

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Knezović

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.

Dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing.

Student:

Ivan Knezović

Zagreb, 2020.

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

Koristim ovu priliku da se zahvalim svom komentoru dr. sc. Ivanu Kumiću te svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću koji su svojom stručnošću, savjetima i vještinama uvelike pridonijeli kvaliteti ovog rada. Također se zahvaljujem dr. sc. Vinku Šimunoviću i dr. sc. Ivanu Stojanoviću na pomoći tijekom korozijskog ispitivanja.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom studija. Posebno se zahvaljujem svojoj majci Miri, sestrama Lauri i Martini te bratu Josipu na razumijevanju, strpljenu i ljubavi.

Ivan Knezović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne 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:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **IVAN KNEZOVIĆ** Mat. br.: 0035210162

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Istraživanje mogućnosti kombiniranja postupka nitriranja u plazmi s postoksidacijom u solnoj kupci**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Exploring the possibility of combining the plasma nitriding process with a salt bath postoxidation**

Opis zadatka:

Usporedno s kontinuiranim razvojem novih metoda u inženjerstvu površina izražen je i trend unapređivanja već dokazanih postojećih dobrih praksi. Primjer za to je i niz metoda koje su danas na raspolaganju za potrebe nitriranja obradaka: od nitriranja u solnim kupkama pa do nitriranja u plazmi ioniziranih plinova.

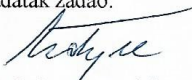
Upravo vodeći se idejom o kombiniranju tradicionalnih i suvremenih metoda, u ovom radu biti će provedeno originalno istraživanje o mogućnosti kombiniranja nitriranja čeličnih uzoraka s naknadnom oksidacijom solnom kupkom.


U radu je potrebno detaljno opisati mehanizme poznatih postupaka koji kombiniraju nitriranje i oksidaciju, ali i izvijestiti o trenutnom stanju u području istraživanja. Prikupljene spoznaje biti će primijenjene u eksperimentalnom dijelu rada u kojem je potrebno provesti postupke nitriranja u plazmi te oksidacije u solnoj kupci, dokumentirati parametre procesa kao i potencijalne mikrostrukturne promjene na obrađivanim površinama uzoraka. Kako naknadnom oksidacijom nitriranih površina uobičajeno raste korozivna postojanost istih, uspješnost kombiniranog postupka iz ovog zadatka biti će provjerena upravo korozivnim ispitivanjem.

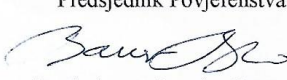
Zadatak zadan:
28. studenog 2019.

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. – 25.9.2020.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Komentor:

Dr. sc. Ivan Kumić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	1
2. NITRIRANJE	2
2.1. NITRIRANJE U PLAZMI.....	3
2.1.1. Postrojenje za nitriranje u plazmi.....	4
2.1.2. Svojstva dijelova nitriranih u plazmi	5
2.1.3. Prednosti nitriranja u plazmi	7
2.1.3.1. Nitriranje u plazmi pri nižim temperaturama.....	9
2.1.3.2. Nitriranje u plazmi pri višim temperaturama.....	10
2.2. NITRIRANJE U PLINU	11
2.3. NITRIRANJE U SOLNOJ KUPCI.....	12
2.3.1. Oksidacija nakon nitriranja u solnoj kupci	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Priprema uzoraka	15
3.2. Nitriranje u plazmi	16
3.3. Oksidacija u solnoj kupci AB1	18
3.4. Ispitivanje korozijske postojanosti uzoraka	20
3.4.1. Ispitivanje u vlažnoj komori	20
3.4.2. Ispitivanje u slanoj komori.....	23
3.4.3. Usporedba rezultata iz vlažne i slane komore.....	26
3.5. Tvrdća po poprečnom presjeku.....	27
3.6. Površinska tvrdća	30
3.7. Mikrostruktura uzoraka.....	30
4. ZAKLJUČAK.....	36
5. LITERATURA	37

POPIS SLIKA

Slika 1. Razlika između modificiranja i prevlačenja [3].....	2
Slika 2. Shematski prikaz nitriranja u plazmi [4].....	3
Slika 3. Postrojenje za nitriranje u plazmi [5].....	4
Slika 4. Izgled nitriranog sloja [6].....	5
Slika 5. Mikrostruktura zone spojeva i difuzijske zone [6].....	6
Slika 6. Raspored tvrdoće po porečnom presjeku ovisan o sastavu čelika [4].....	7
Slika 7. Sprečavanje nitriranja u plazmi na pojedinim površinama strojnog dijela [4].....	8
Slika 8. Ovisnost tvrdoće o temperaturi nitriranja [4].....	9
Slika 9. Povećanjem temperature povećava se debljina zone spojeva [4].....	10
Slika 10. Kemijska reakcija u solnoj kupci i uloga regeneratora [11].....	13
Slika 11. Dijagram t/h postupka TENIFER QPQ [17].....	14
Slika 12. Označavanje uzoraka.....	15
Slika 13. Izbrušeni uzorci.....	16
Slika 14. Uređaj MICROPULS PACVD (70/90) [14].....	16
Slika 15. Uzorci nakon nitriranja u plazmi.....	18
Slika 16. Šaržiranje uzoraka.....	18
Slika 17. Uzorci uronjeni u AB1.....	19
Slika 18. Oksidirane površine uzoraka.....	19
Slika 19. Analitička vaga sa mogućnosti vaganja na četvrtu decimalu.....	20
Slika 20. Uzorci u vlažnoj komori s lijeva na desno 6-1-7.....	21
Slika 21. Vlažna komora (eng. <i>Humidity chamber</i>).....	21
Slika 22. Stanje u vlažnim uvjetima nakon 4h (6-1-7).....	22
Slika 23. Uzorci nakon 24h u vlažnim uvjetima prije (gore) i poslije (dolje) pranja i sušenja.....	22
Slika 24. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori.....	24
Slika 25. Uzorci u slanoj komori nakon 4h s lijeva na desno 2-5-8.....	24
Slika 26. Uzorci nakon 24h u slanoj komori prije (gore) i poslije (dolje) pranja i sušenja.....	25
Slika 27. Grafički prikaz pada mase nakon korozijskog ispitivanja.....	27
Slika 28. Wilson – Wolpert Tukon 2100B (INSTRON).....	27
Slika 29. Mjerenje tvrdoće po poprečnom presjeku [6].....	28
Slika 30. Raspored tvrdoće po presjeku za uzorak 0.....	28
Slika 31. Dubina nitriranog sloja za uzorak 9.....	29
Slika 32. Dubina nitriranog sloja za uzorak 3.....	29
Slika 33. Uzorak 0 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	31
Slika 34. Uzorak 5 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	31
Slika 35. Uzorak 6 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	32
Slika 36. Uzorak 9 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	32
Slika 37. Uzorak 8 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	33
Slika 38. Uzorak 7 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	33
Slika 39. Uzorak 3 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	34
Slika 40. Uzorak 2 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	34
Slika 41. Uzorak 1 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno).....	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Parametri peći.....	17
Tablica 2. Mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori	23
Tablica 3. Mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u slanoj komori.....	26
Tablica 4. Površinska tvrdoća uzoraka.....	30

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ε		Epsilon faza Fe ₂ N
γ'		Sigma crtano faza Fe ₄ N
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti
θ	$^{\circ}\text{C}$	Mjera zagrijanosti
V	l	Volumen
t	h	Vrijeme
U	V	Napon
P	W	Snaga
p	mbar	Tlak

SAŽETAK

Ideja ovoga završnog rada bila je istražiti mogućnost oksidacije nakon postupka nitriranja u plazmi. U radu su detaljno opisani poznati postupci nitriranja i oksidacije te je proveden niz analiza u svrhu potvrde uspješnosti kombiniranja postupka nitriranja u plazmi i postoksidacije u solnoj kupci. Naglasak u tim ispitivanjima stavljen je na utvrđivanje korozijske postojanosti u različitim fazama obrade površina uzoraka. Osim toga, ovim istraživanjem obuhvaćeno je i ispitivanje tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka i snimanje njihove mikrostrukture kako bi doneseni zaključci, o kvaliteti oksidacije nakon nitriranja u plazmi, bili valjani.

Cilj ovog rada je karakterizirati uspješnost provedenih postupaka obrade kao i ispitati njihove eksploatacijske mogućnosti. Spajanjem saznanja o spomenutim suvremenim i tradicionalnim metodama modificiranja površina, u konačnici su izvedeni zaključci koji daju novi uvid u trenutno stanje u području istraživanja.

Ključne riječi: nitriranje u plazmi, postoksidacija, korozijska postojanost

SUMMARY

The idea of this final paper was to investigate the possibility of oxidation after the plasma nitration process. The known procedures of nitration and oxidation are described in detail in the paper and a series of analyzes were performed to confirm the success of the combination of plasma nitration and postoxidation in a salt bath. The emphasis in these tests was on the determination of corrosion resistance at different stages of surface treatment of the specimens. In addition, this study also included testing the cross-sectional hardness of samples and recording their microstructure in order to make valid conclusions about the quality of oxidation after nitration in plasma.

The aim of this paper is to characterize the success of the processing operations performed and to examine their exploitation capabilities. Combining the knowledge of the above-mentioned modern and traditional methods of surface modification, conclusions were finally drawn that give new insight into the current state of the art in the field of research.

Key words: plasma nitriding, post-oxidation, corrosion resistance

1. UVOD

Izbor materijala bitan je korak u konstruiranju i proizvodnji strojnih dijelova. Kako bi zadovoljili ekonomske, ali i ekološke zahtjeve najčešće je potrebno koristiti jeftinije i izdržljivije materijale. Upravo toplinska obrada te inženjerstvo površina omogućavaju primjenu tih materijala.

Cilj toplinske obrade je postizanje boljih mehaničkih, triboloških i korozijskih svojstava promjenom mikrostrukture metalnog obratka uslijed podvrgavanja određenim temperaturno-vremenskim ciklusima. Promjenom toplinskog stanja mijenjaju se fazni sastavi i struktura čelika, a određenim postupcima dobivaju se bolja svojstva materijala s obzirom na zahtjeve za određeni strojni dio. Važno je napomenuti da poboljšanjem jednih svojstava često dolazi do narušavanja drugih. Primjerice porastom tvrdoće smanjuje se žilavost. U ovom radu kombinacijom postupka nitriranja u plazmi i postoksidacije u solnoj kupci cilj je pokušati ostvariti bolju otpornost na koroziju [1].

Nitriranje u plazmi je među prvima proveo njemački fizičar dr. Wehnheldt koji je 1932. godine razvio proces nitriranja pod nazivom *glow discharge*. Međutim dr. Wehnheldt imao je problema s kontroliranjem procesa tj. održavanjem njegove stabilnosti. Nakon što je zajedno s dr. Bernhardom riješio problem održavanja stabilnosti osnovali su tvrtku za proizvodnju opreme za nitriranje u plazmi. Proces se smatrao kompleksnim, dugim, nepouzdanim i preskupim pa se stoga do svog unapređenja 1970-ih nije niti koristio.

Fizikalni proces nitriranja u plazmi odvija se pomoću katode, anode, plina i napona gdje dušikovi ioni velikom brzinom putuju prema katodi i sudaraju se s površinom metala izbijajući tako željezne atome iz površine tvoreći s njima željene nitride ili prodiranjem u dublje slojeve površine formiraju isključivo difuzijsku zonu. Nakon nitriranja u plazmi u ovom istraživanju predviđena je oksidacija u solnoj kupci. Oksidacija je proces koji se odvija tako da neki kemijski element (npr. željezo) otpusti elektron i preda ga drugom kemijskom elementu (npr. kisiku). Takvom reakcijom stvara se ionski spoj željeznog oksida. Nije poznato hoće li takav proces uspjeti zbog slabe ili čak nepostojeće zone spojeva nakon nitriranja u plazmi.

2. NITRIRANJE

Nitriranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine pri kojem se osim toplinske energije u nju unose i dodatni kemijski element mijenjajući tako mikrostrukturu i svojstva površinskog sloja. Takva promjena svojstava uzrokovana je difuzijom dušika u materijal. Postupak obogaćivanja površinskog sloja dušikom i ugljikom moguće je provoditi istovremeno, ali se onda taj postupak naziva nitrokarburiranje. Osim kombiniranja s ugljikom, dušik je moguće dovesti u kombinaciji s kisikom ili sumporom pa se takvi postupci nazivaju nitrooksidiranje i sulfonitriranje.

Bitno je napomenuti da je nitriranje postupak modificiranja što znači da površinski sloj željenih svojstava nastaje mijenjanjem postojeće površine bez ili uz tek zanemariv rast dodatnog sloja na njoj za razliku od postupka prevlačenja u kojem novi sloj nastaje na polaznoj površini (slika 1) [2-3].



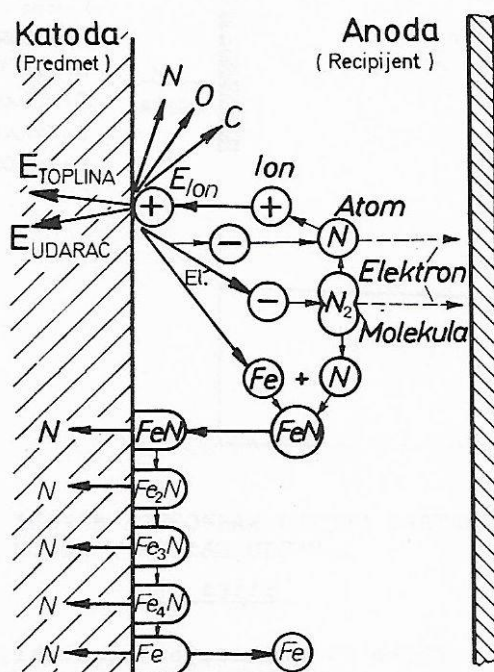
Slika 1. Razlika između modificiranja i prevlačenja [3]

Razlikujemo više postupaka nitriranja, ali osnovna podjela je na:

1. Nitriranje u plazmi
2. Nitriranje u plinu
3. Nitriranje u solnoj kupci

2.1. NITRIRANJE U PLAZMI

Osnovu nitriranja u plazmi, koje se još naziva i ionitiranje, čini visokonaponsko pražnjenje koje nastaje između katode i anode. Katodu čine dijelovi koji su šaržirani u peći radi nitriranja dok anodu čini stijenka peći (uz eventualne dodatne anode) te se između njih uspostavlja napon od barem nekoliko stotina volti. Kada se u radni prostor uređaja uvede potrebna smjesa plinova koja sadrži dušik dolazi do ionizacije plina. To znači da dolazi do cijepanja molekula dušika na pozitivno nabijene ione i negativne elektrone. Elektroni ubrzavaju u smjeru stijenke peći tj. anode, a pozitivno nabijeni ioni dušika u smjeru metalnih dijelova tj. katode (slika 2).



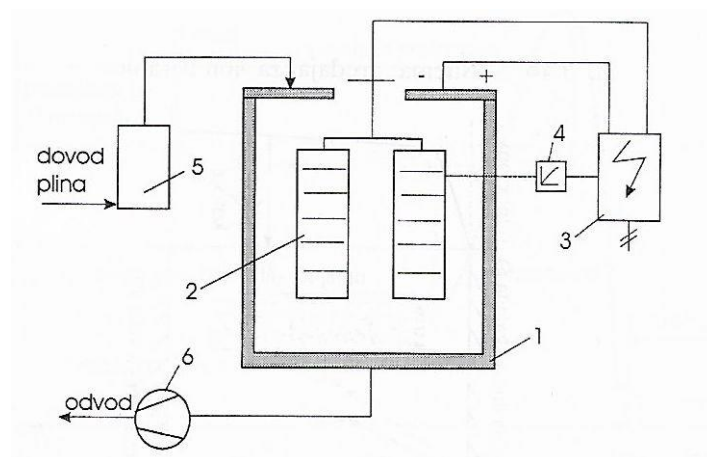
Slika 2. Shematski prikaz nitriranja u plazmi [4]

Tako nastali ioni udaraju velikom brzinom, što znači i velikom energijom, o površinu metala, uslijed čega se odvijaju dva moguća mehanizma. Dušik, ovisno prije svega o temperaturi i trajanju procesa difundira u površinske slojeve, dok uslijed opetovanog izbijanja atoma metala iz površine obratka može doći i do spajanja dušika s tim atomima i posljedičnog taloženja nastalih spojeva na površinama obratka u obliku zone spojeva.

Nitriranje u plazmi jako je precizan proces koji nudi mogućnost variranja samog postupka s obzirom na zahtjeve na površinu obrađivanog dijela. Upravljanjem širokim spektrom parametara moguće je utjecati na mikrostrukturu, debljinu, homogenost i tvrdoću difuzijske zone te je isto tako moguće utjecati na pojavnost zone spojeva pa čak i na njenu postojanost. Kod ostalih postupaka nitriranja gdje se uglavnom mogu varirati parametri kao što su temperatura, vrijeme i sastav atmosfere, kod nitriranja u plazmi moguće je utjecati i na vakuum, jačinu struje i katodni pad napona [4-5].

2.1.1. Postrojenje za nitriranje u plazmi

Postrojenje se sastoji od retorte peći, vakuumske pumpe, spremnika s plinom, generatora plazme i upravljačke jedinice (slika 3). Plinovi koji sudjeluju u procesu su dušik, vodik i argon. U proces je, naravno, moguće i dodavati plin koji sadrži ugljik (poput metana) pa onda nastupa i pougljičavanje tj. nitrokarburiranje [5].



Slika 3. Postrojenje za nitriranje u plazmi [5]

Gdje su:

- 1 – retorta peći
- 2 – dijelovi za plazma nitriranje
- 3 – električna jedinica
- 4 – mjerač i regulator temperature
- 5 – dozator plinske smjese
- 6 – vakuumaska pumpa

2.1.2. Svojstva dijelova nitriranih u plazmi

Svojstva obradaka podvrgnutih nitriranju u plazmi određena su parametrima koje je moguće regulirati u puno širem području nego kod klasičnih postupaka. Parametri se reguliraju s obzirom na radne uvjete obratka, opterećenju na obradak i ostale zahtjeve na površinu. Svojstva također ovise i o vrsti materijala pa će tako, primjerice, različite faze nastati kod niskougljičnih čelika i kod čelika s više od 0.5 %C [5].



Slika 4. Izgled nitriranog sloja [6]

Na slici 4 s lijeva na desno sivom bojom označena je zona spojeva sastavljena isključivo od nitrida. Povrh te zone, ovisno o načinu nitriranja, može nastati porozni vanjski sloj. Površinski porozitet karakteristična je pojava u slučajevima nitriranja u solnim kupkama kao i u plinskim atmosferama, dok u slučaju nitriranja u plazmi takav porozitet nije dokumentiran. Ispod zone spojeva nalazi se difuzijska zona u kojoj je dušik dijelom otopljen u vidu kristala mješanaca ili primarne čvrste otopine s mjestimice izlučenim iglicama nitrida.

Svojstva zone spojeva određena su njezinim sastavom. One mogu biti monofazne od ϵ (Fe_{2-3}N) nitrida ili γ' (Fe_4N). Monofazne zone spojeva, one koje se sastoje od samo jedne vrste nitrida, imaju najbolju žilavost za razliku od zona spojeva koje osim ϵ faze sadrže i γ' fazu. Takve zone spojeva su krhke i praktično neupotreblijive. Nitriranjem u plazmi moguće je dobiti zone spojeva različitog sastava. Primjerice, uz veliki udio dušika, dodavanjem plina koji nosi ugljik moguće je dobiti monofaznu ϵ karbonitridnu fazu. Smanjivanjem udjela dušika i bez dodavanja ugljika dobiva se monofazna γ' faza. Moguće je, također, dobiti i mješavinu ϵ i γ' faze. Svi postupci dobivanja ovih faza nisu kontrolirani samo udjelima dušika i ugljika već i ranije navedenim parametrima kao što su vrijeme, temperatura i napon [4].

Kao što je ranije napomenuto, jedino je nitriranjem u plazmi moguće ostvariti površinske slojeve uz ili bez postojanja zone spojeva (slika 5). Naime, povećanjem napona povećava se i

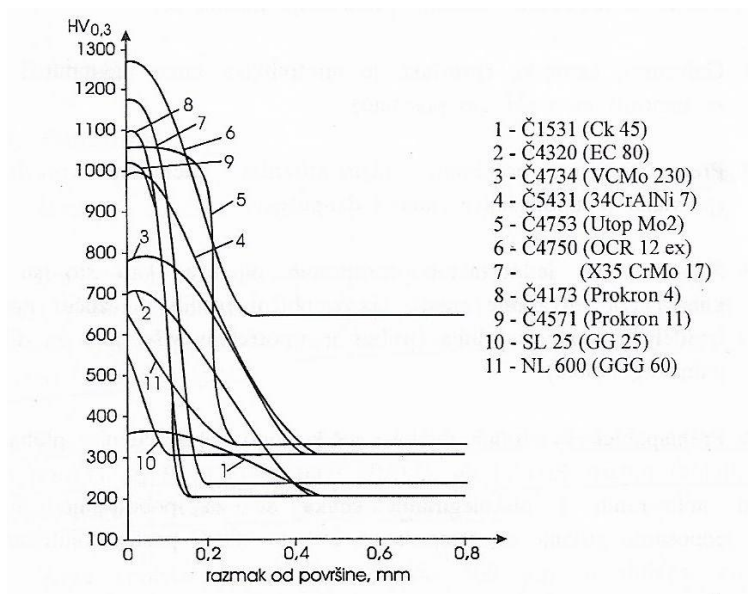
intenzitet izbijanja površinskih atoma. Što je taj intenzitet veći, debljina zone spojeva je manja pa je tako moguće dobiti i nitrirani sloj sastavljen samo od difuzijske zone. Primjena postupka kojim se izbjegava nastanak zone spojeva jedan je od najzanimljivijih aspekata nitriranja u plazmi.



Slika 5. Mikrostruktura zone spojeva i difuzijske zone [6]

Postupak nitriranja u plazmi dovodi do povišenja tvrdoće u odnosu na samo poboljšani čelik. Čak i u slučaju nastanka zone spojeva povišenje tvrdoće difuzijske zone ima pozitivan utjecaj tako što joj daje čvrst oslonac [7].

Dubina nitriranja ovisi o sastavu materijala i uvjetima nitriranja u plazmi. Obzirom na to koja se dubina traži, nitriranje u plazmi može trajati između jednoga i nekoliko desetaka sati što je s obzirom na nitriranje u plinu znatno brži postupak. Čelici koji se mogu nitrirati u plazmi su: čelici za nitriranje, nelegirani čelici, čelici za rad u toplom i hladnom stanju, brzorezni čelici, korozijski postojani čelici, sivi lijev, nodularni lijev te sinterirani metali na Fe osnovi. Na slici 6 prikazan je raspored tvrdoće po poprečnom presjeku za različite čelike uslijed nitriranja u plazmi. [4-6].



Slika 6. Raspored tvrdoće po porečnom presjeku ovisan o sastavu čelika [4]

2.1.3. Prednosti nitriranja u plazmi

Prednost nitriranja u plazmi je mogućnost upotrebe šireg spektra parametara (opisano pod 2.1.2.), postupak je brži i već nakon nekoliko sati postiže se odgovarajući nitrirani sloj, sloj koji je izdržljiviji i duktilniji nego u slučaju plinskog nitriranja.

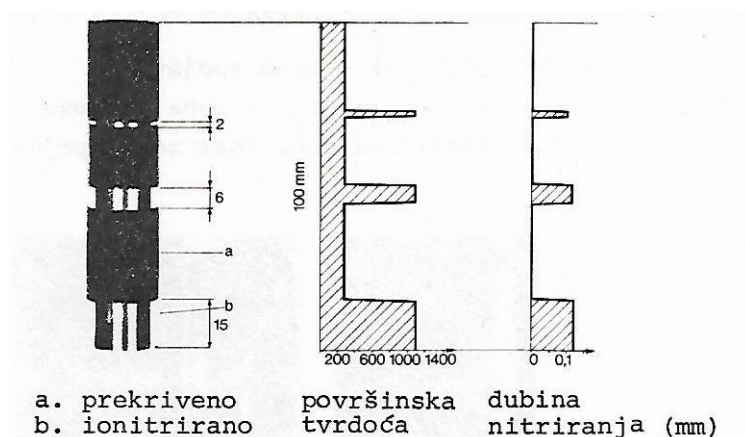
Nitriranjem u plazmi postižu se metalurški rezultati visoke ponovljivosti uz potpunu kontrolu širokog spektra parametara procesa. Takva kontrola mikrostrukture nitriranih slojeva omogućuje postizanje željenih svojstava materijala kao što su otpornost na puzanje, koroziju i trošenje, a također se postižu visoka dimenzijska stabilnost obrađenih dijelova te visoka kvaliteta površine s parametrom hrapavosti R_a između 0,2 i 0,6 μm [5]. Neke od operativnih prednosti plazma nitriranja su: potpuna odsutnost zagađenja, učinkovito korištenje plina i električne energije, potpuna automatizacija procesa, skraćeno vrijeme nitriranja te mogućnost parcijalnog nitriranja [8].

Kod strojnih dijelova kod kojih postoje površine koje trebaju ostati nenitrirane provodi se parcijalno ili selektivno nitriranje. Nitriranje u plazmi postupak je, kao što je već spomenuto, u kojem se dijelovi najčešće jednim dijelom zagrijevaju izvana dovedenom toplinom uz istovremeno bombardiranje površine ionima. Stoga je prekrivanjem površina dijela različitim pastama ili metalima moguće provesti parcijalno nitriranje [4].

Metalno prekrivanje može se postići [5]:

- 1) Kemijski prevlačenjem (prevlaka se može upotrijebiti samo jedanput),
- 2) Premazivanjem posebnim pigmentiranim metalnim prevlakama (također upotrebljiva samo jedanput),
- 3) Umetanjem klinova, vijaka, cijevi ili nekih drugih profila (može se upotrijebiti više puta za iste navoje ili provrte),
- 4) Preklapanjem dijelova odgovarajućim šaržiranjem.

Na slici 7 moguće je vidjeti rezultat prekrivanja određenih površina strojnog dijela kako bi ostale nenitrirane. Također su pokazane postignute tvrdoće i dubine nitriranja na pojedinim dijelovima površine za čelik Č.4751



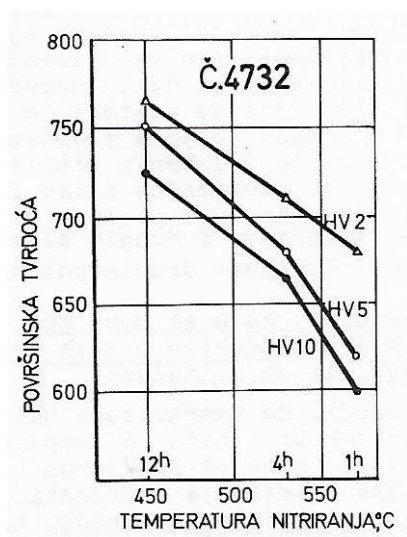
Slika 7. Sprečavanje nitriranja u plazmi na pojedinim površinama strojnog dijela [4]

Jedna od prednosti nitriranja u plazmi jest i mogućnost obrade dijelova pri visokim i niskim temperaturama. Temperatura kao parametar ovog postupka, s obzirom je li visoka ili niska, nosi svoje prednosti i nedostatke.

2.1.3.1. Nitriranje u plazmi pri nižim temperaturama

Prednost obrade pri niskim temperaturama, od čak 350 °C do 500 °C, je što su neki dijelovi prethodno kaljeni i popušteni na niskim temperaturama popuštanja. Takve dijelove moguće je nitrirati ili bilo kako na drugi način obrađivati samo na temperaturama nižim od prethodne obrade koja je u ovom slučaju popuštanje. Primjenom niskih temperatura kod nitriranja u plazmi moguće je nitrirati takve dijelove. Još jedna prednost pri niskotemperaturnom nitriranju u plazmi je održavanje visoke točnosti mjera jer je deformacija predmeta svedena na minimum pri takvim niskim temperaturama [4, 9].

Važno je reći da je tvrdoća nitriranih slojeva viša pri nižim temperaturama nitriranja kao što je prikazano na dijagramu, površinska tvrdoća smanjuje se s povišenjem temperature i smanjenjem duljine trajanja procesa kod istog čelika (slika 8).



Slika 8. Ovisnost tvrdoće o temperaturi nitriranja [4]

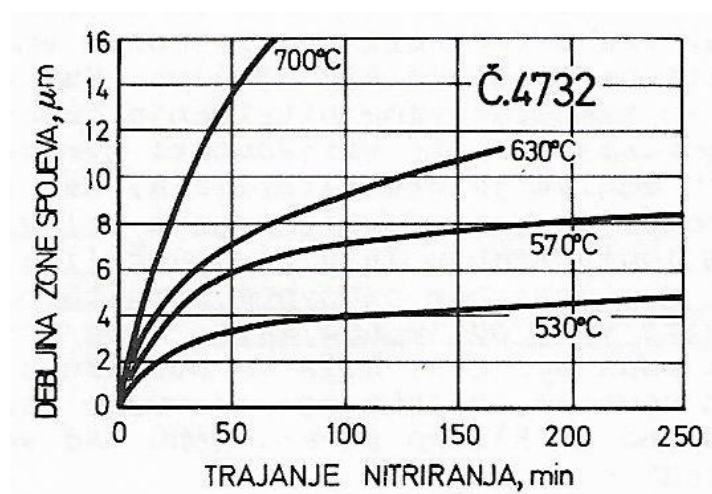
Razlog visoke tvrdoće, pri niskim temperaturama nitriranja u plazmi, javlja se zbog ovisnosti raspodjele nitrida o temperaturi, tj. čelici koji su nisko, srednje i visoko legirani imaju tendenciju stvaranja jednako disperziranih nitrida (u feritu) pri nižim temperaturama. Primjena postupka nitriranja pri niskim temperaturama omogućuje korištenje čelika u uvjetima povećanog kliznog i korozivskog trošenja [10].

Problem kod nitriranja na niskim temperaturama je mala debljina zone spojeva i dubina difuzijske zone, ali i dulje potencijalno vrijeme trajanja nitriranja. Za postizanje maksimalnih

debljina zone spojeva od oko 4 μm te difuzijske zone od oko 0,1 mm, niskotemperaturnim postupkom bit će potrebno značajno dulje vrijeme trajanja procesa nego li u slučaju visokotemperaturnog nitriranja [4].

2.1.3.2. Nitriranje u plazmi pri višim temperaturama

Prednosti nitriranja u plazmi, koje se postižu pri temperaturama od 580 °C do 630 °C, su veća dubina difuzijske zone i deblja zona spojeva, ako nastaje (slika 9). Kao posljedica povećanja dubine difuzijske zone javlja se povećanje žilavosti što može biti primjenjivo u nekim specifičnim namjenama, npr. u slučaju alata od visokolegiranih čelika. Kod visokotemperaturnog nitriranja u plazmi dobivaju se niže tvrdoće slojeva kao i veće deformacije materijala.

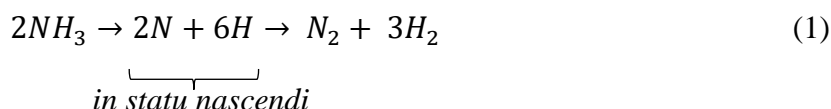


Slika 9. Povećanjem temperature povećava se debljina zone spojeva [4]

Prednost nitriranja u plazmi pri višim temperaturama je i kraće trajanje nitriranja jer se već nakon nekoliko desetaka minuta stvaraju dostatne zone spojeva za neke namjene [4].

2.2. NITRIRANJE U PLINU

Nitriranje u plinu je proces koji se provodi pri povišenoj temperaturi i dušikom bogatoj atmosferi. Ona se najčešće dobiva pomoću amonijaka koji u peći disocira na dušik i vodik prema jednadžbi:



Problem kod disociranja amonijaka je što dušik i vodik u stadiju nastajanja, *in statu nascendi*, imaju tendenciju spajanja u molekule H_2 i N_2 , a takve nam nisu korisne za nitriranje jer dušik može difundirati u materijal samo u atomarnom obliku. Stoga je za efikasno nitriranje potrebno regulirati brzinu dovođenja NH_3 , tlak, miješanje plina i temperaturu o kojoj također ovisi ravnoteža disocijacije amonijaka.

Parametri nitriranja u plinu:

- Temperatura između 500°C i 560°C ,
- Vrijeme nitriranja od 4h do 100h (ovisno o traženoj dubini),
- Tlak u peći 2,5 mbar,
- Dovedena količina amonijaka iznosi od 50 do $80 \frac{l}{h}$ za jedan m^2 površine dijelova koji se nitriraju

Prije provođenja postupka nitriranja čelici moraju biti kaljeni i popušteni. Temperatura prethodne obrade mora biti viša od temperature nitriranja za minimalno 30°C (opisano pod 2.1.3.1.)

Važno je napomenuti da se plinsko nitriranje može izvoditi u dva stupnja. Kod klasičnog nitriranja koje se provodi u jednom stupnju pri temperaturama od 500°C do 525°C nastaje tvrdi i debeli dušikom obogaćeni bijeli sloj (zona spojeva) koji je jako krhak. Kod dvostupanjskog postupka prvi stupanj se provodi kao klasično nitriranje u plinu, a drugi, koji se provodi između 550°C i 560°C , omogućuje nastajanje puno tanjeg krhkog bijelog sloja [4, 11-12].

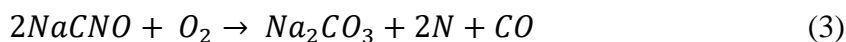
2.3. NITRIRANJE U SOLNOJ KUPCI

Nitriranje u solnoj kupci zapravo je nitrokarburiranje zbog prisutnosti i difuzije ugljika u soli. Provodi se uranjanjem i zadržavanjem obratka u rastaljenoj smjesi soli koja sadrže cijanide (NaCN) i cijanate (KCNO). Postupak je danas poznatiji pod nazivom TENIFER ili TUFFTRIDE te je jedan od najjednostavnijih i najpoznatijih postupaka toplinsko-kemijske obrade [11]. Riječ TENIFER dolazi od *tenax* lat. žilav, *nitrogenium* lat. dušik i *ferrum* lat. željezo. Postupak je razvijen dugotrajnim poboljšavanjima, a neka od najvažnijih su uvođenje zraka u kupku, zamjena Fe lonca onim od Ti te promjena soli.

Uvođenje zraka u kupku za vrijeme procesa u svrhu potpomaganja reakcije u kojoj cijanid prelazi u cijanat:



cijanat dalje oksidira:

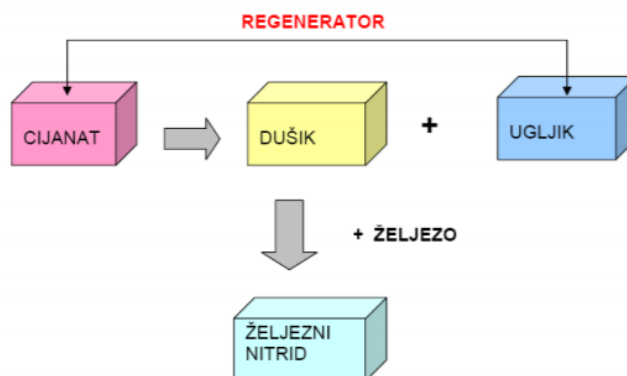


U takvom stanju dušik difundira u površinu obratka i stvara sa željeznom ili legirnim elementima nitride. Osim dušika putem ugljikovog monoksida dolazi i do difuzije ugljika, a moguća je difuzija i manje količine kisika.

Promjena Fe lonca loncem od čistog Ti ili njegove legure kako bi se promijenio utjecaj željeza na sastav kupke. Osim ova dva poboljšanja uvode se i dvokomponentne soli kako bi se omogućilo reguliranje sadržaja cijanida i cijanata [5, 13].

Solna kupka sadrži otrovne cijanide te se prilikom regeneriranja kupke mora izvaditi jedan dio tih otrovnih soli koje se potom neutraliziraju. Taj postupak predstavlja troškove u smislu gubitka soli, ali i njene neutralizacije. Stoga se kao druga komponenta soli, dodaje regenerator koji omogućuje stvorenom alkalijevom karbonatu (jednadžba gore) transformaciju u cijanat (slika 10). Sami postupak sastoji se od više faza, prva faza je predgrijavanje na temperaturu od 370 °C – 400 °C na 30 minuta. Zatim slijedi postupak nitriranja u solnoj kupci TF1 koji se odvija pri temperaturi od 580 °C u trajanju od 2h. Kod jednokomponentnih soli koje ne sadrže

regenerator postupak nitriranja je iznosio 570°C. Nakon toga slijedi hlađenje i čišćenje obradaka [4].

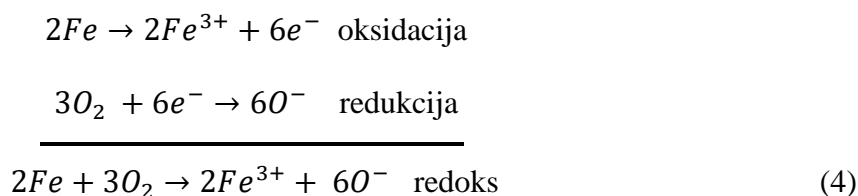


Slika 10. Kemijska reakcija u solnoj kupci i uloga regeneratora [11]

2.3.1. Oksidacija nakon nitriranja u solnoj kupci

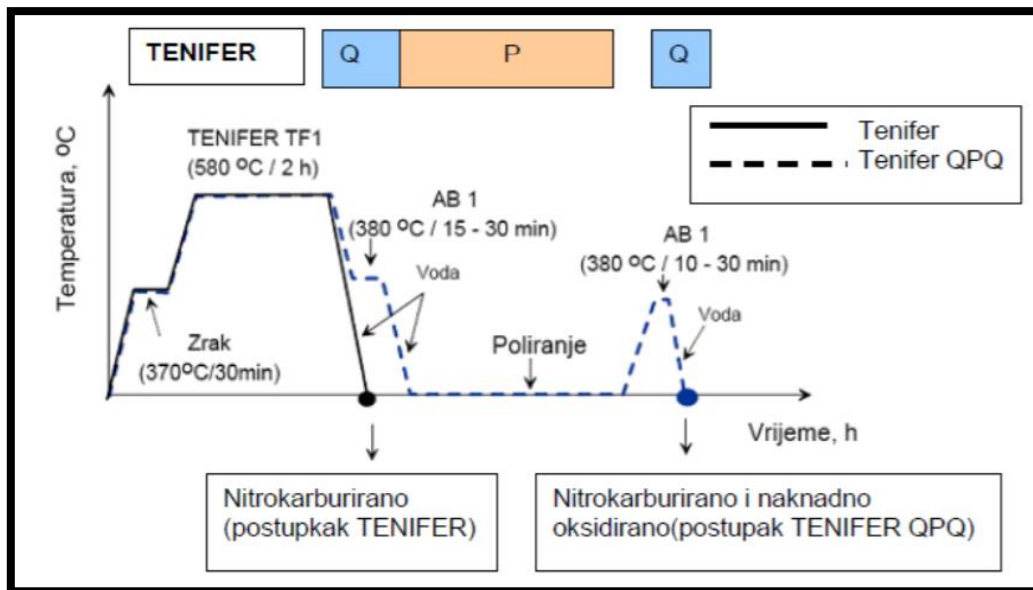
Oksidacija u strojarstvu vrši se na površini nekog materijala koji je moguće oksidirati u svrhu poboljšanja triboloških ili korozivskih svojstava. Kada je neki materijal podvrgnut oksidaciji, primjerice u solnoj kupci AB1, dolazi do kemijske reakcije između površine obratka i solne kupke. Cilj postoksidacije je dobivanje čistog magnetita Fe_3O_4 , umjesto hematita Fe_2O_3 , zbog boljih korozivskih svojstava magnetita i njegovog malog koeficijenta trenja [14].

Redoks reakcija [15]:



Prije provođenja oksidacije obratci se podvrgavaju obradi u solnoj kupci (opisano pod 2.3.) TENIFER postupak, dakle, ima više varijanti TENIFER Q, TENIFER QP i TENIFER QPQ. Slovo Q dolazi od eng. *quenching* što znači uranjanje ili potapanje, a slovo P od eng. *polishing* što znači poliranje [13]. Oksidativna solna kupka AB1 zbog svog sastava uzrokuje nastanak crnog oksidnog sloja Fe_3O_4 koji pruža bolju korozivsku postojanost obratka. Ova kupka ujedno reducira zaostala naprezanja unutar obradaka postepenim hlađenjem. Nakon hlađenja u AB1

obradak se ispiri vodom kako bi se uklonili ostaci soli. Kada bi proces tu završio on bi se zvao TENIFER Q. Postupak TENIFER QP ima i treću fazu koja uključuje poliranje obratka koje mora biti s finim brusnim papirom ili krpom, kako se ne bi oštetio nastali oksidni sloj i zona spojeva. U četvrtoj fazi, nakon poliranja, obradak se ponovo uranja u AB1 na 380°C na 30 minuta u svrhu stvaranja postojanijeg oksidnog sloja i taj se postupak onda naziva TENIFER QPQ (slika 11) [4, 16].



Slika 11. Dijagram t/h postupka TENIFER QPQ [17]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada uzorci čelika C45, na kojima prethodno nije provedena nikakva toplinska obrada, obrađeni su kako bi se na njima proveo postupak nitriranja u plazmi. Neki uzorci, nakon nitriranja u plazmi, podvrgnuti su oksidaciji u AB1 oksidativnoj solnoj kupci.

Cilj provođenja eksperimentalnog dijela bio je provjeriti mogućnost kombiniranja postupka nitriranja u plazmi s postoksidacijom u solnoj kupci. Uspješnost kombiniranja ovih dvaju postupaka provjerena je korozivskim ispitivanjem. Osim ispitivanja korozivske postojanosti provedeno je i ispitivanje površinske tvrdoće, tvrdoće po poprečnom presjeku te je izvršena mikrostrukturna analiza uzoraka.

3.1. Priprema uzoraka

Čelik C45 korišten je za izradu uzoraka. Iz oznake se može iščitati da je to nelegirani čelik sa 0,45 % ugljika. Kako bi se dobila manja hrapavost površine i samim time pripremlilo uzorak za postupak nitriranja u plazmi njihova površina bila je izbrušena i odmašćena.

Uzorci su izrezani iz šipke promjera 15 mm. Kako ne bi došlo do mikrostrukturnih promjena u uzorcima proces izrezivanja popraćen je vodenim hlađenjem. Izrezano je 10 uzoraka koji su s jedne strane označeni brojevima od 0 do 9 (slika 12).



Slika 12. Označavanje uzoraka

Druga strana uzoraka izbrušena je grubim brusnim papirom granulacije P500. Nakon toga finijim brusnim papirima redoslijedom P1000 zatim P4000. Osim brusnog papira bitno je i

ispiranje vodom kako bi obrada bila finija, a SiC čestice bile isprane. Abrazivne čestice silicijevog karbida služe za brušenje uzorka. Brzina vrtnje brusnog papira bila je 300 okretaja u minuti. Na slici 13 prikazani su izbrušeni i odmašćeni uzorci spremni za nitriranje u plazmi.



Slika 13. Izbrušeni uzorci

3.2. Nitriranje u plazmi

Nitriranje u plazmi je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine materijala (Opisano pod 2.1). Postupak je proveden na Fakultetu Strojарstva i Brodogradnje u Zagrebu na Katedri za toplinsku obradu u uređaju MICROPULS PACVD PC 70/90, proizvođača Rübиг GmbH&Co KG (slika 14).



Slika 14. Uređaj MICROPULS PACVD (70/90) [14]

Navedeni uređaj može se koristiti u svrhu prevlačenja postupkom PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*). Osim PACVD postupka uređaj omogućuje i provedbu

nitiranja u plazmi. Za razliku od kemijskog prevlačenja u parnoj fazi potpomognutog plazmom koje spada u postupke prevlačenja, nitiranje u plazmi je postupak modificiranja površine obratka. Postupak je, kao što je već opisano u teorijskom dijelu ovog rada, složen i ovisi o dosta parametara koji određuju strukturu sloja, kemijski sastav, dubinu, a u konačnici i svojstva samog obratka.

U tablici 1. dani su parametri provedenog postupka nitiranja u plazmi za potrebe ovog istraživanja.

Tablica 1. Parametri nitiranja u plazmi

Parametri	<i>Sputtering</i>	Nitiranje u plazmi
Temperatura, °C	470	500
Trajanje, h	1,5	9
Protok H₂, l/h	200	140
Protok N₂, l/h	20	60
Protok Ar, l/h	10	10
Snaga plazme, W	1000	1000
Napon, V	540	540
Tlak, mbar	2	2

Prva faza postupka naziva se *sputtering* ili ionsko čišćenje i uključuje izbijanje atoma iz obrađivanih površina. Ta pojava služi kako bi se sa površine uzorka uklonile nečistoće, ali i mogući oksidni filmovi što uklanja potrebu za depasivizacijom [14].

Uzorci 1, 2, 3, 4, 7, 8 i 9 nitirani su u plazmi, a uzorci 0, 5 i 9 ostali su neobrađeni. Nitirani uzorci imaju karakterističan izgled površine, a njihove dimenzije ostaju iste zbog niske temperature nitiranja (slika 15).



Slika 15. Uzorci nakon nitriranja u plazmi

3.3. Oksidacija u solnoj kupci AB1

Nakon postupka nitriranja u plazmi uzorci 1, 2, 3 i 4 podvrgnuti su toplinsko-kemijskom procesu oksidiranja u postoksidativnoj solnoj kupci AB1. Navedeni uzorci prije same oksidacije pripremljeni su odmaščivanjem. Nakon što su uzorci pripremljeni potrebno ih je složiti u šaržu (slika 16).



Slika 16. Šaržiranje uzoraka

Uzorci su potom uronjeni u solnu kupku AB1 koja je postigla 370°C u trajanju od 30 minuta. Nakon toga izvađeni su oprani i obrisani, a potom ponovno uronjeni u AB1 na 30 min pri 370°C (slika 19). U slučaju provođenja klasičnog QPQ postupka (opisano pod 2.3.1.) bilo bi nužno

provesti poliranje prije drugog uranjanja u AB1 zbog smanjenja hrapavosti porozne zone spojeva, što ovdje nije slučaj.



Slika 17. Uzorci uronjeni u AB1

Na površini uzoraka stvorio se crni Fe_3O_4 , a uzrok njegovog stvaranja je sastav solne kupke (slika 18).



Slika 18. Oksidirane površine uzoraka

3.4. Ispitivanje korozijske postojanosti uzoraka

Korozijska postojanost uzoraka ispitana je u slanoj i vlažnoj komori. Ispitivanje je obavljeno na neobrađenim uzorcima 5 i 6, nitriranim uzorcima 7 i 8 te nitriranim i naknadno oksidiranim uzorcima 1 i 2. Uzorci su prije izlaganja slanim i vlažnim uvjetima izvagani kako bi se odredio pad mase ako dođe do korozije (slika 19). Kod ispitivanja korozijske postojanosti prvenstveno je bitna vizualna kontrola uzoraka, dok razlika u masi dolazi kao naknadna kontrola.



Slika 19. Analitička vaga sa mogućnosti vaganja na četvrtu decimalu

3.4.1. Ispitivanje u vlažnoj komori

Od deset uzoraka izabran je jedan neobrađeni uzorak (6), jedan nitriran u plazmi (7) te jedan nitriran i naknadno oksidiran (1). Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 6270. Uzorci su stavljeni u vlažnu komoru kako bi se ispitala njihova korozijska postojanost u 100%-tnoj relativnoj vlažnosti pri 40 °C u trajanju od 24h (slika 20). Vlažna komora (eng. *humidity chamber*) sastoji se od posude za prihvatanje vode i grijača koji omogućuje isparavanje i kondenzaciju vode (slika 21).



Slika 20. Uzorci u vlažnoj komori s lijeva na desno 6-1-7



Slika 21. Vlažna komora (eng. *Humidity chamber*)

Vizualna kontrola stanja uzoraka provedena je nakon 4h izlaganja vlažnim uvjetima (slika 22). Iz slike je uočljivo da je korozija uznapredovala samo na neobrađenom čeliku C45 (uzorak 6 skroz lijevo). Uzorak 7 na kojem je provedeno nitriranje u plazmi, kao ni uzorak 1 koji je nitriran u plazmi i naknadno oksidiran nemaju znakove korozije nakon 4h ispitivanja.



Slika 22. Stanje u vlažnim uvjetima nakon 4h (6-1-7)

Uzorci tijekom kontrole nisu ispirani niti brisani, a nakon snimanja vraćeni su u komoru na dodatnih 20h. Nakon završenog ciklusa od 24h uzorci su snimljeni prije i poslije pranja i brisanja (slika 23).



Slika 23. Uzorci nakon 24h u vlažnim uvjetima prije (gore) i poslije (dolje) pranja i sušenja

Vizualnom metodom moguće je odrediti stanja u kojima se nalaze uzorci. Uzorak 6, koji nije bio izložen nikakvoj toplinskoj obradi, ima najmanju otpornost na koroziju u vlažnim uvjetima što se vidi iz slike 23. U plazmi nitriran uzorak 7 i u plazmi nitriran te naknadno oksidiran uzorak 1 otporni su na ovaj tip korozije. Uzorci su nakon sušenja vagani u svrhu potkrepljivanja ovih tvrdnji (tablica 2).

Tablica 2. Mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Obrada na uzorcima	Neobrađeni C45	Nitriran u plazmi	Nitriran u plazmi i naknadno oksidiran
Redni broj uzorka	6	7	1
Masa prije ispitivanja	13,7126 g	14,0006 g	13,9505 g
Masa nakon ispitivanja (prije pranja-24h)	13, 7320 g	14,0036 g	13,9501 g
Masa nakon pranja i sušenja uzoraka (24h)	13,7024 g	14,0024 g	13,9500 g
Promjena mase nakon uklanjanja korozivskih produkata	$\Delta m = 0,0102$ g Pad mase od 0,0744%	$\Delta m = -0,0018$ g Porast mase od 0,0129%	$\Delta m = 0,0005$ g Pad mase od 0,0036 %

Tablica upućuje da najveći pad mase ima uzorak 6 kao što je utvrđeno i vizualnom metodom. Stoga je moguće zaključiti da čelik C45, bez toplinsko-kemijske obrade, nije korozivski postojan u vlažnim uvjetima. Svi uzorci prije pranja i sušenja bilježe porast mase naspram izvagnih vrijednosti prije ispitivanja. Porast mase upućuje da je na svim uzorcima došlo do pojavljivanja korozivskih produkata što znači da su svi uzorci u nekoj mjeri korodirali. Porast mase od 0,0129% kod uzorka 7 i pad mase od 0,0036% kod uzorka 1 vrlo su malog iznosa i stoga je uz pomoć podataka iz vizualne metode za njih moguće zaključiti kako su korozivski postojani u vlažnim uvjetima. Još jedan važan čimbenik ovakve promjene masa kod uzoraka 7 i 1 je što su njihove donje strane ostale neizbrušene i toplinski neobrađene tj. fokus su gornje površine ovih uzoraka.

3.4.2. Ispitivanje u slanoj komori

Za provedbu ispitivanja u slanoj komori također je odabran po jedan reprezentativan uzorak iz svake skupine. Uzorak 5 (neobrađen), uzorak 7 (nitriran u plazmi), uzorak 2 (nitriran u plazmi i naknadno oksidiran). Uzorci su podvrgnuti ispitivanju u slanoj komori sukladno s normom

HRN EN ISO 9227. Parametri procesa su otopina, temperatura i vrijeme. Rezervoar sadrži 5%-tnu otopinu NaCl koja se u komori raspršuje prema uzorcima. Trajanje procesa je 24h pri temperaturi od 35°C (slika 24).



Slika 24. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori

Nakon 4h provedena je vizualna kontrola uzoraka kako bi se odredilo je li medij preagresivan. Uzorci tijekom kontrole nisu brisani niti prani. Nakon kontrole vraćeni su u slanu komoru (slika 25).



Slika 25. Uzorci u slanoj komori nakon 4h s lijeva na desno 2-5-8

Kontrola nakon 4h upućuje na to kako uzorak nitran u plazmi i naknadno oksidiran (2, lijevo) nema nikakvih produkata korozije na promatranoj površini. Uzorak koji je neobrađen (5,

sredina) već nakon 4h pokazuje korozijske produkte. Uzorak nitriran u plazmi (8, desno) pokazuje jako malo korozijskih produkata. Nakon 4h ispitivanja ne može se kvalitetno odrediti korozijsko stanje uzoraka.

Uzorci su ponovno vraćeni u komoru na dodatnih 20h. Nakon završenog ciklusa od 24h uzorci su snimljeni prije i poslije pranja i brisanja (slika 26).



Slika 26. Uzorci nakon 24h u slanoj komori prije (gore) i poslije (dolje) pranja i sušenja

Vizualnom metodom određeno je da su neobrađeni (uzorak 5) i nitriran u plazmi (uzorak 8) značajnije korodirali s obzirom na količinu korozijskih produkata. Čelik nitriran u plazmi i naknadno oksidiran u AB1 kupci najmanje je korodirao. Uzorak 2 pokazuje izrazitu otpornost na koroziju na gornjoj površini koja je ujedno i najreprezentativnija s obzirom na to da je ta površina najpomnije pripremljena za ovo ispitivanje. Rezultati su također potkrijepljeni naknadnim vaganjem.

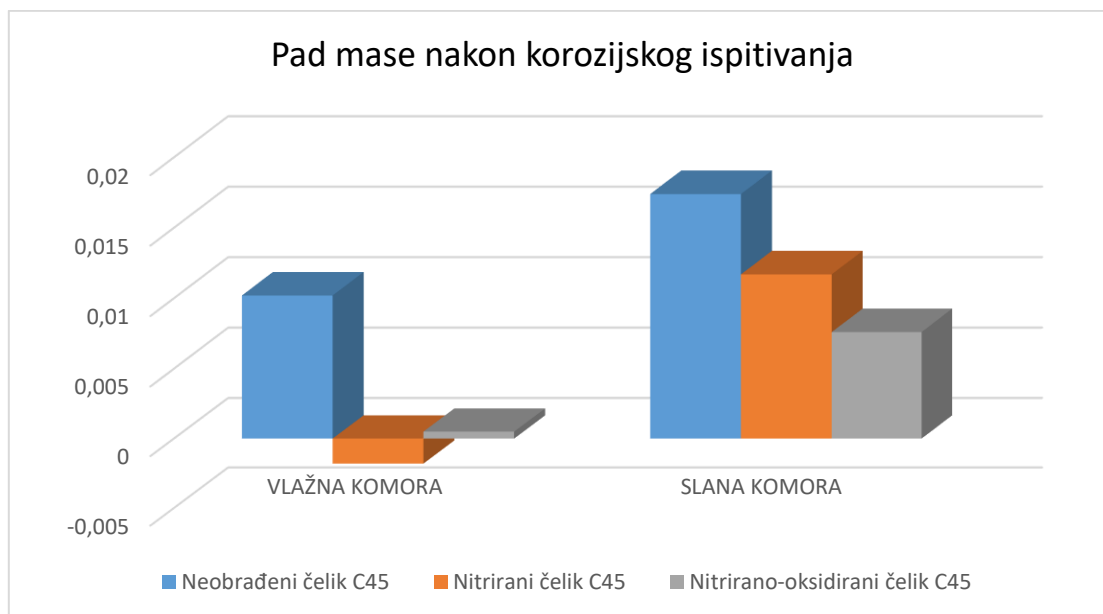
Tablica 3. Mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u slanoj komori

Obrada na uzorcima	Neobrađeni C45	Nitriran u plazmi	Nitriran u plazmi i naknadno oksidiran
Redni broj uzorka	5	8	2
Masa prije ispitivanja	13,7761 g	13,7876 g	13,8616 g
Masa nakon ispitivanja (prije pranja-24h)	13,8032 g	13,8176 g	13,8734 g
Masa nakon pranja i sušenja uzoraka (24h)	13,7587 g	13,7759 g	13,8540 g
Promjena mase nakon uklanjanja korozivskih produkata	$\Delta m = 0,0174$ g Pad mase od 0,1263%	$\Delta m = 0,0117$ g Pad mase od 0,0849%	$\Delta m = 0,0076$ g Pad mase od 0,0548%

Rezultati vaganja upućuju na bolju sliku o količini korozivskih produkata na površini čelika. Kao što je utvrđeno i vizualnom metodom najmanje je korodirao uzorak 2 čiji pad mase iznosi samo 0,0548% s obzirom na početnu masu. Uzorci 8 i 5 više su korodirali s tim da je uzorak 5 koji je neobrađen izrazito najneotporniji na koroziju i njegov pad mase je najveći do sad i iznosi 0,1263%. Možemo uočiti da je čelik C45 koji je nitriran u plazmi i naknadno oksidiran najotporniji na koroziju i u slanim uvjetima.

3.4.3. Usporedba rezultata iz vlažne i slane komore

Nakon izlaganja uzoraka u vlažnim i slanim uvjetima moguće je zaključiti da su uzorci manje otporni na slane uvjete. Najbolju otpornost na koroziju u vlažnim, ali i u slanim uvjetima postiže čelik koji je prošao postupak toplinsko-kemijske obrade nitriranja u plazmi i postoksidacije u solnoj kupci AB1. Čelik nitriran u plazmi, s obzirom na ispitivanja u ovom radu, postigao je zadovoljavajuće rezultate u vlažnim uvjetima, ali ipak preveliku brzinu korozije u slanim uvjetima. Čelik C45 koji nije toplinski obrađen, nije korozivski otporan niti u vlažnim niti u slanim uvjetima (slika 27).



Slika 27. Grafički prikaz pada mase nakon korozivskog ispitivanja

3.5. Tvrdoća po poprečnom presjeku

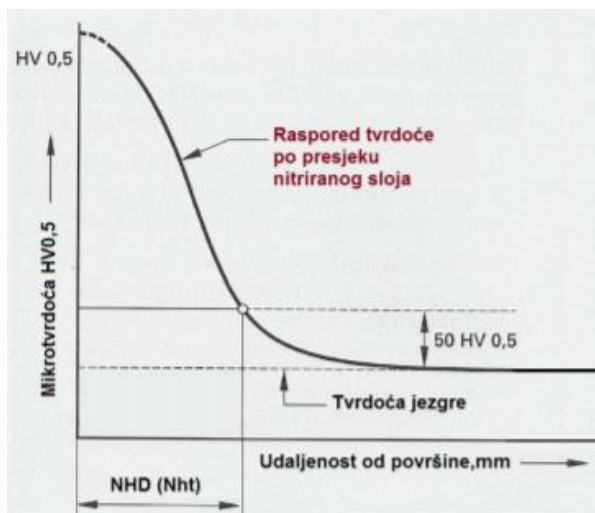
Provedeno je ispitivanje tvrdoće uzoraka po poprečnom presjeku na mikrotvrdomjeru Wilson – Wolpert Tukon 2100B (INSTRON) (slika 28).



Slika 28. Wilson – Wolpert Tukon 2100B (INSTRON)

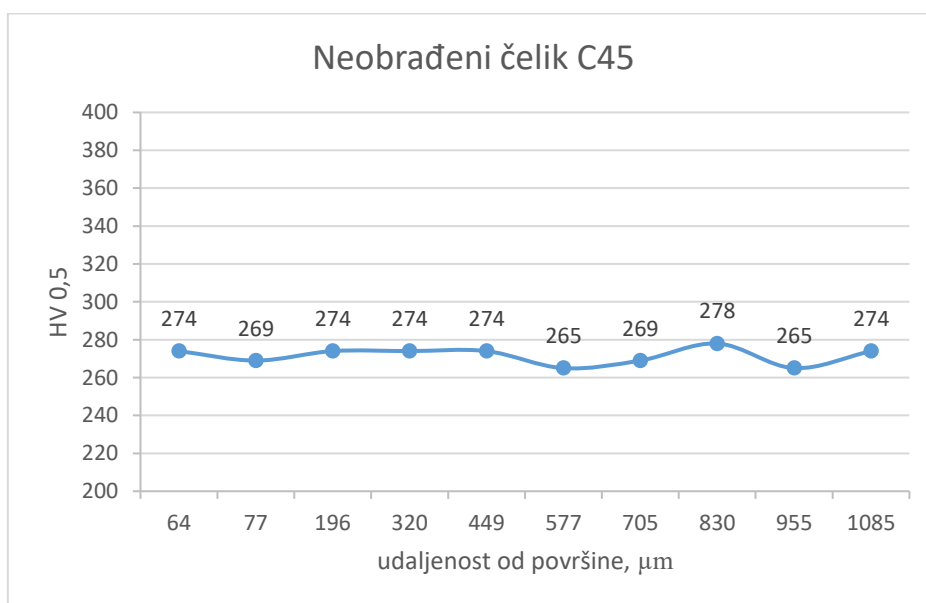
Uzorci 0 (neobrađen), 9 (nitirani u plazmi) i 3 (nitirani u plazmi i naknadno oksidirani), koji nisu prošli korozivsko ispitivanje, prerezani su po visini. Nakon toga su metalografski

pripremljeni bez nagrizanja. Ispitivanje tvrdoće provedeno je kako bi se odredila efektivna dubina nitriranog sloja (NHD). To je dubina na kojoj je tvrdoća za 50 HV 0,5 veća nego u jezgri obrađivanog predmeta (slika 29). Ispitivanje je provedeno metodom HV 0,5 što znači da je sila utiskivanja indentora $0,5 \cdot 9,81$ N, a trajanje utiskivanja 10 do 15 sekundi.



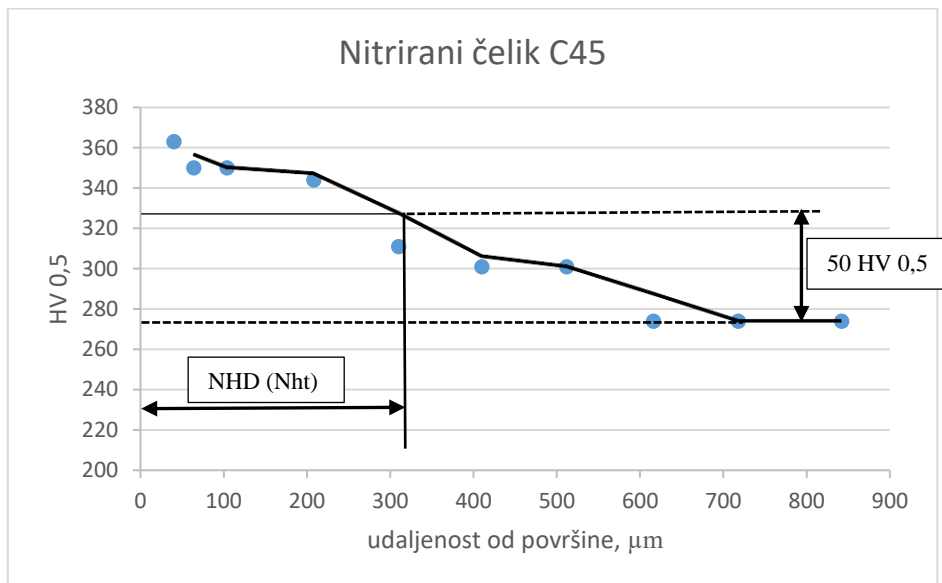
Slika 29. Mjerenje tvrdoće po poprečnom presjeku [6]

Kod uzorka 0 nema povećanja tvrdoće na površini jer čelik nije toplinski obrađen stoga je tvrdoća površine ista kao u jezgri (slika 30).



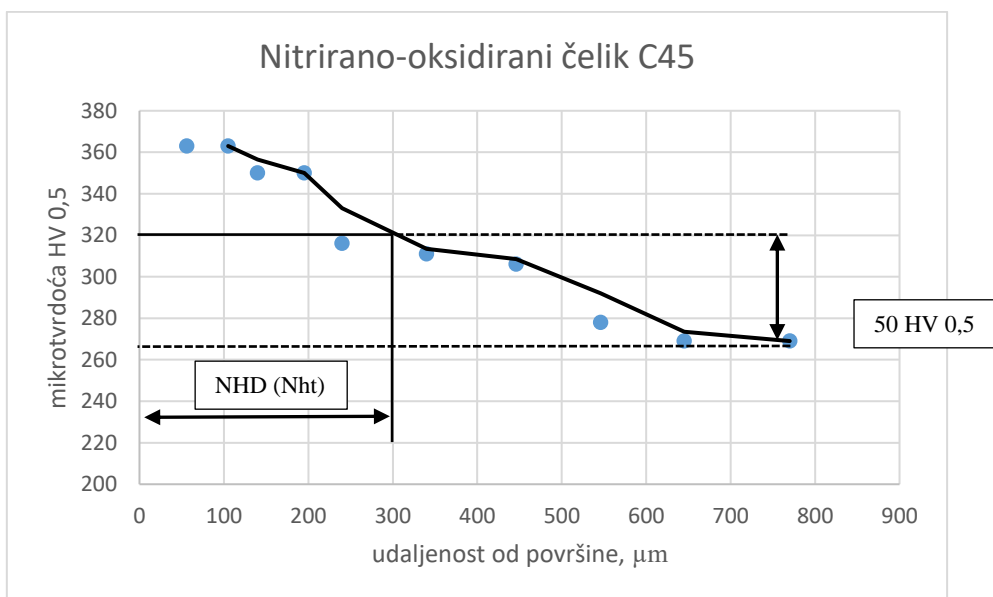
Slika 30. Raspored tvrdoće po presjeku za uzorak 0

Uzorak 9 podvrgnut je nitriranju u plazmi pa je kod njega moguće odrediti dubinu nitriranog sloja (slika 31). Iz grafa je moguće iščitati da efektivna dubina nitriranog sloja iznosi oko 320 μm .



Slika 31. Dubina nitriranog sloja za uzorak 9

Na uzorku 3 također je ispitana tvrdoća poprečnog presjek (slika 32). Iz grafa je moguće iščitati da je efektivna dubina nitriranog sloja oko 320 μm .



Slika 32. Dubina nitriranog sloja za uzorak 3

3.6. Površinska tvrdoća

U svrhu karakterizacije uzoraka ispitana je i njihova površinska tvrdoća. Ona je određena prosjekom od pet mjerenja (tablica 4).

Tablica 4. Površinska tvrdoća uzoraka

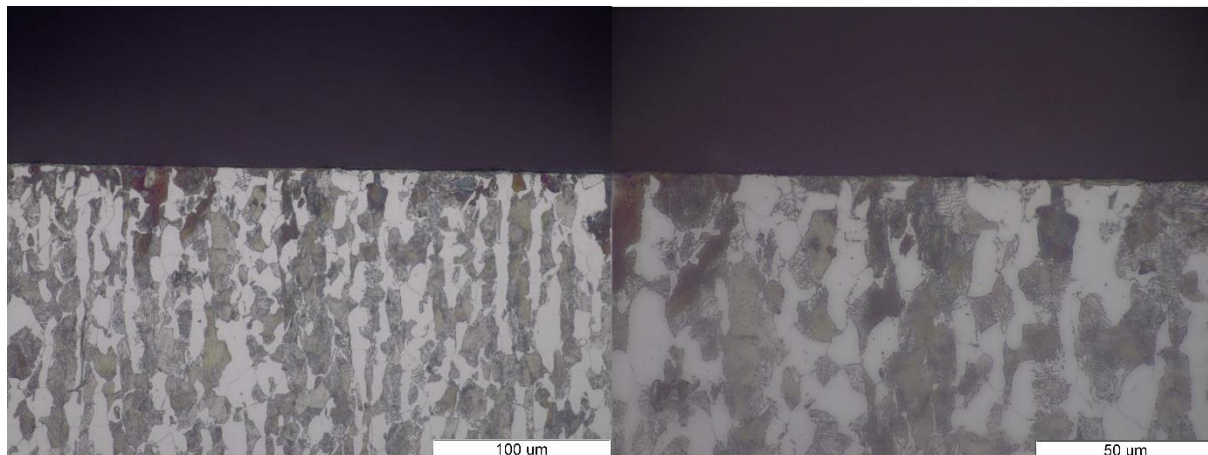
Redni broj mjerenja površinske tvrdoće	HV 0,5		
	Neobrađen C45 (uzorak 0)	Nitriran u plazmi (uzorak 9)	Nitriran u plazmi i naknadno oksidiran (uzorak 3)
1.	/	398	455
2.	/	398	484
3.	/	383	465
4.	/	405	494
5.	/	405	484
Prosjek tvrdoća	/	398	476

Površinska tvrdoća za uzorak 0 nije izmjerena jer na njemu nije provedena nikakva toplinska obrada, stoga je ona ista kao u poprečnom presjeku i iznosi oko 270 HV 0,5. Površinska tvrdoća uzorka 3 na kojem je provedena naknadna oksidacija pokazuje značajno veće tvrdoće od samo nitriranog sloja. Takvi podaci upućuju na mogućnost boljih triboloških svojstava obradaka nitriranih u plazmi i naknadno oksidiranih u solnoj kupci AB1.

3.7. Mikrostruktura uzoraka

Uzorci su metalografski pripremljeni i nagriženi u nitalu kako bi se dobio uvid u njihovo mikrostrukturno stanje. Uzeti su reprezentativni uzorci, po jedan iz svake skupine. Uzroci koji su bili izloženi u slanim i vlažnim uvjetima tijekom korozijskog ispitivanja također su mikrostrukturno analizirani primjenom optičke mikroskopije. Svi uzorci snimljeni su s povećanjem 500x i 1000x.

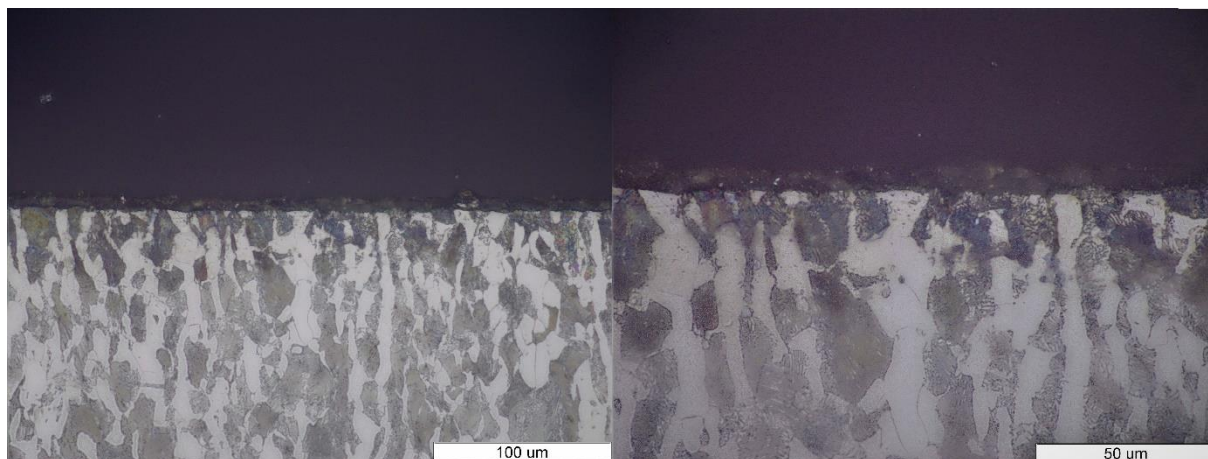
Uzorak 0 nije prošao niti jednu fazu toplinske obrade niti korozijsko ispitivanje (slika 33).



Slika 33. Uzorak 0 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Na uzorku se jasno vidi perlitno feritna mikrostruktura bez stvaranja površinskog sloja što nam govori da uzorak nije toplinski obrađen niti je korodirao.

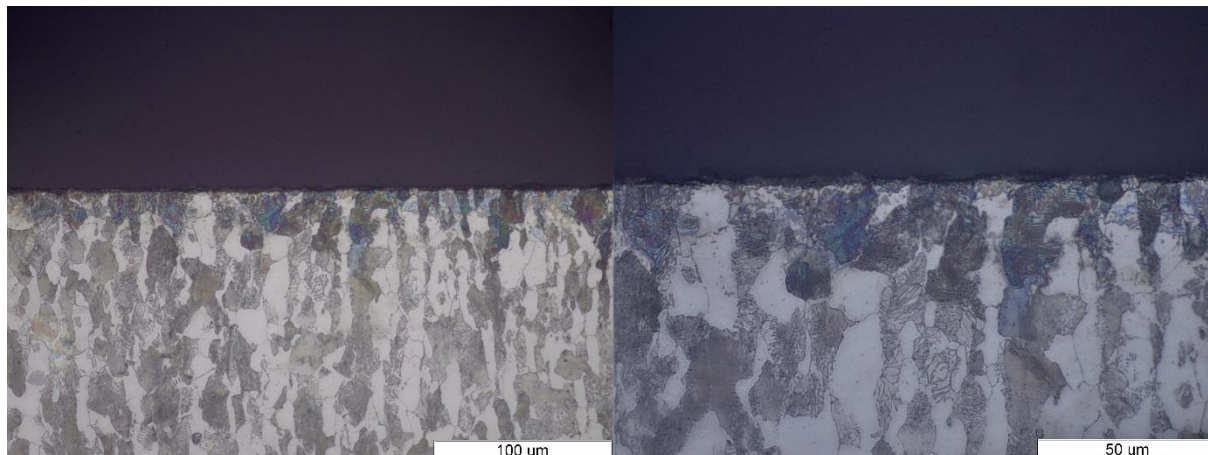
Uzorak 5 je također neobrađeni čelik C45 koji je bio izložen slanim uvjetima u trajanju od 24h (slika 34).



Slika 34. Uzorak 5 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Na uzorku se jasno vidi da je nakon izlaganja u agresivnom mediju 24h na površini stvoren sloj produkata korozije. Osim toga perlitna faza je korodirala što se izrazito uočava pri povećanju od 1000x.

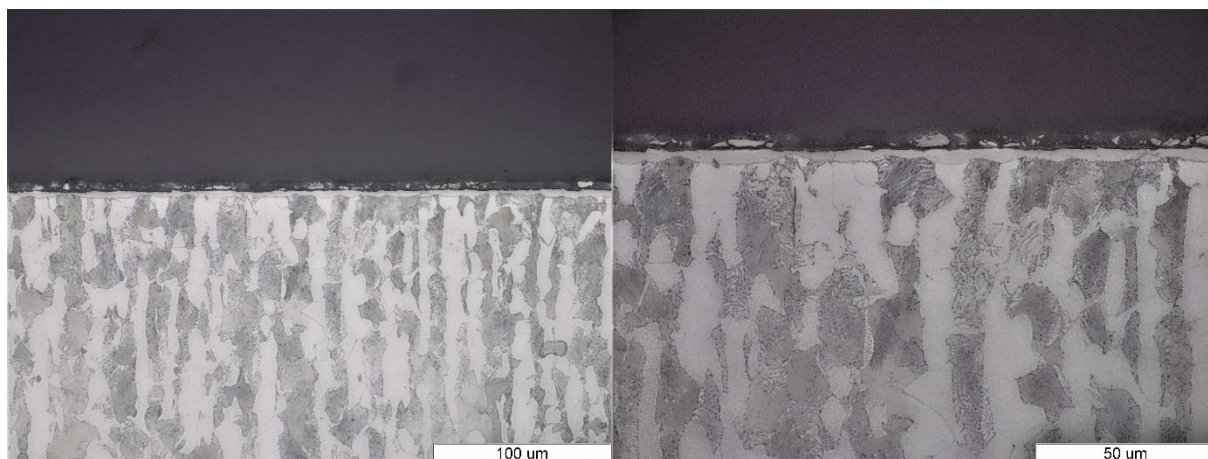
Uzorak 6 toplinski je neobrađen i bio je izložen vlažnim uvjetima u trajanju od 24h (slika 35).



Slika 35. Uzorak 6 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Uzorak 6 također na površini akumulira produkte korozije. Neravnine koje su se javile na površini prikazuju uništavanje površine čelika uslijed djelovanja korozije. Na perlitnoj fazi također se vide oštećenja kao i kod izlaganja u slanim uvjetima. Kao usporedbu valja navesti da je dubina korozije manja nego kod uzorka 5.

Uzorak 9 obrađen je nitriranjem u plazmi, ali nije izlagan korozivnom mediju (slika 36).

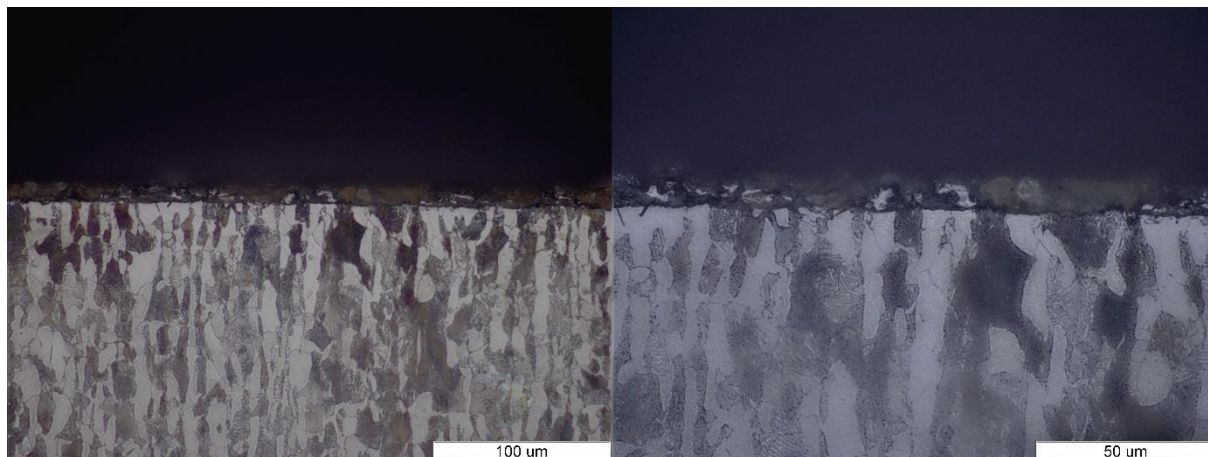


Slika 36. Uzorak 9 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Uzorak 9 je nitriranjem u plazmi formirao zonu spojeva koja se prikazuje kao bijeli sloj. Crno bijeli sloj na površini uzorka nisu korozijski produkti što se može zaključiti iz drugačije strukture sloja naspram sloja iz slike 34. Sloj koji je nastao iznad zone spojeva produkt je lošeg nalijeganja duromerne mase na nitriranu površinu. Stoga se između zone spojeva i duromera formirao rahao prostor u koji su se tijekom brušenja i poliranja uzoraka nakupile nečistoće.

Razlog nastanku ovakvog sloja vrlo vjerojatno leži u promjeni slobodne površinske energije prilikom nitriranja naročito u plazmi. Kao posljedica javlja se promjena kuta kvašenja što je ujedno moguć razlog zbog koje je nastao ovaj rahao sloj [18].

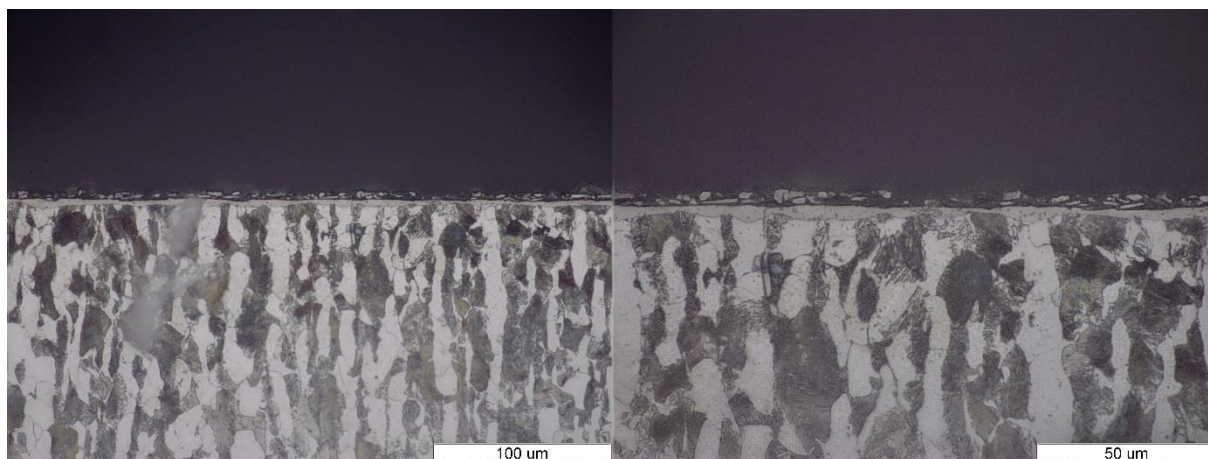
Uzorak 8 nitriran je u plazmi nakon čega je izložen slanim uvjetima (slika 37).



Slika 37. Uzorak 8 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Uslijed djelovanja agresivnog korozivnog medija uništena je zona spojeva nastala nitriranjem u plazmi. Uzorak 8 na površini je akumulirao produkte korozije, a duromerna masa dobro je nalegla na površinu zbog uništene zone spojeva.

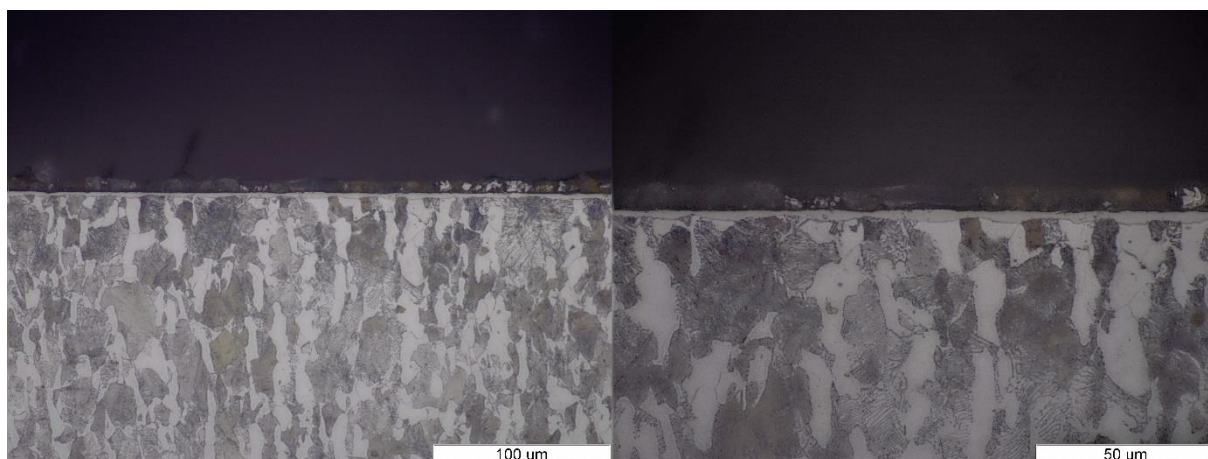
Uzorak 7 nitriran je u plazmi i izložen vlažnim uvjetima (slika 38).



Slika 38. Uzorak 7 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Na uzorku 7 nakon izlaganja vlažnim uvjetima nije došlo do uništavanja zone spojeva zbog manje agresivnosti medija. Uslijed očuvane zone spojeva ponovno se kao i na slici 36. javio rahli crni sloj.

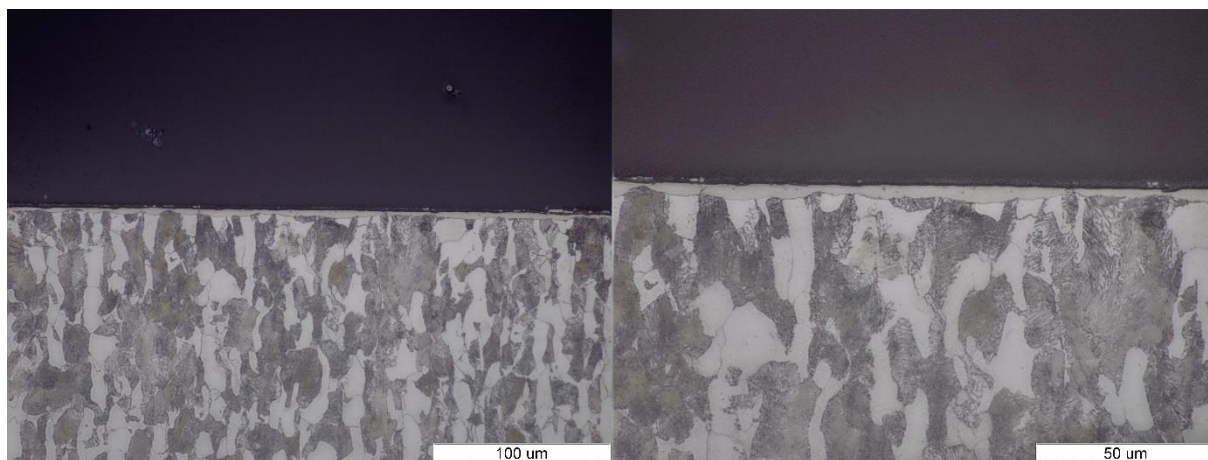
Uzorak 3 nitiran je u plazmi i oksidiran u AB1 te nakon toga nije izložen korozivskim uvjetima (slika 39).



Slika 39. Uzorak 3 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

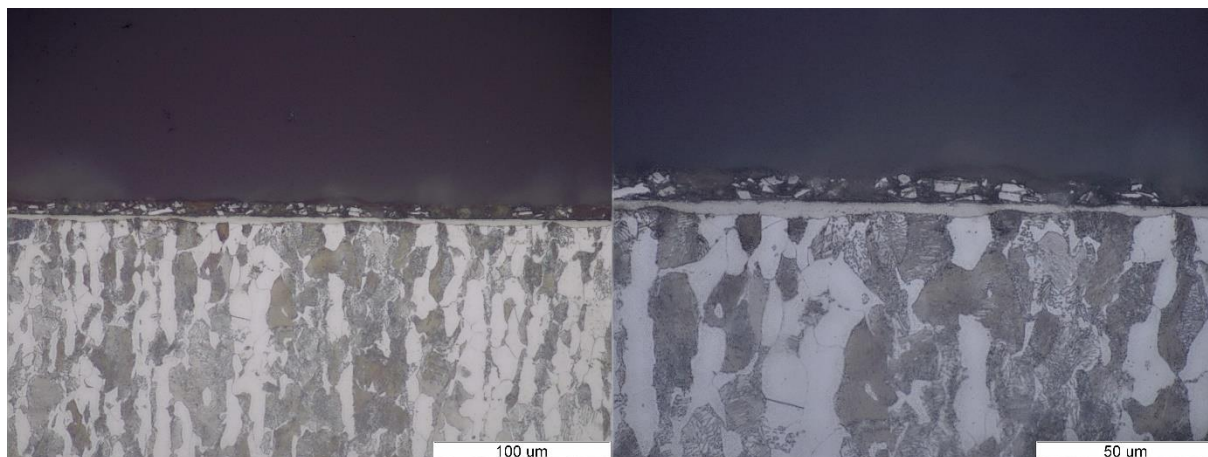
Uzorak 3 je formirao bijelu zonu spojeva kao produkt nitriranja u plazmi i crni oksidni sloj kao produkt oksidacije u oksidativnoj solnoj kupci AB1. Između ta dva sloja javlja se tamno crni tanki prijelazni sloj koji je očito temelj oksidnog sloja i drugačija je faza od samog sloja oksida.

Uzorak 2 nitiran je u plazmi i oksidiran u AB1 te nakon toga izložen slanim korozivskim uvjetima (slika 40).



Slika 40. Uzorak 2 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Na uzorku 2 došlo je do stanjenja oksidnog sloja uslijed djelovanja korozije. Ovo je prvi uzorak koji je nakon izlaganja u slanoj komori u trajanju od 24h ostao neoštećen. Njegov površinski oksidni sloj se stanjio, temeljni tamno crni sloj ostao čitav, a zona spojeva je također ostala neoštećena. Feritno perlitna jezgra ima istu mikrostrukturu kao i prije korozijskog ispitivanja. Uzorak 1 nitiran je u plazmi i oksidiran u AB1 te nakon toga izložen vlažnim korozijskim uvjetima (slika 41)



Slika 41. Uzorak 1 pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)

Uzorak 1 nakon izlaganja slanim uvjetima nije pretrpio nikakva oštećenja slojeva. Njegova mikrostruktura je ista kao i kod uzorka 3 koji nije bio izložen korozijskim uvjetima.

4. ZAKLJUČAK

Svrha provedbe ovog istraživanja bilo je utvrđivanje mogućnosti kombiniranja postupka nitriranja u plazmi s naknadnom oksidacijom u solnoj kupci. Prema prikupljenim rezultatima provedenih analiza u ovom radu, navedena je kombinacija postupaka polučila uspjehom.

Nakon provedenih ispitivanja rasporeda tvrdoće u poprečnom presjeku, površinske tvrdoće i snimanja mikrostrukture može se zaključiti da je nitriranje uspješno provedeno s obzirom na uspješno određenu dubinu nitriranja (NHD). Jedan od najočitijih pokazatelja da je postupak oksidacije uspio jest promjena površinske boje oksidiranih uzoraka. Oksidni sloj je također pokazao značajno povećanje površinske tvrdoće naspram nitriranog sloja. Takvi rezultati upućuju na pretpostavku o boljim tribološkim svojstvima oksidnog sloja što je već dobro poznato i primijenjeno u praksi. Provedenim korozijskim ispitivanjima dokazano je da čelik obrađen nitriranjem u plazmi i naknadnom oksidacijom u solnoj kupci pokazuje bolju otpornost na koroziju u slanim i vlažnim uvjetima nego čelik koji je samo nitriran u plazmi ili je posve neobrađen. Rezultati takvog ispitivanja potvrđeni su vizualno, vaganjem i snimanjem mikrostrukture reprezentativnih uzoraka te potvrđuju mogućnost kombinacije postupka nitriranja u plazmi s postoksidacijom u solnoj kupci. Nastali oksidni sloj značajna je zaštita od korozivnog medija te služi u svrhu smanjivanja trošenja.

Osim oksidnog sloja neki uzorci su podvrgnuti samo nitriranju u plazmi te su na takvim uzorcima nastali karakteristični difuzijski slojevi obogaćeni nitridima. Nakon snimanja mikrostrukture potvrđena je nastala zona spojeva koja je osobito promatrana zbog već spomenute promjene slobodne površinske energije čija je konačna posljedica nenalijeganje duromerne mase u koju su zaliveni uzorci. Iz tog podatka moguće je izvesti zaključak o korištenju nitriranog sloja u tribo-sustavima. Naime, nitrirani sloj povećava površinsku tvrdoću čelika što omogućuje smanjenje trošenja, ali isto tako nekompatibilnost zone spojeva sa određenim polimerima omogućuje manje naljepljivanje. Takvo ponašanje nitriranog sloja omogućuje nam njegovu upotrebu u kalupima za injekcijsko prešanje polimera.

5. LITERATURA

- [1] I. Gabrić, S. Šitić: Materijali II, Sveučilište u Splitu, 2015.
- [2] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=EN&site=kts&NM=117> (dostupno na dan 28.01.2020)
- [3] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, Zagreb, 2000.
- [4] B. Liščić: Nitiranje čelika, Metalburo, Zagreb, 1981.
- [5] D. Krumes: Toplinska obradba, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [6] B. Matijević: Toplinsko - kemijsko modificiranje površine čelika, Katedra za toplinsku obradu i inženjerstvo površina, FSB.
- [7] Filetin, T.; Grilec, K.: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [8] <https://www.rubig.com/> (dostupno na dan 08.02.2020)
- [9] ASM Handbook Volume 4, Heat Treating, ASM International, 1991.
- [10] Y. Sun, T. Bell: Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, 1998.
- [11] D. Augusta: Dupleks postupak aluminiziranja i nitiranja čelika, završni rad, FSB, 2011.
- [12] ASM Handbook Volume 5, Surface Engineering, ASM International, 1994.
- [13] I. Tadić: Dupleks postupak aluminiziranja i nitiranja čelika, diplomski rad, FSB, 2012.
- [14] I. Kumić: Novi postupak difuzijskog modificiranja površine titanove legure za endoprotetske implantate, doktorski rad, FSB, 2016.
- [15] B. Tkalčec; L. Furač: Redoks reakcije, FKIT
- [16] J. Bošlet, M. Kreutz: Tufftride-/QPQ-Proces, 2000.
- [17] F. Cajner, D. Landek: Influence of oxidation of nitrocarburized steel upon the resistance to wear and corrosion, Varšava, 2003.
- [18] I. Kumić; B. Matijević; M. Franić: The Effects of Low-Temperature Plasma Nitriding on Surface Properties of Implant Grade Titanium Alloy, *24th IFHTSE CONGRESS 2017 - European Conference on Heat Treatment and Surface Engineering*, Nica, 2017.

PRILOZI

I. CD-R disc