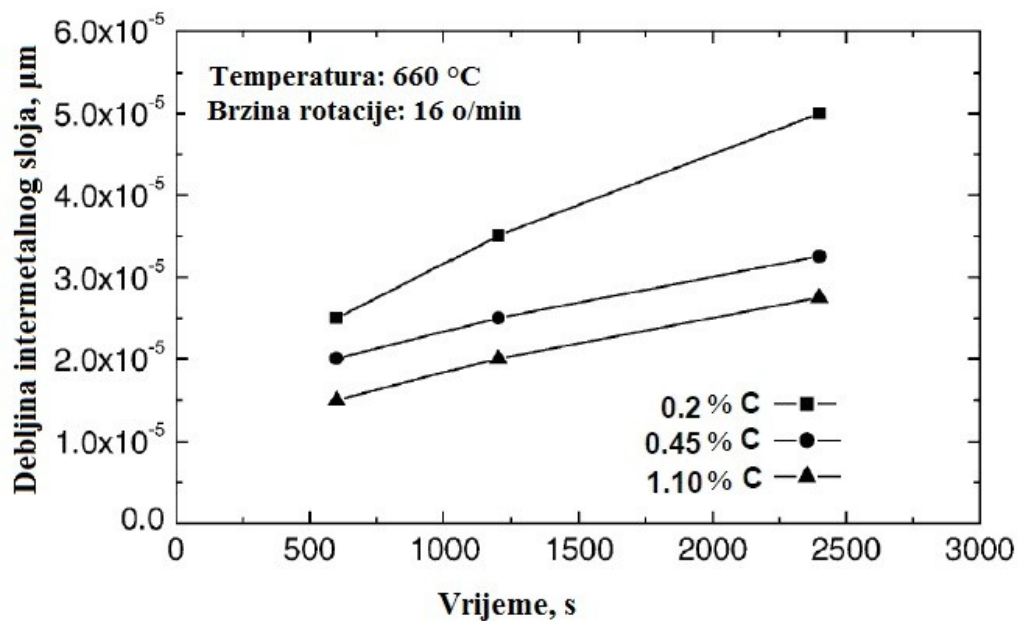
Slika 32. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o temperaturi trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom mehaničkom vibracijom [9]

Kemijski element koji drastično smanjuje debljinu intermetalnog sloja je silicij. Prilikom procesa aluminiziranja uranjanjem, silicij se dodaje u aluminijску leguru da bi smanjio debljinu i krhkost intermetalnog sloja te povećao tvrdoću površine. Silicij ima graničnu koncentraciju od oko 10% masenog udjela u taljevini aluminija nakon kojeg više ne dolazi do smanjenja debljine intermetalnog sloja. [26]

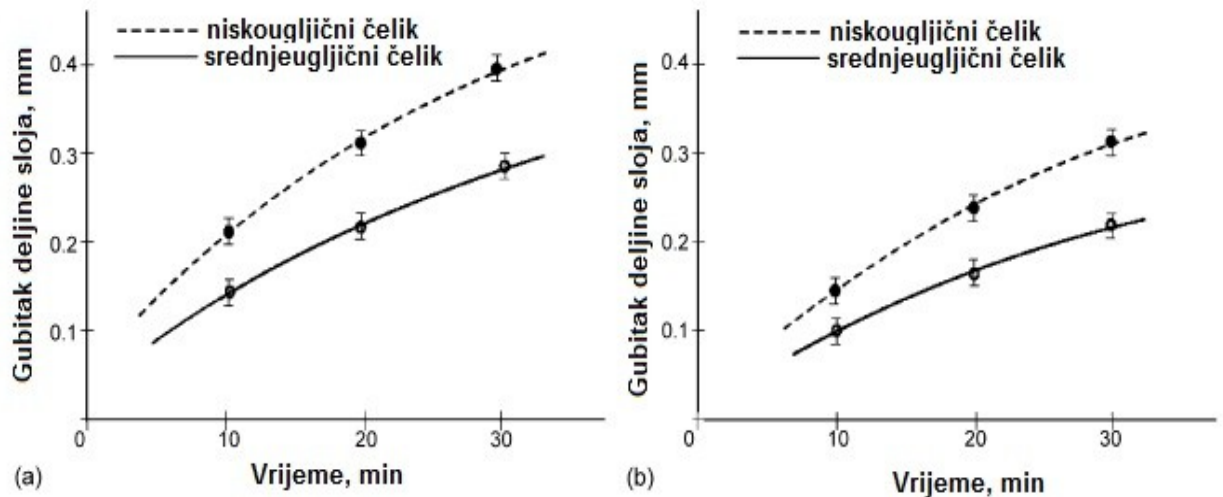
Ugljik koji je sadržan u čeličnom obratku također smanjuje debljinu intermetalnog sloja. Pošto su brzine rasta intermetalnog sloja usko povezane sa rastapanjem željeza u leguri aluminija, ugljik osim što smanjuje brzinu rasta intermetalnog sloja utječe i na smanjenje otapanja željeza. Na slici 33. i 34 prikazane su brzine gubitka željeza u ovisnosti o sadržaju ugljika te debljinu sloja u ovisnosti o trajanju aluminiziranja za razne čelike. Slika 35. prikazuje gubitak debljine čistog aluminijskog sloja u ovisnosti o trajanju držanja u aluminijskoj kupki.



Slika 33. Utjecaj koncentracije ugljika u čeliku na gubitak njegove mase prilikom uranjanja u Al-Si-Fe leguru pri 660 °C nakon 10 minuta. Obratci su bili rotirani u taljevini sa dvije različite brzine vrtnje. [26]



Slika 34. Utjecaj vremena držanja obratka u Al-Si-Fe leguri na debljinu intermetalnog sloja za različite koncentracije ugljika u čeličnom obratku. Temperatura legure je 660 °C a brzina vrtnje obratka 16 o/min. [26]



Slika 35. Dijagram ovisnosti gubitka debljine čistog aluminijskog sloja o vremenu držanja za niskougljični i srednjeugljični čelik u: a) čistoj taljevini aluminija i b) leguri aluminija sa 6% silicija [12]

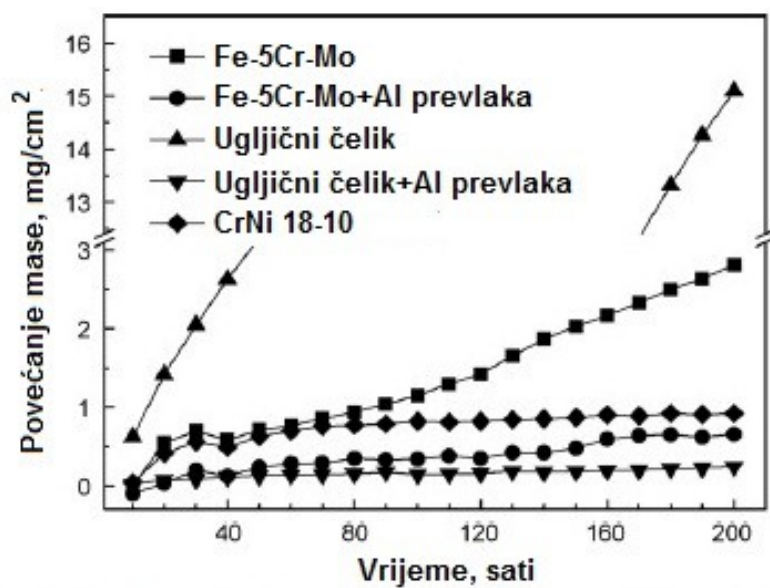
## 7.2. Svojstva aluminijskog sloja

Aluminiziranje čelika sa naknadnom oksidacijom aluminijskog sloja, dobiva se vrlo dobra otpornost visokotemperaturnoj oksidaciji do 680 °C i otpornost koroziji na sobnoj temperaturi. Bilo kakav prodor korozije prema obratku se zadržava na debelom aluminijskom sloju. U intermetalnom sloju rupičasta korozija ne prodiru kroz sloj nego se širi. Intermetalni sloj također ima jako dobru otpornost eroziji vode i tla pružajući dobru dugoročnu zaštitu.

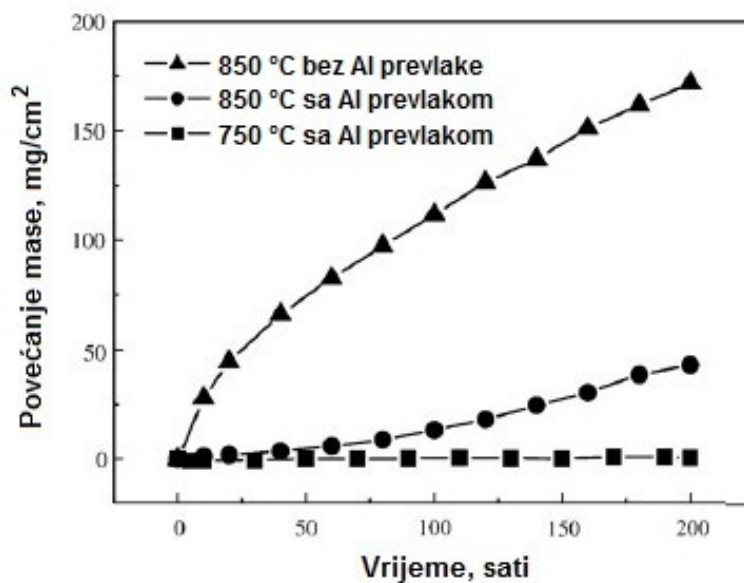
Mehanička svojstva aluminijske prevlake najviše ovise o debljini intermetalnog sloja. Aluminijske prevlake koje sadrže 5-10% silicija smanjuju debljinu intermetalnog sloja i povoljno utječu na obradljivost.

Oksidacijskim tretmanom dolazi do nastajanja debelog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sloja koji služi kao barijera kisiku i sprječava njegov prodor prema čeliku. Vatrootporna intermetalna faza ima izvanrednu toplinsku otpornost i otpornost na ljuštenje do 680 °C. Ljuštenje pri temperaturama većim od 680 °C može se umanjiti upotrebom toplinski otpornog aluminiziranog čelika koji sadrži dovoljno titana. U usporedbi sa nehrđajućim čelikom, aluminizirani ugljični čelici pružaju 100 puta veću otpornost na sumpornu kiselinu pri temperaturi od 595 °C od nehrđajućeg CrMo 18-10 čelika.

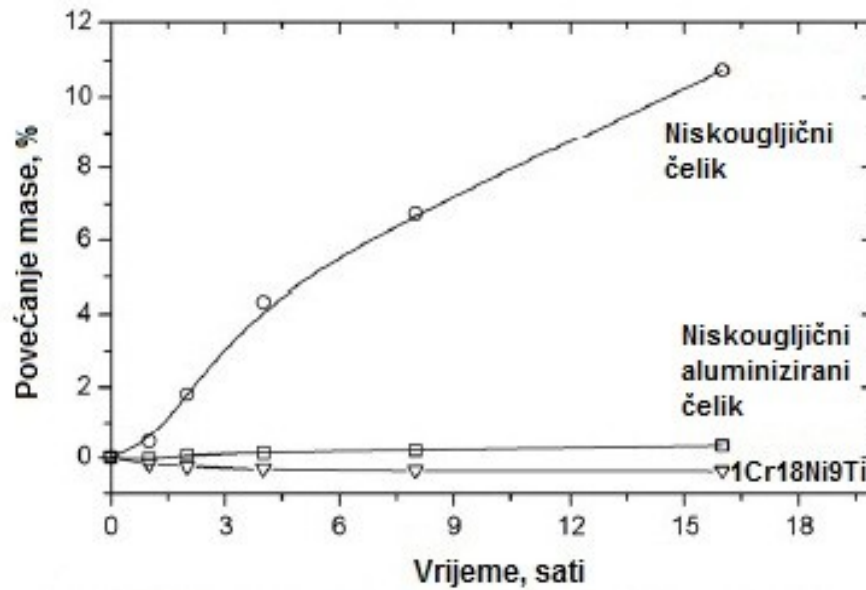
Slike 36., 37., 38. i 39. prikazuju oksidacijska ispitivanja koja potvrđuju iznimno dobru visokotemperaturnu oksidacijsku i toplinsku otpornost aluminiziranih prevlaka.



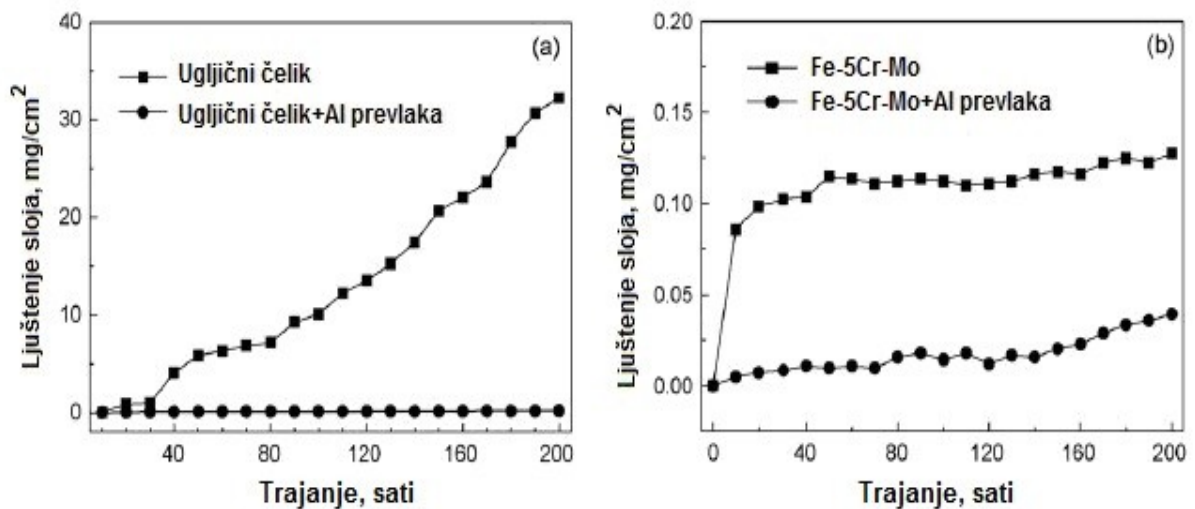
Slika 36. Dijagram ovisnosti povećanja mase o trajanju držanja uzoraka na 600 °C kroz 200 sati za različite čelike [9]



Slika 37. Oksidacijski test za aluminizirani i nealuminizirani srednjeugljični čelik za postupak aluminiziranja u prašku potpomognutim istosmjernom strujom od 4A [8]



Slika 38. Ispitivanje na oksidaciju pri temperaturi od 850 °C za niskouglični i nehrđajući 1Cr18Ni9Ti čelik [11]



Slika 39. Dijagram ljuštenja ugljičnog i Fe-5Cr-Mo čelika na temperaturi od 600 °C kroz 200 sati [9]

## 8. Primjena postupka aluminiziranja

Kao što je već napomenuto prednosti aluminiziranja su sljedeće: [21]:

- otpornost prema sumporu - zaštita čelika od  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$
- oksidacijsku otpornost - tvori zaštitni stabilni film  $Al_2O_3$
- sprječava pougljičenje - sprječava difuziju ugljika u osnovni materijal
- smanjuje prodor vodika - difuzija  $H_2$  u čelik je smanjena

Stoga se aluminiziranje primjenjuje u sljedećim postrojenjima petrokemijske industrije [22]:

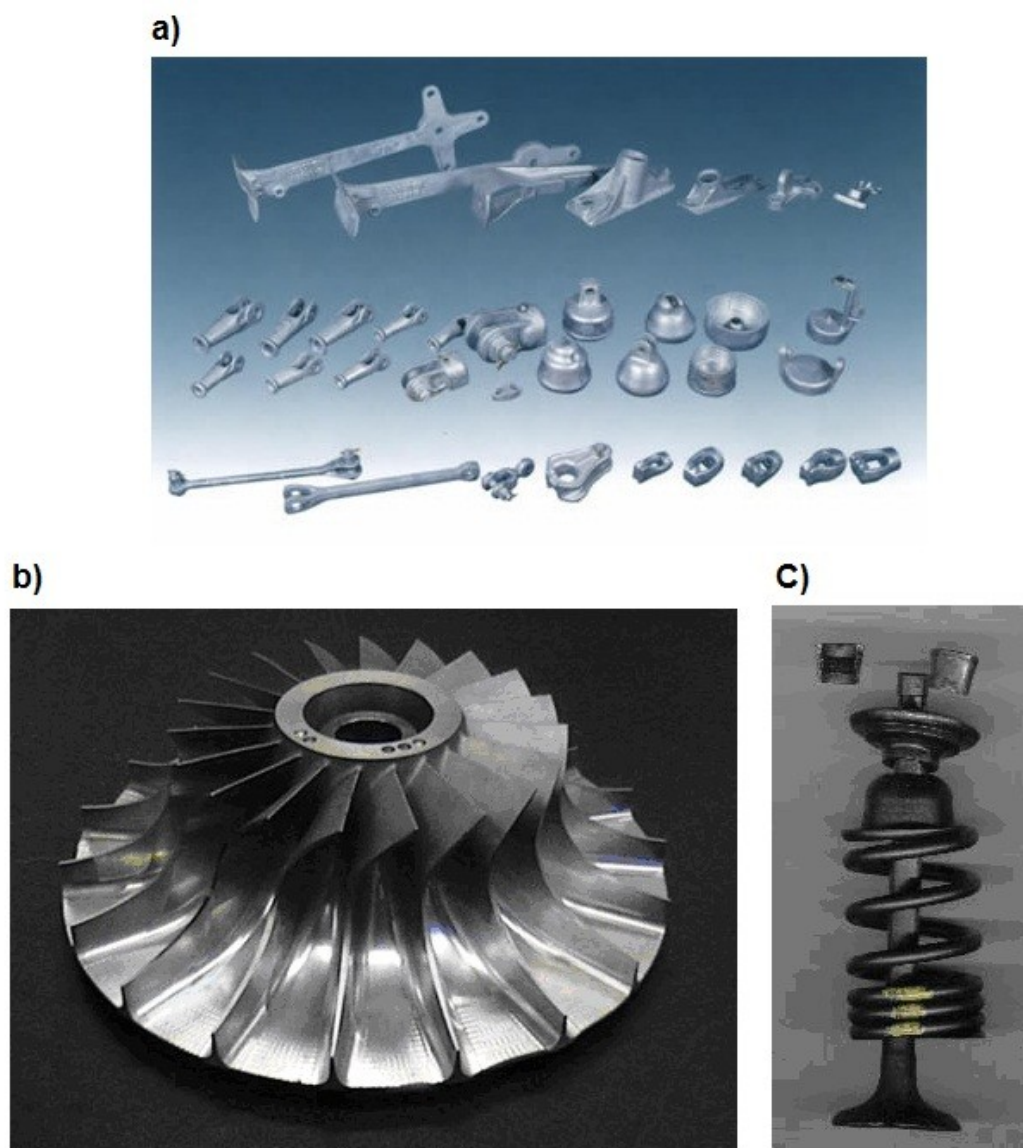
- rafinerija sirove nafte - cijevi u peći, prijenosne cijevi, ploče za korozivnu zaštitu od naftenske kiseline od 200 do 370 °C,
- rafinerija za katalitički kreking i jedinica za odsumporavanje - cijevi za grijanje, žičane obloge i košarice za sprječavanje ljuštenja zbog prisutnosti sumpora,
  - rafinerija koksa, jedinica za smanjenje viskoznosti nafte i peći za pirolizu etilena - cijevi, dijelovi peći i sklopovi za plameno izgaranje u svrhu sprječavanja nakupljanja koksa i povećanje otpornosti na pougljičavanje pri 620 °C,
  - rafinerija sumpora i sumporne kiseline - čelične cijevi, katalitičke ploče, gorivi sklopovi napravljeni od legura na bazi nikla za zaštitu od korozije od  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$ ,
  - tvornica plina koja koristi CLAUS tehnologiju - reaktor, rešetke i cijevi za korozivnu zaštitu od  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $O_2$ ,
  - komponente industrijskih peći - cijevi za zaštitu termoelementa, toplinski zidovi, inventar peći, lonac za solne kupke namijenjene za zaštitu od oksidacije i pougljičenja.

Široka paleta proizvoda za industriju, farme i potrošačke proizvode se izrađuju iz čeličnih ploča koje su aluminizirane procesom kontinuiranog vrućeg uranjanja.

Proizvodi koji zahtijevaju otpornost oksidaciji i temperaturama od 95 do 680 °C su komora za unutarnje izgaranje i vanjsko kućište, u poljoprivrednoj industriji kao sušilice za pšenicu i žito, automobilske prigušnice, grijalice, dimnjaci od peći, unutrašnjost pećnice, rešetke za roštilj, obloge za elemente grijača vode...

Aluminijskim slojem se također prevlače visokoproduktivni dijelovi u automobilskoj industriji kao što su gljivasti ventili, lopatice i krilca mlaznica za plinske turbine, učvršćivači žica na strujnim stupovima i aluminijski sklopovi. [23]





Slika 40. Prikaz dijelova koji se aluminiziraju, a) učvršćivači žica na strujnim stupovima, b) lopatice turbina, c) gljivasti ventil [21]



## 9. Eksperimentalni dio

### 9.1. Provođenje pokusa nitrokarburiranja i aluminiziranja uzoraka

U eksperimentalnom dijelu rada koristili su se uzorci čelika 42CrMo4 na kojima su se provedeni različiti toplinsko-kemijski postupci. Cilj pokusa je bilo određivanje tehnoloških parametara postupka aluminiziranja i provođenje postupka nitrokarburiranja TENIFER. Postupci kaljenja, popuštanja, aluminiziranja, nitrokarburiranja provedeni su u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta Strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje kemijskog sastava za čelik 42CrMo4 kao i kvalitativna dubinska profilna analiza slojeva dobivenih navedenim postupcima toplinske obrade te modificiranja i prevlačenja površina, provedena je u Kemijskom laboratoriju FSB-a. Metalografska analiza slojeva izvršena je u Laboratoriju za metalografska ispitivanja FSB-a, dok je ispitivanje mikrotvrdoće izvršeno također u Laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a.

Za izradu ispitnih uzoraka odabran je čelik 42CrMo4. Kemijski sastav je utvrđen bulk analizom primjenom GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy) - Optička Spektroskopija s tinjajućim pražnjenjem, a rezultati su navedeni u tablici X.

Postupci aluminiziranja i nitrokarburiranja uspješno se mogu provesti ako su površine ispitnih uzoraka čiste od oksida i ostalih korozivskih produkata sa što manje hrapavosti. Površina ispitnih uzoraka je nakon strojne obrade završno fino brušena i ručno polirana na staklenoj podlozi u više faza. Redoslijed finog brušenja je bio:

- brusnim papirom granulacije 120
- brusnim papirom granulacije 240
- brusnim papirom granulacije 400
- brusnim papirom granulacije 600

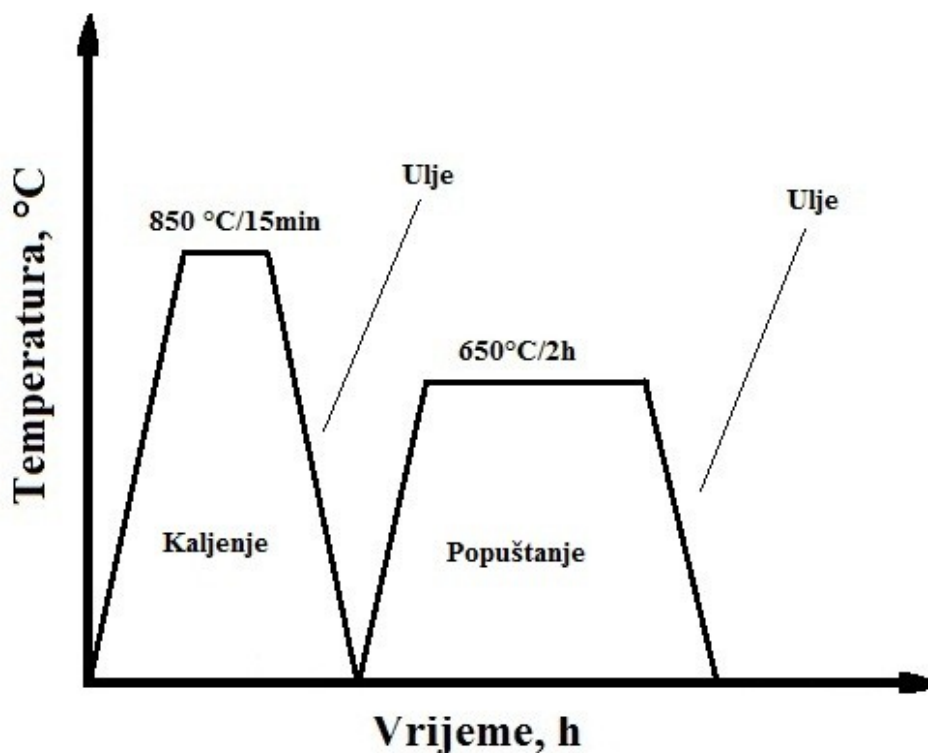
Nakon finog brušenja uzoraka dimenzija  $\Phi 30 \times 4$  mm provedeno je kaljenje i popuštanje pri temperaturi  $\vartheta_a = 850$  °C i  $\vartheta_p = 650$  °C.

Tablica VIII. Kemijski sastav ispitnih uzoraka

Čelik	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo
42CrMo 4	0,43	0,65	0,26	1,07	-	0,015	0,021	0,16

## 9.2. Plan pokusa

Izrađeno je 5 uzoraka iz čelika 42CrMo4. Svi uzorci su prije bilo kakve toplinsko-kemijske obrade bili kaljeni i popušteni. Kvalitativan dijagram kaljenja i popuštanja uzoraka prikazan je na slici 41. Dobivene tvrdoće po Rockwell-u nakon kaljenja i popuštanja prikazane su u tablici IX.



Slika 41. Kvalitativan dijagram kaljenja i popuštanja uzoraka

Tablica IX. Izmjerene tvrdoće nakon kaljenja i popuštanja uzoraka

Xi	Tvrdoća, HRC
1	21
2	21,5
3	20
4	20
5	18
6	21
7	21
<b>Srednja vrijednost tvrdoća</b>	<b>20,35</b>

Vrste toplinsko-kemijskih postupaka koji su se provodili na uzorcima prikazani su u tablici X.

Tablica X. Oznake uzoraka i odgovarajuća toplinsko-kemijska obrada

Oznaka uzorka	Toplinsko-kemijska obrada
A	nitrokarburirano TENIFER/2h
B	nitrokarburirano TENIFER/4h
C	aluminizirano + nitrokarburirano TENIFER/2h
D	aluminizirano + nitrokarburirano TENIFER/4h
E	aluminizirano

### 9.3. Aluminiziranje uzoraka

Uzorci na kojima je nakon obrade kaljenja i popuštanja bilo provedeno aluminiziranje su uzorci oznaka C, D i E. Postupak aluminiziranja je proveden u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Aluminiziranje je provedeno u smjesi praha pri niskoj temperaturi. Razlog tome je da se smanji mogućnost povećanja zrna i stvaranje karbida. Smjesa prahova je težila 500g i sastojala se od sredstva za aluminiziranje, inertne ispune i aktivatora. Sredstvo za aluminiziranje je bio čisti Al sa 10% udjela u masi. Kao inertna ispuna poslužio je prah keramičke komponente  $Al_2O_3$  s 88% udjela u masi, a kao aktivator je korišten  $AlCl_3$  sa 2% udjela u masi.

Prije samog postupka aluminiziranja, smjesa prahova se mora dobro izmiješati. Miješanje se izvršilo mehaničkim putem pomoću posebnog uređaja za miješanje praha nazivom „Shaker Mixer Type T2F“ u trajanju od 2 sata.

Aluminiziranje je provedeno na temperaturi od 600 °C u trajanju od 6 sati. Retorta u kojoj je proveden postupak ima dimenzije promjera  $\Phi 50mm$  i visinu od 50mm. U podnožju retorte je provedena cijev kroz koju je tijekom postupka aluminiziranja dovođen inertni plin argon i sonda za mjerenje temperature digitalnog mjernog instrumenta Metex M-3850D. Na slici 42. prikazana je slika retorte, a na slici 43. peć u kojoj se provelo aluminiziranje.



*Slika 42. Retorta za provođenje postupka aluminiziranja*



*Slika 43. Peć s retortom za aluminiziranje*

Nakon provedenog postupka aluminiziranja na uzorcima C, D i E, uzorci su sporo hlađeni na zraku te spremljeni u eksikator gdje su se čuvali od neželjene korozije ili oksidacije. Nakon aluminiziranja uzorci C i D su naknadno nitrokarburirani TENIFER postupkom.

#### 9.4. Nitrokarburiranje uzoraka

Uzorci A, B, C i D su nitrokarburirani TENIFER postupkom pri temperaturi od 580 °C. Postupak se proveo u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na uzorcima A i C provedeno je nitrokarburiranje u trajanju od 2 sata, a na uzorcima B i D provedeno je nitrokarburiranje u trajanju 4 sata. Na slici 44. prikazana je oprema gdje je proveden TENIFER postupak nitrokarburiranja.



*Slika 44. Solna kupka u kojoj je proveden TENIFER postupak nitrokarburiranja*

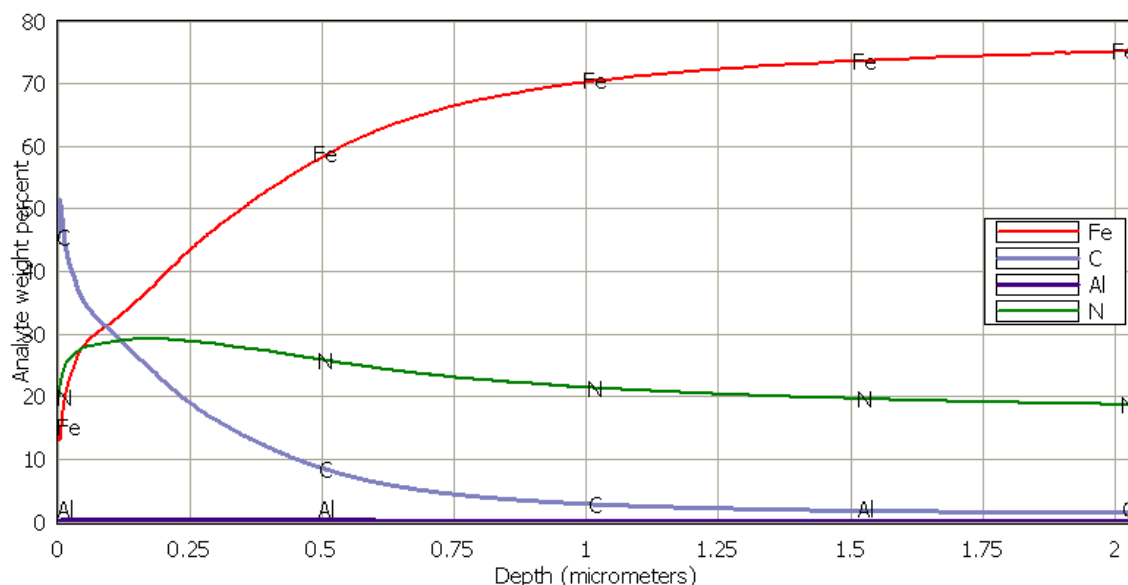
## 9.5. Kvalitativna dubinska analiza

Kvalitativna dubinska analiza se temelji na optičkoj emisijskoj spektrometriji s tinjajućim izbojem (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) koja se koristi za mjerenje koncentracije elemenata u čvrstom materijalu.

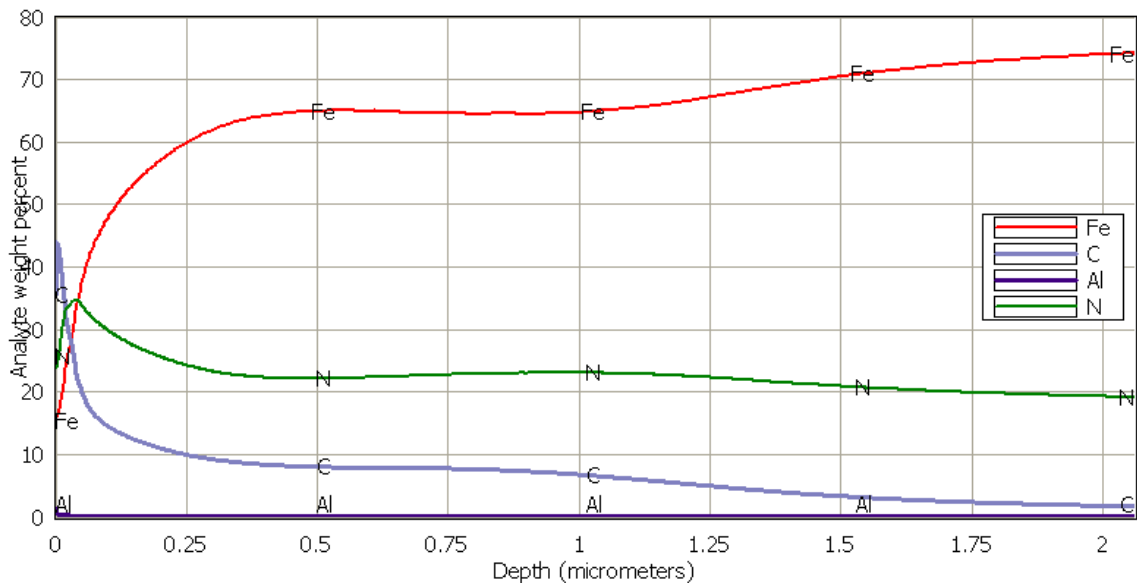
Uređaj na kojem se odvijala analiza slojeva naziva se GDS 850A. Uređaj se temelji na skidanju materijala s površine uzorka, ostavljajući otisak dubok 100 do 200  $\mu\text{m}$ . Uređaj određuje kvalitativan sastav odnešenog materijala odnosno raspored pojedinih elemenata u sloju, od površine prema dubini ispitnog uzorka.

Analiza je napravljena na svim uzorcima (A, B, C, D i E). Na uzorcima A i B analiza je napravljena nakon nitrokarburiranja, a na uzorku E nakon aluminiziranja. Na uzorcima C i D, analiza je napravljena dva puta, poslije aluminiziranja i nakon nitrokarburiranja.

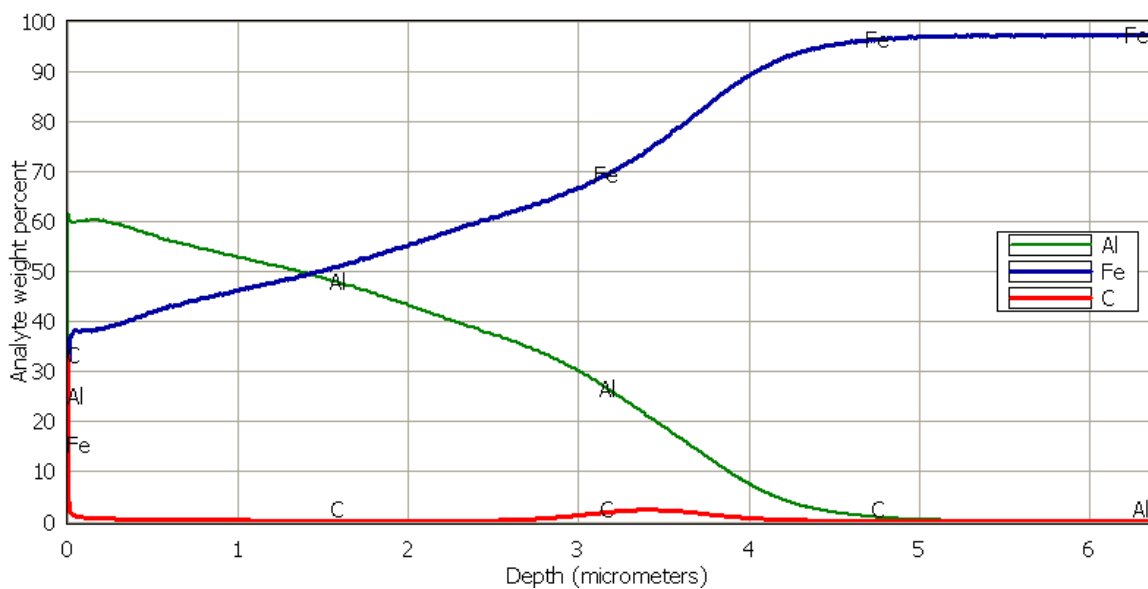
Na slikama od 45. do 51. prikazani su dijagrami ovisnosti masenog udjela pojedinih elemenata o dubini površinskog sloja.



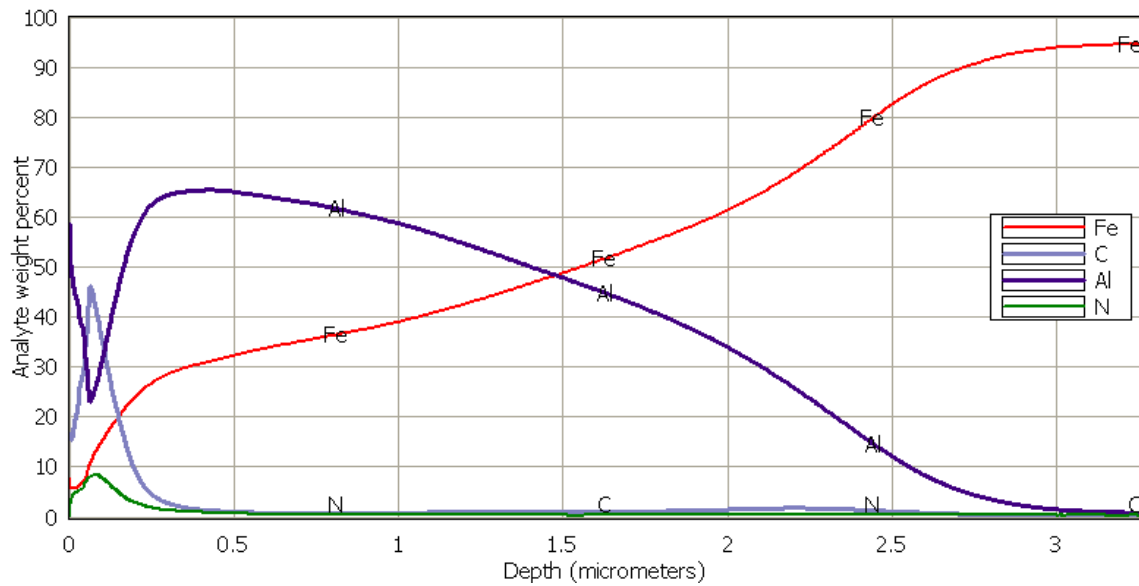
Slika 45. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka A nakon nitrokarburiranja od 2 sata



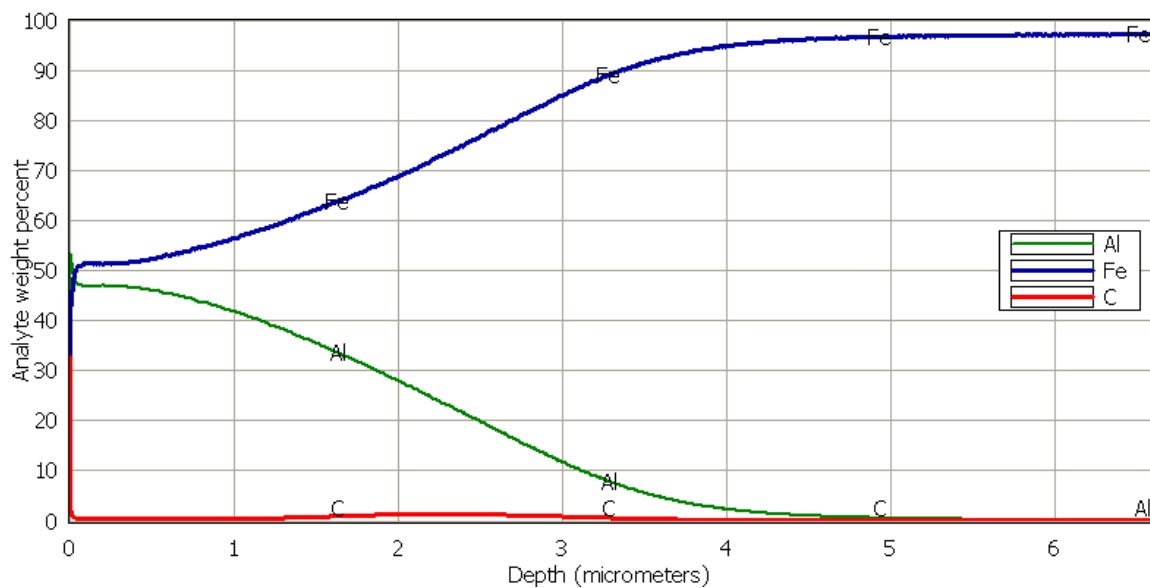
Slika 46. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka B nakon nitrokarburiranja od 4 sata



Slika 47. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka C nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati

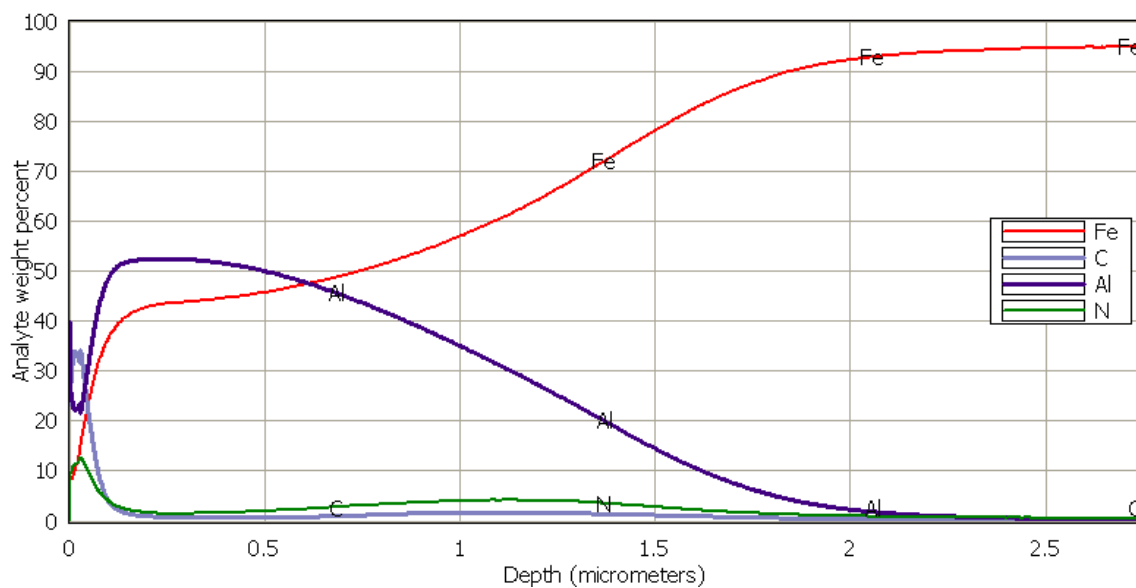


Slika 48. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka C nakon aluminiziranja i nitrokarburiranja u trajanju 2 sata

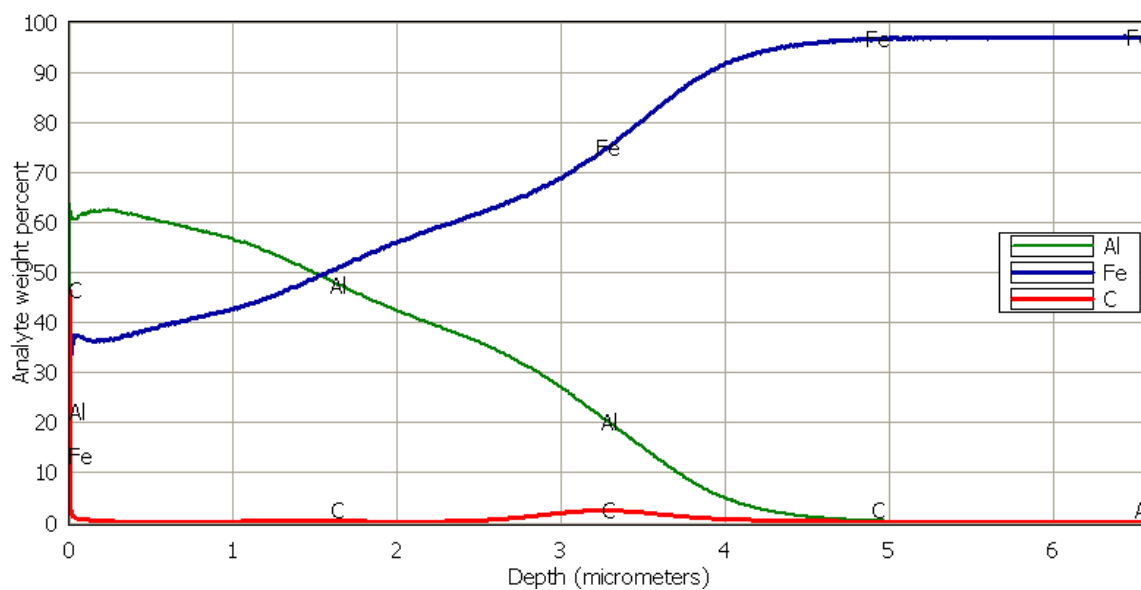


Slika 49. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka D nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati





Slika 50. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka D nakon aluminiziranja i nitrokarburiranja u trajanju 4 sata



Slika 51. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka E nakon aluminiziranja na temperaturi 600 °C u trajanju od 6 sati

## 9.6. Priprema uzoraka za metalografska ispitivanja

Zadatak materijalografije je određivanje svojstava materijala na temelju njegove makro i mikrostrukture, te kontrola i utvrđivanje grešaka u materijalu. Metalografska analiza može dati informacije o sastavu materijala, posebno o sljedećim karakteristikama: veličinu zrna, mikrostrukturnim fazama, homogenosti sastava i mikrostrukture, raspodijele mikrostrukturnih faza, deformacijama strukture nastalim nakon plastične deformacije, debljini i strukturi prevlaka, pojavi pukotina u rubnom sloju itd.

Da bi analiza materijala bila što točnija, važno je da ispitni uzorak bude reprezentativan i dobro pripremljen. Pri određivanju mjesta i položaja s kojeg se iz materijala izdvaja uzorak, važno je da njegova svojstva što je moguće bolje odgovaraju cjelini. Pri samom postupku izrezivanja važno je primjeniti postupke koji će u što manjoj mjeri promijeniti mikrostrukturu. Izrezani uzorak se radi malih dimenzija ulijeva u plastičnu masu koja olakšava prihvatanje i time olakšava i osigurava kvalitetnu pripremu. Ulijevanje može biti toplo, prešanjem s granulatom ili hladno sa dva ili višekomponentnim sredstvima.

Postupcima pripreme važno je s površine uzorka ukloniti deformirani sloj koji je nastao rezanjem te površinske nepravilnosti poput oksida i nečistoća. Nakon pripreme se može pristupiti analizi mikrostrukture materijala.

Postupci metalografske pripreme su:

- a) zalijevanje u polimernu masu zbog bolje rukovanja uzorkom i boljeg prikaza rubova nakon brušenja i poliranja,
- b) brušenje- provodi u cilju uklanjanja deformiranog sloja i nečistoća. Provodi se od grubljeg zrna prema finijem, prema preporukama za pripremu,
- c) poliranje- u cilju uklanjanja ogrebotina koje su nastale tijekom brušenja. Provodi se na tankoj podlozi na koju se nanose dijamantne paste određene zrnatosti,
- d) nagrivanje- kako bi pojedini mikrostrukturni konstituenti ili faze postali vidljivi mikroskopom. Sredstva za nagrivanje se odabiru s obzirom na efekt koji želimo postići.

Ispitni uzorci koji su se koristili u mikrostrukturnim ispitivanjima u ovom radu pripremljeni su na sljedeći način:

Zalijevanje je provedeno u dvokomponentnu masu sastavljenu od praha DuroCit-a i tekućeg razvijaača naziva DuroFix-2 (Struers).

Faze brušenja i poliranja su provedene na uređaju Struers DAP-V a parametri brušenja i poliranja su prikazani u tablici XI.

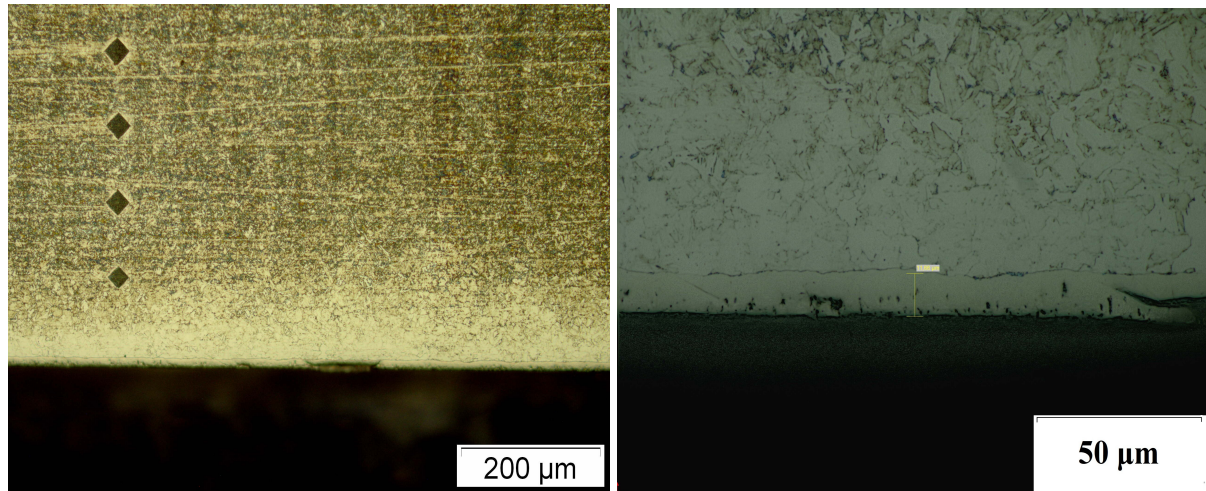
Tablica XI. Parametri metalografske pripreme uzoraka

Faze brušenja i poliranja	I grubo brušenje	I poliranje	II poliranje	III poliranje	IV finalno poliranje
Podloga	SiC	svila s dijamantnom pastom	svila s dijamantnom pastom	Svila s dijamantnom pastom	bez abrazivnih čestica
Abraziv	SiC	korund	korund	korund	-
Veličina zrna	220	9 $\mu$ m	6 $\mu$ m	3 $\mu$ m	-
Lubrikant	-	blau	blau	rot	-
Sredstvo za hlađenje	voda	-	-	-	-
Broj okretaja, o/min	300	150	150	150	150
Sila, N	200	200	200	200	50
Vrijeme trajanja	dok površina nije ravna	5min	5min	4min	1min

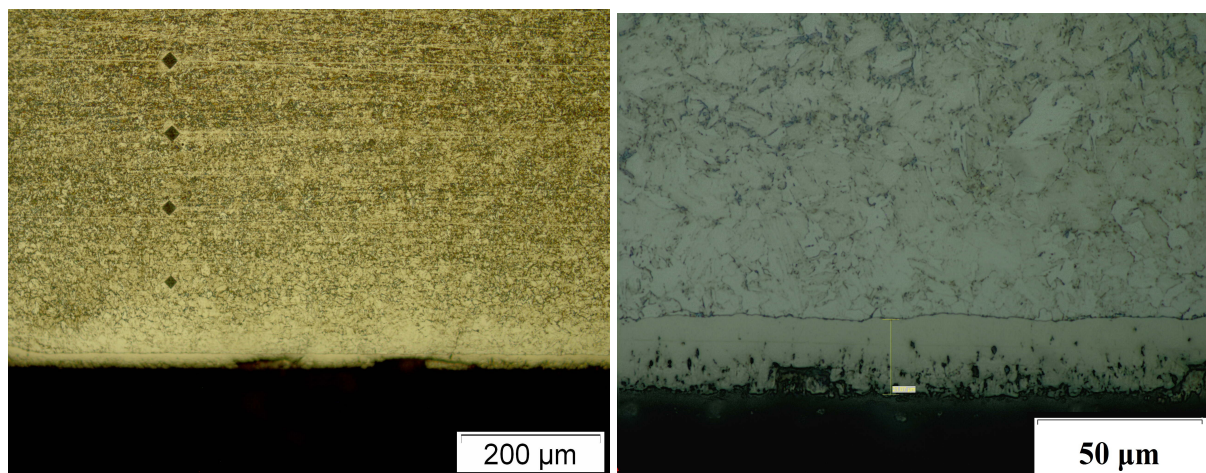
Nakon brušenja i poliranja svi uzorci su se nagrizzali u 3% Nitalu, isprali vodom i alkoholom.

## 9.7. Rezultati mikrostrukturnih ispitivanja

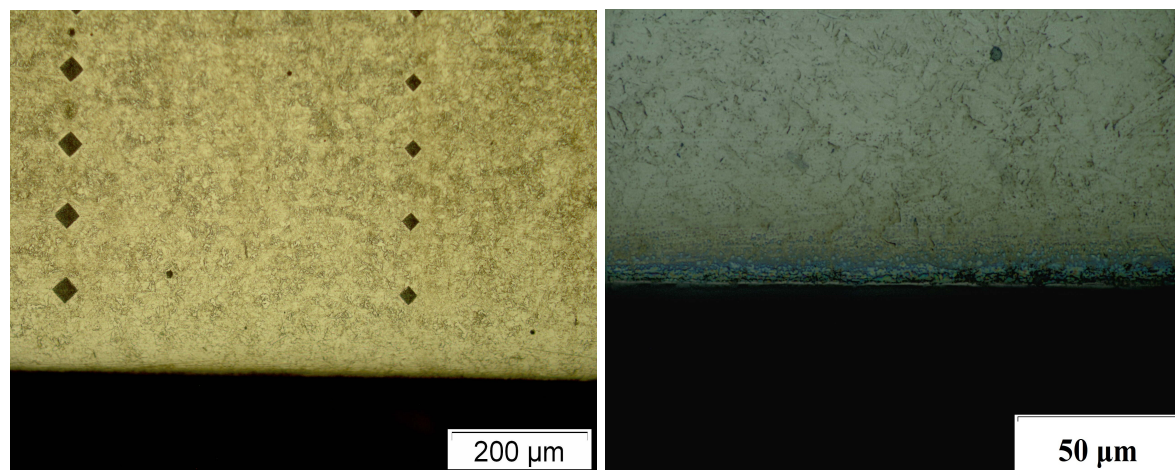
Mikrostrukturna analiza ispitnih uzoraka provedena je metalografskim pripremljenim uzorcima u poliranom i nagriženom stanju. Rezultati snimanja mikrostrukture rubnog sloja čelika 42CrMo4 prikazani na slikama od 52. do 56. uz različita povećanja.



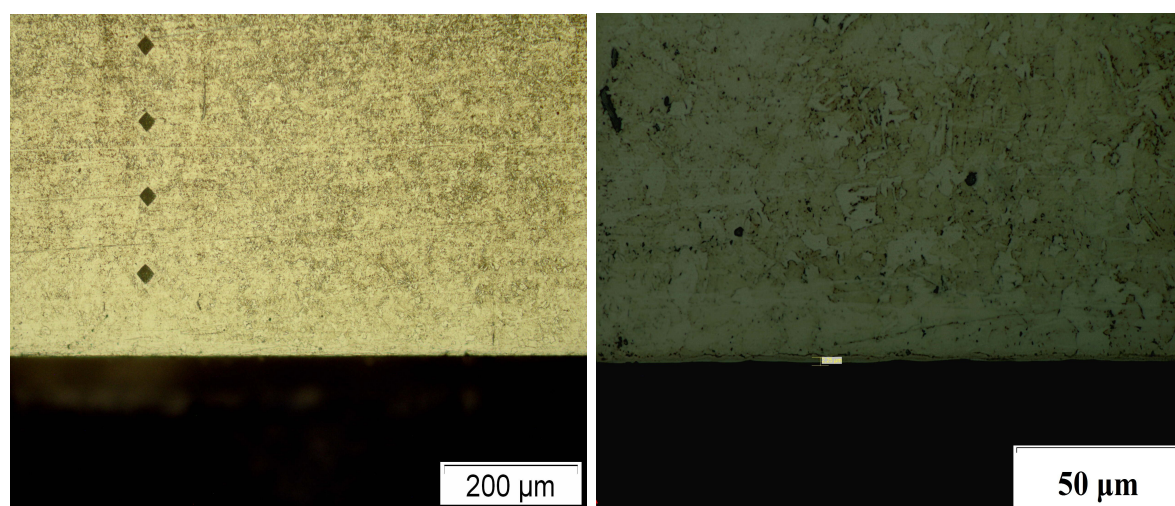
*Slika 52. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku A, nitrokarburirano postupkom Tenifer 2 sata*



*Slika 53. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku B, nitrokarburirano postupkom Tenifer 4 sata*

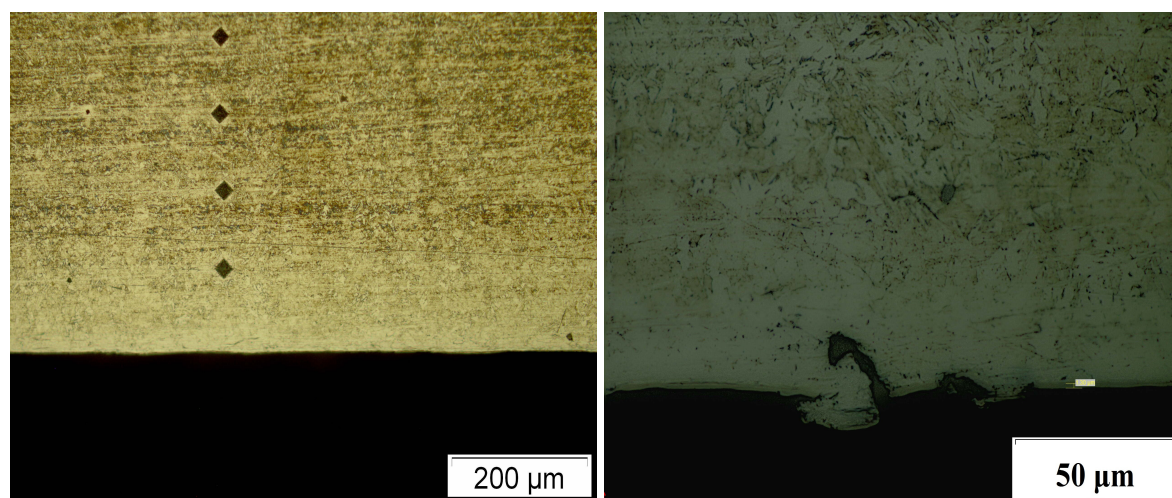


*Slika 54. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku C, aluminizirano i nitrokarburirano postupkom Tenifer 2 sata*



*Slika 55. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku D, aluminizirano i nitrokarburirano postupkom Tenifer 4 sata*

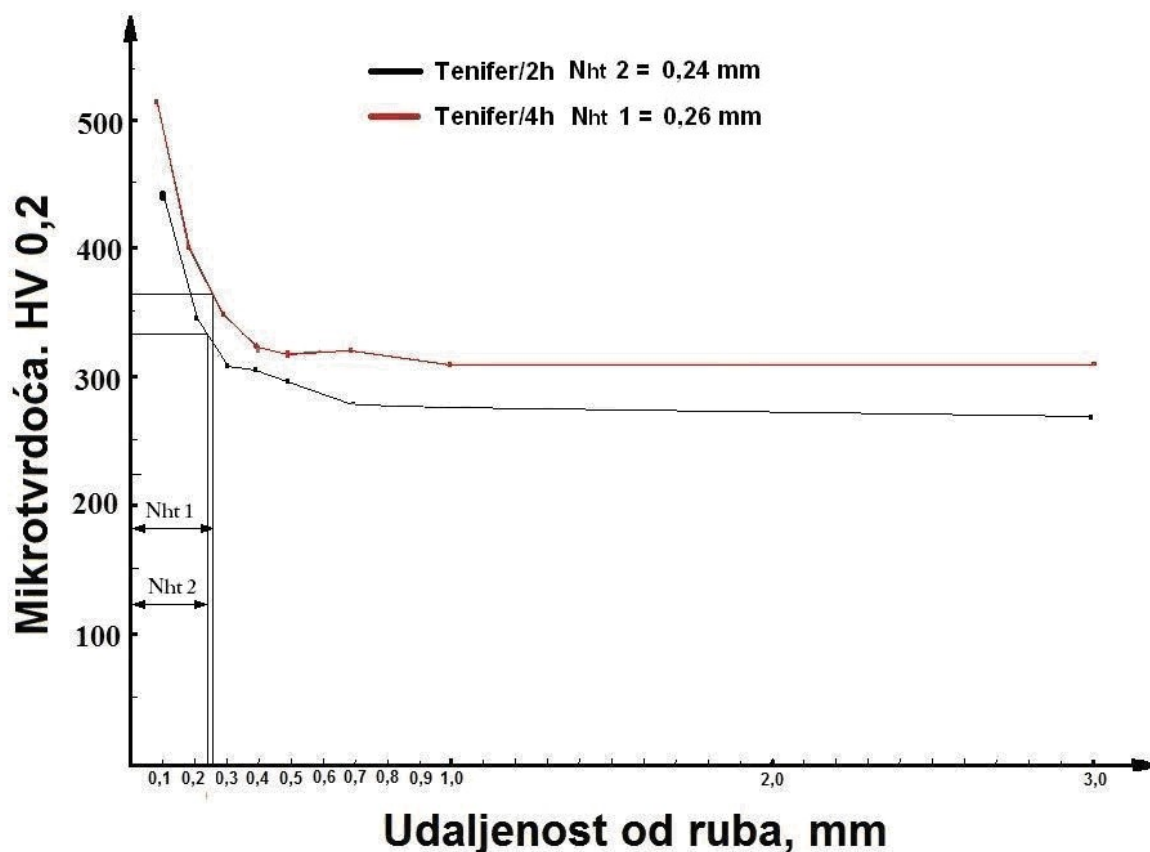




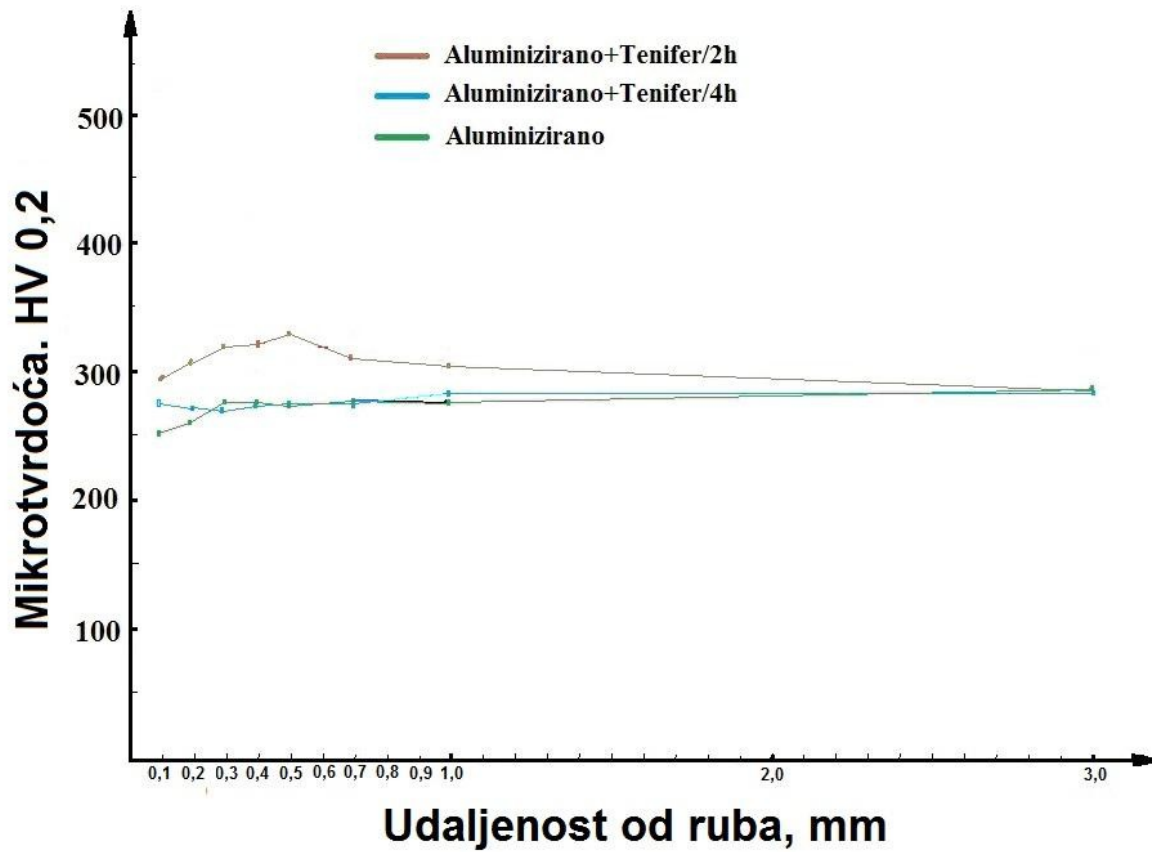
*Slika 56. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku E, aluminizirano*

## 9.8. Raspodjela mikrotvrdoća u rubnom sloju

Ispitivanje mikrotvrdoće provedeno je na uređaju za mjerenje mikrotvrdoće Wilson-Wolbert Tukon ® 2100B pri opterećenju od 200g. Provedena su ispitivanja mikrotvrdoće u rubnom sloju te u jezgri na svim ispitnim uzorcima navedenim u tablici X. Na slici 57. i 58. prikazani su dijagrami u kojima su uspoređene dobivene mikrotvrdoće za razne postupke toplinsko-kemijske obrade.



Slika 57. Raspodjela mikrotvrdoća po dubini sloja kod čelika 42CrMo4 za razne toplinsko-kemijske obrade



Slika 58. Raspodjela mikrotvrdoća po dubini sloja kod čelika 42CrMo4 za aluminiziranje i dupleks postupak aluminiziranja i nitrokarburiranja



## 10. Zaključak

U ovom radu provedeni su postupci toplinsko-kemijske obrade aluminiziranja i nitriranja. Osnovna svrha provođenja ovih postupaka je da se vidi utjecaj na svojstva tako obrađenog čelika.

Za ispitivanje odabran je 42CrMo4 čelik iz razloga što se u ranijim istraživanjima postiglo da se dupleks postupcima aluminiziranja i nitriranja postigne značajan porast tvrdoće zahvaljujući većoj tvrdoći aluminij nitrida od željezovih nitrida.

Također među čelicima za nitriranje već postoji čelik sa povećanim sadržajem aluminija 41CrAlMo7, stoga se ovim radom htjelo vrlo često korištenog čelika za poboljšavanje aluminiziranjem obogatiti aluminijem i na taj način dobiti veću tvrdoću nakon dupleks postupka.

Rezultati aluminiziranja prikazani su na slikama 48., 50. i 52. i pokazuju nam da je prilikom aluminiziranja došlo do difuzije aluminija u površinski sloj kod uzorka na kojima je proveden dupleks postupak, međutim u našem slučaju nismo postigli porast tvrdoće.

Mogući razlozi su tome da nije korektno proveden postupak nitriranja, a što primjenjenim metodama kvantifikacije nismo mogli potvrditi. Također, u budućim istraživanjima trebalo bi variranjem tehnoloških parametara aluminiziranja i nitriranja pokušati postići zadovoljavajući rezultat.

## Literatura

- [1] D. Krumes: Toplinska obrada, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [2] Postupci modificiranja i prevlačenja površina, T. Filetin, K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2004.
- [3] Jerome Darbellay: Gas nitriding: An industrial perspective, MSE Seminar, March 22, 2006.
- [4] Tufftride-/QPQ-Proces, Dr. Bošlet Joachim, Kreutz Michael, 2000.
- [5] Tufftride TF 1 - Proces, HEF Durferit.
- [6] ASM Handbook Volume 4, Heat Treating, ASM International, 1991.
- [7] ASM Handbook Volume 5, Surface Engineering, ASM International, 1994.
- [8] Zhenghua Zhou, Fei Xie, Jing Hu: A novel powder aluminizing technology assisted by direct current field at low temperatures, Surface & Coatings Technology, 203 (2008) 23-27.
- [9] Zhaolin Z, Zhong L, Jianxiong L, Li L, Zeng L, Pibo L. : Microstructure and high-temperature corrosion behaviors of aluminide coatings by low-temperature pack aluminizing process, Applied Surface Science, 256 (2010), 3874-3879.
- [10] Deqing W, Ziyuan S, Longjiang Z. : A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate, Applied Surface Science 214 304-311
- [11] Deqing Wang, Phase evolution of an aluminized steel by oxidation treatment, Applied Surface Science, 254 (2010) 3026-3032.
- [12] Awan Hameed G, Hasan ul Faiz, The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels, Materials Science and Engineering, A 472 (2008), 157–165.
- [13] Ben Cheikh Larbi A., Cherif A., Tarres M.A., Improvement of the adhesive wear resistance of steel by nitriding quantified by the energy dissipated in friction, Wear, 258 (2005) 712-718.
- [14] Yongqing Fu., Batchelor A., Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance, Wear, 214 (1998) 83-90.
- [15] Basu A, Majumdar Dutta J, Alphonsa J, Mukherjee S, Manna I, Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding, Materials Letters, 62 (2008), 3117–3120.
- [16] Domagoj Augusta, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2011.

- [17] Chala A, Saied C, Boumerzoug, Chekour L, Aida M.S.: Formation of layers by plasma nitriding imposed to 32CrMoV13 low alloy steel, *Courrier du Savoir*, No. 5, June 2004, 63-68.
- [18] Pokorny Z, Kadlec J, Hruby V, Pospichal M, Tran Q. Dung, Mrazkova T, Fesco L. : Hardness of plazma nitrided layers created at different conditions, *Chem. Listy*, 105, (2011), 717-720.
- [19] Triwiyanto A, Mridha S, Haruman E, Bin Sudin M. : Thermochemical treatments of austenitic stainless steel in fluidised bed furnace for improved mechanical and tribological properties, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*, Vol. 4 (2009), No. 2, 197-203.
- [20] P.N. Bindumadhavan, S. Makesh, N. Gowrishankar, Heng Keng Wah, O. Prabhakar: Aluminizing and subsequent nitriding of plain carbon low alloy steels for piston ring applications, *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 252-259.
- [21] <http://www.marcospecialtysteel.com/aluminizing.html>
- [22] <http://vaporkote.com/aluminizingapplications.htm>
- [23] Gul Hameed Awan: The Morphology of Coating-Substrate Interface in Hot-Dip-Aluminized Steels , Department of Metallurgical & Materials Engineering, University of Engineering and Technology Lahore, 2007
- [24] Watkins T, England R, Klepser C, Jayaraman N. : Measurement and analysis of residual stress in  $\epsilon$ -phase iron nitride layers as a function of depth, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis*, Vol.43
- [25] Kobayashi S, Yakou T.: Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Materials Science and Engineering*, A338 (2002), 44-53.
- [26] Hwang S, Song J, Kim Y.: Effects of carbon content of carbon steel on its dissolution into a molten aluminum alloy, *Materials Science and Engineering*, A 390 (2005), 437-443.
- [27] Matijević B, Kumić I, Alar V. : Modification of the hot work tool steel surface by different thermochemical treatments, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture.
- [28] Bindumadhavan P. N, Makesh S, Gowrishankar N, Prabhakar O, Wah H. K.: Aluminizing and subsequent nitriding of plain carbon low alloy steels for piston ring Applications, *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 252-259.