

# NITRIRANJE ČELIKA 20MnCr5 POMOĆU EKOLOŠKI PRIHVATLJIVE SOLNE KUPELJI NA BAZI KNO<sub>3</sub>

---

Pavlović, Ljubica

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:548901>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**NITRIRANJE ČELIKA 20MnCr5 POMOĆU EKOLOŠKI  
PRIHVATLJIVE SOLNE KUPELJI NA BAZI KNO<sub>3</sub>**

Rijeka, rujan 2024.

Ljubica Pavlović

0069050259

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**NITRIRANJE ČELIKA 20MnCr5 POMOĆU EKOLOŠKI  
PRIHVATLJIVE SOLNE KUPELJI NA BAZI KNO<sub>3</sub>**

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Jurković

Komentor: doc. dr. sc. Matej Fonović

Rijeka, rujan 2024.

Ljubica Pavlović

0069050259

Rijeka, 21. veljače 2024.

Zavod: **Zavod za industrijsko inženjerstvo i menadžment**  
Predmet: **CNC/NC obradni strojevi**

## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Ljubica Pavlović (0069050259)**  
Studij: Sveučilišni diplomski studij strojarstva  
Modul: Tehnološko informatičko inženjerstvo

Zadatak: **Nitriranje čelika 20MnCr5 pomoću ekološki prihvatljive solne kupelji na bazi KNO<sub>3</sub> / Nitriding of steel 20MnCr5 using an environmentally friendly salt bath based on KNO<sub>3</sub>**

### Opis zadatka:

U radu je potrebno opisati, definirati i objasniti termo-kemijski postupak modificiranja površine metala nitriranjem. Opisati sve metode nitriranja s fokusom na solne kupelji.

Usporediti prednosti i nedostatke navedenih metoda. Analizirati mogućnosti ekološke primjene solne kupelji na bazi KNO<sub>3</sub>. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno

je provesti nitriranje površine čelika 20MnCr5 u solnoj kupelji na bazi KNO<sub>3</sub> sa svrhom stvaranja otvrdnutog površinskog sloja veće tvrdoće. Po završetku eksperimenta

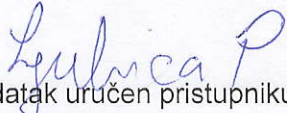
neophodno je provesti karakterizaciju mikrostrukture dobivenog površinskog sloja metodama karakterizacije materijala. Potrebno je utvrditi dobivene faze i mikrostrukturu,

ispitati kemijski sastav te ispitati osnovna mehanička svojstva. Opisati materijal, postupak karakterizacije i pripremu uzorka, korištenu opremu te prikazati rezultate istraživanja.


Rezultate eksperimenta i ispitivanja potrebno je kritički analizirati i donijeti odgovarajuće zaključke.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

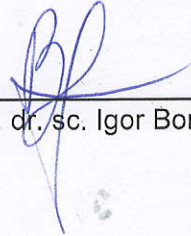
  
Zadatak uručen pristupniku: 18. ožujka 2019.  
Rok za predaju rada: 14. svibnja 2020.

Mentor:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. dr. sc. Zoran Jurković

  
\_\_\_\_\_  
Doc. dr. sc. Matej Fonović (komentor)

Predsjednik povjerenstva za  
diplomski ispit:

  
\_\_\_\_\_  
Izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

## IZJAVA

Izjavljujem da sam diplomski rad „Nitriranje čelika 20MnCr5 pomoću ekološki prihvatljive solne kupelji na bazi  $\text{KNO}_3$ “ izradila samostalno te sukladno članku 9. „Pravilnika o diplomskom radu, diplomskom ispitu i završetku sveučilišnih diplomskih studija“ i sukladno „Uputama za izradu i samoarhiviranje završnog/diplomskog rada“ Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

Rijeka, rujan 2024

---

Ljubica Pavlović

## ZAHVALA

Želim izraziti svoju zahvalnost svima koji su mi pomogli pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Jurkoviću, na pruženom povjerenju. Veliku zahvalnost od srca upućujem komentoru, doc. dr. sc. Mateju Fonoviću, i višem asistentu dr. sc. Lovri Liveriću, na njihovom strpljenju i neizmjerne podršci koja mi je bila od neprocjenjive pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i Centru za mikro i nano znanosti i tehnologije Sveučilišta u Rijeci na podršci i resursima koje su omogućili za provođenje ovog istraživanja.

## SADRŽAJ:

1.	UVOD .....	1
2.	FAZE U MIKROSTRUKTURI ČELIKA.....	3
2.1	Dijagram stanja željezo ugljik .....	3
2.2	Ferit.....	7
2.3	Austenit.....	9
2.4	Perlit.....	10
2.5	Ledeburit.....	11
2.6	Martenzit.....	11
2.7	Cementit.....	12
2.8	Karbidi i nitridi .....	13
3.	NITRIRANJE.....	16
3.1	Svrha i mehanizam nitriranja.....	16
3.2	Vrste i postupci nitriranja .....	18
3.2.1	Nitiranje u plinskoj atmosferi .....	18
3.2.2	Nitiranje u plazmi .....	21
3.2.3	Karbonitiranje .....	23
3.2.4	Nitiranje u solnim kupkama.....	24
4.	KARAKTERIZACIJA MATERIJALA .....	27
4.1	Ispitivanje kemijskog sastava (GDOES) .....	27
4.2	Metalografsko ispitivanje uzoraka.....	28
4.3	Optička mikroskopija .....	29
4.4	Nanoindentacija .....	31
4.5	Difrakcija rendgenskih zraka.....	33
5.	POSTUPAK NITRIRANJA ČELIKA 20CrMo4 I ANALIZA REZULTA .....	36
5.1	Plan i parametri eksperimenta .....	36
5.2	Čelik za poboljšanje 20CrMo4.....	36
5.3	Ispitivanje kemijskog sastava ulaznog materijala .....	37
5.4	Nitiranje u solnoj kupki KNO <sub>3</sub> .....	38
5.5	Metalografsko ispitivanje .....	39
5.6	Ispitivanje mehaničkih svojstava .....	41
5.6.1	Priprema uzoraka za testiranje .....	43
5.6.2	Testiranje.....	43

5.7	Analiza faza .....	46
6.	ZAKLJUČAK .....	49
	LITERATURA.....	51
	POPIS OZNAKA I KRATICA .....	55
	POPIS SLIKA .....	57
	POPIS TABLICA.....	59
	SAŽETAK.....	60
	SUMMARY .....	61



# 1. UVOD

Postupci toplinske obrade metala jako dugo se koriste u praksi, odnosno u metalurgiji kako bi se poboljšale karakteristike metala ili legura. Od davnina je poznato da su stari Rimljani kalili svoje mačeve kako bi imali bolja mehanička svojstva. Metalni proizvodi koji se danas koriste u tehnici su u krutom stanju i podvrgavaju se nizu temperaturnih promjena kroz određen vremenski period. Konačni učinci svih metoda toplinske obrade proizlaze iz činjenice da svojstva materijala proizlaze iz strukturnih oblika tih materijala. Poznato je da će promjena strukture, odnosno mikrostrukture nekog metala ili legure prouzrokovati i promjenu svojstva materijala, bilo na bolje ili lošije.

Kroz postupke toplinske obrade metala postoje dva moguća pristupa ili modifikacije osnovne strukture materijala kroz koje se postižu poboljšana svojstva i to:

- promjenom oblika kristalne rešetke osnovnog materijala (npr. kod kaljenja čelika) i
- dodavanjem legirnih elemenata u kristalnu rešetku osnovnog materijala (npr. legiranje).

Kod nekih metala svojstva se mijenjanju istodobno, odnosno sudjeluju oba mehanizma.

Od svih postupaka toplinske obrade koji se danas primjenjuju u praksi ovaj se rad bavi postupkom nitiranja. Poseban naglasak stavljen je na nitiranje u solnim kupeljima. Nitiranje je termokemijski postupak obogaćivanja površinskih slojeva metala dušikom, čime se postiže povećana tvrdoća i otpornost na habanje. Na početku diplomskog rada ukratko je opisan ravnotežni dvokomponentni fazni dijagram stanja Fe-Fe<sub>3</sub>C te sve glavne faze koje se u njemu nalaze. Kroz naredno poglavlje koje slijedi obraditi će se osnovni mehanizmi nitiranja i njegove vrste. Također, detaljno su opisane metode karakterizacije materijala koje su korištene u ovom radu, da bi se ispitala i provjerila svojstva dobivena na površini tretiranog uzorka.

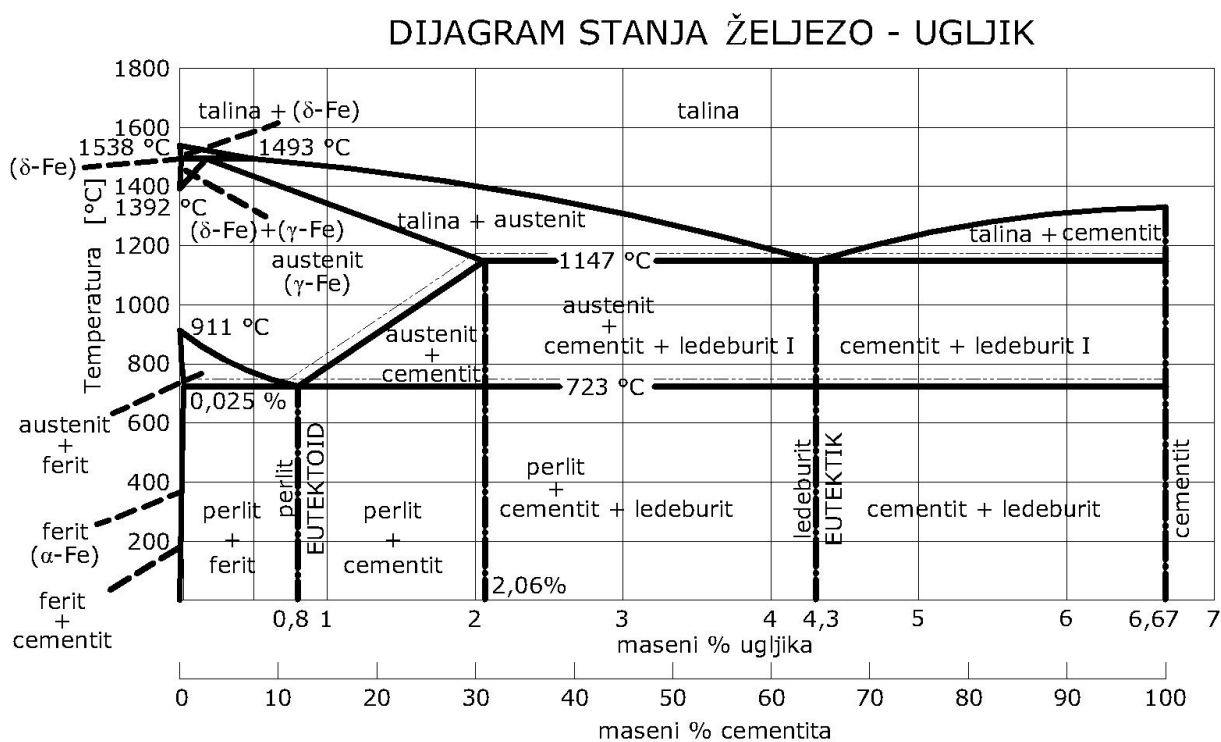
Tradicionalno se nitiranje u solima često provodilo u solnim kupkama koje su sadržavale cijanide zbog čega je postupak bio vrlo učinkovit, ali i izrazito toksičan i opasan za okoliš. Danas, kada je riječ o zelenoj tranziciji i zaštiti okoliša, sve veći naglasak u istraživanjima stavlja se na korištenje netoksičnih alternativa poput solnih kupki na bazi kalijevog nitrata (KNO<sub>3</sub>). Ova metoda omogućuje ekološki prihvatljivo nitiranje, smanjujući rizike povezane s upotrebom opasnih kemikalija, dok istovremeno pruža zadovoljavajuće rezultate u pogledu tvrdoće i otpornosti obrađenih materijala. Isticanje netoksičnosti u postupku nitiranja ključno je za osiguranje održive i sigurne industrijske prakse čime se postižu visoki standardi zaštite okoliša i zdravlja. U drugom dijelu diplomskog rada, odnosno eksperimentalnom dijelu provodi se nitiranje čelika 20MnCr5 u solnoj kupelji na bazi KNO<sub>3</sub>. Ispitivanje nitirane površine uzorka ispitano je metodom

nanoindentacije, difrakcijom rendgenskih zraka te metalografskom analizom. Ispitivanje metodom nanoindentacije predstavlja novu vrstu ispitivanja tvrdoće primijenjene na tankim (malim) uzorcima. U konačnici, postupak nitriranja u netoksičnim solnim kupeljima te ispitivanje površinskih svojstava dobivenog nitriranog sloja gore navedenim metodama karakterizacije materijala, glavni su ciljevi istraživanja ovog diplomskog rada.

## 2. FAZE U MIKROSTRUKTURI ČELIKA

### 2.1 Dijagram stanja željezo ugljik

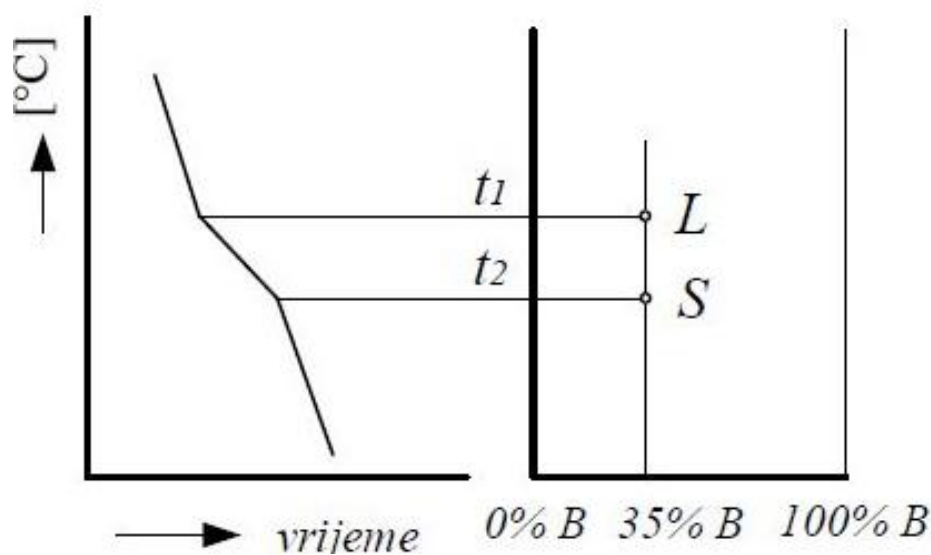
Dijagrami stanja odnosno fazni dijagrami su grafički prikazi koji pokazuju koje faze i oblici faza su u ravnoteži na različitim temperaturama i tlakovima za različite kemijske sastave legura. Faza je fizikalno i kemijski homogeni dio legure koji se po strukturi i/ili po kemijskom sastavu razlikuje od drugih dijelova. Dijagrami stanja služe za razumijevanje i predviđanje ponašanja materijala u različitim uvjetima. Konstrukcija ovakvih dijagrama stanja rađena je sa idejom da se prikažu ravnotežna stanja ili uvjeti najbliži ravnotežnim stanjima. Za dijagram stanja Fe-C vrijede nominalno ravnotežni uvjeti (vidi sliku 2.1) [1].



Slika 2.1- Ravnotežni (binarni) dijagram stanja željezo-ugljik [1]

Metalni materijali mogu imati homogenu strukturu što znači da se sastoje od kristala jedne vrste ili heterogenu strukturu tj. da se sastoje od kristala nekoliko vrsta. Prvi se također nazivaju monofazni, a drugi višefazni materijali. Većina metala u fazi pretvorbe je u rastaljenom stanju. Polaganim ohlađivanjem dolazi do skrućivanja metala što dovodi do novog pravilnog rasporeda atoma, a time i promjene osnovnih mehaničkih svojstava metala. Za razmatranje treba definirati stanje u kojem neće nastupiti promjena svojstava s vremenom, tj. treba definirati ravnotežne uvjete kako bi se sustav mogao termodinamički opisati. Ravnoteža u sustavu predstavlja stanje

minimalne slobodne energije kod nekih specifičnih kombinacija uzimajući u obzir kemijski sastav, temperaturu, tlak i volumen [2]. Tlak se zanemaruje jer se ohlađivanje većine legura odvija pri atmosferskim uvjetima. Koncentracija se unosi na apcisu, dok je temperatura upisana na ordinatu koordinatnog sustava. Postotak taljevine ili krutine se označava s masenim postotkom i slovom B. Zbroj dviju faza, taljevine i krutine mora iznositi 100 %. Dijagrami stanja konstruiraju se pomoću krivulja ohlađenja za različite udjele komponenti A i B. Slika 2.2 [3] prikazuje područje između taljevine i krutine, a ograničava ih točka *L* nakon koje je 100% udio taljevine i *S* koja označava zonu 100% krutine. U području između te dvije točke nastaju kristali mješanci te taljevina. Linija koja spaja sve *L* točke je *likvidus* linija. Donja linija koja spaja sve *S* točke zove se *solidus* linija. Postoje sustavi koji kod svih koncentracija imaju potpunu rastvorljivost jednog elementa u drugom. Kod drugih elemenata je ta rastvorljivost ograničena [3].



Slika 2.2- Nastanak dijagrama stanja putem krivulja ohlađivanja [3]

U literaturi je definirano nekoliko oblika faznih dijagrama stanja koji se međusobno razlikuju u detaljima i to, između ostalog:

- izomorfni: potpuna rastvorljivost u rastaljenom i u krutom stanju,
- eutektički: potpuna rastvorljivost u rastaljenom stanju, djelomična rastvorljivosti u krutom stanju,
- peritektički: potpuna rastvorljivost u rastaljenom stanju, djelomična rastvorljivost u krutom stanju,
- eutektoidni: potpuna rastvorljivost u rastaljenom stanju s pretvorbom, tj. prekrystalizacija u krutom stanju i
- monotektički: nepotpuna topivost komponenti u rastaljenom i u krutom stanju [3].

U slučaju Fe-C faznog dijagrama stanja najbitniji kemijski element koji izravno utječe na svojstva čelika i prvenstveni je element u sastavu je ugljik. Fazni dijagram stanja Fe-C prikazuje predviđene uvjete stabilne ravnoteže (polagano ohlađivanje) između navedena dva elementa. Ugljik je ovdje u grafitnom obliku. Željezo ima tri alotropske modifikacije poznate još kao:

- $\alpha$ -Fe (alfa željezo) koje nastaje u nisko temperaturnoj fazi. Željezo ima prostorno centriranu (BCC) kubičnu rešetku,
- $\gamma$ -Fe (gama željezo) koje nastaje u srednje temperaturnoj fazi. Željezo ima plošno centriranu (FCC) kubičnu rešetku,
- $\delta$ -Fe (delta željezo) koje nastaje u visoko temperaturnoj fazi. Željezo ima prostorno centriranu (BCC) kubičnu rešetku kao kod  $\alpha$ -Fe.

Još jedna komponenta  $\alpha$ -Fe je tzv. magnetna fazna transformacija pri temperaturi od 771 °C, Ta se temperaturna točka naziva Curieva temperatura. Na navedenoj točki  $\alpha$ -Fe gubi svoja feromagnetska svojstva i postaje paramagnetski materijal. Naziv za prostorno centrirano kubno  $\alpha$ -željezo (BCC) je ferit. Plošno centrirana kubna  $\gamma$ -faza se još naziva austenit.

Ugljik se otopljen u željezu nalazi u dva različita oblika kao: elementarni ugljik ili u vidu kemijskog spoja sa željezom kao  $\text{Fe}_3\text{C}$ , odnosno željezni karbid poznat još kao cementit. Shodno tome, procesi kristalizacije u legurama željezo-ugljik opisuju se prema dva različita dijagrama stanja: prema sustavu Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  i prema sustavu Fe-C [4].

U odnosu na druge metalne materijale, legure na bazi željeza tj. čelici su danas najviše upotrebljavani metalni materijali. Upravo zbog toga je dijagram stanja željezo-ugljik najčešće korišteni dijagram stanja u metalurgiji. Na faznom dijagramu su prikazane dvije kristalizacije:

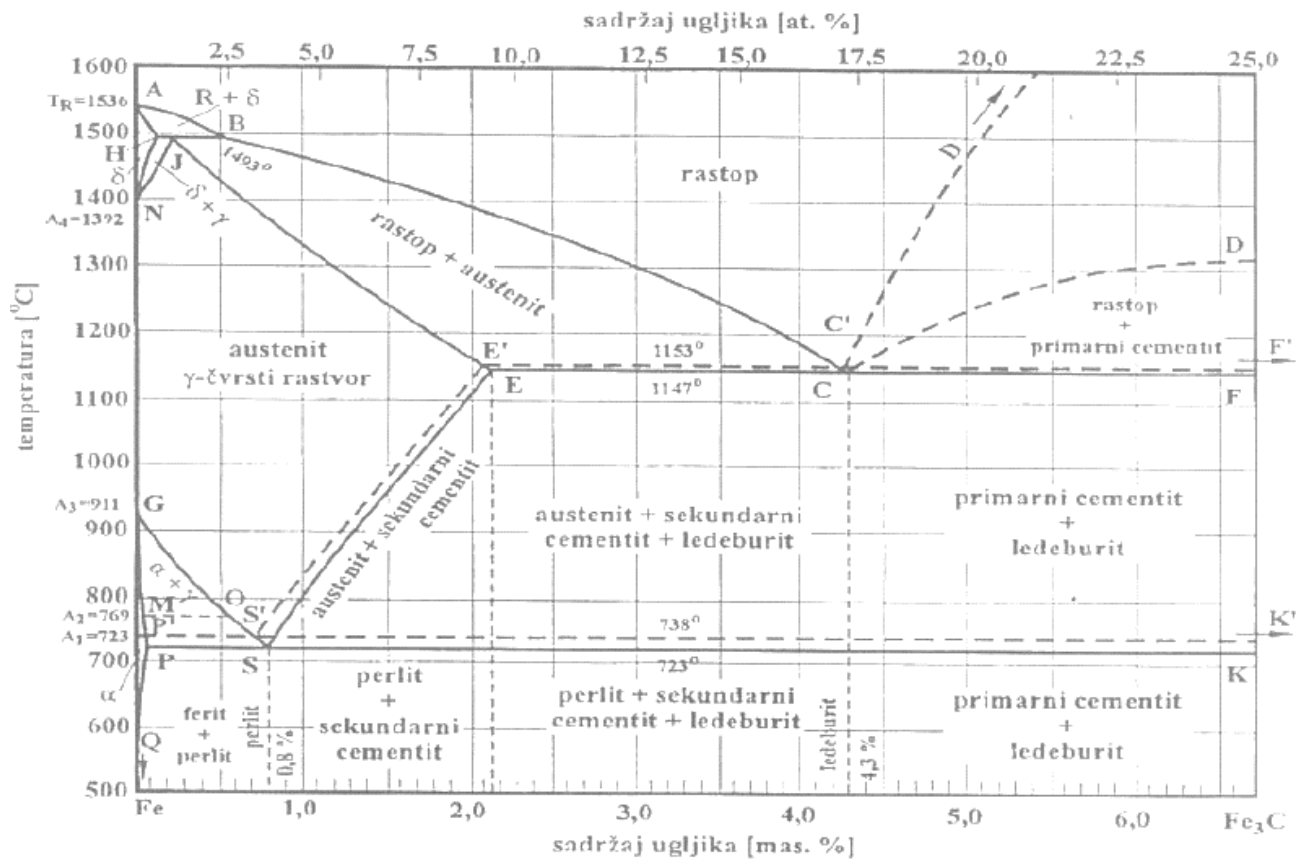
- stabilna (isprekidane linije) - sustav Fe-C odnosno željezo-ugljik i
- metastabilna (pune linije) - Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  odnosno željezo-cementit.

Ravnotežni fazni dijagram stanja željezo-ugljik sastoji se od tri invarijantne reakcije, odnosno pretvorbe:

- eutektičkog dijela (odnosno  $T \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ ),
- eutekoidnog dijela (odnosno  $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \alpha$ ),
- peritektičnog dijela (odnosno  $T + \delta \rightarrow \gamma$ ).

Na slici 2.3 [4] detaljno je prikazan ravnotežni binarni dijagram stanja Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  koji se danas najčešće koristi u praksi. Na faznom dijagramu linija AHJBCD predstavlja *likvidus* liniju, iznad

koje je legura u tekućem agregatnom stanju, a linija AHJECF predstavlja *solidus* liniju ispod koje je legura u potpunosti u krutom agregatnom stanju.

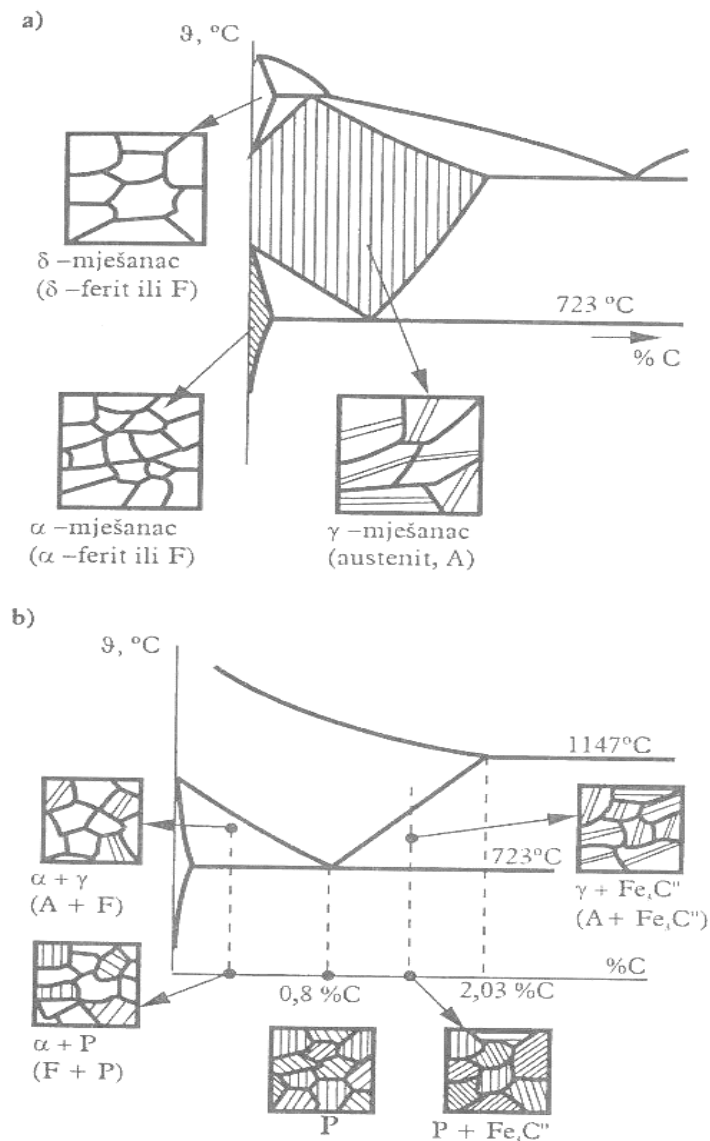


Slika 2.3 Ravnotežni dijagram stanja Fe-C i Fe<sub>3</sub>-C koji se danas najčešće koristi [4]

Promatranjem *solvus* linija u ravnotežnom faznom dijagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C može se zaključiti sljedeće:

- Povećanje koncentracije ugljika u legurama Fe-C snižava temperaturu kristalizacija (linija ABC). Najniža točka tališta nalazi se na eutektičkoj temperaturi (1147 °C).
- Povećanje koncentracije ugljika uzrokuje i pad eutektoidne temperature (krivulja GOS), a solvus linija A<sub>cm</sub> koja razdvaja austenitno područje od sekundarnih faza pokazuje da se povećanjem udjela ugljika temperatura povisuje (vidi linije, SE odnosno S'E').

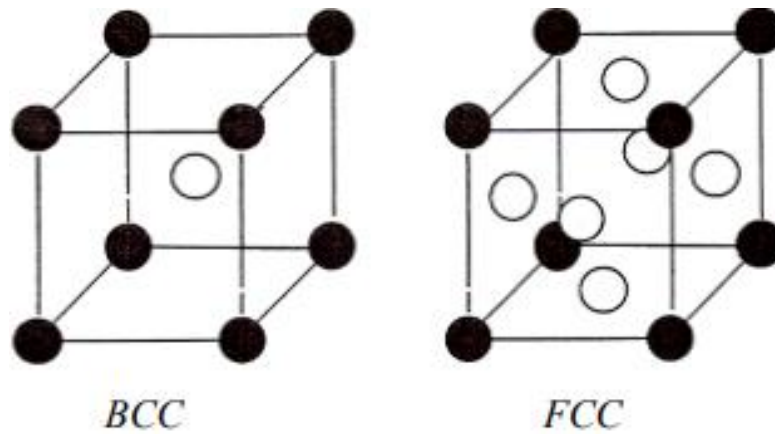
Tipične mikrostrukture „čeličnog“ dijela dijagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C shematski su prikazani na slici 2.4 a i b [2]. Slika 2.4a prikazuje krute otopine, odnosno homogene kristale mješance, (δ-ferit, α-ferit, γ-austenit), dok slika 2.4b prikazuje heterogene smjese, npr. α + γ ili P+ α [2].



Slika 2.4 Tipične mikrostrukture "čeličnog" dijela ravnotežnog faznog dijagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C a)homogeni kristalni mješanci, b)heterogene smjese kristala [2]

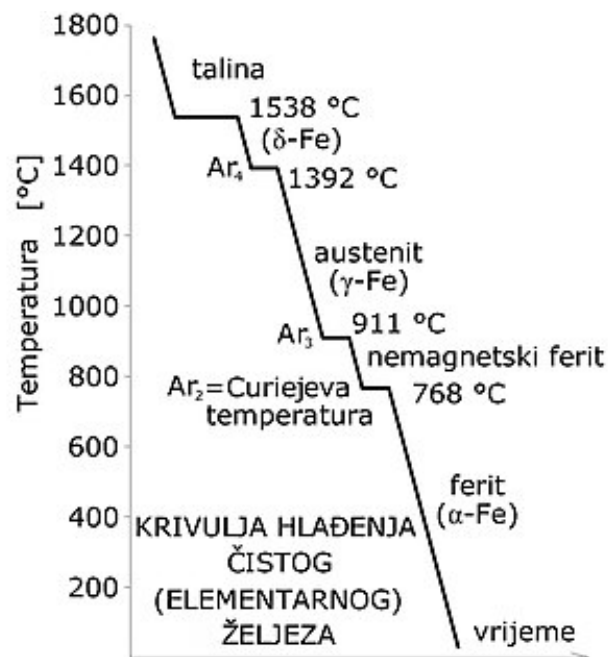
## 2.2 Ferit

Najprije je potrebno spomenuti da je alotropija svojstvo da se neki kemijski element pojavljuje u više kristalnih oblika (odnosno kemijskih modifikacija). Alotropna modifikacija željeza je posebno svojstvo koje omogućuje željezu da se pri različitim temperaturama pojavljuje u različitim kristalnim oblicima. Željezo se na sobnoj temperaturi pojavljuje se u obliku centrirane kubne rešetke (BCC=> eng. body centered cubic), a na temperaturi iznad 911 °C atomi željeza poprimaju strukturu plošno centrirane kubne rešetke (FCC => eng. face centered cubic). Na slici 2.5 [3] prikazane su obje kristalne rešetke.



*Slika 2.5 Prikaz BCC i FCC rešetke [3]*

Pored čistog željeza, i njegove legure također zadržavaju alotropske modifikacije. Zahvaljujući mogućnosti promjene kristalnih oblika na različitim temperaturama razvile su se i najbitnije toplinske obrade čelika. Kada se željezo rastali, naknadnim ohlađivanjem nastaju različite faze i mikrostruktura željeza. Temperatura 1538 °C označava početak skrućivanja. Između te temperature i temperature od 1392 °C željezo poprima oblik BCC rešetke ( $\delta$ -Fe). Ispod navedene temperature rešetka se pretvara u FCC kristalnu rešetku ( $\gamma$ -Fe). Temperatura od 911 °C je temperatura gdje će FCC rešetka ponovo promijeniti svoj oblik u BCC kristalnu rešetku ( $\alpha$ -Fe). Na slici 2.6 [5] prikazan je dijagram sporog ohlađivanja željeza te se na njemu pojavljuju različite faza željeza.



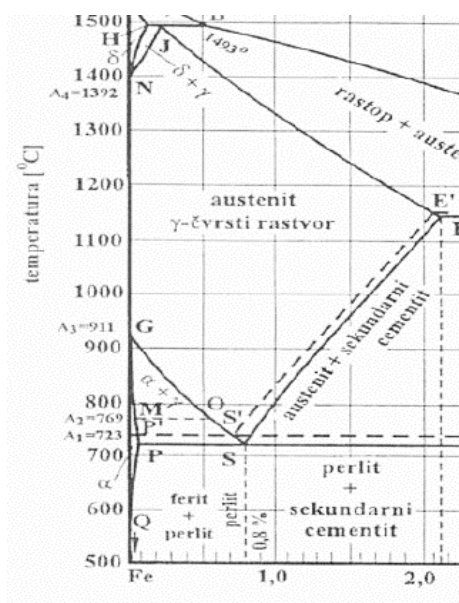
*Slika 2.6 Krivulja polaganog ohlađenja čistog željeza [5]*



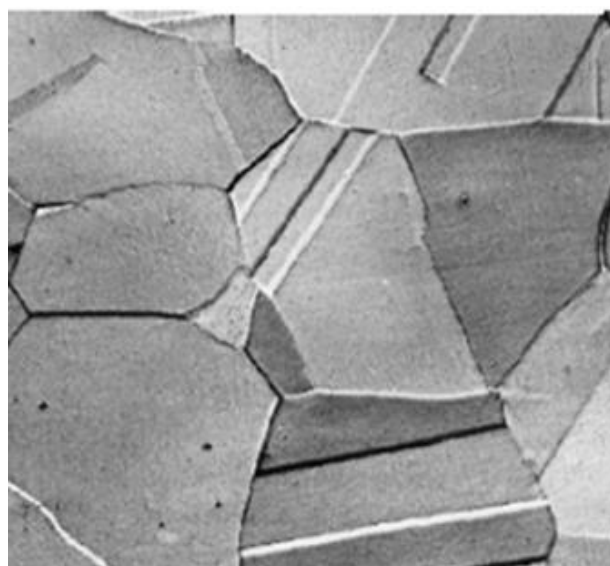
Na temperaturi od 911 °C nastaje  $\alpha$ -Fe ili ferit. Na granici G – S' iz ravnotežnog faznog dijagrama (vidi sliku 2.3) počinju se izlučivati intersticijski kristali mješanci ugljika u BCC rešetki ferita. Maksimalna topljivost ugljika u krutoj otopini  $\alpha$ -Fe je 0,025 % kod 723 °C i samo 0,008 % na sobnoj temperaturi. Ferit, osim što je najmekša mikrostruktura čelika ujedno je i kristalna struktura sa magnetskim svojstvima. Magnetska svojstva se pojavljuju ispod temperature od 728 °C. U literaturi se ferit do temperature od 728 °C naziva još i  $\beta$ -željezom. Ferit ima vlačnu čvrstoću od oko 280 N/mm<sup>2</sup> i tvrdoću oko 80 HB (tvrdoća po Brinellu) [5].

## 2.3 Austenit

Na temperaturi iznad 911 °C željezo će promijeniti kristalnu strukturu iz centrirano kubne rešetke (BCC) u plošno centriranu kubnu rešetku (FCC). Ta temperatura označava i granicu stvaranja austenita ili  $\gamma$ -Fe. To je intersticijska kruta otopina ugljika u željezu. Zahvaljujući FCC kristalnoj rešetki, postoji više prostora za otapanje ugljika u međuprostoru kristalne rešetke nego je to slučaj kod ferita. Pri temperaturi od 1147 °C ugljik postiže maksimalnu topljivost u austenitu i ona iznosi 2,06%.



Slika 2.7 Jednofazno područje austenita [2]



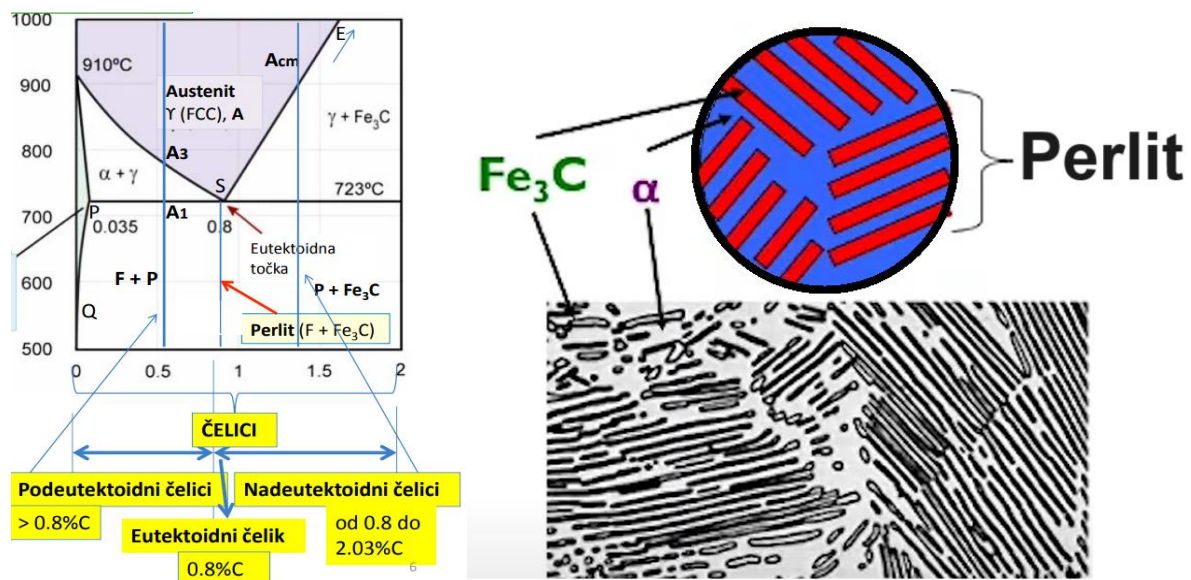
Slika 2.8 Mikrostruktura austenita [6]

Promatrajući ravnotežni dijagram stanja (vidi sliku 2.3), vidljivo je da tijekom kristalizacije legura području B – C' započinju s izlučivanjem intersticijski kristali mješanci ugljika u FCC rešetki  $\gamma$ -željeza. Pri temperaturi 738 °C topljivost ugljika pada na 0,68 % . Linija od peritektičkog područja (A – B – N) do E' označava kraj kristalizacije u navedenom području. Legure koje sadrže manje od 2,01 % ugljika završavaju primarnu kristalizaciju kao monofazne otopine s primarnim

austenitom [3]. Austenitizacija znači zagrijavanje željeza ili čelika na temperaturu na kojoj se mijenja kristalna struktura iz ferita u austenit, odnosno BCC u FCC. Nepotpuna početna austenitizacija može rezultirati nerastopljenim karbidima u kristalnoj rešetci. Kod nekih vrsta željeznih legura i čelika, prisutnost karbida može se pojaviti ili biti prisutna tijekom postupka austenitizacije. Na sobnoj temperaturi austenit je nestabilan iako postoje određeni uvjeti pod kojima se može dobiti i na tim temperaturama (npr. legiranjem niklom). U području od 911°C do 1392 °C uglavnom je stabilan [5]. Tvrdoća austenita je 170-220 HB (tvrdoća po Brinellu) i žilaviji je od ferita.

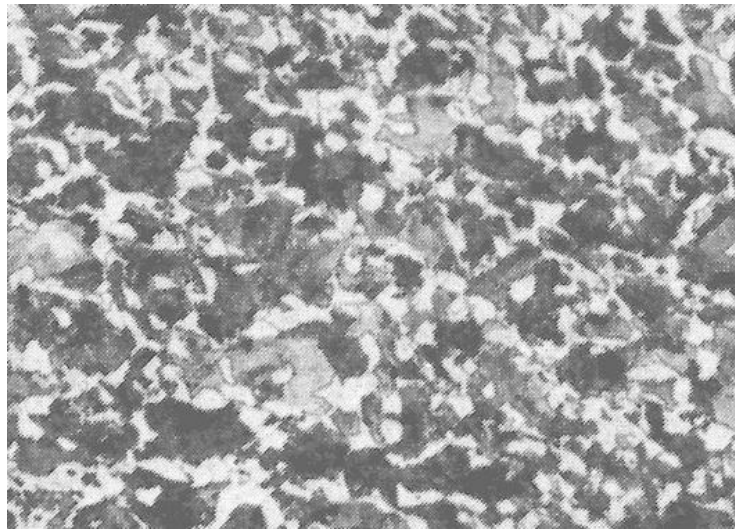
## 2.4 Perlit

Kod polaganog ohlađivanja na eutektoidnoj temperaturi od 723 °C austenit se kod koncentracije od 0.8. % C, razlaže na perlit (F + Fe<sub>3</sub>C) koji se sastoji iz lamela ferita i cementita kao što je prikazano na slici 2.9a i b [7]. Perlit je vrlo važna eutektoidna smjesa željeza i cementita jer ga većina današnjih čelika sadrži u svojoj mikrostrukturi (slika 2.10) [8]. Perlit se stoga sastoji od eutektoidnog ferita i eutektoidnog cementita i zato ga se ne smije smatrati pravom već pseudofazom, odnosno mikrostrukturuom [2].



Slika 2.9 a) Raspon nastanka perlita u Fe-Fe<sub>3</sub>C faznom dijagramu i b) mikrostruktura i shematski prikaz perlita koji se sastoji od finih lamela cementita i ferita [7]

Lamelarna struktura perlita sastoji se od bijele feritne osnove ili matrice i tankih pločica cementita (slika 2.9b). Ferinte lamele su skoro pa sedam puta deblje od cementitnih lamela. Perlit ima vlačnu čvrstoću od 700 do 900 N/mm<sup>2</sup> i tvrdoću oko 220 HV (tvrdoća po Vickersu). Perlit je otkrio Henry Clifton Sorby i prvo ime mu je dao sorbit, no zbog sličnosti mikrostrukture s perlama i poseban optički učinak koji tvori doveo je do preimenovanja u perlit [1] [9].



*Slika 2.10- Feritno-perlitna struktura kod čelika [8]*

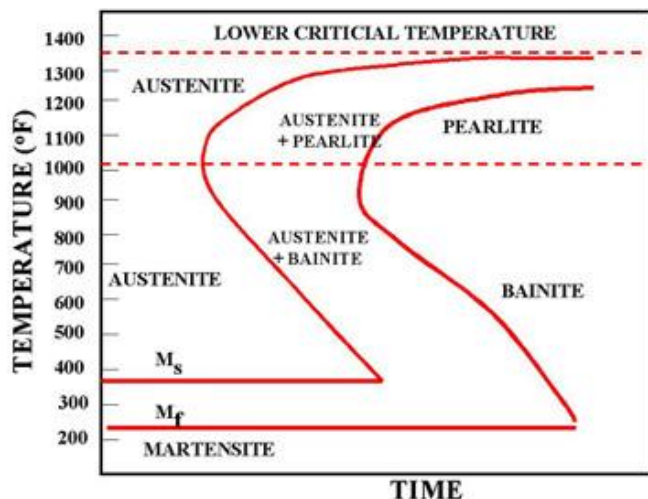
## **2.5 Ledeburit**

Eutektična smjesa austenita i cementita koja nastaje na 1147 °C i sadrži 4,3 % ugljika naziva se ledeburit. Ova struktura će nastati pri sadržaj ugljika u željezu između 2,06 % i 6,67 %. U tzv. ledeburitskim legurama može se naknadnom toplinskom obradom postići raspadanje ledeburita i stvaranje grafita. Ohlađivanjem do 723 °C prelazi u perlit ili se može nazvati ledeburit u raspadu. Ledeburit se na sobnoj temperaturi sastoji od cementita i od perlitne strukture. Perlit će nastati eutektoidnom raspadom austenita koji dolazi iz primarnog ledeburita na 723 °C. Pri brzom ohlađivanju umjesto perlitne strukture može se razviti bainit, a pri vrlo brzom hlađenju može se razviti martenzit.

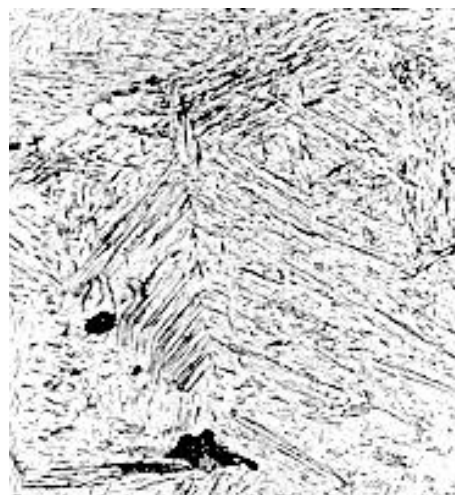
## **2.6 Martenzit**

Martenzit nastaje kada se čelik austenitne strukture ohladi na određenu, dovoljno nisku temperaturu brzinom hlađenja koja se naziva donja kritična brzina hlađenja. To je brzina od 250 °C/s (slika 2.11) [10]. Prilikom martenzitne reakcije događa se to da  $\gamma$ -željezo s plošno centriranom kubičnom kristalnom rešetkom pretvara  $\alpha$ -željezo s bazno-centriranom tetragonskom rešetkom. Velike brzine ohlađivanja rezultiraju time da difuzije ugljika nema. Stoga ugljik više ne difundira u kristalnu rešetku ferita ( $\alpha$ -Fe). U takvoj prezasićenoj krutoj otopini kristalna struktura  $\alpha$ -Fe deformira se u tetragonsku kristalnu strukturu. Takva kristalna struktura ustvari je prezasićena kruta otopina ugljika u  $\alpha$ -Fe [11]. Martenzit se formira brzim hlađenjem austenita koji zadržava ugljikove atome koji nemaju vremena difundirati iz navedene kristalne strukture. Ova martenzitna pretvorba počinje tijekom hlađenja kada austenit dosegne temperaturu nastanka martenzita ( $M_s$ ), a austenit postaje nestabilan. Pri konstantnoj temperaturi ispod  $M_s$ , dio austenita transformira se brzo, nakon čega daljnja transformacija neće nastupiti. Kada se temperatura još smanji, sve više

austenita transformira se u martenzit. Naposljetku, kada se dosegne temperatura završetka martenzita ( $M_f$ ), transformacija je potpuna i završena. Mikrostruktura martenzita je igličasta, odnosno kristalna zrna martenzita poprimaju oblik igle (slika 2.12) [12]. Toplinska obrada kod koje nastaje martenzitna struktura poznata je još kao gašenje odnosno kaljenje čelika.



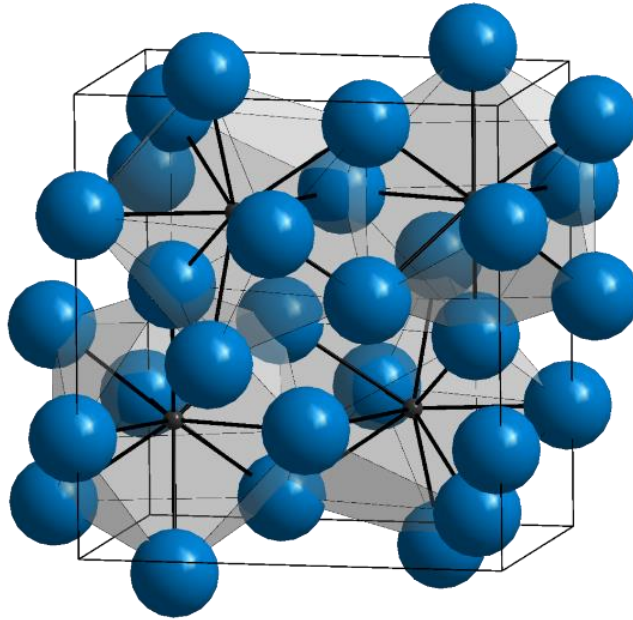
Slika 2.11 TTT dijagram ohlađivanja čelika [10]



Slika 2.12 Martenzit pri 500x uvećanju [12]

## 2.7 Cementit

U metalurgiji čelika jedan od najpoznatijih karbida je željezni karbid, odnosno  $Fe_3C$  koji je glavni mikrokonstituent u čeliku i sastavni je dio mikrostrukture perlita. Kod čelika upravo je cementit odgovoran za povećanu tvrdoću, odnosno čvrstoću. Po sastavu, sastoji se od 6,67% ugljika i 93,3% željeza te ima ortorombičnu kristalnu strukturu (slika 2.13) [13]. To tvar visoke tvrdoće, koja se u svom čistom obliku obično klasificira kao keramički materijal. Komplicirana kristalna rešetka rezultira time da je cementit tvrd i krhak jer nema puno kliznih ravnina. Također, cementit je u većini slučajeva jako stabilan pa se zato može smatrati ravnotežnom fazom. Ugljik se u ravnotežno skrućenim Fe–C legurama pojavljuje u krutim otopinama (odnosno  $\delta$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe) i kao grafit (C) kod stabilne kristalizacije ili u cementitu ( $Fe_3C$ ) kod metastabilne kristalizacije [3]. Cementit se formira ili iz austenita tijekom ohlađivanja ili iz martenzita tijekom popuštanja. Kod perlita i bainita cementit se miješa s feritom kako bi formirao lamelarnu strukturu. Kod sustava željezo-ugljik cementit je uobičajena komponenta jer ferit može sadržavati najviše do 0,023% C. Stoga, u ugljičnim čelicima i lijevanim željezima koji se sporo hlade cementit je bitna prisutna faza. Cementit je čvrst i kemijski inertan te može izdržati velike sile drobljenja, kemijsku eroziju, abraziju i temperature do 1600 °C. Cementit nastaje taljenjem bijelog lijevanog željeza, gdje se taloži iz željeza kao ugljik da bi stvorio velike čestice. Kod kaljenja čelik između ostalog ojačava i smanjuje lomljivost stvaranjem cementita [13].



*Slika 2.13 Ortorombična kristalna struktura cementita [13]*

## 2.8 Karbidi i nitridi

U metalurgiji, nitridi su kemijski spojevi dušika s metalima, dok su karbidi spojevi ugljika s metalima. Oni su ključni za poboljšanje mehaničkih svojstava metala jer stvaraju vrlo sitne, ali tvrde čestice poznate još kao precipitati koje blokiraju pokretljivost dislokacija.

Karbidi su kemijski spojevi nastali kombinacijom ugljika s metalnim ili polu-metalnim elementom. Karbidi se koriste u raznim industrijskim, tehničkim i kućanskim primjenama. Poznato je da, npr. kalcijev karbid ima važnu ulogu u proizvodnji acetilena i drugih kemikalija. Karbidi čelika, silicija, volframa i drugih elemenata cijenjeni su zbog svoje mehaničke čvrstoće, izdržljivosti i otpornosti na kemijsku degradaciju, čak i pri izuzetno visokim temperaturama. Željezni karbid (cementit) ključna je komponenta čelika i lijevanog željeza. Osnovne karakteristike karbida su:

- prilično visoka točka taljenja,
- vrlo visoka tvrdoća,
- dobra toplinska vodljivost,
- dobra korozivna postojanost.

Karbidi se klasificiraju na temelju vrste kemijskih veza koje sadrže, kako slijedi:

- soli-slični (odnosno ionski) spojevi: sastoje se od izrazito elektropozitivnih atoma u kombinaciji s ugljikom kao što su alkalijski metali, zemnoalkalijski metali i metali III skupine periodnog sustava elemenata,
- kovalentni spojevi: prisutni su u silicijevim i borovim karbidima. Zbog njihove bliske elektronegativnosti i veličine s ugljikom, ova dva elementa tvore "kovalentne" karbide. Kao rezultat toga, njihova veza je kovalentna
- intersticijski spojevi: prijelazni metalni karbidi IV, V i VI skupine periodnog sustava elemenata. Ovi karbidi imaju metalna i vatrostalna svojstva.
- prijelazni metalni karbidi klasificirani kao "međuprodukti": ovi karbidi su reaktivniji od intersticijskih karbida; na primjer, karbidi kroma, mangana, željeza, kobalta i nikla hidroliziraju se s razrijeđenim kiselinama, a ponekad i s vodom, stvarajući smjesu vodika i ugljikovodika. Ovi spojevi imaju svojstva slična i inertnim intersticijskim karbidima i mnogo reaktivnijim solima-sličnim karbidima.

Neki od poznatijih karbida su:

- Silicijev karbid (SiC): poznat i kao karborund, kombinacija je silicija i ugljika. Silicijev karbid je poluvodički materijal koji postaje sve popularniji u poluvodičkim uređajima. Vrlo je značajan industrijski keramički materijal. Imao je važnu ulogu u industrijskoj revoluciji i danas se široko koristi u abraziji, dodacima čeliku i građevinskoj keramici.
- Kalcijev karbid:  $\text{CaC}_2$  je kemijska formula za čisti kalcijev karbid, koji je bezbojna i bezmirisna krutina. Kalcijev acetilid, fenil gliceril eter diacetat i glicerol fenil eter diacetat su drugi nazivi. Na sobnoj temperaturi, kalcijev karbid pojavljuje se kao bezbojna kristalna krutina s izgledom sličnim kamenu. S druge strane, komercijalni kalcijev karbid može imati širok raspon boja ovisno o prisutnim nečistoćama. Koristi se u proizvodnji kalcijevog hidroksida i acetilena te u sintezi polivinil klorida. Također se koristi za proizvodnju kalcijevog cijanamida i uklanjanje sumpora iz željeza. Uključuje se u svjetla poput karbidnih svjetiljki. Kao i etilen, koristi se kao sredstvo za sazrijevanje. Također se koristi kao deoksidator, što pomaže u uklanjanju kisika tijekom procesa proizvodnje čelika. [15].

Nitridi su spojevi dušika s oksidacijskim stanjem. Nitridi se mogu svrstati u tri glavne kategorije: ionski, intersticijski i kovalentni. Alkalični i zemnoalkalijski nitridi nazivaju se ionskim nitridima. Zemnoalkalijski nitridi nastaju s formulom  $M_3N_2$  (npr.  $Ca_3N_2$ ,  $Ba_3N_2$ ,  $Mg_3N_2$ ). Ovi spojevi prolaze hidrolizu, pri čemu nastaju amonijak i metalni hidroksid. Nitridi prijelaznih metala tvore spojeve s formulom  $MN$ ,  $M_2N$  i  $M_4N$ . Najveća skupina nitrida su intersticijski nitridi. Navedeni spojevi imaju visoka tališta, izuzetno su tvrdi, obično imaju metalni sjaj i visoku vodljivost. Nitridi elemenata  $p$ -bloka periodnog sustava elemenata nazivaju se kovalentnim nitridima. Njihova svojstva mogu varirati ovisno o vrsti vezanja dušika (npr.  $BN$ ,  $(CN)_2$ ,  $P_3N_5$ ,  $S_4N_4$ ,  $S_2N_2$ ).

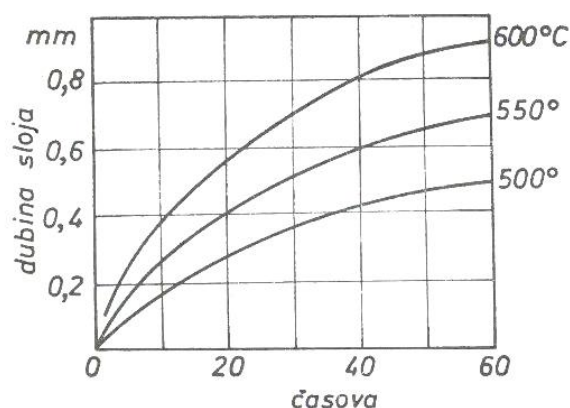
Zbog snažne privlačnosti nitridnih iona prema metalnim ionima i visoke energetske mreže, nitridi se često koriste kao vatrostalni materijali u istraživanju i razvoju [16].



### 3. NITRIRANJE

#### 3.1 Svrha i mehanizam nitriranja

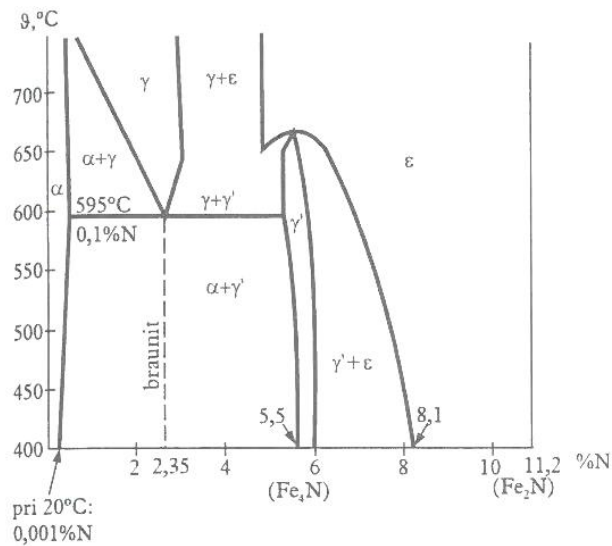
Nitriranje je termokemijski postupak toplinske obrade, gdje se želi obogatiti površinske slojeve dušikom da bi se postigla bolja površinska tvrdoća u svrhu smanjenja trošenja materijala na površini nekog uzorka. Važna prednost nitriranja jest niska temperatura obrade. Temperatura postupka nitriranja čelika kreće se od oko 500 °C do najviše 590 °C, no katkada se nitrira već i pri 450 °C, što sve ovisi prije svega i o sredstvu za nitriranje, odnosno o ravnotežnim uvjetima stvaranja atomarnog dušika [2]. Također je potrebno spomenuti da ne postoji potreba brzog hlađenja (kaljenja) nekog uzorka. Pored niske temperature procesa druge prednosti su visoka tvrdoća i odlična otpornost na habanje tretiranog uzorka. Za razliku od tvrdoće ostvarene martenzitnom pretvorbom, tvrdoća nitriranog sloja je postojana i na višim temperaturama. Deformiranje je povezano samo za nastajanje difuznog sloja koje je vrlo malo (dolazi do porasta debljine komada za 0,010 do 0,070 mm). Zbog povoljnijeg rasporeda unutrašnjih naprezanja koji nastaju nitriranjem i njihove veće vrijednosti u površinskom sloju, utjecaj nitriranja na povećanje dinamičke čvrstoće je velik. Jedna od prednosti nitriranog sloja je povećana otpornost na koroziju. Mana procesa je mala brzina prodiranja dušika u površinske slojeve što ovaj proces čini dugotrajnim. Na slici 3.1 [17] prikazan je dijagram dubine prodiranja dušika od zavisnosti od vremena nitriranja i temperature postupka. Porastom temperature brža je i difuzija dušika.



Slika 3.1 Ovisnost dubine nitriranog sloja od trajanja i temperature nitriranja [17]

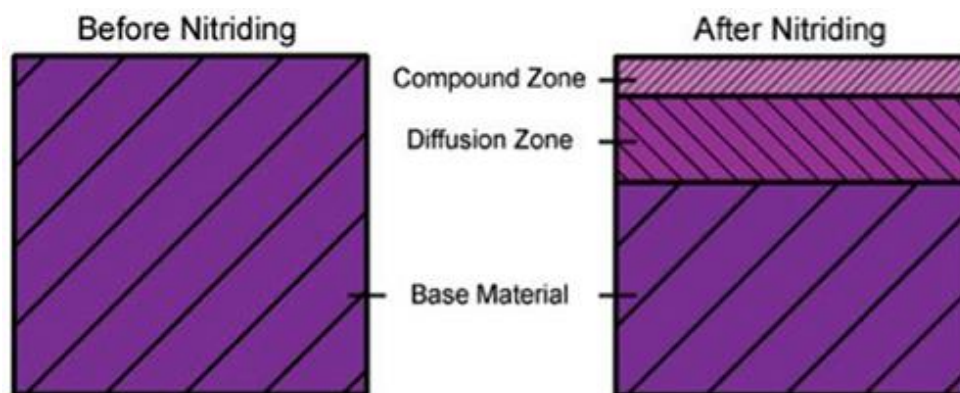
Kao što je vidljivo iz gornjeg dijagrama dušik difundira u relativno male površinske dubine. To za posledicu ima malu površinsku kontaktnu čvrstoću i tvrdoću. Sljedeći nedostatak nitriranja je česta pojava krhkosti nitriranog sloja, što smanjuje primjenu kod dijelova izloženih udarnim opterećenjima [17]. Prema ravnotežnom faznom dijagramu Fe-N (slika 3.2) [17] vidljivo je kako su temperature postupka nitriranja uvijek ispod eutektoidne temperature  $A_1$ .





Slika 3.2 Dijagram stanja Fe-N [17]

Nadalje, iz faznog dijagrama vidljivo je da eutektoidna temperatura  $A_1$  iznosi oko 595 °C, što približno vrijedi i za sustav Fe-N-Fe<sub>3</sub>C. Razlog zašto se proces ne izvodi na većim temperaturama je da bi se izbjegla pretvorba ferita u austenit. Faza  $\gamma'$  prikazana na gornjem dijagramu posebno je krhka i zato je nepoželjna u dobivenoj mikrostrukturi. Faza  $\epsilon$  je poželjnija iako sadrži veći udio dušika. Razlog poželjnosti je dobra adhezijska zaštita. Nastali nitrid tvori tzv. zonu spojeva, odnosno kompaktnu, prividno nestrukturiranu zonu debljine od oko 25 $\mu$ m. Ispod zone spojeva nalazi se difuzijska zona gdje je dubina prije svega ovisna o topljivosti dušika u  $\alpha$ -željezu. Difuzijske zone općenito postižu dubine od oko 1 mm, a stanjuju se povišenjem udjela ugljika i legirajućih elemenata u čeliku [2]. Slika 3.3 [18] prikazuje shematski prikaz slojeva koji nastanu nakon termokemijske obrade nitriranjem.



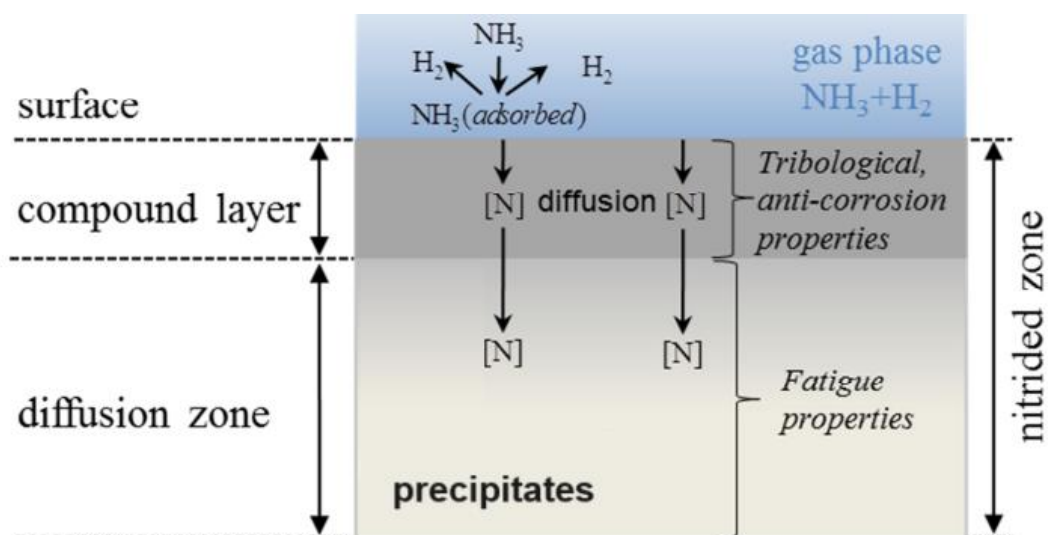
Slika 3.3 Postignuti slojevi prije i nakon nitriranja [18]

Prema vrsti sredstava za nitriranje razlikuje se nitriranje u plinskoj atmosferi, nitriranje u plazmi te nitriranje u rastopljenjoli. U slučaju kada istodobno difundira ugljik i dušik u površinske slojeve metala razlikuje se nitrokarburiranje odnosno karbonitriranje.

## 3.2 Vrste i postupci nitriranja

### 3.2.1 Nitriranje u plinskoj atmosferi

Nitriranje u plinskoj atmosferi najstariji je postupak nitriranja. Početkom 20. stoljeća, A. Machlet istraživao je u SAD-u metodu očvršćivanja čelika nitriranjem i primijetio je određenu topljivost dušika u čeliku. Dušik je u odnosu na ugljik nudio znatne prednosti, poput niže temperature postupka i izostanka kaljenja. Machlet je 1908. godine prvi put prijavio patent za postupak nitriranja u plinskoj atmosferi amonijaka. Slijedio ga je Adolf Fry u Njemačkoj s ispitivanjima o utjecaju i ulozi dušika na legirajuće elemente, koji je prvi put prijavio patent 1921. godine [19]. Shematski prikaz mikrostrukture nastale pri plinskom nitriranju prikazan je na slici 3.4 [20].



Slika 3.4 Shematski prikaz mikrostrukture nastale pri nitriranju u plinskoj atmosferi u mješavini  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  [20]

Ovaj se postupak izvodi samo u atmosferi amonijaka (i vodika), gdje na temperaturama između  $480\text{ }^\circ\text{C}$  -  $750\text{ }^\circ\text{C}$  amonijak disocira na dušik i vodik te dušik difundira u površinske slojeve metala.

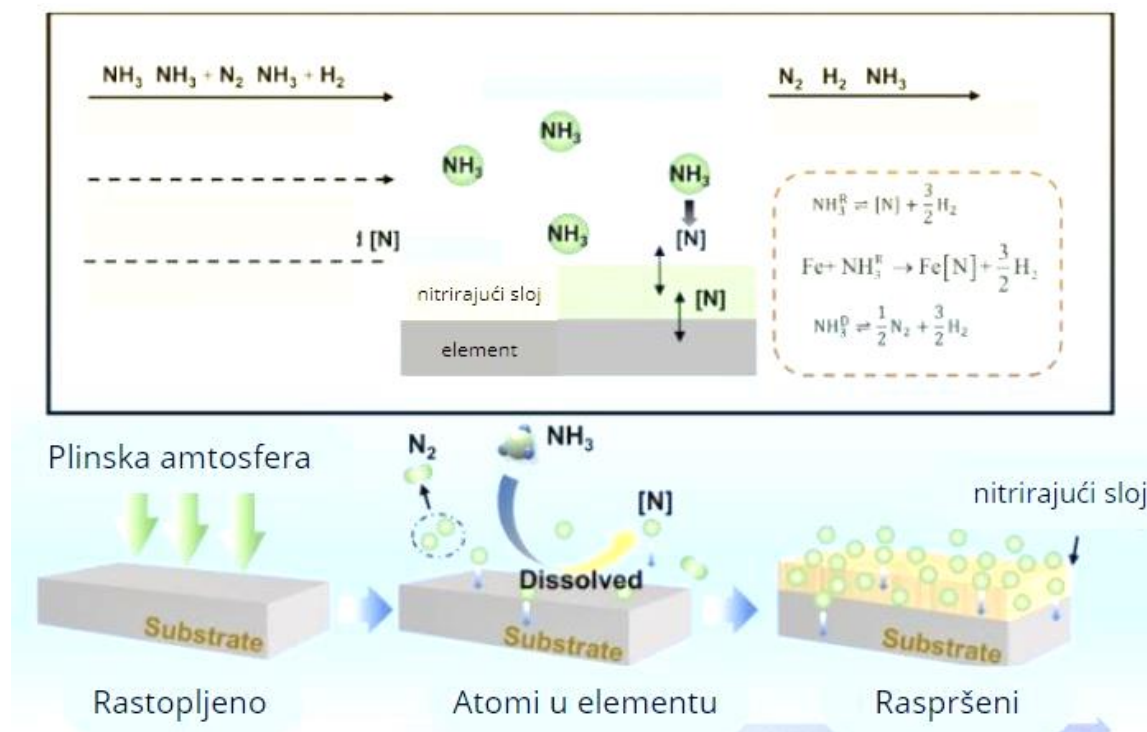
Trajanje postupka nitriranja u atmosferi amonijaka je razmjerno dugo, između 20 do 120 sati.

Proces nitriranja s amonijakom u komornoj peći teče na sljedeći način:

- amonijak ( $\text{NH}_3$ ) disocira nakon ulaska u peć po sljedećoj kemijskoj jednadžbi:  $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$  te će atomarni dušik biti najprije apsorbiran na površinu, a onda će difundirati po dubini presjeka nitriranog uzorka,

- nakon stvaranja kompaktne zone spojeva pri samom rubu presjeka uzorka dušik će dalje intenzivnije difundirati i tako stvoriti zonu difuzijsku zonu.

Za nitriranje u plinskoj atmosferi preporučeno je tretiranje raznih konstrukcijskih (strojnih) elemenata kako bi se povisila tvrdoća površinskog sloja, a zadržala čvrstoća i žilavost jezgre, kao npr. osovina, vratila, zupčanika itd... [2]. Na slici 3.5 [21] prikazan je proces nitriranja u plinskoj atmosferi amonijaka.



Slika 3.5 Postupak nitriranja u amonijaku [21]

Postoji nekoliko vrsta plinova koji se koriste kod nitriranja u plinskoj atmosferi, odnosno smjesi:

- Amonijak je jedan od najčešće korištenih medija za kod ove vrste nitriranja. Pomoću amonijaka može se izvršiti visokobrzinsko nitriranje i pri nižoj temperaturi te formirati uniformni nitrirani sloj. Preko procesnih parametara također se može kontrolirati dubina i tvrdoća nitriranog sloja prilagođavanjem temperature, trajanja postupka i protoka amonijaka. Postupak nitriranja u atmosferi amonijaka se najčešće događa na atmosferskom tlaku. Međutim, amonijak je otrovan i zapaljiv plin te zahtijeva posebne sigurnosne mjere tijekom postupka.
- Dušik je inertni plin koji se može koristiti kao medij za nitriranje. Brzina nitriranja dušikom je spora, zahtijeva višu temperaturu i duže vrijeme kako bi se postigla određena dubina

nitriranog sloja. Također, potrebni su i puno viši tlakovi kako bi proces nitriranja dušikom bio uspješan. Međutim, nitriranje dušikom ima i svoje prednosti kao što je stabilnost i sigurnost postupka te je prihvatljiv za ljude i okoliš.

- Plinske smjese odnose se na smjese različite plinova, poput amonijaka, dušika i vodika u određenom omjeru. Plinske smjese mogu kombinirati prednosti amonijaka, dušika i vodika te postići brže nitriranje, ali pri nižoj temperaturi i kraćem trajanju postupka te može kontrolirati dubinu i tvrdoću nitriranog sloja. Međutim, troškovi uporabe plinskih smjesa su relativno visoki u odnosu na prethodno spomenute medije.

Kod odabira odgovarajućeg medija za nitriranje treba uzeti u obzir specifične zahtjeve strojne komponente, vrstu materijala, kao što su brzina i dubina nitriranja, troškovi i drugi faktori.

Procesni parametri koji utječu na izvedbu i učinkovitost nitriranja u plinskoj atmosferi su uglavnom temperatura, vrijeme, tlak i protok plina. Preko navedenih parametara može se odrediti koje će se faze, odnosno mikrostrukture formirati u materijalu nakon postupka nitriranja.

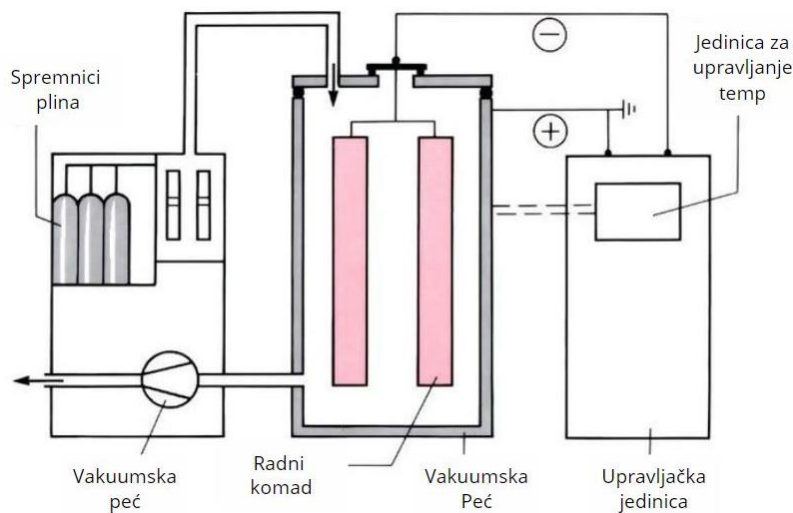
Temperatura je vrlo važan parametar u procesu plinskog nitriranja, koji ima značajan utjecaj na formiranje i performanse nitriranog sloja. Obično je temperatura nitriranja između 450 i 580 °C. Ako je temperatura previsoka, to će rezultirati prekomjernom formacijom nitrida, što će učiniti nitrirani sloj vrlo krhkim. Tijekom nitriranja željeznih legura optimalna temperatura iznosi 560–580 °C. Izvan tog raspona, kako dubina, tako i tvrdoća nitriranog sloja će se smanjiti. Temperatura nitriranja također utječe na strukturu i performanse nitriranog sloja. Viša temperatura pogoduje razvoju debljeg nitriranog sloja, poboljšavajući njegovu tvrdoću i otpornost na habanje, ali previsoka temperatura također dovodi do povećana kristalnih zrna nitriranog sloja i formiranja pukotina koji imaju negativni utjecaj na materijal. Osim toga, temperatura nitriranja također će utjecati na kemijske reakcije koje se događaju unutar na površini materijala, kao i difuziju dušika u tretirani materijal, što će bitno utjecati na mehanička i kemijska svojstva materijala.

Drugi važan parametar koji je potrebno uzeti u obzir je vrijeme trajanja nitriranja. Vrijeme trajanja nitriranja je obično između 2 i 48 sati, ovisno o vrsti materijala, veličini i željenoj dubini nitriranog sloja. Općenito, duže vrijeme nitriranja pogoduje razvoju debljeg nitriranog sloja, što poboljšava njegovu tvrdoću i otpornost na habanje. Međutim, predugo trajanje nitriranja također će dovesti do povećanja kristalnih zrna i površinske hrapavosti nitriranog sloja.

Tlak je također jedan od bitnih parametara koji utječu na postupak kod nitriranja u plinskoj atmosferi. Obično tlak tijekom plinskog nitriranja iznosi između 0,1 i 2,0 MPa. Kako atmosferski tlak raste, brzina nitriranja i dubina prodiranja dušika se postupno povećavaju. Veći tlakovi mogu povećati dubinu prodiranja dušika, kao i brzinu nitriranja, što pogoduje formiranju debljeg nitriranog sloja te poboljšava njegovu tvrdoću i otpornost na habanje [21].

Primjer sustava kod postupka nitriranja u plinskoj smjesi prikazan je na slici 3.6 [22]. Sastoji se od:

- spremnika s plinom,
- vakuumske pumpe,
- vakuumske peći i
- upravljačke jedinice.



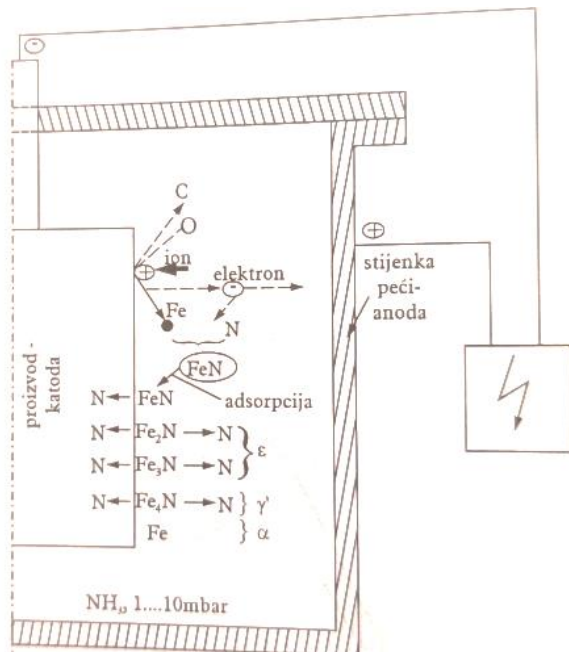
Slika 3.6 Shema sustava za nitriranje u plinskoj atmosferi [22]

### 3.2.2 Nitriranje u plazmi

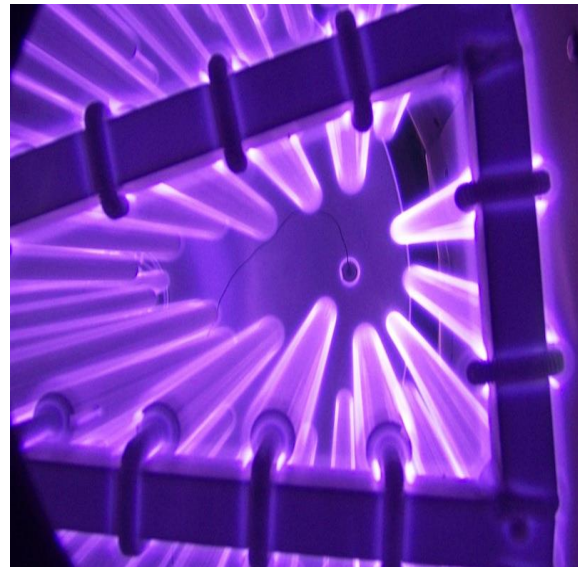
Godine 1932. Arthur Wehnelt i Bernhard Berghaus istraživali su postupak nitriranja pri niskom tlaku pomoću luminiscentnog pražnjenja. Berghaus je ovaj postupak prijavio za patent 1932. godine i postavio prvo postrojenje za nitriranje u plazmi. Već 1944/1945. godine pronađene su vojne primjene za ovaj postupak, npr. nitriranje cijevi vojnih topova. Postupak je u 1970-ima usavršen za serijsku proizvodnju od strane Klöckner Ionon GmbH u Europi [19].

Sam proces koji je prikazan na slici 3.7 [2] temelji se na fenomenu protoka struje između dviju elektroda smještenih u zatvorenom spremniku ispunjenom plinom. Plin unutar cijevi djeluje kao

električni vodič i prenosi struju s jedne strane na drugu, atomi plina se ioniziraju te se kreću duž vrlo kratkog puta i sudaraju se jedan s drugim. Kada se to dogodi, oslobađa se energija i dolazi do pojave "sjaja". Boja sjaja određena je vrstom plina koji se koristi u procesu nitriranja [23].



Slika 3.7 Shematski prikaz uređaja za nitriranje u plazmi [2]



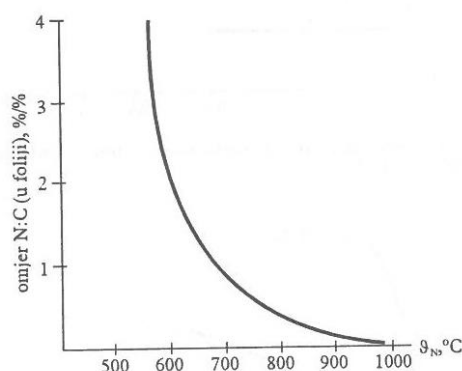
Slika 3.8 Prikaz ionizirajućeg sjaja kod postupka nitriranja u plazmi [24]

Nakon prekoračenja određenog praga napona paljenja nastupa električno pražnjenje, za što jakost struje mora biti oko 60 A, a napon nekoliko stotina volti. Posebno je važan pad napona na katodi koji uzrokuje jako ubrzanje čestica plina koje se kreću prema uzorku koji predstavlja katodu. Ioni plina dolaze u kontakt sa atomima metala te se razvija toplina koja će u konačnici ugrijati tretirani uzorak. Na višim temperaturama ioni dušika difundiraju u površinske slojeve te kasnije prodiru sve dublje i dublje u unutrašnjost tretiranog materijala. Prikladnim reguliranjem procesnih parametara, kao i dotoka plina, razvijena toplina je dovoljna za difuziju dušika te nije potrebno dovođenje dodatne topline. U površinskim slojevima legura na bazi željeza stvaraju se sljedeći nitridi:  $\text{Fe}_2\text{N}$  do  $\epsilon$ -faze ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) i  $\gamma'$ -faze ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Temperature postupka kreću se u rasponu 350 - 580 °C, dok vrijeme trajanja postupka je između 30 minuta i 40 sati. Svi čelici su podobni za proces nitriranja u plazmi. Osim čelika i svi željezni ljevovi mogu se također podvrgnuti postupku nitriranja u plazmi. Jedna od prednosti ovog postupka je njegova ekološka netoksičnost i lakši uvjeti rada [2].

### 3.2.3 Karbonitriranje

Karbonitriranje je termokemijska obrada čelika pri kojoj u površinske slojeve istodobno difundiraju ugljik i dušik. Pritom su oba kemijska elementa otopljeni u FCC kristalnoj rešetki da bi nakon postupka gašenja nastala martenzitna mikrostruktura na površini tretiranog metala. U svim procesima karbonitriranja istovremeno se obavlja proces pougljeničenja i obogaćivanja dušikom. Koji će se proces odvijati u većoj mjeri ovisi o procesnim parametrima, kao i od vrste čelika koji se koristi u postupku. Iz definicije slijedi da se postupak karbonitriranja izvodi iznad temperature  $A_1$  (vidi Fe-Fe<sub>3</sub>C fazni dijagram) te da nakon gašenja nitrida. Prema nekadašnjoj podjeli postupaka, ovaj se postupak nazivao još i visokotemperaturnim karboniranjem. Za obogaćivanje materijala ugljikom potrebne su više temperature u rasponu od 830 do 960 °C. S druge strane nitrokarburiranje se prema nekadašnjoj podjeli svrstavalo u niskotemperaturne postupke zbog temperaturnog raspona procesa od 540 do 560 °C. Potrebna konačna dubina karbonitriranog sloja i kemijski potencijal medija utječu na izbor temperature karbonitriranja.

Omjer dušika i ugljika kojim će se obogaćivati površinski sloj moguće je podešavati regulacijom kemijskog potencijala ugljika i dušika u samom mediju, ali i temperaturom procesa. S obzirom da su tokom cijelog procesa prisutna oba medija, odnosno dušik i ugljik, pri nižim radnim temperaturama prevladavati će obogaćivanje dušikom, dok će pri višim temperaturama prevladavati proces obogaćivanja ugljikom. Odnos udjela dušika i ugljika u procesu kao funkcija temperature prikazan je na slici 3.9 [2].



Slika 3.9 Odnos udjela dušika i ugljika u procesu nitriranja u ovisnosti o temperaturi [2]

U okviru koncentracije ugljika i dušika koje nastaju u karbonitriranom sloju na temperaturama procesa ili kasnije na sobnoj temperaturi nastaju nove faze na bazi  $\alpha$ -Fe ili  $\gamma$ -Fe iz sustava Fe-Fe<sub>3</sub>C te faze  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  ili  $\zeta$ -faze iz sustava Fe-N. Sam proces odvija se u dvije faze:



- u prvom dijelu glavnu ulogu imaju C i N kemijski potencijal te apsorpcija atoma u samu površinu materijala,
- u drugom dijelu procesa odvija se samo difuzija ugljikovih i dušikovih atoma, a to ovisi o temperaturi obrade i koeficijentima difuzije.

Ugljično-dušični martenzit ima puno bolja mehanička svojstva nego standardni “ugljični“ martenzit koji se dobije nakon gašenja čelika. Martenzit dobiven karbonitriranjem puno je otporniji na temperaturno popuštanje. Uobičajeni materijali za karbonitriranje su čelici za cementiranje, čelici za poboljšavanje, čelici za kotrljajuće ležajeve, sinterirani čelici i svi oni čelici osrednjeg ili niskog sadržaja ugljika koji su zakaljivi s temperatura nižih od 850 °C. Karbonitriranje se izvodi u solnim kupkama ili plinskim smjesama [2] [17].

### 3.2.4 Nitiranje u solnim kupkama

Nitiranje u solnoj kupki, ranije poznato kao i cijaniranje, danas svrstava među postupke nitrkarburiranja, budući da istodobno i dušik i ugljik difundiraju u površinske slojeve metala. Proces koristi sol koja se rastali, a sadrži bogat izvor dušika. Na višim temperaturama sol se topi i oslobađa se dušik koji kasnije difundira u površinske slojeve. Kada se čelični uzorak stavi u solnu kupku i zagrije do temperature tališta određene soli, počinju se događati slične kemijske reakcije kao kod nitiranja u plinskoj atmosferi; tj. određene količine atomarnog dušika se oslobađaju kako bi difundirale u površinu čelika [23]. Ideju solnog nitiranja počeli su razvijati Amerikanci J. Morrison i F. J. Gill neposredno prije početka Drugog svjetskog rata [2]. Tehnika je postala popularna početkom 1950-ih jer je zahtijevala manja početna financijska ulaganja u odnosu na nitiranje u plinskoj atmosferi. Operativni troškovi su također bili znatno niži, što ju je činilo ekonomičnom metodom nitiranja čelika. Od ranog razvoja postupka nitiranja u solnim kupkama pojavile su se mnoge verzije procesa. Dvije velike europske tvrtke prednjačile su u procesu nitiranja u solnoj kupki a to su bile Cassel Division i Imperial Chemical Industries (ICI) u Engleskoj te Dufferrit Division tvrtke Degussa u Njemačkoj.

Raniji postupak je razvila tvrtka ICI, koju je kasnije, krajem 1970-ih, preuzela Degussa. Kemijska sol, poznata pod nazivom N.S.450 kod ICI-a, oslanjala se na kemijsku razgradnju cijanida u cijanat. U Njemačkoj je Degussa razvila dvo-komponentni postupak formiranja i nitrida i određenih karbida na površini čelika (tj. nitrokarburizacija). Njemački postupak je uveden kao proces pod nazivom Tuffride. Tuffride je postao popularan u Europi početkom 1950-ih, a primijenjen je i u SAD-u početkom 1960-ih [23]. Osnova prve koncepcije nitiranja u solnim



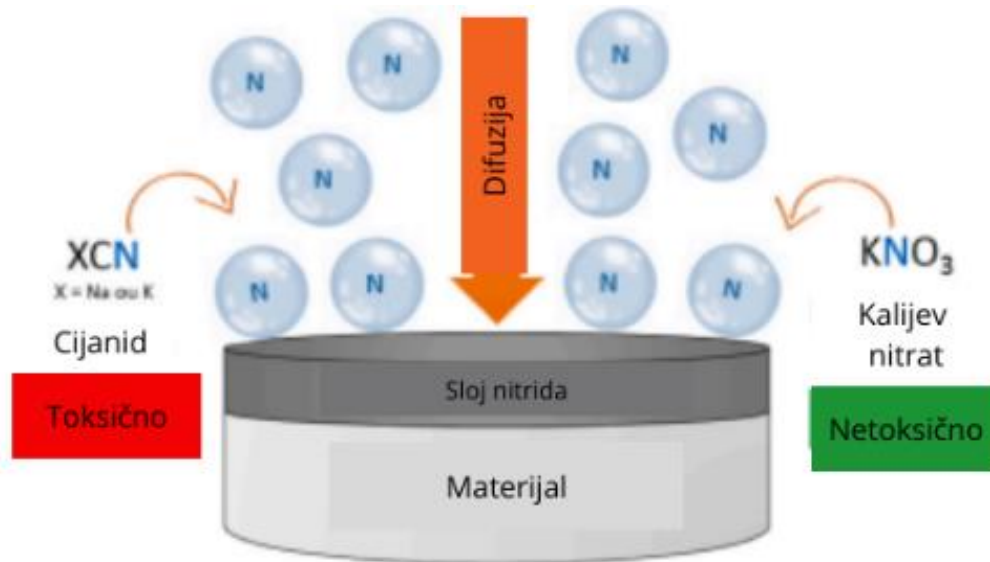
kupkama sastojala se od ideje da se dušik dobije raspadom natrijeva i /ili kalcijeva cijanida. Tako se najprije počelo sa solnom kupkom sastava oko 60 % NaCN i 40 % KCN. Prema novijoj podjeli postupaka nitriranja, cementiranja, karbonitriranja i nitrokarburiranja, u postupke nitrokarburiranja treba ubrojiti i one koji su nedavno bili nazivani karbonitriranjem ispod temperature  $A_1$ . Nitriranje u solnim kupkama se izvodi pri temperaturama od oko 570-580 °C, tokom dva do četiri sata. Hlađenje se izvodi u ulju. Zbog sve intenzivnije difuzije dušika stvara se tanja zona spojeva te se pojavljuju sljedeće zone:

- zona spojeva debljine 5-10 $\mu$ m.
- sloj martenzita debljine do 0,1 mm i
- nepromijenjena početna struktura.

Kod zone spojeva obično se radi o raznim karbonitridima metala. Debljine tih zona spojeva ovise o parametrima nitriranja. Prednost ove metode leži u činjenici da ima malo deformacije tretiranog uzorka nakon postupka, odnosno deformacije i promjena volumena uzorka je minimalna. Kod nitriranja u solnim kupkama nisu se postizala visoke tvrdoće pa se je ova vrsta nazivala još i „mekim nitriranjem“. Skoro svi čelici su pogodni za ovaj proces. Daljnji razvoj procesa nitriranja u solnim kupkama išao je u smjeru smanjivanja vremena trajanja nitriranja. Zbog jače intenzivnosti oksidacije cijanida u cijanat, u kupku se počeo upuhivati zrak te se lonac kupke izrađivao od titanove legure. Ovaj poboljšani proces patentiran je pod nazivom TENIFER [2]. Najnovije poboljšanje postupka u skladu je s općim težnjama čišće i održivije proizvodnje. Tipično, koncept održivosti uključuje očuvanje sirovina i energije, izbjegavanje upotrebe toksičnih materijala te smanjenje količine i toksičnosti emisija prije nego što napuste proizvodni proces. Nitriranje u solnim kupkama, provodi se u solnoj kupki koja je rastaljena, koristeći mješavinu cijanida. Upotrebljavana kemijska sol je izrazito toksična i opasna za biosferu. Navedene toksične soli su tipičan medij koji služi kao potencijalni izvor atomarnog dušika koji kroz proces difuzije ulazi u željeznu matricu.

Te soli, koje pripadaju kemijskoj klasi zvanom cijanidi ( $CN^-$ ), su vrlo smrtonosne i otrovne. Cijanid je brzo djelujući otrov jer sprječava tkiva da apsorbiraju kisik iz krvi u odsutnosti prve pomoći. Udisanje, gutanje ili apsorpcija cijanidnog plina kroz kožu može ubiti unutar nekoliko minuta trovanjem. Izlaganje nižim koncentracijama cijanida kroz dulje razdoblje, rezultira povećanjem razine cijanida u krvi, što može dovesti do razvoja bolesti poput trajne paralize i oštećenja živčanog sustava. Da bi se izbjegli toksični reagensi u postupku nitriranja u solnoj kupki, njegova zamjena kalijevim nitratom je prvotno predložena. Kalijev nitrat ( $KNO_3$ ), između ostalih primjena, koristi se u poljoprivredi i za konzervanse u hrani [25]. Izvor atomarnog dušika u ovom

slučaju je dušikov oksid NO i dušikov dioksid NO<sub>2</sub> koji će nastati raspadanjem KNO<sub>3</sub> na temperaturama iznad 500 °C. I NO i NO<sub>2</sub>, kao i dušik iz razgradnje KNO<sub>3</sub>, pokazali su sudjelovanje u reakcijama nitriranja u solnoj kupki. Odabir ove soli je povoljan zbog prisutnosti dušika, a osim toga, nema cijanida niti cijanata i samim time je pogodan za okoliš. Studija o nitriranju u solnoj kupki koristeći netoksične tvari pokazale su zadovoljavajuće rezultate u usporedbi s konvencionalnim solnim kupkama koje sadrže cijanide [26]. Na slici 3.10 [26] prikazan je shematski prikaz mehanizma nitriranja u solnim kupkama gdje medij mogu biti toksične ili netoksične kemikalije.



Slika 3.10 Shematski prikaz mehanizma nitriranja u solnim kupkama sa toksičnim i netoksičnim kemikalijama [26]

## 4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

### 4.1 Ispitivanje kemijskog sastava (GDOES)

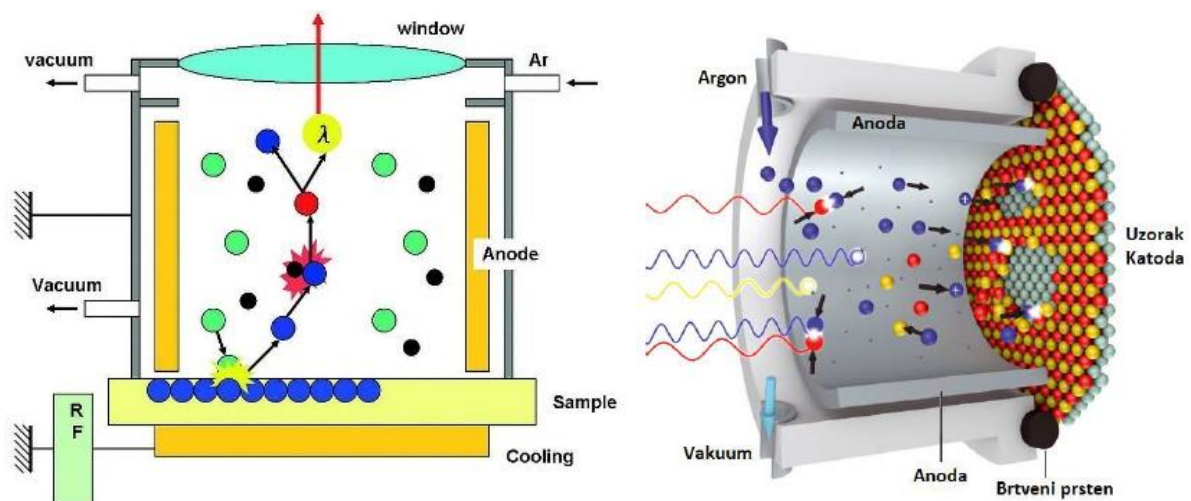
Optički emisijski spektrometar s tinjajućim izbojem (GDOES eng. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) je analitička tehnika koja pruža informacije o površinskom i dubinskom profilu kao i o kemijskom sastavu čvrstih materijala i slojeva. Ova tehnika kombinira plazma pražnjenje (GD) s optičkim emisijskim spektrometrom (OES) s visokom osjetljivošću na većinu kemijskih elemenata. Princip rada uključuje kontrolirano raspršivanje određenog reprezentativnog područja na uzorku koje se analizira pomoću GD plazme uz istodobno OES promatranje raspršenih čestica. Navedena tehnika je destruktivna jer tokom procesa ispitivanja i naknadne analize nastaje krater na uzorku.

Kod pobuđivanja iskrom, u komoru se uvodi plin niskog tlaka. Kada se uključi RF snaga (Radio Frequency Power), uspostavlja se električna plazma. Na uzorku se sloj po sloj raspršuje ionima argona (Ar), a neutralne vrste ulaze u plazmu. Atomi koji su uklonjeni iz površine materijala i ulaze u plazmu se pobuđuju kroz sudare s elektronima ili metastabilnim atomima nosivog plina, te posljedično emitiraju karakterističan spektar koji se mjeri se pomoću spektrometra. Argon je najčešće korišten plin u GD. Nije skup, a niski protok potreban za rad GD-a (oko 0,2 l/min tijekom kemijske analize, omogućit će da boca pod tlakom od 200 bara traje mjesecima. Budući da se u GD ne koristi ultra-visoki vakuum (UHV), tehnika se u potpunosti oslanja na čistoću izvora, i u velikoj mjeri, na čistoću argona (Ar). Ar može pobuditi gotovo sve elemente u uzorku osim fluora (F). Da bi se izmjerio fluor (ili nadzirao Ar u uzorku), mora se koristiti neon (Ne) kao djelatni plin. Tinjajući izboj odgovoran je za stvaranje plazme. Plazma se nalazi unutar anode te osigurava raspršivanje uzorka i pobuđivanje raspršenih vrsta. Ključno je dobiti ravne kratere za dubinski profil. Također je važno generirati maksimalnu količinu svjetla za osjetljivost spektrometra da bi se dobio što precizniji rezultat.

GDOES nudi značajne prednosti u pogledu brzine, jednostavnosti i sposobnosti analize vodljivih i nevodljivih materijala bez potrebe za specijalnim uvjetima. Izvrsna je za primjene u profiliranju dubine sa smanjenim učincima matrice i pruža praktično, ekonomično rješenje za brzu i rutinsku analizu tankih i debelih filmova na površini uzorka. Međutim, nedostaje joj visoka bočna rezolucija i rendgenska fotoelektronska spektrometrija što je čini najprikladnijom za primjene gdje je brzo, široko spektralno analiziranje važnije od detaljnog mapiranja površine uzorka i detekcije na razini tragova [27]. Shematski prikaz rada GDOES metode prikazan je na slici 4.1 [28] [29].

Materijali koji se mogu analizirati ovom tehnikom su:

- čisti metali, legure,
- prevlake: prevlake od kroma (Cr), cinka (Zn) prevlake na čeliku, itd.,
- oksidni slojevi, nitridi i karbidi,
- boje i lakovi,
- poluvodiči,
- keramika, staklo, cement,
- biomaterijali,
- tlo i sedimenti.



Slika 4.1 Shematski prikaz rada GDOES metode ispitivanja kemijskog sastava [28] [29]

## 4.2 Metalografsko ispitivanje uzoraka

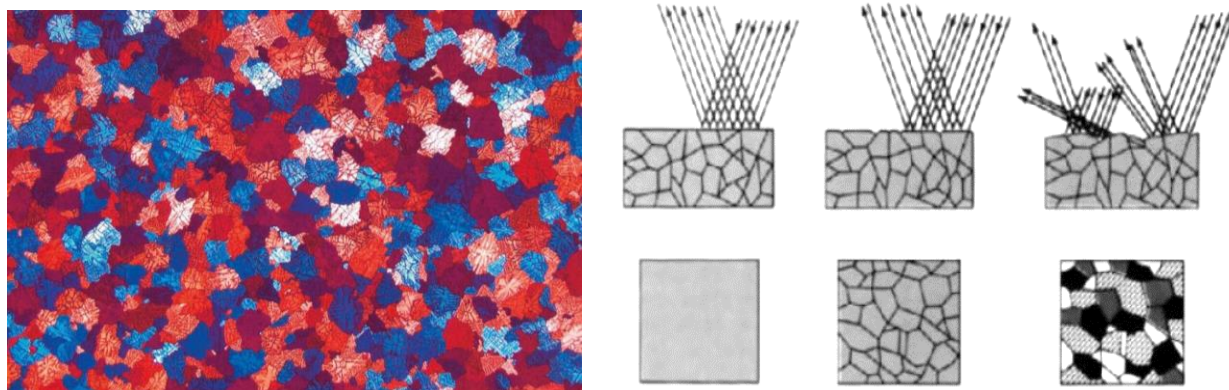
Metalografija je grana koja istražuje strukture metala i legura. Alat pomoću kojeg se to istražuje je svjetlosni (metalografski) i/ili elektronski mikroskop. Metalna makrostruktura je općenito vidljiva golim okom ili uz malo povećanje. S druge strane, mikroskop je potreban za proučavanje mikrostrukture i minimalno povećanje je 25 puta. Metalografska analiza pruža informacije o sastavu, prethodnim obradama te određenim svojstvima materijala. Promatrati se ne može metal bez dodatne pripreme, a ona se sastoji od strojne površinske obrade (glodanje tokarenje i sl.). Najprije se metalni ispitni uzorak umeće u odgovarajuću polimernu masu koja se zatim brusi i polira u svrhu dobivanja glatke i ispolirane površine bez ogrebotina. Nakon toga slijedi kemijska obrada koja uključuje nagrizanje pripremljene površine odgovarajućim kemijskim sredstvom. To se radi u svrhu dobivanja metalografske strukture materijala da bi se uočile različite faze, odnosno mikrostrukture.

Pripremu materijala za metalografsku analizu možemo podijeliti u sljedeće faze:

- izdvajanje reprezentativnog ispitnog uzorka,
- ulaganje u odgovarajuću polimernu masu,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrivanje.

Ako se želi promatrati i analizirati mikrostruktura nekog metala, uzorak se treba nagrivate odgovarajućim kemikalijama jer se pojedine faze odnosno mikrostrukture ne vide na poliranoj površini. Takav uzorak spreman je za pregled na mikroskopu. Postupci nagrivanja mogu biti kemijski, elektrolitički, obojeni i termički. Za nagrivanje čelika obično se koristi kemikalija pod nazivom Nital.

Mikroskopi koji se primjenjuju za promatranje metalografske strukture materijala su svjetlosni i elektronski, ionski također, ali rjeđe. Za metalografsko promatranje, koristi se svjetlosni mikroskop koji ima maksimalno povećanje do oko 1000X, dok se elektronski i ionski mikroskopi koriste u svrhu proučavanja unutrašnje građe pojedinih kristala [30] [3]. Primjer mikrostrukture dobivene nakon metalografske pripreme prikazan je na slici 4.2 [31] [32].



Slika 4.2 Obojena kristalna zrna s dendritskom strukturom i razlike u refleksiji svjetlosti s nagrivenog i nenagrivenog uzorka [31] [32]

### 4.3 Optička mikroskopija

Ovo je tehnika koja koristi vidljivu svjetlost i niz leća kako bi se povećali mali objekti do razine na kojoj se mogu promatrati i analizirati. Optička mikroskopija je široko korišten alat primjenjiv u raznim područjima istraživanja, preko kemije i biologije pa sve do znanosti o materijalima i

fizike. U današnjem znanstvenom svijetu, neizostavan u svakodnevnom radu. Kod optičkog mikroskopa, svjetlost iz izvora usmjerava se na uzorak kroz niz leća, a svjetlost koja prolazi kroz uzorak ili se reflektira od njega skuplja se drugim nizom leća i usmjerava prema oku promatrača ili kameri.

Optički mikroskopi mogu se koristiti u različitim načinima rada, uključujući svjetlo polje, tamno polje, fazni kontrast kao i fluorescenta mikroskopija. Svaki način rada pruža različite vrste informacija o uzorku odnosno materijalu, kao što su oblik, tekstura, sastav pa čak i ponašanje materijala pod različitim uvjetima.

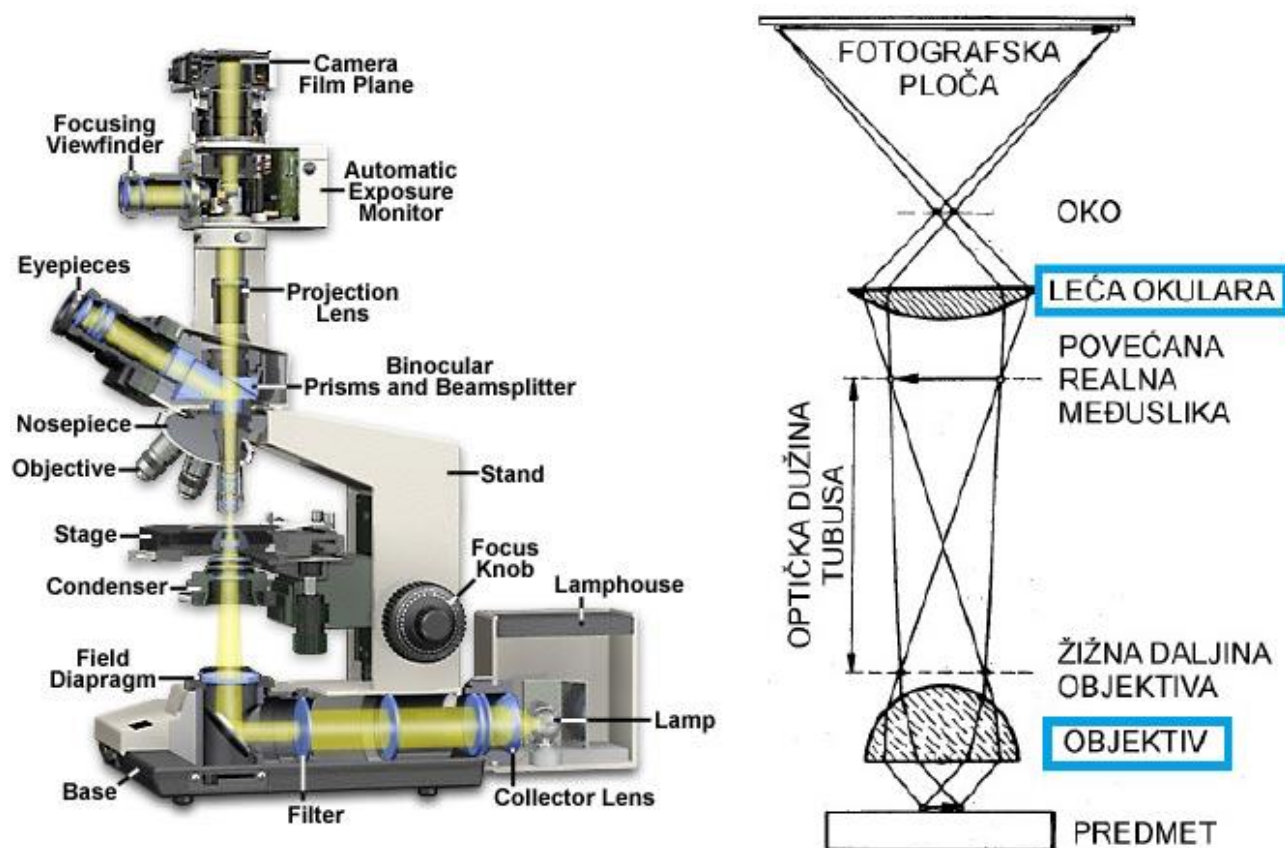
Optička mikroskopija revolucionirala je mnoga područja znanosti i tehnologije, omogućujući istraživačima da vizualiziraju i razumiju strukturu i funkciju stanica, materijala i uređaja na mikro razini. Optički mikroskop koristi standardne kamere osjetljive na svjetlost za stvaranje mikrofotografije. U prošlosti se za snimanje tih slika često koristio fotografski film. Međutim, napredak tehnologije unaprijedio je ovaj proces, omogućujući upotrebu CMOS i CCD kamera za snimanje digitalnih slika pomoću optičkih mikroskopa. Kao rezultat toga, ovi digitalni mikroskopi mogu projicirati sliku na zaslon računala u stvarnom vremenu, olakšavajući ispitivanje uzoraka. Time se eliminira potreba za okularima i povećava se praktičnost.

Povećanje složenog optičkog mikroskopa ovisi o kombinaciji okulara i objektiv. Izračunava se množenjem snage tih leća. Na primjer, kada se koristi okular od 10x i objektiv od 100x, rezultirajuće povećanje je 1000X.

Postoje neka ograničenja kod ove vrste mikroskopije:

- Rezolucija optičkog mikroskopa ograničena je difrakcijom svjetlosti, što znači da ne može razlučiti detalje manje od približno polovine valne duljine korištenog svjetla.
- Dubinska oštrina je ograničena, što znači da samo uski dio uzorka može biti u fokusu u bilo kojem trenutku. To može otežati snimanje debelih ili 3D uzoraka i rezultirati slikama s mutnim ili izvan fokusa područjima.
- Neki uzorci, posebno oni koji su prozirni ili imaju sličan indeks loma kao i njihova okolina, mogu biti teško vidljivi korištenjem optičke mikroskopije.
- Priprema uzoraka za optičku mikroskopiju može biti vremenski zahtjevna i može zahtijevati specijalizirane tehnike ili opremu. Neki uzorci također mogu biti oštećeni ili izmijenjeni tijekom procesa pripreme, što može utjecati na točnost i pouzdanost opažanja.

Unatoč ovim ograničenjima, optička mikroskopija ostaje vrijedan alat za mnoge vrste istraživanja, a nove tehnologije i tehnike nastavljaju poboljšavati njezine mogućnosti prikaza i prevladavati neka od ovih ograničenja [33]. Dijelovi mikroskopa kao i osnovni princip optičke mikroskopije prikazani su na slici 4.3.a [34], dok na slici 4.3 b) [35] je prikazan shematski prikaz prolaza svjetlosti kroz mikroskop.



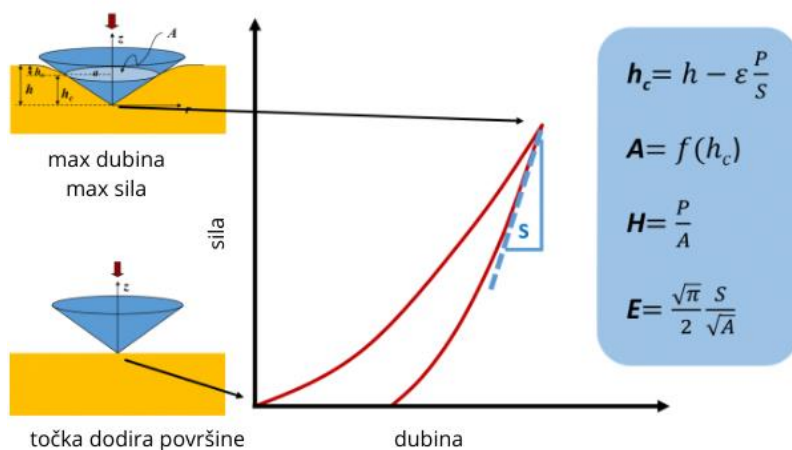
Slika 4.3 Konfiguracija modernog optičkog mikroskopa a) [34] i shematski prikaz prolaza svjetlosti kroz mikroskop b) [35]).

#### 4.4 Nanoindentacija

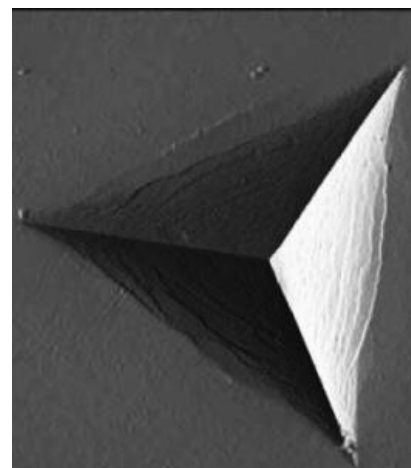
Nanoindentacija, poznata još i kao testiranje instrumentiranog utiskivanja, predstavlja vrstu ispitivanja tvrdoće utiskivanja primijenjenih na uzorke malih volumena. Utiskivanje je možda najčešće primijenjen način testiranja mehaničkih svojstava materijala. Tehnika nanoindentacije razvijena je sredinom 1970-ih godina kako bi se mjerila tvrdoća materijala koji imaju mali volumen [36]. Dijamantna sonda (indenter) s vrhom veličine svega 100 nm koristi se za utiskivanje površine uzorka. Najčešća sonda koja se koristi kod ispitivanja nanoindentacijom je tzv. Berkovich sonda, odnosno indenter koji ima geometriju trostrane piramide. Ovaj vršak pogodan je za većinu



ispitivanja jer ima definirana mehanička svojstva i teško dolazi do oštećivanja samog materijala. Zbog svoje geometrije izaziva plastične deformacije ispitnog materijala već pri vrlo malim silama pa omogućava precizno mjerenje tvrdoće. Opterećenje koje se primjenjuje na vrh i dubina penetracije se naknadno mjere tijekom procesa. Dubina utiskivanja koristi se za izračunavanje površine vrha indentera koji je bio u kontaktu. Princip mjerenja i pripadajuće matematičke formule prikazani su na slici 4.4 [37], a geometrija Berkovich indentera prikazana je na slici 4.5 [38].



Slika 4.4 Dubina prodiranja indentera [37]



Slika 4.5 Geometrija Berkovich indentera [38]

Nanoindentacija ima mnoge prednosti: može se koristiti za procjenu modula elastičnosti i mikrotvrdoće te drugih mehaničkih karakteristika poput čvrstoće na smicanje, puzanja i lomne žilavosti. Za razliku od ispitivanja mikrotvrdoće klasičnim metodama, nanoindentacija ne zahtijeva mikroskop za određivanje otiska utiskivanja jer se površina kontakta određuje debljinom utiskivanja i oblikom indentera. Ova metoda također je pogodna za procjenu tankih filmova jer može eliminirati utjecaje podloge ograničavanjem dubine utiskivanja. Ova mogućnost je korisna prilikom procjene materijala koji su prekriveni različitim tankim slojevima ili kod procjene različitih materijala.

Trajnost uređaja izuzetna je, omogućava da se signali naprezanja ili dubine čuvaju tijekom dugih razdoblja. Također, kada se metoda kombinira s termalnim i vlažnim faktorima, nanoindentacija može omogućiti i ispitivanja materijala u neatmosferskim uvjetima. Ispitivanja nanoindentacijom omogućuju najbrži pristup mehaničkoj karakterizaciji jer se svaki utisak u ispitivani materijal može napraviti u manje od sekunde. Analiza podataka je kompjuterizirana, čime se umanjuje ljudski faktor. Tradicionalne tehnike ispitivanja materijala su prezahtjevne za određene materijale poput hibrida i materijala koji se koriste u elektronici gdje nanoindentacija pruža jedinstvenu



prednost. Tehnike ispitivanja nanoindentacijom koji se koriste za izračun modula elastičnosti ograničene su na glatke i izotropne materijale. Površina materijala koji se utiskuje treba biti potpuno ravna i poravnata s vrhom indentera da bi se izbjegle moguće pogreške kod ispitivanja. Budući da su dubine utiskivanja u nanoskali (npr. 500 nm), završna obrada površine će značajno utjecati na rezultate nanoindentacije. S druge strane, postizanje potpuno glatke površine je izazovan zadatak. Kako bi se ublažio utjecaj nepravilnosti, utiskivanje indentera treba izvesti s maksimalnom dubinom otprilike 20 puta većom od prosječne hrapavosti površine. Iako je analiza nanoindentacijom vrlo jednostavna, tumačenje rezultata može biti komplicirano. Jedan od najtežih zadataka je odabir odgovarajućeg indentora i pravilno tumačenje rezultata [39].

#### **4.5 Difrakcija rendgenskih zraka**

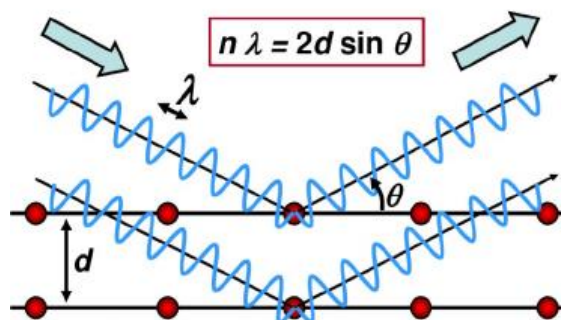
Svaki materijal ima svoj prepoznatljivi otisak u obliku difrakcijske slike. Kada materijal obasjamo rendgenskim zrakama onda se dobije tzv. difrakcijska slika ili difraktogram. Difrakcija rendgenskih zraka omogućuje detaljnu analizu bilo kojeg materijala od znanstvenih istraživanja pa sve do kontrole kvalitete u industriji [40].

Princip rendgenske difrakcije proizlazi iz interakcije rendgenskih zraka s elektronskim omotačem atoma. Rendgenske zrake će prenijeti energiju na elektronski omotač, ozračeni atomi će dalje emitirati rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima. Ovakva reakcija će dovesti interferencije slične onoj kod vidljive svjetlosti. S povećanjem kuta otklona od primarnog snopa intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja će se smanjivati, dok će njegova amplituda biti proporcionalna broju elektrona u omotaču, odnosno atomskom broju pojedinog kemijskog elementa.

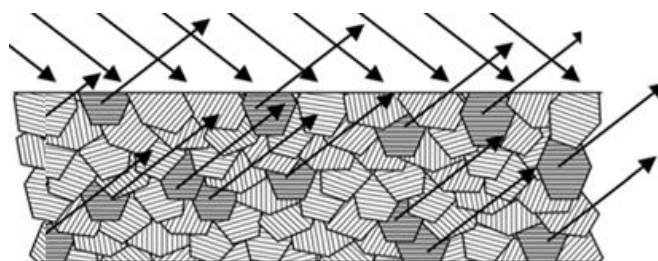
Za preciznu analizu obično se koristi  $K_{\alpha}$  zračenje. Radi se monokromatskom rendgenskom zračenju određene valne duljine. U svrhu eliminacije neželjenih valnih duljina, upotrebljavaju se metalni filtri koji služe za apsorpciju zračenja čija je valna duljina ispod apsorpcijskog praga metala. Osim difrakcije i apsorpcije, rendgensko zračenje može uzrokovati fluorescenciju uzorka. Fluorescencija nastaje kada su atomi uzorka pobuđeni zbog apsorpcije rendgenskog zračenja što će dovesti do emitiranja rendgenskog zračenja specifičnih valnih duljina.

Do difrakcije rendgenskih zraka dolazi kada valovi valne duljine oko 0,1 nm međudjeluju sa kristalom i dolazi do refleksije, odnosno zadovoljavanja Braggovog zakona kao što je prikazano

na slici 4.6 [41]. Najčešće je uzorak polikristal. Valna duljina ( $\lambda$ ) je konstantna, mijenja se kut ( $\theta$ ) zbog toga što u polikristalima uvijek postoji vrlo veliki broj kristala svih mogućih orijentacija (vidi sliku 4.7) [42] tako da neki kristal u svakom trenutku zadovoljava Braggov uvjet tj.  $n\lambda = 2d\sin\theta$ .

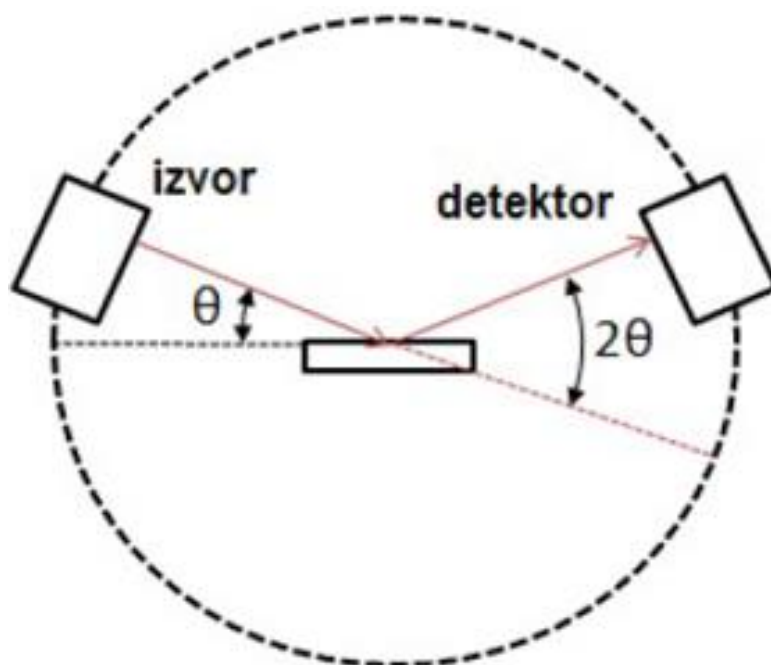


Slika 4.6 Difrakcija rendgenskih zraka [41]

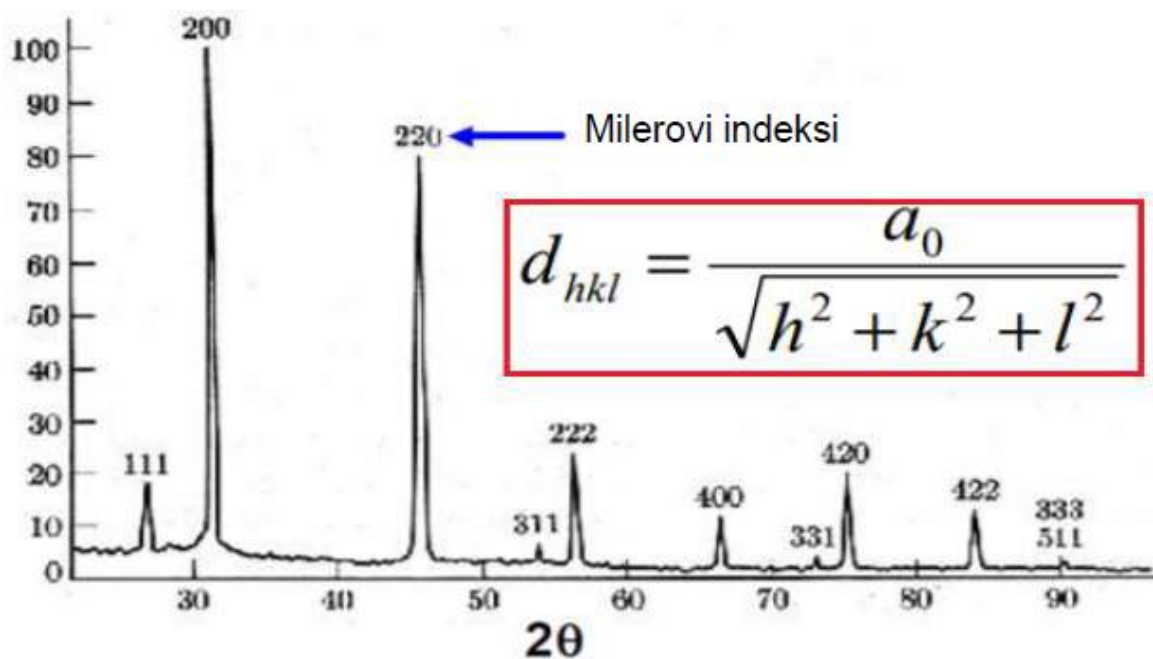


Slika 4.7 Različita orijentacija kristalnih zrna [42]

U današnje vrijeme, polikristalni praškasti uzorci najčešće se analiziraju tzv. difraktometrom. Uzorak se rotira pomoću goniometra kao što je prikazano na slici 4.8 [43], što će dovesti do promjene upadnog kuta zračenja, odnosno difrakcijskog kuta,  $\theta$ . Jačina zračenja nastalog difrakcijom mjeri se pomoću detektora, čiji se princip temelji na ionizacijskoj komori. Pojačani električni signal biva prosljeđen na računalo, a rezultat je difraktogram, odnosno grafički prikaz koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Kut zakretanja detektora, čija je vrijednost  $2\theta$ , je zabilježen pomoću instrumenta. Svakom kristalnom materijalu koji danas postoji svojstven je jedinstveni difraktogram. Geometrija kristalne ćelije određuje položaj difrakcijskih maksimuma, dok intenzitet tih maksimuma ovisi o broju, vrsti i položaju atoma unutar ćelije (vidi sliku 4.9) [44]. Ne postoje dva ista difraktograma za dva različita materijala stoga je ovo poput otiska prsta materijala. Ova činjenica temelj je analize faza, odnosno metoda identificiranja nepoznatih, kao i detektiranje poznatih kristalnih uzoraka [45].



Slika 4.8 Deby-Scherreova metoda mjerenja kod difrakcije rendgenskih zraka [43]



Slika 4.9 Primjer difrakcijske slike polikristala NaCl-a odnosno difraktogram [44]

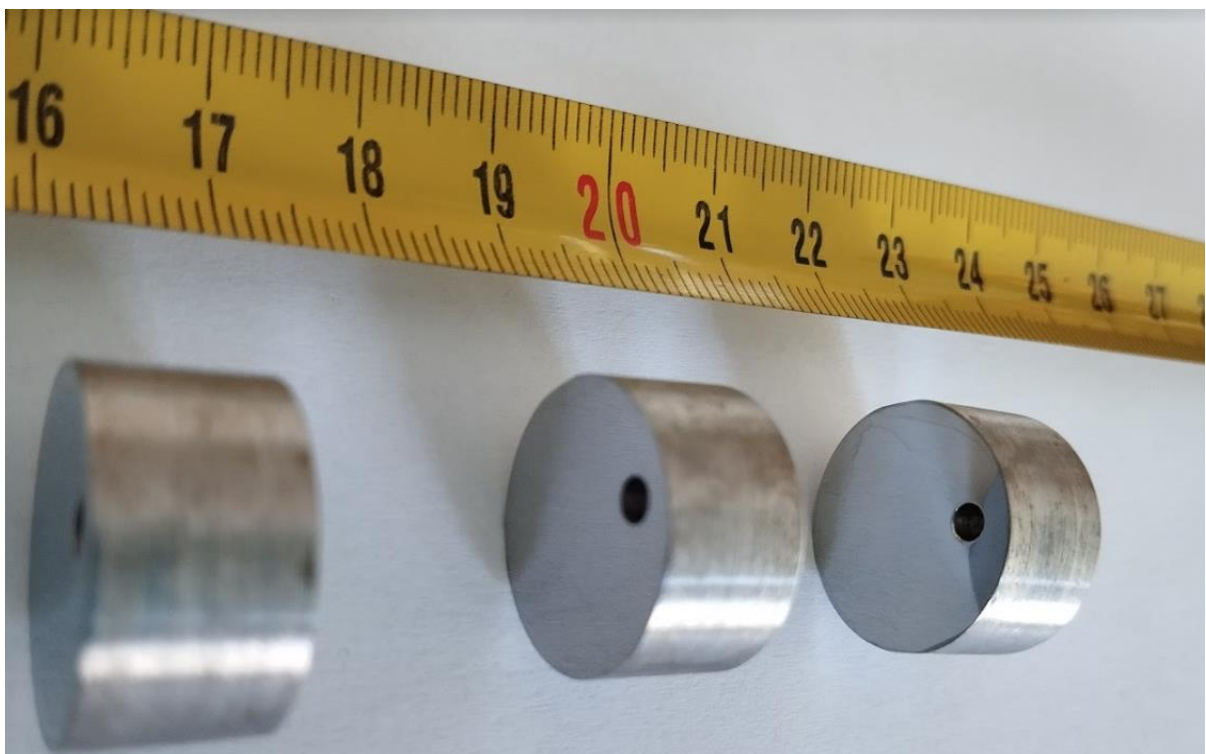
## 5. POSTUPAK NITRIRANJA ČELIKA 20CrMo4 I ANALIZA REZULTA

### 5.1 Plan i parametri eksperimenta

Za uspješnu provedbu eksperimenta bilo je potrebno postaviti sljedeće parametra procesa:

- vrijeme trajanja postupka tj. vrijeme nitriranja: 4h,
- temperatura postupka tj. nitriranja: 600 °C,
- smjesa soli za nitriranje: 80% KNO<sub>3</sub> i 20% KCl.

Čelična šipka dužine jednog metra i promjera 25 mm kupljena je od dobavljača čelika (Strojopromet Zagreb) i zatim izrezana na tanke segmente debljine 10 mm pomoću kružne dijamantne pile (vidi sliku 5.1).



*Slika 5.1 Čelični uzorci debljine 10 mm i promjera 25mm*

### 5.2 Čelik za poboljšanje 20CrMo4

Za potrebe eksperimenta koristio se čelik za poboljšanje tipa 20CrMo4. Navedeni materijal je legirani konstrukcijski čelik pogodan između ostalog i za termokemijsku obradu materijala. Oznaka 20CrMo4 prema EN 10084 standardu ukazuje na kemijski sastav i namjenu ovog čelika. U konkretnom slučaju pored ugljika, kojeg ima oko 0.24 %, prisutni su sljedeći kemijski elementi: krom, molibden, mangan, silicij, fosfor, sumpor.

Ova specifična vrsta čelika tipično se koristi za kaljenje, popuštanje toplinskom obradom i površinske inženjerske postupke kao što su npr. nitriranje, cementiranje i/ili nitrokarburiranje. Česta praktična svrha je postizanje vrlo tvrdog vanjskog sloja koji okružuje mekšu jezgru, čime se učinkovito produžava vijek trajanja raznih dijelova strojeva, što ovaj materijal čini pogodnim za eksperimentalne studije. Osim toga, ovaj čelik posjeduje visoku toplinsku čvrstoću, nema žilavost pri popuštanju, ima dobru zakaljivost uključujući plastičnost pri hladnom deformiranju, dobru zavarljivost, kao i svojstva obradivosti [46].

### 5.3 Ispitivanje kemijskog sastava ulaznog materijala

Na pripremljenim uzorcima je prije postupka nitriranja u solnoj kupki ispitan kemijski sastav kako bi se utvrdio točan sastav materijala. Ispitni uzorak, kao i komora uređaja na kojem je izvršeno ispitivanje je LECO GDS 500a prikazani su na slici 5.2.



Slika 5.2 Uzorak na kojem je izvršeno ispitivanje kemijskog sastava i komora uređaja za ispitivanje kemijskog sastava materijala LECO GDS 500A

Kemijski sastav čelika ispitan je 5 puta. Srednja vrijednost analize kemijskog sastava čelika tipa 20CrMo4 prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Eksperimentalno utvrđeni kemijski sastav čelika 20CrMo4

Kemijski element	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Cu	Al	Ti	Fe
Maseni udio, %	0.22	0.26	1.01	0.013	1.0	0.096	0.17	0.014	0.027	97,2

#### 5.4 Nitiranje u solnoj kupki KNO<sub>3</sub>

Površina svih uzoraka je prije postupka nitriranja mehanički brušena brusnim papirom različite gradacije (180#, 320#, 600#, 800#, 1200#, 2000# i 4000#). Kako bi se postigla glatka površina svi su uzorci polirani dijamantnom pastom veličine čestica od 1 μm. Svi uzorci su zatim ultrazvučno očišćeni u acetonu u trajanju od 10 minuta. Neposredno zatim, započeo je postupak nitriranja u netoksičnim solima. Solna kupka se sastojala od dvokomponentne smjese 80 tež. % kalijevog nitrata i 20 tež. % kalijevog klorida, pripremljena je unutar malog keramičkog lonca unutar kojeg je polirani uzorak bio postavljen na dno. Pripremljeni lonac postavljen je u laboratorijsku peć, s parametrima nitriranja postavljenim na 600 °C tijekom 4 sata, kako je prikazano na slici 5.3a i slici 5.3b. Po završetku postupka, uzorci su izvađeni iz posude i brzo ohlađeni u vodi. Termalna razgradnja KNO<sub>3</sub> događa se na temperaturi iznad 500 °C, kako je navedeno u referencama [47] [26] [48], prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



U slučaju prisutnosti kisika u peći pri visokim temperaturama dolazi do sljedeće reakcije:



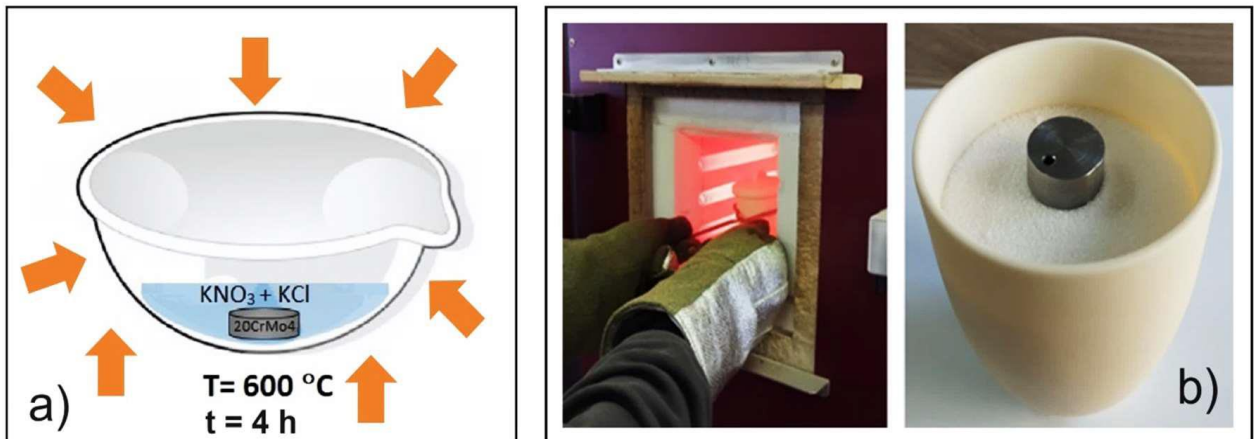
Dodavanje kemijskog spoja KCl u KNO<sub>2</sub> pri temperaturama iznad 600 °C rezultirat će:



U ovoj kemijskoj reakciji, kisik se vezao s KNO<sub>3</sub>, što je rezultiralo stvaranjem kalijevog klorata. To će smanjiti oksidaciju komponente (tj. uzorka) i osigurati slobodan atomarni dušik za proces unutarnje difuzije. Konačno, može se reći da termalna razgradnja kalijevog nitrata pri visokim temperaturama može osloboditi slobodan atomarni dušik, što će olakšati difuziju dušika u područja uz površinu tretiranog materijala.

Slika 5.3c prikazuje shematski prikaz mehanizma nitriranja u netoksičnoj solnoj kupki, gdje sol djeluje kao medij koji donira dušik. Otopljena sol se razgrađuje, omogućujući atomskom dušiku da difundira u područja uz površinu i stvori različite mikrostrukturne značajke, kao što su nitridi koji formiraju: (i) gornji površinski sloj i/ili (ii) precipitate koji se nalaze unutar nitrirane zone [20] [49].





Slika 5.3 Nitriranje u solnoj kupki u, netoksičnoj  $KNO_3$  soli prikazuje: a) shematski prikaz uzorka uronjenog u rastoplenu sol i postavljenog na dno keramičkog lonca, b) postavljanje lonca u laboratorijsku peć na početku tretmana, i c) shematski prikaz

## 5.5 Metalografsko ispitivanje

Kako bi se ispitao dobiveni nitrirani sloj, uzorke je bilo potrebno izrezati pomoću kružne dijamantne pile. Uzorci su, po završetku postupka nitiranja u solnoj kupki, umočeni u epoksidnu smolu kako bi se mogli podvrgnuti metalografskom pregledu i analizi. Dobiveni cilindrični blokovi su brušeni sa brusnim papirom i polirani suspenzijom dijamanta čestica veličine od 1 mikrona u svrhu postizanja odgovarajuće površinske obrade.

Za metalografsko ispitivanje uzorci su kemijski jetkani na sobnoj temperaturi tijekom 20 sekundi, koristeći 3% Nital (sastavljen od otopine dušične kiseline i etanola). Metalografsko ispitivanje provedeno je na jetkanim uzorcima poprečnog presjeka primjenom optičkog mikroskopa Olympus BX51 M opremljenog digitalnom kamerom prikazanog na slici 5.4.

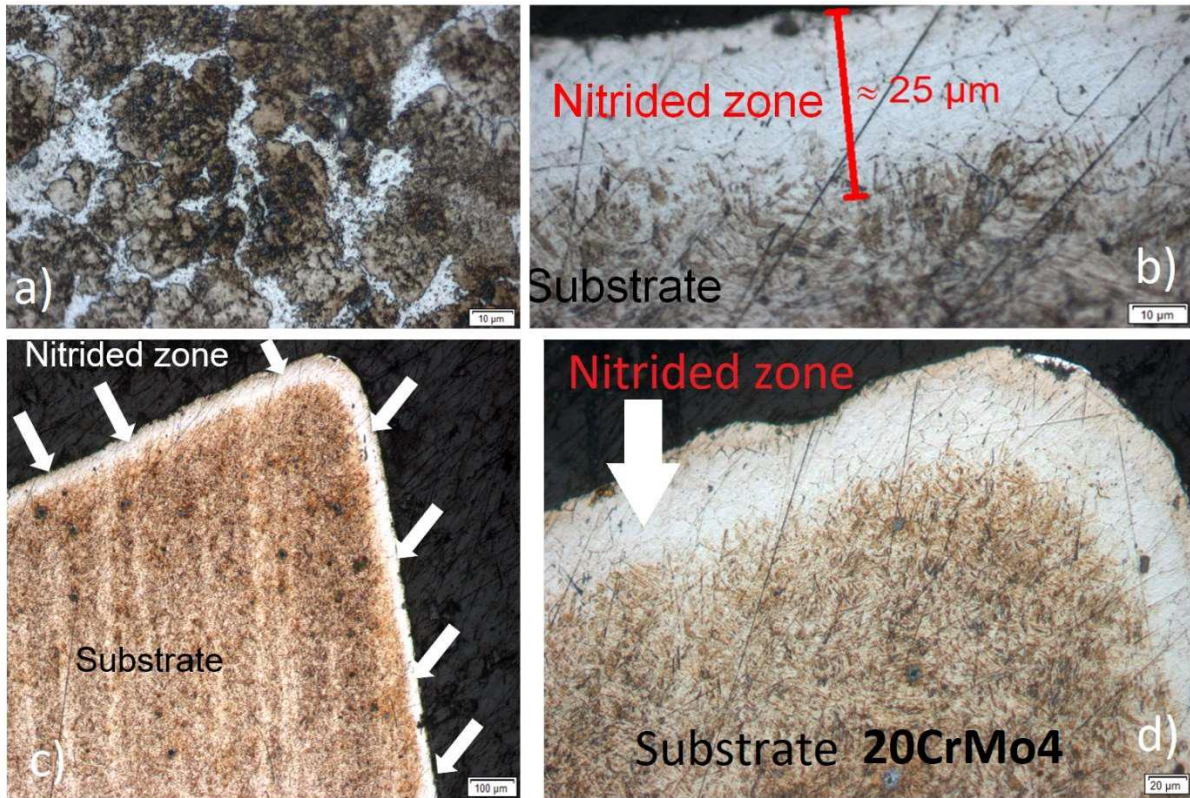


*Slika 5.4 Olympus BX51 M svjetlosni optički mikroskop i uzorak spreman za metalografsku analizu*

Početna mikrostruktura čelika tipa 20CrMo4 sastoji se od feritno-perlitne mikrostrukture s fino-zrnatom strukturom. Udio perlita je manji od ferita, što je u skladu sa sastavom čelika. Perlitna struktura sastoji se od naizmjeničnih faza cementita i ferita, kako je prikazano na slici 5.5a. Rezultati optičke mikroskopije otkrili su formiranje jasne difuzijske zone, jasno odvojene od unutarnjeg materijala nakon tretiranja u solnoj kupki s netoksičnim kemikalijama. Kao što je prikazano na slikama 5.5b, 5.5c i 5.5d, jasno se vidi kontrast između difuzijske zone (smještene u regiji uz površinu) i unutarnjeg materijala.

Prosječna debljina nitriranog sloja je približno 25-30 mikrona. Također, važno je napomenuti da tijekom procesa nitriranja u solnoj kupki s netoksičnim kalijevim nitratom dolazi do stvaranja oksida na površini radnog komada. Slična zapažanja o stvaranju oksida također su zabilježena i u literaturi [47] [26]. Prikaz uzorka čelika (segmenta) prije tretmana nitriranja u solnoj kupki prikazan je na slici 5.3b.

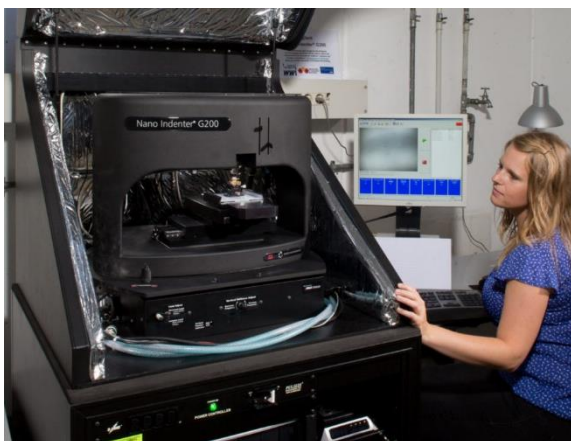




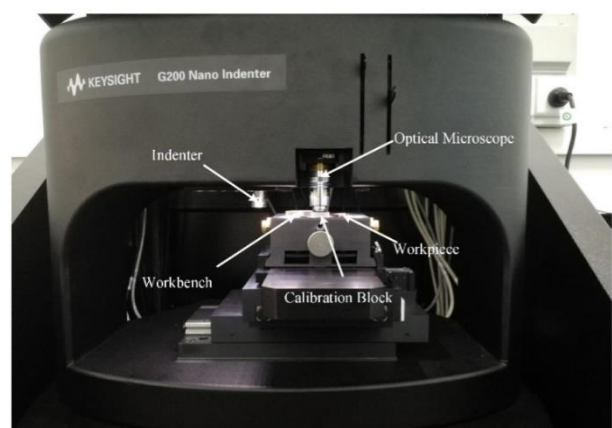
Slika 5.5 a) Optički mikrograf nagrizanog poprečnog presjeka čelika 20CrMo4 prije tretmana nitiranja, koji prikazuje feritno-perlitnu mikrostrukturu; b), c) i d) optički mikrografi nagrizanog poprečnog presjeka uzorka nitiranog u netoksičnoj  $KNO_3$  pri različitim razinama povećanja mikroskopa.

## 5.6 Ispitivanje mehaničkih svojstava

Za ispitivanje mehaničkih svojstava koristila se metoda nanoindentacije. Sam postupak detaljnije je opisan u poglavlju 4.5. Uređaj na kojem se vršilo ispitivanje je Keysight Nano Indenter G200. Uređaj se nalazi u Centru za mikro i nano znanosti i tehnologije pri Sveučilštu u Rijeci. Izgled i osnovne komponente uređaja prikazani su na slici 5.6 [50] i na slici 5.7 [51].



Slika 5.6 Keysight Nano Indenter G200 [50]

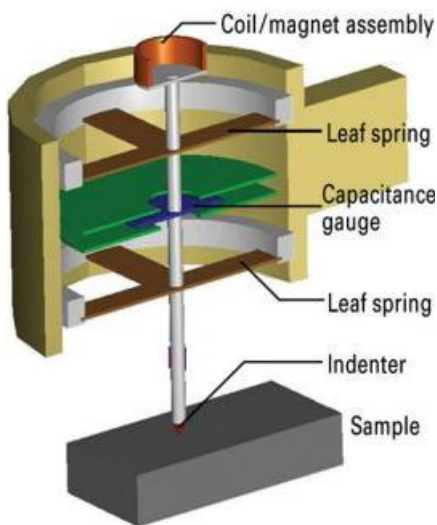


Slika 5.7 Radni prostor uređaja Nano Indenter G200 [51]

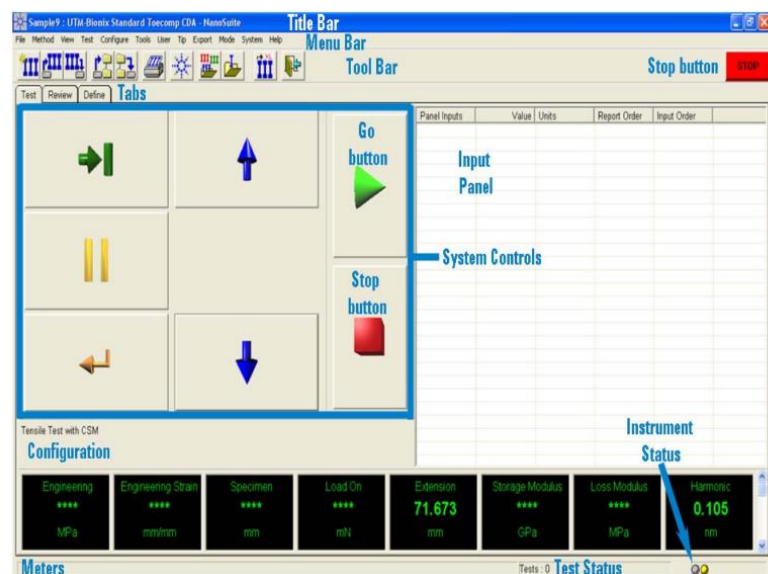
Nano Indenter G200 omogućava korisnicima mjerenje modula elastičnosti i tvrdoće u skladu s normom ISO 14577. Uređaj G200 također omogućava mjerenje deformacije u šest redova veličine (od nanometara do milimetara). Raznovrsne modularne opcije mogu se dodati uređaju kako bi se prilagodile različitim primjenama. Mogućnosti uređaja G200 mogu se proširiti kako bi omogućile frekvencijski specifično testiranje, kvantitativno testiranje oglebotina i trošenja, integrirano snimanje pomoću sonde, testiranje pri visokim temperaturama, prošireni kapacitet opterećenja do 10 N te prilagodljive protokole testiranja. Shema mehanizama za aktiviranje i detekciju kod uređaja Nano Indenter G200 prikazan je na slici 5.8 [52].

Svaki Nano Indenter G200 dolazi s Keysight NanoSuite Professional softverom, paketom visoke performanse koji istraživačima u znanstvenim i industrijskim okruženjima pruža kombinaciju brzine, fleksibilnosti i jednostavnosti korištenja. NanoSuite nudi razne unaprijed napisane metode testiranja, uključujući nanoindentacijsku tehniku za izvođenje mjerenja materijala tankih filmova neovisno o podlozi, nekoliko novih tehnika za ispitivanje polimera te poboljšane metode testiranja oglebotina.

Također je osigurana i Keysightova metoda testiranja koja je u skladu s ISO 14577, međunarodnim standardom za testiranje indentacije. Sučelje (vidi sliku 5.9) [53] omogućuje korisnicima brzo postavljanje i izvođenje eksperimenata uz promjenu parametara testa. NanoSuite > 6.2 nudi podršku za mjerenja malih sila/pomaka, topologiju površine, mapiranje krutosti, testove oglebotina i više [52].



Slika 5.8 Shema mehanizama za aktiviranje i detekciju Nano Indentera G200 [52]



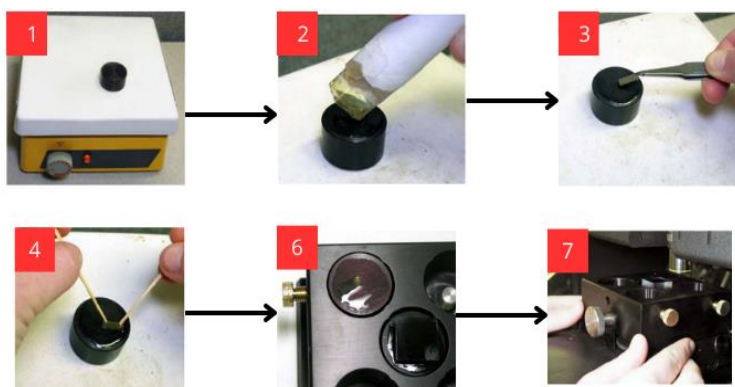
Slika 5.9 -Sučelje programa NanoSuite

### 5.6.1 Priprema uzoraka za testiranje

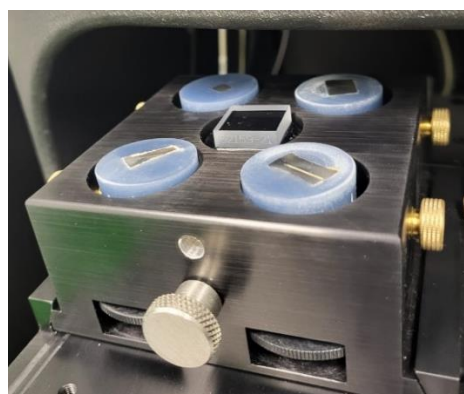
Kako bi se ispitivanje ispitalo na točan i odgovarajući način, potrebno je prema uputama pripremiti uzorke za analizu. Koraci su sljedeći, a na slici 5.10 vizualno je prikazan postupak pripreme:

1. na ploči za grijanje ugrija se disk za uzrokovanje kako bi se smola lakše otopila,
2. na ugrijani disk razmaže se smolu za uzrokovanje dok je disk još na grijaćoj ploči,
3. na disk se položi komad za testiranje,
4. komad za testiranje se dodatno utisne u smolu,
5. disk za uzrokovanje s komadom za testiranje ukloni se sa grijaćeg elementa i pusti se da se ohladi,
6. ohlađeni disk umetne se u stalak i zategne se vijcima, ali toliko da disk ima malo hoda da bi se kasnije mogao preciznije namjestiti. Disk mora biti u ravnini s površinom stalka.
7. Stalak se položi na radnu površinu uređaja.

Tako pripremljeni uzorci koji su korišteni za potrebne ovog istraživanja prikazani su na slici 5.11.



Slika 5.10 Postupak pripreme uzoraka za ispitivanje na nano identeru



Slika 5.11 Uzorci pripremljeni za testiranje

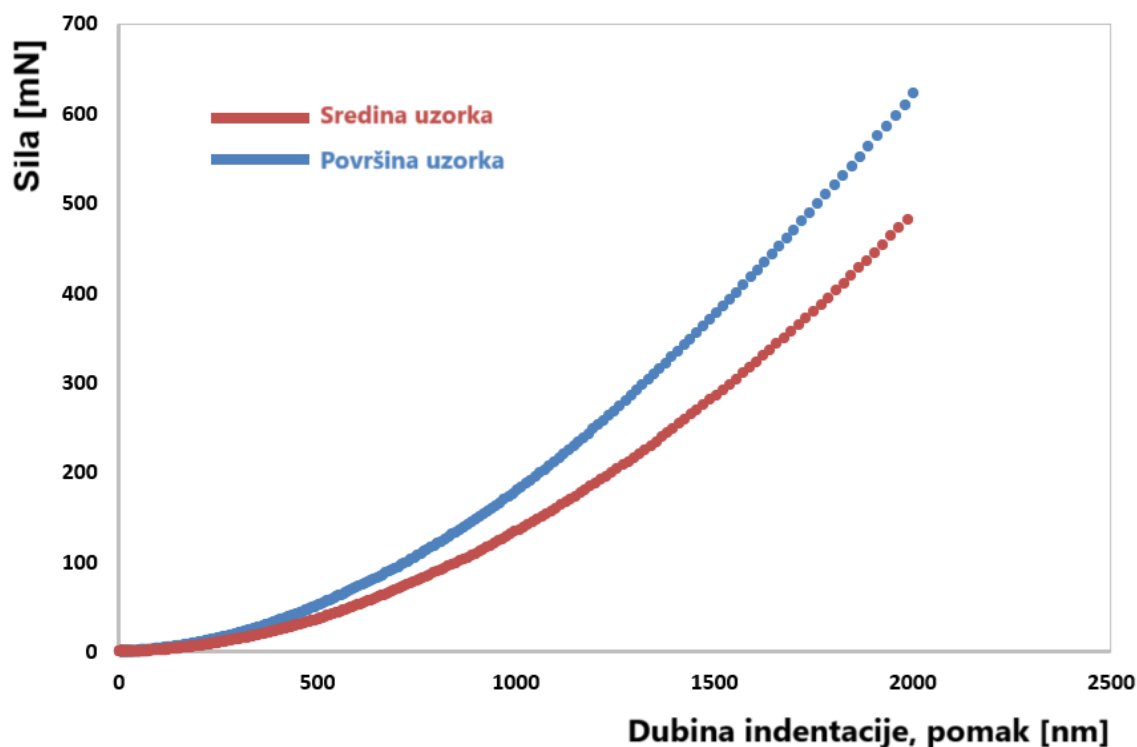
### 5.6.2 Testiranje

Budući da je nitrirana zona (maks. debljina 25-30 mikrona) vrlo tanka, primjena konvencionalnih metoda mjerenja tvrdoće kao npr. Brinellovom ili Vickersovom metodom nije bila od koristi, posebno kod mjerenja tvrdoće kao funkcije dubine. Za očekivati je da je tvrdoća najveća na površini uzorka te se ona smanjuje po dubini.

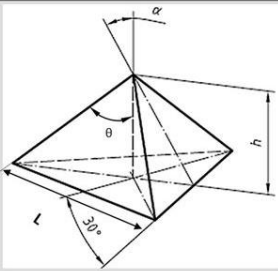


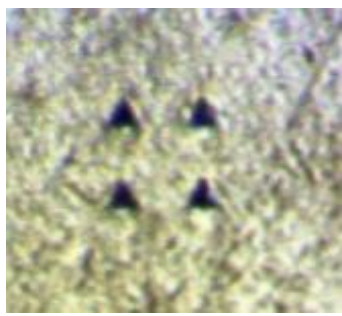
Metoda kontinuiranog mjerenja krutosti (CSM) korištena je za provođenje ukupno 9 mjerenja tvrdoće i to: 3 mjerenja su izvedena blizu površine tretiranog materijala, 3 mjerenja u sredini nitrirane zone i 3 mjerenja u originalnom materijalu daleko od površine. Mjerenja su napravljena pomoću Berkovich (3-strani piramidalni; ukupni uključeni kut od  $142,3^\circ$ ) dijamantnog indentora. Prije izrade udubljenja, uzorak je pažljivo poliran koristeći polikristalnu dijamantnu pastu veličine čestica od  $1\ \mu\text{m}$  kako bi se smanjila oštećenja površine (i nakupljanje prljavštine). U svim nanoindentacijskim testovima, tzv. „drift“ je strogo održavan ispod  $0,05\ \text{nm/s}$  kako bi se smanjio negativni utjecaj temperaturnih razlika na rezultate i dobila točnija mjerenja. Mjerenja su napravljena primjenom maksimalne sile od  $500\ \text{mN}$ , koja je odabrana kako bi se postigla maksimalna dubina penetracije od približno  $2000\ \text{nm}$ . Tijekom procesa mjerenja, pazilo se na dovoljnu udaljenost između dva susjedna udubljenja kako bi se izbjegao mogući utjecaj plastične deformacijske zone oko samog mjerenja.

Kako indentor prodire u materijal određenom silom, konstantno se mjeri dubina penetracije, a krivulja opterećenje-pomak automatski se bilježi za svako mjerenje kao što je prikazano na slici 5.12. Područje kontakta pri punom opterećenju određuje se dubinom otiska i poznatim kutom ili polumjerom indentora (vidi sliku 5.13). Tvrdoća se zatim izračunava dijeljenjem opterećenja s područjem kontakta, što se izračunava primjenom procedure Olivera i Pharr na izmjenjenim krivuljama sila-pomak [54].



Slika 5.12 Dijagram koji pokazuje dubinu indentacije u odnosu na silu na jednom mjerenju na površini uzorka (nitrirani sloj) i u unutrašnjosti materijala.

Feature	Size	Berkovich indenter
Semi-angle ( $\alpha$ )	65.3 (Degree)	
Apex half angle ( $\theta$ )	76.9 (Degree)	
Tip radius	200 (nm)	
Height (h)	1 ( $\mu\text{m}$ )	
Base length (L)	7.52 ( $\mu\text{m}$ )	

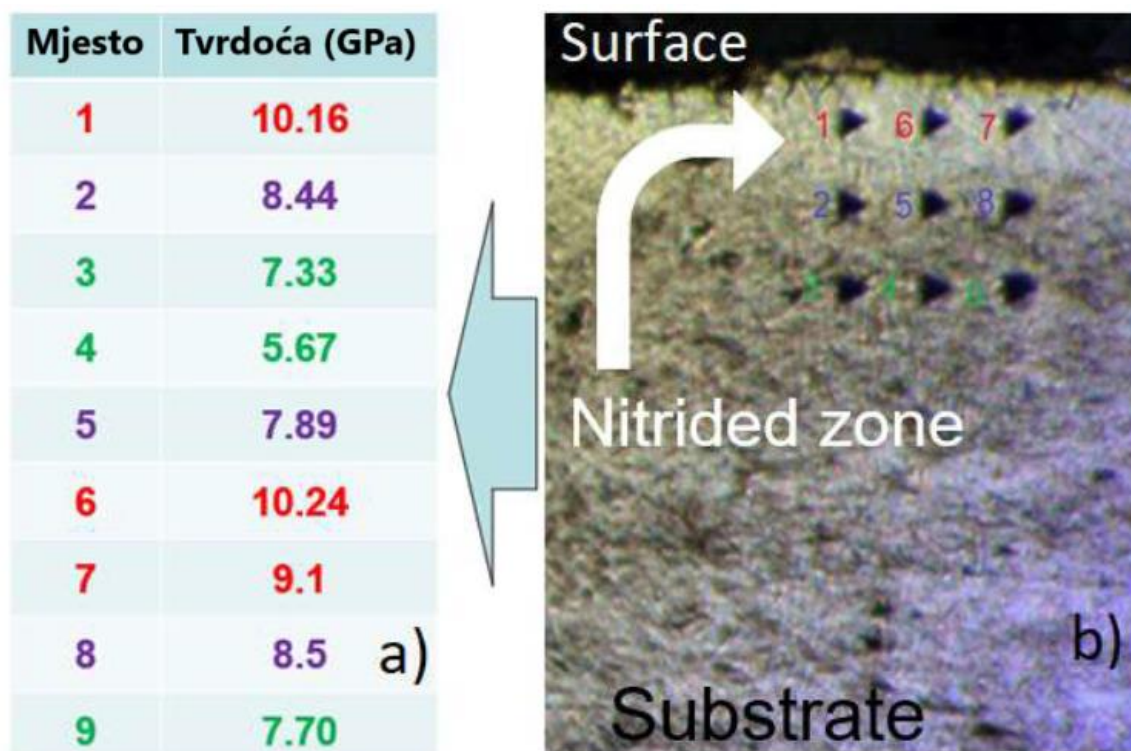


Slika 5.13 Geometrija Berkovich indentera i primjer izgleda otiska na uzorku nakon izvršenog mjerenja

Iz priloženog dijagrama na slici 5.12 jasno se vide dvije različite krivulje dubine indentacije odnosno pomaka u ovisnosti o sili izmjerene na nitriranom sloju i u unutrašnjosti materijala. Nitrirana zona pokazuje varijaciju vrijednosti tvrdoće kroz svoj poprečni presjek. Uspoređujući dobivene rezultate izmjerene nanoindentacijom tvrdoća izmjerena na lokaciji 1, 6 i 7 (vidi sliku 5-14b) je veća od tvrdoća izmjerene na lokaciji 2, 5 i 8, gdje izmjerena tvrdoća na lokaciji 3, 4 i 9 odgovara materijalu gdje nije došlo promjene svojstava. Kao što se očekivalo, najveća tvrdoća (usp. Slika 5.14a i Slika 5.14b) u usporedbi s nenitriranim materijalom postiže se na površini uzorka, gdje je tvrdoća blizu površine približno 1,44 puta veća od one u unutrašnjosti materijala.

Primijenjeni postupak nitriranja u solnoj kupki s netoksičnom  $\text{KNO}_3$  soli rezultirao je strukturnim očvršćivanjem materijala na površini uzorka. Visoka površinska tvrdoća može se pripisati procesu otvrdnjivanja intersticijskom čvrstom otopinom kao rezultat otopljenog dušika u željeznoj matrici. Nadalje, može se očekivati razvoj finih, nano-precipitata u nitriranoj mikrostrukturi, iako oni nisu otkriveni u rendgenskoj analizi kao što je opisano u poglavlju 5.7.

Definitivno, oba mikrokonstituenta doprinose ukupnoj tvrdoći materijala. Osim toga, drugi faktori, kao što su utjecaji zaostalih naprezanja i očvršćivanje uslijed lokalne plastične deformacije, također bi mogli doprinijeti poboljšanju površinske tvrdoće.



Slika 5.14 a) Izmjerene vrijednosti tvrdoće zajedno s točkama koje odgovaraju svakom pojedinačnom mjerenju, i b) optički mikrograf koji prikazuje mjerenja nanoindentacije provedena na poprečnom presjeka nitriranog čelika 20CrMo4, obuhvaćajući površinu i unutrašnjost tretiranog materijala. Napomena: vrijednosti tvrdoće u bojama odgovaraju lokaciji mjerenja na optičkom mikrografu

## 5.7 Analiza faza

Analiza faza i njihova identifikacija provedene su primjenom metode rendgenske difrakcije (XRD) na Rigaku Ultima IV difraktometru opremljenom bakrenom cijevi ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Vrijeme skeniranja bilo je  $10,00 \text{ }^\circ/\text{min}$  s korakom od  $0,020$  stupnjeva. Raspon skeniranja ( $2\theta$ ) bio je postavljen između  $5,0^\circ$  i  $90,0^\circ$ . Dobiveni XRD podaci analizirani su pomoću Rigaku softvera, a zabilježene Braggove refleksije identificirane su pomoću baze podataka Međunarodnog centra za podatke o difrakciji (ICDD) [55]. Parametri kristalne rešetke (tj. razmak  $d$ ) za ( $hkl$ ) refleksije određeni su iz njihovih položaja intenziteta (FWHMs) i izračunati primjenom pseudo-Voigt funkcije. Kako bi se identificirale faze koje su prisutne na površini nitriranog materijala i istražilo u kojem se stanju dušik nalazi unutar uzorka, korištena je metoda rendgenske difrakcije prije i nakon postupka nitriranja. Slika 5.15 prikazuje difraktogram nitriranog uzorka. Izmjereni difraktogram nedvojbeno prikazuje feritnu matricu koja se sastoji samo od (BCC)  $\alpha$ -Fe matrice. Karakteristične  $\alpha$ -Fe refleksije odnosno maksimalni intenziteti ((110), (200) i (211)) tretiranog materijala prikazane su na slici 5.15 i pojavljuju se na različitim difrakcijskim  $2\theta$  kutovima koji zadovoljavaju Braggove uvjete (vidi poglavlje 4.5). Formiranje nitrida ne može se potvrditi putem rendgenske analize. Difraktogram originalnog uzorka (20CrMo4) koji nije bio podvrgnut

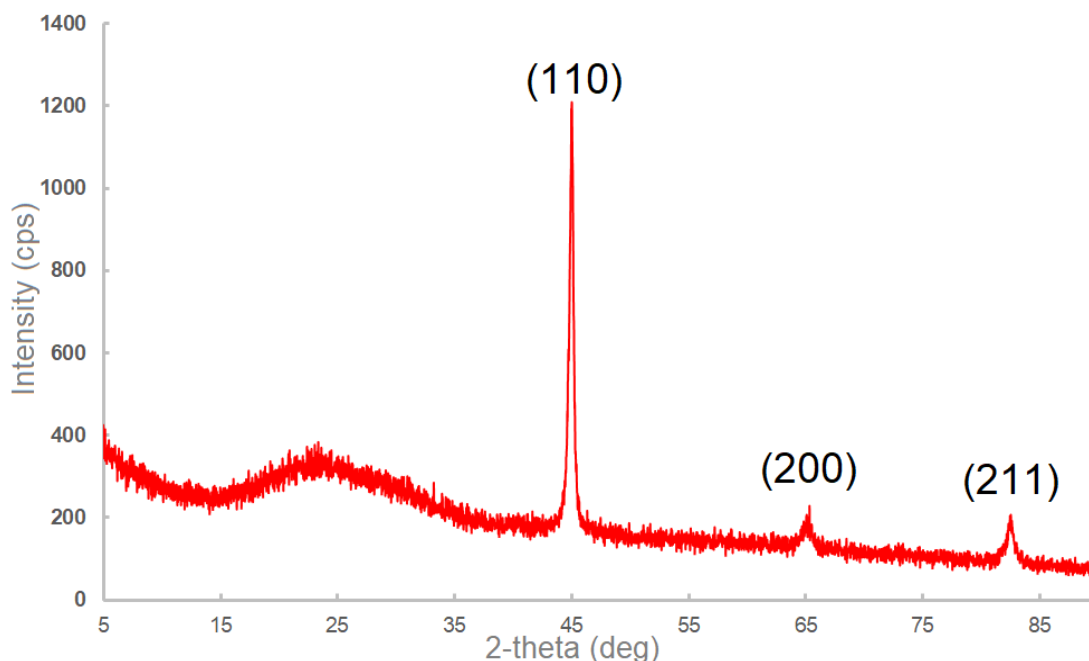
nitriranju nije ovdje prikazan jer se gotovo ne razlikuje od difraktograma nitriranog uzorka. Međutim, detaljna analiza difraktograma putem pseudo-Voigt funkcije (usporedi sliku 5.16) pokazala je da je dobiveni parametar BCC kristalne rešetke nitriranog (20CrMo4) materijala određen iz odgovarajućeg  $d$ -razmaka ( $hkl$ ) ravnina u kristalu uvijek veći od parametara rešetke kristala koji odgovara materijalu u unutrašnjosti uzorka. Parametar kubične kristalne rešetke može se vrlo jednostavno odrediti primjenom sljedeće formule:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

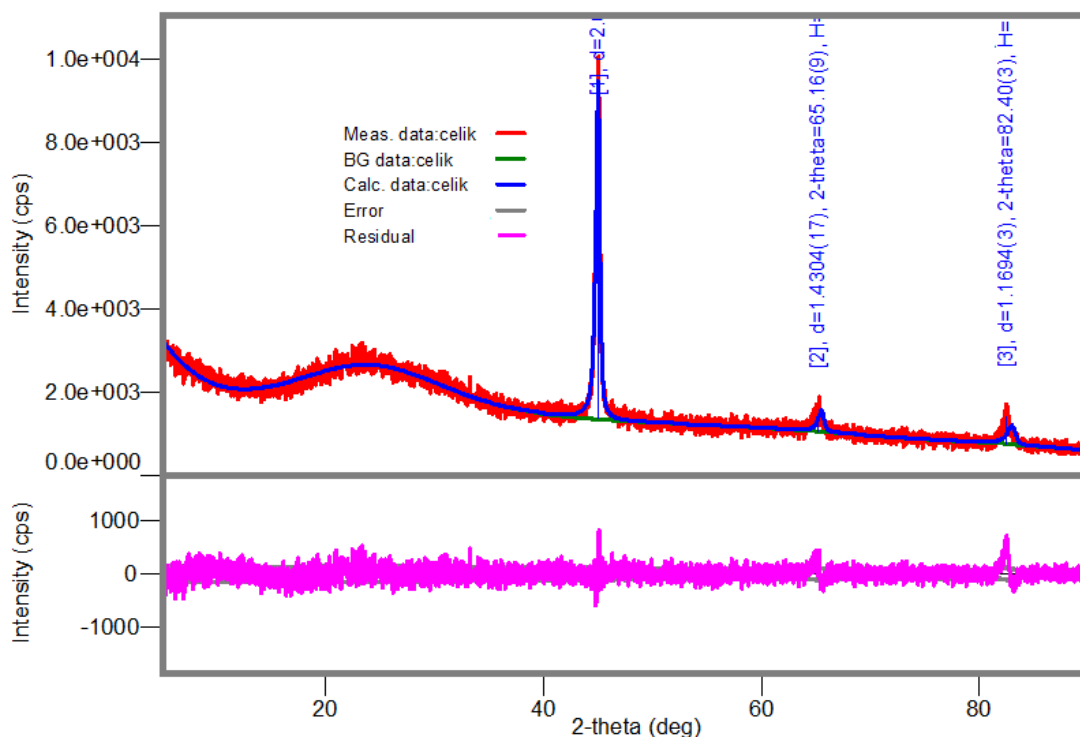
gdje  $d_{hkl}$  predstavlja udaljenost između dvije istovjetne kristalne ravnine u kubičnoj rešetki,  $a_0$  predstavlja parametar kristalne rešetke, a ( $hkl$ ) su Millerovi indeksi za danu kristalnu ravninu.  $d_{hkl}$  se može izračunati preko Braggovog zakona primjenom poznate formule:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5.2)$$

Ako se  $d_{hkl}$  iz formule 5.1 ubaci u formulu 5.2 vrlo jednostavno se može izračunati parametar kristalne rešetke  $a_0$ . Slijedom navedenog izračunati su parametri kristalne rešetke za svaki Millerov indeks posebno tj. (110), (200) i (211) originalnog materijala i materijala nakon nitriranja. Zatim je izračunata srednja vrijednost parametra kristalne rešetke za oba dva materijala. Izračunati parametri kristalne rešetke prikazani su u tablici 2.



Slika 5.15 Izmjereni difraktogram uzorka nitriranog u netoksičnoj solnoj kupki na 600 °C tijekom 4 sata



Slika 5.16 Difraktogram tretiranog materijala prikazuje prilagođene parametre položaja Braggove refleksije dobivene uporabom pseudo-Voigtovih funkcije na izmjerenom difraktogramu

Tablica 2 Pregled procijenjenih parametara rešetke nitriranog i nenitriranog materijala 20CrMo4

Millerov indeks	Nitrirani uzorak		Uzorak prije nitriranja	
	$d$ (Å)	$a$ (Å)	$d$ (Å)	$a$ (Å)
(110)	2.0155	2.8503	2.0145	2.8489
(200)	1.4304	2.8608	1.4285	2.8570
(211)	1.1694	2.8644	1.1659	2.8558
Srednja vrijednost parametra rešetke	<b>2.8585</b>		<b>2.8539</b>	

Iz priložene tablice vidljivo je da parametar rešetke nitriranog materijala malo veći od parametra rešetke originalnog materijala. To se može pripisati djelovanju atomarnog dušika koji se je otopio u (BCC) kristalnoj rešetki  $\alpha$ -Fe, što je, dovelo od očvršćivanja materijala na površini tretiranog uzorka. U ovom konkretnom slučaju radi se o intersticijskoj krutoj otopini, odnosno atomi dušika su dovoljno mali da stanu u prostore između atoma željeza i time dolazi do deformacije kristalne rešetke i sprečavanja kretanja atoma, a i širenje dislokacija. Samim time potrebna je puno veća energija (npr. sila) da bi se dislokacija počela dalje širiti kristalnom rešetkom. U ovom konkretnom slučaju to se vidi povećanom tvrdoćom na površini uzorka (vidi sliku 5.14) gdje ima najviše otopljenog dušika za razliku od materijala u unutrašnjosti nitriranog uzorka gdje dušik nije prisutan.



## 6. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme korozija, trošenje i zamor materijala predstavljaju jedne od ključnih mehanizama koji dovode do degradacije materijala. Ovi mehanizmi obuhvaćaju kemijsku i/ili mehaničku interakciju komponenti s opterećenjima iz njihove neposredne okoline. Performanse i vijek trajanja materijala u mnogim slučajevima ovise o svojstvima površine neke inženjerske komponente. Postoje različiti postupci poboljšanja površinskih slojeva materijala, kao što je nitiranje, gdje se modificira površina tretiranog metala s ciljem poboljšanja mehaničkih, triboloških i korozijskih svojstava. Poboljšanje ovih svojstava površinskih slojeva rezultat je promjene kemijskog sastava, pri čemu nastaju različite mikrostrukturne faze. Čelik ima lošu površinsku tvrdoću kao i loša tribološka svojstva odnosno trpi veliko trošenje, što ograničava širu primjenu spomenutog materijala, a može uzrokovati i probleme u postojećim tehnološkim sustavima.

Nitriranje je poznati termokemijski postupak koji spada u domenu inženjerstva površina gdje atomarni dušik na temperaturama između 400-600 °C prodire u površinske slojeve metala. Cilj nitriranja je postizanje visoke tvrdoće na površini, poboljšanje triboloških svojstava kao i povećanje korozijske otpornosti. Dobivena svojstva temelje se na promjeni kemijskog sastava na površini uzorka. Pri tome se dušik intersticijski otapa u osnovnom metalu (npr. Fe, Ni, Co) i/ili tvori nitride sa nitridotvorcima (npr. Fe, Cr, Ti, V, Mn...), gdje se formira kompaktni površinski sloj i/ili difuzijska zona sa precipitatima nitrida.

U ovom diplomskom radu eksperimentalno je dokazano da postupak nitriranja čelika za poboljšanje tipa 20CrMo4 u solnoj kupki primjenom ekološki prihvatljive, netoksične smjese soli sastavljene od  $\text{KNO}_3 + \text{KCl}$  na temperaturi od 600 °C tijekom 4 sata povećava površinsku tvrdoću tretiranog materijala. Navedeni termo-kemijski postupak omogućio je stvaranje nitriranog sloja debljine 25-30 mikrona visoke tvrdoće, uz održavanje otpornosti na habanje, što je bitno za produženje vijeka trajanja komponente u industrijskoj primjeni. Nakon postupka nitriranja provedeni su postupci karakterizacije materijala da bi se utvrdilo stanje površine. Povećanje tvrdoće na površini uzorka može se pripisati difuziji atomskog dušika u  $\alpha$ -Fe matricu, čime dolazi do očvršćivanja materijala na površini uzorka, a unutrašnjost materijala ostaje nepromijenjena. Upotreba netoksičnih soli pokazala se kao učinkovita zamjena za tradicionalne, ali ekološki neprihvatljive metode nitriranja. Nadalje, primjena naprednih metoda karakterizacije materijala kao što je nanoindentacija, ali i difrakcija rendgenskih zraka, omogućila je precizno ispitivanje i

karakterizaciju svojstava nitriranih površinskih slojeva, pružajući detaljne informacije o mikrostrukturi, tvrdoći i otpornosti materijala na mikroskali. Time je potvrđena važnost korištenja suvremenih metoda ispitivanja materijala u ocjeni kvalitete i ponašanja materijala. Na kraju, ovo istraživanje je pokazalo mogućnost primjene ekološki prihvatljivog pristupa koji smanjuje negativan utjecaj na naš ekosustav.

## LITERATURA

- [1] Wikipedija, »Fazni dijagram,« Wikipedija, Slobodna enciklopedija, 18 05 2024. [Mrežno]. Available: [//hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Fazni\\_dijagram&oldid=6942354](https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Fazni_dijagram&oldid=6942354). [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [2] M. e. a. FRANZ, Inženjerski priručnik ip4, 1. svezak., Zagreb: ŠK, 1998.
- [3] S. Golubić, Tehnički materijali, I. dio -metalni materijali, Bjelovar: Veleučilište u Bjelovaru, 2019.
- [4] v. p. Dr. Nađija Haračić, »130 GODINA POSTOJANJA, RAZVOJA I PRIMJENE,« u 6. *Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem Kvalitet 2009*, Neum, 2009.
- [5] Wikipedija, »Alotropije željeza,« Wikipedija, Slobodna enciklopedija, 14 08 2021. [Mrežno]. Available: [//hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Alotropije\\_%C5%BEeljeza&oldid=6019497](https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Alotropije_%C5%BEeljeza&oldid=6019497). [Pokušaj pristupa 06 2024].
- [6] I. V, F. M, Š. Đ. i Ć. L., Materijali 1, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [7] Sveučilište Jurja Dobrile, *Fazni Fe – Fe<sub>3</sub>C dijagram*, Tehnički fakultet u Puli.
- [8] M. & L. X. & D. A. Hua, »Microalloyed Steels for High-Strength Forgings,« University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2013.
- [9] Wikipedija, »Perlit,« Wikipedija, Slobodna enciklopedija, 21 09 2022. [Mrežno]. Available: [//hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Perlit&oldid=6469736](https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Perlit&oldid=6469736). [Pokušaj pristupa 18 06 2024].
- [10] Metallurgy for dummies, »Martensite formation,« Metallurgy for dummies, [Mrežno]. Available: <https://www.metallurgyfordummies.com/martensite-formation.html>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [11] Wikipedija, »Martenzit,« Wikipedija, Slobodna enciklopedija, 21 9 2022. [Mrežno]. Available: [//hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Martenzit&oldid=6469695](https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Martenzit&oldid=6469695). [Pokušaj pristupa 6 6 2024].
- [12] F. a. Trojan, Engineering Materials and their Applications, Houghton Mifflin, 1986.
- [13] »Metallurgy for dummies,« [Mrežno]. Available: <https://www.metallurgyfordummies.com/cementite.html>. [Pokušaj pristupa 18 06 2024].
- [14] Wikipedia, »Cementit,« Wikipedia, Slobodna enciklopedija, 11 08 2021. [Mrežno]. Available: [//bs.wikipedia.org/w/index.php?title=Cementit&oldid=3338903](https://bs.wikipedia.org/w/index.php?title=Cementit&oldid=3338903). [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [15] Unacademy, »Unacademy,« Unacademy, [Mrežno]. Available: <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/carbides/>. [Pokušaj pristupa 20 08 2024].
- [16] Termofischer scientific, »Termofischer scientific,« Termofischer scientific, [Mrežno]. Available: <https://www.termofisher.com/hr/en/home/chemicals/inorganic-chemistry/nitrides.html>. [Pokušaj pristupa 20 08 2024].
- [17] P. Ilija, Tehnologija termičke obrade čelika 2, Novi Sad: Radnički univerzitet "Radivoj Ćirpanov", 1974.

- [18] Total Materia, »Ion Plasma Nitriding,« Total Materia, 05 2020. [Mrežno]. Available: <https://www.totalmateria.com/en-us/articles/ion-plasma-nitriding/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [19] »Nitrieren,« Wikimedia Foundation, 3 3 2023. [Mrežno]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Nitrieren>. [Pokušaj pristupa 2 6 2024].
- [20] M. Fonović, Nitriding behaviour of Ni and Ni-based binary alloys, Stuttgart: University of Stuttgart,, 2015.
- [21] X. F. X. A.-J. P. H.-P. W. J.-H. L. Z.-W. Zhou Y-L, »A Review—Effect of Accelerating Methods on Gas Nitriding: Accelerating Mechanism, Nitriding Behavior, and Techno-Economic Analysis.,« *Coatings*, svez. 13, br. 11, 2023.
- [22] Rohini College of Engineering & Technology, »Unit II - Heat treatment,« Rohini College of Engineering & Technology.
- [23] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, Ohio: ASM international, 2023.
- [24] Ibc coatings, »Ion plasma Nitriding,« Ibc coatings, [Mrežno]. Available: <https://www.ibccoatings.com/ion-plasma-nitriding-dhin/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [25] N. Fletcher, »Food Additives: Preservatives,« u *Encyclopedia of Food Safety*, Academic Press, 2014, pp. 471-473.
- [26] D. S. M. N. L. F. A. R. A. Z. C. G. Z. Vinicius Timm Bonow, »Nitriding in non-toxic salts bath: An approach to implement cleaner production in the metallurgic industry,« *Cleaner Engineering and Technology*, svez. 4, p. 100169, 2021.
- [27] »Horiba scientific,« 06 2024. [Mrežno]. Available: <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/>. [Pokušaj pristupa 17 06 2024].
- [28] Toray, »Glow discharge optical emission spectrometry : GD-OES,« Toray, [Mrežno]. Available: [https://www.toray-research.co.jp/en/technical-info/analysis/GD\\_OES.html](https://www.toray-research.co.jp/en/technical-info/analysis/GD_OES.html). [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [29] Grimas, »A GDOES technológia alapjai,« Grimas, [Mrežno]. Available: <https://grimas.hu/spektrometria/a-gdoes-technologia-alkalmazasa-alapanyag-es-retegosszetetel-vizsgalatra/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [30] Wikipedija, »Metalografija,« Wikipedija, Slobodna enciklopedija, 7 11 2022. [Mrežno]. Available: [//hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Metalografija&oldid=6518927](https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Metalografija&oldid=6518927). [Pokušaj pristupa 06 17 2024].
- [31] Leica Microsystems, »Metallographic Microscope Solutions,« Leica Microsystems, [Mrežno]. Available: <https://www.leica-microsystems.com/applications/industrial-applications/metallography/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [32] Technical college of applied Studies in Kragujevac, Tehnološka ispitivanja, Technical college of applied Studies in Kragujevac.
- [33] »Microscope world,« [Mrežno]. Available: <https://www.microscopeworld.com/p-4459-optical-microscopy.aspx>. [Pokušaj pristupa 2024].

- [34] M. W. D. Kenneth R. Spring, »Microscope Optical Components Introduction,« Olympus Lifescience , [Mrežno]. Available: <https://www.olympus-lifescience.com/pt/microscope-resource/primer/anatomy/components/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [35] T. Burak, »Işık Mikroskobu Nedir? ve Çalışma Prensipleri,« Forum TR, 03 12 2017. [Mrežno]. Available: <https://www.frmtr.com/orijinal-incelemeler-bolumu/7265114-isik-mikroskobu-nedir-ve-calisma-prensibi.html>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [36] W. contributors, »Nanoindentation,« Wikipedia, The Free Encyclopedia, 20 05 2024. [Mrežno]. Available: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nanoindentation&oldid=1224747179>. [Pokušaj pristupa 18 06 2024].
- [37] Nanoscience instruments , »Nanoscience instruments,« [Mrežno]. Available: <https://www.nanoscience.com/techniques/nanoindentation/>. [Pokušaj pristupa 06 2024].
- [38] P. C. Ortiz, »Theoretical Aspects of nanoindentation,« u *Nanomechanics of Materials and Biomaterials*, MIT, 2007.
- [39] U. Ahmend, »AZO nano,« 21 02 2022. [Mrežno]. Available: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6011>. [Pokušaj pristupa 18 06 2024].
- [40] Wikipedia, »Rendgenska difrakcija,« 18 06 2018. [Mrežno]. Available: [//bs.wikipedia.org/w/index.php?title=Rendgenska\\_difrakcija&oldid=2943654](https://bs.wikipedia.org/w/index.php?title=Rendgenska_difrakcija&oldid=2943654). [Pokušaj pristupa 18 06 2024].
- [41] R. S. R. Ruma Arora Soni, »Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials and Nanocomposites,« u *Nanomaterials and Nanocomposites*, 2021, pp. 61-83.
- [42] L. E. A. Harold P. Klug, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, Wiley, 1974.
- [43] S. & G. S. & J. L. & S. A. & B. V. & H. M. Shinde, »Digital Signal Processing of Optical Encoder for High Resolution Angular Measurement of X-Ray Diffraction Goniometer,« *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*, svez. 4, pp. 75-79, 2016.
- [44] Fisitech, »Let's Do Experiment Using XRD: How to Interpret the Diffractogram,« Fisitech, 2 03 2011. [Mrežno]. Available: <https://subato.blogspot.com/2011/03/lets-do-experiment-using-xrd-how-to.html>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [45] d. s. J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2006.
- [46] M. C. A. S. V. Boniardi, »Acciai per cuscinetti a rotolamento,« *Organi di trasmissione*, svez. 54, pp. 28-34, 2013.
- [47] Y. Z. O. K. H. L. D. N. Shen, »Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath,« *Scr. Mater*, pp. 1345-1349, 2005.
- [48] K. H. Stern, »High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3,« *Nitrates and Nitrites. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1*, pp. 747-772, 1972.
- [49] E. a. S. M. A. J. Mittemeijer, Thermochemical Surface Engineering of Steels, Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

- [50] FAU, »Nanoindenter – KLA-Tencor G200,« Intitute for General Material Properties , [Mrežno]. Available: <https://www.gmp.tf.fau.de/equipment/mechanical-testing/nanoindenter-kla-tencor-g200/>. [Pokušaj pristupa 02 09 2024].
- [51] W. Wang, Z. Wan, S. Yang, J. Feng, L. Dong i L. Lu, »Experimental and Numerical Investigation on the Effect of Scratch Direction on Material Removal and Friction Characteristic in BK7 Scratching,« *Materials*, svez. 13, 2020.
- [52] Keysight Technologies, *Nano Indenter G200 -Data Sheet*, Keysight Technologies, 2017.
- [53] Keysight Technologies, *G200 User Maunal Keysight Rev G*, Keysight Technologies, 2024.
- [54] W. C. P. G. M. Oliver, »An improved technique for determining hardness and elastic,« *J. Mater. Res.*, pp. 1564-1583, 1992.
- [55] JCPDS,, »International centra for diffraction data,« ICDD, [Mrežno]. Available: <https://www.icdd.com/>. [Pokušaj pristupa 15 June 2024].
- [56] R. Shan, »Biology discussion,« [Mrežno]. Available: <https://www.biologydiscussion.com/microscope/electron-microscope/electron-microscope-principle-components-specimen-preparation-and-uses/16595>.
- [57] D. Tibljaš, »Mineralogija ,difrakcija rendgenskih zraka,« [Mrežno]. Available: <http://geol.pmf.hr/~dtibljas/Mineralogija-difrakcija-zastita.pdf>. [Pokušaj pristupa 06 2024].

## POPIS OZNAKA I KRATICA

L – linija likvidus

S – linija solidus

$\alpha$ -Fe – alfa željezo,

$\gamma$ -Fe – gama željezo

$\delta$ -Fe – delta željezo

$A_{cm}$  – temperatura nadeutekotinde pretvorbe austenita, °C

BCC – centrirana kubna rešetka

FCC – plošno centrirana kubna rešetka

HB - -tvrdoća po Brinellu

B- pretvorba austenita u bainit

C'- pretvorba austenita u cementit

E'- pretvorba austenita u sekundarni cementit

HV -tvrdoća po Vickersu

$A_{r'}$  – temperatura nastajanja perlita , °C

$A_1$  - temperatura eutektoidne pretvorbe austenita,

MPa – mega Paskal, mjerna jedinica za tlak

GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

GD - plazma pražnjenje

RF - Radio Frequency Power

OES - optičkim emisijski spektrometar

UHV – ultra visoki vakuum

CMOS - komplementarni poluvodič metal oksida

CCD- sklop s prijenosom naboja

$\lambda$  - valna duljina, nm

$\theta$  – kut refleksije rendgenskih zraka, °

CSM – metoda kontinuiranog ispitivanja krutosti

XRD – metoda rendgenske difrakcije

$d$  – razmak istovjetnih atomskih ravnina (hkl)

$hkl$  - Millerovi indeksi za danu kristalnu ravninu

$d_{hkl}$  - udaljenost između dvije istovjetne kristalne ravnine u kubičnoj rešetki,

$a_0$  - parametar kristalne rešetke



## POPIS SLIKA

Slika 2.1- Ravnotežni (binarni) dijagram stanja željezo-ugljik [1] .....	3
Slika 2.2- Nastanak dijagrama stanja putem krivulja ohlađivanja [3].....	4
Slika 2.3 Ravnotežni dijagram stanja Fe-C i Fe <sub>3</sub> -C koji se danas najčešće koristi [4] .....	6
Slika 2.4 Tipične mikrostrukture "čeličnog" dijela ravnotežnog faznog dijagrama Fe-Fe <sub>3</sub> C a)homogeni kristalni mješanci, b)heterogene smjese kristala [2] .....	7
Slika 2.5 Prikaz BCC i FCC rešetke [3].....	8
Slika 2.6 Krivulja polaganog ohlađenja čistog željeza [5].....	8
Slika 2.7 Jednofazno područje austenita [2]                      Slika 2.8 Mikrostruktura austenita [6].....	9
Slika 2.9 a) Raspon nastanka perlita u Fe-Fe <sub>3</sub> C faznom dijagramu i b) mikrostruktura i shematski prikaz perlita koji se sastoji od finih lamela cementita i ferita [7] .....	10
Slika 2.10- Feritno-perlitna struktura kod čelika [8] .....	11
Slika 2.11 TTT dijagram ohlađivanja čelika [10]                      Slika 2.12 Martenzit pri 500x uvećanju [12] .....	12
Slika 3.1 Ovisnost dubine nitriranog sloja od trajanja i temperature nitriranja [17] .....	16
Slika 3.2 Dijagram stanja Fe-N [17].....	17
Slika 3.3 Postignuti slojevi prije i nakon nitriranja [18] .....	17
Slika 3.4 Shematski prikaz mikrostrukture nastale pri nitriranju u plinskoj atmosferi u mješavini NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> [20] .....	18
Slika 3.5 Postupak nitriranja u amonijaku [21] .....	19
Slika 3.6 Shema sustava za nitriranje u plinskoj atmosferi [22].....	21
Slika 3.7 Shematski prikaz uređaja za nitriranje u plazmi [2]      Slika 3.8 Prikaz ionizirajućeg sjaja kod postupka .....	22
Slika 3.9 Odnos udjela dušika i ugljika u procesu nitriranja u ovisnosti o temperaturi [2] .....	23
Slika 3.10 Shematski prikaz mehanizma nitriranja u solnim kupkama sa toksičnim i netoksičnim kemikalijama [26] .....	26
Slika 4.1 Shematski prikaz rada GDOES metode ispitivanja kemijskog sastava [28] [29] .....	28
Slika 4.2 Obojena kristalna zrna s dendritskom strukturom i razlike u refleksiji svjetlosti s nagriženog i nenagriženog uzorka [31] [32] .....	29
Slika 4.3 Konfiguracija modernog optičkog mikroskopa a) [34] i shematski prikaz prolaza svjetlosti kroz mikroskop b [35]). .....	31
Slika 4.4 Dubina prodiranja indentera [37]                      Slika 4.5 Geometrija Berkovich indentera [38].	32
Slika 4.6 Difrakcija rendgenskih zraka [41]                      Slika 4.7 Različita orijentacija kristalnih zrna [42] .....	34
Slika 4.8 Deby-Scherreova metoda mjerenja kod difrakcije rendgenskih zraka [43] .....	35
Slika 4.9 Primjer difrakcijske slika polikristala NaCl-a odnosno difraktogram [44].....	35
Slika 5.1 Čelični uzorci debljine 10 mm i promjera 25mm .....	36
Slika 5.2 Uzorak na kojem je izvršeno ispitivanje kemijskog sastava i komora uređaja za ispitivanje kemijskog sastava materijala LECO GDS 500A .....	37
Slika 5.3 Nitriranje u solnoj kupki u, netoksičnoj KNO <sub>3</sub> soli prikazuje: a) shematski prikaz uzorka uronjenog u rastopljenu sol i postavljenog na dno keramičkog lonca, b) postavljanje lonca u laboratorijsku peć na početku tretmana, i c) shematski prikaz .....	39
Slika 5.4 Olympus BX51 M svjetlosni optički mikroskop i uzorak spreman za metalografsku analizu .....	40
Slika 5.5 a) Optički mikrograf nagrizenog poprečnog presjeka čelika 20CrMo4 prije tretmana nitriranja, koji prikazuje feritno-perlitnu mikrostrukturu; b), c) i d) optički mikrografi nagrizenog poprečnog presjeka uzorka nitriranog u netoksičnoj KNO <sub>3</sub> pri različitim razinama povećanja mikroskopa .....	41
Slika 5.6 Keysight Nano Identer G200 [50]                      Slika 5.7 Radni prostor uređaja Nano Identer G200 [51].....	41
Slika 5.8 Shema mehanizama za                      Slika 5.9 -Sučelje programa NanoSuite .....	42
Slika 5.10 Postupak pripreme uzorka za ispitivanje na nano identeru      Slika 5.11 Uzorci pripremljeni za testiranje .....	43
Slika 5.12 Dijagram koji pokazuje dubinu indentacije u odnosu na silu na jednom mjerenju na površini uzorka (nitrirani sloj) i u unutrašnjosti materijala. ....	44
Slika 5.13 Geometrija Berkovich indentera i primjer izgleda otiska na uzorku nakon izvršenog mjerenja .....	45

*Slika 5.14 a) Izmjerene vrijednosti tvrdoće zajedno s točkama koje odgovaraju svakom pojedinačnom mjerenju, i b) optički mikrograf koji prikazuje mjerenja nanoindentacije provedena na poprečnom presjeka nitriranog čelika 20CrMo4, obuhvaćajući površinu i unutrašnjost tretiranog materijala. Napomena: vrijednosti tvrdoće u bojama odgovaraju lokaciji mjerenja na optičkom mikrografu..... 46*

*Slika 5.15 Izmjereni difraktogram uzorka nitriranog u netoksičnoj solnoj kupki na 600 °C tijekom 4 sata..... 47*

*Slika 5.16 Difraktogram tretiranog materijala prikazuje prilagođene parametre položaja Braggove refleksije dobivene uporabom pseudo-Voigtovih funkcije na izmjerenom difraktogramu..... 48*

## POPIS TABLICA

<i>Tablica 1. Eksperimentalno utvrđeni kemijski sastav čelika 20CrMo4.....</i>	<i>37</i>
<i>Tablica 2 Pregled procijenjenih parametara rešetke nitriranog i nenitriranog materijala 20CrMo4 .....</i>	<i>48</i>

## SAŽETAK

Ovaj rad bavi se nitriranjem čelika tipa 20MnCr5 pomoću ekološki prihvatljive solne kupelji na bazi  $\text{KNO}_3$ . Rad je podijeljen u dva dijela.

U prvom dijelu rada opisuje se znanje o mikrostrukturi čelika, dijagramu stanja željezo-ugljik, te različitim fazama kao što su ferit, austenit, perlit i martenzit. Detaljno se obrađuju procesi nitriranja, uključujući svrhu, mehanizam, te različite metode, kao što su nitriranje u plinskoj atmosferi, nitriranje u plazmi, karbonitriranje i nitriranje u solnim kupkama. Također, obrađuju se metode karakterizacije materijala korištene u ovom istraživanju.

U drugom dijelu rada fokus je na eksperimentalnom dijelu gdje se provodi nitriranje čelika tipa 20MnCr5 u ekološki prihvatljivoj solnoj kupelji na bazi  $\text{KNO}_3$ . Ispitivanja uključuju kemijsku analizu, metalografsku analizu, nanoindentaciju i rendgensku difrakciju.

Ključne riječi: nitriranje, solne kupke, kalijev nitrat, tvrdoća, nanoindentacija

## SUMMARY

This paper addresses the topic of nitriding steel 20MnCr5 using an environmentally friendly salt bath based on  $\text{KNO}_3$ . This work is divided into two parts.

The first part describes the knowledge of the microstructure of steel, the iron-carbon phase diagram, and various phases such as ferrite, austenite, pearlite, and martensite. The nitriding processes are also discussed, including the purpose, mechanism, and different methods such as gas nitriding, plasma nitriding, carbonitriding, and salt bath nitriding. Additionally, the material characterization methods applied in this research are also described.

The second part focuses on the experimental part, where nitriding of steel grade 20MnCr5 is conducted in an environmentally friendly salt bath based on  $\text{KNO}_3$ . The investigations include chemical analysis, metallographic analysis, nanoindentation, and X-ray diffraction analysis.

Keywords: nitriding; salt bath; potassium nitrate; hardness; nanoindentation