

UTJECAJ VRSTE NITRIRANJA NA KOROZIJU U AGRESIVNIM MEDIJIMA

Jašarević, Amir

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:449954>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI STUDIJ STROJARSTVA**

Amir Jašarević

**UTJECAJ VRSTE NITRIRANJA NA
KOROZIJU U AGRESIVNIM MEDIJIMA**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2023.

**KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT
GRADUATE PROFESSIONAL STUDY PROGRAMME
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Amir Jašarević

**THE INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF
NITRIDING ON CORROSION IN
AGRESSIVE MEDIA**

FINAL PAPER

Karlovac, 2023.

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI STUDIJ STROJARSTVA**

Amir Jašarević

**UTJECAJ VRSTE NITRIRANJA NA
KOROZIJU U AGRESIVNIM MEDIJIMA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor

dipl. ing. Tomislav Božić

Karlovac, 2023.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Klasa:
602-11/___-01/___

Ur.broj:
2133-61-04-___-01

Datum:

ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA

Ime i prezime	Amir Jašarević	
Matični broj studenta	0123420028	
Studij (staviti znak X ispred odgovarajućeg studija)	<input type="checkbox"/> preddiplomski	<input checked="" type="checkbox"/> specijalistički diplomski
Naziv studija	Specijalistički studij proizvodnog strojarstva	
Godina upisa	2020.	
Datum podnošenja molbe		
Vlastoručni potpis studenta/studentice		

Naslov teme na hrvatskom:

Utjecaj vrste nitriranja na koroziju u agresivnim medijima

Naslov teme na engleskom:

The influence of various types of nitriding on corrosion in aggressive media

Opis zadatka:

Završni rad sastoji se od dva dijela, teoretskog i eksperimentalnog(praktičnog).

U teoretskom dijelu rada obraditi temu Nitriranja u svim medijima, Plinovito klasično, kratkotrajno kompleksno i Plazma ili Ionitriranje. U nastavku teoretskog dijela obraditi pojam korozije čeličnih materijala. Eksperimentalni(praktični) dio rada obaviti u kemijskom i metalografskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu na način da uzorke nitrirane na tri različita načina tretiramo u dvije različite kiseline HCL i Sumporna kiseline, varirajući dva vremena tretmana sukladno planu pokusa te sve aktivnosti popratiti foto dokumentacijom. Analizom gubitka masa u funkciji kiselinske otopine i vremena držanja donijeti zaključke o stanju uzoraka. Rezultate prikazati tabelarno i dijagramski. U prilog rada dostaviti snimke uzoraka nakon tretmana kiselinama dobivenih na metalografskom mikroskopu. Rad je nužno napraviti sukladno pravilniku o izradi završnih radova Veleučilišta u Karlovcu.

Mentor:

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

Izjava:

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći vještine i znanja stečena tijekom studija. Rad je završen koristeći reference iz stručne literature.

Zahvaljujem se prof. Tomislavu Božiću, na mentorstvu i stručnoj pomoći tijekom izrade rada. Prof. Božić stručnim znanjem i željom za prenošenjem istog oplemenjivao je tijekom studija kroz predavanja i terensku nastavu. Punio nam je srca iskustvom a nastavu začinjavao svojstvenim duhom i duhovitošću. Također zahvaljujem prof. Jasni Halambek dr. sc. za pomoć u laboratorijskom praktičnom dijelu izrade završnog rada. Prof. Halambek je svojim predanim radom kroz laboratorijske vježbe, nastavu i nastavu na daljinu dala duh "znanstvenog" bez prijezanja da nam teme poput korozije i zaštite od iste objasni u tančine. Na taj način očuvali su i znanje od atropijskog propadanja dajući svojstvenu galvanski nabijenu zaštitu tematici baš kao što su nas učili da i štitimo tehničke materijale, kako sirove, tako i u gotovim proizvodima. Stoga smatram da je generacijski brod obrazovanja tek isplovio iz luke "pune agresivnih medija korozije" u sigurne vode neprestanog napretka, usavršavanja i težnje za "boljim". Velika zahvala pročelnici odjela, prof. Marini Tevčić koja nas je krajnje prijateljskim savjetima usmjeravala u tijeku cjelokupnog studija. Također zahvaljujem Ivani Kolić, višoj laborantici koja je nadgledala i izvodila nimalo bezopasni dio eksperimenta.

Posebna hvala ide obitelji i prijateljima koja me podržavala tijekom studija, posebice majci koja je budnim okom promatrala svaki korak, djedu koji se veselio svakom položenom predmetu i baki koja nas je uveseljavala svojom duhovitošću i dobrim srcem. Moram se posebice zahvaliti prijatelju Jošku koji je bio više od moralne podrške, Nikoli koji me je topline oka promatrao bio blizu ili daleko, Josipu koji se veselio peticama više od moje malenkosti i ostalima koji su me savjetima i podrškama uzvisili proteklih godina. Hvala Moniki na ljubavi i Tomislavu na poeziji...

Amir Jašarević, ing. mech.

Sažetak:

Ovaj rad bavi se ispitivanjem kemijske postojanosti nitriranih uzoraka, odnosno otpornosti istih prema površinskoj ili rupičastoj koroziji. Cilj je otkriti koliko je, zapravo, nitrirana površina otporna na agresivna korozivna sredstva.

Ispitni uzorci nitrirani su klasično, plazmom i kratkotrajno kompleksno a ispitujemo i ne-nitrirani uzorak. Uzorci su izrađeni od čelika za za nitriranje Č4739 (34CrAlMo5).

Rezultati ispitivanja u agresivnim medijima: sumpornoj i klorovodičnoj kiselini dati će nam uvid u kemijsku postojanost uzoraka i otpornost istih na koroziju.

Ključne riječi: gravimetrija, nitriranje, korozija, sumporna kiselina, klorovodična kiselina.

Summary:

This thesis involves the study and testing of the chemical endurance of nitrated samples towards the surface and pitting corrosion. The goal is to discover how durable the nitrated surface subjected to aggressive corrosive media is.

Test samples are nitrated classically, in plazma and by short-complex nitriding; we test non nitrated samples aswell. Samples are made from nitriding steel 34CrAlMo5.

The results of our test in aggressive media including Sulphuric and Hydrochloric acid will give us an insight into chemical resistance of tested samples and corrosion durability.

Key words: gravimetry, nitriding, corrosion, Sulphuric acid, Hydrochloric acid

Sadržaj:

1.0 UVOD	1
2.0 Teorijski dio	2
2.1 Općenito o nitriranju	2
2.2. Nitiranje u strojarstvu	3
2.3 Vrste nitiranja	3
2.3.1 Nitiranje u tekućim rastaljenim solima	6
2.3.2 Nitiranje u plinu	7
2.3.2.1 Jednostupanjsko plinsko nitiranje	8
2.3.2.2. Dvostupanjski "FLOE" proces plinskog nitiranja	9
2.3.3. Plazma nitiranje (ionitiranje)	11
2.3.3.1 Tijek postupka ionitiranja	14
2.3.3.2. Parametri ionitiranja	15
2.3.3.3 Faze plazma nitiranja	17
2.3.3.4 Prednosti i nedostaci plazma nitiranja	19
2.3.4. Kratkotrajno kompleksno nitiranje	21
2.4 Utjecaj legirnih elemenata na nitiranje	23
2.5 Svrha i područje primjene nitiranja	24
2.6. Deformacije pri nitiranju	26
2.7 Mikrostruktura nitiranog čelika	27
3.0 Uvod u koroziju čelika	28
3.1 Vrste korozije čelika	30
3.2 Opća korozija čelika	30
3.2.1 Lokalna korozija	31
3.2.2 Pjegasta korozija čelika	31
3.1.3 Pitting (rupičasta) korozija čelika	32
3.1.4 Korozija u procjepu	33
3.1.5 Potpovršinska korozija	33
3.3 Reakcije pri kontaktu kiseline i čelika	34

4.0. Eksperimentalni dio	36
4.1. Cilj rada	36
4.2. Materijali i kemikalije	36
4.3. Određivanje nazivlja pri provođenju eksperimenta.....	40
4.4. Metode rada	42
4.4.1 Gravimetrijsko određivanje brzine korozije	42
4.5 Postupak provođenja gravimetrije	43
4.5.1 Nagrizanje u agresivnim medijima	43
4.5.2 Izmjera mase i bilježenje podataka	45
4.6 Rezultati gravimetrijskog određivanja brzine korozije	46
4.6.1. Analiza rezultata gravimetrije–određivanja brzine korozije	48
5.6.2Analiza rezultata gravimetrijskih ispitivanja - dilatacije masa.....	51
4.7. Metalografski prikazi površina uzoraka	53
5.0 Zaključak	61
6.0 LITERATURA	62

Popis slika:

Slika 1. Postupci nitriranja

Slika 2. Sistematizacija postupka nitriranja

Slika 3. Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ

Slika 4. Tipična peć za plinsko nitriranje

Slika 5. Dijagram procesa nitriranja u plinu

Slika 6. Shematski prikaz disocijacije amonijaka, te adsorpcija i apsorpcija dušika u obradak

Slika 7. Shematski prikaz postrojenja za ionitriranje

Slika 8. Sputtering uređaj za otprašivanje tvrtke Euclid techlabs

Slika 9. Nitrirani čelični zupčanici

Slika 10. Deformacija nitridnog sloja vidi se na mjestu gdje se gubi fokus fotografije

Slika 11. Sastav nitridnog sloja

Slika 12. Primjer korozije raznih tehničkih materijala u izdradcima

Slika 13. Detalj primjer pjegaste korozije

Slika 14. Primjer "pitting" rupičaste korozije

Slika 15. Rekcija sumporne kiseline s čelicima; eksperiment: lijevi uzorak sirovi

Slika 16. Skica standardnog ispitnog uzorka

Slika 17. Laboratorijski pribor korišten za provođenje pokusa

Slika 18. Analitička vaga

Slika 19. Laboratorijske čaše i kiseline

Slika 20. Blok dijagram označavanja uzoraka koji se ispituju.

Slika 21. Blok dijagram označavanja masa pri ispitivanju.

Slika 22. Uzorci u 10% sumpornoj kiselinu

Slika 23. Uzorci u 10% klorovodičnoj kiselinu

Slika 24. Izgled uzoraka prije čišćenja papirom nakon 2 sata držanja u kiselinu

- Slika 25.** Nagriženi uzorak "1" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 26.** Nagriženi uzorak "1" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 27.** Nagriženi uzorak "4" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 28.** Nagriženi uzorak "4" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 29.** Nagriženi uzorak "A" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 30.** Nagriženi uzorak "A" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 31.** Nagriženi uzorak "C" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 32.** Nagriženi uzorak "C" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 33.** Nagriženi uzorak "5" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 34.** Nagriženi uzorak "5" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 35.** Nagriženi uzorak "B" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 36.** Nagriženi uzorak "B" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 37.** Nagriženi uzorak "3" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 38.** Nagriženi uzorak "3" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 39.** Nagriženi uzorak "6" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)
- Slika 40.** Nagriženi uzorak "6" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)
- Slika 41.** Bar - grafikon gubitaka mase u klorovodičnoj kiselini
- Slika 42.** Grafikon gubitaka mase u klorovodičnoj kiselini
- Slika 43.** Bar - grafikon gubitaka mase u sumpornoj kiselini
- Slika 44.** Grafikon gubitaka mase u sumpornoj kiselini
- Slika 45.** Brzine nagrivanja u sumpornoj kiselini
- Slika 46.** Brzine nagrivanja u klorovodičnoj kiselini
- Slika 47.** Diletacije masa uzoraka u klorovodičnoj kiselini
- Slika 48.** Diletacije masa uzoraka u sumpornoj kiselini

Popis tablica:

Tablica 1. Vrste nitriranja

Tablica 2. Sastavi atmosfera kod nekih postupaka kratkotrajnog plinskog nitriranja

Tablica 3: Rezultati ispitivanja EXCEL, neobrađeni podaci.

Tablica 4: Rezultati ispitivanja uzoraka u 10% klorovodičnoj kiselini zaokruženi na 3 decimale u gramima

Tablica 5: Rezultati ispitivanja uzoraka u 10% sumpornoj kiselini zaokruženi na 3 decimale u gramima

1.0 UVOD

Od pamtivijeka čovjek koristi alat u razne svrhe, prvenstveno radi preživljavanja, olakšavanja života i rada, te komocije. Alat je podložan propadanju, koroziji i lomu. Naravno, svrsishodno je poboljšati alat kako bi produljili njegovo trajanje. TENIFER je, primjerice specijalni postupak nitriranja kojim se štiti površina gotovog izratka, ali koristi se i za druge svrhe u strojarstvu

Nitriranje u strojarstvu predstavlja znatno poboljšanje tehničkih svojstava površine, kako triboloških, tako i tvrdoće. Od plinskog, kratkotrajno kompleksnog nitriranja, te nitriranja u solima, specijalnim vrstama nitriranja, kao i nitriranju u plazmi nitriranje je postao jako širok pojam za istraživanje i fino ugađanje parametara u praksi.

Korozija (lat. *corrodere*, *nagrizati*) je, dakako, opasna prirodna pojava degradacije materijala, u ovom slučaju metala, čelika; koji gubi masu, pa time i tehnička eksploatacijska svojstva, kemijsku postojanost te mu se narušava estetski izgled.

Cilj ovoga rada je provjeriti da li je kemijska postojanost nitriranih površina bolja od nitriranih sirovaca, koliko, i na koja sredstva; te izmjeriti isto. Za nagrizanje uzoraka koristit ćemo u destiliranoj vodi razrijeđenu sumpornu i klorovodičnu kiselinu. Gravimetrijsku metodu koristimo za točnu izmjeru kemijske korozije u kontaktu s ispitnim uzorkom, gdje mjerimo vrijeme i brzinu degradacije u agresivnom sredstvu. U našem ispitivanju izabiremo uzorke tri vrste nitriranja kao i nenitrirani uzorak. Dobivene rezultate upotrijebit ćemo u vidu poznavanja kemijske postojanosti obrađenih materijala na koroziju.

2. Teorijski dio

2.1 Općenito o nitriranju

Nitriranje je toplinsko-kemijska obrada u kojoj se čelik prvotno toplinski obrađuje, a zatim se površina obogaćuje dušikom. Nitrirati se mogu sve vrste čelika i željeznih slitina, ali je učinak najbolji u čelika i slitina koji sadrže legirne elemente što stvaraju temperaturno stabilne nitride: aluminij, krom, molibden, vanadij i drugi.

Postoji mnogo vrsta čelika koji sadrže navedena prvotna tri kemijska elementa, prvenstveno u svrhu prokaljivosti, otpornosti prema popuštanju i drugih fizikalno – tehnoloških svojstava, te poboljšanja istih. Stoga je nitriranje primjenjivo relativno pri velikom broju konstrukcijskih i alatnih čelika. Posebno su za nitriranje primjereni čelici legirani aluminijem. [1]

Ostali legirni elementi poput nikla, bakra, silicija i mangana ne doprinose značajnom povećanju karakteristika nitriranog sloja. Glavni postupci za provedbu postupka nitriranja i nitrokarburiranja se provode u tekućim rastaljenim solima, plinu ili plazmi. U tablici 1. prikazane su vrste postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala. [2]

Tablica 1. Vrste nitriranja [2]

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

2.2 Nitriranje u strojarstvu

Nitriranje u strojarstvu je postupak otvrdnjavanja površine metala, ponajprije čelika, stvaranjem tvrde i čvrste, na trošenje otporne i antikorozivne nitridne prevlake.

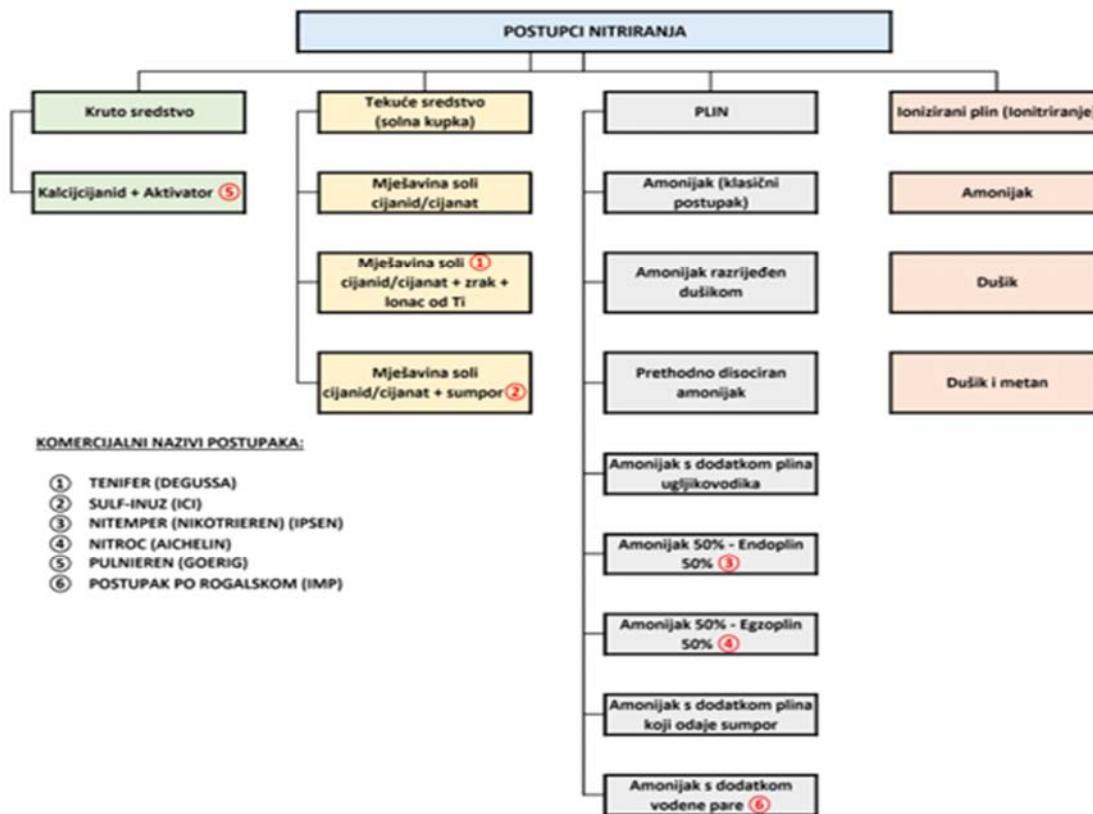
Nitriraju se uglavnom legirni čelici koji sadrže manje od 0,2% ugljika, pri čemu tretirani materijal ne mijenja mehanička svojstva jezgre. Postupak nije prikladan za ugljične (nelegirane) čelike jer se otvrdnuti površinski sloj lako separirati. Legirani čelici zbog izlučivanja nitrida u difuzijskom sloju dobivaju veću otpornost na koroziju i trošenje, te omogućuju primjenu većih površinskih pritisaka. [2]

2.3 Vrste nitriranja

Glavni postupci za provedbu postupka nitriranja dijele se na:

- Nitriranje u tekućim rastaljenim solima
- Nitriranje u plinu
- Kratkotrajno kompleksno nitriranje
- Plazma nitriranje
- Ostali i specijalni postupci nitriranja uz moguću difuziju drugih elemenata

Slika 1 prikazuje standardizirane postupke nitriranja.



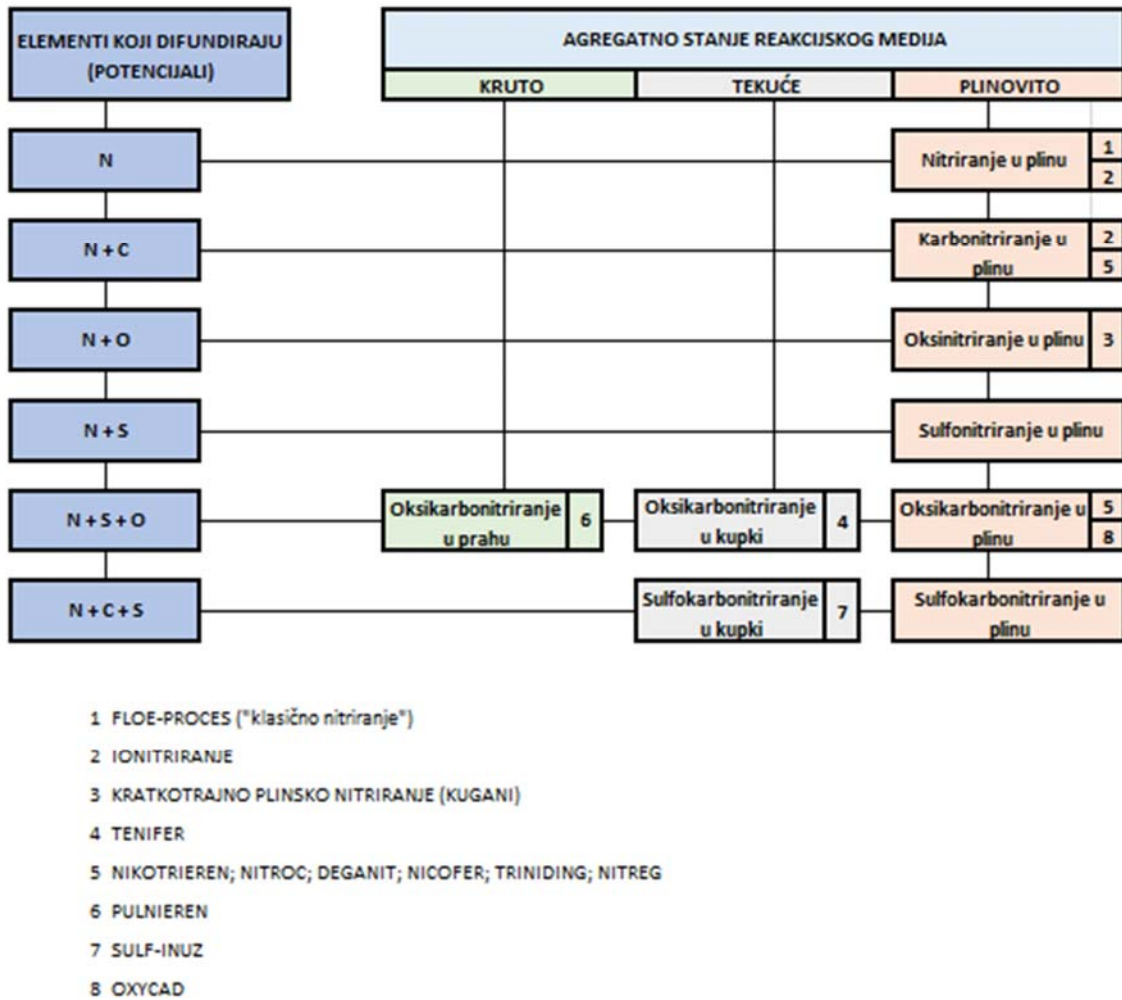
Slika 1. Postupci nitiranja [3]

Svim postupcima nitiranja je zajedničko da se odvijaju ispod 600°C, tj. ispod temperature granice pretvorbe A1, tako da struktura u jezgri tretiranog predmeta ne doživljava nikakvu promjenu. U jezgri ne dolazi do pretvorbe feritne strukture, koja zadržava svoju prostorno centriranu kubnu rešetku.

Postupak nitiranja se temelji na difuziji dušika u površinski sloj obrađivanog predmeta radi postizanja visoke površinske tvrdoće, poboljšanja otpornosti na trošenje i zamor, bolje korozijske otpornosti s minimalnim promjenama u dimenzijama i svojstvima obrađenih predmeta.

Kod većine postupaka nitiranja u površinu metala osim dušika istovremeno difundira još barem jedan ili više drugih elemenata (ugljik, kisik, kod nekih postupaka i sumpor). Radi se o postupcima s istovremenom difuzijom više elemenata.

Medij, odnosno sredstvo za nitiranje može biti: kruto (prah), tekuće (solna kupka), plinovito (razni plinovi ili mješavine plinova) ili ionizirani plin (ionitiranje), prikaz na slici 1. dok sistematizaciju postupka nitiranja možemo proučiti na slici 2.

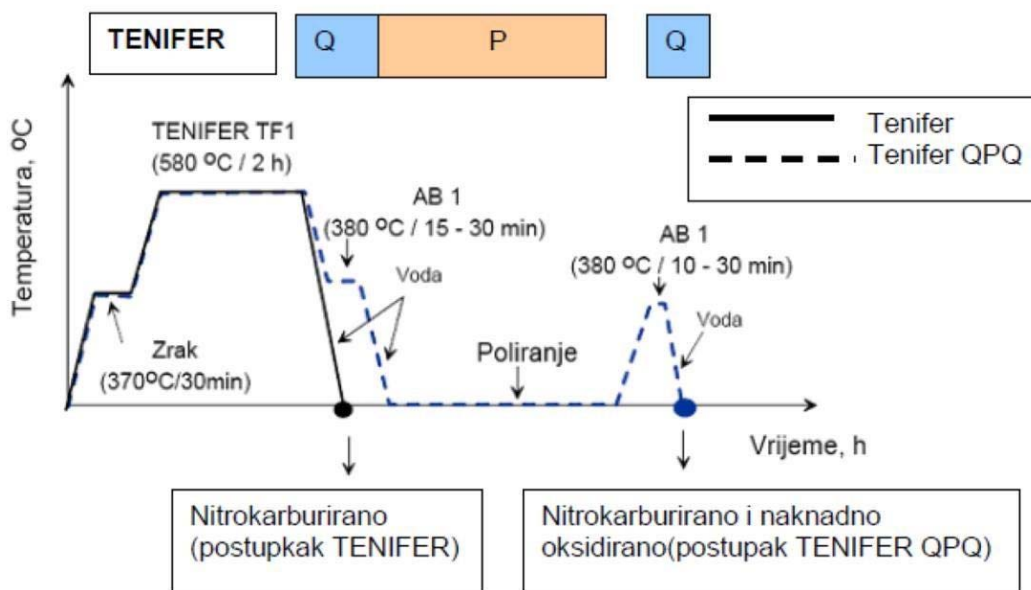


Slika 2.Sistematizacija postupka nitiranja [4]

2.3.1 Nitriranje u tekućim rastaljenim solima

Nitriranje u solnim kupkama provodi se uranjanjem i držanjem obratka u solima koje sadrže cijanide (NaCN) uz dodatak kalijeva cijanata (KCNO). Dobiveni dušik difundira u površinu predmeta i stvara sa željezom i ostalim legirnim elementima nitride.

Specijalani čest postupak nitrokarburiranja u solnim kupkama poznatiji je kao TENIFER postupak. TENIFER postupak ima više varijanti: TENIFER Q (gašenje nakon obrade), TENIFER QP (gašenje + poliranje) i TENIFER QPQ (gašenje + poliranje + naknadna oksidacija); predloženo na slici 3. TENIFER postupak se sastoji od predgrijavanja obratka u zračnoj atmosferi od 350-400 °C nakon čega se obradak uranja u solnu kupku [2]

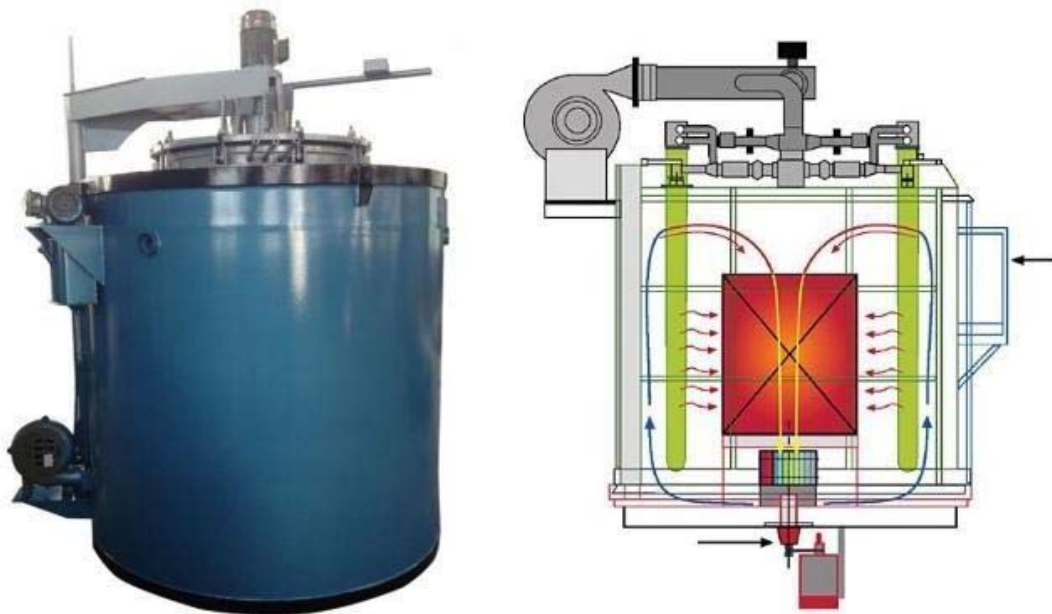


Slika 3. Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ [5]

2.3.2 Nitiranje u plinu

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

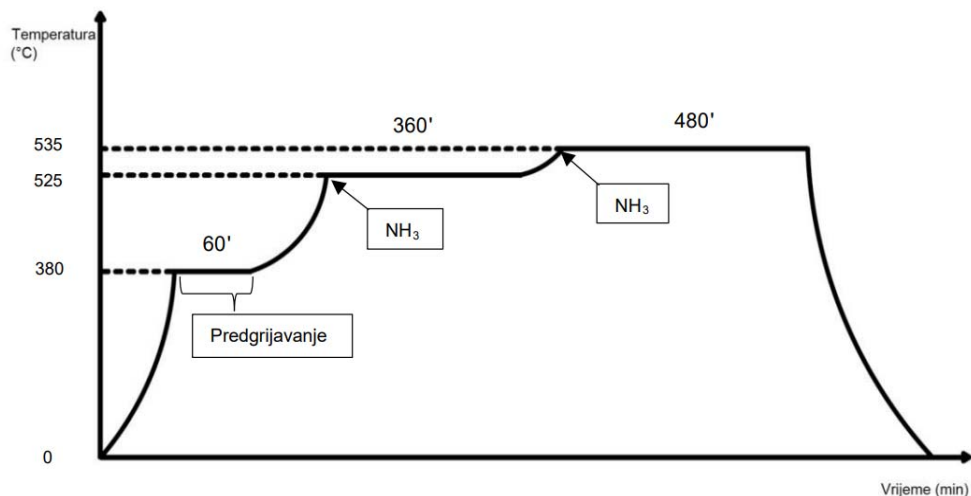
Za razliku od nitiranja i nitrokarburiranja u solima, gdje se mogu koristiti praktički svi željezni materijali, kod plinskog nitiranja čisto željezo i bifazne Fe-C legure nakon nitiranja daju tanak i krhak sloj koji je neupotrebljiv. Znatno poboljšanje nitiranih svojstava dati će tek jaki nitridotvorci kao što su Al, V, Cr, Mo, Ti i Nb. [2]



Slika 4. Tipična peć za plinsko nitiranje [5]

2.3.2.1 Jednostupanjsko plinsko nitiranje

Postoje dvije uobičajene metode plinskog nitiranja. Prva je takozvano jednostupanjsko nitiranje. Kod ove metode, obradak se zagrijava na temperaturu između 495°C do 525°C u atmosferi koja ima stupanj disocijacije amonijaka između 15% i 30%. Obradak ima nakon nitiranja više-faznu strukturu sa koncentracijom dušika koja progresivno pada od površine prema jezgri. Na temperaturi većoj od 450°C dušik se intersticijski topi dok mu koncentracija ne dosegne 0.1%. Tada se γ' nitrid (Fe_4N) počinje stvarati na granicama zrna sa koncentracijom dušika između 5.7% do 6.1%. Kada koncentracija dušik pređe 6%, stvara se kompaktni sloj γ' nitrida ili zona spojeva na površini. Kako proces dalje protječe, novi nitridi se stvaraju u zoni difuzije ispod zone spojeva i prema jezgri. Na slici 5. prikazan je dijagram procesa klasičnog nitiranja.



Slika 5. Dijagram procesa nitiranja u plinu [9]

2.3.2.2. Dvostupanjski "FLOE" proces plinskog nitriranja

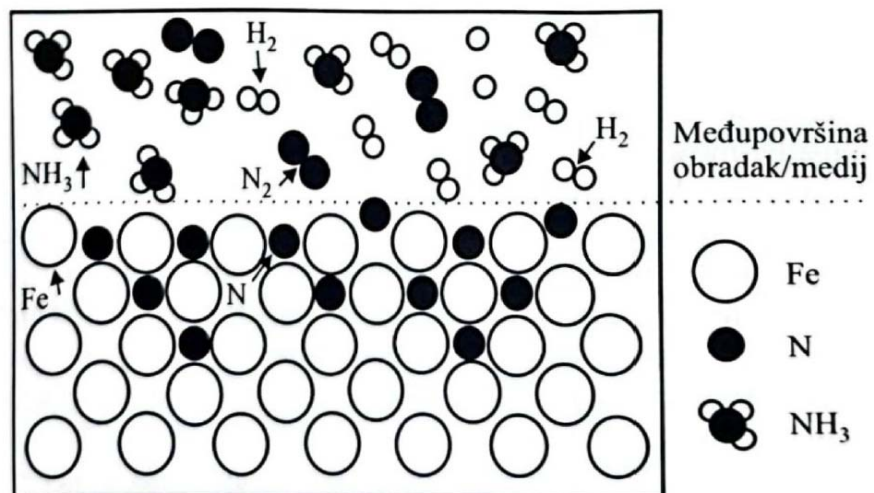
Zona spojeva čini obradak krhkim, stoga bi tijekom životnog vijeka obratka moglo doći do ljuštenja površinskog sloja. Iz tih razloga u nekim slučajevima poželjno je što više smanjiti zonu spojeva. To je dovelo do razvoja dvostupanjskog Floe procesa. Kod prvog stupnja procesa obradak se zagrijava na temperaturu između 495°C i 525°C gdje se stupanj disocijacije amonijaka kontrolirano drži na 20% do 25%. Tijekom drugog stupnja, temperatura se može zadržati ili podići na između 550°C i 565°C. Stupanj disocijacije podiže se na razinu između 75% i 80%; na način da se smanjuje protok amonijaka i razrjeđuje sa dušikom, disociranim amonijakom ili vodikom.

Potrebno je imati na umu da podizanje temperature tijekom drugog stupnja snižava tvrdoću, povećava dubinu nitriranja i može sniziti tvrdoću jezgre. Bitno je napomenuti da obradak mora biti poboljšán prije nitriranja. Popuštanje se obično vrši na 16°C iznad temperature nitriranja da bi se dobio stabilan sastav jezgre tijekom nitriranja. [8]

Kao što je slučaj i sa ostalim procesima, poželjno je smanjiti vrijeme ciklusa. Kod plinskog nitriranja to se može postići povećanjem temperature i protoka amonijaka.

Negativan učinak istoga je da se zona spojeva povećava, (u nekim slučajevima zona spojeva može biti prihvatljiva). Kako je zona spojeva vrlo tvrda i krhka, poželjno ju je ukloniti ili svesti na minimum što je moguće postići kontroliranjem potencijala dušika tijekom procesa nitriranja. Atmosfera za nitriranje nije u ravnoteži iz razloga što je protok amonijaka previsok da bi dopustio potpuno pretvaranje u dušik i vodik.

Ispušni plinovi iz peći, stoga, sastoje se od amonijaka, dušika i vodika; što je vidljivo na slici 6. Obično se za očitavanje postotka disocijacije amonijaka koristi bireta. Amonijak je jedini konstituent koji je topljiv u vodi. Stupnjevana bireta napunjena s vodom može se koristiti za mjerenje stupnja amonijaka na ispuhu plinova iz peći. Kako ova metoda nije konstantna i odvija se manualno, ista unosi nedosljednost izmjere, što ju čini teško ponovljivom. [9]

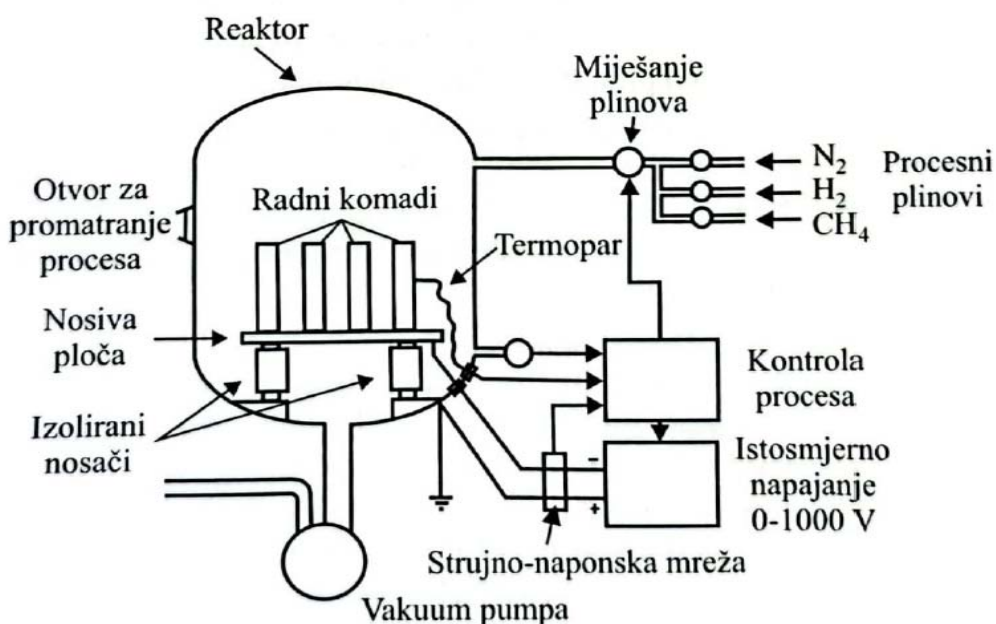


Slika 6. Shematski prikaz disocijacije amonijaka, te adsorpcija i apsorpcija dušika u obradak [12]

Danas, kada su sistemi koji koriste potencijal nitiranja uobičajeni i dokazali su svoju kvalitetu, napisani su standardi za kritične aplikacije gdje se traži smanjena zona spojeva ili potpuni izostanak zone spojeva. Jedan od njih je i AMS2759/10A (Automated Gaseous Nitriding Controlled by Nitriding Potential).[8]

2.3.3. Plazma nitiranje (ionitiranje)

Postupci ionizacije prvi puta su primijenjeni 60-ih godina 20. stoljeća. Ionitiranje je poboljšana verzija poznatih postupaka nitiranja koristeći se mehanizmom izbijanja iona. U vakuumu, električna energija visokog napona koristi se za stvaranje ionizirane atmosfere pri stvaranju plazme, pomoću koje se ubrzavaju dušikovi ioni prema dijelovima obratka. „Bombardiranjem“ ionima obradak se zagrijava, čisti se površina i u istu unose dušik. Iako ionitiranje nudi mnogobrojne prednosti u pogledu brzine trajanja postupka, dobivene kvalitete površine i slojeva, veće iskoristivosti energije, itd. Ograničavajući faktor je vrlo visoka cijena opreme. [5]



Slika 7. Shematski prikaz postrojenja za ionitiranje [14]

Ionsko nitiranje ili plazma nitiranje termokemijski je postupak koji je moguće primijeniti za nitiranje svih vrsta čelika i željeznih ljevova. Osnovu ionitiranja čini jako strujno tinjajuće pražnjenje koje nastaje kod podtlaka u evakuiranoj posudi (recipijentu) između katode i anode, kada se između njih uspostavi napon od nekoliko stotina volti. Uređaj za nitiranje tj. sam spremnik (recipijent) priključuje se kao pozitivan pol (katoda), a obradak koji želimo nitrirati kao negativan pol (anoda); prikaz na slici 7.

U vakumiranu posudu puštamo dušik, koji se ionizira. Zbog istog elektroni bivaju ubrzani u smjeru anode tj. stijenke recipijenta, a pozitivni ioni dušika u smjeru katode tj.usmjeru obradaka. Ioni dušika udaraju velikom energijom u površinu metalnih dijelova te „otprašuju“ atome željeza s površine tih metalnih dijelova. Ti otprašeni atomi željeza vežu se u plazmi s visoko reaktivnim atomima dušika u dušikom bogatom željezom nitridu FeN.

Navedeni nitridi, kao neutralne čestice, kondenziraju se na površini metalnih dijelova (obratka) i tamo se razlažu na druge tipove željeznih nitrida koji sve susiromašniji dušikom. Pri tom razlaganju jedan dio dušika ostaje u atomarnom stanju slobodan, te difundira u površinski sloj predmeta gdje se odvija proces nitriranja.

Razlikovno od ostalih postupaka nitriranja, uobičajeni parametri koje možemo mijenjati su vrijeme, temperatura i eventualno sastav plina; kod ionskog nitriranja još je moguće mijenjati razina vakuuma (podpritiska), katodni pad i gustoću struje. Određenom Kontrolom parametara moguće je dobiti različite strukturne faze u zoni spojeva. Ionitiranje je jedini postupak pri kojem je moguće dobiti monofaznu zonu γ -zonuspojeva debljine oko $8\mu\text{m}$.

Također je moguće dobiti monofaznu ϵ - zonu spojeva debljine do $50\mu\text{m}$. Kod ionitiranja možemo dobiti zonu spojeva bez poroznosti. Kod ionitiranja dijelovi se ne zagrijavaju nikakvom izvana dovedenom energijom, nego se površina obratka zagrijava pri učinku bombardiranja ionima. Površine koje nakon nitriranja trebaju ostati nenitrirane (mekane) mogu se zaštititi na dva načina. Jedan način je taj da se željena površina premaže pastom koja sprečava difuziju dušika i ostalih elemenata u površinu. Drugi način je pomoću odgovarajućeg mehaničkog prikriivanja željenih površina pomoću limova, čepovima i slično. Posuda je evakuirana pomoću vakuum crpke da se ukloni zrak i druge „nečistoće“, kao što su absorbirano ulje te razni ugljikovodici, koji mogu imati utjecaj na sam ishod nitriranja. Recipijent bi trebao biti izrađen od nehrđajućeg čelika.[10]

Tijekom procesa nitriranja obradak se nalazi u vakuumskoj komori pod tlakom od 0,5 do 10 mbar-a. Za postizanje tog podtlaka koristi se vakuumska crpka. Recipijent može biti različite visine ali vanjski promjer recipijenta mora odgovarati promjeru osnovne ploče. Sami recipijenti mogu se slagati jedan na drugoga čime dobivamo željene visine šarže, (recipijenti i peći). Recipijenti se postavljaju na osnovu ploču pomoći dizalice, a nosiva ploča ima gumenu brtvu po vanjskom promjeru. Moguće je i vizualno praćenje procesa kroz mali prozorčić koji se nalazi na samom recipijentu, novija postrojenja imaju i mogućnost nadgledanja samog procesa putem kamera. Neko posebno mehaničko pričvršćenje recipijenta na osnovnu ploče nije potrebno, a stabilnost je osigurana vlastitom težinom i podtlakom. Nosači nosive ploče obavezno moraju biti izolirani, najčešće su izrađeni od keramike, jer bi u protivnom došlo do kratkog spoja i odvijanje procesa ne bi bilo moguće. Zbog sigurnosti kompletno postrojenje obavezno mora biti uzemljeno. Plin koji se dovodi u vakuumsku komoru može biti amonijak, dušik ili mješavine dušika i vodika. Sustav za regulaciju procesa sadrži instrumente za praćenje procesa kao što su: postavljena temperatura, stvarana temperatura, ampermetar, voltmetar, vakuummetar i sat za mjerenje vremena trajanja procesa[10]

2.3.3.1 Tijek postupka ionitiranja

Prije samog postupka ionskog nitiranja dijelove (izradke), kao što je već prije bilo napomenuto, potrebno je odmastiti i osušiti. Nakon toga postupak ionskog nitiranja podijeljen je u nekoliko operacija:

1. Postavljanje šarže
2. Vakuumiranje
3. Uključivanje struje i plina
4. Grijanje na odgovarajuću temperaturu
5. Držanje na odgovarajućoj temperaturi
6. Završetak procesa
7. Hlađenje
8. Devakuiranje (puštanje zraka u komoru)
9. Podizanje poklopca i uzimanje obrađenih dijelova

Prva operacija, nakon što se obradak očisti i pripremi za nitiranje, je postavljanje šarže. Nakon što se postavi šarža slijedi vakuumiranje na željeni tlak 0,5 do 10 mbar-a. Kad se postigne željeni tlak uključuje se električan napon i dovod plina.

Uključivanjem električne struje počinje grijanje do željene temperature. Vrijeme zagrijavanje na željenu temperaturu obrade traje ovisno o veličini obratka, te može trajati i do 24 sata. Difuzija dušika počinje negdje oko 350°C, pa se već i na toj temperaturi može odvijati proces ionskog nitiranja, ali samo za određene vrste materijala. Kada se postigne temperatura procesa obradak se drži na toj temperaturi određeno vrijeme, ovisno o materijalu koji se ionitrira te o traženoj debljini pojedinih slojeva. Nakon što proces završi peć se gasi i slijedi hlađenje u vakuumu. Vrijeme hlađenja ovisi o veličini nitiranih dijelova i može trajati čak do 24 sata. Kad temperatura padne ispod 180°C otvara se čep, te se u vakuumsku komoru pušta zrak: tada se tlak u vakumskoj komori izjednačava sa okolnim. Nakon izjednačavanja tlaka slijedi otvaranje peći, tj. podizanje recipijenta i ohlađivanje obratka na temperaturu okoline, te vađenje istog. [2]

2.3.3.2. Parametri ionitiranja

Za razliku od ostalih postupaka nitiranja gdje uglavnom mogu varirati parametri procesa, vrijeme, temperatura i sastav plina, kod ionskog nitiranja mogući parametri koji variraju mogu biti i podpritisak (vakuum), katodni pad i gustoća struje.

a) Napon i gustoća struje

Tinjajuće izbijanje nastaje na temelju fizikalnih zakonitosti kod sudaranja između nosioca naboja u električnom polju. Na taj način se kod ionizacije atoma plina i molekula u tijeku nastaju novi nosioci naboja koji dovode do kontinuiranog izbijanja struje između anode i katode.

Nitridni postupci događaju se u području jake struje tj. u području anomalno nestabilnog i strujno jakog tinjajućeg pražnjenja. Glavna pretpostavka ionskog nitiranja je upravljanje i vladanje tim anomalnim tinjajućim pražnjenjem.

b) Tlak u peći tijekom procesa

Kao što je već prije bilo navedeno tlak kod ionskog nitiranja može iznositi između 1 i 10 mbar-a što se ostvaruje pomoću vakum pumpe. Koristeći niske tlakove vjerojatnost sudara iona je niža, a time i slobodna dužina puta od katodno otpuštenih atoma duža i mogućnost povratne difuzije je smanjena.

c) Sastav plina

Koristeći razne plinove ili njihove mješavine mogu se dobiti različite zone spojeva. Bolja mehanička svojstva postižu se monofaznim zonama spojeva i to po mogućnosti bez pora. Koristeći mješavinu plinova koja sadrži metan (nosioc ugljika) rezultirati će postupkom ionskog nitrokarburiranja

d) Temperatura procesa

Kod ionskog nitiranja temperatura procesa je niža nego kod plinskog nitiranja te stime više očuvane granica tečenja pa su deformacije obratka manje. Prednosti i nedostaci primjene viših odnosno nižih temperatura procesa; prednosti nižih temperatura (350°C - 500°C)

Budući da temperatura nitiranja mora biti barem 50°C niža od temperature popuštanja, mogu se nitirati dijelovi koji su prethodno bili kaljeni i popušteni na relativno visoke temperature popuštanja. Na taj način može se zadržati visoka tvrdoća u jezgri koja je dobra nosiva podloga za nitirani sloj.

Pri nižim temperaturama nitiranja ostaje sačuvana viša vrijednost granice tečenja što bitno utječe na uvjete deformacije.

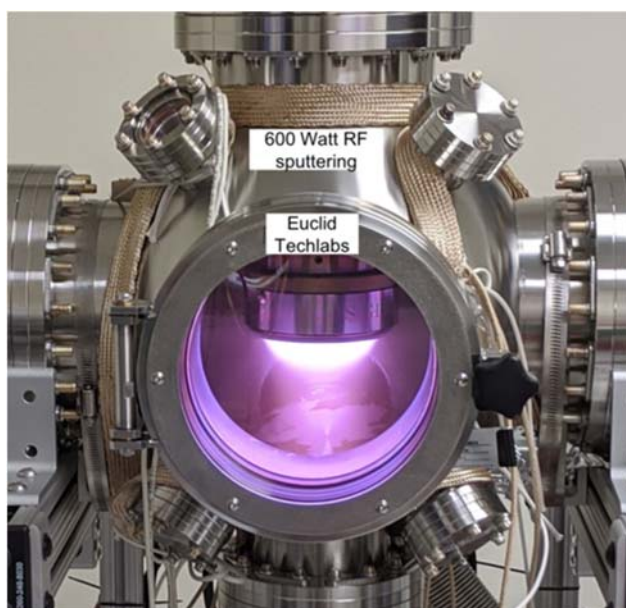
Prednosti viših temperatura (580°C - 630°C) su povećane debljine zone spojeva, povećanje zone difuzije, te smanjeno vrijeme trajanja procesa (ovisno o trajanju procesa nitiranja utječemo na dubinu difuzije)

Trajanje procesa nitiranja varira

- 10 sati (jako kratko)
- 40 sati (srednje trajanje procesa)
- 120 sati (ekstremno dugo). [2]

2.3.3.3 Faze plazma nitriranja

Tijekom plazma nitriranja dogoditi će se tri reakcije na površini materijala koji se obrađuje. U prvoj reakciji, željezo i druge nečistoće se skidaju sa površine procesom koji se zove "Sputtering" (u daljnjem tekstu: otprašivanje) ili redukcijskom reakcijom sa vodikom. Udarac iona vodika ili argona koji bombardiraju radnu površinu oslobađaju nečistoće koje kasnije izvlači vakuumski sistem. Skidanje ovih nečistoća omogućava difuziju dušika u površinu.

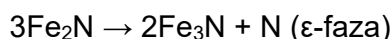
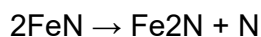


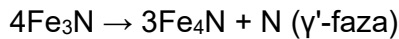
Slika 8. Sputtering uređaj za otprašivanje tvrtke Euclid techlabs [20]

Tijekom druge reakcije, i kao rezultat udara otprašenih ioniziranih atoma, na površini počinje stvaranje željeznih nitrida.



Tijekom treće reakcije, počinje raspadanje FeN pod stalnim otprašivanjem plazme. FeN se raspada na ϵ fazu, a odmah nakon toga na γ fazu u dušik-željezo zonu spojeva.





Vodik igra bitnu ulogu, kako u početnoj fazi dok se čisti površina, tako i u drugoj fazi kada počinje difuzija dušika. U početnoj fazi služi kao redukcijski element za okside na površini, te ju tako čisti i priprema da oksidi ne bi onemogućili difuziju dušika. U drugoj fazi, vodik ne djeluje samo redukcijski nego i direktno u utječe na difuzijsku zonu tako što razrjeđuje dušik i smanjuje mu potencijal u peći.

Iako u peći nema kisika, može doći do razugljičavanja vezivanjem sa slobodnim atomima vodika te nastaje metan, CH_4 . To može biti pozitivno jer se tako skidaju površinske naslage ugljika te se olakšava difuziju dušika. Ako je kisik prisutan u peći, njegova prisutnost pospješuje razugljičavanje stvaranjem CO_2 , ali ako ga ima $>3\%$, prvo se stvara sloj oksida koji sprječava transport ugljika od jezgre na površinu i djelomično zaustavlja proces razugljičavanja.[1]

Argon se također koristi u primarnoj fazi plazma nitriranja kao plin za čišćenje. Iz razloga što je argon teži plin od dušika i vodika, pa kad se atomi argona ubrzaju isti sadrže puno veću kinetičku energiju što pospješuje proces čišćenja. U praksi se koristi u kombinaciji sa vodikom do maksimalno 10% Ar.

Površine koje nakon nitriranja trebaju ostati nitrirane (mekane) mogu se zaštititi na dva načina. Jedan način je taj da se željena površina premaže pastom koja sprečava difuziju dušika i ostalih elemenata u površinu. Drugi način je pomoću odgovarajućeg mehaničkog prikriivanja željenih površina pomoću limova, čepovima i slično [10]

2.3.3.4 Prednosti i nedostaci plazma nitriranja

Prednosti ionskog u odnosu na druge postupke nitriranja su [13]:

- kraće vrijeme obrade (za 30-50%) za dobivanje iste debljine sloja;
- postupak se može provoditi kao završna operacija tehnološkog procesa jer smanjuje deformacije obrađivanih predmeta;
- stabilnost oblika i dimenzija obrađivanih predmeta uz minimalna zaostala naprezanja;- izborom odgovarajućih parametara mogu se dobiti slojevi različitog faznog sastava,npr. može se postići difuzijska zona bez zone spojeva kao i zona spojeva s točno željenim faznim sastavom (npr., monofazni γ' -sloj debljine 2-8 μm . monofazni γ' -sloj debljine do 30 μm bez poroznosti itd.);
- dobivenu zonu spojeva ili "bijeli sloj" karakterizira velika adhezija;
- zona je koherentna i strukturno je gusta (nema poroznosti);
- jednostavna zaštita površina za selektivno ionitiranje (pastama te galvanskim ili kemijskim putem);
- relativno niska potrošnja energenata (električna energija, radni plin);
- visoka čistoća obrađivanih predmeta;
- bitno povećanje vijeka trajanja obrađenih predmeta (velika otpornost na trošenje i zamor);
- postupak je potpuno ekološki prihvatljiv;
- pri obradi nehrđajućih čelika nije potrebna depasivacija;
- slojevi su manje krhki, a tvrdoće slojeva imaju više vrijednosti (800-1200 HV);
- nizak koeficijent trenja, veća zamorna čvrstoća i povećana otpornost na trošenje;
- dubina sloja je homogena, čak i kod predmeta složenog oblika;
- postupak može biti i niskotemperaturan (npr. kod 375 °C), što zadržava visoku čvrstoću jezgre, mala je distorzija, velika dimenzionalna stabilnost;
- operativna je cijena relativno niska (potrošnja energije je za 10-30% niža nego kod plinskog nitriranja);
- postupak je pogodan za automatizaciju itd.

Nedostatci ovog postupka su[13]:

- složeno ili otežano odvijanje ionskog nitriranja predmeta s dubokim otvorima (ponekad se treba koristiti i unutarnja elektroda);
- relativno složena oprema i visoka ulaganja u opremu;
- nužno je odvijanje procesa po strogo propisanim tehnološkim parametrima jer može doći do pregrijavanja obrađivanih predmeta, ako npr. napon, struja ili tlak nisu pod nadzorom;
- potrebni su precizni fiksatori s električnim spojevima (da se izbjegne lokalno pregrijavanje)
- duže je vrijeme postupka u odnosu na postupak nitrokarburiranja;
- teškoće s mjerenjem temperature i temperaturnom homogenom, posebno, obradbu predmeta složeniije geometrije.

2.3.4. Kratkotrajno kompleksno nitriranje

Postupci „karbonitriranja u plinu“ odnosno „kratkotrajnog nitriranja s E-fazom“ su relativno novijeg datuma (razvijeni su 60-ih godina dvadesetog stoljeća, značajan doprinos dao je prof. Prenosil), ali se već danas može reći da su u tako kratkom razdoblju svojim prednostima u odnosu na ostale postupke termo-kemijskih obrada potvrdili opravdanost ulaganja.

Osnova postupka „klasičnog nitriranja u struji amonijaka“ predstavlja toplinskom disocijacijom proizvedeni dušik i njegova difuzija u željeznu matricu pri temperaturama ispod A_1 granice u sustavu Fe–N što znači bez strukturnih pretvorbi (kao što imamo kod postupaka kaljenja, gdje je to osnova) pa se prema tome ne bi mogao prihvatiti naziv „Unitrirno kaljenje“

Gore spomenuti postupci nitriranja odvijaju se također pri tim temperaturama, ali u struji NH_3 i još neke plinske komponente (propan, CO_2 , CO, egzoplina, endoplina, itd) odnosno u plazmi sa sličnim komponentama ili rastopljenim solima, što pored difuzije dušika u željeznu matricu daje još neki od elemenata (C, O, S, itd)

Samo prisustvo više kemijskih elemenata u nitriranom sloju te stvaranje različitih spojeva (nitridi, karbonitridi, oksinitridi, itd) bi nas moglo uputiti na prikladniji naziv postupaka te ćemo u daljnjem tekstu za ovu grupu postupaka koristiti naziv „kompleksno nitriranje“.

Ovi postupci su razvijeni s ciljem da se nadomjesti postupak nitriranja u cijanidnim solnim kupkama (zbog njegove otrovnosti) i da se za isto vrijeme dobiju nitrirani slojevi jednake građe kao kod nitriranja u solnim kupkama. [4]

Glavne nedostatke „klasičnog“ postupka nitriranja – dugo trajanje, povezano s velikim utroškom energije te izrazita krhkost dobivenih slojeva, pokušava se ukloniti različitim načinima odnosno postupcima čije su zajedničke karakteristike – povećanje „potencijala“ medija u kom se postupak nitriranja izvodi i ubrzanje difuzije u sloju.

Kasnijim razvojem postupaka nitriranja u različitim solnim rastvorima, plazmi različitih plinova i u krutim sredstvima, težište se pojavljuje na stvaranje vanjskog dijela nitriranog sloja – poznatog pod nazivom „zona spojeva“. Takav sloj svojom povećanom tvrdoćom i uslijed difuzionih elemenata dobivenom nemetalnom strukturom, predstavlja osnovni činitelj povišenja otpornosti na trošenje.

Nitrirani slojevi dobiveni tim postupcima, prema dobivenim spojevima u sloju i ostalim karakteristikama obuhvaćeni zajedničkim nazivom „kompleksno nitriranje“, imaju u praksi veoma različit, kako geometrijski izgled, tako i sastav. Upravo izmjena izgleda i sastava nitriranog sloja, izazvana promjenom postupka, atmosfere i trajanja nitriranja, predstavlja bazu pri optimizaciji nitriranog sloja u odnosu na trošenje. [5]

Karakteristika tih postupaka je da se nitriranje vrši u mješavini plinova koja se sastoji od amonijaka, iz komponente koja istovremeno odaje ugljik (npr. propan, endoplin, egzoplin), a ponekad se dodaje zrak ili kisik. Komponenta koja odaje ugljik, dodaje se zbog istovremenog obogaćivanja zone spojeva ugljikom. U tablici 2. Prikazani su sastavi atmosfera koji se upotrebljavaju kod nekih postupaka kratkotrajnog plinskog nitriranja. [4]

Tablica 2. Sastavi atmosfera kod nekih postupaka kratkotrajnog plinskog nitriranja [4]

POSTUPAK (Komercijalni naziv)	Sastav atmosfere
NIKOTRIRANJE	50% amonijak + 50% endoplin
NITROC	50% amonijak + 50% egzoplin
TRINIDING	10 do 50% amonijak + metan + zrak + egzoplin
NIKOFER	amonijak + propan
-	90% amonijak + 10% ugljični dioksid
(Rumunjski patent)	48% amonijak + 48% metan + 3 do 4% kisik

2.4 Utjecaj legirnih elemenata na nitriranje

Aluminij:

Predstavlja važan legirni element za nitriranje jer ima svojstvo stvaranja nitrida. Također reagira sa niklom i titanom stvarajući intermetalne spojeve (Ni_3Al i Ni_3Ti). Aluminij jako sužava austenitno područje, ali ne doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava čelika.

Krom:

Krom jako lako stvara karbide i zato je jedan od značajnijih legirnih elemenata. Dodaje se čelicima za izradu reznih alata jer karbidi povisuju otpornost na pritisak i na abrazijsko trošenje. Time se povećava izdržljivost i trajnost oštrice alata. Krom omogućava da se čelici nakon austenitiziranja hlade u ulju ili čak na zraku jer im povisuje prokaljivost i snižava temperaturu početka stvaranja martenzita (M_s). Udarni rad loma je manji nego kod ostalih čelika i utječe na sklonost krhkosti nakon popuštanja. To se izbjegava legiranjem sa molibdenom.

Molibden:

Molibden se najčešće koristi u kombinaciji sa drugim legirnim elementima. On povećava prokaljivost i čvrstoću čelika. Molibden sprječava pojavu visokotemperaturne krhkosti i popuštanja. Također, utječe na povišenje granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i granice puzanja. Utječe na sitnozrnatost čelika jer je jak karbidotvorac. Time poboljšava rezne karakteristike brzoreznih čelika.

Vanadij:

Vanadij povisuje tvrdoću i otpornost na trošenje stvaranjem stabilnog karbida VC ili V_4C_3 . Jak je karbidotvorac i nitridotvorac. Koristi se u brzoreznim čelicima te alatnim i konstrukcijskim čelicima namijenjenim za rad pri povišenim temperaturama.[2]

2.5 Svrha i područje primjene nitiranja

Vrlo je velik broj mogućih primjena nitiranja, slika 9. Nitiranje se upotrebljava kad je dijelovima iz željeznih metala potrebno postići barem jedno od sljedećih svojstava:

- veliku otpornost na trošenje (prvenstveno adhezijsko)
- povećanu dinamičku izdržljivost kod promjenjivog dinamičkog opterećenja (savijanje i torzija)
- visoku površinsku tvrdoću i određenu dubinu sloja radi otpornosti na visoki lokalni pritisak i udarce
- antikorozivnost (najviše kod nelegiranih čelika)
- tvrdoću na površini i otpornost na trošenje pri povišenim temperaturama
-

Nitrirani sloj općenito se sastoji iz takozvane zone spojeva na samoj površini i difuzione zone koja se nalazi ispod nje. Zona spojeva (znatno je manje debljine od difuzione zone) je nosilac otpornosti na trošenje, a difuziona zona ima presudnu ulogu, kad se radi o dinamičkoj izdržljivosti i o otpornosti na pritisak. [4]



Slika 9. Nitrirani čelični zupčanici[21]

Otpornost na adhezijsko i kemijsko trošenje možemo poboljšati npr. toplinskom obradom nitriranjem, a otpornost stvaranje oksidnih slojeva na odljevku možemo spriječiti prevlačenjem metalnim slojevima otpornim na oksidaciju, lakiranjem ploha ili upotrebom korozijski postojanih čeličnih odljevaka. [11]

2.6 Deformacije pri nitriranju

Suprotno uvriježenom mišljenju deformacije se kod nitriranja ipak događaju. Promjenedimenzija, slika 10, proizašle od procesa nitriranja se definiraju kao jednolik rast na neposrednopovršini. Količina rasta je određena sljedećim faktorima i očituje se upromjenidimenzija: 1.kemijski sastav čelika, 2.disocijacija plina ili omjer plinova, 3.temperatura procesa, 4.vrijeme procesa pri procesnoj temperaturi koje utječe na debljinu zone spojeva.

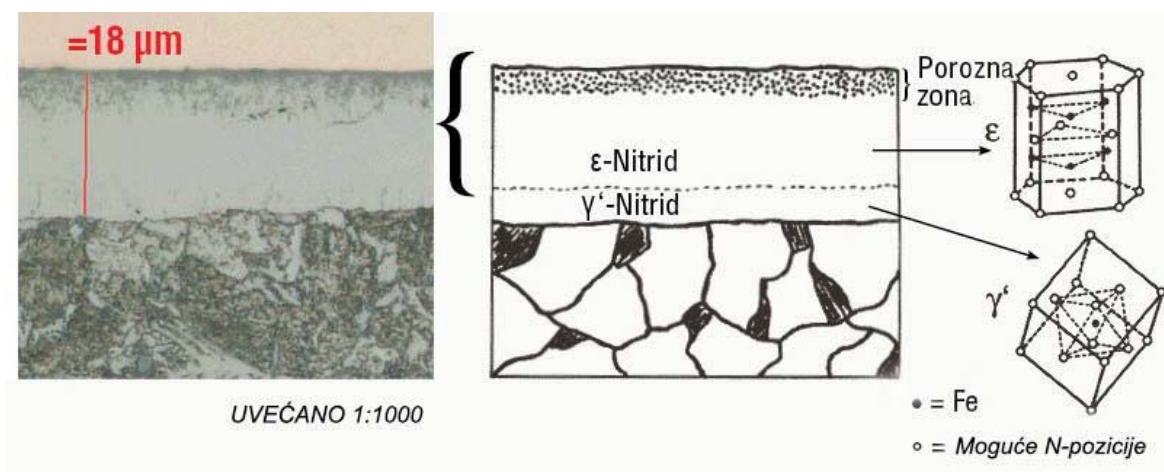


Slika 10. Deformacija nitridnog sloja vidi se na mjestu gdje se gubi fokus fotografije [22]

Deformacije koje se definiraju kao uvijanje i savijanje, te vode do promjene oblika mogu biti rezultat: 1.miješane zaostale faze koje su posljedica predugog vremena hlađenja pri poboljšavanju (prisutnost zaostalog austenita); 2.zaostalih naprezanja kao posljedica mehaničke obrade i propuštanje odrađivanja žarenja za redukciju zaostalih naprezanja;3.slaganje obradaka jedan na drugi u komori za obradu; 4. odabira pogrešne temperature obrade ako su prisutne zaostale faze. Ako je temperatura procesa viša od temperature kaljenja, bilo koja od zaostalih faza bi se mogla transformirati, također treba voditi računa o provođenju stabilizirajućih procesa prije nitriranja (duboko pothlađivanje). [1]

2.7 Mikrostruktura nitriranog čelika

Stvaranje nitrirane površine počinje kao serija početnih klica koje rastu na površini čelika. Te klice kasnije prerastaju u zonu spojeva. Ovaj sloj je vrlo tvrd i krhak i sastoji se od dvije miješane faze. Ovaj sloj ne difundira u čelik nego ostaje na samoj površini i raste sa vremenom, temperaturom i sastavom plina. Zona koja je odmah ispod zone spojeva se zove difuzijska zona. Ova zona je sastavljena od stabilnih nitrida koji se stvaraju u reakciji sa nitridotvornim elementima u čeliku. [1]



Slika 11. Sastav nitridnog sloja [22]

Nitridi započinju svoj rast nukleacijom γ' -nitrida na površini u prisustvu atmosfere za nitiranje. Ovaj nukleacijski proces napreduje dok ne počne stvaranje ϵ -nitrida. Ugljik utječe na količinu γ' i ϵ -nitrida, što je veći udio ugljika u čeliku u zoni spojeva će biti više γ -nitrida, a što je udio ugljika manji biti će više ϵ -nitrida. Na debljinu zone spojeva udio ugljika nema skoro nikakav utjecaj. Iako nema utjecaj na debljinu, ugljik određuje sastav zone spojeva. Ako je debljina zone spojeva uvjet, onda treba pomno birati čelik da bi se dobila tražena površinska svojstva. Debljina zone se može kontrolirati odabirom procesa. Također se nastoji kontrolirati razrijeđivanjem atmosfere, dvostupanjskim Floe procesom ili ionitranjem. Treba li debljinu zone kontrolirati, ovisiti će o primjeni obratka, te vlastitim radnim uvjetima. [6]

3.0 Uvod u koroziju čelika

Korozija je nepoželjna i nepovratna kemijska reakcija čelika na djelovanje različitih medija. Najčešći produkt korozije čelika je željezni oksid popularno poznat kao "hrđa". Korozija ovisi i o galvanjskoj nabijenosti, kod vodiča koji su pod naponom ili pri kontaktu raznih metala s različitim elektropotencijalom. Također brzina propadanja izrađenih dijelova ili sklopova povećava se u kiselim, lužnatim ili sa solima bogatim medijima. Posljedice korozije su smanjenje mase i dimenzija (rjeđe prividno povećanje mase zbog ostajanja čvrstih produkata na površini), povećanje hrapavosti, pojava pukotina i perforacija i dr.što je vidljivo na slici 12.

Da bi došlo do procesa oštećivanja materijala u datom sustavu mora postojati kemijska ili biološka sila, ovisno o mehanizmu i procesu međudjelovanja dvaju ili više medija; bile to različite tekućine, plinovi ili obični zrak. Takvom djelovanju opiru se fizikalni i kemijski zakoni otpora unutar materijala, kojima je brzina oštećivanja obrnuto proporcionalna. Proces korozije spontani je proces koji se ne može spriječiti, već samo usporiti. [15]



Slika 12. Primjer korozije raznih tehničkih materijala u izradcima [23]

Unutarnji činitelji oštećivanja korozijom su:

- elementarni (kemijski) i fazni (strukturni) sastav konstrukcijskog materijala
- stupanj kristaliničnosti
- učestalost i vrsta defekata kristalne rešetke
- zaostala mehanička naprezanja
- oblik predmeta
- stanje površine u pogledu onečišćenja, površinskih filmova i hrapavosti.

Vanjski činitelji oštećenja korozijom su:

- sastav medija tj. okolnog fluida
- temperatura, tlak i druga mehanička opterećenja
- stupanj turbulencije fluida
- nazočnost čvrstih čestica u fluidu
- postojanje slojeva čvrstih korozijskih produkata (hrđe, okujine, patine i sl.)
- postojanje taloga i naslaga (kamenca, pepela, čađe itd.)
- izloženost zračenju
- položaj predmeta i dodir s drugim konstrukcijskim materijalima.

Ukratko, koroziju možemo opisati kao "skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi", tražeći ravnotežu. [15]

3.1 Vrste korozije čelika

U strojarstvu je potrebno razlikovati kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija odvija se bez prisustva električne struje u vodičima, dok je elektrokemijska korozija sveprisutna pri metalima i vodičima gdje postoji razlika u elektropotencijalu, odnosno električni napon.

Elektrokemijska korozija nastaje na mjestima gdje postoji razlika električnog potencijala između dva različita materijala ali i između dva područja istog materijala uz prisustvo elektrolita. Elektroliti su uglavnom voda ili vodene otopine; neplemenitiji metal (uglavnom Fe) je anoda i on se troši dok se katoda ne troši.[11]

3.2 Opća korozija čelika

Opću koroziju karakterizira ravnomjerno smanjivanje debljine metala. Korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna.

Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i na vrijeme predvidjeti kada korozijom napadnuti dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim.

Neravnomjernu opću koroziju karakterizira različita brzina korozije na pojedinim mikrolokacijama površine metala, što ju čini opasnijom od ravnomjerne. Do opće korozije dolazi kad je čitava površina materijala izložena djelovanju agresivnog okoliša pod približno jednakim uvjetima obzirom na unutrašnje i vanjske čimbenike korozije, a najčešće se odvija na velikim površinama limova. Tijekom procesa ovog tipa korozije dolazi do zamjene anodnih i katodnih mjesta zbog čega je rastvaranje metala približno jednako po čitavoj njegovoj površini.

Brzina odvijanja korozije predočava se dubinom prodiranja korozijskih procesa u metal u određenom vremenskom periodu. Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od raznih oblika korozije lokalnog karaktera jer omogućuje lako predviđanje vijeka trajanja konstrukcije. [16]

3.2.1 Lokalna korozija

Lokalna korozija nastaje na mikro-razini, često na granicama zrna materijala, i djeluje ubrzano na usko lokaliziranom području. Kristalna zrna predstavljaju katodu, a granice zrna anodu. Uslijed nedostatka kisika u području korozije, ona prodire dublje u metal stvarajući tako rupice u materijalu. [16]

Lokalna korozija može se podijeliti na, pjegastu koroziju, rupičastu (pitting) koroziju, potpovršinsku koroziju i kontaktnu koroziju. [11]

3.2.2 Pjegasta korozija čelika

Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mjesta na metalnoj površini, ostavlja karakteristične pjege po površini metala, što rezultira neestetskim izgledom metala. Lako je uočljiva i nije toliko opasna. [11]

Ograničena je na pojedine veće dijelove metalne površine vidljivo na slici 13. [17]



Slika 13. Detalj primjer pjegaste korozije [17]

3.1.3 Pitting (rupičasta) korozija čelika

Rupičastu koroziju karakteriziraju male ali obično dublje rupice. Takva je jedan od najopasnijih oblika korozije jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, relativno teško otkriti. Događa se vrlo brzo te prodire u metal bez da uzrokuje vidljivi gubitak mase. Moguća je pojava iznenadnih havarija, iako je gubitak materijala neznan. Ista se može pojaviti i na nehrđajućim čelicima u morskoj vodi i drugim atmosferama ako nisu pravilno odabrani (+Cr, Mo, Ni) [11]

Jamičasta korozija (rupičasta, točkasta, eng. pitting) je usko lokalizirani oblik korozije koji se događa kada medij koji uzrokuje koroziju napada materijal i uzrokuje nastajanje malih rupa vidljivo na slici 14. Rupičasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti. Događa se vrlo brzo te prodire u metal bez da uzrokuje vidljivi gubitak mase [17]



Slika 14. Primjer "pitting" rupičaste korozije [24]

3.1.4 Korozija u procjepu

Korozija u procjepu je srodna rupičastoj koroziji, samo što se umjesto rupica javljaju procjepi. [16]

Korozija u procijepu javlja se u procijepima i pukotinama konstrukcije. Ovaj oblik korozije je elektrokemijskog karaktera, a najčešće započinje zbog:

- nestajanja inhibitora u procijepu
- nestajanja kisika
- smanjenja pH vrijednosti medija u pukotini (raste kiselost) ili
- koncentriranja aktivnih slobodnih iona.

Područje procijepa postaje lokalna aktivna anoda u odnosu na ostatak konstrukcije na kojoj se pukotina nalazi. Zbog aktivnosti anodnog područja, može doći do stvaranja nakupina iona (npr. iona klora) te sve intenzivnijeg otapanja metala. Slobodni ioni nakupljaju se u pukotini povećavajući električnu vodljivost medija [18]

3.1.5 Potpovršinska korozija

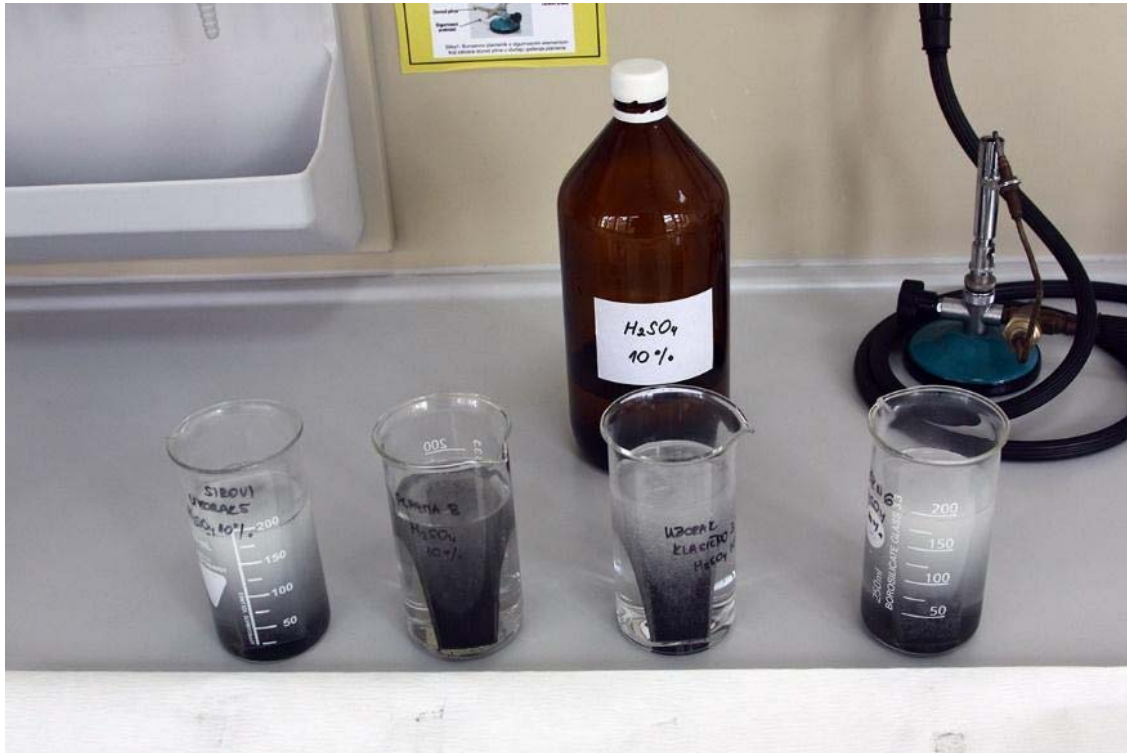
Potpovršinska korozija se pojavljuje kada se žarišta rupičaste korozije šire u dubini materijala te ga raslojavaju. Najraširenija je u valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i kiselinama. Na površini materijala pri tome često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog materijala [17, 19]

3.3 Reakcije pri kontaktu kiseline i čelika

Sumporna kiselina ima neobično ponašanje da, iako djeluje kao neoksidirajuća kiselina pri niskim do relativno visokim koncentracijama, pri visokim koncentracijama može djelovati kao jaka oksidirajuća kiselina. Željezo brzo korodira pri niskim koncentracijama sumporne kiseline, ali se pasivizira stvaranjem zaštitnog oksidnog sloja pri visokim koncentracijama [26].

Kontakt ugljičnog čelika s koncentriranom sumpornom kiselinom stvara trenutni kiselinski napad uz stvaranje plinovitog vodika i iona željeza, koji zauzvrat stvaraju zaštitni sloj FeSO_4 na metalnoj površini.

Ponašanje i mehanizam korozije mekog niskougličnog čelika u otopinama klorovodične kiseline proučavani su raznim kemijskim (razvoj vodika, HE i gravimetrija, ML) i elektrokemijskim (elektrokemijska impedancijska spektroskopija i potenciodinamička polarizacija) metodama pri 25 °C. Kemijski rezultati otkrili su da meki čelik korodira u otopinama HCl s konstantnom reakcijom; a brzina korozije raste s porastom koncentracije kiseline. Mikrostrukturne studije mekog čelika nakon uranjanja u otopine HCl različitih koncentracija pokazale su opću i rupičastu koroziju, a potonja postaje izraženija pri većoj koncentraciji HCl.



Slika 15. Rekcija sumporne kiseline s čelicima
eksperiment: lijevi uzorak nenitrirani

Dokazano je da se blago otapanje čelika u otopini HCl-a odvija putem višestupanjskog mehanizma. Ovaj mehanizam uključuje dva koraka, svaki od njih je karakteriziran otpuštanjem jednog elektrona, a jedan od njih je korak određivanja brzine. Korak određivanja brzine može uključivati apsorbirane $[\text{FeOH}]$ i/ili $[\text{FeClOH}]$ grupe. [27]

U kiselom mediju u većini slučajeva produkti korozije su topivi i ne pružaju nikakvu zaštitu od korozije. Stoga se u takvim medijima očekuje nastavak korozije sve dok metal potpuno ne korodira.

4.0 Eksperimentalni dio

4.1 Cilj rada

Svrha rada je ispitati kemijsku postojanost nitriranih uzoraka čelika Č4739. Cilj je odrediti koliko je, zapravo, nitrirana površina čelika otporna na djelovanje agresivne korozivne sredine. Stoga će se u radu ispitati djelovanje 10% otopina klorovodične i sumporne kiseline na koroziju nitriranih uzoraka čelika kroz određeni vremenski period.

Sva ispitivanja provedena su u laboratorijima Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju provedena su gravimetrijska određivanja brzine korozije na sobnoj temperaturi.

U strojarskom laboratoriju ispitane su površine uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom.

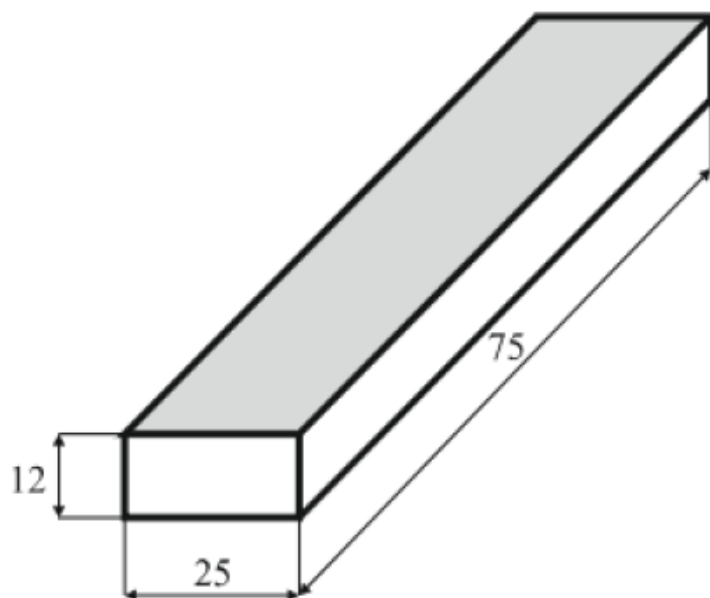
4.2 Materijali i kemikalije

Epruvete odnosno ispitni uzorci izrađeni su od čelika za nitriranje Č4739 (34CrAlMo5). Uzorci čelika koji su se ispitivali bili su sljedeći: uzorci čelika Č4739 koji nije nitriran, uzorci čelika koji je klasično nitriran, uzorci koji su nitrirani plazmom i uzorci čelika koji je podvrgnut kratkotrajnom kompleksnom nitriranju. Isti su označeni sukladno slici 20.

Uzorci su istih dimenzija i masa. $a = 25 \text{ mm}$, $h = 12 \text{ mm}$, $l = 75 \text{ mm}$.

Volumen uzoraka iznosi $V = a \times h \times l = 22500 \text{ mm}^3$

Površina istog je $S = 2(a \times h + a \times l + h \times l) = 6100 \text{ mm}^2$



Slika 16. Skica standardnog ispitnog uzorka

Sva korozijska ispitivanja provedena su u otopinama 10% klorovodične kiseline (HCl) i 10% sumporne kiseline (H_2SO_4) pri sobnoj temperaturi.

10% otopina klorovodične kiseline pripravljena je razrjeđivanjem 37% kiseline s destiliranom vodom, odnosno 98% sumporne kiseline s destiliranom vodom.

4.3 Metode rada

4.3.1 Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Gravimetrijska metoda jedna je od najbržih metoda koja se koristi kod određivanja brzine korozije, a zasniva se na mjerenju mase uzoraka metala prije i nakon izlaganja djelovanju agresivnog korozivnog medija. Svi uzorci čelika bili su izloženi djelovanju agresivnih otopina kiselina u ukupnom trajanju od 2 sata.

Brzine korozije su izračunate prema sljedećem izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1)$$

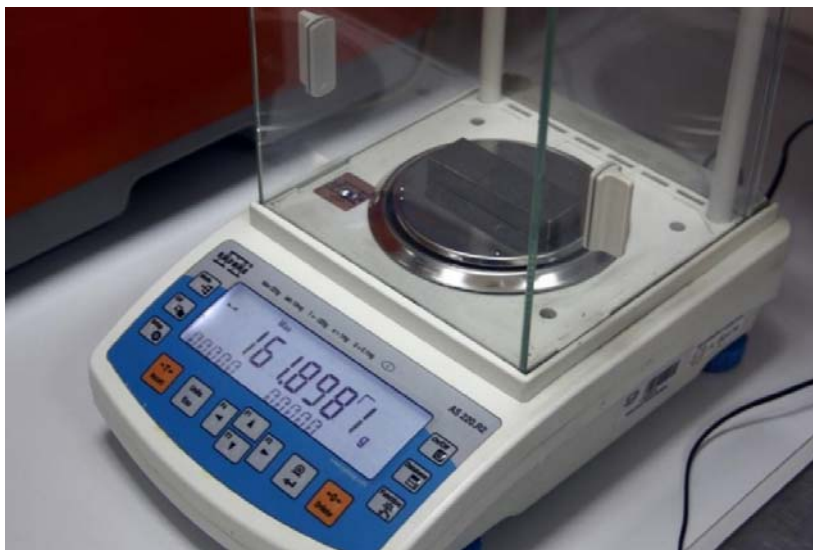
gdje je: Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon pokusa (mg)

v – brzina korozije ($\text{mg mm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

S – površina uzorka čelika (mm^2)

Δt – vrijeme trajanja pokusa (sati)

Mjerenje mase uzorka provedeno je na analitičkoj vagi prikazanoj na slici 17.



Slika 17. Analitička vaga.

Od ostalog pribora korišteno je sljedeće, te vidljivo na slici 18:

- laboratorijske čaše od 200 ml (8 kom), vidljive na slici 19.
- *Hvataljke (čelična pinceta)*
- *Posudice za odlaganje i ispiranje*
- *80% etanol za odmašćivanje*
- *Filter papir za podlogu i za čišćenje; vata*
- *Voda, destilirana*



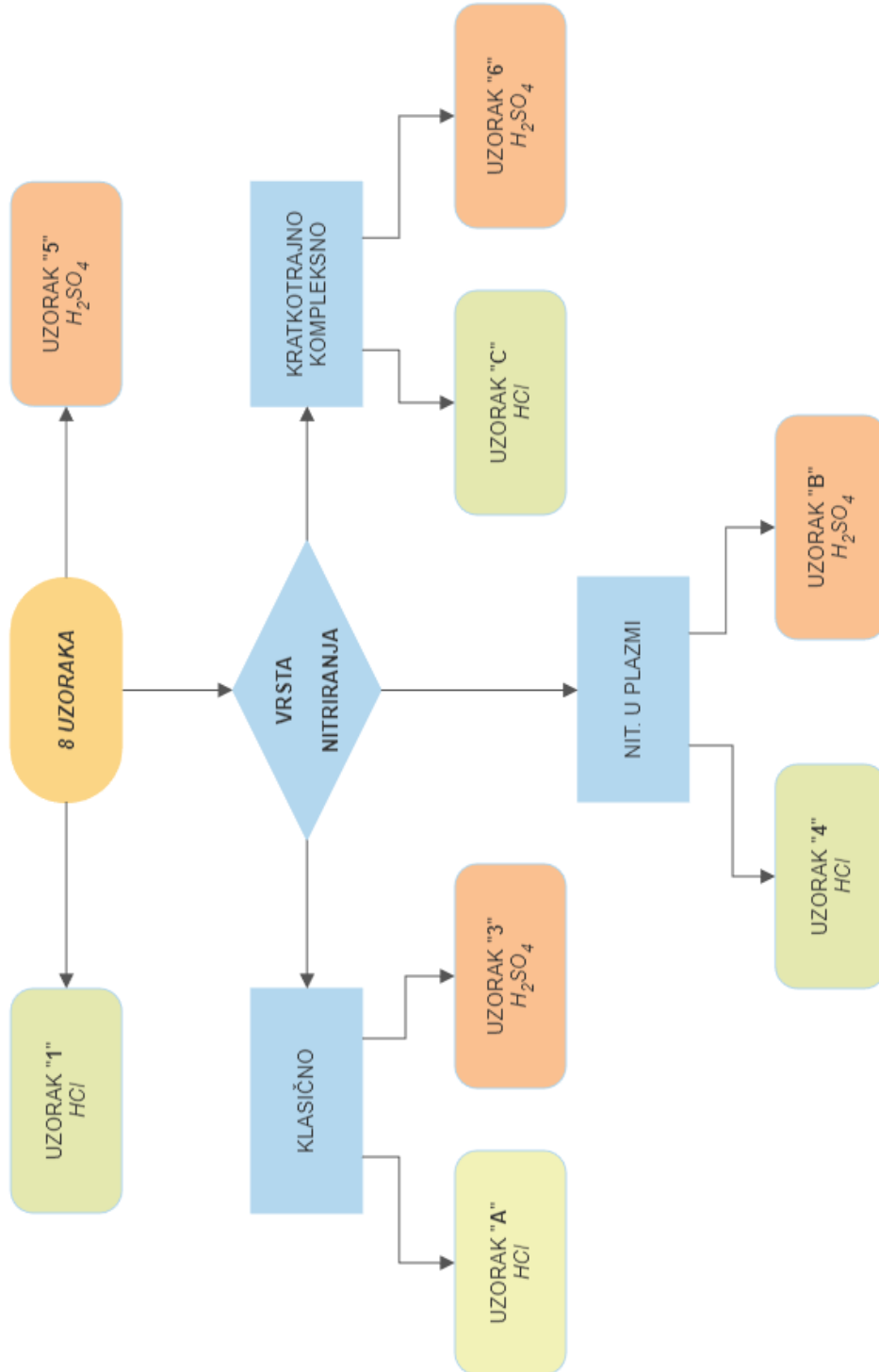
Slika 18. Laboratorijski pribor korišten za provođenje pokusa



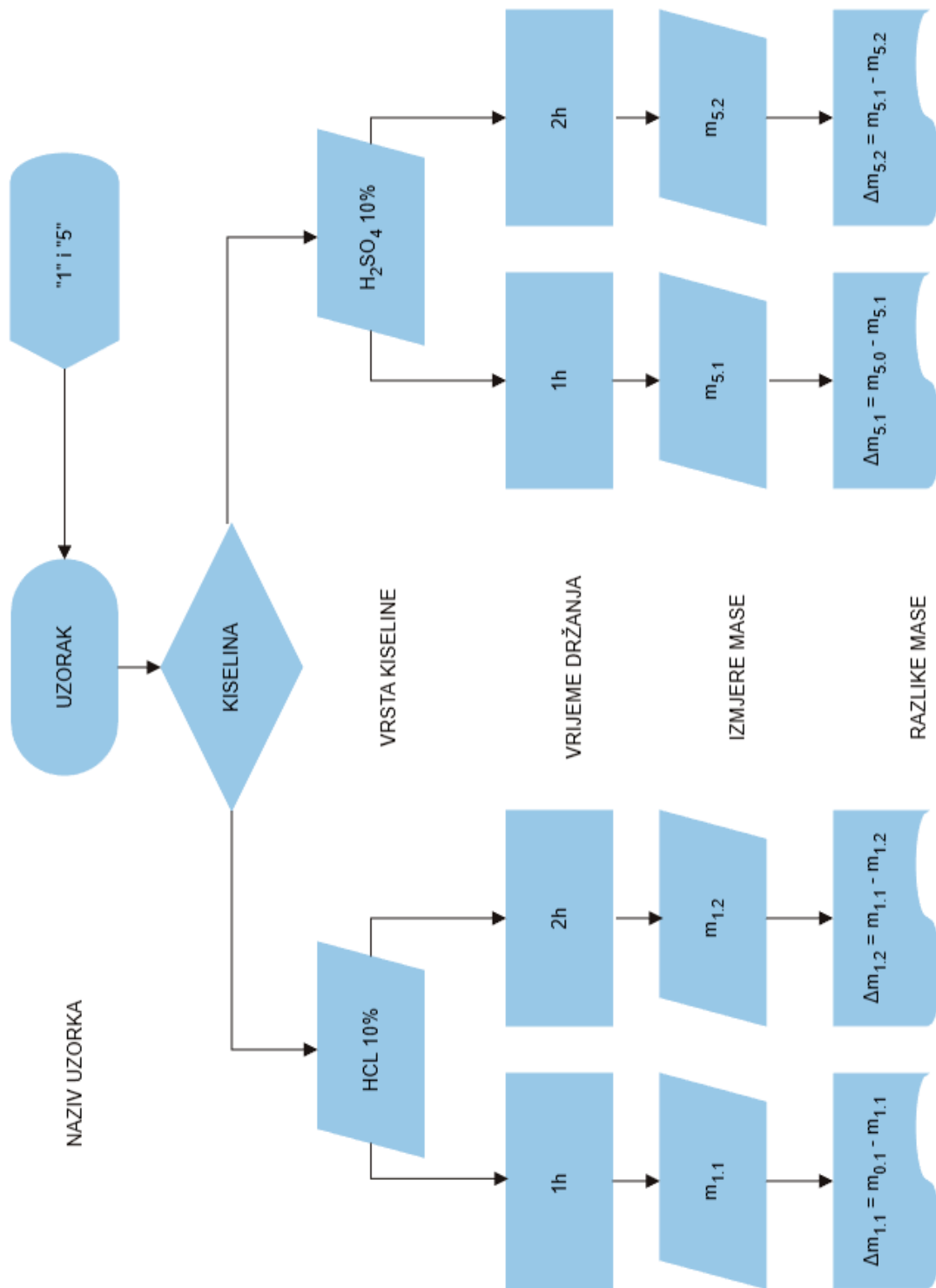
Slika 19. Laboratorijske čaše i kiseline

U sljedećem poglavlju prikazani su blok dijagrami određivanja nazivlja uzoraka i izmjera mase istih. Slika 20. prikazuje blok dijagram označavanja uzoraka koji se ispituju, a slika 21. blok dijagram označavanja masa pri ispitivanju.

4.4 Određivanje nazivlja pri provođenju eksperimenta



Slika 20. Blok dijagram označavanja uzoraka koji se ispituju.



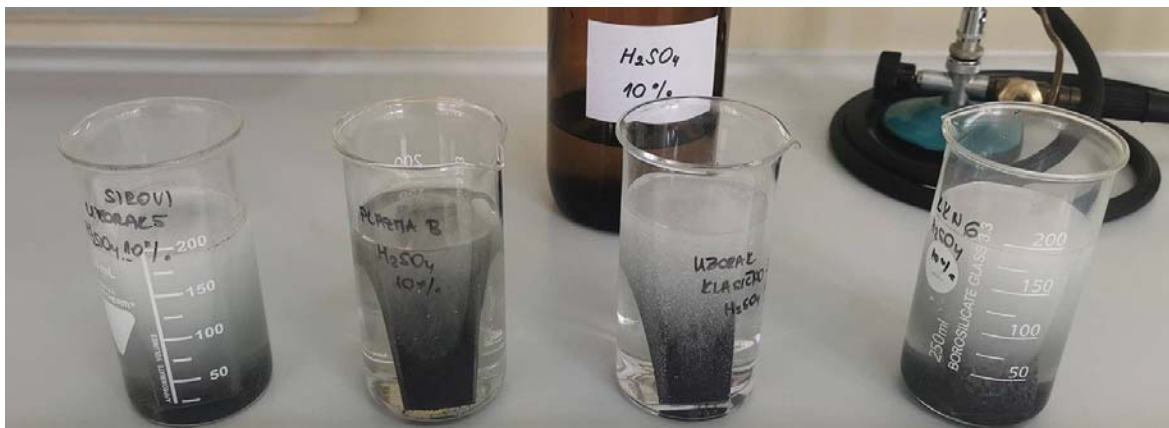
Slika 21. Blok dijagram označavanja masa pri ispitivanju.

4.5 Postupak provođenja gravimetrije

Ispitivani uzorci čelika prije provođenja postupka gravimetrije očišćeni su i odmašćeni u 80% etanolu i osušeni. Očišćene i odmašćene uzorke uranjamo u pripremljene otopine kiselina u označene čaše i promatramo reakciju. Nakon vremena, u našem slučaju jednog sata (1h), uzorke redom vadimo na papir podloge da se ocijede. Potom ih ispiramo u destiliranoj vodi, čistimo papirom u roli (skidanje otpalog sloja oksida i nusprodukata). Potom uzorke važemo na analitičkoj vagi i zapisujemo dobivene rezultate. Proces ponavljamo uranjanjem u kiseline s vremenom držanja od dodatnih 1 sat.

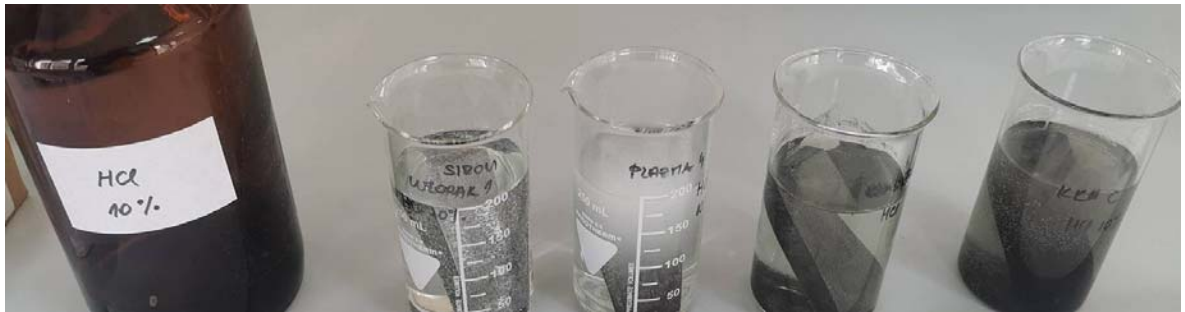
4.5.1 Nagrizanje u agresivnim medijima

Reakcija u sumpornoj kiselini je naoko bila prilično burna u samom početku, što možemo vidjeti na slici 22.



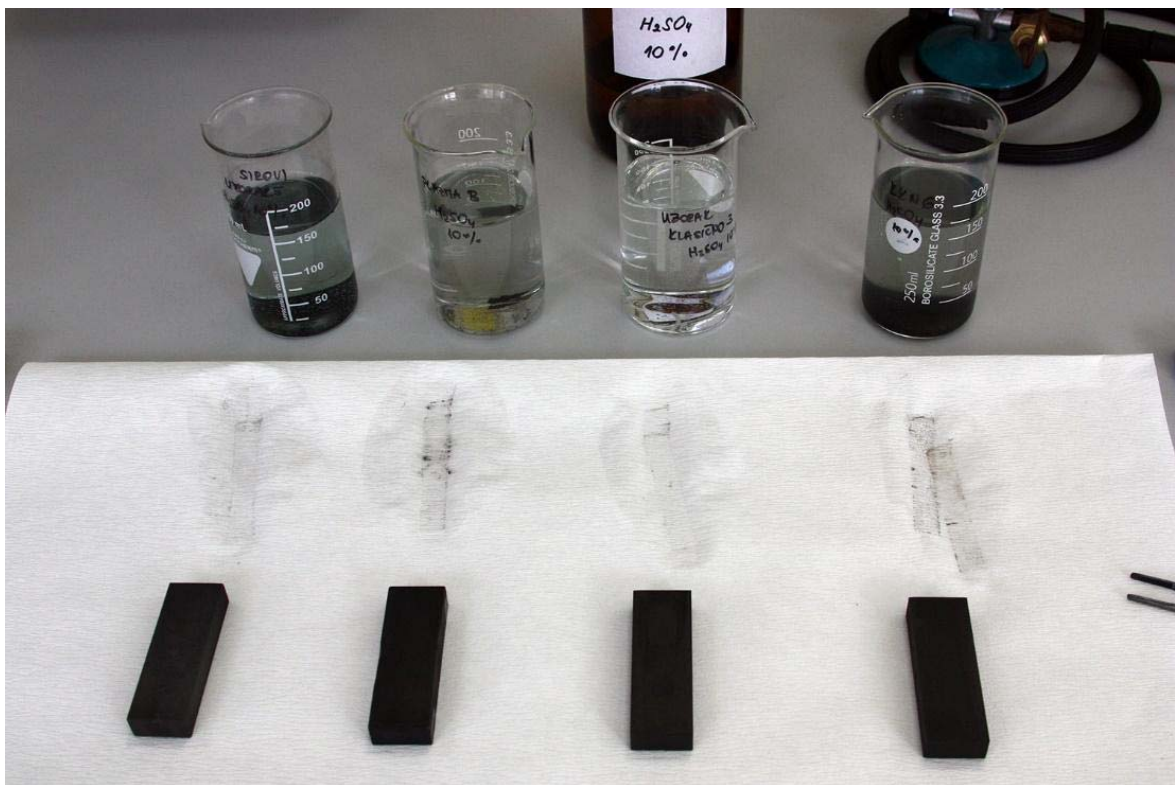
Slika 22.Uzorci čelika u 10% sumpornoj kiselini

Reakcija uzoraka na 10% klorovodičnu kiselinu također je oku bila vidljiva, iako nešto slabija intenzitetom, na dnu čaša određenih uzoraka nakupljao se talog nusprodukata što je vidljivo na slici 23. Nenitrirani uzorak "1" nije pokazao pretjeranu reakciju u HCl.



Slika 23. Uzorci čelika u 10% klorovodičnoj kiselini.

Slika 24. prikazuje uzorke netom izvađene iz sumporne kiseline, na kojima su jasno vidljivi slojevi korozivskih produkata nastalih reakcijom čelika sa otopinom sumporne kiseline.



Slika 24. Izgled uzoraka prije čišćenja papirom nakon 2 sata držanja u kiselini.

4.5.2 Izmjera mase i bilježenje podataka

Izmjera mase izrađena je analitičkom laboratorijskom vagom nakon 1 sata eksperimenta, zapisana u tablicu, te ponovljena nakon izlaganja od 1 sata.

Podaci iz tablice unose se u EXCEL aplikaciju za izračun gubitka mase prikazano u tablici 4.

Tablica 4: Rezultati ispitivanja EXCEL, neobrađeni podaci.

sirovi 1	161,8963	161,877	161,8628			0,0193	0,0142	0,0335
sirovi 5	162,3605			161,7413	160,1581	0,6192	1,5832	2,2024
plazma 4	159,3492	159,1589	158,8411			0,1903	0,3178	0,5081
plazma B	175,9322			175,6146	175,4595	0,3176	0,1551	0,4727
klasično A	175,8538	175,3252	175,3071			0,5286	0,0181	0,5467
klasično 3	159,9058			159,7794	159,654	0,1264	0,1254	0,2518
kkn c	173,0786	172,59	172,4511			0,4886	0,1389	0,6275
kkn 6	159,3069			158,6975	158,1256	0,6094	0,5719	1,1813
	analitička	HCL 1h	HCL 2h	H2SO4 1h	H2SO4 2h	dM1	dM2	dMsum

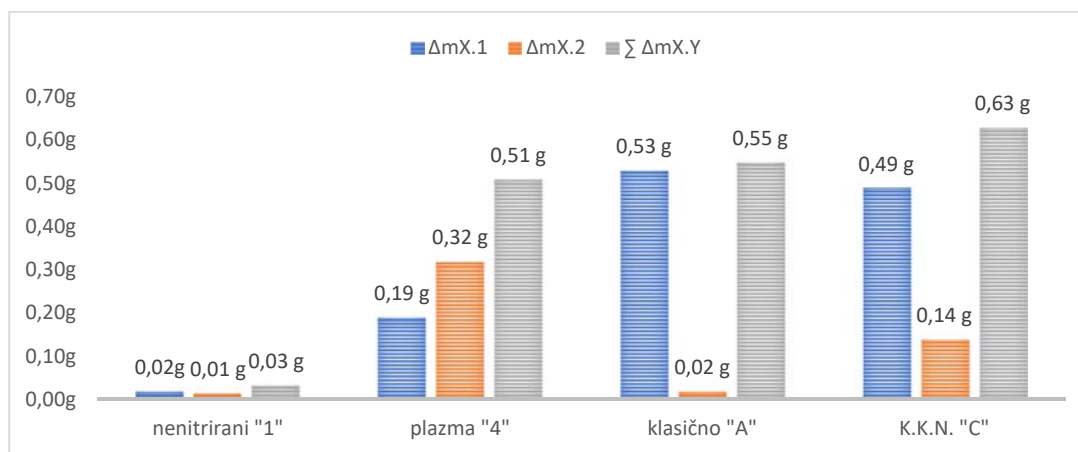
Dobiveni podaci koristiti će za analizu gubitaka mase kako u miligramima, tako i postotno, te pri izradi grafikona masenih dilatacija u analizi eksperimenta u poglavlju 5.5.

4.6 Rezultati gravimetrijskog određivanja brzine korozije

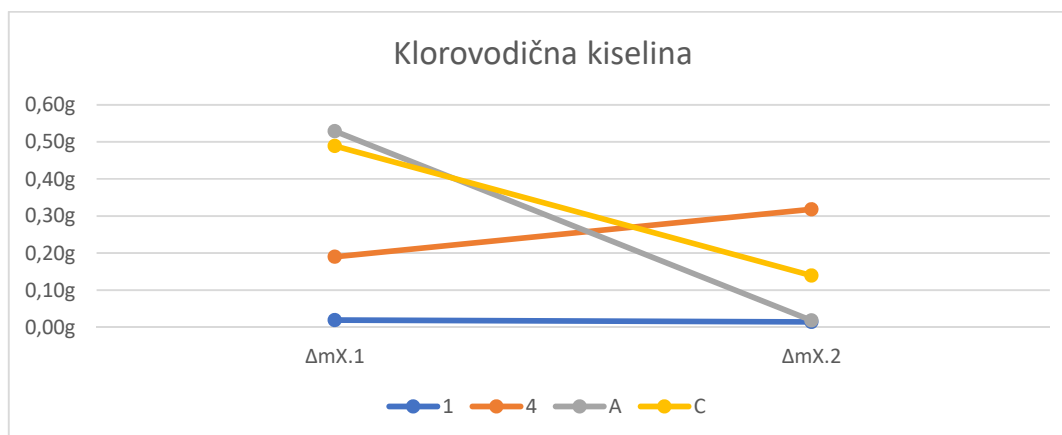
Slijede rezultati ispitivanja dati kroz tablice i grafikone:

Tablica 5: Rezultati ispitivanja uzoraka u 10% klorovodičnoj kiselini zaokruženi na 3 decimale u gramima.

HCl	$m_{x,0}$	$m_{x,1}$	$m_{x,2}$	$\Delta m_{x,1}$	$\Delta m_{x,2}$	$\Sigma \Delta m_{x,y}$
1	161,896	161,877	161,863	0,019	0,014	0,033
4	159,349	159,159	158,841	0,190	0,318	0,508
A	175,854	175,325	175,307	0,529	0,018	0,547
C	173,079	172,590	172,451	0,489	0,139	0,628



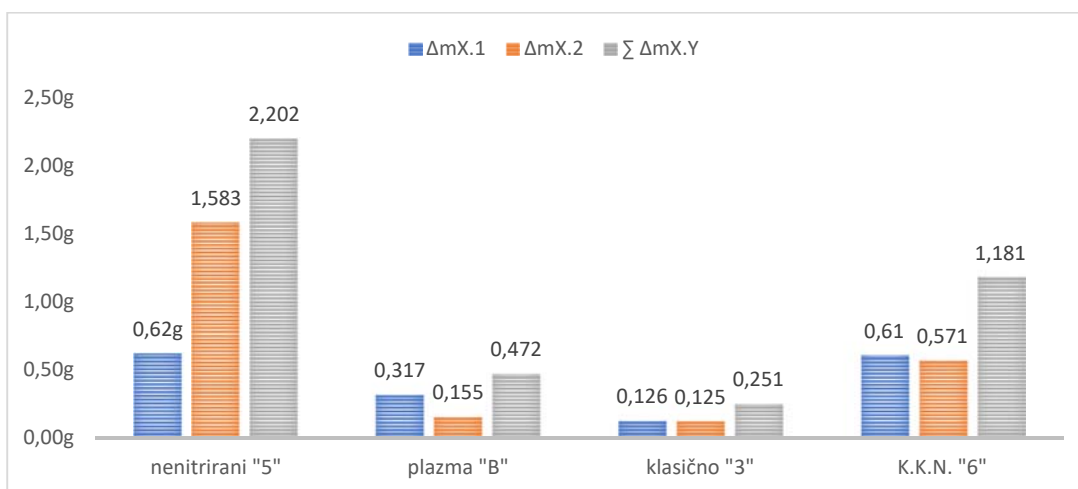
Slika 41. Bar - grafikon gubitaka mase u klorovodičnoj kiselini



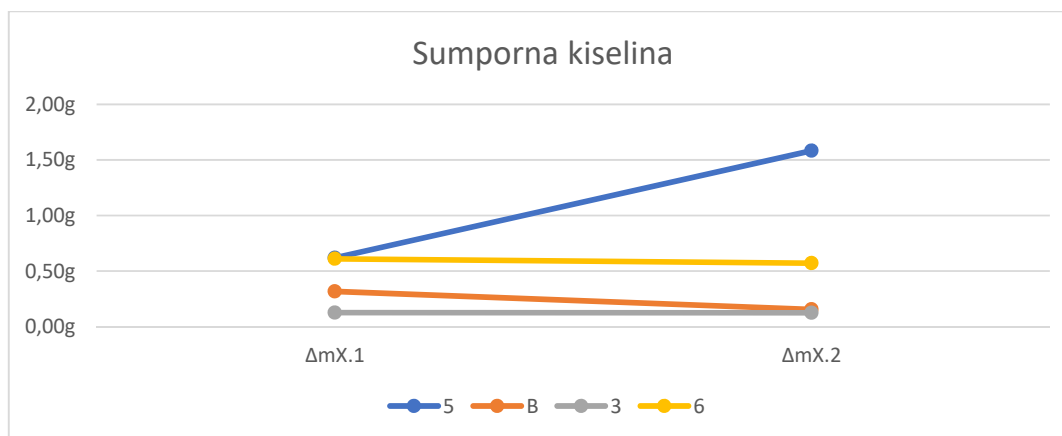
Slika 42. Grafikon gubitaka mase u klorovodičnoj kiselini

Tablica 6: Rezultati ispitivanja uzoraka u sumpornoj kiselinu zaokruženi na 3 decimale u gramima

H_2SO_4	$m_{X.0}$	$m_{X.1}$	$m_{X.2}$	$\Delta m_{X.1}$	$\Delta m_{X.2}$	$\Sigma \Delta m_{X.Y}$
5	162,361	161,741	160,158	0,619	1,583	2,202
B	175,932	175,615	175,460	0,317	0,155	0,472
3	159,906	159,779	159,654	0,126	0,125	0,251
6	159,307	158,697	158,126	0,610	0,571	1,181



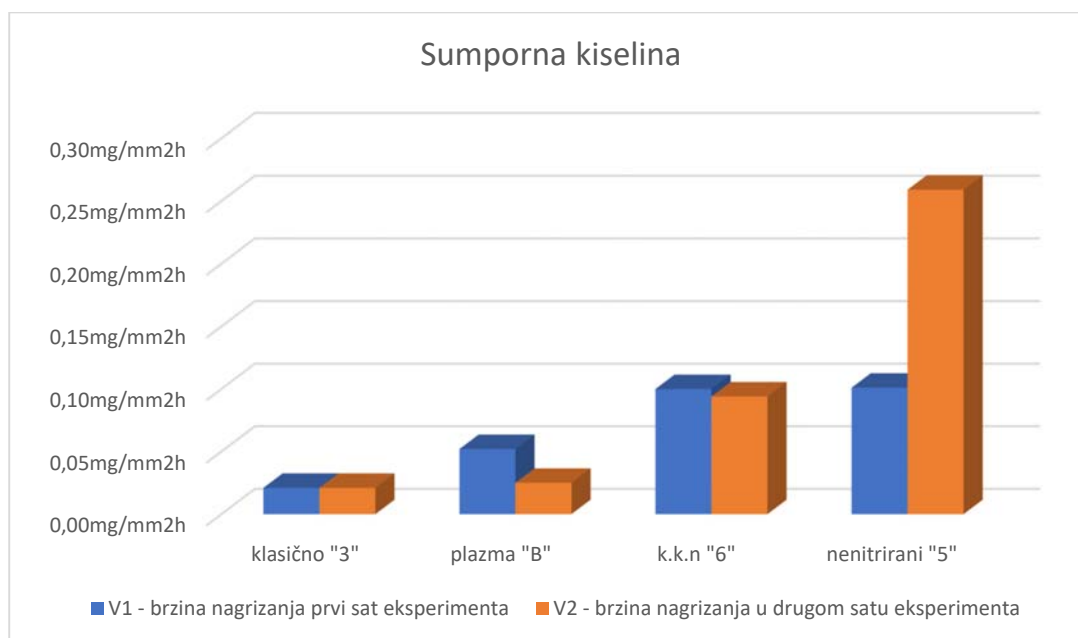
Slika 43.Bar - grafikon gubitaka mase u sumpornoj kiselinu



Slika 44.Grafikon gubitaka mase u sumpornoj kiselinu

4.6.1 Analiza rezultata pokusa gravimetrije—određivanja brzine korozije

Ispitivanje djelovanja sumporne kiseline na uzorke nenitriranog i nitriranog čelika pokazuje da je nenitrirani uzorak bio najizloženiji korozijskom djelovanju iste. Najotpornijim se pokazao uzorak čelika koji je klasično nitriran, po očekivanjima, iz razloga što je sloj nitrida najdeblji u istom. Plazma nitriranje slijedi s manjom razlikom mase dok se kratkotrajno kompleksno nitrirani uzorak pokazao neotpornim na ovu jaku kiselinu. Na slici 45. prikazane su dobivene vrijednosti brzina korozije ispitivanih uzoraka čelika.



Slika 45. Brzine korozije čelika u 10% sumpornoj kiselini.

Otpornost klasično nitriranog uzorka ostala je konstantna pri brzini korozije od:

$$V_{3,1} = V_{3,2} = 0,021 \text{ mg/mm}^2\text{h.}$$

Brzina degradacije plazmom nitriranog obratka je varirala od većeg prema manjoj s sljedećim vrijednostima:

$$V_{B,1} = 0,052 \text{ mg/mm}^2\text{h;}$$

$$V_{B,2} = 0,025 \text{ mg/mm}^2\text{h.}$$

Naknadna otpornost plazmom nitriranog uzorka ($V_{B.2}$) vjerojatno dolazi od same toplinske obrade površine i slabljenja kiseline kojom nagrizzamo uzorak.

Brzina korozije kratkotrajno kompleksno nitriranog uzorka iznosi:

$$V_{6.1} = 0,100 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

$$V_{6.2} = 0,094 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

i približno je konstantna. Razlog takvom rezultatu je vrlo tanak nitridni sloj pri takvoj vrsti nitriranja stoga i slabija kemijska otpornost na ovu vrstu kiseline.

Nenitrirani uzorak otapao se u sumpornoj kiseline sljedećim brzinama:

$$V_{5.1} = 0,101 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

$$V_{5.2} = 0,259 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

dakle, brzina korozije se povećavala kako se hrapavost površine povećavala a time i sama površina "S"

Ispitivanje djelovanja klorovodične kiseline na uzorke nenitriranog čelika i čelika nitriranog različitim metodama pokazuje da je nenitrirani ispitni uzorak najotporniji na djelovanje iste, praktički - bez reakcije; dok su nitrirane površine zapravo davale veće razlike u masi kod nagrizzanja iste sve dok nije došlo do potpunog otapanja nitriranog sloja. HCl, dakle, "voli jetkati" nitrirane površine i rezultati koje smo dobili dijametralno su suprotni od rezultata nagrizzanja sumpornom kiselinom.

Brzine nagrizzanja klorovodične kiseline na klasično nitriranom obratku iznose:

$$V_{A.1} = 0,087 \text{ mg/mm}^2\text{h}.$$

$$V_{A.2} = 0,003 \text{ mg/mm}^2\text{h}.$$

Iz ovih rezultata vidljivo je da se nakon početnog brzog razaranja nitriranog sloja brzina korozije značajno smanjuje i da je daljnje otapanje metalne osnove praktički zanemarivo.

Brzina degradacije plazmom nitriranog obratka je blago rasla s vremenom izlaganja:

$$V_{4.1} = 0,031 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

$$V_{4.2} = 0,052 \text{ mg/mm}^2\text{h}.$$

Brzina korozije kratkotrajno kompleksno nitriranog uzorka je pak padala s vremenom izlaganja:

$$V_{C.1} = 0,080 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

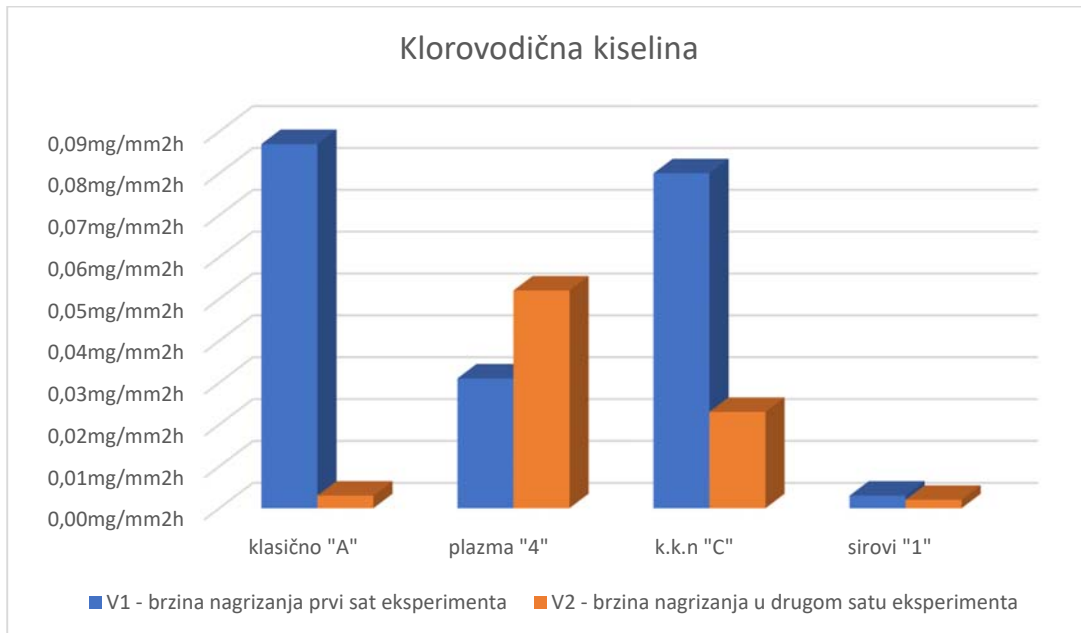
$$V_{C.2} = 0,023 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

Brzina korozije nenitriranog uzorka u otopini HCl je sljedeća:

$$V_{1.1} = 0,003 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

$$V_{1.2} = 0,002 \text{ mg/mm}^2\text{h};$$

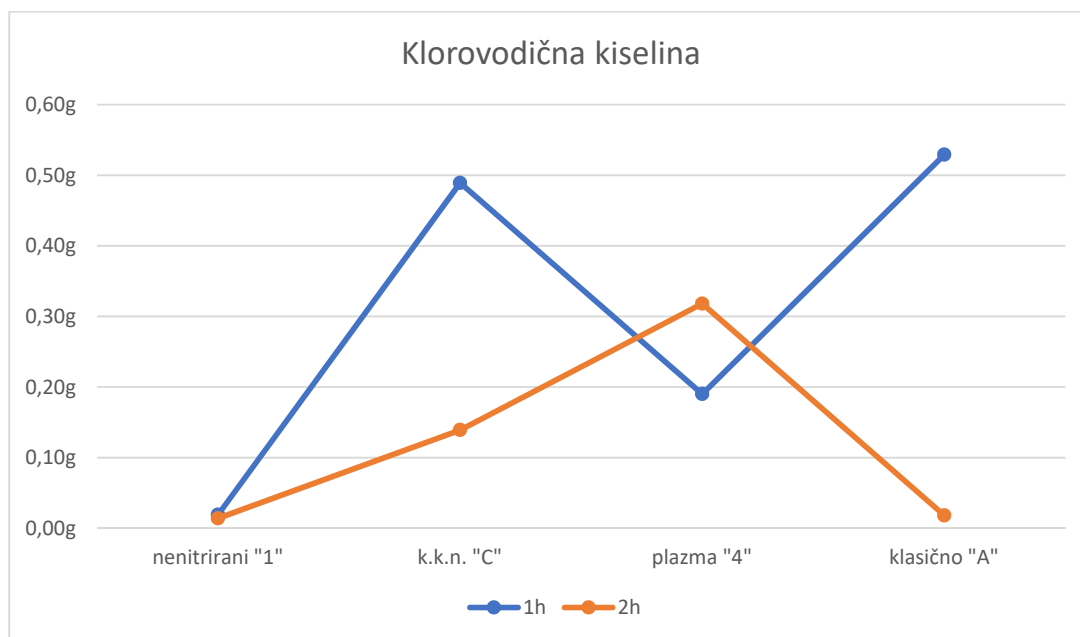
Stoga, pokazao je i najveću otpornost na istu. Slika 46. prikazuje bar grafikon brzina nagrizanja.



Slika 46. Brzine korozije čelika u klorovodičnoj kiselini.

5.6.2 Analiza rezultata gravimetrijskih ispitivanja - dilatacije masa

Da bi se bolje prikazale razlike u gubitku masa djelovanjem dvije različite kiseline, dane su promjene u masama uzoraka s obzirom na praćeno vrijeme izlaganju agresivnom mediju i prikazane na slikama 47. i 48.



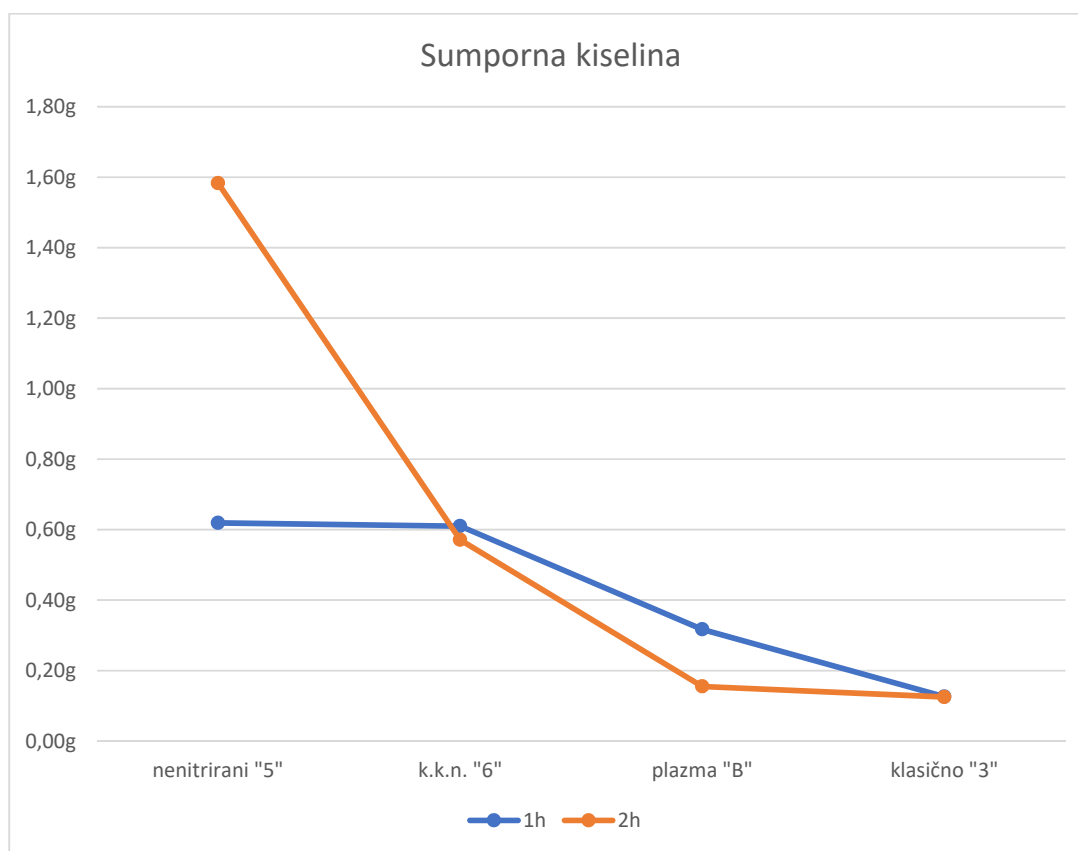
Slika 47. Promjene masa uzoraka čelika u 10% klorovodičnoj kiselini.

Iz slike 47. možemo zaključiti kao što je u prethodnom poglavlju navedeno da HCl "voli jetkati" dušikom bogat sloj dok nitrirani uzorak praktički ne nagriza.

Sloj zone spojeva u kratkotrajno kompleksno nitriranom uzorku pokazao se manje stabilan nego u plazmom ionitiranom uzorku dok kod klasičnog nitriranja zona spojeva "pojedena" je već nakon prvog sata.

Iako rezultati ovog testiranja ne pokazuju kakva je otpornost izratka na koroziju u "normalnim" eksploatacijskim uvjetima, daju nam uvid kako bi se uzorak ponašao u vrlo korozivnom mediju kao što je u ovom slučaju jako kiseli medij.

Slika 48. pokazuje promjene gubitke masa u sumpornoj kiselini.

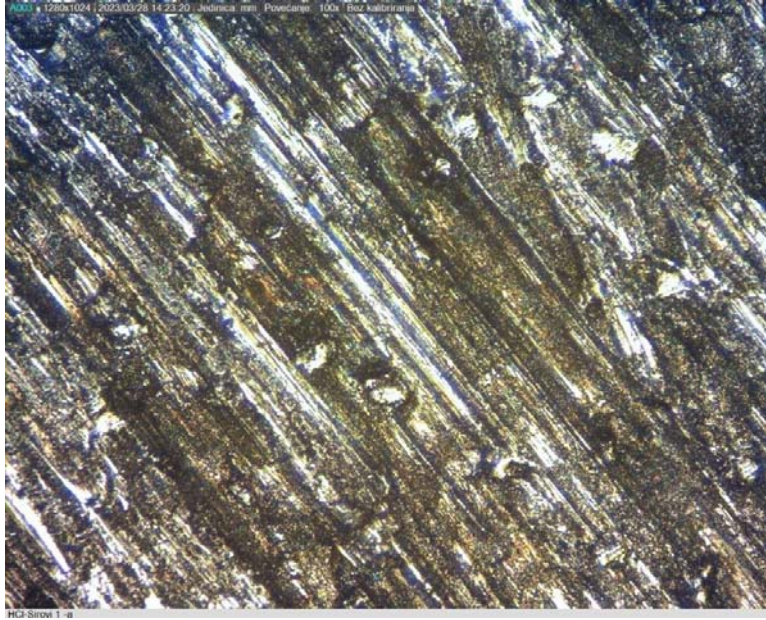


Slika 48. Promjene masa uzoraka čelika u 10% sumpornoj kiselini.

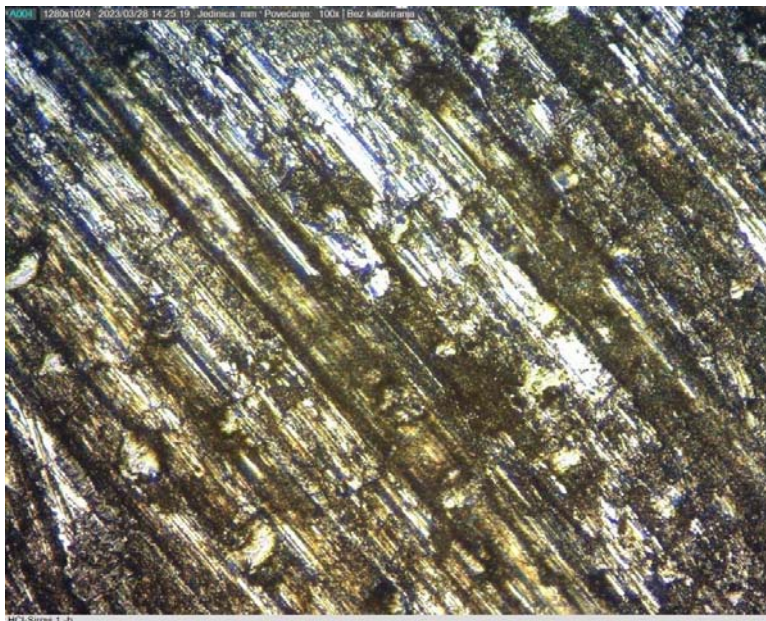
Nenitrirani uzorak čelika je najnepostojaniji na djelovanje sumporne kiseline, slijede uzorci kratkotrajno kompleksno nitriranog uzorka sa debljinom zone spojeva od cca. 40 μm , plazmom ionitriranog uzorka sa dubinom nitridnog sloja od 0.25 - 0.30 mm, te se kao najpostojanija metoda nitriranja ističe klasično nitriranje s debljinom kemijski otpornog sloja od 0.5 mm.

4.7 Metalografski prikazi struktura tretiranih uzoraka

Slike 25. i 26. prikazuju mikroskopski snimak nenitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

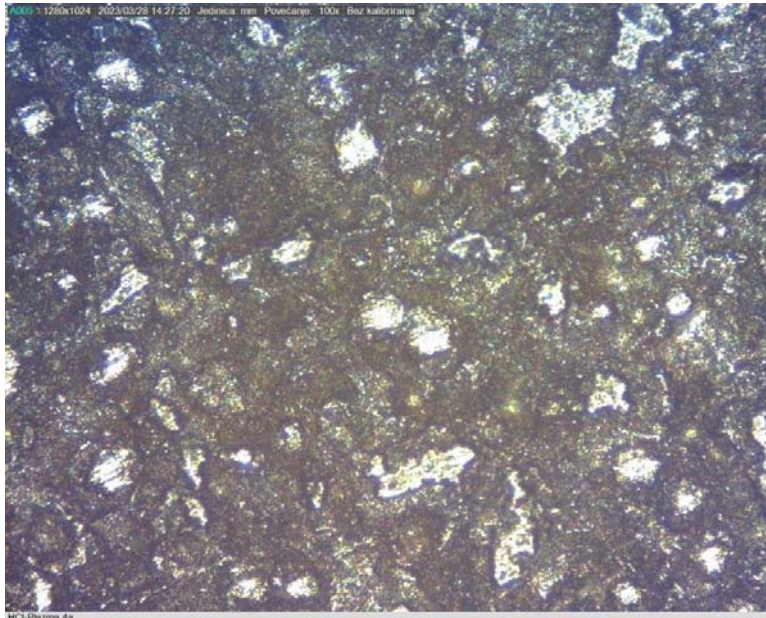


Slika 25. Nagriženi uzorak "1" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

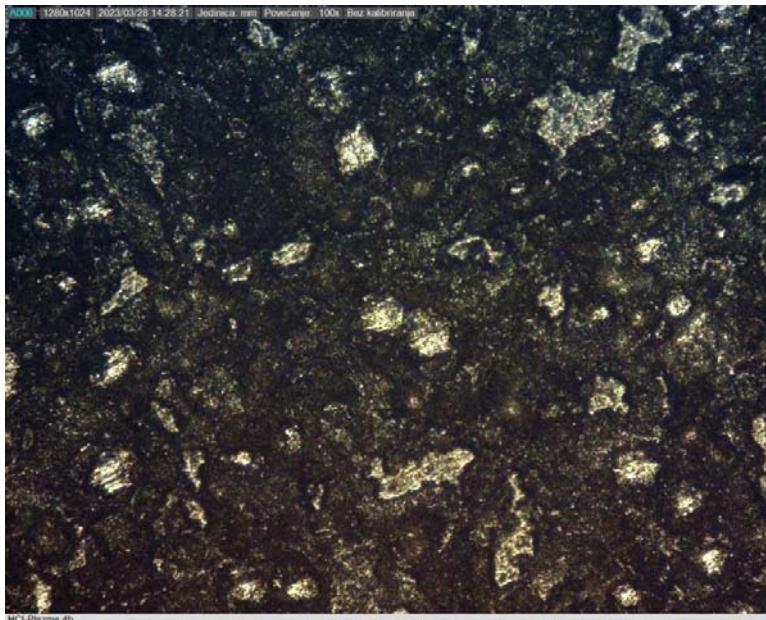


Slika 26. Nagriženi uzorak "1" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 27. i 28. prikazuju prikazuju mikroskopski snimak plazmom nitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

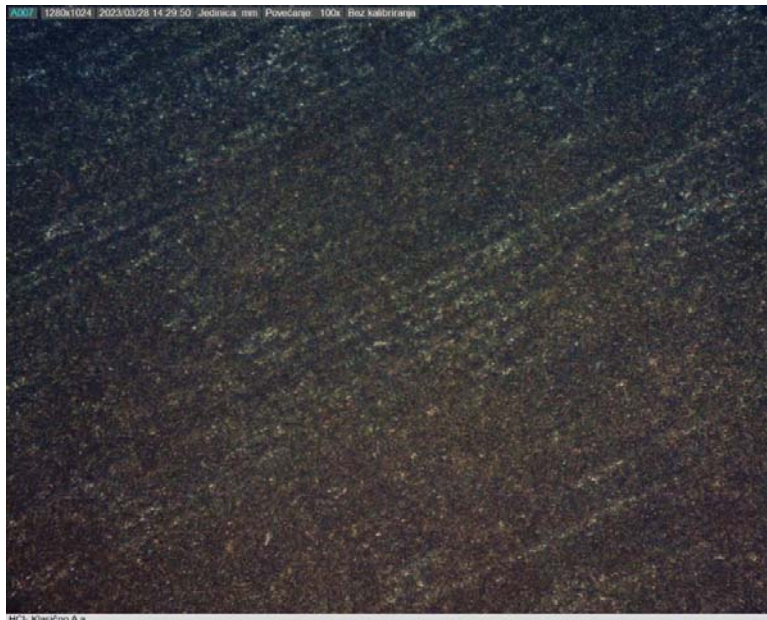


Slika 27. Nagriženi uzorak "4" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)



Slika 28. Nagriženi uzorak "4" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 29. i 30. prikazuju prikazuju mikroskopski snimak klasično nitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

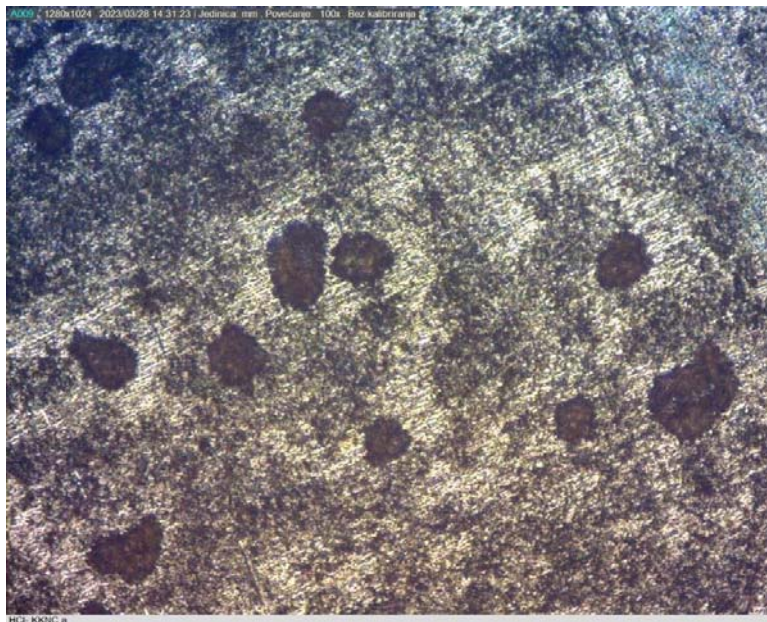


Slika 29. Nagriženi uzorak "A" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

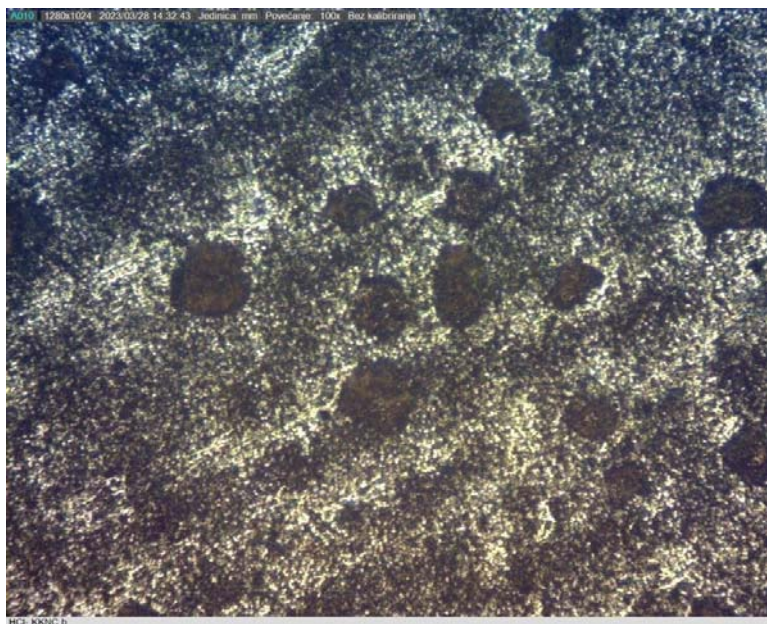


Slika 30. Nagriženi uzorak "A" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 31. i 32. prikazuju mikroskopski snimak kratkotrajno kompleksno nitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

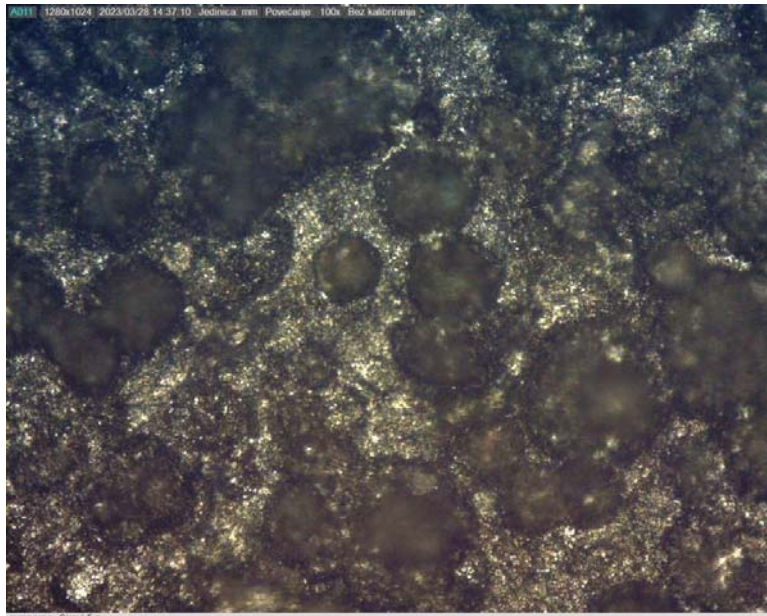


Slika 31. Nagriženi uzorak "C" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

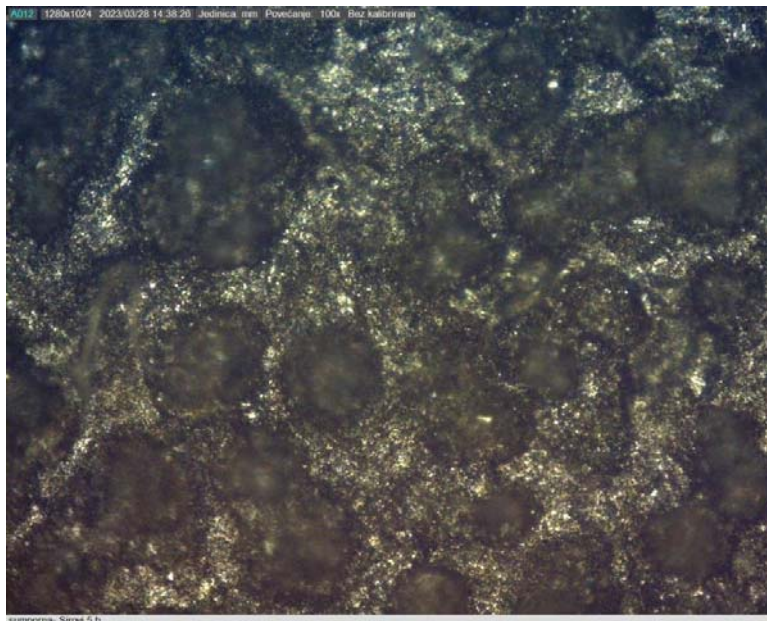


Slika 32. Nagriženi uzorak "C" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 33. i 34. prikazuju mikroskopski snimak nenitriranog uzorka, nagriženog u sumpornoj kiselinu u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

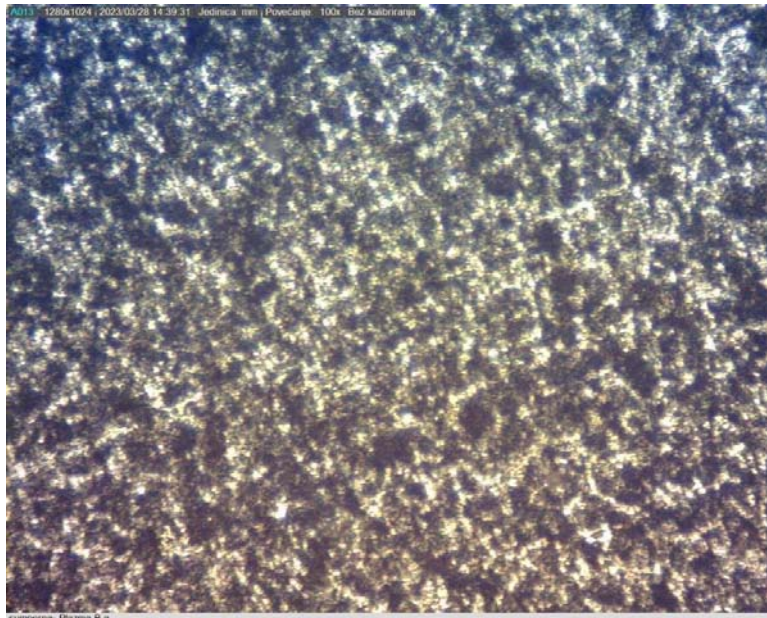


Slika 33. Nagriženi uzorak "5" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

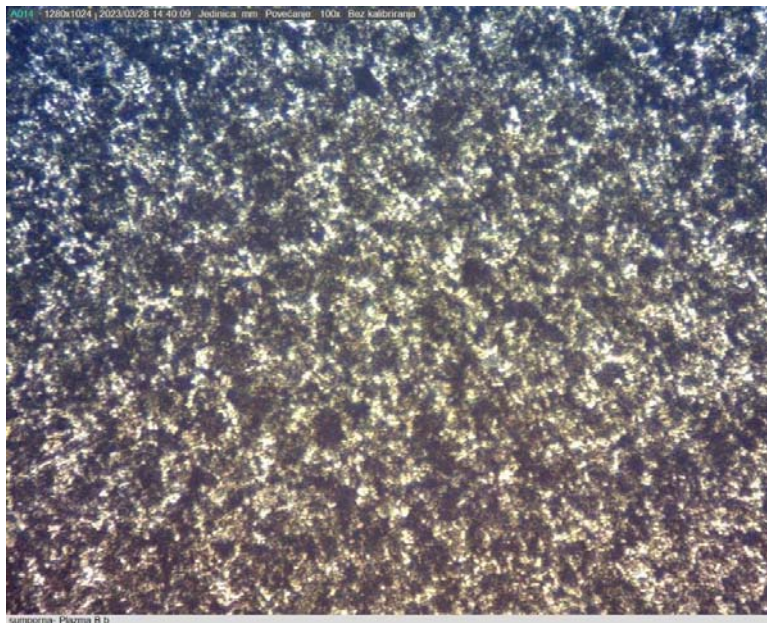


Slika 34. Nagriženi uzorak "5" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 35. i 36. prikazuju mikroskopski snimak plazmom nitriranog uzorka, nagriženog u sumpornoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

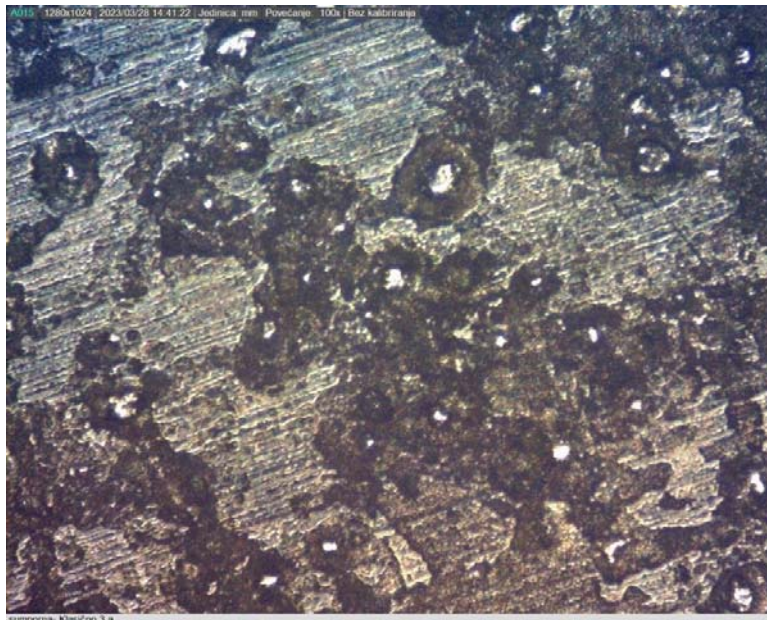


Slika 35. Nagriženi uzorak "B" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

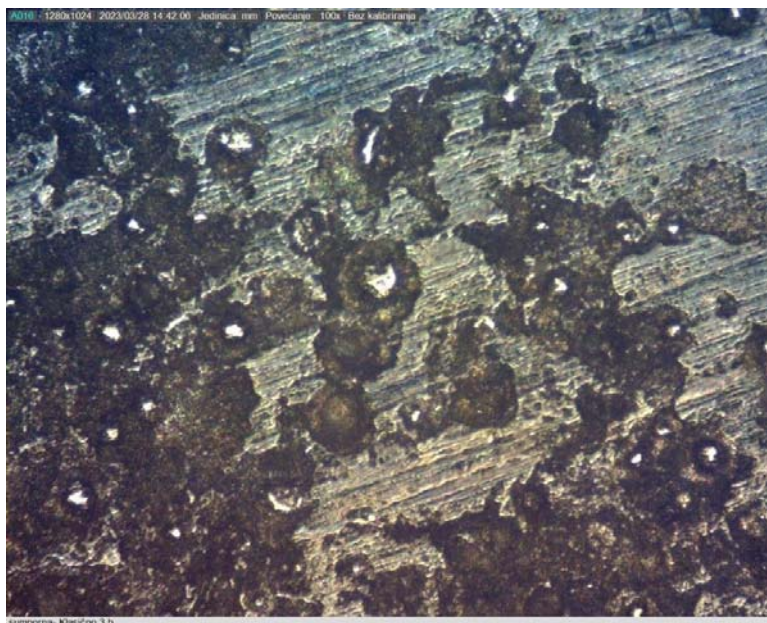


Slika 36. Nagriženi uzorak "B" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 37. i 38. prikazuju prikazuju mikroskopski snimak klasično nitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.

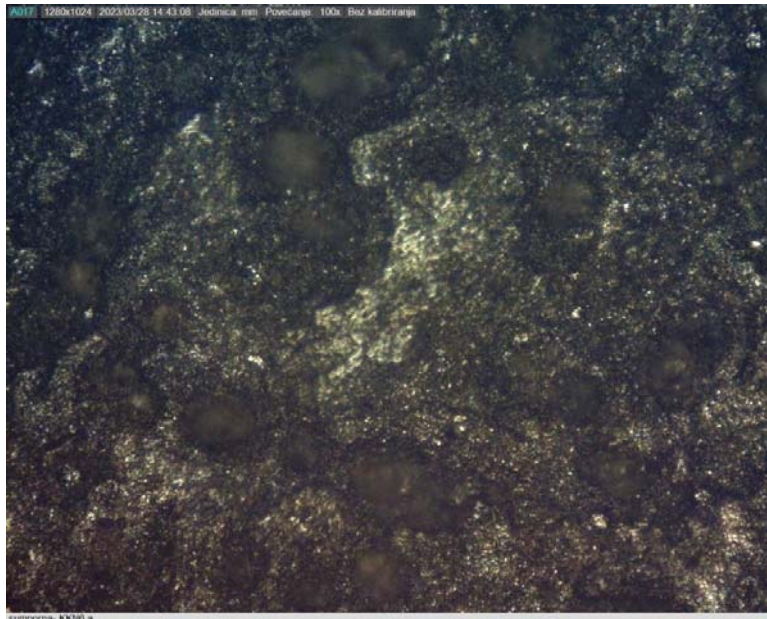


Slika 37. Nagriženi uzorak "3" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)

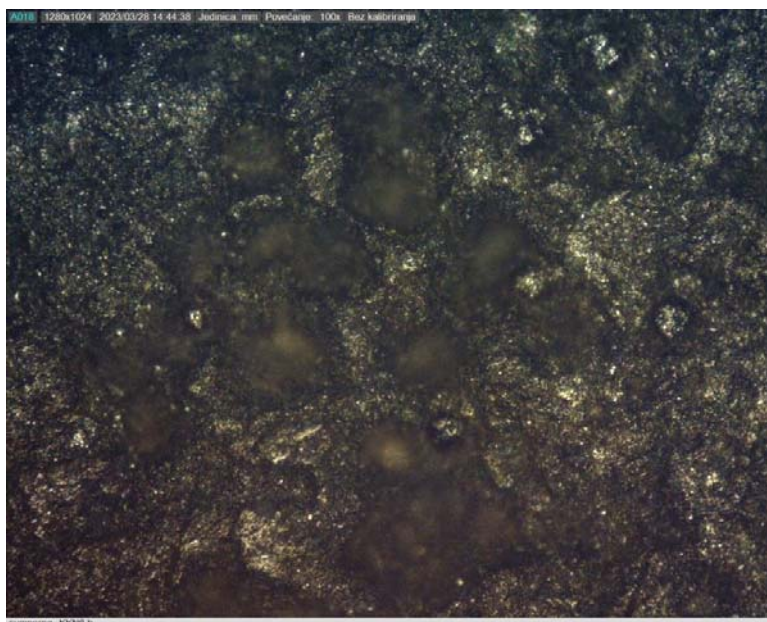


Slika 38. Nagriženi uzorak "3" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

Slike 31. i 32. prikazuju prikazuju mikroskopski snimak kratkotrajno kompleksno nitriranog uzorka, nagriženog u klorovodičnoj kiselini u trajanju od 2 sata, s povećanjem od 100x.



Slika 39. Nagriženi uzorak "6" pod mikroskopom, povećanje 100x (a)



Slika 40. Nagriženi uzorak "6" pod mikroskopom, povećanje 100x (b)

5.0 Zaključak

Dobivenim rezultatima ispitivanja djelovanja jakih anorganskih kiselina na nenitriranim i nitriranim uzorcima čelika Č4739 dokazali smo koja je vrsta nitriranja najpogodnija za eksploataciju izradka u agresivnim medijima.

Otopina 10% sumporne kiseline se tako pokazala kao vrlo agresivan medij za nenitrirani uzorak čelika. Najotporniji na djelovanje sumporne kiseline pokazao se uzorak čelika koji je klasično nitriran, što je bilo i za očekivati s obzirom da je sloj nitrida najdeblji u istom. Slijedi čelik koji je podvrgnut plazma nitriranju, dok se kratkotrajno kompleksno nitrirani uzorak pokazao dosta neotpornim na ovu jaku kiselinu.

Djelovanje 10% klorovodične kiseline na uzorke nenitriranog čelika i čelika nitriranog različitim metodama je suprotno u odnosu na djelovanje sumporne kiseline. U ovom slučaju nenitrirani uzorak najotporniji je na djelovanje klorovodične kiseline, dok su nitrirane površine podložne brzom otapanju u prisustvu HCl. Stoga možemo reći da klorovodična kiselina "voli jetkati" nitrirane površine.

Ionitrirani uzorak u obje kiseline ponašao se gotovo identično, odnosno brzine korozije su bile podjednake. Klasično nitriran uzorak pokazuje znatno manji gubitak mase, nagrizan sumpornom kiselinom; dok mu klorovodična kiselina relativno brzo "uništava" zonu spojeva.

Da bi se dobio precizniji uvid u korozijsko ponašanje površina čelika koje su nitrirane različitim metodama, odnosno da bi pobliže odredili zaštitna i moguća eksploatacijska svojstva nitriranog sloja, treba provesti daljnja ispitivanja koja uključuju različite koncentracije kiselina, kao i ispitivanja pri povišenim temperaturama.

6.0 LITERATURA

- [1] Philip Klobučar: Utjecaj vrste nitriranja na abrazivno trošenje VUKA 2018.
- [2] dipl. ing. Tomislav Božić i studenti: Toplinske obrade, Zbornik, Veleučilište u Karlovcu, 2021.
- [3] dipl. ing. Tomislav Božić: Interni materijal s predavanja Proizvodni postupci, Veleučilišta u Karlovcu, 2021.
- [4] Liščić, B.: Termokemijski postupci, Metalbiro, Zagreb, 1981.
- [5] Domagoj Augusta: Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, 2011.
- [6] mr. Milorad Banda, dipl. ing.: Uticaj parametara kompleksnog nitriranja na produženje vijeka trajanja strojnih elemenata, 1990.
- [7] David Pye: "Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing", ASM International; Materials Park, Ohio 2003
- [8] Patrick Weymer: BeaverMatic Inc.: Rockford. III : Principles of Gas Nitriding
- [9] Cindrić, Goran: Utjecaj nitriranja na vlačnu čvrstoću, VUKA 2019.
- [10] Franjo Bermanec; Postupak nitriranja u ioniziranom plinu, Karlovac, 2015.
- [11] dipl. ing. Tomislav Božić i studenti: Zbornik iz predmeta Toplinske Obrade, VUKA 2020.
- [12] Prof. dr. sc. Mirko Gojić: Površinska obradba materijala, Sisak, 2010.
- [13] A. K. Sinha: Physical Metallurgy Handbook, McGraw-Hill, London, 2003.
- [14] D. Krumes: Površinske toplinske obrade i inženjerstvo površine, Strojarski fakultet Slavonski Brod, Sveučilište u Osijeku, Slavonski Brod, 2004.
- [15] Dr. Sc. Jasna Halambek: Interni materijal iz predmeta Zaštita Modificiranjem Površina, VUKA, 2021.
- [16] Robert Hrgar: Difuzijska metalizacija, završni rad, FSB Zagreb, 2015.
- [17] Tomislav Lisak: Zaštitna svojstva emulzija za strojnu obradu, FSB Zagreb, 2013.
- [18] Goran Mance: Projektiranje naprave za korozijsko ispitivanje uranjanjem, FSB Zagreb, 2008.
- [19] I. Esih: Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2003.

[20] Euclid TECHLABS:

dostupno na: <https://www.euclidtechlabs.com/sputtering-thin-film-deposition>,
pristupljeno 15.04.2023.

[21] Simuwu, Vacuum furnace:

dostupno na: [https://www.vacfurnace.com/carburizing-and-nitriding Nitrided-steel-parts.jpg](https://www.vacfurnace.com/carburizing-and-nitriding-Nitrided-steel-parts.jpg), pristupljeno 15.04.2023.

[22] Struers, nitrided coatings:

dostupno na: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Nitrided-coatings>,
pristupljeno 05.06.2023.

[23] Absortech, moisture damage understanding corrosion (commercial, internet)

dostupno na: <https://absortech.com/knowledge/moisture-damage/moisture-damage-understanding-corrosion/> , pristupljeno 05.06.2023.

[24] NuFlo midwest, 2 Types of Corrosion that Occur in Industrial Piping Systems,
(internet):

dostupno na: <https://www.nuflowmidwest.com/2-types-of-corrosion-that-occur-in-industrial-piping-systems/>, pristupljeno 05.06.2023.

[25] B.B.C; Reactions of metals with acids, pristupljeno 05.06.2023. (internet):

dostupno na: <https://www.bbc.co.uk/bitesize/topics/zn6hvcw/articles/zvfxxbk>,
pristupljeno 05.06.2023

[26] G.W.P. Rengstorff, K. Miyoshi, D.H. Buckley, Friction and Wear of Iron in Sulfuric Acid, Natl. Aeronaut. Sp. Adm. (1984) 1–19.

[27] Zehbour Panossian, Neusvaldo Almeida, R.M.F. Sousa, G.S. Pimeta, L.B.S. Marques: Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review, Corrosion Science, Vol. 58, 2012., (internet)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X12000595#:~:text=The%20contact%20of%20carbon%20steel,corrosion%20in%20concentrated%20sulfuric%20acid>