

# Nitriranje nehrđajućih čelika u plazmi ioniziranih plinova

---

**Vargek, Stjepan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:513441>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-03**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Stjepan Vargek**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

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

Student:

Stjepan Vargek

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem se prije svega mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku, dipl. ing. koji mi je svojim znanjem i idejama pomogao napraviti ovaj diplomski rad.

Zahvalan sam i svim ostalim profesorima, asistentima i djelatnicima fakulteta na prenesenom znanju i pomoći.

Hvala svim kolegama s fakulteta koji su pridonijeli tome da sad mogu diplomirati. Također hvala i prijateljima izvan fakulteta koji su mi pomogli na druge načine i učinili moje studiranje lakšim i ljepšim.

Ne smijem zaboraviti ni svoje roditelje i ostatak bliže i dalje obitelji koji su me podupirali tokom studiranja, hvala vam.

Posebno hvala i mojoj djevojci koja je uvijek imala puno strpljenja, uvijek bila uz mene i uvijek je bila spremna pomoći.

Stjepan Vargek



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-04/21-6/1
Ur. broj:	15-1703-21

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **STJEPAN VARGEK**

Mat. br.: 0035205129

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Nitriranje nehrdajućih čelika u plazmi ioniziranih plinova**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Nitriding of stainless steels in plasma of ionized gases**

Opis zadatka:

Nehrdajući čelici nalaze primjenu u brojnim industrijskim proizvodima od kojih se traži dobra korozivna postojanost. U velikom broju slučajeva uz korozivno djelovanje okoline, pojavljuju se povišene temperature, mehanička opterećenja i procesi trošenja. Zbog niže tvrdoće i sklonosti stvaranju adhezijskih veza s ostalim metalima istog tipa kristalne rešetke, nehrdajući čelici nemaju dovoljnu otpornost na trošenje i otpornost na kontaktne pritiske. Nitridiranjem u plazmi moguće je povišiti tvrdoću površine i otpornost na trošenje, uz prihvatljivo smanjenje korozivne postojanosti. U radu treba opisati posebnosti pripreme i provedbe postupka nitridiranja u plazmi u odnosu na ostale postupke nitridiranja nehrdajućih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti parametre postupka i provesti nitridiranje u plazmi dvaju nehrdajućih čelika. Na nitridiranim uzorcima ispitati tvrdoću i dubinu nitridiranog sloja te analizirati mikrostrukturu. Za izabrane čelike predložiti postupak toplinske obrade kojim će se postići kombinacija visoke tvrdoće i optimalne dubine površinski otvrdnutog sloja za konstrukcijsku primjenu.


Naveći u radu korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:  
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:  
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:  
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
POPIS KRATICA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. NITRIRANJE U PLAZMI IONIZIRANIH PLINOVA .....	2
2.1. Mehanizam nitriranja u plazmi .....	3
2.2. Oprema za nitriranje u plazmi.....	6
2.3. Parametri nitriranja u plazmi.....	8
3. UTJECAJ NITRIRANJA NA SVOJSTVA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	10
3.1. Nitriranje u plazmi austenitnih nehrđajućih čelika .....	10
3.2. Nitriranje u plazmi martenzitnih nehrđajućih čelika.....	13
3.3. Nitriranje feritnih nehrđajućih čelika .....	16
3.4. Nitriranje u plazmi dupleks nehrđajućih čelika .....	17
4. METODE KARAKTERIZACIJE NITRIRANE POVRŠINE .....	20
4.1. Ispitivanje hrapavosti površine .....	20
4.2. Svjetlosna i elektronska mikroskopija .....	23
4.3. Ispitivanje tvrdoće i određivanje efektivne dubine nitriranja .....	24
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
5.1. Cilj i metodologija ispitivanja.....	27
5.2. Ispitivani materijali .....	27
5.3. Provedba nitriranja u plazmi .....	28
5.4. Ispitivanje mikrotvrdoće .....	33
5.4.1. Ispitivanje mikrotvrdoće na površini .....	35
5.4.2. Ispitivanje mikrotvrdoće po presjeku i određivanje efektivne dubine nitriranja .....	37
5.5. Analiza mikrostrukture svjetlosnom mikroskopijom.....	40
5.5.1. Priprema metalografskih uzoraka .....	40
5.5.2. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 600 °C 9 sati .....	43
5.5.3. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .....	44
5.5.4. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .....	45
5.6. Ispitivanje hrapavosti nitrirane površine.....	47
6. ZAKLJUČAK.....	49
LITERATURA.....	51
PRILOZI.....	56

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Ovisnost jakosti struje o naponu kod induciranja plazme [5] .....	3
Slika 2.	Mehanizam nitriranja u plazmi [5] .....	4
Slika 3.	Nitrirani sloj na čeliku nitriranom u plazmi na 500 °C u trajanju od 10 sati sa sastvaom plina od 80 % N <sub>2</sub> i 20 % H <sub>2</sub> [7] .....	5
Slika 4.	Raspored mikrotvrdoće po nitriranom sloju [4] .....	6
Slika 5.	Uređaj za nitriranje u plazmi [5] .....	6
Slika 6.	Aktivni štiti oko nitriranih predmeta [10] .....	8
Slika 7.	Nitrirani slojevi austenitnih nehrđajućih čelika nitriranih u plazmi sa i bez poliranja prije nitriranja [21] .....	11
Slika 8.	Kristalna rešetka ekspaniranog austenita [24] .....	12
Slika 9.	Deformacija nitrirane površine austenitnog nehrđajućeg čelika [17] .....	12
Slika 10.	Nitrirani sloj martenzitnog nehrđajućeg čelika X12Cr13 (AISI 410) nitriranog u plazmi na 420 °C [26] .....	14
Slika 11.	Profili tvrdoća martenzitnog (X12Cr13), feritnog (X6Cr17) i austenitnog (X6CrNiTi 18-10) nehrđajućeg čelika [1] .....	14
Slika 12.	Martenzitni nehrđajući čelik X12CrS13 (AISI 416) nitriran na 500 °C u trajanju od 4 h s vidljivom precipitacijom CrN [27] .....	16
Slika 13.	Shematski prikaz nitriranog sloja dupleks nehrđajućih čelika [35] .....	18
Slika 14.	Prijenosne karakteristike hrapavosti površine [40] .....	21
Slika 15.	Aritmetička sredina apsolutnih odstupanja (Ra) na profilu hrapavosti [40] .....	22
Slika 16.	Parametri Rp, Rv, Rz na profilu hrapavosti [40] .....	22
Slika 17.	Ukupna visina profila (Rt) [40] .....	22
Slika 18.	Površina nehrđajućeg čelika nakon poliranja abrazivom veličine 3 μm s vidljivim deformacijama izazvanih brušenjem [42] .....	24
Slika 19.	Shematski prikaz Vickers indentora i otiska [46] .....	25
Slika 20.	Uzorci izrezani nakon nitriranja .....	28
Slika 21.	Uređaj za nitriranje u plazmi <i>Rübig Micropuls PC 70/90</i> .....	29
Slika 22.	Postupak nitriranja uzoraka od austenitnog i martenzinog nehrđajućeg čelika ....	30
Slika 23.	Postupak nitriranja uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika .....	30
Slika 24.	Zaslon računalnog sučelja uređaja za nitriranje .....	32
Slika 25.	Položaj uzoraka u retorti uređaja za nitriranje .....	32
Slika 26.	Mikrotvrdomjer <i>Wilson Wolpert Tukon 2100 B</i> .....	33
Slika 27.	Uzorak postavljen na mikrotvrdomjer .....	34
Slika 28.	Mjerenje mikrotvrdoće .....	34
Slika 29.	Mikrotvrdoća površine uzorka od austenitnog čelika prije nitriranja .....	35
Slika 30.	Mikrotvrdoće površine uzoraka prije i nakon nitriranja u plazmi .....	36
Slika 31.	Dva niza otisaka Vickers indentora po presjeku do površine uzorka .....	37
Slika 32.	Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za martenzitni nehrđajući čelik X3CrNiMo 13-4 nitriran u plazmi na 500 °C u trajanju od 14 h .....	38
Slika 33.	Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za austenitni nehrđajući čelik X5CrNi 18-10 nitriran u plazmi na 500 °C u trajanju od 14 h .....	38
Slika 34.	Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za austenitni nehrđajući čelik X5CrNi 18-10 nitriran u plazmi na 600 °C u trajanju od 9 h .....	39
Slika 35.	Pila za izrezivanje uzoraka <i>Struers Accutom - 2</i> .....	40
Slika 36.	Uređaj za brušenje <i>Presi Minitech 233</i> .....	41
Slika 37.	Uređaj za brušenje i poliranje <i>Struers Pedemin</i> .....	42

Slika 38.	Uređaj za elektrokemijsko nagrivanje .....	42
Slika 39.	Elektrolitički nagriženi uzorci pripremljeni za svjetlosnu mikroskopiju .....	43
Slika 40.	Rubni sloj uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 600 °C 9 sati	44
Slika 41.	Rubni sloj uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .....	45
Slika 42.	Nitrirani sloj i jezgra uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .....	45
Slika 43.	Rubni sloj uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .....	46
Slika 44.	Jezgra uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati .	46
Slika 45.	Uzorci za ispitivanje hrapavosti površine .....	47
Slika 46.	Profil hrapavosti uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4 nitriranog u plazmi na 500 °C 14 h .....	47
Slika 47.	Profil hrapavosti polaznog materijala austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 .....	48
Slika 48.	Profil hrapavosti uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 nitriranog u plazmi na 500 °C 14 h .....	48



**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Tipični parametri nitriranja u plazmi [4].....	9
Tablica 2. Dubine nitriranog sloja martenzitnih nehrđajućih čelika [27].....	15
Tablica 3. Sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10.....	28
Tablica 4. Sastav martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4.....	28
Tablica 5. Parametri nitriranja uzorka od austenitnog i martenzitnog nehrđajućeg čelika ..	31
Tablica 6. Parametri nitriranja uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika ..	31
Tablica 7. Dubine penetracije indentora i površinska mikrotvrdoća uzorka ..	36
Tablica 8. Efektivne dubine nitriranja.....	39
Tablica 9. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine.....	48

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
<i>d</i>	mm	aritmetička sredina izmjerenih dijagonala otiska indentora
<i>F</i>	N	zadana sila opterećenja
<i>NHD</i>	μm	efektivna dubina nitriranja
<i>Ra</i>	μm	aritmetička sredina apsolutnih odstupanja od profila
<i>Rp</i>	μm	najveća visina vrha profila na referentnoj duljini
<i>Rv</i>	μm	najveća dubina dola na referentnoj duljini
<i>Rt</i>	μm	ukupna visina profila
<i>Rz</i>	μm	najveća visina profila

## **POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> - Američki institut za željezo i čelik
FEPA	<i>Federation of European Producers of Abrasives</i> - Federacija europskih proizvođača abraziva
ISO	<i>International organization for standardization</i> - Međunarodna organizacija za standardizaciju

## **SAŽETAK**

U radu se razmatra utjecaj parametara nitriranja u plazmi na tvrdoću i dubinu nitriranog sloja na nehrđajućim čelicima. Prikazan je pregled literature o dosadašnjim istraživanjima nitriranja u plazmi nehrđajućih čelika. Ispitan je utjecaj parametara nitriranja na austenitni i martenzitni nehrđajući čelik. Ispitivana je mikrotvrdoća po površini i presjeku, hrapavost površine i provedena je analiza mikrostrukture nitriranog sloja i jezgre materijala svjetlosnom mikroskopijom. Iz provedenih ispitivanja utvrđeni su parametri nitriranja u plazmi za postizanje visoke tvrdoće površine i optimalne dubine nitriranja na nehrđajućim čelicima za konstrukcijsku primjenu. Na svim ispitnim uzorcima uočeno je povećanje površinske mikrotvrdoće nakon nitriranja u plazmi. Najveće povećanje mikrotvrdoće i najveća efektivna dubina nitriranja dobivene su na austenitnom nehrđajućem čeliku X5CrNi 18-10 nitriranjem u plazmi na 500 °C 14 h. Nije uočeno precipitiranje nitrida i karbida koji ozbiljno umanjuju otpornost na koroziju kod čelika. Za bolji uvid u korozijska i tribološka svojstva nakon nitriranja u plazmi predlaže se provedba ispitivanja korozijskih svojstava i trošenja

**Ključne riječi:** nitriranje u plazmi, martenzitni nehrđajući čelik, austenitni nehrđajući čelik

## **SUMMARY**

The thesis considers the effect of plasma nitriding parameters on the hardness and depth of the nitrided layer in stainless steels. Previous research of plasma nitriding process on stainless steels is reviewed. The influence of parameters of nitriding on austenitic and martensitic stainless steel was investigated. Microhardness on the surface and on the cross-section was examined, surface roughness was measured and analysis of the microstructure of the nitrided layer and the core of the material were performed by light microscopy. From conducted tests a set of optimal parameters for plasma nitriding was obtained to achieve high surface hardness and optimal nitriding depth on stainless steels for structural applications. An increase in surface microhardness was observed after plasma nitriding in all test samples. The greatest increase in microhardness and the greatest effective nitriding depth were obtained on austenitic stainless steel X5CrNi 18-10 by nitriding in plasma at 500 °C for 14 h. No precipitation of nitrides and carbides, which seriously reduce the corrosion resistance of steels, was observed. For a better insight into the corrosion and tribological properties after plasma nitriding, it is proposed to perform tests of corrosion properties and wear.

Key words: plasma nitriding, martensitic stainless steel, austenitic stainless steel

## **1. UVOD**

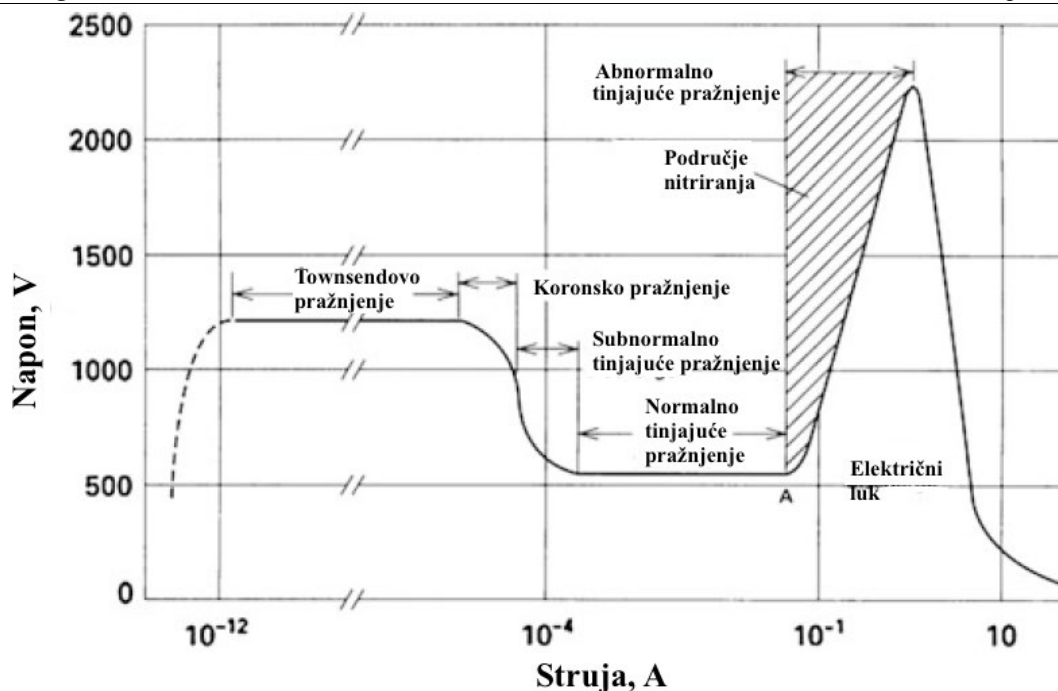
Polovicom 20. stoljeća nitriranje je postalo važan komercijalni proces površinske obrade čelika. Od svih vrsta nitriranja najviše se ističe nitriranje u plazmi ioniziranih plinova zbog mogućnosti postizanja najbolje kombinacije svojstava odnosno fleksibilnosti postupka. Nitriranje u plazmi koristi se za povećanje tvrdoće te otpornosti na abrazijsko i adhezijsko trošenje i koroziju. Kako bi se mogla postići zadovoljavajuća debljina nitriranog sloja, normalne temperature na kojima se odvija proces nitriranja su iznad 500 °C. Za nehrđajuće čelike te temperature su potencijalno previsoke zbog precipitacije kromovih nitrida koji smanjuju udio kroma otopljenog u čeliku. Smanjenjem udjela kroma u sastavu smanjuje se korozijska postojanost nehrđajućih čelika. Kod nitriranja nehrđajućih čelika glavna je zadaća zadržavanje otpornosti na koroziju uz postizanje zadovoljavajuće debljine nitriranog sloja i tvrdoće površine [1], [2].

Nehrđajući čelici imaju široku primjenu u kemijskoj, prehrambenoj i sličnim industrijama gdje su zahtjevi za izrazitom postojanosti na koroziju. Mala tvrdoća i, uz to, povezana mala otpornost na trošenje ograničavaju primjenu nehrđajućih čelika u drugim industrijama. Kako bi se ti nedostaci minimizirali koriste se metode inženjerstva površina. Osim bolje kombinacije svojstava površine, nitriranje u plazmi ioniziranih plinova ima prednost nad drugim načinima nitriranja kao što su nitriranje u solnoj kupki i u plinu zbog toga što se troši manje plina i manje energije, bolja je ekološkičnost, ima mogućnost uklanjanja filma oksida, može se provoditi na većem rasponu temperatura te se mogu postići veće brzine nitriranja [3].

## 2. NITRIRANJE U PLAZMI IONIZIRANIH PLINOVA

Pojam nitriranja u plazmi označava selektivno dodavanje dušika željeznim materijalima u niskotlačnom okruženju putem niskoenergetske plazme. Dodavanje dušika se odvija putem ionizirane mješavine plinova koja se sastoji od dušika i vodika, ali često i drugih aditivnih plinova poput metana ili argona [4].

Niskoenergetske plazme koje se koriste u inženjerstvu površina aktivirane su samoodrživim plinskim pražnjenjem. Plinska se smjesa postavi pod električni napon između katode i anode u vakuumskoj atmosferi. Električno polje ubrzava ione i elektrone koji se nalaze u plinskoj smjesi [4]. Postavljanjem napona na određene vrijednosti u vakuumskoj komori struja između elektroda počinje znatnije rasti, s druge strane, inicijalno, na nižim vrijednostima napona struja je slaba i nije toliko osjetljiva na male promijene napona. Taj skok u jačini struje pokrenut je lančanom reakcijom elektrona u vakuumu. Veći napon čupa elektrone iz vanjskih ljuski atoma koji se nalaze u atmosferi, nakon toga se ubrzani elektroni i ioni sudaraju s drugim atomima aktivirajući nove elektrone. Nagli porast struje naziva se Townsendovo pražnjenje, međutim ujednačena plazma koja će pravilno prekriti obradak javlja se izvan tog područja pri većoj struji kao što je prikazano na **Slici 1**, to područje se zove abnormalno tinjajuće pražnjenje. Područje nitriranja u plazmi s obzirom na jačinu struje i napon relativno je usko i važno je da se ne izlazi iz njega jer pri većim jačinama struje javlja se električni luk poput onog kod zavarivanja koji oštećuje materijal [5].



Slika 1. Ovisnost jakosti struje o naponu kod induciranja plazme [5]

Kako bi se održalo stanje plazme potrebno je kontinuirano dodavati energiju. U tehničkoj primjeni to se radi korištenjem konstantnog ili promjenjivog električnog polja. Prema frekvenciji i obliku vala električnog napona koriste se:

- istosmjerna plazma
- istosmjerna pulsirajuća plazma
- radiovalna plazma
- mikrovalna plazma [4].

## 2.1. Mehanizam nitriranja u plazmi

Plazma ionizirajućih plinova dovodi dušik do površine metala nakon čega slijedi difuzija u materijal. Plazma je pod naponom koji ubrzava ione prije sudara s površinom. Takvo ionsko bombardiranje zagrijava izratke, čisti i obogaćuje površinu aktivnim dušikom [5].

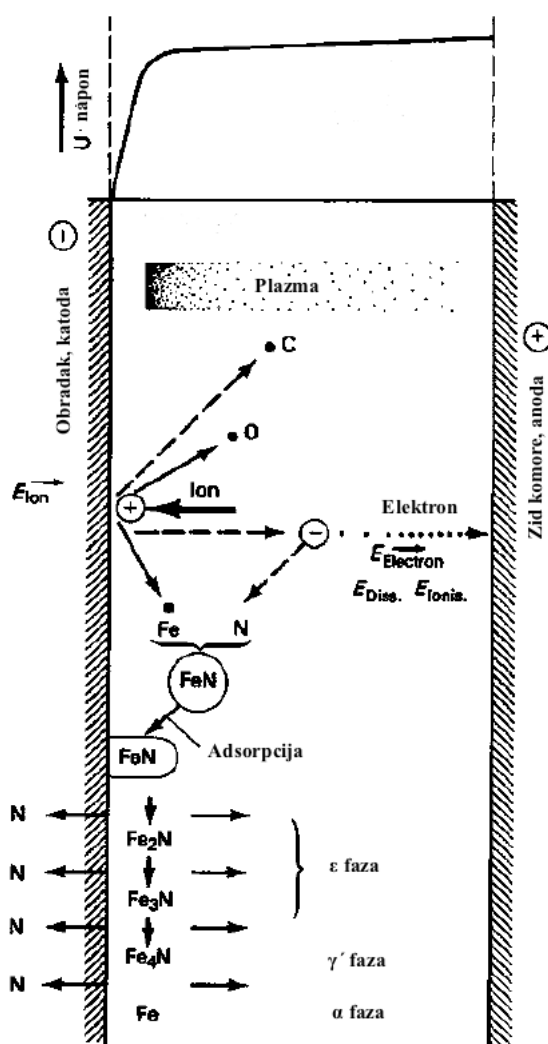
Mehanizam nitriranja temelji se na afinitetu dušika prema željezu. Adsorpcija i difuzija dušika u materijal samo djelomično objašnjavaju mehanizam stvaranja nitriranog sloja. Tako postoje dva modela koji detaljnije objašnjavaju mikroskopski proces stvaranja nitriranih slojeva, a to su:

- ionski model
- atomski model.



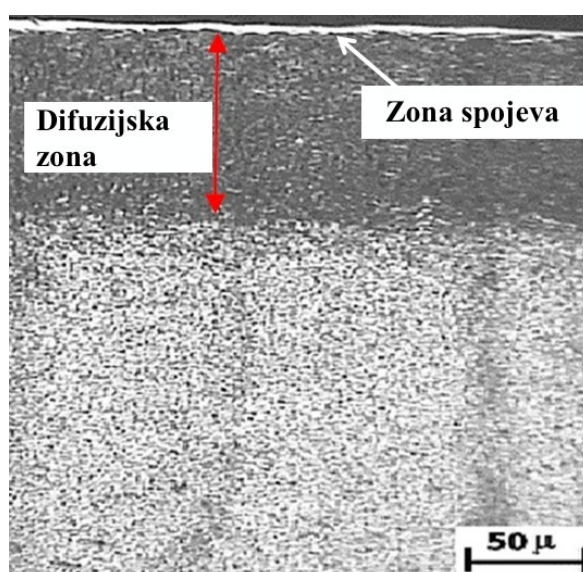
Prema ionskom modelu nitrirani sloj nastaje bombardiranjem i adsorpcijom dušikovih iona iz plazme. Dušikovi ioni spajaju se s točkastim nepravilnostima u kristalnoj strukturi (vakancijama) pri površini. Vakancije s ionima dušika difundiraju dalje u materijal [6].

S druge strane atomski model nalaže da za nitriranje nisu potrebni ioni dušika, već atomarni dušik. Plazma tu nema svrhu ioniziranja dušika već samo kidanje molekula  $N_2$  kako bi se dobio atomarni dušik. Atomarni dušik reagira s površinom i daje FeN koji je nestabilan i brzo se transformira u  $Fe_4N$  ( $\gamma'$  faza) i  $Fe_{2,3}N$  ( $\epsilon$  faza) tako formirajući zonu spojeva. Preostali dušikovi atomi difundiraju u materijal. Opisani proces shematski je prikazan na **Slici 2**. Ovaj je model generalno najprihvaćeniji opis mehanizma nitriranja u plazmi ioniziranih plinova [5], [6].

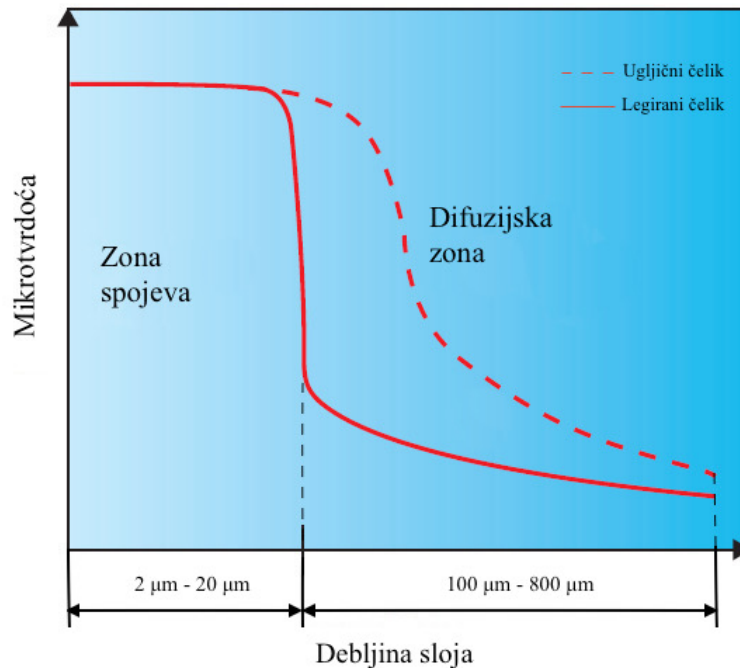


Slika 2. Mehанизam nitriranja u plazmi [5]

Nitrirani sloj najčešće se sastoji od dva dijela. Sloj uz površinu je zona spojeva, a ispod se nalazi difuzijska zona. Zona spojeva koja se još naziva i "bijeli sloj" debljine je 2  $\mu\text{m}$  - 20  $\mu\text{m}$ , debljina ponajviše ovisi o sastavu čelika gdje ugljični čelici u pravilu stvaraju veću debljinu zone spojeva od onih visokolegiranih. Zona spojeva je tvrd i kemijski postojan sloj koji je često porozan, a sastoji se uglavnom od nitrida  $\gamma'$  i  $\epsilon$  faze, ali mogu se formirati i drugi specifični nitridi. S površinske strane, odnosno u području s više dušika, prvo se formira  $\epsilon$  faza, a zatim  $\gamma'$  faza koja se formira sporije i manje je debljine.  $\epsilon$  faza je tvrđa,  $\gamma'$  je žilavija faza, a njihov omjer kontrolira se parametrima nitriranja. Nitriranjem u plazmi može se dobiti čista  $\epsilon$  ili  $\gamma'$  faza, ali većinom su zahtjevi za obje faze. U nekim slučajevima poželjno je izbjeći formiranje zone spojeva, primjerice zbog bolje adhezivnosti za naknadne slojeve prevlaka, a to se može postići isključivo plazmatskim nitriranjem. Difuzijska zona sastoji se uglavnom od nitrida legiranih elemenata, debljine je 0,1 mm - 0,8 mm. Precipitacija nitrida legiranih elemenata po granicama zrna i po određenim kristalografskim ravninama povisuje tvrdoću i povećava dinamičku izdržljivost u odnosu na početni materijal. Nitridotvorci u čeliku su Al, Cr, V, W i Mo, a njihov udio utječe na efikasnost nitriranja odnosno formiranje difuzijske zone. Važan za efikasnost nitriranja je i udio ugljika koji čelik sadrži ( $< 0,5\%$ ), budući da nitridotvorci mogu stvarati karbide umjesto nitrida. U difuzijskoj zoni nastaju tlačna naprezanja i taj sloj služi kao oslonac za vanjsku zonu spojeva. Nitrirani sloj prikazan je na **Slici 3**, a raspored mikrotvrdoće nitriranog sloja na **Slici 4**. [4], [5], [7].



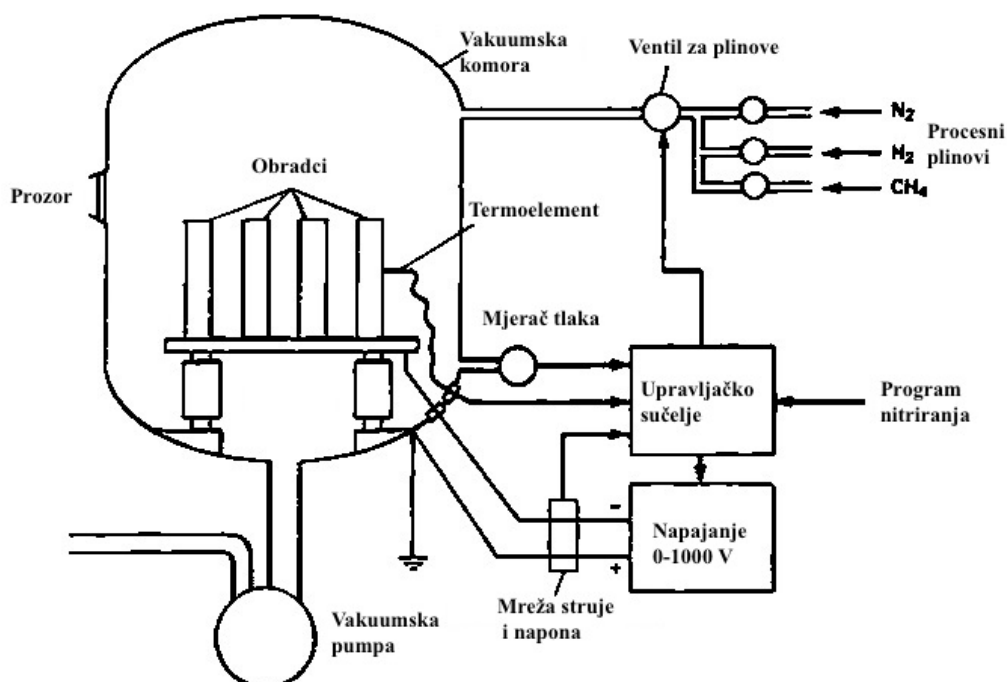
**Slika 3.** Nitrirani sloj na čeliku nitriranom u plazmi na 500 °C u trajanju od 10 sati sa sastvaom plina od 80 % N<sub>2</sub> i 20 % H<sub>2</sub> [7]



Slika 4. Raspored mikrotvrdoće po nitriranom sloju [4]

## 2.2. Oprema za nitriranje u plazmi

Uređaj za nitriranje u plazmi ioniziranih plinova čine: upravljačko sučelje, vakuumska pumpa, električni sustav za induciranje plazme, sustav za kontrolu procesnog plina i sustav za održavanje temperature. Slika 5 prikazuje shemu uređaja za nitriranje u plazmi [5].

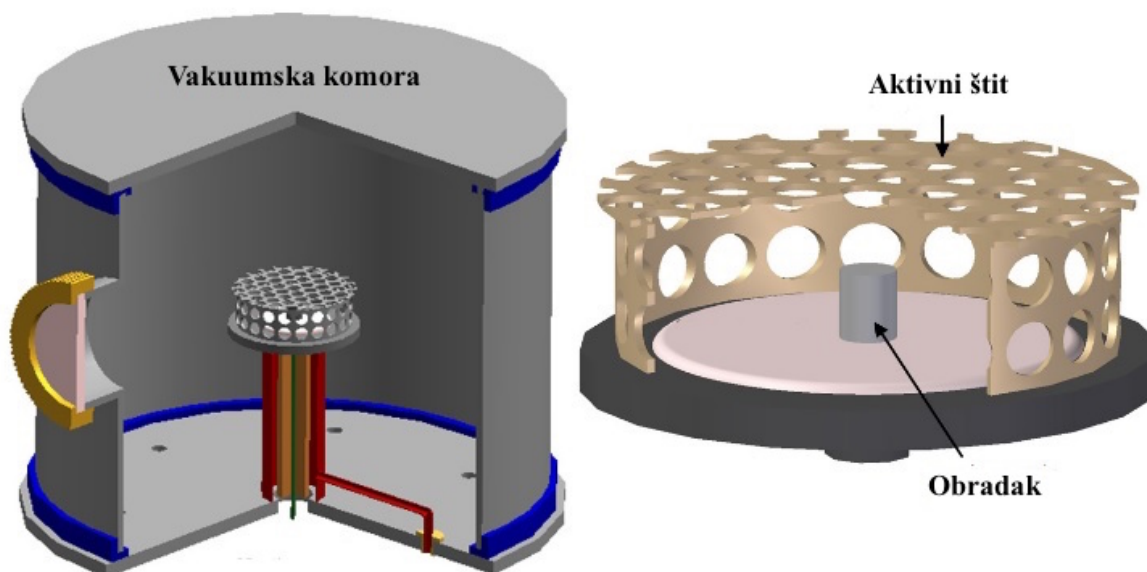


Slika 5. Uređaj za nitriranje u plazmi [5]

Vakuumska komora najveći je dio uređaja za plazmatsko nitriranje. Postoje dvije varijante komora. Komora s hladnim zidovima koja se sastoji od zidova s dvije stijenke i vodom između njih koja služi kao izolacija. Vanjska stijenska je najčešće od ugljičnog čelika, dok je unutarnja najčešće od nehrđajućeg čelika. Kod ove varijante vakuumske komore sama plazma služi za održavanje temperature i zbog toga je pogodna za velike serije gusto naslaganih obradaka. Druga varijanta je komora s vrućim zidovima, odnosno grijačima na zidovima. Predgrijavanje koje se može postići kod ovakvih vakuumskih komora snižava iznos napona potrebnog za postizanje stabilne plazme, tako je dovoljno 400 V - 500 V, a kod komore s hladnim zidovima je potrebno 600 V - 800 V. Također kod komora s vrućim zidovima ukupno trajanje ciklusa je manje budući da se brže postiže potrebna temperatura [4], [5], [8].

Najvažniji dio uređaja za plazmatsko nitriranje je električni sustav za induciranje plazme. Preko tog sustava se definira napon između katode i anode u komori. Najčešće se koristi istosmjerna struja za induciranje plazme koja može biti pulsirajuća ili kontinuirana. Pulsirajući režim ima prednosti nad konvencionalnim kontinuiranim u vidu izbjegavanja stvaranja električnog luka brzim isključivanjem napona. Električni luk se može pojaviti kad tinjajuće pražnjenje ukloni nečistoće s površine i dolazi do naglog pada napona i povećanja struje na lokaliziranom mjestu. Konvencionalni istosmjerni sustavi tako moraju imati dodatnu napravu koja reagira na pojavu električnog luka koji oštećuje obradak. Pulsiranjem se može kontrolirati plazma pri konstantnom naponu regulirajući period pulsiranja, najčešće je frekvencija u rasponu od 1 kHz do 25 kHz. Zbog navedenih prednosti pulsirajući sustav se češće koristi [4], [5]. Osim istosmjernog sustava koriste se i sustavi za induciranje plazme s izmjeničnim unipolarnim ili bipolarnim električnim poljem. Koriste se generatori plazme s radiovalnom frekvencijom (13 MHz - 27 MHz) i mikrovalnom frekvencijom (oko 2,45 GHz) [9]. Za industrijske potrebe također se koriste i uređaji za nitriranje u plazmi s aktivnim štitom (eng. *active screen*). Aktivni štit je zapravo metalna mreža koja inducira plazmu s zidovima komore i djeluje kao katoda, **Slika 6**. Tako se plazma inducira oko aktivnog štita, a ne oko obradaka, a aktivni štit ubrzava ione do površine obratka. Koristi se u vakuumskim komorama s hladnim zidovima i osigurava ujednačenu raspodjelu temperature po obratku [8].

Ostale važne komponente uređaja su vakuumska pumpa koja osigurava tlak od 130 Pa do 1300 Pa, dovod plina u zadanim omjerima, mjerači tlaka i temperature te upravljačko sučelje [5].



Slika 6. Aktivni štiti oko nitriranih predmeta [10]

### 2.3. Parametri nitriranja u plazmi

Velik broj parametara utječe na rezultat nitriranja u plazmi ioniziranih plinova, no najutjecajniji su:

- temperatura
- vrijeme
- sastav procesnog plina
- tlak
- električni parametri.

Utjecaj temperature ovisi o sastavu, mikrostrukturi i vrsti nehrđajućeg čelika, ali generalno na većim temperaturama postiže se veća dubina sloja, veća tvrdoća, ali manja otpornost na koroziju. Tako se nehrđajući čelici nitriraju na nižim temperaturama kako bi zadržali otpornost na koroziju [11].

Trajanje nitriranja je povezano s temperaturom, tako povisi li se temperatura trajanje se može smanjiti. Kombinacijom relativno više temperature i kratkog vremena trajanja postiže se dobra korozijska otpornost, skraćivanje vremena trajanja pogodno je i s ekonomskog aspekta. Uz to, dužim vremenom nitriranja na površini se javlja sve više deformacija i pukotina zbog povećanja unutarnjih naprezanja [2], [12].

Sastav plina u plazmi bitan je zbog potencijala dušika. Obično se koristi mješavina plinova s 25 %  $N_2$  i 75 %  $H_2$  ili 50 %  $N_2$  i 50 %  $H_2$ , a može se koristiti i amonijak. Povećanjem

potencijala dušika povećava se brzina difuzije kod formiranja nitriranog sloja. Dokazano je i da se dodavanjem nekih drugih plinova pospješuje efekt nitriranja primjerice dodatkom metana [11], [13].

Tlak u komori tijekom plazmatskog nitriranja utječe na debljinu, mikrotvrdoću i korozijska svojstva nehrđajućih čelika. Prema [14] i [15] debljina nitriranog sloja i mikrotvrdoća se povećavaju povećanjem tlaka, čak se povećava i elastičnost sloja. Međutim prema [10] debljina nitriranog sloja je bila manja pri većem tlaku i shodno tome manja je bila površinska mikrotvrdoća pri nitriranju s aktivnim štitom. Literatura se slaže da se poboljšavaju korozijska svojstva pri većim tlakovima. Ograničavajući faktor za povišenje tlaka plina je i niski tlak potreban da se inducira kvalitetna plazma potrebna za nitriranje. Tehnika nitriranja utječe na to kakve će rezultate dati određeni pritisak.

Od električnih parametara najvažniji su napon i jačina, odnosno gustoća struje. Generalno, povećanjem električne snage povećava se intenzitet nitriranja u vidu brzine i debljine nitriranog sloja [11].

Tipični parametri nitriranja u plazmi za čelik prikazani su u **Tablici 1**.

**Tablica 1. Tipični parametri nitriranja u plazmi [4]**

<b>Primarni plinovi</b>	N <sub>2</sub> i H <sub>2</sub>
<b>Aditivni plinovi</b>	Ar, CH <sub>4</sub>
<b>Temperatura, °C</b>	350 - 600
<b>Tlak, Pa</b>	50-500
<b>Protok plinova (N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), l/h</b>	20 (u laboratorijskim uvjetima) 500 (u industrijskim uvjetima)
<b>Vrijeme nitriranja, h</b>	0,5 - 60
<b>Napon i struja plazme</b>	100 V - 800 V / 1 A - 500 A

### 3. UTJECAJ NITRIRANJA NA SVOJSTVA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelici imaju izvrsna korozijska svojstva, no pokazuju slabu nosivost. Kod konvencionalnog i plazmatskog nitriranja na visokim temperaturama koji se koriste za povećanje mehaničkih svojstava površine dolazi do pada korozijske otpornosti zbog precipitiranja CrN. Nitriranjem se kod nehrđajućih čelika povećava površinska tvrdoća, smanjuje se koeficijent trenja, veća je otpornost na trošenje te pokazuju veću otpornost na umor materijala. Kao što je već spomenuto kod nitriranja pada korozijska otpornost, a takvi se čelici i koriste za korozijski opterećene uvjete stoga je teško naći optimum između mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti [1].

Rezultat nitriranja uvelike ovisi o sastavu materijala koji se nitrira. Legirni elementi u čelicima utječu na proces odvijanja nitriranja. Posebice utjecajni su legirni elementi koji tvore nitride. Al i Ti snažno reagiraju s dušikom neovisno o udjelu pojedinog elementa u leguri, međutim Cr ima slab utjecaj na nitriranje ako je njegov udio u sastavu ispod 5,6 %. Učinak povećanja tvrdoće u površinskim slojevima tako ovisi o legirnim elementima i njihovim interakcijama s dušikom. Ako je interakcija slabija, profil nitriranja je difuzan dok kod jače interakcije nitrirani sloj je ravan s oštrom granicom između nitriranog sloja i materijala jezgre [16].

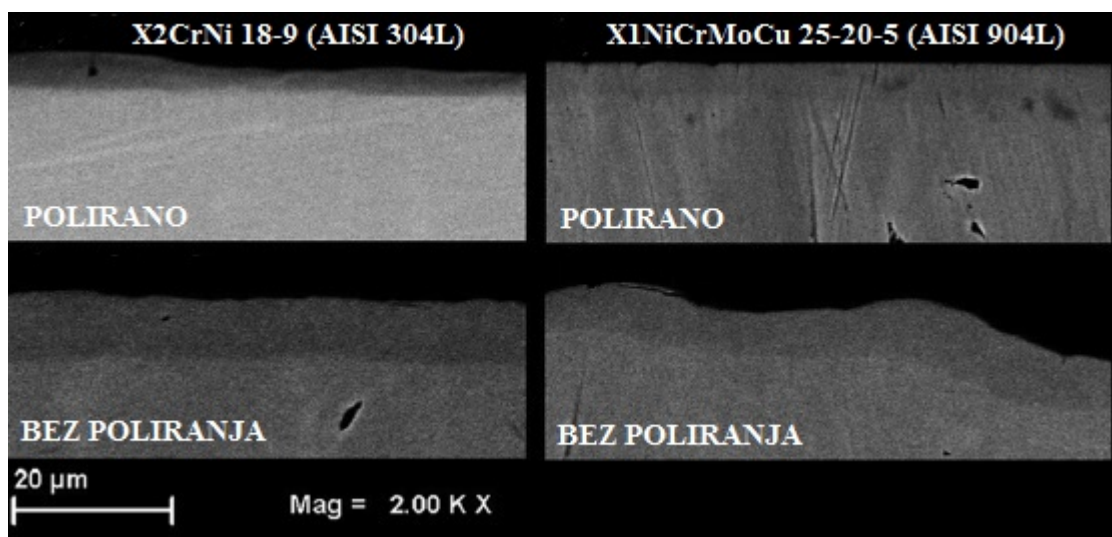
Plazmatskim nitriranjem nehrđajućih čelika se uklanjaju nečistoće, ali i pasivni film oksida koji čini te čelike nehrđajućim, dok se drugim metodama nitriranja takvi čelici prvo moraju mehanički ili kemijski tretirati kako bi se taj sloj uklonio. Takva predobrada povećava troškove postupka, a može čak i negativno utjecati na svojstva i rezultat nitriranja. Pri plazmatskom nitriranju površinski sloj se uklanja otprašivanjem visokog intenziteta (eng. *sputtering*) ionima vodika i argonom iz plazme. Taj se proces ne mora odvajati kao predobrada već se nitriranje može izvoditi u jednom koraku [16].

#### 3.1. Nitriranje u plazmi austenitnih nehrđajućih čelika

Austenitni nehrđajući čelici koriste se za razne primjene u kemijskoj, prehrambenoj i graditeljskoj industriji te na *off-shore* platformama zbog svoje izvrsne otpornosti na koroziju, oblikovljivosti, zavarljivosti i žilavosti. Izvrsna korozijska postojanost u agresivnim medijima potječe od pasivnog filma kromovih oksida budući da ova vrsta čelika ima visok sadržaj kroma. Osim kroma austenitni nehrđajući čelici legiraju se s niklom koji potiče formiranje

FCC kristalne rešetke, u nekim vrstama čelika uz nikal koriste se i mangan i dušik koji služe kao zamjena za skupi nikal. Međutim sloj oksida štiti od opće korozije, a za posebne slučajeve u okolišu s kloridima ovi čelici podliježu lokalnoj koroziji. Mala tvrdoća i dobra plastičnost austenitne matrice čini ove čelike izuzetno podložnim trošenju, a uz to se i lako pojavljuju inicijalne pukotine na mekanoj površini koje propagiraju i izazivaju umor materijala pod izmjeničnim opterećenjem [17], [18], [19], [20].

U usporedbi s ostalim tipovima nehrđajućih čelika austenitni čelici pokazuju manje dubine nitriranja za iste parametre zbog sporije difuzije dušika. Aktivacijska energija difuzije dušika za FCC kristalnu rešetku je 47,3 kcal/mol, dok je za BCC kristalnu rešetku 18,3 kcal/mol. Nastali nitrirani sloj ima jasno izraženu granicu, **Slika 7**. Debljina i sastav nitriranog sloja ovise o legirnim elementima, hrapavosti površine i o parametrima nitriranja [1], [21].

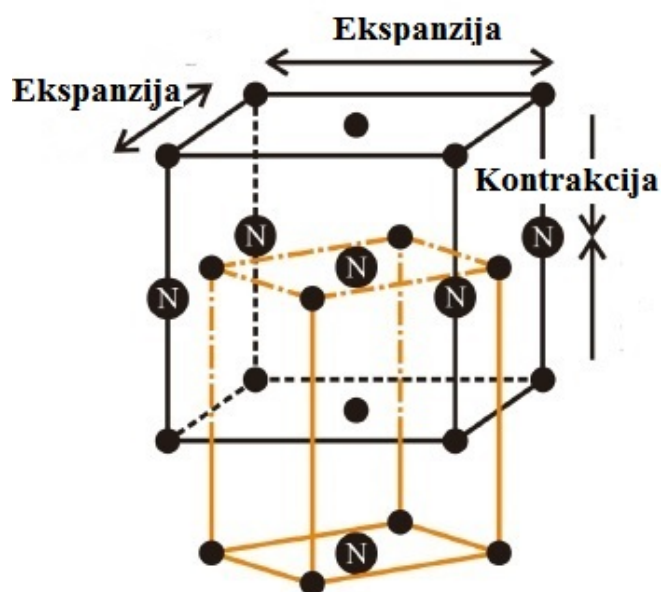


**Slika 7.** Nitrirani slojevi austenitnih nehrđajućih čelika nitriranih u plazmi sa i bez poliranja prije nitriranja [21]

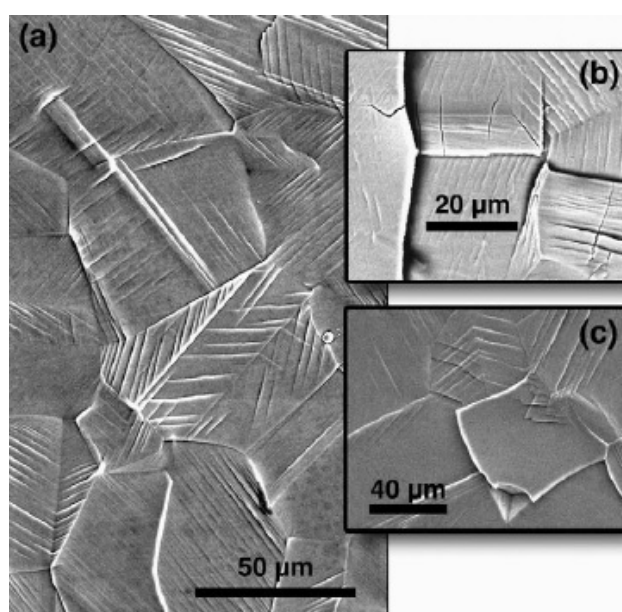
Ekspandirani austenit ili S - faza ( $\gamma_N$ ) specifična je faza za nitriranje austenitnih nehrđajućih čelika. Ekspandirani austenit sličan je ekspandiranom martenzitu po tome što je također prezasićena kruta otopina. Razlika je u kristalnoj strukturi i otopljenom elementu koji je u ovom slučaju dušik. Kristalna rešetka ekspandiranog austenita prikazana je na **Slici 8**. Ta je faza dominantna tijekom nitriranja do oko 400 °C, dok na oko 450 °C i iznad počinje precipitacija CrN te se stvara  $\gamma'$  faza odnosno Fe<sub>4</sub>N. Metastabilna S - faza ima visoku tvrdoću i dobru otpornost na trošenje uz postojanost na koroziju. Nastanak S - faze u nitriranom sloju unosi tlačna naprezanja u površinski sloj materijala zbog deformacije rešetke uzrokovane



ulaskom dušika u strukturu. Ta naprezanja uzrokuju plastične deformacije po površini austenitnog nehrđajućeg čelika, plastične deformacije po kliznim ravninama (uglavnom po  $\{111\}$  kristalnoj ravnini) vide se na **Slici 9**. Te se deformacije pojavljuju u vanjskom dijelu nitriranog sloja, dok je unutarnji dio homogen iako se i u unutarnjem dijelu pojavljuje ekspanzirani austenit. Kod nekih vrsta austenitnih čelika pojavljuje se i u tragovima BCC kristalna struktura,  $\epsilon$  faza ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ) i  $\alpha''$  faza ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) kao prijelazni oblik nitrida uz samu površinu [17], [18], [19], [21], [22], [23].



Slika 8. Kristalna rešetka ekspaniranog austenita [24]



Slika 9. Deformacija nitrirane površine austenitnog nehrđajućeg čelika [17]

Nitriranjem austenitnog u usporedbi s drugim nehrđajućim čelicima dobije se manja tvrdoća, pogotovo na nižim temperaturama i pri kraćem trajanju nitriranja. Međutim, kod daljnjeg povišenja temperature i dužeg trajanja nitriranja manje je opadanje tvrdoće površine, što je povezano sa sporijom difuzijom. Maksimalna tvrdoća postiže se nitriranjem na oko 480 °C i po presjeku direktno ovisi o koncentraciji dušika. Kod nitriranja javljaju se tlačna zaostala naprezanja ispod površine u rasponu od 2 GPa do 3 GPa, ta tlačna naprezanja povisuju otpornost na umor materijala. Nitriranjem se i smanjuje koeficijent trenja [1], [17].

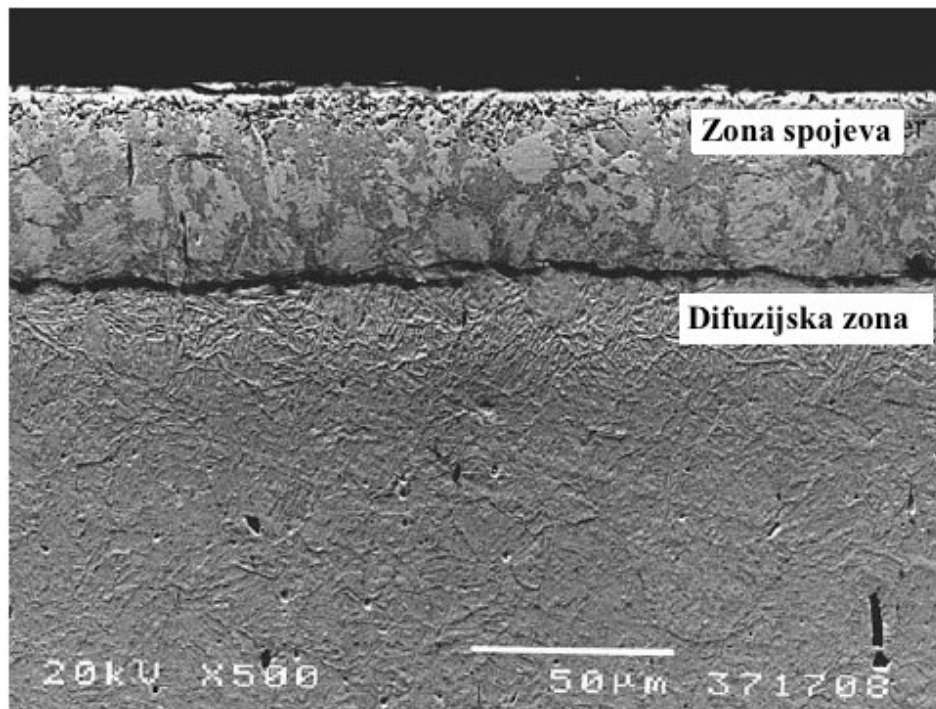
Legirni elementi austenitnog čelika također se mogu vezati s dušikom. Tako primjerice Ti, Mn i u manjoj mjeri Ni reagiraju kod nitriranja. Titanij se veže s dušikom i tako još dodatno povisuje tvrdoću, ali i smanjuje dubinu nitriranog sloja [1], [25].

Nitriranje povisuje otpornost na koroziju kod austenitnih čelika, no iznad 450 °C počinje značajno precipitiranje CrN što pak negativno utječe na korozijska svojstva. Tako je kod austenitnih nehrđajućih čelika najbolja otpornost na koroziju pri nitriranju na niskim temperaturama, jer povećanjem temperature i količine nitrida ona značajno opada [19].

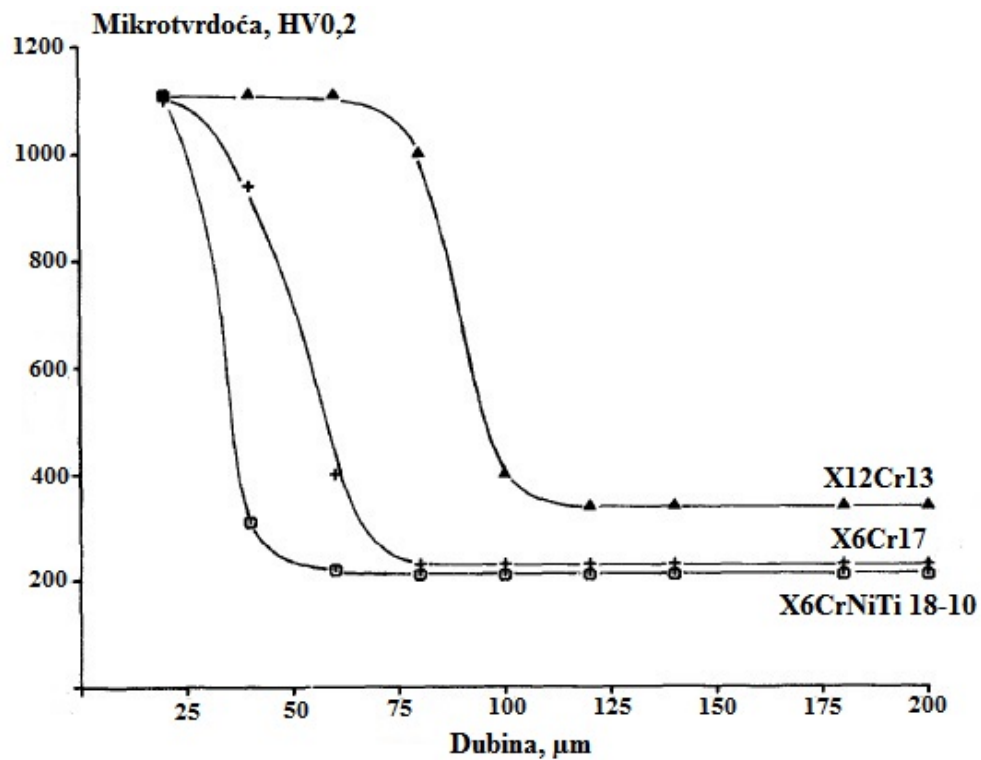
### 3.2. Nitriranje u plazmi martenzitnih nehrđajućih čelika

Martenzitni nehrđajući čelici koriste se za izradu dijelova koji zahtijevaju dobra mehanička svojstva i umjerenu otpornost na koroziju, poput alata za strojnu obradu, dijelovi ventila i dijelovi za vijčane i druge spojeve. Za mnoge od ovih primjena, povećanje površinske tvrdoće i otpornosti na trošenje nitriranjem može biti korisna za poboljšanje svojstava i produljenje vijeka trajanja [26].

Pri nitriranju martenzitnih čelika javljaju se zona spojeva i difuzijska zona, tek iznad 520 °C i trajanju od 4 h s plinom koji ima 50 % N<sub>2</sub> može se izbjeći stvaranje sloja spojeva. **Slika 10** prikazuje presjek nitriranog martenzitnog nehrđajućeg čelika Ova vrsta čelika omogućava postizanje najvećih dubina nitriranja u usporedbi s drugim vrstama nehrđajućih čelika što se vidi sa **Slike 11**, gdje je dubina nitriranja određena profilom mikrotvrdoća. Uz to, i sama reakcija nitriranja je najbrža kod martenzitnih nehrđajućih čelika, što je uzrokovano pogodnom strukturom martenzita za difuziju dušika, to jest malom aktivacijskom energijom za difuziju. Intersticijska difuzija dušika u martenzitnim nehrđajućim čelicima olakšana je manjom veličinom zrna i velikom gustoćom dislokacija. Nepravilnosti u kristalnoj strukturi poboljšavaju difuziju dušika pri nižim temperaturama nitriranja [1], [16], [26].



Slika 10. Nitirani sloj martenzitnog nehrđajućeg čelika X12Cr13 (AISI 410) nitiranog u plazmi na 420 °C [26]



Slika 11. Profili tvrdoća martenzitnog (X12Cr13), feritnog (X6Cr17) i austenitnog (X6CrNiTi 18-10) nehrđajućeg čelika [1]

**Tablica 2** prikazuje debljine nitriranih slojeva za neke martenzitne nehrđajuće čelike pri korištenim temperaturama nitriranja.

**Tablica 2. Dubine nitriranog sloja martenzitnih nehrđajućih čelika [27]**

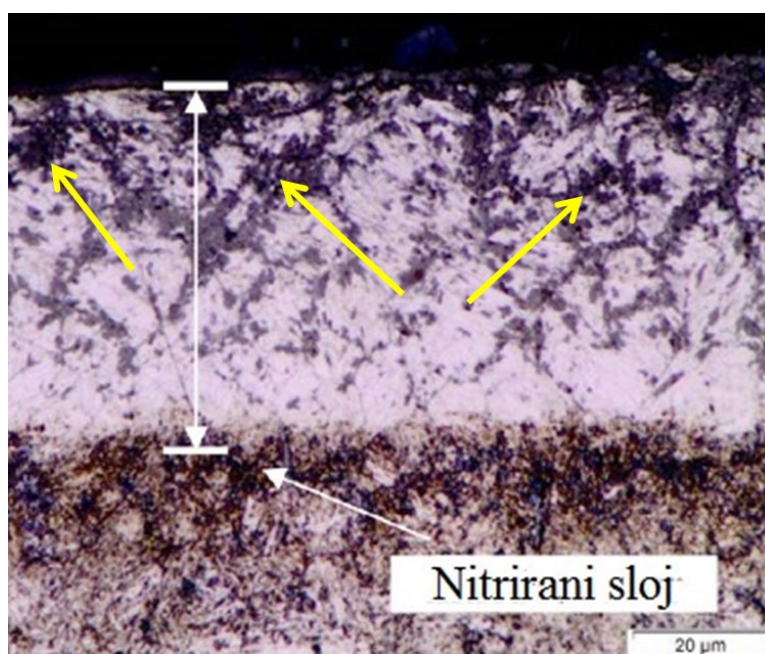
Čelik	Dubina nitriranog sloja, $\mu\text{m}$				
X12Cr13 (AISI 410)	$3,4 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,4$	$26,2 \pm 0,5$	$50,4 \pm 0,7$
X12CrS13 (AISI 416)	$4,0 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,6$	$13,5 \pm 0,3$	$28,9 \pm 0,5$	$52,6 \pm 0,5$
X46Cr13 (AISI 420)	$3,6 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	$14,6 \pm 0,2$	$28,6 \pm 0,4$	$53,5 \pm 0,8$
(AISI 410 NiMo)	$1,8 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,4$	$14,4 \pm 0,4$	$27,3 \pm 0,4$	$52,8 \pm 0,3$
<b>Temperatura nitriranja, °C</b>	300	350	400	450	500

Mikrostruktura i svojstva nitriranog sloja također uvelike ovise o parametrima korištenim u procesu plazmatskog nitriranja. Pri nitriranju na oko 350 °C sloj spojeva uglavnom se sastoji od  $\epsilon$  faze ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ), a uz to se javlja i  $\alpha_{\text{N}}$  faza u manjoj mjeri. Takozvani ekspanzirani martenzit odnosno  $\alpha_{\text{N}}$  je metastabilna faza koja je zapravo prezasićena kruta otopina dušika u željezu. Ekspanzirani martenzit pokazuje visoku mikrotvrdoću, ali i dobru kemijsku postojanost. Javlja se na nižim temperaturama nitriranja do oko 400 °C i to uglavnom u difuznoj zoni. Povećanjem temperature uz  $\epsilon$  faza javlja se i  $\gamma'$  faza u zoni spojeva. Na 480 °C dominantna je faza  $\gamma'$ , a u difuzijskoj zoni se počinju pojavljivati CrN precipitati kojih je sve više na višim temperaturama. Granice kristalnih zrna nisu vidljive, međutim postoji oštra granica između nitriranog sloja i osnovnog materijala. Precipitati su fini i homogeni kroz cijelu difuzijsku zonu. Iznad 500 °C u nitriranom sloju se nalazi  $\gamma'$  faza, uz samo malo  $\epsilon$  faze te  $\alpha_{\text{N}}$  prelazi u CrN precipitate [26], [28], [29], [30].

Mikrotvrdoća se može povećati i za 400 % (s oko 260 HV1 na oko 1000 HV1) nitriranjem u plazmi. Također je zanimljivo da se profil mikrotvrdoće po nitriranom sloju mijenja s obzirom na temperaturu procesa, kod manjih temperatura je postepeni pad po difuznoj zoni dok je kod viši temperatura oštriji pad što upućuje da se radi o dva različita mehanizma difuzije na različitim temperaturama. Nitriranje povećava otpornost na abraziju, adheziju i eroziju. Najpogodniji oblik nitriranja za otpornost na eroziju česticama je na nižim temperaturama jer je tada najveća koncentracija zaostalih tlačnih naprezanja i  $\epsilon$  faze za koje se pokazalo da daju najbolju otpornost na trošenje erozijom. Smanjuje se i koeficijent trenja s

0,8 na 0,61. Također je utvrđeno da se i povećava otpornost na umor materijala nitriranjem martenzitnih nehrđajućih čelika [29], [30].

S gledišta otpornosti na koroziju najbolja temperatura nitriranja u plazmi ionizirajućih plinova za martenzitni nehrđajući čelik je 420 °C budući da na toj temperaturi još ima dovoljno kroma da se razvije pasivirani sloj kromovih oksida uz nitrirani sloj koji također štiti od opće korozije. Međutim, daljnjim povećanjem temperature još se više povećava otpornost na opću koroziju zbog toga što je nitrirani sloj tada sve deblji i veća je pregrada između okoliša i osnovnog materijala. Budući da se na višim temperaturama pojavljuju tamne zone precipitata, **Slika 12**, na granicama kristalnih zrna postoji opasnost od lokalne korozije. Tamne zone su zapravo senzibilizirana struktura bogata CrN [26], [27], [31].



**Slika 12.** Martenzitni nehrđajući čelik X12CrS13 (AISI 416) nitriran na 500 °C u trajanju od 4 h s vidljivom precipitacijom CrN [27]

### 3.3. Nitriranje feritnih nehrđajućih čelika

Feritni nehrđajući čelici se često koriste za funkcionalne elemente zbog svoje obradivosti, zavarljivosti i postojanosti na korozivnu atmosferu, kloride i medije bogate kisikom. Zbog svoje niže cijene koriste se kao zamjena za skuplje austenitne nehrđajuće čelike. Ova vrsta čelika nije prikladna za tribološki zahtjevne primjene zbog male tvrdoće i slabe otpornosti na trošenje [32].

Utjecaj procesa nitriranja na svojstva i strukturu feritnih nehrđajućih čelika nije toliko istraživan kao što je za martenzitne ili austenitne nehrđajuće čelike. Postiže se veća debljina sloja, usporediva s martenzitnim čelicima, zbog BCC kristalne rešetke koja je pogodna za difuziju dušika. Vidljiva je jasna granica nitriranog sloja koji se može sastojati i od zone spojeva i difuzijske zone, no pod određenim parametrima nitriranja može se dobiti samo difuzijska zona [3], [22], [32].

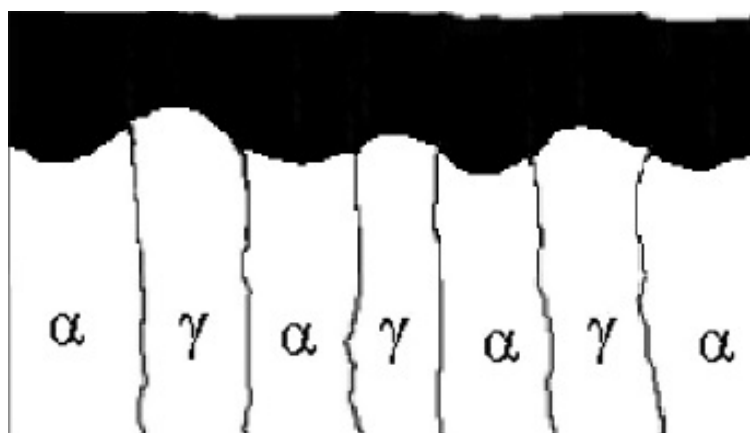
U nitriranom sloju pojavljuju se slične faze i precipitati kao i kod drugih vrsta nehrđajućih čelika;  $\gamma'$ ,  $\epsilon$ , CrN,  $\alpha_N$ . Pokazalo se da se optimalna veličina i gustoća precipitiranih nitrida pojavljuje kod nitriranja na 480 °C [1], [13], [22].

Nitriranjem u plazmi ioniziranih plinova postiže se mikrotvrdoća od oko 1490 HV0,01, što je preko 600 % veća mikrotvrdoća nego u polaznom stanju. Uz to je poboljšana otpornost na trošenje i smanjen koeficijent trenja. Otpornost na opću koroziju se također povećava nitriranjem no još uvijek su tako obrađeni materijali podložni lokalnoj koroziji, odnosno *pittingu*. U sastavu feritnih čelika često se nalazi aluminij kao legirni element za kojeg se pokazalo da ne tvori nitride već se otapa u  $\gamma'$  fazi. Aluminij i potiče razvoj te faze koja je tvrda i krhka [3], [33].

### 3.4. Nitriranje u plazmi dupleks nehrđajućih čelika

Dupleks nehrđajući čelici koriste se na *offshore* platformama, kemijskoj i petrokemijskoj industriji. To su područja gdje se ističe potreba za otpornosti na korozivne medije, a, uz to, ovi su čelici visoke čvrstoće, dobre zavarljivosti te kao i ostale vrste nehrđajućih čelika imaju nisku tvrdoću i slabu otpornost na trošenje. Tako morska voda kod primjene za elemente *offshore* platformi šteti više ovim čelicima iz aspekta tribologije nego korozije, no ti se procesi često potpomažu [34].

Pri nitriranju ove vrste nehrđajućih čelika postižu se relativno male dubine nitriranog sloja. Također je zanimljivo da su dubine neravnomjerne zbog faza koje čine dupleks čelike, ferita i austenita, što je shematski prikazano na **Slici 13**. Kako je već napomenuto difuzija dušika različita je u te dvije faze, brža je u austenitnoj FCC kristalnoj rešetki nego u feritnoj BCC [22].



Slika 13. Shematski prikaz nitriranog sloja dupleks nehrđajućih čelika [35]

Faze nitriranog sloja slične su onima koje se pojavljuju kod feritnih i austenitnih nehrđajućih čelika. Na niskim temperaturama nitriranja (od 350 °C) tvori se tanki sloj načinjen od S - faze i Fe<sub>2</sub>N nitrida već taj jednostavni tanki sloj povećava otpornost na trošenje tisuću puta. Čak i feritna faza dupleks čelika prelazi jednim dijelom u ekspanzirani austenit, no najveći dio S - faze je ipak od početnog austenita. Feritna faza u dupleks čeliku se ponaša drugačije nego kod feritnih nehrđajućih čelika zbog prisustva nikla koji potiče prelazak u austenit i potom iz austenita u ekspanzirani austenit zbog difuzije dušika u kristalnu rešetku, do neke mjere i sam dušik potiče pretvorbu iz ferita u austenit. Ferit istovremeno prelazi u α<sub>N</sub> i uz to se pojavljuju iglice ε - faze. Iz tog razloga ne može se dobiti uniformni sloj S - faze koja je superiorna svojstvima i poželjna kod nitriranja. Na 400 °C uz spomenutu S - fazu i α<sub>N</sub>, od ferita, počinje značajnija precipitacija Cr<sub>2</sub>N i ε - faze, dok na 450 °C i više precipitacija nitrida dominira [22], [34], [36].

Kao i kod ostalih vrsta nehrđajućih čelika, nitriranjem se povećava mikrotvrdoća kod dupleks nehrđajućih čelika. Povećava se s oko 411 HV<sub>0,05</sub> na oko 1680 HV<sub>0,05</sub> već i pri nižim temperaturama nitriranja. Debljina nitriranog sloja korelira s tvrdoćom površine. Pokazalo se da je najveća otpornost na trošenje kod nitriranja na 450 °C. Pri 500 °C tvrdi i krhki nitridi čine sloj koji lako puca dok se na oko 570 °C taj efekt smanjuje. Generalno, niže temperature nitriranja daju slojeve koje bolje podnose tribo-korozijski oblik trošenja dok više temperature daju slojeve otpornije na suho trošenje. Na ekstremno visokim temperaturama 750 °C - 1150 °C dolazi do inverzne difuzije pa se čak nitrirani sloj smanjuje, no tako visoke temperature se ne koriste u praktične svrhe [34], [36].

Kod ove vrste čelika pojavljuje se interkristalna i selektivna korozija gdje feritni dio korodira. Nitiranjem se povećava otpornost na te vrste korozije. Općenito, na nižim temperaturama nitiranja je bolja korozijska postojanost, dok je na višim gora zbog precipitacije nitrida. Iz feritne faze se precipitiraju  $\text{Cr}_2\text{N}$  u obliku štapića i  $\text{CrN}$  u obliku diskova. Nitridi precipitiraju oko granica zrna, uključaka ili drugih nepravilnosti u strukturi i smanjuju postojanost na koroziju kao i kod drugih čelika. Idealni raspon temperatura nitiranja s obzirom na otpornost na koroziju je od  $400\text{ }^\circ\text{C}$  do  $450\text{ }^\circ\text{C}$  [34], [36].

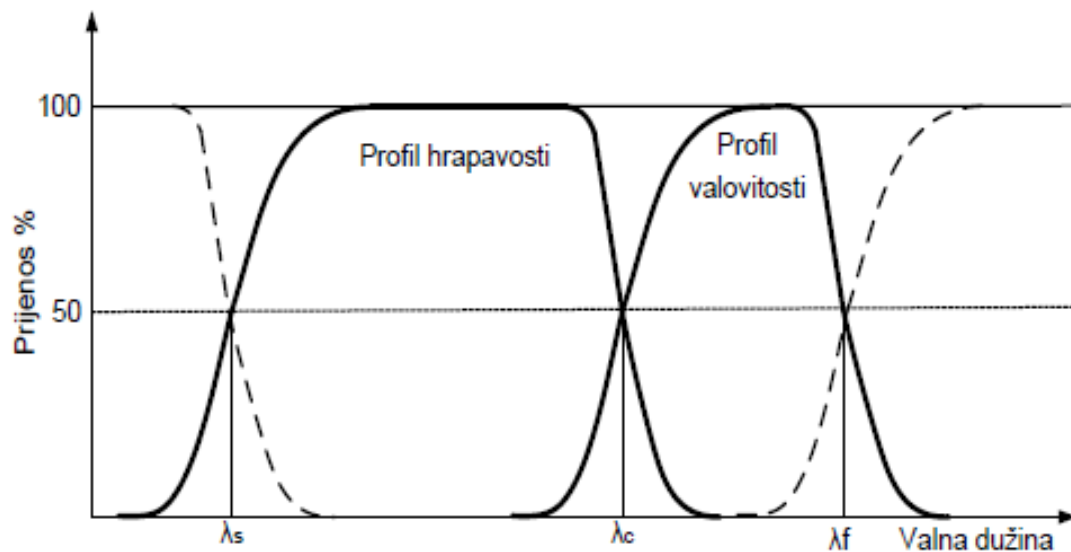


## 4. METODE KARAKTERIZACIJE NITRIRANE POVRŠINE

### 4.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Izraz hrapavost površine odnosi se na mikronepravilnosti koje se redovno javljaju na površini strojnih elemenata. Najčešće nastaje tijekom obrade, no može nastati i iz drugih razloga. Topografska obilježja površine iznimno su važna jer utječu na niz svojstava, kao što su; koeficijent trenja, tribološka svojstva, adhezivnost, postojanost na koroziju, dinamička čvrstoća, toplinska svojstva i estetiku površine. Najčešće se iziskuje što manja hrapavost površine, osim u nekim specifičnim slučajevima gdje je potrebno što veće trenje. Dobivanje manje hrapavosti zahtijeva dulju obradu što utječe na cijenu proizvoda. Ispitivanje hrapavosti je stoga važno kako bi se procijenila kvaliteta dijela i ekonomski optimalna količina obrade [37], [38].

Površinska hrapavost ocjenjuje se analizom profila hrapavosti. Kod profila hrapavosti uspoređuju se odstupanja površine od referente linije. Srednja linija profila određuje se metodom najmanjih kvadrata i filtriranjem. Profil hrapavosti dobije se mjerenjem stvarnog profila, nakon čega se dobije mjereni profil. Mjereni profil je rezultat skeniranja uređajem za ispitivanje hrapavosti i već samim skeniranjem se filtrira profil zbog radijusa sonde. Pri mjerenju se ne računaju površinske greške poput ogrebotina i pukotina ili nepravilnosti oblika. Filtriranjem najmanjih valnih duljina koje nisu relevantne za mjerenje hrapavosti dobije se primarni profil. Primarni profil se opet filtrira tako da se propuštaju manje valne duljine i visoke frekvencije dobije se profil hrapavosti, a propuštanjem većih valnih duljina i nižih frekvencija dobije se valovitost površine, **Slika 14** [39], [40].



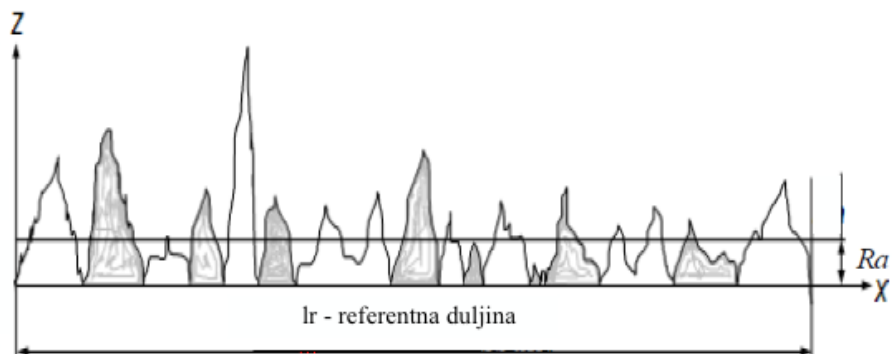
Slika 14. Prijenosne karakteristike hrapavosti površine [40]

Parametri hrapavosti dijele se na:

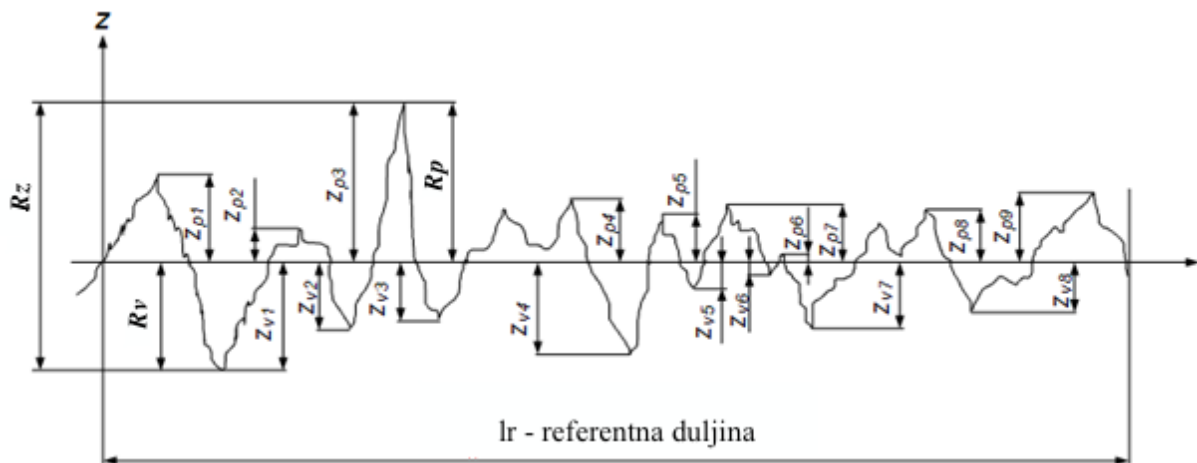
- amplitudne parametre
- uzdužne parametre
- hibridne parametre
- krivuljne ili srodne parametre.

Najčešće se definiraju amplitudni parametri koji opisuju varijacije po visini profila. Najvažniji amplitudni parametar je aritmetička sredina apsolutnih odstupanja od referentne linije po profilu ( $R_a$ ), **Slika 15**. Kao amplitudni parametri koriste se još i najveća visina vrha profila na referentnoj duljini ( $R_p$ ), najveća dubina dola profila na referentnoj duljini ( $R_v$ ), i najveća visina profila ( $R_z = R_a + R_p$ ) koji se odnose na referentnu duljinu, **Slika 16**. Parametar ukupne visine profila ( $R_t$ ) koji označava najveću visinu profila na cijeloj mjerenoj duljini, **Slika 17**.

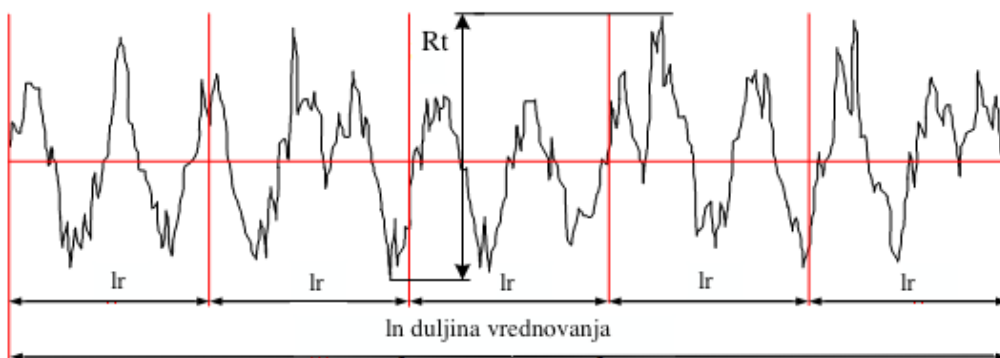
$$Ra = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx$$



Slika 15. Aritmetička sredina apsolutnih odstupanja (Ra) na profilu hrapavosti [40]



Slika 16. Parametri Rp, Rv, Rz na profilu hrapavosti [40]



Slika 17. Ukupna visina profila (Rt) [40]

Kod plazmatskog nitriranja dolazi do bombardiranja površine ionima, ali i argonom koji se dodaje u smjesu procesnog plina, kao što je već naglašeno. Efekt otprašivanja (eng. *sputtering*) koristan je za čišćenje površine. Uklanjaju se oksidi (primjerice kromovi oksidi) i nečistoće, ali može doći i do povećanja hrapavosti površine obratka. Parametri, odnosno intenzitet sudaranja četica s površinom obratka određuju efekt pogrubljivanja površine. Povećanje hrapavosti poskupljuje proces plazmatskog nitriranja zbog potrebe za naknadnom obradom, iz tog razloga je važno prilagoditi parametre i s obzirom na željenu kvalitetu površine nakon nitriranja u plazmi ioniziranih plinova [41].

## 4.2. Svjetlosna i elektronska mikroskopija

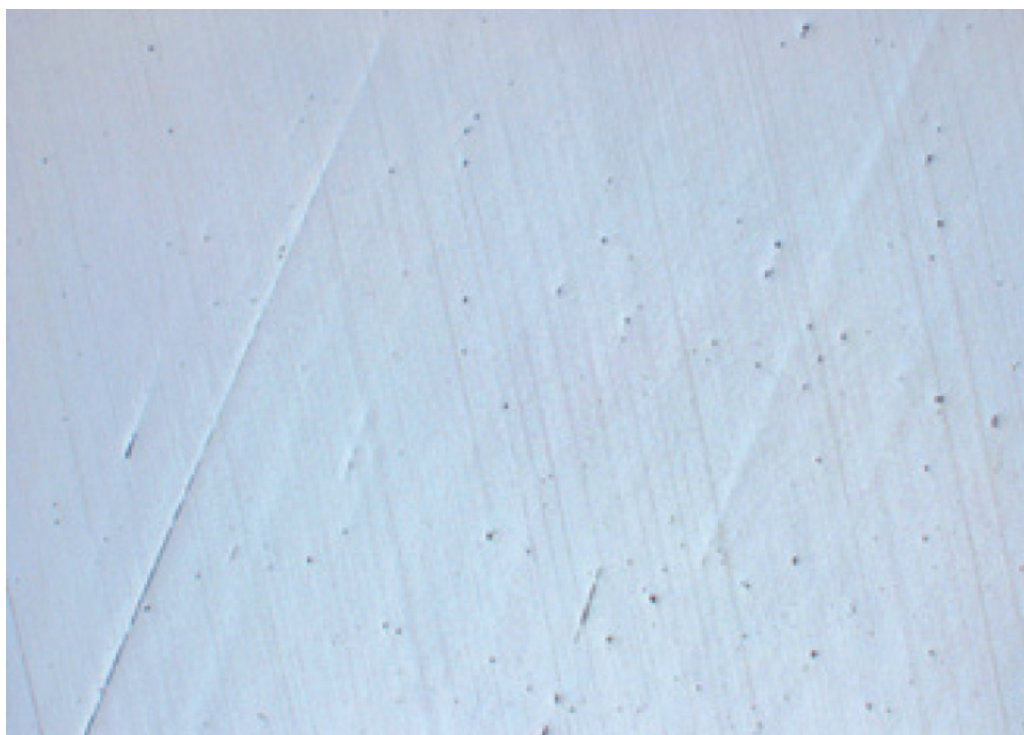
Metalografska analiza svjetlosnom i elektronskom mikroskopijom nehrđajućih čelika važna je za kontrolu kvalitete proizvoda koji se izrađuju od tih materijala. Tijekom analize promatraju se veličina kristalnog zrna, faze i precipitati koji se pojavljuju, a mogu se proučavati i korozijski mehanizmi odnosno efekti [42].

Općeniti koraci u pripremi uzoraka za metalografsku analizu su [43]:

1. uzimanje uzorka
2. lijevanje uzorka u polimernu smjesu
3. brušenje
4. poliranje
5. nagrivanje

Mali komad materijala koji se želi analizirati izreže se od ostalog materijala i stavi se u smjesu duromera ili plastomera (najčešće polimerna smola) kako bi se lakše rukovalo s uzorkom. Za mekanije vrste nehrđajućih čelika, kao što su feritni i austenitni nehrđajući čelici, kod brušenja je važno koristiti mali pritisak i veću veličinu abrazivnog zrna na brusnoj podlozi kako bi se izbjegle prevelike deformacije na površini, **Slika 18**. Martenzitni nehrđajući čelici zbog svoje tvrdoće mogu se i agresivnije brusiti, važno je samo da se zadrže karbidi. Za finija brušenja preporučuje se korištenje dijamantnih abraziva. Tijekom brušenja za hlađenje može se koristiti voda. Kod poliranja preporučuje se dijamantna pasta, a za završno poliranje preporučuje se korištenje koloidne otopine aluminij-oksidne keramike ili silikatne keramike za uklanjanje finijih ogrebotina. Alternativno, može se koristiti i elektrokemijsko poliranje. Elektrokemijskim poliranjem može se dobiti dobar pregled

strukture, no problem je što se nije pogodno za promatranje karbida jer se tope. Za što bolji rezultat elektrokemijskog poliranja preporuča se što finije brušenje. Nagrizanje je posebice zahtjevno kod nehrđajućih čelika, upravo zbog njihove otpornosti na koroziju. Koristi se elektrokemijsko nagrizanje, ali može koristiti i kemijsko nagrizanje međutim u tom slučaju potrebne su jake kiseline [42].



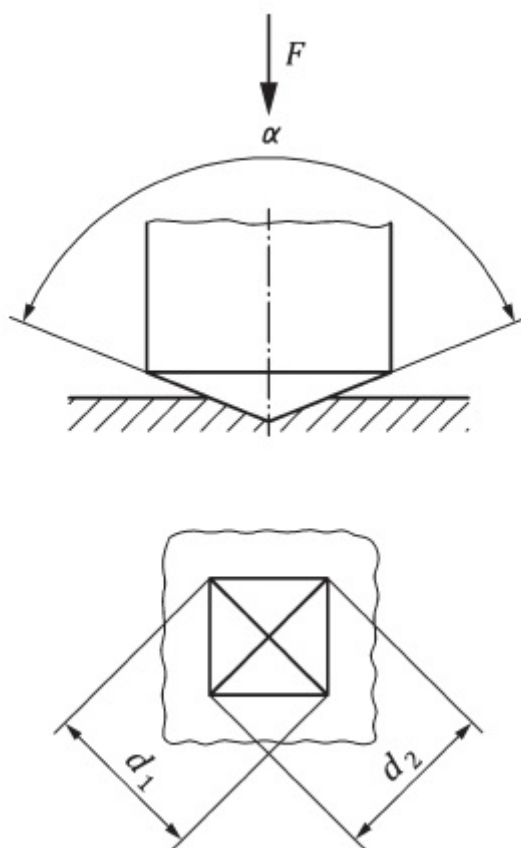
**Slika 18.** Površina nehrđajućeg čelika nakon poliranja abrazivom veličine 3 μm s vidljivim deformacijama izazvanih brušenjem [42]

### 4.3. Ispitivanje tvrdoće i određivanje efektivne dubine nitriranja

Tvrdoća se u ovom slučaju odnosi na otpor prodiranju krućeg materijala u ispitni materijal, odnosno mjera otpora materijala plastičnoj deformaciji. Određivanje tvrdoće iznimno je korisno za ocjenu materijala, postupka obrade, kontrolu kvalitete te za istraživanje i razvoj. Tvrdoća indicira i druga svojstva poput čvrstoće, duktilnosti i otpornosti trošenju. Mjerenje tvrdoće izvodi se tako da se indenter u obliku kugle, stošca ili piramide utiskuje u površinu materijala koji se ispituje. Odnos opterećenja i dubine ili površine utiska mjera je tvrdoće. Rezultat mjerenja tvrdoće ovisi o vrsti testiranja, geometriji indentora, opterećenju i trajanju opterećenja, a način ispitivanja ovisi o materijalu, obliku i veličini uzorka. Iz tog razloga iznimno je važno navesti metodu i uvjete mjerenja tvrdoće uz rezultate. Tvrdoća nije temeljno svojstvo materijala i ne može se generalno kvantificirati, već se određuje vrijednost za

specifične uvjete testiranja koji se mogu replicirati. Najpoznatije kategorije mjerenja tvrdoće indentorom su Vickers, Rockwell, Knoop i Brinell. Rockwell metodom se mjeri dubina penetracije indentora dok su ostale tri metode pomoću kojih se optički određuje tvrdoća s obzirom na veličinu utiska. S obzirom na iznos opterećenja postoji mikrotvrdoća i (makro)tvrdoća. Mikrotvrdoća je definirana kao rezultat ispitivanja tvrdoće pri opterećenju manjem od 9,81 N, a sva veća opterećenja spadaju u sferu (makro)tvrdoće. Manja opterećenja korisna su kod ispitivanja malih i tankih uzoraka, tankih prevlaka ili premaza i za određivanje tvrdoće pojedinog konstituenta u materijalu [44], [45].

Kod Vickers metode mjerenja tvrdoće dijamantni se indentor u obliku piramide s kvadratnom bazom i vrhom pod kutom od  $136^\circ$  utiskuje u površinu koja se ispituje pod određenim opterećenjem. Indentor nakon utiskivanja ostavi deformaciju u obliku kvadratne udubine čije se dijagonale mjere i preko njih se utvrđuje sama tvrdoća, **Slika 19** [46].



**Slika 19.** Shematski prikaz Vickers indentora i otiska [46]

Vickersova tvrdoća kvocijent je dijeljenja sile opterećenja s površinom nagnutih površina u udubljenju. Pojednostavljen izraz za izračun tvrdoće, (1) Sila opterećenja koja se koristi je u rasponu od 0,098 N do 981 N [46].

$$\text{Tvrdoća po Vickersu} = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Gdje je:

$F$  N      zadana sila opterećenja

$d$  mm      aritmetička sredina izmjerenih dijagonala otiska indentora

Kod mjerenja je važno da je indentor okomit na uzorak i da su površine uzorka planparalelne te ako to nije moguće da se koristi naprava koja osigurava pravilan položaj uzorka. Kvaliteta površina također je važan faktor za pravilno mjerenje. Kod mikrotvrdoće je posebno važna hrapavost površine zbog male veličine otiska, tako površina za testiranje mikrotvrdoće mora biti polirana. Obrada površine mora minimalno utjecati na iznos rezultata [45].

Metoda Vickers koristi se i za utvrđivanje dubine slojeva ispod površine kod nitriranja ili drugih vrsta postupaka za modificiranje površine. Mjerenja dubine slojeva su standardizirana i rade se s mikro opterećenjima. Udaljenost svakog otiska je važna kako ne bi jedan otisak utjecao na drugi, za čelike je to tri dužine dijagonale. Kako se s površine prema unutrašnjosti tvrdoća smanjuje veličina otiska se povećava tako se mora povećavati i udaljenost između njih. Efektivna dubina nitriranja definirana je kao udaljenost od površine do mjesta gdje je tvrdoća 50 HV od tvrdoće jezgre. Ukupna dubina nitriranog sloja je veća od efektivne dubine, no ona se obično mjeri vizualno uz pomoć mikroskopije [45].

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Cilj i metodologija ispitivanja

Cilj diplomskog rada je ispitivanjem utvrditi efekt nitriranja u plazmi ionizirajućih plinova te utjecaj parametara plazmatskog nitriranja na dubinu i tvrdoću nitriranog sloja kod nehrđajućih čelika. Uz ispitivanje tvrdoće potrebno je i analizirati mikrostrukturu nitriranog sloja i jezgre uzoraka te ispitati hrapavost površine.

Postupak ispitivanja sastojao se od nitriranja u plazmi, ispitivanja mikrotvrdoće na površini i u presjeku, analize mikrostrukture i ispitivanja hrapavosti površine. Tri komada materijala od dva različita nehrđajuća čelika podvrgla su se nitriranju u plazmi na dva režima parametara. Nakon nitriranja odrezani su manji uzorci na kojima se ispitivala površinska mikrotvrdoća i mikrotvrdoća po presjeku pomoću mikrotvrdomjera. Površinska mikrotvrdoća ispitivala se kako bi se moglo utvrditi povećanje mikrotvrdoće na površini s obzirom na polazno stanje. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku pokazuju kako pada mikrotvrdoća od površine prema jezgri materijala i preko tih se podataka određuje efektivna dubina nitriranja. Nakon ispitivanja mikrotvrdoće, uzorci su se podvrgli metalografskoj pripremi kako bi se ispitala mikrostruktura pomoću svjetlosne mikroskopije. Naknadno je provedeno i ispitivanje hrapavosti nitrirane površine pomoću uređaja za mjerenje hrapavosti kako bi se utvrdilo je li usred plazmatskog nitriranja s otprašivanjem došlo do pogrubljenja površine.

### 5.2. Ispitivani materijali

Za ispitivanje uzeta su dva komada od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 (AISI 304) i jedan komad od martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4 (AISI 415). Standardni kemijski sastav korištenih materijala s masenim udjelima pojedinih legiranih elemenata, ugljika i nečistoća prikazani su u **Tablici 3** i **Tablici 4**. Austenitni nehrđajući čelici bili su u žarenom stanju, a martenzitni uzorak bio je u kaljenom i visokopopuštenom stanju. Austenitni uzorci su brušeni i polirani, a martenzitni uzorak je samo fino brušen prije nitriranja.



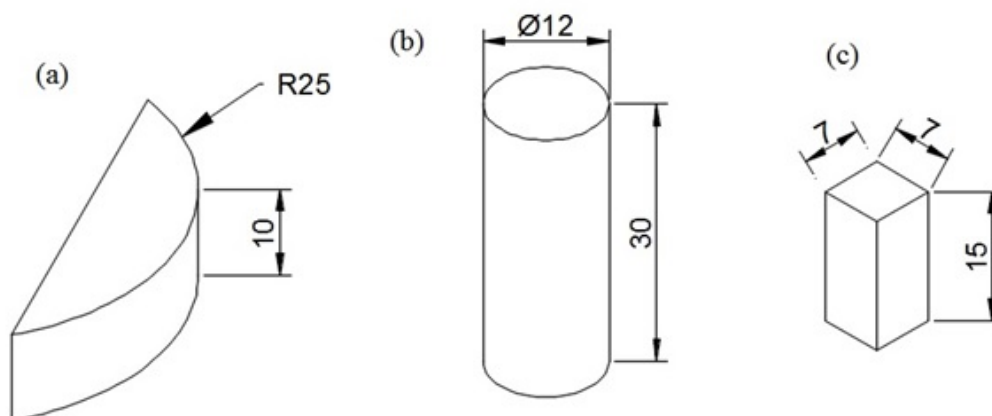
Tablica 3. Sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10

Čelik	≤ C	≤ Si	≤ Mn	≤ P	≤ S	Cr	Ni
X5CrNi 18-10	0,07	1,00	1,50	0,045	0,015	17,5 - 19,5	8,00 - 10,50

Tablica 4. Sastav martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4

Čelik	≤ C	≤ Si	≤ Mn	≤ P	≤ S	Cr	Ni	Mo
X3CrNiMo 13-4	0,05	0,70	1,50	0,040	0,015	12,0 - 14,0	3,50 - 4,50	0,30 - 0,70

Nitriranje je rađeno na većim komadima na kojima su se izrezali uzorci manjih dimenzija za daljnja ispitivanja. Ispitivanja su rađena na tri uzorka. Dimenzije izrezanih uzoraka prikazane su na **Slici 20**.



(a) X3CrNiMo 13-4 nitriran na 500 °C 14 h

(b) X5CrNi 18-10 nitriran na 500 °C 14 h

(c) X5CrNi 18-10 nitriran na 600 °C 9 h

Slika 20. Uzorci izrezani nakon nitriranja

### 5.3. Provedba nitriranja u plazmi

Nitriranje se provodilo na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje uređajem za nitriranje i prevlačenje u plazmi, *Rübig Micropuls PC 70/90*, **Slika 21**. Nitriranje je rađeno s istosmjernom pulsirajućom plazmom u dva navrata s različitim parametrima nitriranja.



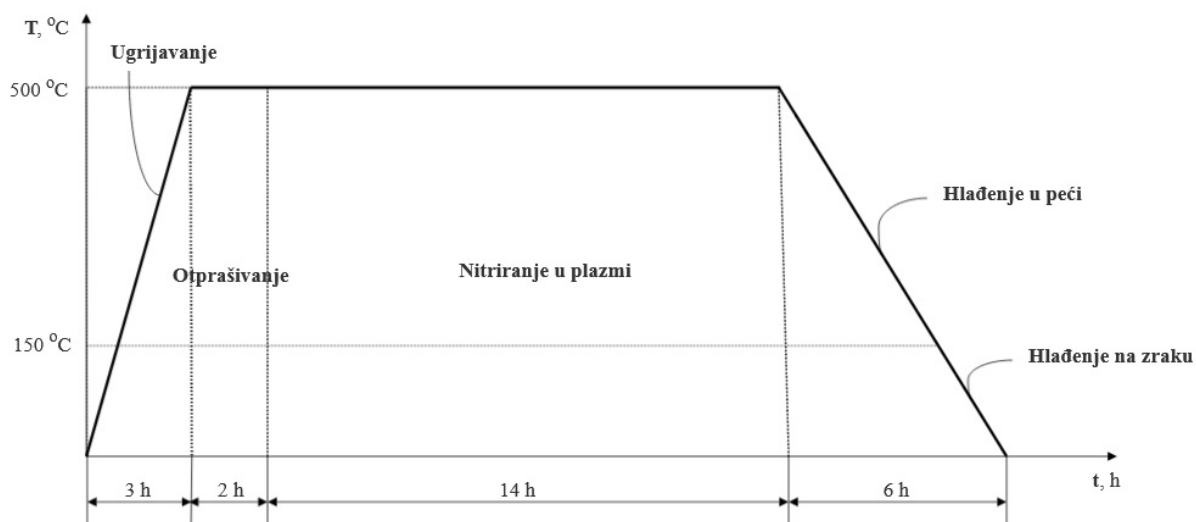
**Slika 21.** Uređaj za nitriranje u plazmi *Rübiger Micropuls PC 70/90*

Postupak nitriranja sastojao se od četiri faze:

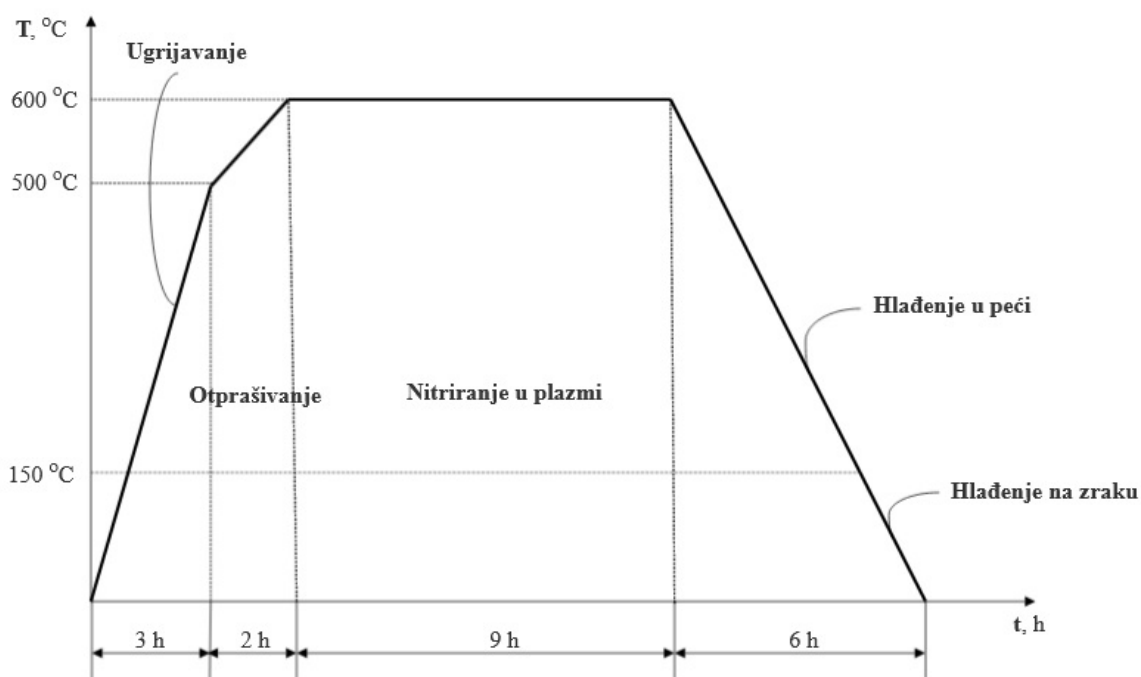
- ugrijavanje
- otprašivanje
- nitriranje u plazmi
- hlađenje.

**Slika 22** prikazuje postupak nitriranja uzorka od austenitnog i martenzitnog nehrđajućeg čelika, a **Slika 23** prikazuje postupak nitriranja drugog uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika. Uzorci su se sporo ugrijavali u trajanju od 3 sata do temperature otprašivanja. Ionsko otprašivanje se odvijalo na temperaturi od 500 °C za dva uzorka nitrirana na 500 °C, a za uzorak nitriran na 600 °C otprašivanje je rađeno na temperaturi od 500 °C do 600 °C. Trajanje otprašivanja bilo je 2 sata. Otprašivanje je važno za čišćenje površine od nečistoća, a s obzirom na to da se radi o nehrđajućim čelicima, posebice je važno uklanjanje oksida s površine. Nehrđajući čelici imaju iznimno postojane okside na površini koje valja ukloniti prije samog nitriranja kako bi se dobio što ravnomjerniji i kvalitetniji nitrirani sloj. Idući korak nakon otprašivanja je nitriranje u plazmi koje se provodilo u trajanju od 14 sati na temperaturi od 500 °C za uzorke od austenitnog i martenzitnog nehrđajućeg čelika, odnosno 9

sati na temperaturi od 600 °C za jedan uzorak od austenitnog nehrđajućeg čelika. Korištene temperature su maksimalne na kojima je imalo smisla raditi nitriranje za martenzitni nehrđajući čelik, budući da dolazi do naglog pada korozijske postojanosti na višim temperaturama kao što je već objašnjeno u teorijskom dijelu rada. Uzorci su sporo hladjeni u peći do temperature od 150 °C nakon čega su hladjeni na zraku. Ukupno hlađenje trajalo je 6 sati kod oba postupka nitriranja.



Slika 22. Postupak nitriranja uzorka od austenitnog i martenzinog nehrđajućeg čelika



Slika 23. Postupak nitriranja uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika

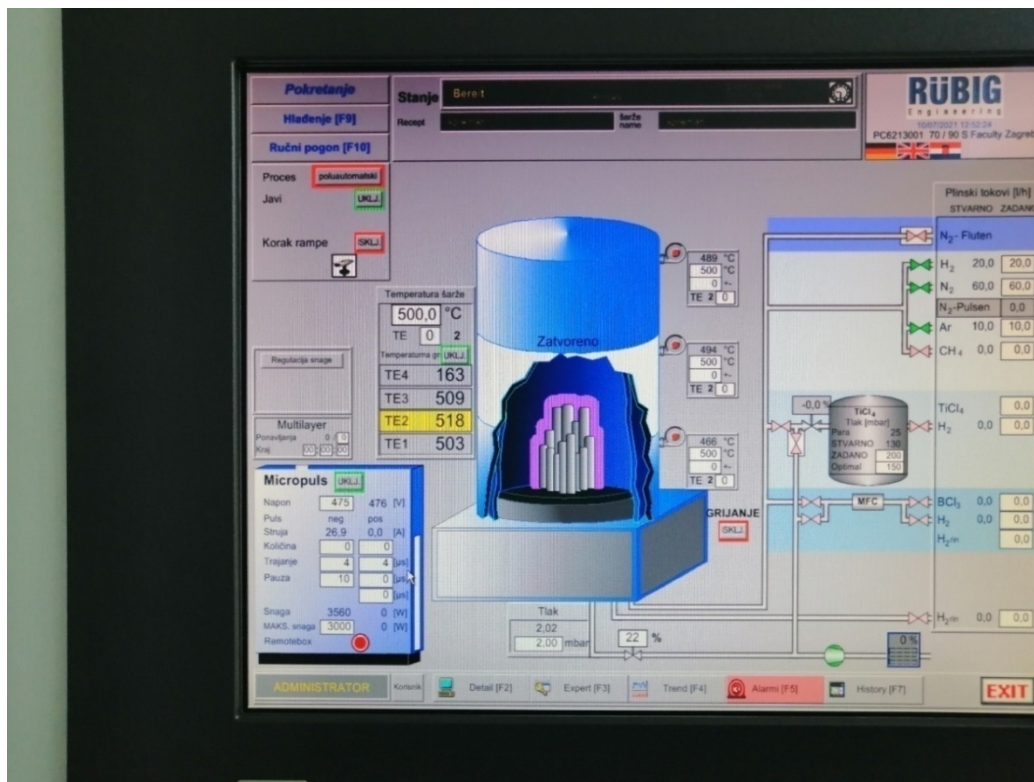
Ostali važni parametri prikazani su u **Tablici 5** za prvi režim nitriranja koji se radio na austenitnom i martenzitnom nehrđajućem čeliku i u **Tablici 6** za drugi režim nitriranja koji je rađen samo na austenitnom nehrđajućem čeliku. **Slika 24** prikazuje zaslon računalnog sučelja uređaja tijekom nitriranja s parametrima postupka.

**Tablica 5. Parametri nitriranja uzoraka od austenitnog i martenzitnog nehrđajućeg čelika**

<b>Temperatura, °C</b>	500
<b>Trajanje, h</b>	14
<b>Protok H<sub>2</sub>, l/h</b>	20
<b>Protok N<sub>2</sub>, l/h</b>	60
<b>Protok Ar, l/h</b>	10
<b>Sastav plinske smjese</b>	22 % H <sub>2</sub> , 67 % N <sub>2</sub> , 11 % Ar
<b>Snaga plazme, W</b>	3000
<b>Napon, V</b>	360
<b>Tlak, mbar</b>	2

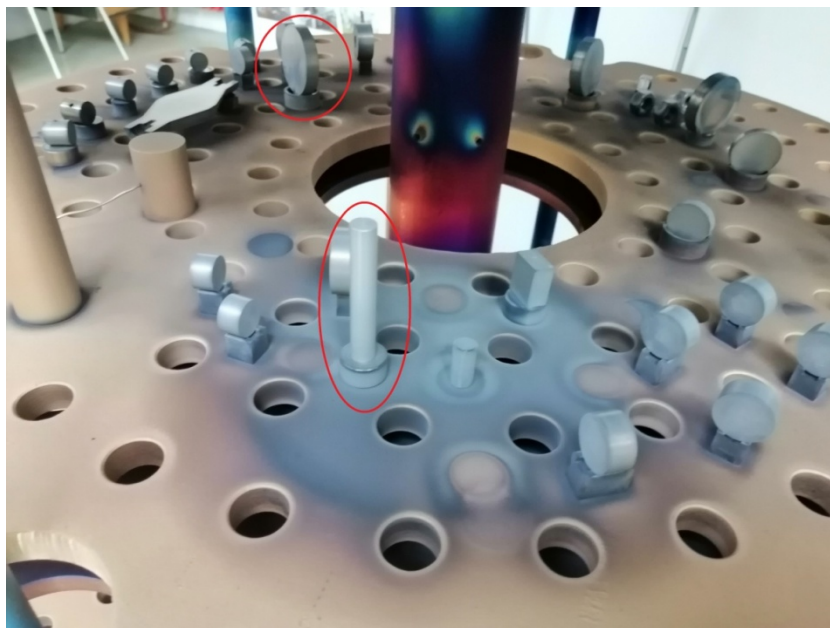
**Tablica 6. Parametri nitriranja uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika**

<b>Temperatura, °C</b>	600
<b>Trajanje, h</b>	9
<b>Protok H<sub>2</sub>, l/h</b>	120
<b>Protok N<sub>2</sub>, l/h</b>	60
<b>Protok Ar, l/h</b>	10
<b>Sastav plinske smjese</b>	63 % H <sub>2</sub> , 32 % N <sub>2</sub> , 5 % Ar
<b>Snaga plazme, W</b>	1000
<b>Napon, V</b>	560
<b>Tlak, mbar</b>	2



Slika 24. Zaslom računalnog sučelja uređaja za nitriranje

Položaj uzoraka u retorti uređaja za nitriranje i njihov izgled nakon provedbe postupka prikazani se na Slici 25. Kao što je vidljivo uzorci su podloženi, to je važno kod obradaka manjih dimenzija kako bi se dobila ujednačena snaga plazme po cijelom obliku.



Slika 25. Položaj uzoraka u retorti uređaja za nitriranje

#### 5.4. Ispitivanje mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća je mjerena na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje mikrotvrdomjerom *Wilson Wolpert Tukon 2100 B*, **Slika 26**. Korištena je metoda Vickers s opterećenjem od 9,81 N i 0.981 N. Ovakva mikroopterećenja korištena su zbog toga što je nitrirani sloj tanak, a veća opterećenja ostavljaju veće otiske pa se tako s mikrotvrdoćom može preciznije izmjeriti promjena tvrdoće po presjeku od ruba prema jezgri, ali i iz razloga da se spriječi prodiranje indentora kroz nitrirani sloj pri mjerenju površinske tvrdoće. Planparalelnost i okomitost indentora na uzorak potrebni za točne rezultate mjerenja mikrotvrdoće osigurali su se stavljanjem uzorka na glinenu masu, **Slika 27**.

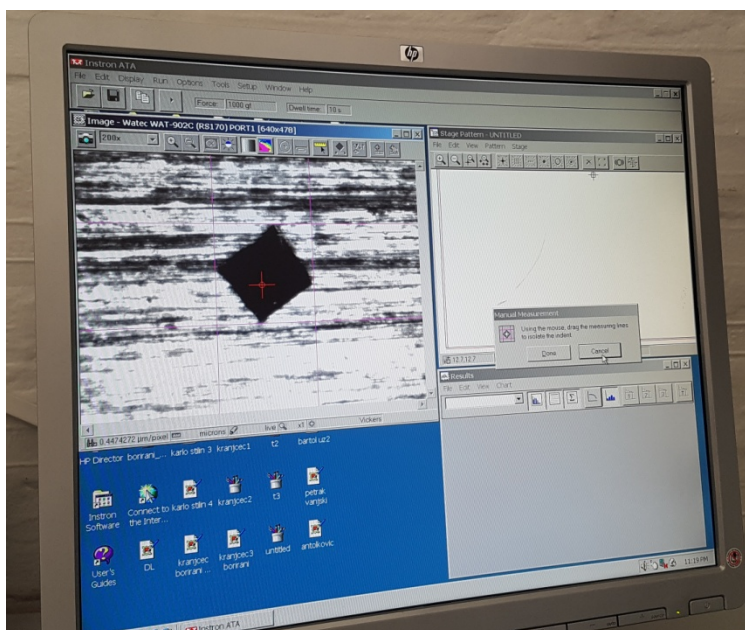


**Slika 26.** Mikrotvrdomjer *Wilson Wolpert Tukon 2100 B*



Slika 27. Uzorak postavljen na mikrotvrdomjer

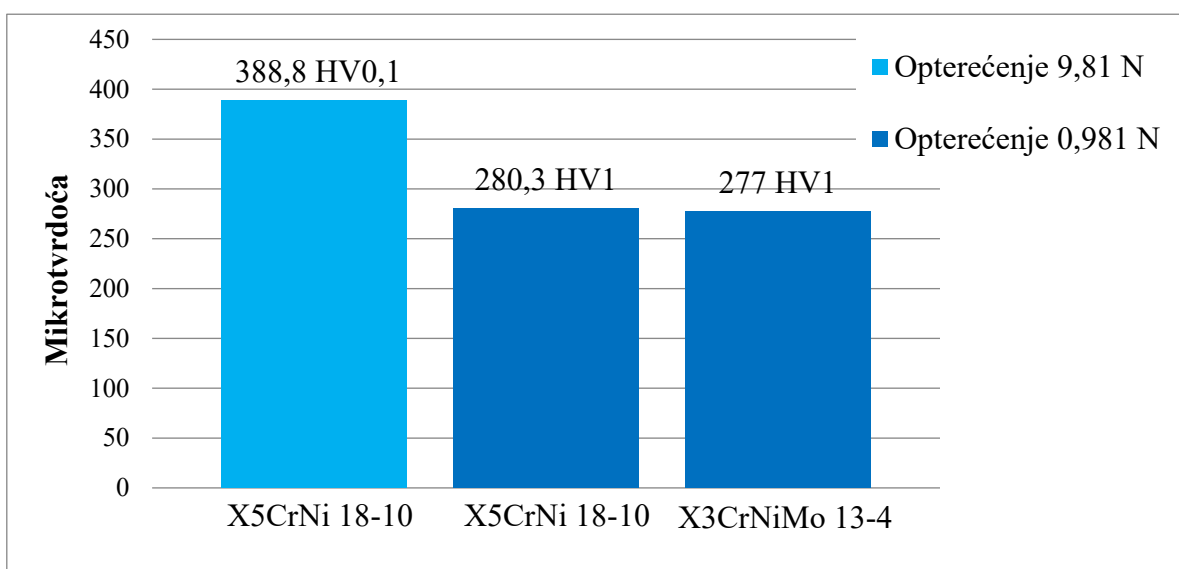
Kao što je već objašnjeno, Vickers metoda mjerenja tvrdoće temelji se na mjerenju dijagonala otiska indentora čija se aritmetička sredina koristi u formuli za računanje tvrdoće. Korišteni mikrotvrdomjer ima i ugrađen svjetlosni mikroskop te se računalno mjere dijagonale. Prikaz zaslona mikrotvrdomjera prilikom mjerenja mikrotvrdoće površine na jednom od uzoraka nalazi se na Slici 28.



Slika 28. Mjerenje mikrotvrdoće

### 5.4.1. Ispitivanje mikrotvrdoće na površini

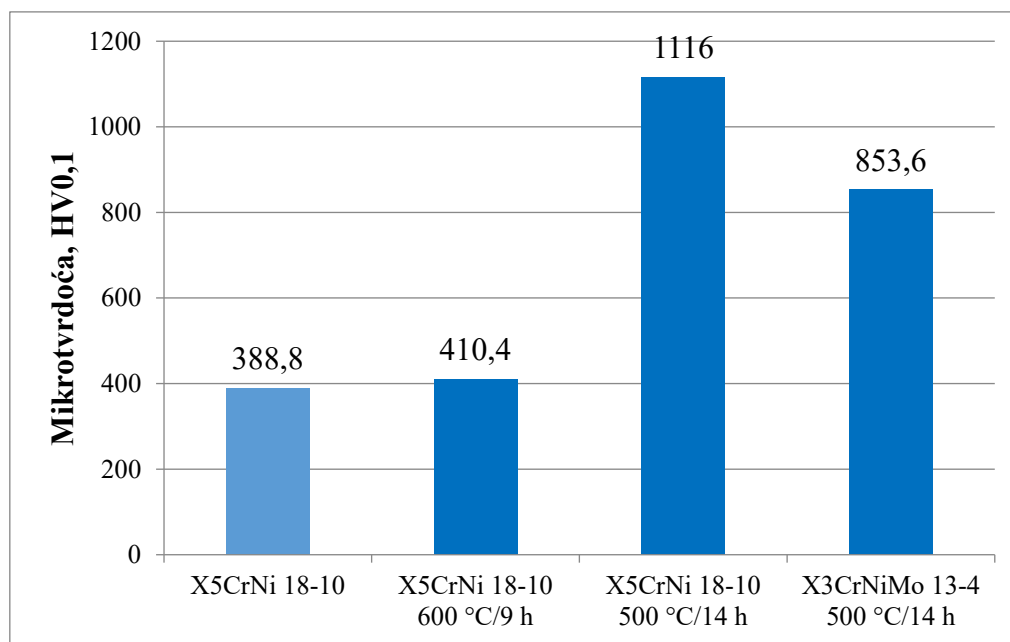
Mjerena je površinska tvrdoća polaznog materijala bez nitriranja za austenitni čelik X5CrNi 18-10. Materijal uzorka je bio strojno obrađen, brušen i poliran. Rezultati mjerenja tvrdoće Vickers metodom pri opterećenju od 9,81 N i 0,981 N prikazani su na **Slici 29**. Mjerena je i mikrotvrdoća površine sva tri uzorka nakon nitriranja u plazmi opterećenjem od 0,981 N. Usporedba izmjerenih mikrotvrdoća nitriranih uzoraka i polaznog materijala prikazana je na histogramu na **Slici 30**.



**Slika 29.** Mikrotvrdoća površine uzorka od austenitnog čelika prije nitriranja

Vrijednosti izmjerenih polaznih mikrotvrdoća na površini za austenitni nehrđajući čelik (X5CrNi 18-10) usporedive su s vrijednostima polaznih mikrotvrdoća na površini izmjerenim na martenzitnom nehrđajućem čeliku (X3CrNiMo 13-4) pri opterećenju od 0,981 N.





Slika 30. Mikrotvrdoće površine uzoraka prije i nakon nitriranja u plazmi

Kako bi se osiguralo da indenter ne prodire kroz nitrirani sloj i iz tog razloga ne daje točne podatke o tvrdoći na površini se pratila i dubina prodiranja. Dubina penetracije indentora računa se prema izrazu (2). Iznosi dubina penetracije prikazani su u **Tablici 7**.

$$dubina\ penetracije = \frac{\frac{d}{2}}{\tan 68^\circ} \quad (2)$$

Gdje je:

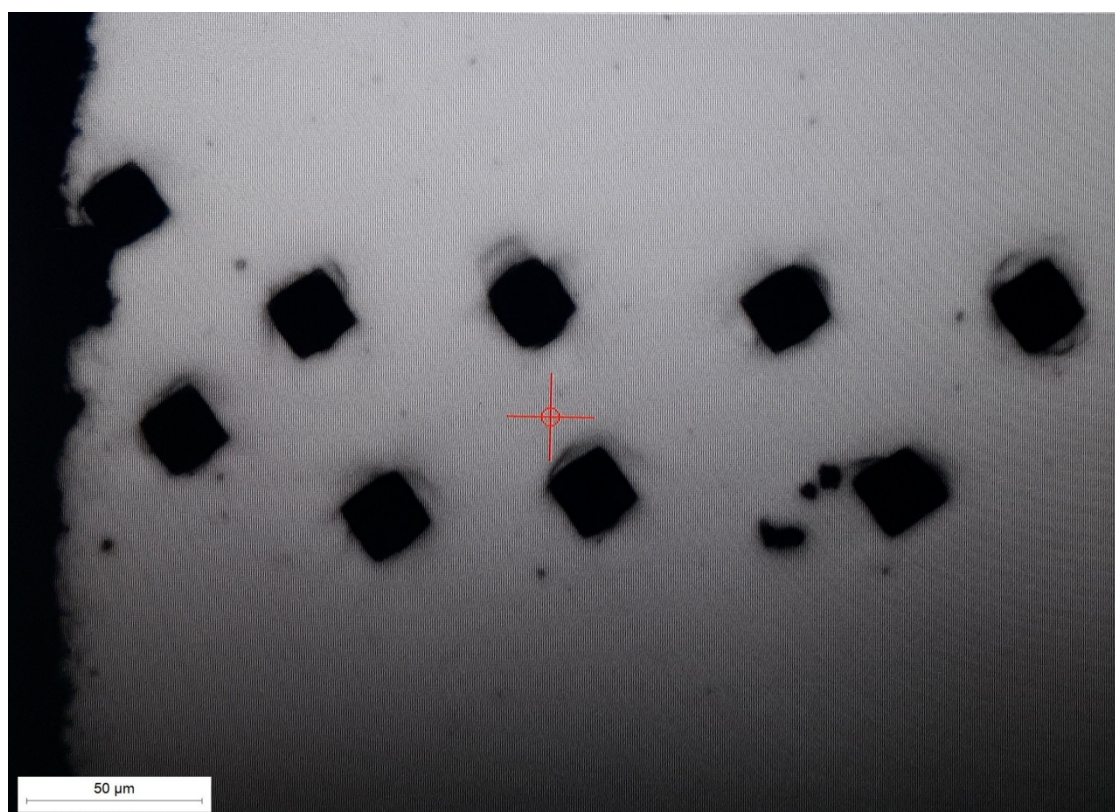
$d$  mm aritmetička sredina izmjerenih dijagonala otiska indentora

Tablica 7. Dubine penetracije indentora i površinska mikrotvrdoća uzoraka

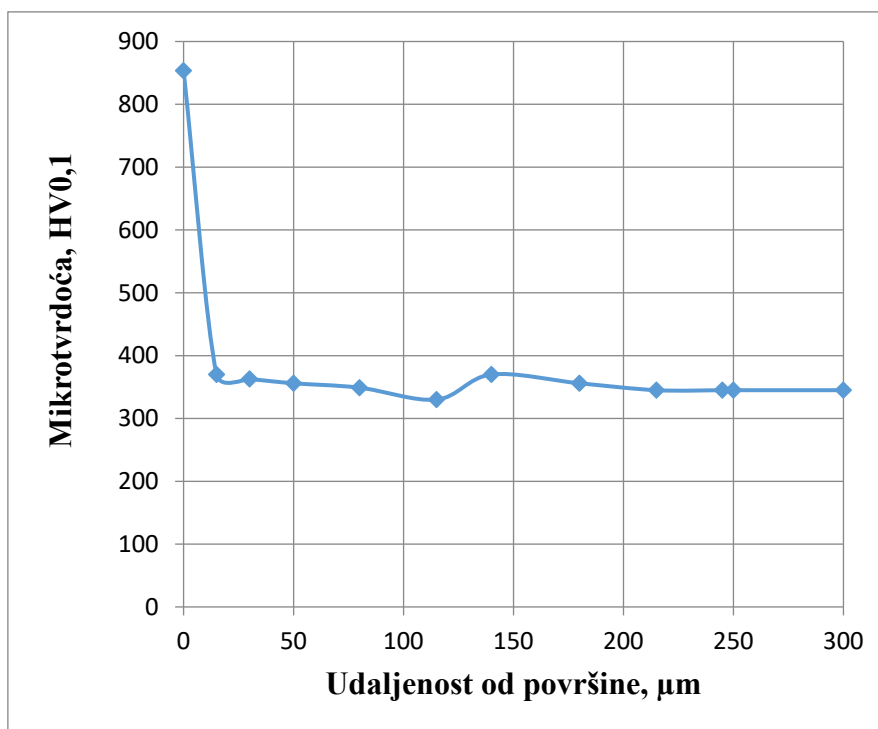
Uzorak	Površinska mikrotvrdoća, HV0,1	Dubina penetracije indentora, $\mu\text{m}$
X5CrNi 18-10 600 °C/9 h	410,4	4,30
X5CrNi 18-10 500 °C/14 h	1116	2,65
X3CrNiMo 13-4 500 °C/14 h	853,6	2,99

#### 5.4.2. Ispitivanje mikrotvrdoće po presjeku i određivanje efektivne dubine nitriranja

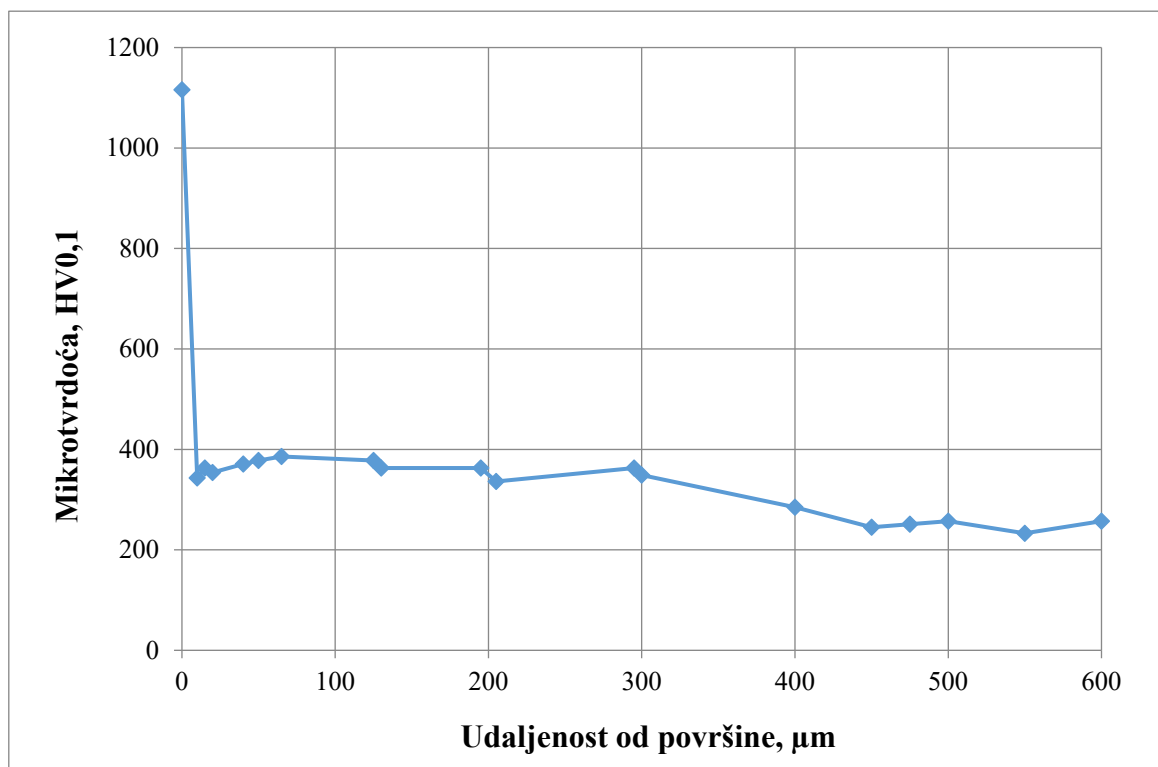
Mjerena je mikrotvrdoća po presjeku uzorka mikroopterećenjem od 0,981 N. Ispitivanje je provedeno na dva niza naredanih mjerenja od jezgre prema površini na svakom od uzorka kao što je prikazano na **Slici 31**. Budući da je primijećen nagli pad iznosa mikrotvrdoće na maloj udaljenosti od površine, mikrotvrdoća se ispitala jako blizu površine što se obično ne radi jer postoji opasnost od netočnih rezultata. Rezultat mikrotvrdoće po presjeku mjereni na uzorku od martenzitnog nehrđajućeg čelika plazmatski nitriranog na 500 °C u trajanju od 14 sati prikazani su na **Slici 32**, rezultati mikrotvrdoće po presjeku austenitnog nehrđajućeg čelika plazmatski nitriranog na 500 °C u trajanju od 14 sati prikazani su na **Slici 33** i plazmatski nitriranog na 600 °C u trajanju od 9 sati na **Slici 34**. Prve vrijednosti se odnose na površinsku mikrotvrdoću i stavljene su na grafičkim prikazima na udaljenost 0 μm od površine.



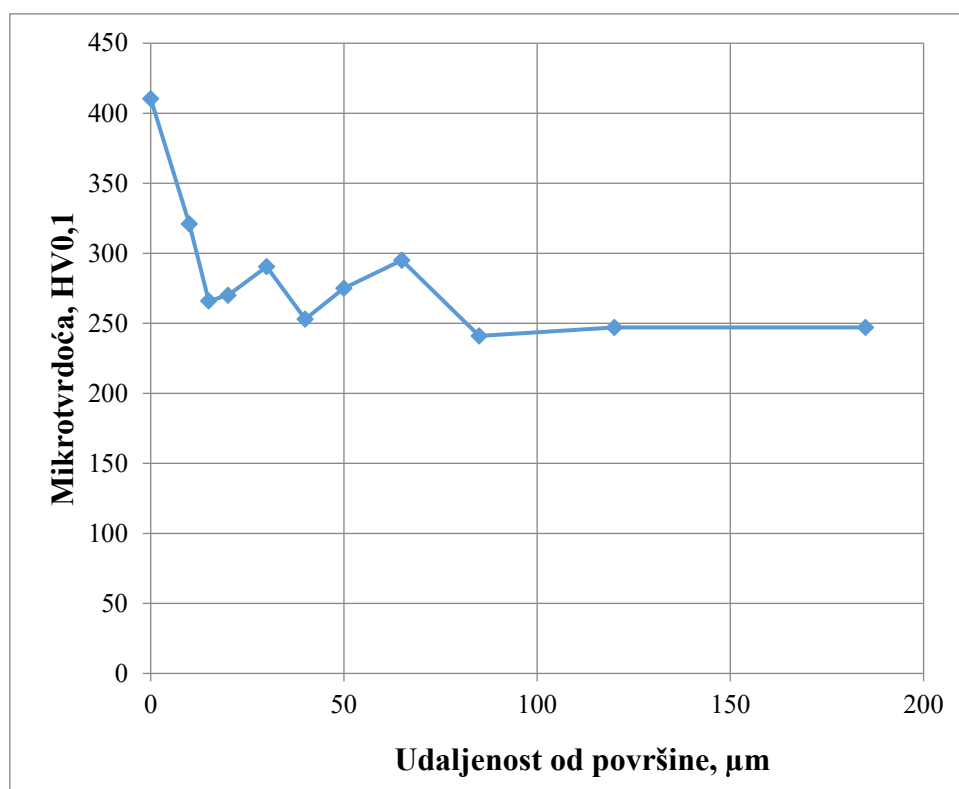
**Slika 31.** Dva niza otisaka Vickers indentora po presjeku do površine uzorka



Slika 32. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za martenzitni nehrđajući čelik X3CrNiMo 13-4 nitriran u plazmi na 500 °C u trajanju od 14 h



Slika 33. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za austenitni nehrđajući čelik X5CrNi 18-10 nitriran u plazmi na 500 °C u trajanju od 14 h



**Slika 34. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće po presjeku za austenitni nehrđajući čelik X5CrNi 18-10 nitriran u plazmi na 600 °C u trajanju od 9 h**

Iz provedenih ispitivanja raspodjele tvrdoće u površinskom sloju određena je efektivna dubina nitriranja kao ona dubina na kojoj se postiže granična tvrdoća jednaka tvrdoći jezgre uvećanoj za 50 HV<sub>0,1</sub>. Vrijednosti efektivne dubine nitriranja (*NHD*,  $\mu\text{m}$ ) ispitanih uzoraka navedene su u donjoj **Tablici 8**.

**Tablica 8. Efektivne dubine nitriranja**

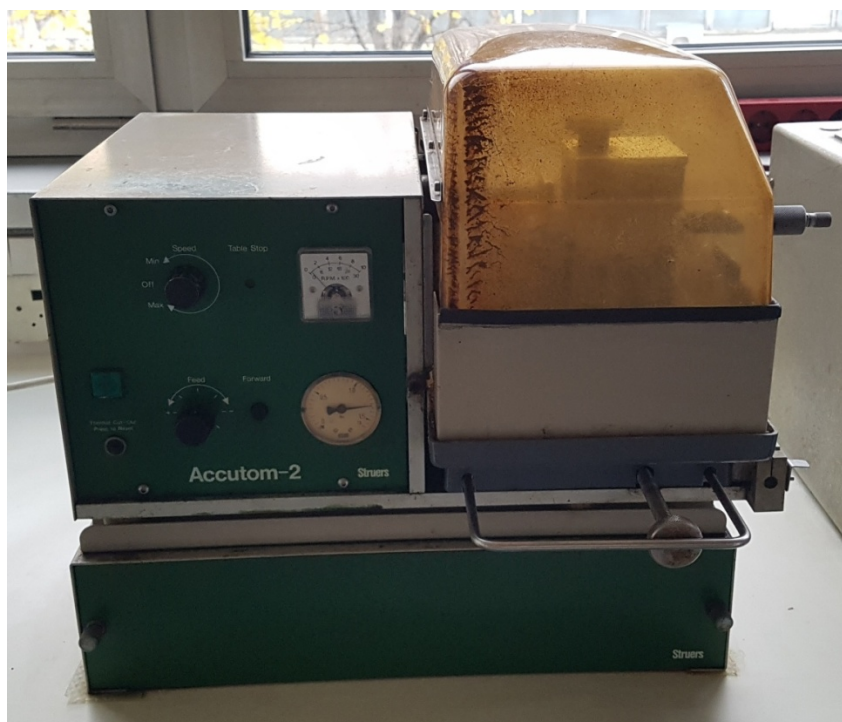
Uzorak	Tvrdoća jezgre, HV <sub>0,1</sub>	Granična tvrdoća, HV <sub>0,1</sub>	<i>NHD</i> , $\mu\text{m}$
X3CrNiMo 13-4 500 °C/14 h	345	395	10 ± 2
X5CrNi 18-10 500 °C/14 h	255	305	300 ± 50
X5CrNi 18-10 600 °C/9 h	246	297	12 ± 3

## 5.5. Analiza mikrostrukture svjetlosnom mikroskopijom

### 5.5.1. Priprema metalografskih uzoraka

Priprema uzoraka i analiza mikrostrukture svjetlosnom mikroskopijom rađeni su na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, elektrokemijsko nagrizanje uzoraka rađeno je u laboratoriju Katedre za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Prvi korak pripreme uzoraka bilo je izrezivanje istih iz većih komada materijala nakon nitriranja u plazmi. Uzorci su izrezani pomoću pile za izrezivanje uzoraka *Struers Accutom - 2* uz vodu kao sredstvo za hlađenje i podmazivanje, **Slika 35**.



**Slika 35.** Pila za izrezivanje uzoraka *Struers Accutom - 2*

Nakon izrezivanja uzorci su se u kalupu zalili polimernom masom. Pripravak za polimernu masu se sastoji od praha i tekućine koji se pomiješaju prije zalijevanja uzoraka. Vrijeme sušenja i skrućivanja polimerne mase je oko 30 minuta.

Uzorci u polimernoj masi brušeni su na brusilici *Presi Minitech*, **Slika 36**. Sredstvo za hlađenje i podmazivanje bila je voda, brzina brušenja je bila 300 okretaja u minuti. Brušenje je odrađeno postepeno prvo s grubljim brusnim papirima pa prema sve finijim. Kvalitete

korištenih brusnih papira (ISO/FEPA) bile su prema sljedećem nizu: P320, P600, P1200, P2400 i završno s brusnim papirom P4000.



Slika 36. Uređaj za brušenje *Presi Minitech 233*

Brušeni uzorci išli su na poliranje na uređaju za poliranje *Struers Pedemin*, Slika 37. Brzina poliranja bila je 150 okretaja u minuti i korišten je lubrikant. Poliranje se može podijeliti na dva koraka:

- Poliranje s dijamantnom pastom veličine čestica 3  $\mu\text{m}$ .
- Poliranje s dijamantnom pastom veličine čestica 0,03  $\mu\text{m}$  i pomoćnom tekućinom

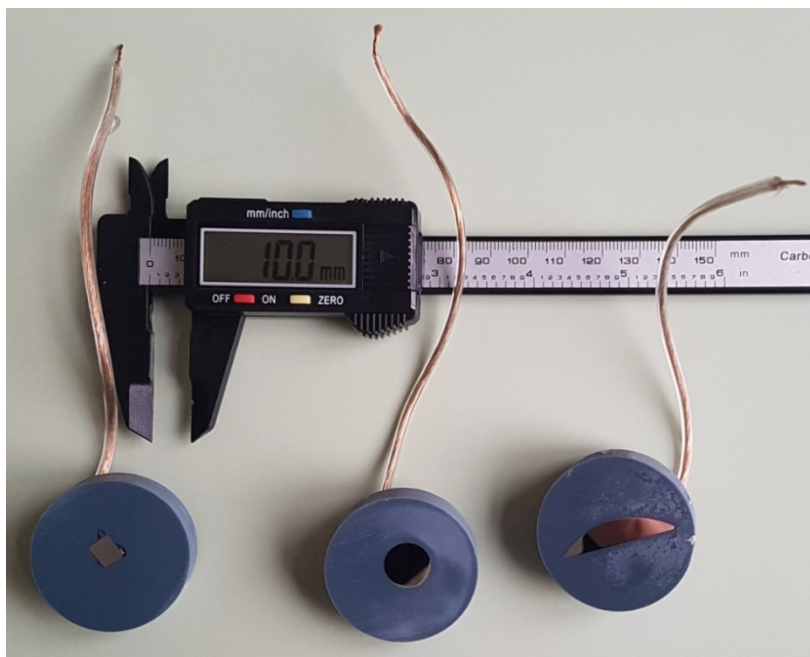


Slika 37. Uređaj za brušenje i poliranje *Struers Pedemin*

Idući korak u pripremi uzoraka nakon poliranja je nagrivanje. Budući da se ispituju nehrđajući čelici korišteno je elektrokemijsko nagrivanje pomoću uređaja sa **Slike 38**. Kao elektrolit za nagrivanje korištena je vodena otopina s 10 % oksalne kiseline. Korišten je napon od 8 V u trajanju od 3 minute. Nakon nagrivanja uzorci su isprani u vrućoj vodi. S uzorcima u polimernu masu je zalivena bakrena žica spojena na uzorak vodljivom pastom, kako bi se moglo provesti elektrokemijsko nagrivanje. **Slika 39** prikazuje uzorke spremne za svjetlosnu mikroskopiju.



Slika 38. Uređaj za elektrokemijsko nagrivanje



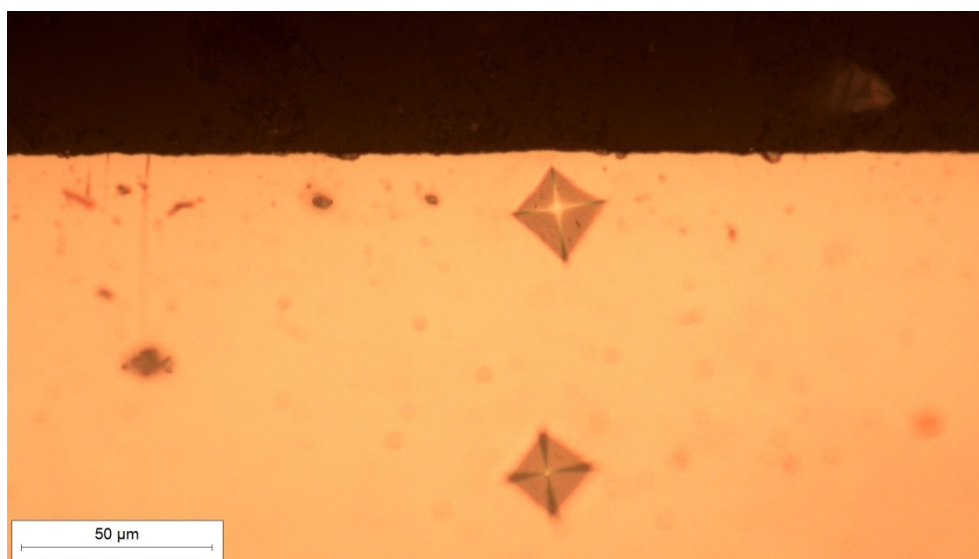
**Slika 39.** Elektrolitički nagriženi uzorci pripremljeni za svjetlosnu mikroskopiju

Analiza svjetlosnom mikroskopijom rađena je pomoću svjetlosnog mikroskopa *Olympus GX51F-5*. Mikroskop je ukomponiran s računalnim programom za analizu slike pomoću kojeg se radilo mjerenje dubine difuzijske zone.

#### **5.5.2. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 600 °C 9 sati**

Mikrostruktura površinskog, nitriranog, sloja austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 u nagriženom stanju prikazana je na **Slika 40**. Ovaj je uzorak nitriran na 600 °C 9 sati.





**Slika 40. Rubni sloj uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 600 °C 9 sati**

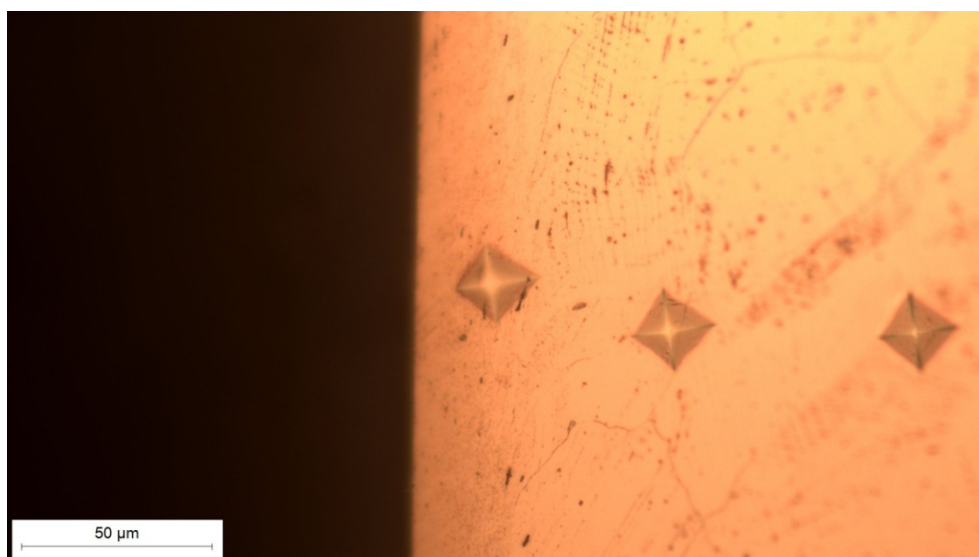
Nitrirani sloj slabo je vidljiv pod svjetlosnom mikroskopijom na ovom uzorku i samo je jedan otisak u difuzijskoj zoni. Dubina difuzijske zone izmjerena računalnim programom za analizu slike iznosi 1,12 μm.

### **5.5.3. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati**

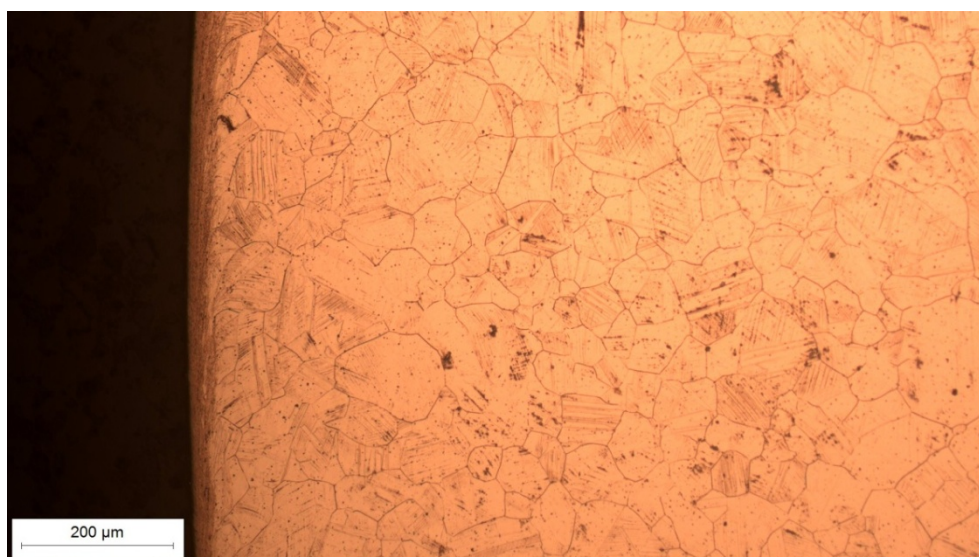
Mikrostruktura nitriranog sloja austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 u nagriženom stanju prikazana je na **Slici 41**. Na **Slici 42** vidljiva je uz mikrostrukturu nitriranog sloja i mikrostruktura jezgre materijala. Ovaj je uzorak nitriran na 500 °C 14 sati.

Nakon nagrizanja difuzijska zona tamnije je obojena u odnosu na jezgru materijala. Kako je vidljivo sa **Slici 41** samo je prvi otisak u difuzijskoj zoni. U difuzijskoj zoni nije primijećeno izlučivanje precipitata nitrida.

U jezgri materijala jasno su vidljive granice austenitnih zrna. Kristalna zrna su ujednačene veličine. Vidljive su deformacije koje odgovaraju kristalnim ravninama. Budući da je austenitni nehrđajući čelik relativno mekan materijal, ove su deformacije najvjerojatnije nastale tijekom brušenja zbog pritiska brusne ploče. Ista jezgra je i kod uzorka nitriranog na 600 °C/9 h, budući da su uzorci izrezani iz istog početnog komada materijala.



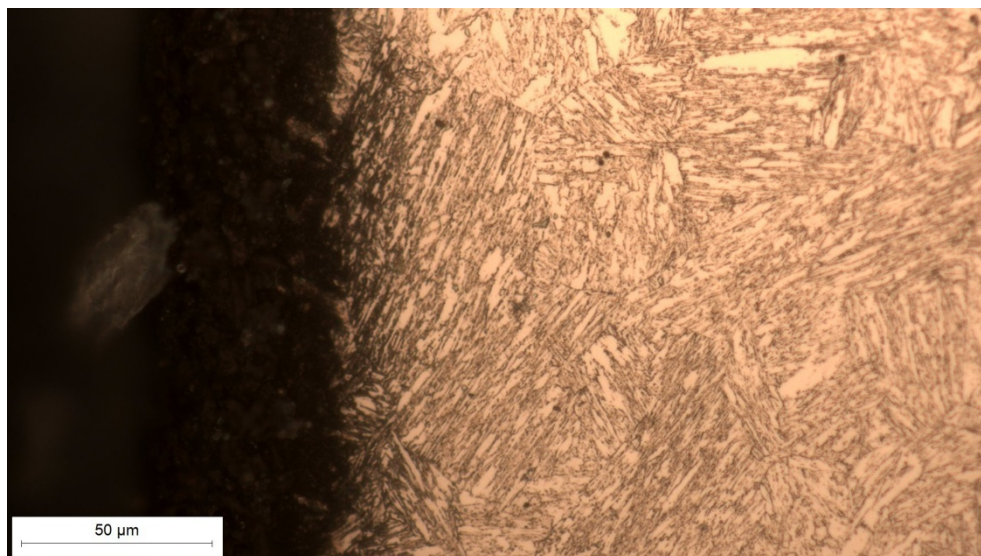
Slika 41. Rubni sloj uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati



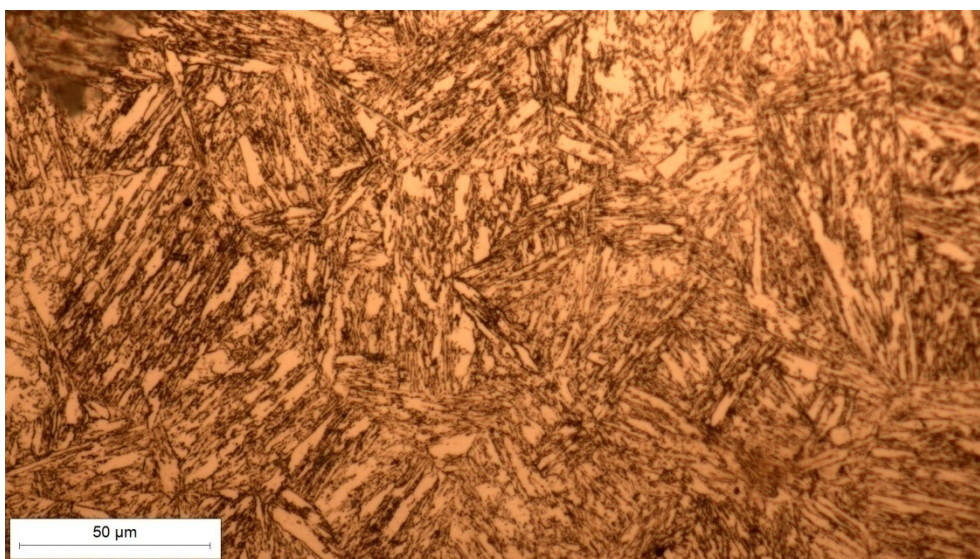
Slika 42. Nitrirani sloj i jezgra uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati

#### 5.5.4. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati

Mikrostruktura površinskog, nitriranog, sloja martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4 u nagriženom stanju prikazana je na **Slici 43**. Izgled jezgre uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika prikazan je na **Slici 44**.



**Slika 43.** Rubni sloj uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati



**Slika 44.** Jezgra uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika nitriranog na 500 °C 14 sati

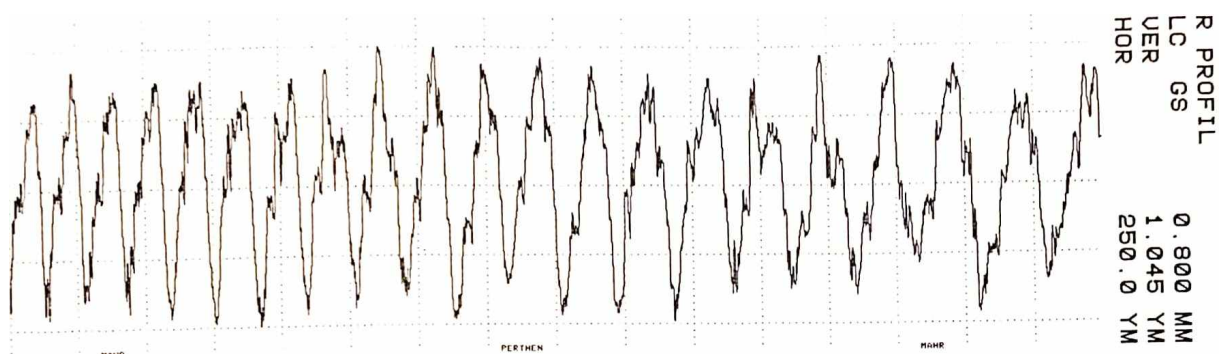
Difuzijska zona nešto je tamnija u odnosu na jezgru materijala i u difuzijskoj zoni nije uočeno izlučivanje precipitata. Na prikazu jezgre materijala vidi se jednolična igličasta martenzitna struktura. Dubina difuzijske zone izmjerena računanim programom za analizu slike iznosi 21,72 μm.

## 5.6. Ispitivanje hrapavosti nitrirane površine

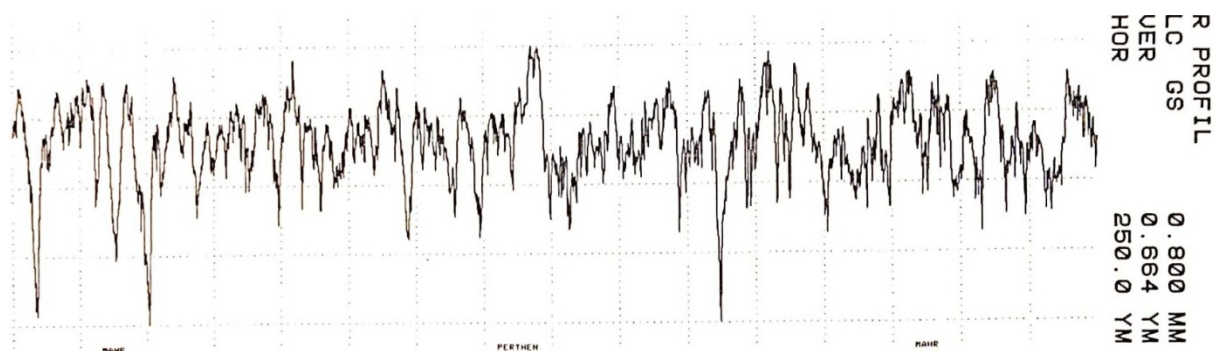
Ispitivanje hrapavosti provedeno je u Laboratoriju za precizna mjerenja Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivani su amplitudni parametri nitriranih površina i polaznog materijala od austenitnog nehrđajućeg čelika pomoću uređaja za ispitivanje hrapavosti *Perthometer S&P*. Radijus ticala je 5  $\mu\text{m}$  i korišten je Gaussov filter, a maksimalna valna duljina (eng. *cut-off*) je 0,8 mm. Duljina vrednovanja na kojoj je mjerena hrapavost bila je dužine 4 mm. Uzorci na kojima su rađena ispitivanja hrapavosti prikazani su na **Slici 45**. Profil hrapavosti ispitnih uzorka od nitriranog martenzitnog nehrđajućeg čelika prikazan je na **Slici 46**, od austenitnog nehrđajućeg čelika prije nitriranja prikazan je na **Slici 47**, a na **Slici 48** je prikazan profil hrapavosti nakon nitriranja u plazmi na 500 °C 14 h.



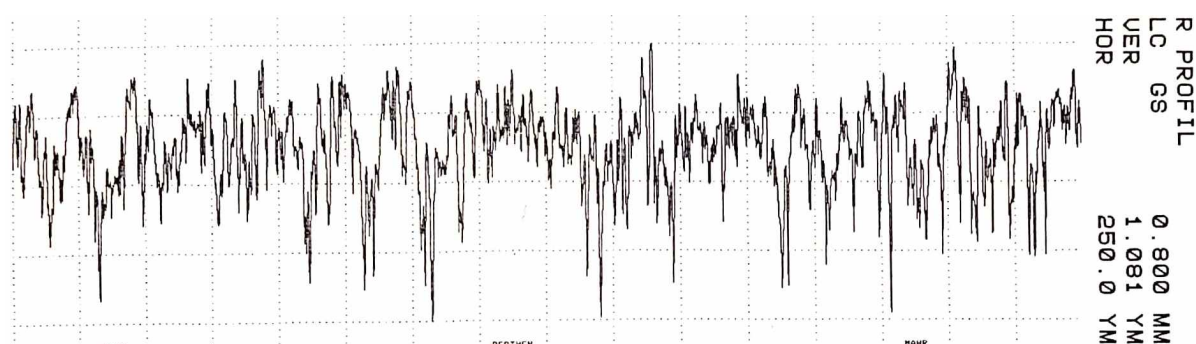
Slika 45. Uzorci za ispitivanje hrapavosti površine



Slika 46. Profil hrapavosti uzorka od martenzitnog nehrđajućeg čelika X3CrNiMo 13-4 nitriranog u plazmi na 500 °C 14 h



Slika 47. Profil hrapavosti polaznog materijala austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10



Slika 48. Profil hrapavosti uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi 18-10 nitriranog u plazmi na 500 °C 14 h

Rezultati ispitivanja hrapavosti prikazani su u **Tablici 9**. Na uzorku od austenitnog nehrđajućeg čelika uočljivo je povećanje svih amplitudnih parametara s obzirom na polazno stanje što ukazuje na povećanje hrapavosti površine tijekom nitriranja u plazmi.

Tablica 9. Rezultati ispitivanja hrapavosti površine

Uzorak	Ra, $\mu\text{m}$	Rz, $\mu\text{m}$	Rp, $\mu\text{m}$	Rv, $\mu\text{m}$
X5CrNi 18-10	0,291 $\pm 0,036$	2,134 $\pm 0,399$	1,044 $\pm 0,230$	1,090 $\pm 0,356$
X5CrNi 18-10 500 °C/14 h	0,492 $\pm 0,170$	3,864 $\pm 1,296$	1,564 $\pm 0,220$	2,299 $\pm 1,107$
X3CrNiMo 13-4 500 °C/14 h	0,886 $\pm 0,046$	4,096 $\pm 0,371$	2,276 $\pm 0,398$	1,820 $\pm 0,436$

## 6. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici pokazuju izvrsnu otpornost na koroziju i iz tog razloga su optimalna izbor za primjene u visokokorozivnim uvjetima. Kako bi se iskoristio puni potencijal otpornosti na koroziju kod ove vrste čelika i još više proširila primjenjivost tih materijala, valja minimizirati njihove nedostatke. Nedostaci poput slabe izdržljivosti na mehanička opterećenja i otpornosti na kontaktne pritiske te slabe otpornosti na trošenje adhezijom, abrazijom i erozijom mogu se umanjiti nitriranjem. Nitriranje nehrđajućih čelika nije jednostavan postupak, budući da se radi o visokolegiranoj vrsti čelika, ali i s obzirom na ograničenja u visini temperature difuzija dušika je otežana. Nitriranje u plazmi je jedina tehnika nitriranja koja ima dovoljno fleksibilnosti kako bi se uspješno postigli željena dubina i sastav nitriranog sloja kod nehrđajućih čelika. Obrada nehrđajućih čelika nitriranjem svodi se na pronalaženje optimuma između korozijske postojanosti i mehaničke otpornosti primjenom adekvatnih parametara nitriranja. Dugotrajnim postupkom nitriranja u plazmi na visokoj temperaturi dolazi do precipitacije nitrida i karbida koji značajnu smanjuju otpornost na koroziju, ali s druge strane nedovoljnim trajanjem ili preniskom temperaturom nitriranja neće se postići dovoljna dubina nitriranja i tražena mehanička izdržljivost.

Na temelju provedenih ispitivanja, opisanih u eksperimentalnom dijelu rada, može se zaključiti sljedeće:

- Nitriranjem u plazmi došlo je do povećanja mikrotvrdoće površinskog sloja kod austenitnog (X5CrNi 18-10) i martenzitnog (X3CrNiMo 13-4) nehrđajućeg čelika.
- Najveće povećanje mikrotvrdoće i najveća mikrotvrdoća na površini postigla se na austenitnim nehrđajućem čeliku (X5CrNi 18-10) nitriranom u plazmi na 500 °C 14 h.
- Najmanje povećanje mikrotvrdoće i najmanja mikrotvrdoća na površini postigla se na austenitnom nehrđajućem čeliku (X5CrNi 18-10) nitriranom u plazmi na 600 °C 9 h.
- Najveća efektivna dubina nitriranja postignuta je na austenitnim nehrđajućem čeliku (X5CrNi 18-10) nitriranom u plazmi na 500 °C 14 h.
- Najmanja efektivna dubina nitriranja postignuta je na martenzitnom nehrđajućem čeliku (X3CrNiMo 13-4) nitriranom u plazmi na 500 °C 14 h.
- U nitriranom sloju nije primijećena značajna precipitacija nitrida i karbida ni na jednom od uzoraka.

- Na uzorku od austenitnog nehrđajućeg čelika uočeno je pogrubljenje površine nakon nitriranja u plazmi.

U daljnjim ispitivanjima predlaže se ispitivanje korozivskih svojstava nakon nitriranja te ispitivanje tribološke izdržljivosti na adheziju, abraziju i eroziju. Kako bi se postigla optimalna dubina nitriranog sloja za martenzitni nehrđajući čelik (X3CrNiMo 13-4), predlaže se produljenje trajanja nitriranja u plazmi na otprilike 20 h, budući da se ne može povećati temperatura (iznad 500 °C) zbog opasnosti od precipitacije kromovih nitrida i karbida i shodnog pada udjela kroma u kristalnim zrnima što uzrokuje pad korozivske otpornosti. Za austenitni nehrđajući čelik (X5CrNi 18-10) također se može povećati duljina trajanja na otprilike 20 h ako postoje zahtjevi za veće dubine nitriranja. Kod austenitnih nehrđajućih čelika može se povisiti temperatura na 600 °C.

**LITERATURA**

- [1] Ozbaysal K, Inal OT. Structure and properties of ion-nitrided stainless steels. *J Mater Sci.* 1986;21(12):4318–26. doi: 10.1007/BF01106549
- [2] Wang L, Ji S, Sun J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. *Surf Coatings Technol.* 2006;200(16–17):5067–70. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.036
- [3] Aydin H, Bayram A, Topçu Ş. Friction characteristics of nitrided layers on AISI 430 ferritic stainless steel obtained by various nitriding processes. *Medziagotyra.* 2013;19(1):19–24. doi: 10.5755/j01.ms.19.1.3819
- [4] auf dem Brinke, Crummenauer J, Hans R, Oppel W. *Plasma-Assisted Surface Treatment.* Freising: Sellier Druck GmbH; 2006.
- [5] Hossein Aghajani, Sahand Behrangi. *Plasma Nitriding of Steels.* Tabriz: Springer; 2017. doi: 10.1007/978-3-319-43068-3
- [6] Szasz A, Fabian DJ, Hendry A, Szaszne-Csih Z. Nitriding of stainless steel in an rf plasma. Vol. 66, *Journal of Applied Physics.* 1989. p. 5598–601. doi: 10.1063/1.343664
- [7] Salavat MK, Soltanieh M., Hasheminasari M. Diffusion Layer Growth Mechanism in ASPN Method Using an Iron Cage for St52 Steel. *Iran J Mater Sci Eng.* 2017;14(2).
- [8] Winter K, Kalucki J, Koshel D. Process technologies for thermochemical surface engineering [Internet]. *Thermochemical Surface Engineering of Steels.* Woodhead Publishing Limited; 2015. 141–206 p. Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857096524.1.141> doi: 10.1533/9780857096524.1.141
- [9] Moisan M. Comparison of microwave and r . f . plasmas: fundamentals and applications. 1993;59:1–13.
- [10] de Sousa RRM, de Araujo FO, Gontijo LC, da Costa JAP, Nascimento IO, Jr CA. Cathodic Cage Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel ( AISI 316 ): Influence of the Working Pressure on the Nitrided Layers Properties 2 . Material and Methods. *Mater Res.* 2014;17(2):427–33.
- [11] Lam LN. Plasma nitriding of steels. Vol. 17, *SEAISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute).* 1988.



- [12] Dalibon E, Charadia R, Cabo A, Brühl SP. Short Time Ion Nitriding of AISI 420 Martensitic Stainless Steel to Improve Wear and Corrosion Resistance. *Mater Res.* 2019;22(6). doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0415
- [13] Oliveira AM De, Melo MS, Junior CA. Cathodic Cage Nitriding of AISI 409 Ferritic Stainless Steel with the Addition of CH 4. 2012;15(2):260–5. doi: 10.1590/S1516-14392012005000016
- [14] Campos M, de Suoza S, Davim JP, de Suoza SD, Olzon-Dionysio M. Influence of the Gas Pressure of Plasma Nitriding on the Structural , Mechanical and. *Mater Res.* 2019;22(4). doi: 10.1590/1980-5373
- [15] U BJ, Kim M. Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels. 2001;182–6.
- [16] Pinedo CE, Monteiro WA. Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. *J Mater Sci Lett.* 2001;20(2):147–50. doi: 10.1023/A:1006723225515
- [17] Stinville JC, Villechaise P, Templier C, Riviere JP, Drouet M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. *Surf Coatings Technol [Internet].* 2010;204(12–13):1947–51. Dostupno na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.052> doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.052
- [18] Reinders PM, Patel RR, Musekamp J, Kaestner P, Hoche H, Bräuer G, et al. Determination of the s-phase formation coefficient of plasma nitrided austenitic steel. *Materwiss Werksttech.* 2021;52(2):193–201. doi: 10.1002/mawe.202000029
- [19] Borgioli, Francesca , Emanuele Galvanetto TB. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. *Vacuum.* 2016;(July). doi: 10.1016/j.rser.2016.01.089
- [20] Luo Q, Oluwafemi O, Kitchen M, Yang S. Tribological properties and wear mechanisms of DC pulse plasma nitrided austenitic stainless steel in dry reciprocating sliding tests. *Wear.* 2017;376–377:1640–51. doi: 10.1016/j.wear.2016.12.022
- [21] Cao Y, Maistro G, Norell M, Pérez-Garcia SA, Nyborg L. Multi-technique characterization of low-temperature plasma nitrided austenitic AISI 304L and AISI 904L stainless steel. *Surf Interface Anal.* 2014;46(10–11):856–60. doi: 10.1002/sia.5462
- [22] Larisch B, Brusky U, Spies HJ. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. *Surf Coatings Technol.* 1999;116–119:205–11. doi: 10.1016/S0257-8972(99)00084-5

- [23] Czerwiec T, Renevier N, Michel H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. *Surf Coatings Technol.* 2000;131(1–3):267–77. doi: 10.1016/S0257-8972(00)00792-1
- [24] Shi W, Wang J, Jiang R, Xiang S. Anticorrosion properties of the low-temperature glow plasma nitriding layer on aisi 904l austenitic stainless steel in hydrofluoric acid obtained at various nh<sub>3</sub> pressures. *Coatings.* 2020;10(12):1–13. doi: 10.3390/coatings10121156
- [25] Borgioli F, Galvanetto E, Bacci T. Effects of surface modification by means of low-temperature plasma nitriding on wetting and corrosion behavior of austenitic stainless steel. *Coatings.* 2020;10(2). doi: 10.3390/coatings10020098
- [26] Li CX, Bell T. Corrosion properties of plasma nitrated AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. *Corros Sci.* 2006;48(8):2036–49. doi: 10.1016/j.corsci.2005.08.011
- [27] Mariano L, Francisco S, Perito R. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding : Dependence of Substrate Composition 2 . Experimental Procedure. *Mater Res.* 2015;18(3):622–7.
- [28] Pinedo CE, Monteiro WA. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. *Surf Coatings Technol.* 2004;179(2–3):119–23. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00853-3
- [29] Xi Y tao, Liu D xin, Han D. Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. *Appl Surf Sci.* 2008;254(18):5953–8. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.189
- [30] Xi Y tao, Liu D xin, Han D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surf Coatings Technol.* 2008;202(12):2577–83. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.036
- [31] Rao KRM, Nouveau C, Trinadh K. Low-temperature plasma nitriding of martensitic stainless steel. *Trans Indian Inst Met.* 2020;73(6):1695–9. doi: 10.1007/s12666-020-02013-8
- [32] Tuckart W, Gregorio M, Iurman L. Sliding wear of plasma nitrated AISI 405 ferritic stainless steel. 2010;26(3):185–90. doi: 10.1179/174329409X433876
- [33] Nishimoto A, Nii H. Surface modification of ferritic stainless steel by active screen plasma nitriding Surface modification of ferritic stainless steel by active screen plasma nitriding. 2012; doi: 10.1088/1742-6596/379/1/012052

- [34] Li X, Dou W, Tian L, Dong H. Combating the tribo-corrosion of LDX2404 lean duplex stainless steel by low temperature plasma nitriding. *Lubricants*. 2018;6(4). doi: 10.3390/lubricants6040093
- [35] Bobadilla M, Tschiptschin A. On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel. *Mater Res*. 2015;18(2):390–4. doi: 10.1590/1516-1439.337714
- [36] Neto JOP, Da Silva RO, Da Silva EH, Moreto JA, Bandeira RM, Manfrinato MD, et al. Wear and corrosion study of plasma nitriding F53 super duplex stainless steel. *Mater Res*. 2016;19(6):1241–52. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0656
- [37] Pilipović A. Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernog prototipa. Fakultet strojarstva i brodogradnje. Sveučilište u Zagrebu; 2012.
- [38] Ghelloudj E, Hannachi MT, Djebaili H. Effect of salt bath nitriding on surface roughness behaviour of AISI 4140 steel. *Acta Metall Slovaca*. 2017;23(1):45–54. doi: 10.12776/ams.v23i1.816
- [39] Mitutoyo. Quick guide to surface roughness measurement: Reference guide for laboratory and workshop. Mitutoyo Am Corp [Internet]. 2010;1(2229):1–8. Dostupno na: [http://www.mitutoyo.com/wp-content/uploads/2012/11/1984\\_Surf\\_Roughness\\_PG.pdf](http://www.mitutoyo.com/wp-content/uploads/2012/11/1984_Surf_Roughness_PG.pdf)
- [40] Runje B. Teorija i Tehnika Mjerenja. Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2014.
- [41] Kovačić S. Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva čelika za topli rad. Sveučilište u Zagrebu; 2015.
- [42] Weidmann E, Guesnier A, Taylor B. Application Notes: Metallographic preparation of stainless steel. *Appl Notes* [Internet]. 2005;(Beraha II):6. Dostupno na: <http://www.struers.com/-/media/Library/Brochures/English/Application-Note-Stainless-Steel.pdf>
- [43] Taban E. Metallographic sample preparation techniques. *Metallogr Lab* [Internet]. 2019;(April):8. Dostupno na: <http://makina.kocaeli.edu.tr/upload/duyurular//18041908150518d73.pdf>
- [44] Revankar G. Introduction to Hardness Testing[1]. In: *Mechanical Testing and Evaluation*. ASM International; 2000. p. 197–202. doi: 10.31399/asm.hb.v08.a0003270
- [45] Bucan P, Boccacini J-M. Hardness Testing and Specimen Preparation [Internet]. *Struers Application Notes*. 2010 (pristupljeno: 11/13/2021). p. 1–12. Dostupno na: <http://www.struers.com/knowledge>

- [46] International Standard ISO. Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method [Internet]. NSAI. 2018. p. 1–49. Dostupno na: <https://infostore.saiglobal.com/preview/is/en/2006/i.s.eniso6507-1-2018.pdf?sku=557814>

## PRILOZI

### I. Ispitivanje mikrotvrdoće nitriranih uzoraka

#### T1 Polazne mikrotvrdoće na površini austenitnog nehrđajućeg čelika (opterećenje 0,981 N)

Mikrotvrdoća, HV0,1	Dijagonala d <sub>1</sub> , μm	Dijagonala d <sub>2</sub> , μm
336	21,9	25,1
457	21,5	18,8
371	22,8	21,9
378	21,5	22,8
402	21,5	21,5
388,8	21,84	22,02

#### T2 Polazne mikrotvrdoće na površini austenitnog nehrđajućeg čelika (opterećenje 9,81 N)

Mikrotvrdoća, HV1	Dijagonala d <sub>1</sub> , μm	Dijagonala d <sub>2</sub> , μm
292	77,9	81,4
269	82,8	83,2
280	83,2	79,6
280,3	81,3	81,4

#### T3 Polazne mikrotvrdoće na površini martenzitnog nehrđajućeg čelika (opterećenje 9,81 N)

Mikrotvrdoća, HV1
279
283
280
276
267
277

**T4 Mikrotvrdoće na površini nitriranog martenzitnog nehrđajućeg čelika i dubina penetracije indentora**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Dijagonala d <sub>1</sub> , μm	Dijagonala d <sub>2</sub> , μm	Dubina penetracije, μm
996	15,2	12,1	2,757478991
825	13,9	16,1	3,030196694
934	14,8	13,4	2,848384892
735	15,2	16,6	3,212008495
778	16,1	14,8	3,121102595
853,6			2,993834333

**T5 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog martenzinog nehrđajućeg čelika (UZORAK 1)**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
363	30
349	80
370	140
343	215
336	250
336	300

**T6 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog martenzinog nehrđajućeg čelika (UZORAK 2)**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
853,6	0
370	15
356	50
330	115
356	180
356	245

**T7 Mikrotvrdoće na površini nitriranog (600 °C/9 h) austenitnog nehrđajućeg čelika i dubina penetracije indentora**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Dijagonala d <sub>1</sub> , μm	Dijagonala d <sub>2</sub> , μm	Dubina penetracije, μm
394	20,6	22,8	4,38368455
438	18,8	22,4	4,161470126
411	20,1	22,4	4,292778649
438	21,5	19,7	4,161470126
371	20,6	24,2	4,525093729
410,4			4,304899436

**T8 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog (600 °C/9 h) austenitnog nehrđajućeg čelika (UZORAK 1)**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
312	10
253	20
285	20
306	30
275	50
295	65
262	120
270	205
249	300

**T9 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog (600 °C/9 h) austenitnog nehrđajućeg čelika (UZORAK 2)**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
410,4	0
330	10
266	15
271	20
275	30
253	40
241	85
253	185
257	305
295	500
233	350
253	400
230	450
257	550
209	600

**T10 Mikrotvrdoće na površini nitriranog (500 °C/14 h) austenitnog nehrđajućeg čelika i dubina penetracije indentora**

Mikrotvrdoća, HV0,1	Dijagonala d <sub>1</sub> , μm	Dijagonala d <sub>2</sub> , μm	Dubina penetracije, μm
735	17,9	13,9	3,212008495
1064	13,4	13	2,666573091
1370	11,2	12,1	2,353452765
1271	11,2	13	2,444358666
1140	14,3	11,2	2,57566719
1116			2,650412041

**T11 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog (500 °C/14 h) austenitnog nehrđajućeg čelika (UZORAK 1)**

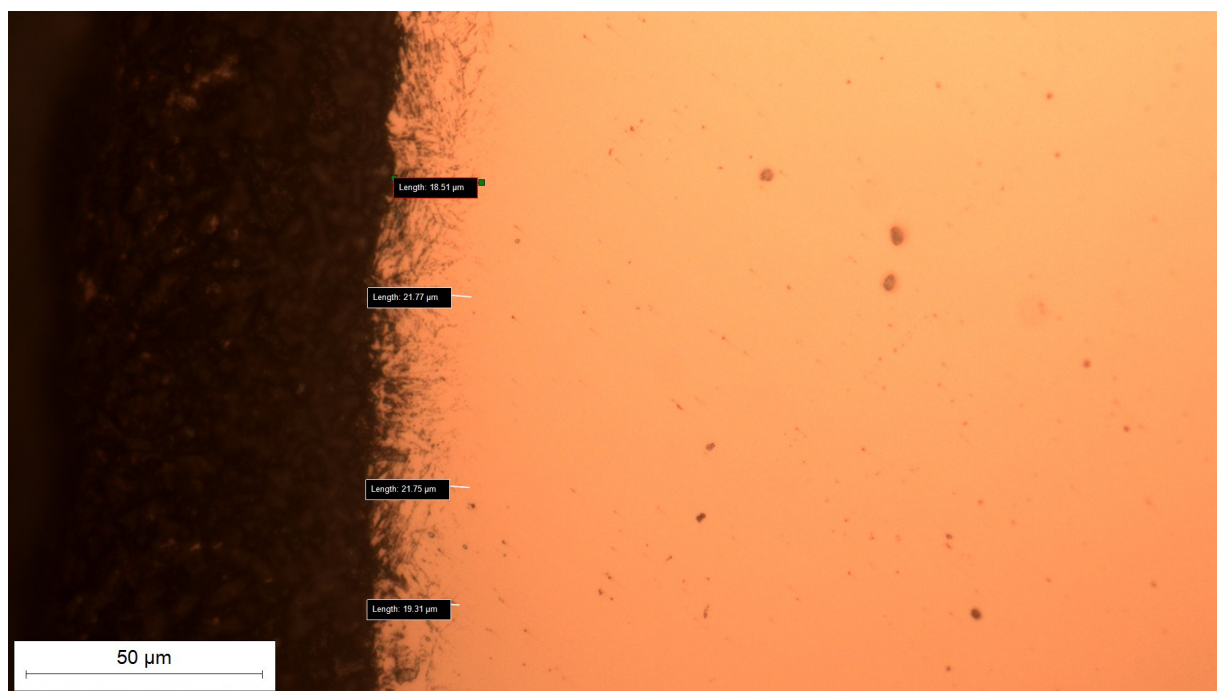
Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
343	10
402	20
386	65
363	130
363	195
349	300
330	475

**T12 Mikrotvrdoće po presjeku nitriranog (500 °C/14 h) austenitnog nehrđajućeg čelika (UZORAK 2)**

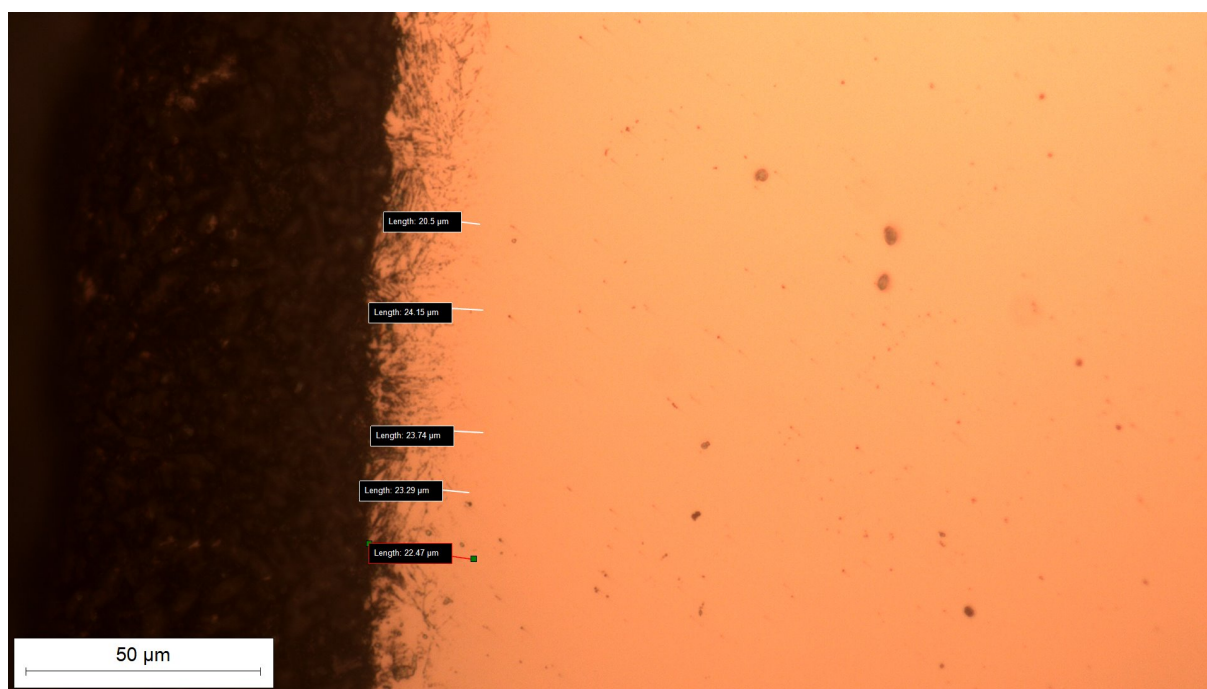
Mikrotvrdoća, HV0,1	Udaljenost od površine, μm
1116	0
363	15
306	20
371	40
378	50
378	125
336	205
363	295
285	350
245	400
257	450
233	550
257	600



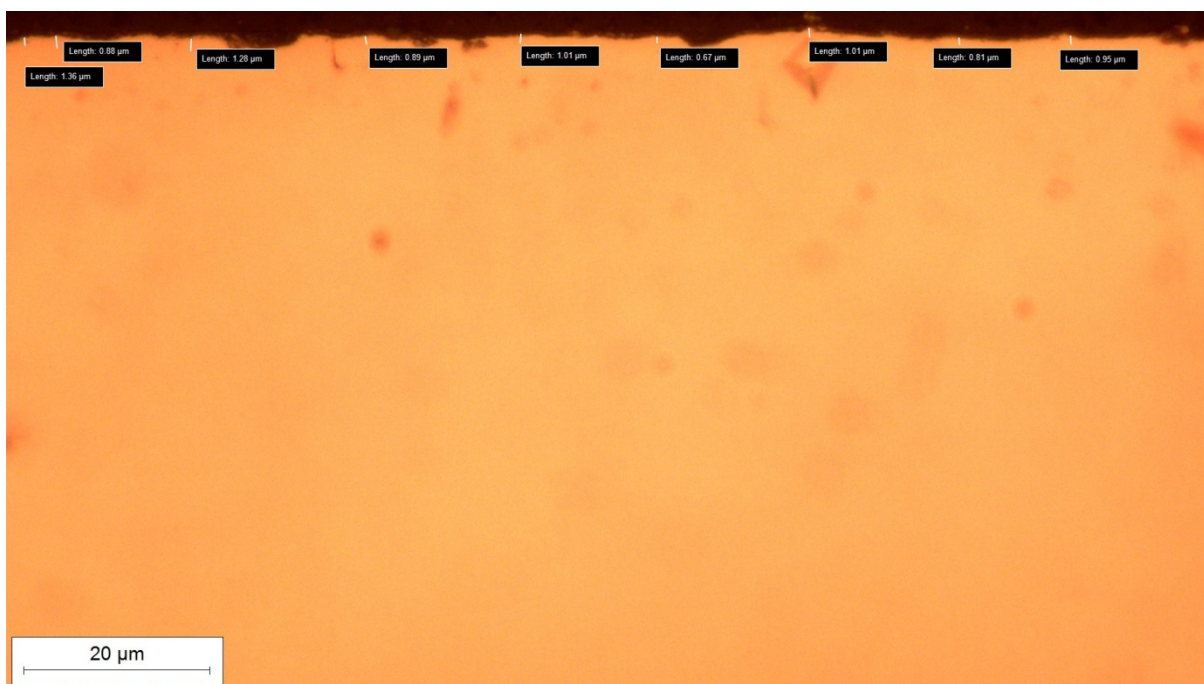
## II. Slike mikrostrukture rubnog sloja nitriranih čelika



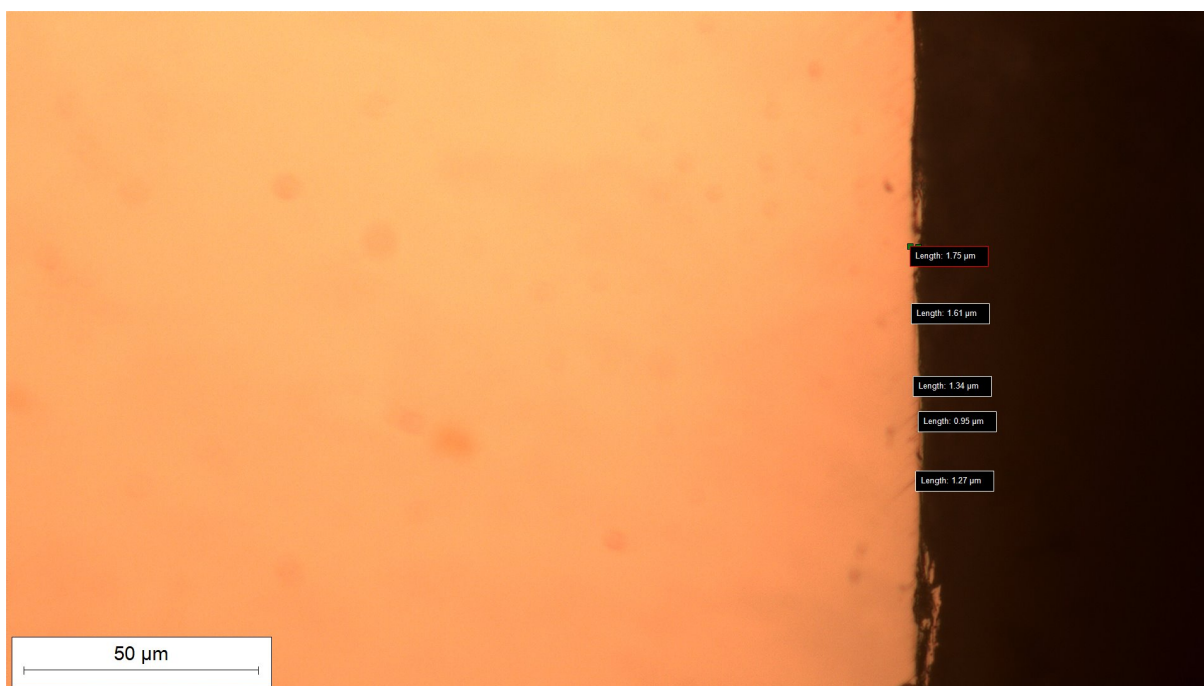
**P1 Mjerenje dubine difuzijske zone programom za analizu slike na martenzitnom nehrđajućem čeliku (UZORAK 1)**



**P2 Mjerenje dubine difuzijske zone programom za analizu slike na martenzitnom nehrđajućem čeliku (UZORAK 2)**



**P3 Mjerenje dubine difuzijske zone programom za analizu slike na austenitnom nehrđajućem čeliku, nitriranom na 600 °C/9 h (UZORAK 1)**



**P4 Mjerenje dubine difuzijske zone programom za analizu slike na austenitnom nehrđajućem čeliku, nitriranom na 600 °C/9 h (UZORAK 2)**

## III. Ispitivanje hrapavosti

Mjerni trag	(0) X5CrNi 18-10				(1) X5CrNi 18-10 PN				(2) X3CrNiMo 13-4 PN			
	<i>Ra</i>	<i>Rz</i>	<i>Rp</i>	<i>Rv</i>	<i>Ra</i>	<i>Rz</i>	<i>Rp</i>	<i>Rv</i>	<i>Ra</i>	<i>Rz</i>	<i>Rp</i>	<i>Rv</i>
1.	0,285	2,014	0,919	1,095	0,515	3,932	1,608	2,324	0,877	3,957	2,021	1,936
2.	0,313	2,114	1,042	1,072	0,493	4,243	1,666	2,577	0,903	4,299	2,346	1,953
3.	0,277	2,040	0,991	1,049	0,594	4,448	1,645	2,803	0,870	4,277	2,253	2,024
4.	0,286	2,089	1,149	0,94	0,433	3,152	1,456	1,696	0,912	4,018	2,419	1,599
5.	0,294	2,413	1,117	1,296	0,424	3,543	1,446	2,097	0,866	3,928	2,340	1,588
<b>Prosjek</b>	0,291	2,134	1,044	1,090	0,492	3,864	1,564	2,299	0,886	4,096	2,276	1,820
<b>Raspon (±)</b>	0,036	0,399	0,230	0,356	0,170	1,296	0,220	1,107	0,046	0,371	0,398	0,436