

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Mateo Carević, univ. bacc. ing. mech., Matija Pisk, univ. bacc. ing. mech.

**Razvoj i implementacija inovativnog postupka  
inženjerstva površina za povećanje trajnosti  
nodularnog lijeva**

Zagreb, 2019. godina.

Ovaj rad izrađen je na Katedri za toplinsku obradu i inženjerstvo površina Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Božidara Matijevića, dipl. ing. te dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing. i predan je za natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

---

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	II
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY .....	VII
1. Uvod .....	1
2. Željezni ljevovi.....	2
3. Zahtjevi.....	7
3.1. Korozijska postojanost.....	8
3.2. Otpornost na abrazijsko trošenje.....	11
4. Difuzijsko prevlačenje (kromiranje).....	13
4.1. Parametri postupka kromiranja .....	19
5. Analiza difuzijskih prevlaka .....	20
5.1. Metalografska analiza .....	20
5.2. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i prevlake.....	22
5.3. SEM/EDS analiza .....	25
5.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	26
5.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....	28
6. Eksperimentalni dio .....	31
6.1. Metalografska analiza .....	31
6.2. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i prevlake.....	34
6.3. SEM/EDS Analiza .....	37
6.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	40
6.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....	41
7. Zaključak .....	44
LITERATURA.....	45

## POPIS SLIKA

Slika 1:	Lijevanje željeza.....	2
Slika 2:	Godišnja proizvodnja čelika.....	3
Slika 3:	Ravnotežni dijagram stanja – sustav željezo/ugljik .....	4
Slika 4:	Mikrostruktura nodularnog lijeva, povećanje 500x .....	5
Slika 5:	Usporedba vlačne čvrstoće ljevova u ovisnosti o udjelu ugljika.....	6
Slika 6:	Korozija nosive konstrukcije mosta .....	8
Slika 7:	Samoobnavljanje pasivnog sloja kromovog oksida kod nehrđajućih čelika .....	9
Slika 8:	Jedinični događaj abrazije .....	11
Slika 9:	Postupci prevlačenja i modificiranja površina .....	13
Slika 10:	Stvaranje slojeva u procesu difuzijskog kromiranja.....	17
Slika 11:	Dijagram postupka difuzijskog kromiranja .....	19
Slika 12:	Ulijevanje uzoraka u polimernu masu .....	20
Slika 13:	Vickersova metoda .....	23
Slika 14:	Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.....	29
Slika 15:	Uzorak 1 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	31
Slika 16:	Uzorak 2 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	31
Slika 17:	Uzorak 3 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	31
Slika 18:	Uzorak 1 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	32
Slika 19:	Uzorak 2 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	32
Slika 20:	Uzorak 3 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x.....	32
Slika 21:	Granični slojevi s mjerama debljina slojeva: a) uzorak 1, b) uzorak 3 .....	33
Slika 22:	Histogramski prikaz tvrdoća uzoraka ispitanih metodom HV 0,025 u prevlaci i na granici prevlake i osnovnog materijala .....	34
Slika 23:	Tvrdoća ispitana metodom HV 0,5 po dubini od granice prevlake i osnovnog materijala prema jezgri uzorka .....	35
Slika 24:	SEM snimka površine: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 500x .....	37
Slika 25:	EDS analiza površine: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 2000x.....	38
Slika 26:	SEM snimka morfoloških karakteristika prevlake: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 2000x.....	39
Slika 27:	Difraktogram uzoraka 1 i 3 .....	40
Slika 28:	Ekvivalentni strujni krug EIS .....	41
Slika 29:	Model strujnog kruga za EIS .....	41
Slika 30:	Bodeovi dijagrami .....	42
Slika 31:	Nyquistovi dijagrami .....	42

## POPIS TABLICA

Tablica 1: Udjeli elemenata.....	19
Tablica 2: Kemijski sastav solne kupke .....	19
Tablica 3: Parametri postupka.....	21
Tablica 4: Vrijednosti tvrdoće .....	24
Tablica 5: Tvrdoće uzoraka ispitane metodom HV 0,025 u prevlaci i na granici prevlake i osnovnog materijala .....	34
Tablica 6: Tvrdoće uzoraka ispitane metodom HV 0,5 po dubini od granice prevlake i osnovnog materijala prema jezgri uzorka .....	35
Tablica 7: Analiza kemijskog sastava EDS detektorom na površini uzorka .....	38
Tablica 8: Elementi strujnog kruga - karakteristične vrijednosti .....	43

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R <sub>m</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Vlačna čvrstoća
A	%	Istezljivost
D	m <sup>2</sup> /s	Konstanta rasta sloja
D <sub>0</sub>	m <sup>2</sup> /s	Faktor učestalosti
Q	kJ/kmol	Energija aktivacije
R	kJ/kmolK	Plinska konstanta
T	K	Temperatura
HV	N/mm <sup>2</sup>	Tvrdoća Vickers
F	N	Primijenjena sila
d	mm	Srednja vrijednost dijagonale otiska
θ	°	Kut
d	m	Razmak ekvidistantnih ploha
λ	m	Valna duljina

## SAŽETAK

Mateo Carević, univ. bacc. ing. mech., Matija Pisk, univ. bacc. ing. mech.

### **Razvoj i implementacija inovativnog postupka inženjerstva površina za povećanje trajnosti nodularnog lijeva**

Legure na bazi željeza i željezni ljevovi predstavljaju najrelevantniju skupinu tehničkih materijala. Svojim svojstvima nodularni (žilavi) lijev posjeduje povoljan omjer mehaničkih svojstava i cijene. Međutim, navedenom su lijevu svojstva korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje ograničena. Modernim postupcima prevlačenja i modificiranja površina moguće je pozitivno utjecati na navedena svojstva, odnosno moguće je naprednim tehnološkim metodama postići tražena svojstva materijala, zadržavajući pritom prihvatljivu cijenu konačnog proizvoda.

U ovom radu provedena je analiza provedenog postupka difuzijskog kromiranja na 3 uzorka. Metalografskom analizom utvrđena je debljina dobivene prevlake te mikrostruktura osnovnog materijala. Mjerenjem mikrotvrdoće ustanovljena je tvrdoća prevlake i osnovnog materijala te su dobiveni rezultati stavljeni u kontekst otpornosti na trošenje. Rendgenskom difrakcijom utvrđeni su kemijski sastavi dobivenih spojeva u prevlaci. Skenirajućim elektronskim mikroskopom snimljene su fotografije uzoraka pri velikom povećanjem te je energijskom disperzivnom analizom utvrđen raspored elemenata na poprečnom presjeku uzorka.

Navedeni rezultati stavljeni su u kontekst povećane otpornosti na koroziju te abrazivno trošenje.

Ključne riječi: nodularni lijev, difuzijsko kromiranje, modificiranje i prevlačenje površina

## **SUMMARY**

Mateo Carević, univ. bacc. ing. mech., Matija Pisk, univ. bacc. ing. mech.

### **Development and implementation of innovative surface engineering methods to increase nodular cast durability**

Iron-based alloys and cast iron represent the most relevant group of technical materials. With its properties, the nodular (rigid) casting has a favorable ratio of mechanical properties and price. However, mentioned cast properties of corrosion resistance and wear resistance are limited. By modern coating and surface modification, it is possible to positively influence the properties mentioned. It's possible to achieve the desired properties of the material by advanced technological methods, while retaining the acceptable price of the final product.

In this paper, an analysis of the diffusion chromizing procedure performed on 3 samples was performed. Thickness of the coating and the microstructure of the base material were obtained using metalography analysis. By microhardness testing, the hardness of the coating and base material was established and the results obtained were put in the context of wear resistance. By X-ray diffraction, the chemical compositions of the obtained compounds in the coatings were determined. Photographs of the samples were captured under high magnification with scanning electron microscope. The arrangement of the elements on the cross-section of the samples were determined by Energy Dispersive Analysis.

The results are presented in the context of increased corrosion resistance and abrasive wear.

Key words: nodular casting, diffusion chroming, modifying and coating surfaces



## **1. Uvod**

Današnja industrija temelji se na velikoj potrošnji čeličnih poluproizvoda i ljevova. Čelik i željezni ljevovi kao materijali posjeduju dobra mehanička svojstva te su kao takvi primjenjivi u raznim područjima strojarstva, građevinarstva, i tako dalje. Velika proizvodnost te prihvatljiva cijena čelika i željeznih ljevova otvorila je mogućnosti za proizvodnju raznih dijelova i konstrukcija. Preko 50 % današnje proizvodnje svih tehničkih materijala odnosi se na čelik i željezne ljeveve kao najvažniji tehnički materijali što dodatno svjedoči o njihovoj dostupnosti i rasprostranjenosti. Iako čelik posjeduje dobru kombinaciju svojstava (čvrstoće, žilavosti, rezljivosti, spojivosti, oblikovljivosti, mogućnosti promjene i poboljšavanja svojstava legiranjem, toplinskom obradom), željezni ljev konkurira nižom cijenom i dovoljno dobrim svojstvima u odgovarajućoj primjeni.

Jedan od nedostataka čelika i željeznih ljevova kao tehničkog materijala leži u njihovoj korozivnoj postojanosti, odnosno nedostatku iste te nižoj otpornosti na abrazivsko trošenje. Naime, običan (nelegirani) čelik i željezni ljev u normalnim su atmosferskim uvjetima korozivski nepostojani. Korozija predstavlja spontano propadanje materijala pod djelovanjem okolnog medija, odnosno materijal kroz svoj eksploatacijski vijek gubi na masi, dimenzijskoj postojanosti, nosivom presjeku te u krajnjim situacijama može doći do katastrofalnog zatajenja izrađenih konstrukcija. Abrazivsko trošenje još je jedan mehanizam preuranjenog propadanja materijala, koje ovisi o materijalu, ali i o eksploatacijskim uvjetima odnosno radnoj okolini u kojoj je materijal primijenjen. Kod nepravilnog izbora materijala u slučaju otpornosti na abrazivsko trošenje, može doći do preuranjene zamjene strojnih elemenata te gubitka funkcionalnosti sustava. U takvim slučajevima može doći do velikih financijskih gubitaka, dok u najgorim situacijama može doći i do stradavanja.

Iz tog razloga potekla je motivacija za pronalaskom novih vrsta čelika i željeznih ljevova koje osiguravaju odličnu korozivsku postojanost kao i otpornost na abrazivsko trošenje. Nehrđajući čelici i ljevovi legirani su kemijskim elementima poput kroma, nikla, molibdena te im takav kemijski sastav i mikrostruktura osigurava korozivsku postojanost i otpornost na abrazivsko trošenje. Međutim, zbog potrebe za velikom količinom skupih legiranih elemenata, takvi su materijali višestruko skuplji od običnih. Velika razlika u cijeni otvara mogućnosti za primjenu cjenovno prihvatljivijih novih tehnologija i načina pristupa problematici korozivske postojanosti, od kojih je jedna od njih difuzijsko kromiranje u odnosu na konvencionalne postupke osiguravanja korozivske postojanosti i otpornosti na abrazivsko trošenje.

## 2. Željezni ljevovi

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika, gdje je maseni udio ugljika do 2,03% uz prateće elemente poput silicija i mangana i nečistoća poput fosfora i sumpora. Čelici dodatno mogu biti legirani s jednim ili više legiranih elemenata.

Legiranje podrazumijeva dodavanje legiranih elemenata u taljevinu prilikom proizvodnje čelika, dok metastabilna kristalizacija podrazumijeva hlađenje taljevine u realnom i razumnom vremenskom periodu.

Čelici se nakon lijevanja oblikuju postupcima deformiranja (valjanjem, prešanjem, kovanjem i slično) u željeni oblik poluproizvoda (limovi, trake, šipke, cijevi, profili i slično) koji se dalje koriste u izgradnji konstrukcija, građevina, i tako dalje.

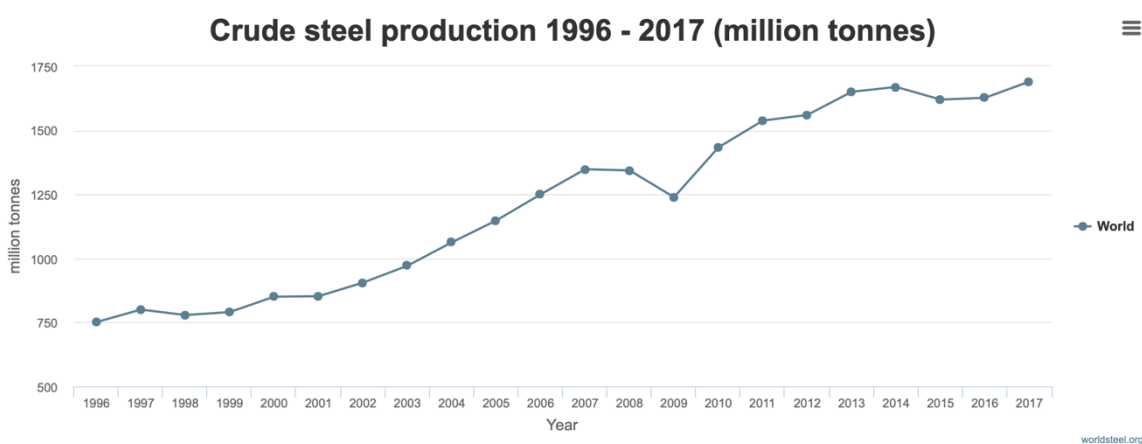
Dok se konačan oblik čelika dobije nakon postupka oblikovanja deformiranjem, konačan oblik ljevova dobije se lijevanjem i hlađenjem u kalupima. Odljevci se primjenjuju kad tehnički nije izvedivo ili nije ekonomično oblikovanje na drugačiji način: kovanjem, obradom odvajanjem čestica (OOČ) iz poluproizvoda (šipke, cijevi, ploče, i sličnih polaznih oblika), postupcima spajanja poput zavarivanja i slično. Lijevanje je iznimno pogodno za proizvodnju vrlo složenih oblika i geometrije, kao i velikih dimenzija postolja i kućišta strojeva i tako dalje [1].



Slika 1: Lijevanje željeza

Značajnost legura na bazi željeza kao tehničkog materijala je velika na što ukazuje stupanj industrijskog razvoja pojedine zemlje koji se mjeri potrošnjom čelika/ljevova po glavi stanovnika. Prosječna potrošnja čelika u svijetu iznosi 150 kg čelika po glavi stanovnika, u Japanu oko 660 kg, u SAD-u oko 450 kg, u Njemačkoj oko 500kg, dok u nerazvijenim zemljama poput Afričkih potrošnja čelika po glavi stanovnika iznosi 20 kg [1].

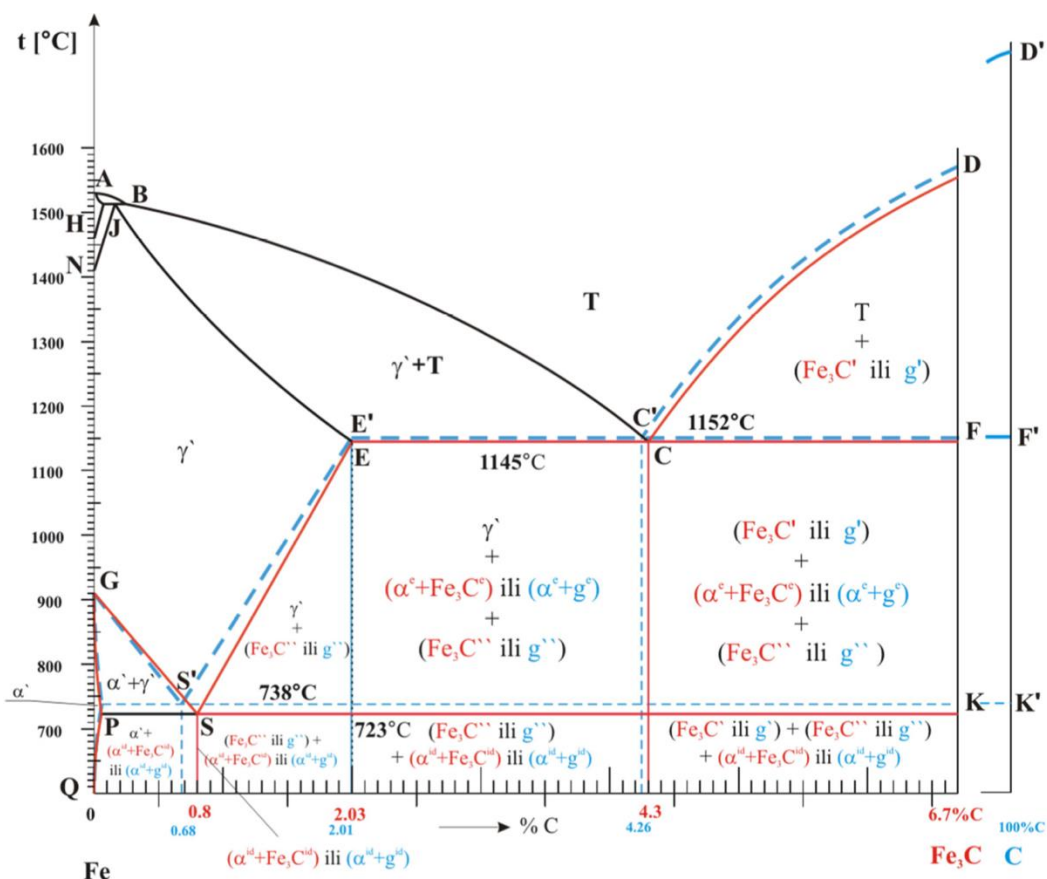
Iz slike 2 vidljiv je porast proizvodnje čelika i željeznih ljevova [2].



**Slika 2: Godišnja proizvodnja čelika**

Zbog jeftinije polazne sirovine, kao i manje tehnološki zahtjevnog procesa proizvodnje, ljevovi su jeftiniji od običnih čelika. Pravilnim odabirom ljevova moguće je postići uštede ukoliko je odabran lijev ekvivalentnih mehaničkih svojstava kao i čelik.

Željezni ljevovi proizvode se taljenjem sirovog željeza i pretaljivanjem starog lijevanog željeza i starog čelika. Željezni ljevovi predstavljaju leguru željeza, ugljika i silicija koja tipično sadrži 2-4% ugljika i 0,5-3% silicija i manje količine mangana, fosfora i sumpora. Za željezne ljevove je karakteristično da se veće količine ugljika nalaze u njegovoj strukturi u obliku čistog ugljika ili grafita [1].



Slika 3: Ravnotežni dijagram stanja – sustav željezo/ugljik [3]

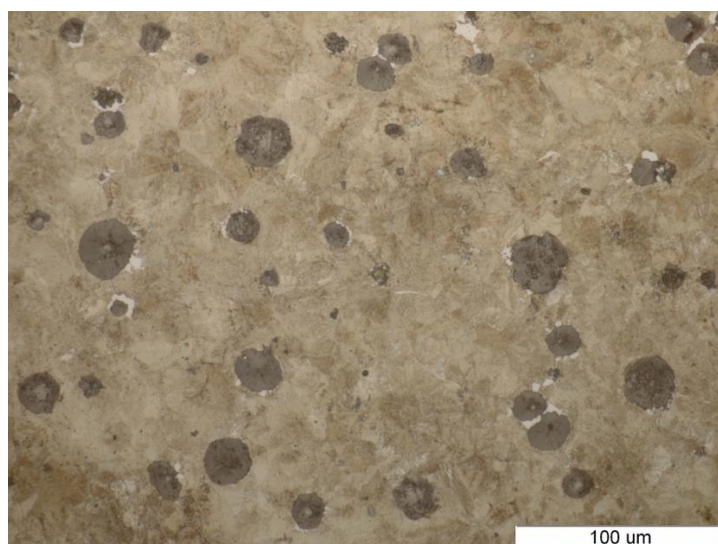
Nodularni lijev je željezna legura koja se sastoji od željeza i ugljika, pri čemu se ugljik velikim dijelom izlučuje u kuglastom obliku. Naziv nodularni (žilavi) lijev govori o nakupinama grafita u obliku kuglica (nodula) te ga karakterizira viša žilavost od sivog lijeva. Karakterizira ga udio ugljika od 3 do 4%. Pri udjelu ugljika (oko 4,3 %) sustav se nalazi u točki eutektikuma. Iz ravnotežnog dijagrama stanja sustava FeC na slici 3 vidljivo je da je u toj točki temperatura tališta manja nego za ostale udjele ugljika. Zbog niže temperature potrebne za taljenje smjese (1147°C u usporedbi s 1536°C kod čelika) u konačnici se ostvaruju značajne uštede energije potrebne za proizvodnju.

Proizvodnja nodularnog lijeva započela je nakon 1940. te neprekidno raste u svim industrijskim zemljama. Istraživanja su pokazala kako se kuglasti grafit može postići i legiranjem lijeva globulatorima, kemijskim elementima koji pospješuju stvaranje nakupine grafita u obliku kuglica (nodula).

U slučaju podeutektičkog sivog lijeva kao globulator koristi se oko 0,5% Mg (magnezij), a kod nadeutektičkog sivog lijeva oko 0,5% Ce (cerij) [1].

Ostali elementi moraju biti u što manjoj količini zato što na lijev djeluju kao antiglobulatori, to jest sprječavaju stvaranje nakupina grafita u obliku kuglica (nodula), a to su: aluminij, arsen, bizmut, kadmij, olovo, antimon, selenij, tehnicij, titanij, cink. Legiranjem se postiže poboljšanje mehaničkih svojstava: povišenje vlačne čvrstoće ( $R_m$ , N/mm<sup>2</sup>) u odnosu na sivi lijev te znatno povišenje istezljivosti (A, %) u odnosu na sivi lijev [1].

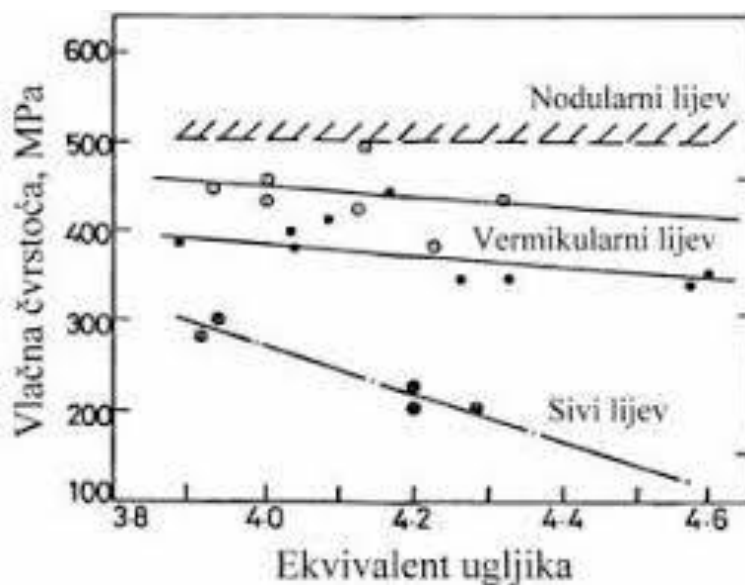
Metalna osnova u lijevanom stanju može biti feritna, perlitna, feritno-perlitna ili austenitna. Legiranjem ili toplinskom obradom mogu se postići i druge mikrostrukture poput bainitne mikrostrukture kod toplinske obrade izotermičkog poboljšavanja. Feritna mikrostruktura daje veću istezljivost, ali je po vrijednosti čvrstoće niža od perlitne mikrostrukture. Na slici 4 vidljive su nakupine grafita u obliku kuglica u metalnoj matrici.



**Slika 4: Mikrostruktura nodularnog lijeva, povećanje 500x**

Nodularni lijev ima veću čvrstoću nego sivi lijev, ali mu nedostaje sposobnost prigušivanja vibracija i obradivost sivog lijeva. Mehanička svojstva su mu između čeličnog i sivog lijeva (vidljivo na slici 5): bolje se obrađuje od čelika, ima bolju sposobnost prigušivanja i bolja ljevačka svojstva od čelika, kao i ležajna svojstva. Također, legiranjem je moguće postići posebna svojstva poput korozijske otpornosti i vatrootpornosti [1].

Toplinskom obradom poboljšavanja moguće je povišenje mehaničkih i triboloških svojstava.



Slika 5: Usporedba vlačne čvrstoće ljevova u ovisnosti o udjelu ugljika [4]

Primjena nodularnog (žilavog) lijeva može se pronaći u raznim proizvodima poput:

- Koljenasta i bregasta vratila motora s unutarnjim izgaranjem,
- Košuljice cilindara motora s unutarnjim izgaranjem,
- Klipnjače,
- Zupčanici,
- Poklopci kliznih ležaja,
- Rotori pumpa i tako dalje.

Ukoliko je cijena odlučujući faktor, potrebno je pronaći alternativna rješenja poboljšavanjem svojstveno inferiornijeg materijala u cilju dobivanja materijala koji će uz nižu cijenu imati sva potrebna mehanička, korozijska i ostala svojstva.

Danas se zahtjevi za materijal, u vidu korozijske postojanosti, postižu konvencionalnim metodama osiguravanja korozijske postojanosti koje nisu uvijek najekonomičniji izbor te ne predstavljaju optimalno rješenje.

### **3. Zahtjevi**

Kao materijal, nodularni lijev predstavlja povoljan omjer cijene i mehaničkih svojstava koja su bitna za proračun različitih strojarskih konstrukcija. Međutim, nodularni lijev kao takav posjeduje određena ograničenja koja su posljedica kemijskog sastava, načina proizvodnje i dobivene mikrostrukture. Jednako bitan čimbenik uz mehanička svojstva je kemijska postojanost materijala kao i otpornost na abrazijsko trošenje.

Općenito, kemijska postojanost i otpornost materijala na abrazijsko trošenje iziskuju napredniju tehnologiju proizvodnje, skuplje dodatke poput legirnih elemenata te su kao takvi nekoliko puta skuplji od običnih čelika i željeznih ljevova.

Konvencionalne metode podrazumijevaju legiranje ljevova s velikim udjelom skupih legirnih elementima koji značajno povisuju cijenu konačnog proizvoda.

U sklopu ovog znanstvenog rada ispitana je tehnologija difuzijskog kromiranja kao alternativa konvencionalnim postupcima osiguravanja kemijske postojanosti i otpornosti na abrazijsko trošenje.

Konvencionalni postupci podrazumijevaju legiranje cijelog poprečnog presjeka određenog komada dovoljnim udjelom specifičnih legirnih elemenata, dok je u slučaju difuzijskog kromiranja taj presjek ograničen samo na površinski sloj.

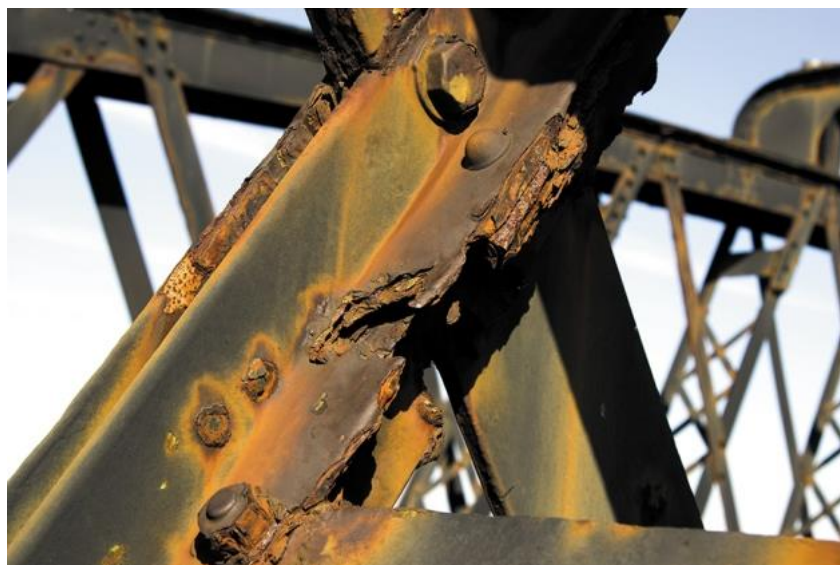
Zbog velike razlike u potrošnji polaznih sirovina, to jest manjim udjelom skupih legirnih elemenata, takav bi postupak, ukoliko funkcionalan, mogao dovesti do značajnih ušteda u cijeni proizvoda, dok bi zahtjev za kemijsku postojanost i otpornost na abrazijsko trošenje bili ispunjeni.

Cilj rada je ispitati prevlaku dobivenu postupkom kromiranja u solnoj kupci te utvrditi ispravnu provedbu postupka, kao i utvrditi povećanje kemijske postojanosti ili poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na polazno stanje materijala.

### 3.1. Korozijska postojanost

Korozija predstavlja proces nepoželjnog, odnosno nenamjernog trošenja konstrukcijskih materijala uslijed kemijskog djelovanja okoline. Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi korozivnom djelovanju medija. Postiže se usporavanjem ili potpunim sprječavanjem njegova djelovanja. Korozija materijala može biti kemijska ili elektrokemijska, a može se odvijati između različitih metala i njihovih legura, odnosno međudjelovanjem metala i njihovih legura s različitim medijima. Metode utvrđivanja korozijske postojanosti su: izračun promjene mase uzorka, smanjenje debljine poprečnog presjeka, promjena mehaničkih, odnosno fizikalnih svojstava, analiza strukturnih promjena i slično.

Korozijska postojanost čelika i ljevova povećava se i postiže legiranjem određenim legirajućim elementima (na primjer krom, nikal, molibden) ili raznim tehnologijama prevlačenja kojima se postiže usporavanje razarajućih reakcija na površini čelika. Brzina i mehanizam korozije uvelike ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturnom stanju, kao i o vanjskim čimbenicima poput: temperature, naprezanje, tlaka medija, brzine protoka medija, intenziteta trenja, erozije, kavitacije, promjene sastava medija, promjene pH i slično. Uz navedene vanjske čimbenike na korozijsku postojanost utječu i unutarnji čimbenici: prisutnost nečistoća i uključaka, anizotropija, nekompaktnost, neujednačeni kemijski sastav površinskih slojeva čelika te kvaliteta površine metala (stupanj hrapavosti) [1].



Slika 6: Korozijska postojanost nosive konstrukcije mosta [5]

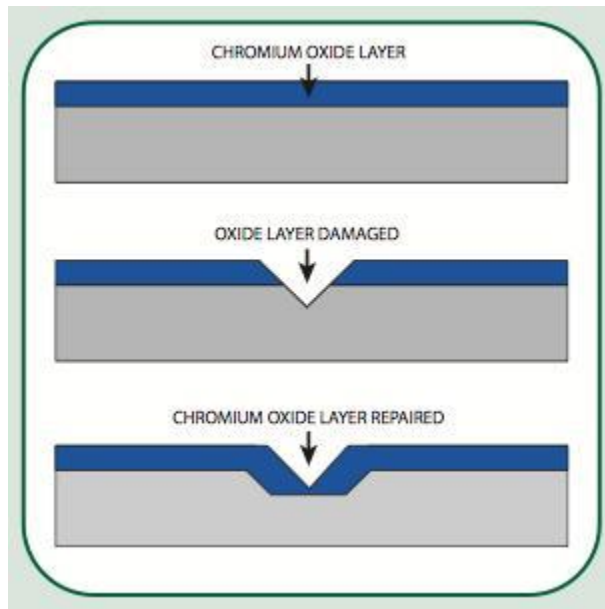


Materijal smatramo otpornim na koroziju ukoliko je brzina prodiranja korozije u nekom mediju manja od  $0,1 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$ . No, ako materijal ima brzinu prodiranja korozije od  $10 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  ili više, govorimo o materijalu koji nije primjenjiv za eksploataciju u pretpostavljenom okolnom mediju. U području između  $0,1 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  i  $10 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  smatra se da je materijal uvjetno primjenjiv [6].

Nehrđajući čelici uz dobra mehanička svojstva posjeduju iznimnu korozijsku postojanost u oksidirajućim medijima poput: vode, vodene pare, vlažnog zraka, bioloških tekućina, agresivnih medija poput kiselina i lužina i tako dalje. Nehrđajući čelici su korozijski postojani zbog efekta pasivacije površinskog sloja. Pasivacija površinskog sloja postiže se spontanom kemijskom reakcijom oksidacije kroma iz čelika sa zrakom iz atmosfere. Uvjeti za korozijsku postojanost čelika su:

- minimalan udio kroma otopljen u kristalu mješancu 12%-tnog masenog udjela,
- homogena mikrostruktura.

U tim uvjetima nastaje spomenuti površinski sloj kromovih oksida ( $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) male debljine i velike kompaktnosti (do 10 nm) koji obuhvaća cijelu površinu materijala.



**Slika 7: Samoobnavljanje pasivnog sloja kromovog oksida kod nehrđajućih čelika [7]**

Takav sloj je samoobnavljajuć, odnosno ukoliko dođe do oštećenja površine dolazi do ponovnog stvaranja pasivnog sloja te uspostave korozijske postojanosti. Stabilnost pasivnog sloja uvelike ovisi o eksploatacijskim uvjetima, odnosno neprimjeren tehnološki pristup može dovesti do nestabilnosti pasivnog sloja te gubitka korozijske postojanosti.

Nehrđajući čelici posebno su neotporni na otopine solne kiseline ili otopine zasićene fluorovim ionima. Fluorovi ioni su iznimno reaktivni te služe za uklanjanje sloja kromovog oksida ukoliko je potrebno provesti postupke spajanja poput zavarivanja. Nakon provedenog postupka potrebno je neutralizirati površinu kako bi se uspostavio pasivni sloj kromovih oksida.

Nehrđajući čelici posebno su osjetljivi na lokalna površinska oštećenja zbog kojih dolazi do pojave lokalne korozije. Takve posljedice mogu se izbjeći odgovarajućom tehnološkom disciplinom, odnosno pravilnim rukovanjem materijala – od ulazne kontrole, skladištenja, procesa oblikovanja proizvoda, postupaka spajanja pa sve do poznavanja eksploatacijskih uvjeta i pravilnog konstruiranja i primjene proizvoda od nehrđajućeg čelika.

Korozijski postojani čelični ljevovi su visokolegirani ljevovi koji se temelje na Fe-C, Fe-C-Cr i Fe-Cr-Ni sustavima. Da bi čelični ljev bio korozijski postojan, mora ispunjavati dva glavna uvjeta korozijske postojanosti koji su ranije navedeni.

Većina nehrđajućih čeličnih ljevova ima monofaznu austenitnu, feritnu ili martenzitnu mikrostrukturu, no taj uvjet ne mora nužno biti ispunjen pa tako postoje i dupleks nehrđajući čelični ljevovi, odnosno ljevovi s dvofaznom mikrostrukturuom.

Nehrđajući čelični ljevovi imaju podjednaku korozijsku postojanost u usporedbi s ekvivalentnim čelicima, ali se ta korozijska postojanost može smanjiti uslijed pojave nečistoća, mikrosegregacija ili nedostatka homogenosti. Na korozijsku postojanost, također, mogu negativno utjecati toplinska obrada i zavarivanje [8].

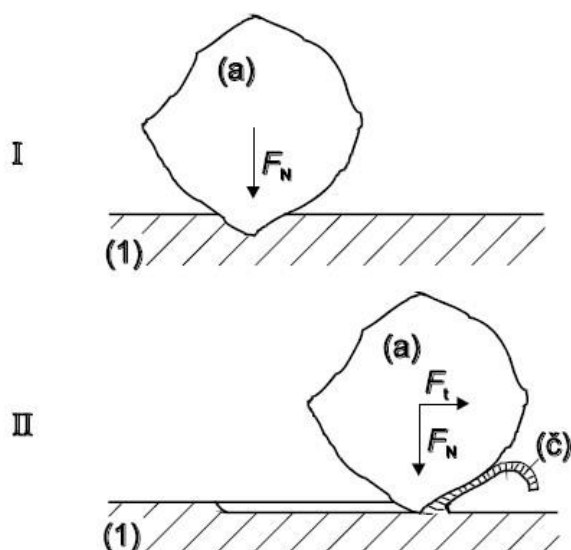
### 3.2. Otpornost na abrazijsko trošenje

Tribologija je znanstveno-tehnička disciplina koja proučava pojave na površinama u dodiru i njihovom relativnom gibanju. Danas postoji velik broj postupaka modifikacije površina koji služe poboljšanju svojstava materijala, od poboljšanja korozijske otpornosti do povećanja otpornosti na trošenje.

Upravo povećanjem otpornosti na trošenje upotrebom metoda modifikacije površine mogu se postići značajne uštede kako neposredne, (na primjer, u materijalu, energiji i novcu), tako i posredne (na primjer, smanjenje troškova održavanja i zastoja u proizvodnji).

Mehanizmi trošenja opisuju se jediničnim događajima. Jedinični događaj je slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine. On uvijek uključuje proces nastajanja pukotina i proces napredovanja pukotina [9].

Abrazija je trošenje istiskivanjem materijala uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Abrazija se može opisati kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice s dvije faze jediničnog događaja (slika 8) [9].



Slika 8: Jedinični događaj abrazije

Jedinični događaj abrazije sastoji se od dvije faze:

I. faza – prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente opterećenja  $F_N$ ,

II. faza – istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja (č) pod utjecajem tangencijalne komponente opterećenja  $F_t$ .

Tribološke mjere za izbjegavanje abrazijskog trošenja sastoje se od eliminacije abraziva iz tribosustava ako je moguće ili izbora odgovarajućeg materijala, odnosno primjene postupka zaštite površine, bilo modificiranjem, bilo prevlačenjem.

Ovisno o međusobnom odnosu tvrdoće abraziva i tvrdoće materijala, abrazija se može podijeliti na tri slučaja:

- Čista abrazija,
- Selektivna abrazija,
- Nulta abrazija.

Čista abrazija nastaje kada je tvrdoća abraziva (a) veća od tvrdoće trošene podloge (1). Površina je izbrazdana, a čestice trošenja su u obliku spiralne ili lomljene strugotine, ovisno o tome je li abradirani materijal duktilan ili krhak.

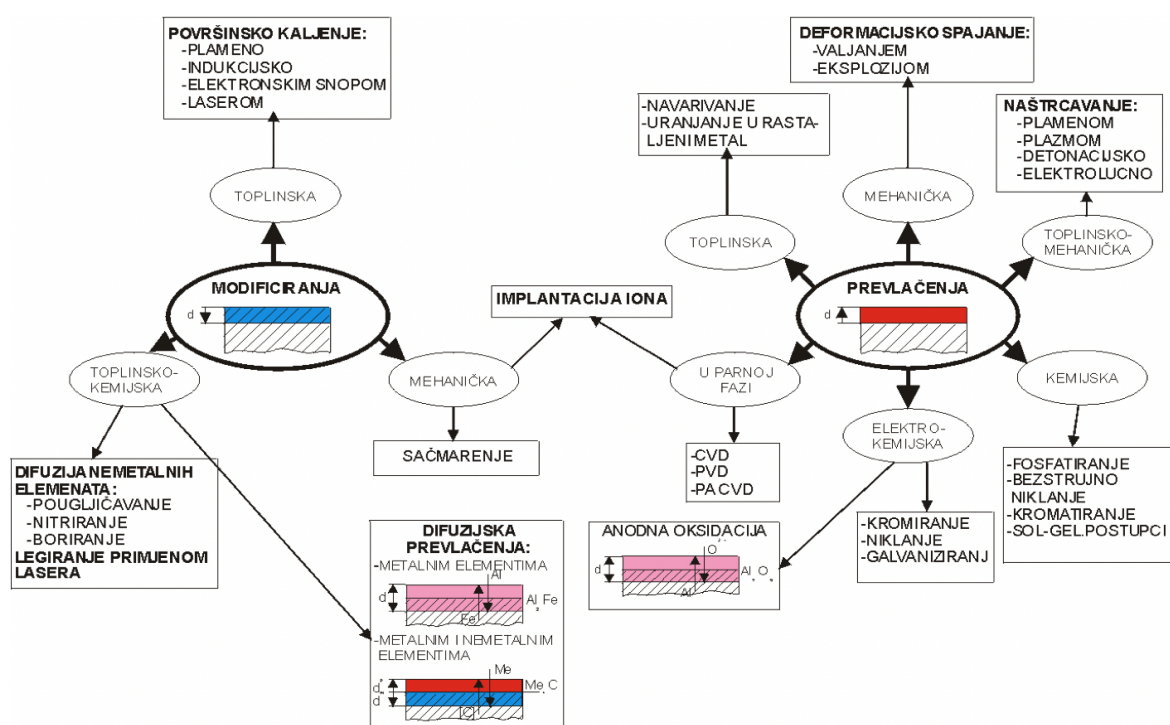
Selektivna abrazija djeluje kada u abradiranom materijalu postoji faza tvrđa od abraziva. Abraziv “reže” samo zahvaćeni sloj mekše faze. Površina je izbrazdana, s prekidima na mjestima gdje se na površini nalaze zrna ili trake tvrđe faze.

“Nulta” abrazija nastaje kada je cijela abradirana površina tvrđa od abraziva. Površina ima polirani izgled, a čestice trošenja trebale bi biti sitne ljuskice koje potječu od vanjskoga graničnoga sloja. Nulta se abrazija najčešće javlja na površinskim slojevima dobivenim različitim postupcima oplemenjivanja površine (boriranje, vanadiranje, CVD, PVD i tako dalje.) [9].

#### 4. Difuzijsko prevlačenje (kromiranje)

Temeljem fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa sistematizirana je i klasificirana podjela postupaka obradbe površina. Osnovna je podjela na postupke modificiranja i na postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala, dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini; prikazano na slici 9. Površinski slojevi razlikuju se od osnovnog materijala po kemijskom sastavu, mikrostrukturi, kristalnoj rešetki i drugim fizikalnim i kemijskim svojstvima. U konačnici, skup tih poboljšanih svojstava daju različita eksploatacijska svojstva. Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima kao i kombinacijom dva ili više procesa. Osim toga, niti osnovnu podjelu postupaka nije moguće primijeniti kod graničnih slučajeva kod kojih su prisutni elementi karakteristični za obje skupine. U posljednje vrijeme primjenjuju se i takozvani dupleks postupci koji uključuju dvije vrste postupaka u slijedu [10].

Modificiranje površinskih slojeva metalnih materijala može se provesti primjenom postupaka koji se u osnovi razlikuju prema vanjskom djelovanju koje može biti mehaničko, toplinsko ili toplinsko-kemijsko:



Slika 9: Postupci prevlačenja i modificiranja površina [10]

U procesu difuzijskog prevlačenja posebno je važna specifična difuzija elemenata koja se odvija u dva smjera. Uobičajeno je da metalni i/ili nemetalni element u određenim uvjetima difundira u površinu obratka, dok u nešto manjoj mjeri elementi iz površine obratka također istovremeno difundiraju te reagiraju s elementima iz okoline stvarajući nove spojeve pri kojima nastaje novi površinski sloj na samom obratku.

Postupci difuzijskog prevlačenja sadrže elemente procesa karakteristične za modificiranje i za prevlačenje:

- Difuzijom metalnih elemenata u osnovni metalni materijal nastaje sloj intermetalnog spoja pri čemu se površinski sloj osnovnog materijala "troši" za stvaranje "prevlake" na površini [11]. Takvi su postupci već dugo vremena u industrijskoj praksi poput postupaka aluminiziranja.
- U ovu prijelaznu podskupinu pripadaju i postupci difuzijskog prevlačenja kod kojih se istovremeno obavlja proces difuzije metalnih i nemetalnih elemenata. To su postupci difuzijskog stvaranja tvrdih karbidnih slojeva koji se razvijaju kao alternativa postupcima CVD i PVD jer ne zahtijevaju velika investicijska ulaganja.

U sadašnjem kontekstu difuzija se može definirati kao fenomen koji se javlja kada se atomi neke vrste kreću i "miješaju" s atomima iste ili druge vrste. U čvrstom stanju, difuzija uključuje kretanje atoma između intersticijskih mjesta u rešetki osnovnog materijala ili migraciju atoma na mjestu rešetke na susjedno prazno mjesto.

Budući da je difuzija toplinski aktiviran proces, kod većine metala odvija se na povišenim temperaturama, odnosno na temperaturama višim od 300°C (573 K).

Preduvjet za nastajanje difuzijskih prevlaka je gore spomenuta povišena temperatura koja omogućuje mobilnost atoma u kristalnoj rešetci te pokretanje difuzijskih procesa nastajanja prevlaka, opisana Arrheniusovim zakonom:

### **Arrheniusov zakon**

Ovisnost temperature i pokretljivosti atoma opisuje Arrheniusov zakon [12]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{Q}{-RT}} \quad (1)$$

gdje je:

$D$  – konstanta rasta sloja [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_0$  – faktor učestalosti [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$Q$  – energija aktivacije [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]

$R$  – plinska konstanta [ $\text{kJ}/\text{kmolK}$ ]

$T$  – temperatura [ $\text{K}$ ]

Ova definicija uključuje, na primjer, vruće cinčanje ili nataljivanje kao metode formiranja difuzijskih prevlaka. Međutim, sama primjena visoke temperature tijekom nanošenja metalne prevlake ne može biti jedini kriterij, odnosno postoje drugi kriteriji koji moraju biti ispunjeni kako bi nastala difuzijska prevlaka. Kompatibilnost kristalnih rešetaka, podudarne elektronegativnosti i radijusi atoma osnovnog materijala i materijala prevlake također su ključni u nastajanju difuzijskih prevlaka.

Primjena difuzijskih prevlaka primjenjuje se u poboljšavanju površinskih svojstava raznovrsnih metala, a neki od glavnih ciljeva su:

- produljiti vijek trajanja dijela,
- produljiti vijek trajanja bilo koje komponente čija zamjena podrazumijeva skup prekid rada ili dugo vrijeme održavanja, odnosno remonta,
- povisiti radnu temperaturu dijela bez smanjenja njezina vijeka trajanja,
- zamijeniti skupi dio od nehrđajućeg čelika jeftinijim materijalom koji je površinski modificiran, jednakih ili boljih korozivskih svojstva,
- poboljšati tribološka svojstva površine.

Glavne metode za postizanje prevlaka na bazi kroma osim difuzijom, su galvanizacija i kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD, eng. *Chemical Vapour Deposition*), a u novije vrijeme i fizikalno prevlačenje iz parne faze.

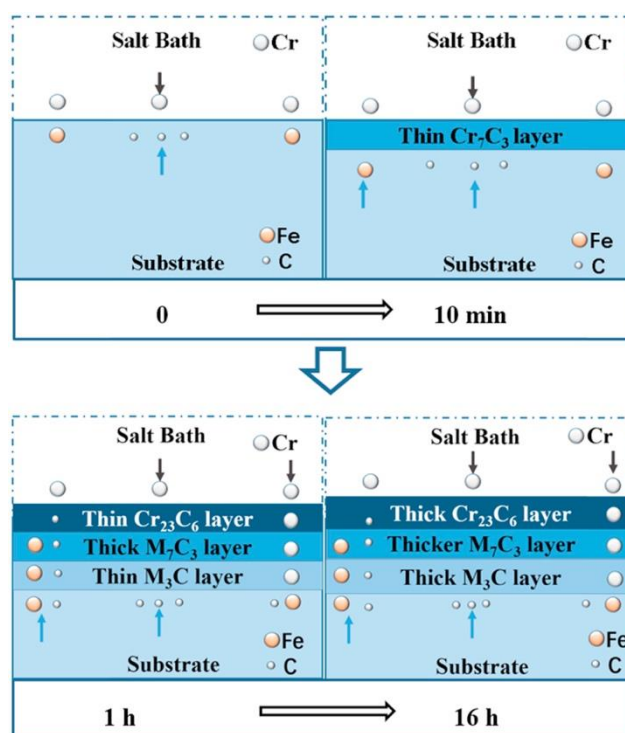
Difuzijsko kromiranje iz praškastog medija smatra se procesom kemijskog taloženja (CVD), što dokazuje potreba za prijenosnim spojem iz parne faze, to jest  $\text{CrCl}_2$ .

Međutim, važno je napomenuti da se difuzijske prevlake razlikuju od konvencionalnih prevlaka u načinu povezivanja s osnovnim materijalom. Za razliku od prevlaka dobivenih konvencionalnim postupcima, difuzijske prevlake karakterizira iznimna kemijska povezanost s osnovnim materijalom, odnosno metalurški vezani sloj koji ima manju sklonost delaminaciji ili stvaranju pukotine (u usporedbi s nanošenim slojevima), čak i kada je materijal izložen toplinskim ili mehaničkim naprezanjima.



Na čelicima i ljevovima mogu se proizvesti različiti slojevi na bazi kroma pri čemu je kemijski sastav čelika glavni faktor koji određuje svojstva sloja.

Kod viših udjela ugljika očekivani sastav prevlake sastoji se od slojeva kromovih karbida koji može doseći debljinu od 20  $\mu\text{m}$  te efektivno nema kroma koji je otopljen u kristalu mješancu.



Slika 10: Stvaranje slojeva u procesu difuzijskog kromiranja [13]

Prevlake na površini čelika i ljevova s visokim udjelom ugljika mogu podnijeti teže uvjete trošenja nego prevlake kod čelika i ljevova s manjim udjelom ugljika. Tipična je primjena kromiranja čeličnih zatika za lance pogona bregastih vratila u automobilima i motociklima. Kromirani čelici s visokim udjelom ugljika također su korišteni u teškim uvjetima gdje je potrebna otpornost na trošenje i koroziju, na primjer alatni čelik D2 [13].

Iako difuzijsko kromiranje nudi poboljšana svojstva površine u mnogim slučajevima, također se pojavljuju nedostaci koji se moraju razmotriti u kontekstu predviđene primjene:

- obrada difuzijskim kromiranjem proizvodi nepredvidljivi rast komponenti,
- nakon difuzijskog kromiranja komponente su općenito u kaljenom stanju te može doći do pogrubljenja zrna, odnosno može postojati potreba za toplinskom obradom nakon prevlačenja,
- ciklički temperaturni ciklus može uzrokovati deformaciju i gubitak dimenzijske stabilnosti obrađenih dijelova ili uvesti zaostala naprezanja,
- može doći do povećanja parametra hrapavosti izvorne površine obratka.

Difuzijsko kromiranje provodi se u solnim kupkama. Obradak se uranja u kupku rastaljene soli te se ovisno o zadanim parametrima zadržava određeno vrijeme; nakon provedenog postupka obratci se hlade na zraku.

#### 4.1. Parametri postupka kromiranja

Postupak difuzijskog kromiranja proveden je na dva uzorka nodularnog lijeva čiji su kemijski sastavi istaknuti u tablici 1.

**Tablica 1: Udjeli elemenata**

	Uzorak 1 i 2	Uzorak 3
Ugljik	4,35%	3,71%
Silicij	2,59%	2,69%
Mangan	0,15%	0,22%
Bakar	0%	0,69%

Iz kemijskog sastava vidljivo je da se radi o eutektičkom i podeutektičkom nodularnom lijevu sličnih kemijskih sastava, dok je uzorak 2 dodatno legiran bakrom u udjelu od 0,69 %.

Dodavanje bakra može utjecati na porast tvrdoće i na smanjenje koeficijenta trenja, za slučaj kada je potrebna otpornost na trošenje.

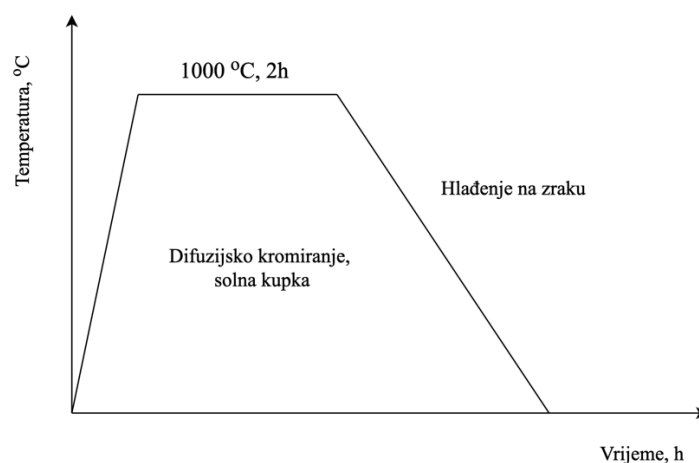
Postupak se provodio u solnoj kupci, čiji je kemijski sastav istaknut u tablici 2.

**Tablica 2: Kemijski sastav solne kupke**

Sastav kupke	Maseni udio
FeCr (77%Cr)	16%
Al	3%
Boraks	81%

Postupak se provodio 2 sata pri temperaturi od 1000 °C te su uzorci nakon provedenog postupka sporo hlađeni na zraku do sobne temperature. Dijagram postupka prikazan je na slici 11.

U postupku su korištene soli na bazi željeza i kroma, aluminija i boraksa. Boraks je prah koji se dobije mljevenjem prirodnog minerala čiji je kemijski sastav  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Slika 11: Dijagram postupka difuzijskog kromiranja**

## 5. Analiza difuzijskih prevlaka

### 5.1. Metalografska analiza

Metalografija je interdisciplinarna znanstvena grana koja se bavi proučavanjem makrostrukture i mikrostrukture materijala. Makrostruktura je vidljiva golim okom, dok se za analizu mikrostrukture koristi svjetlosni i elektronski mikroskop. Uzorak je pripremljen za analizu pod svjetlosnim mikroskopom. Od ispitivanih reznih pločica izrezan je reprezentativni uzorak koji je dimenzijama pogodan za ulijevanje u polimernu masu. Uzorak je izrezan pomoću dijamantne rezne ploče koja je znatno tvrđa od konvencionalnih reznih ploča. Ulivanje u polimernu masu izvedeno je zbog mogućnosti automatskog brušenja i poliranja, kao i lakšeg rukovanja. Na slici 12 prikazani su pripremljeni ispitni uzorci, gdje donji uzorci predstavljaju uzorke 1 i 2, dok gornji uzorak predstavlja uzorak 3.



Slika 12. Ulivanje uzoraka u polimernu masu

Kod poluautomatske pripreme važno je da su metalografski uzorci jednake veličine što se postiže hladnim ulijevanjem u kalupe s akrilnim ili epoksi smolama. Pored hladnog ulijevanja uzorka također se primjenjuje toplo ulijevanje pri povišenoj temperaturi i tlakom u prešama.

Nakon zalijevanja uzorci su pripremljeni na Phoenix Alpha stroju za brušenje i poliranje, kako bi površina bila pripremljena za analizu pod mikroskopom. Parametri postupka prikazani su u tablici 3.

**Tablica 3: Parametri postupka**

Faze brušenja i poliranja	I brušenje	II brušenje	III brušenje	IV brušenje	V brušenje	I poliranje	II poliranje
Podloga	brusni papir					tkanina za poliranje	
Abraziv	silicijev karbid (SiC)					dijamantna pasta	
Veličina abraziva	P320	P500	P1000	P2400	P4000	3 $\mu\text{m}$	0,03 $\mu\text{m}$
Brzina o/min	300					150	
Medij za hlađenje i podmazivanje	voda					lubrikant	
Trajanje faze	po potrebi					po potrebi	

Mikroskopska analiza obavljena je na mikroskopu marke Olympus GX51 koji se nalazi u Laboratoriju za metalografiju na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

## **5.2. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i prevlake**

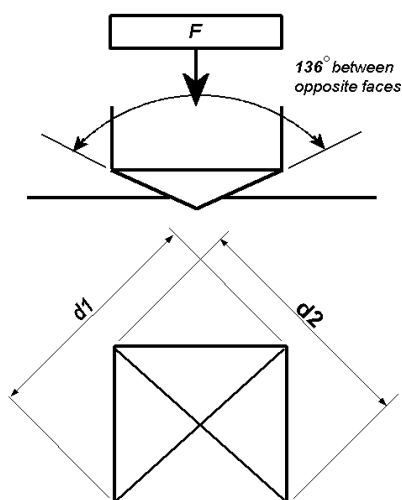
Tvrdoća je svojstvo materijala, a definira se kao otpornost materijala prodiranju drugoga, znatno tvrdog tijela. Tvrdoća kao mjerna veličina nema osnovnu jedinicu u SI sustavu i kao takva pripada mjernim veličinama koje se određuju na temelju skale referentnih vrijednosti. Tvrdoća nema kvantitativnu vrijednost, odnosno opisana je preko opterećenja primijenjenog na uzorak, određenom vrstom indentora u određenom vremenskom razdoblju [14].

U radu je ispitana tvrdoća nodularnog lijeva te difuzijskog sloja površine kojima se ispituje mirkotvrdoća radi potpune karakterizacije. Zbog malih primijenjenih sila indenter ostavlja mali otisak na površini zbog kojeg je moguće određivanje tvrdoće tankih prevlaka, koje su višestruko tanje od osnovnog materijala.

Mjerenje tvrdoće provedeno je na tvrdomjeru Wilson-Wolpert Tukon 2100B. koji se nalazi u Laboratoriju za toplinsku obradu na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Princip rada ovog tvrdomjera ostvaruje se utiskivanjem indentora određenom silom, a dobiveni rezultati dubine i tvrdoće temelje se na primijenjenom opterećenju.

Tvrdoća je ispitana Vickersovom metodom. Uređaj za ispitivanje tvrdoće Vickersovom metodom koristi dijamant kao materijal indentora kojim se ispituje tvrdoća uzoraka. Zbog primjene dijamantnog indentora moguće je ispitati materijale svih tvrdoća. Oblik tog indentora je četverostrana piramida s vršnim kutem od  $136^\circ$  između nasuprotnih stranica, koji je prikazan na slici 13. Piramida na ispitnom uzorku ostavlja otisak oblika šuplje piramide čija je baza kvadrat.



Slika 13: Vickersova metoda [15]

Po definiciji, tvrdoća po Vickersu izračunava se izrazom:

$$HV = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

gdje je:

$\alpha$  – konstanta iznosa 0,1891

$F$  – primijenjena sila [N]

$d$  – srednja vrijednost dviju izmjerenih dijagonala otiska [mm]

Uobičajene vrijednosti sile mjerenja Vickersovom metodom iznose od 49,03 N do 980,7 N. No, kod Vickersove metode koriste se i niža opterećenja. Primjenom sile utiskivanja od 1,961 N do 49,03 N radi se o semi-mikrotvrdoći ili mezo-tvrdoći. Mjerenje semi-mikrotvrdoće provodi se prvenstveno pri ispitivanju tvrdoće tankih uzoraka te tankih slojeva na uzorcima. Za mjerenje mikrotvrdoće koriste se opterećenja od 0,09807 N do 1,961 N. Na taj način omogućeno je mjerenje tvrdoća pojedinih faza, na primjer kristalnih zrna u mikrostrukturi materijala. Trajanje opterećivanja indentora ovisi o materijalu koji se ispituje, a najčešće iznosi od 10 do 15 sekundi. Vrijedosti sila opterećivanja za Vickersovu metodu prikazane su u tablici 4.

**Tablica 4: Vrijednosti tvrdoće**

Konvencionalna tvrdoća		Semi-mikrotvrdoća		Mikrotvrdoća	
Oznaka	Ispitna sila F, N	Oznaka	Ispitna sila F, N	Oznaka	Ispitna sila F, N
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807

Prilikom ispitivanja tvrdoće i ostvarivanja karakteristične krivulje korištena je opcija opterećivanje – rasterećivanje pri čemu se kontinuirano prati sila do zadane vrijednosti koja ovisi o materijalu koji se ispituje te dubina utiskivanja paralelno sa silom. Postupak ispitivanja započinje unosom parametara postupka koji se postavljaju prilikom svakog novog ispitivanja. Budući da se u ovom ispitivanju koristi sila od 200 mN, potrebna je adekvatna priprema površine uzorka, odnosno površina mora biti ispolirana do visokog sjaja te očišćena od nečistoća [11].



### 5.3. SEM/EDS analiza

Skenirajući elektronski mikroskop služi za proučavanje i analizu morfologije površine uzoraka te se njime može dobro prikazati trodimenzionalnost uzorka. Sustavom elektronskih kondenzatorskih leća elektroni se fokusiraju u uzak snop koji se otklonskim elektronskim lećama usmjerava na površinu uzorka. Djelovanje snopa elektrona na površini uzrokuje emisiju sekundarnih i povratno raspršenih elektrona koje je u emisijskom načinu rada moguće registrirati kao sliku na zaslonu.

Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udara elektrona o površinu uzorka, reakcijom površine dobivamo informacije koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u [16]. Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- SE (engl. *Secondary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog raspršenja,
- EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) – energijsko-disperzivni spektrometar.

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa može se odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*). Njih detektiramo pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje) pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Drugi važan efekt koji se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije [16]. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDS detektor (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X- zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa. SEM/EDS analiza provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

#### 5.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza ili XRD (engl. *X-Ray Diffraction*) jedna je od značajnijih znanstvenih metoda kojim se određuje vrsta i struktura krute tvari. Rendgenska difrakcijska analiza spada u nerazorne metode ispitivanja. Pomoću rendgenske difrakcije kristalne se tvari mogu analizirati kvalitativno i kvantitativno, a najveću primjenu nalazi u određivanju strukture kristala, odnosno parametara osnovne kristalne ćelije [17].

Princip rada XRD uređaja temelji se na pobudi monokristalne rešetke snopom rendgenskih zraka. Dio zraka prolazi kroz rešetku, dio se apsorbira, a dio raspršuje na elektronskom omotaču pojedinog atoma.

Kada rendgenske zrake padnu na kristal atomi ili ioni počinju djelovati kao novi sekundarni izvori zračenja, to jest dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija.

Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je podudarnost valne duljine zračenja i dimenzije kristalne rešetke. Taj uvjet je ispunjen jer je valna duljina X-zračenja od  $10^{-9}$  do  $10^{-11}$  m, što je istog reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (od 1 do  $10 \text{ \AA}$ ).

Braggov kut ( $\theta$ ) jest kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet kao rezultat konstruktivne interferencije. Engleski fizičari William i Lawrence Bragg dali su interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

gdje je:

$\theta$  - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije [ $^{\circ}$ ]

$\lambda$  - valna duljina primijenjenog zračenja [m]

$d$  - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke [m].

Poznavajući vrijednosti  $\lambda$  i  $\theta$  pomoću dane jednadžbe može se odrediti parametar rešetke  $d$ . Rezultat takve analize je difrakcijska slika (difraktogram) iz kojeg se prema visini i položaju vrhova krivulje mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti pojedine faze u uzorku.

Dvije različite kristalne tvari zbog različitog rasporeda ili vrste atoma nikada ne pokazuju istu rendgensku sliku, dok isti mineral uvijek daje istu sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva [17].

Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku  $d$  najjačeg intenziteta. Iz difraktograma se najprije odrede kutevi  $\theta$ , a zatim se preko Braggove jednadžbe (2) izračunaju međuplošne udaljenosti  $d$ .

Vrijednosti međuplošnih udaljenosti uspoređuju se za 3 vrha najjačeg intenziteta te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja te broja kartice priložene u odgovarajućim priručnicima za identifikaciju spojeva.

Kartica sadrži informacije za sve  $d$  vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse  $h$ ,  $k$  i  $l$  te parametre jedinične ćelije. Na taj način moguće je identificirati nepoznati spoj.

XRD analiza provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

### 5.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Za ispitivanje korozijske postojanosti koriste se elektrokemijske polarizacijske tehnike koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika). Zbog toga dolazi do narušavanja sustava što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije [18].

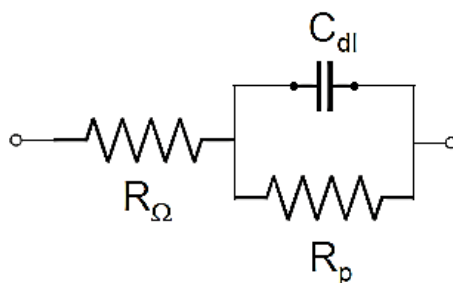
Pri proučavanju elektrokemijskih sustava EIS metoda može dati točne kinetičke i mehanističke podatke upotrebom različitih tehnika i izlaznih veličina. Iz tog razloga EIS je postala snažno sredstvo u proučavanju korozije. Osnovna teorijska prednost EIS-e omogućuje korištenje modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava (ćelije). Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije izmjeničnog kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegovog ekvivalentnog električnog kruga [18].

U primjeni impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. Tu informaciju moguće je upotrijebiti za potvrdu mehanističkog modela sustava ili barem za odbacivanje netočnih modela. Jednom kada se izabere određeni model moguće je povezati (staviti u odnos) fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima kruga i očitati numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga [18].

Analiza EIS metodom provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Ekvivalentni električni krug moguće je opisati izvođenjem njegove impedancijske jednačbe. Ipak, jednostavnije je prvo napraviti mjerenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultirajući prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarne impedancije te faznog pomaka kao funkcije frekvencije.

Randlesova ćelija prikazana na slici 14 jedna je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje filma. U prikazanom modelu  $R_{\Omega}$  je ohmski ili nekompensirani otpor otopine između radne i referentne elektrode,  $R_p$  je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, a  $C_{dl}$  je kapacitet dvosloja na toj granici faza [18].



**Slika 14: Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [18]**

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije. U nekim sustavima  $C_{dl}$  ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

Za grafičko prikazivanje dobivenih podataka mogu se koristiti različiti oblici. Svaki oblik prikaza ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog elektrokemijskog sustava. Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza [18].

Nyquistov prikaz ima nekoliko prednosti. Osnovna je da oblik prikaza omogućuje vidljivost efekta omskog otpora. Ako se uzmu podaci na dovoljno visokim frekvencijama, polukrug se ekstrapolira te se na x-osi se očita omski otpor. Oblik krivulje (najčešće polukrug) ne mijenja se s promjenom vrijednosti omskog otpora. Tako je moguće uspoređivati rezultate dvaju odvojenih eksperimenata koji se razlikuju samo u položaju referentne elektrode.

Druga prednost ovog načina prikazivanja jest naglašavanje komponente kruga koje su spojene serijski, kao što je omski otpor elektrolita.

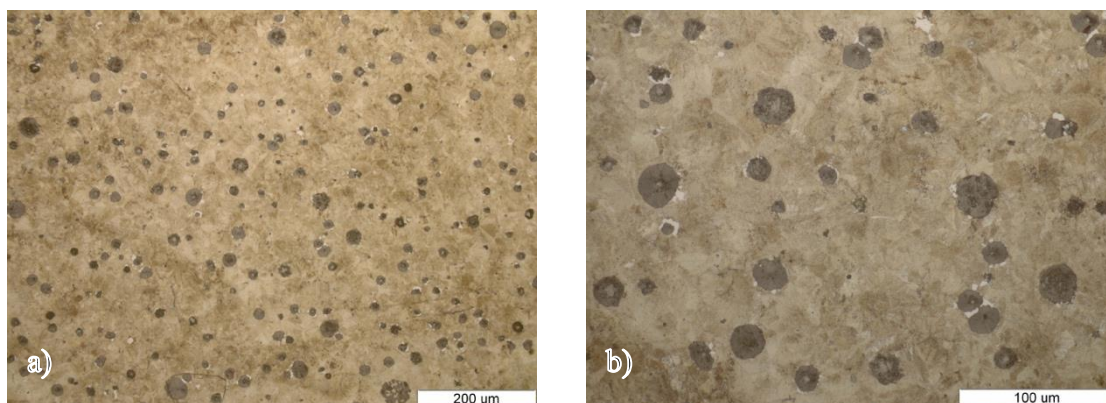
Nyquistov prikaz također ima i nekoliko nedostataka. Na primjer, frekvencija nije istaknuta dovoljno jasno. Koliko god se omski i polarizacijski otpor jednostavno očitavaju izravno iz prikaza, kapacitet se može izračunati samo ako su poznati frekvencijski podaci. Nyquistov prikaz ističe elemente kruga koji su spojeni serijski, ako su serijski spojeni niska i visoka impedancijska mreža, izostati će vidljivost krug niske impedancije, budući da veća impedancija kontrolira veličinu prikaza [18].

Bodeov prikaz je dobra alternativa uz Nyquistov. Omogućava izbjegavanje dugih mjernih vremena povezanih s nisko-frekvencijskim određivanjima  $R_p$ . Bodeov prikaz je također poželjan kada velika raspršenost izmjerenih podataka otežava teorijsko usklađivanje Nyquistovog polukruga. Općenito, Bodeov prikaz daje jasniji opis frekvencijski ovisnog ponašanja elektrokemijskih sustava nego Nyquistov prikaz [18].

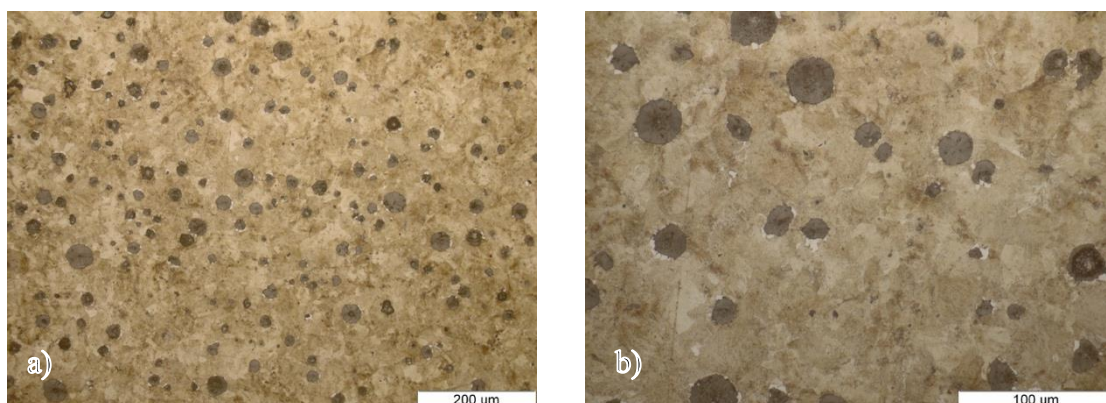
## 6. Eksperimentalni dio

### 6.1. Metalografska analiza

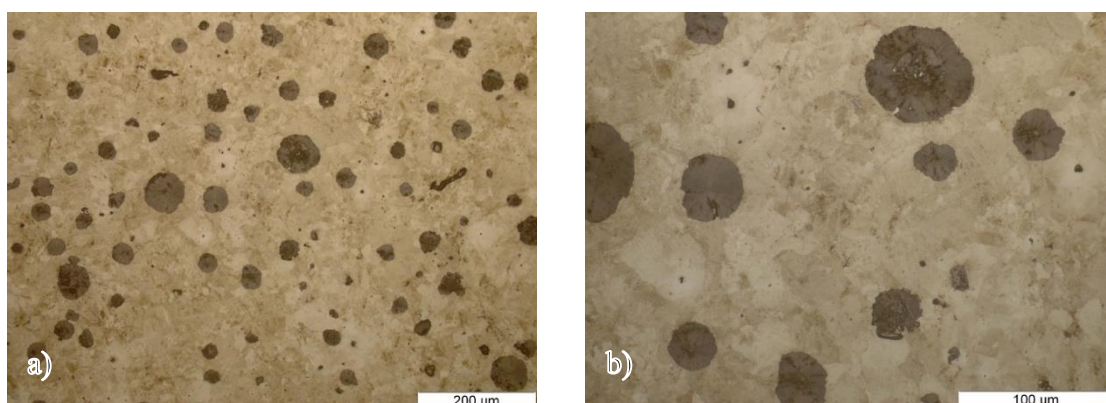
Metalografska analiza izvršena je na tri zalivena uzorka. Prvo je ispitana mikrostruktura osnovnog materijala, a zatim je ispitana nepoznata karakteristika prevlake.



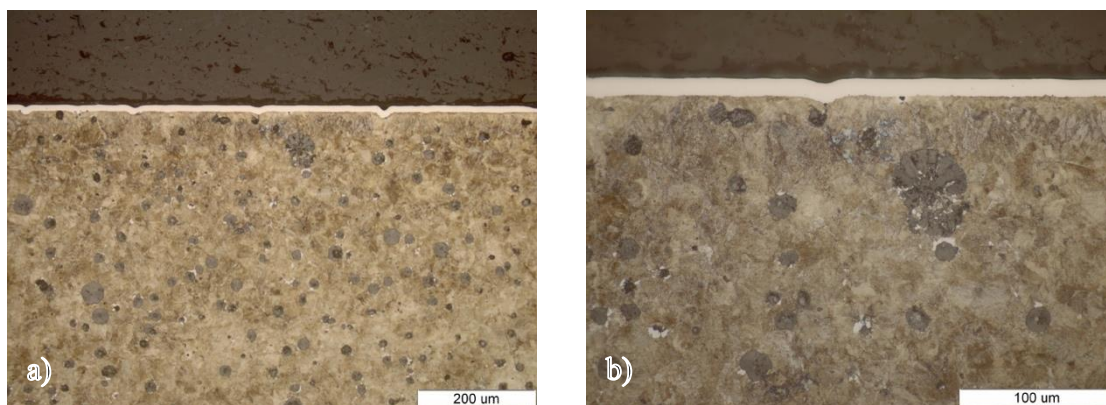
**Slika 15: Uzorak 1 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x**



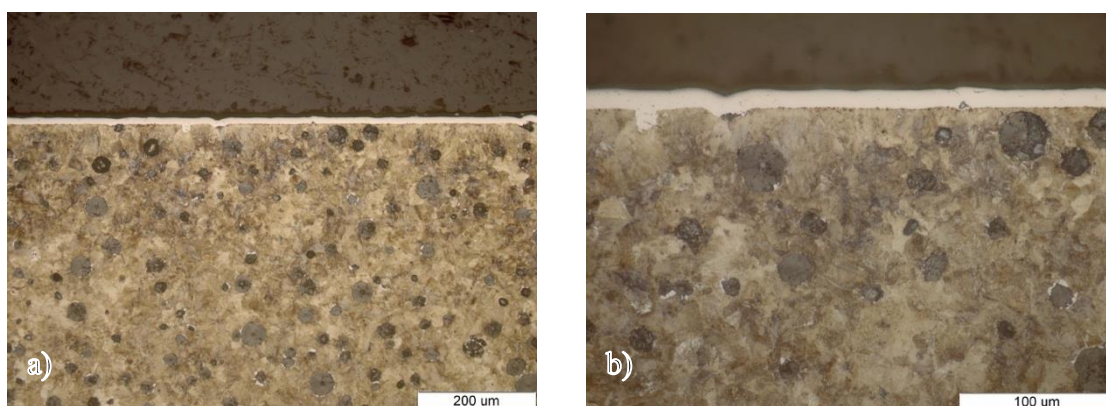
**Slika 16: Uzorak 2 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x**



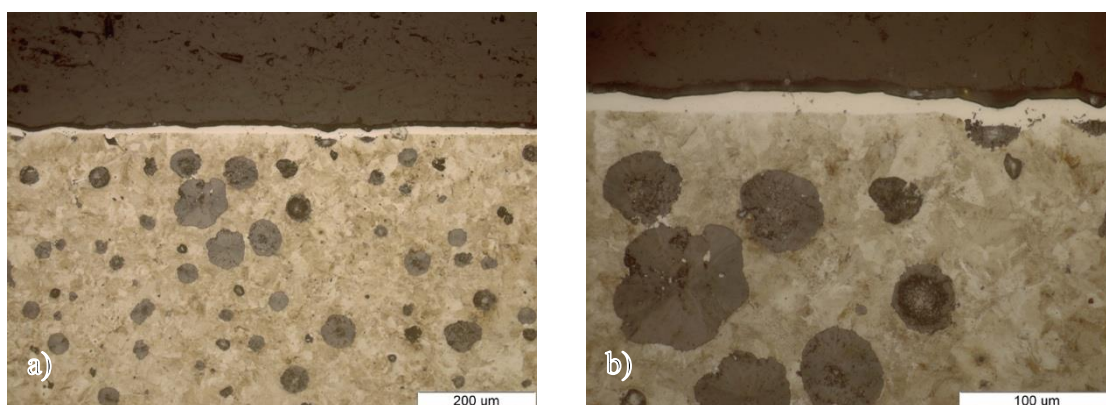
**Slika 17: Uzorak 3 osnovni materijal, povećanje: a) 200x, b) 500x**



**Slika 18: Uzorak 1 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x**

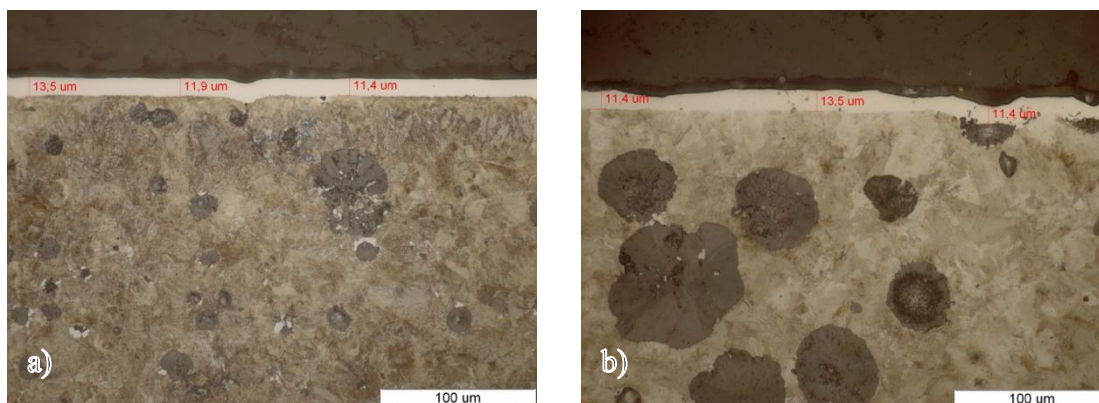


**Slika 19: Uzorak 2 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x**



**Slika 20: Uzorak 3 granični sloj, povećanje: a) 200x, b) 500x**





**Slika 21: Granični slojevi s mjerama debljina slojeva: a) uzorak 1, b) uzorak 3**

Na slikama 15, 16 i 17 prikazana je mikrostruktura uzoraka analiziranih optičkom mikroskopijom nakon pripreme gdje je vidljiva karakteristična mikrostruktura nodularnog lijeva. Vidljive su nodule grafita te karakterističan izgled feritno – perlitne matrice gdje ferit predstavlja svjetlija mjesta, a perlit tamnija. Obzirom da su uzorci 1 i 2 izrezani iz istog komada, nema razlike u njihovoj mikrostrukturi i veličini nodula grafita. Ta dva spomenuta uzorka razlikuju se od trećeg uzorka koji je dodatno legiran bakrom. Treći uzorak, za razliku od prvog i drugog, ima veće nodule grafita pošto se radi o lijevu drugačijeg kemijskog sastava i time drugačijih tehnoloških parametara.

Na slikama 18, 19 i 20 prikazani su ti isti uzorci nakon nagrizanja nitalom (3% HNO<sub>3</sub> otopljene u alkoholu). Nakon nagrizanja na površini se sva tri uzorka jasno uočava tanka bijela prevlaka ujednačene debljine.

Na slici 20 uzorka 3 pri povećanju od 500 puta uočava se područje ispod prevlake u kojem je vrlo vjerojatno došlo do razugljenja, na što ukazuju svjetlija područja ispod prevlake.

Na slici 21 prikazano je mjerenje debljine prevlake na uzorcima pomoću optičkog mikroskopa i pripadajućeg programskog paketa. Bez obzira na to što se radi o ljevovima drugačijih kemijskih sastava, izmjereno je da je debljina prevlake na sva tri uzorka približno istih vrijednosti u rasponu od 11,4 do 13,5 μm.

Za pretpostaviti je da debljina prevlake uvelike ovisi o parametrima postupka i kemijskom sastavu solne kupke koji su za sva tri uzorka bili jednaki.

Istovremeno na debljinu prevlake značajno manje (ako uopće) utječe drugačiji kemijski sastav polaznog materijala.

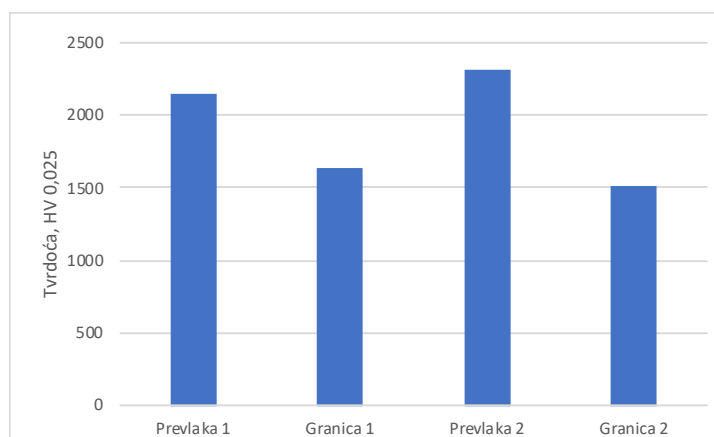
## 6.2. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i prevlake

Na ispitnim uzorcima mjerene su mikrotvrdoće površinskih slojeva i poprečnog presjeka, udaljavajući se od površine prema jezgri. S obzirom da su prva dva uzorka ista, tvrdoće su ispitane na 1. i 3. uzorku.

Ovim načinom karakteriziraju se svojstva prevlake kao i efektivna dubina provedenog procesa kromiranja te je iz dobivenih podataka o tvrdoći moguće donijeti određene zaključke o pojedinim fazama nastalim tijekom procesa kromiranja te ocijeniti uspješnost provedenog postupka.

**Tablica 5: Tvrdoće uzoraka ispitane metodom HV 0,025 u prevlaci i na granici prevlake i osnovnog materijala**

Uzorak 1		Uzorak 3	
prevlaka	granica	prevlaka	granica
2110	1524	2195	1524
2110	1814	2195	1482
2030	1428	2286	1475
2195	1524	2484	1428
2286	1882	2382	1631



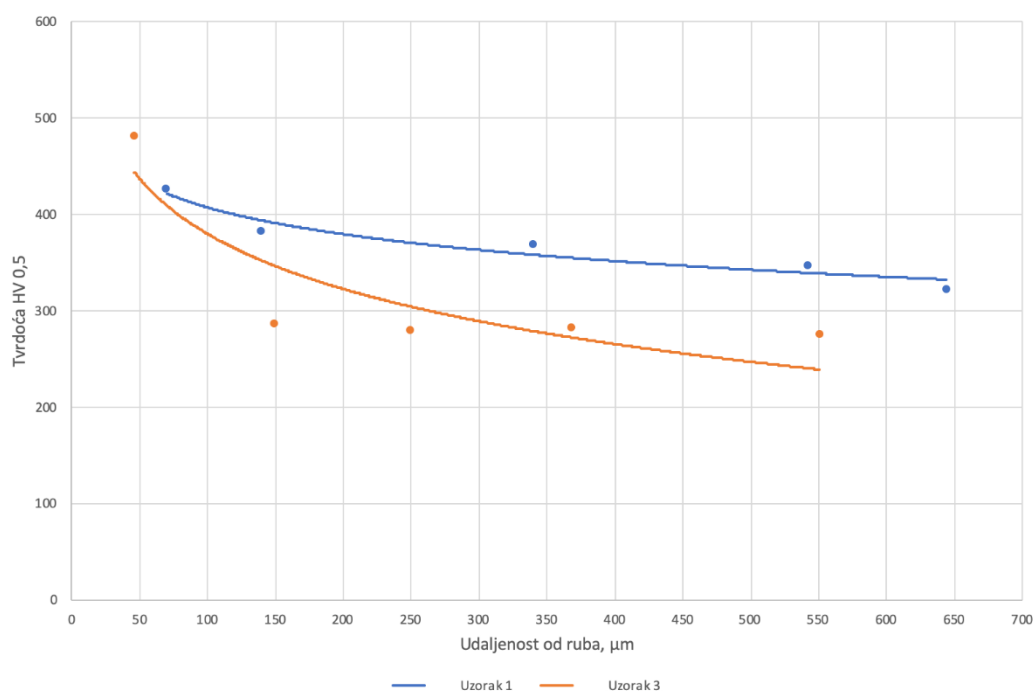
**Slika 22: Histogramski prikaz tvrdoća uzoraka ispitanih metodom HV 0,025 u prevlaci i na granici prevlake i osnovnog materijala**

Tvrdoća prevlake ispitana je metodom HV 0,025, odnosno indenter je utisnut silom od 0,25 N. Zbog primjene sile malog iznosa indenter na površini uzorka ostavlja mali otisak, odnosno dimenzije otiska su manje od dimenzija prevlake. Na taj način moguće je precizno odrediti tvrdoću prevlaka. Istim opterećenjem mjerena je i tvrdoća osnovnog materijala po dubini, počevši mjerenje od ruba uzorka prema jezgri.

Vrijednosti tvrdoće osnovnog materijala su neujednačene što ukazuje na nehomogenost ljevačke mikrostrukture. Rasipanja vrijednosti tvrdoće pripisuju se korištenju premale sile prilikom ispitivanja. Ukoliko je otisak indentora manji ili jednak veličini pojedinih faza u materijalu, može doći do očitavanja vrijednosti tvrdoće pojedine faze mikrostrukture, a ne do očitavanja zbirne tvrdoće materijala. Zbog toga je napravljen drugi niz mjerenja, ovaj puta koristeći silu od 5 N, odnosno ispitana metodom HV 0,5.

**Tablica 6: Tvrdoće uzoraka ispitane metodom HV 0,5 po dubini od granice prevlake i osnovnog materijala prema jezgri uzorka**

Uzorak 1		Uzorak 3	
tvrdoća	udaljenost od ruba, $\mu\text{m}$	tvrdoća	udaljenost od ruba, $\mu\text{m}$
426	70	482	46
383	140	287	149
369	340	280	250
347	542	283	368
322	644	276	551



**Slika 23: Tvrdoća ispitana metodom HV 0,5 po dubini od granice prevlake i osnovnog materijala prema jezgri uzorka**

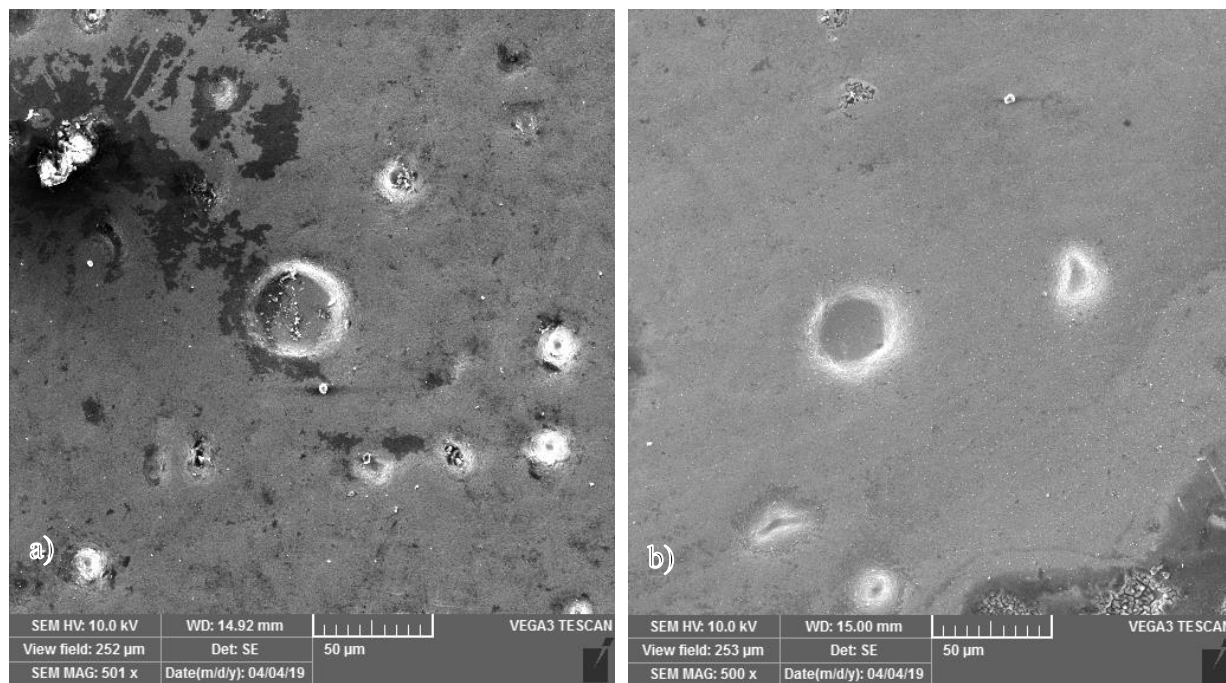
Zbog promjene opterećenja u tablici 6 vidljiv je jednoličan pad tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka 1 i 3. Zbog ljevačke mikrostrukture uporaba većeg opterećenja (HV 0,5) točnije opisuje vrijednosti tvrdoće, odnosno otisak indentora je nekoliko puta veći od pojedinih faza te su indentacijom zahvaćene sve mikrostrukturne faze, što u konačnici iskazuje točniju zbirnu vrijednost tvrdoće materijala.

Uzorak 3 legiran je bakrom u masenom udjelu od 0,69 %, dok uzorak 1 sadrži veći udio ugljika. Vrijednosti tvrdoće prevlake su jednake, a posljedica su nastajanja kromovih karbida u površinskom sloju. Teoretska tvrdoća kromovih karbida iznosi između 2000 i 3000 HV, što odgovara dobivenim rezultatima. Prisutnost karbida u slojevima naknadno je potvrđena XRD analizom.

Razlike u tvrdoći osnovnih materijala ispitane metodom HV 0,5 ukazuju na veću tvrdoću osnovnog materijala uzorka 1 koji nije legiran bakrom.

### 6.3. SEM/EDS Analiza

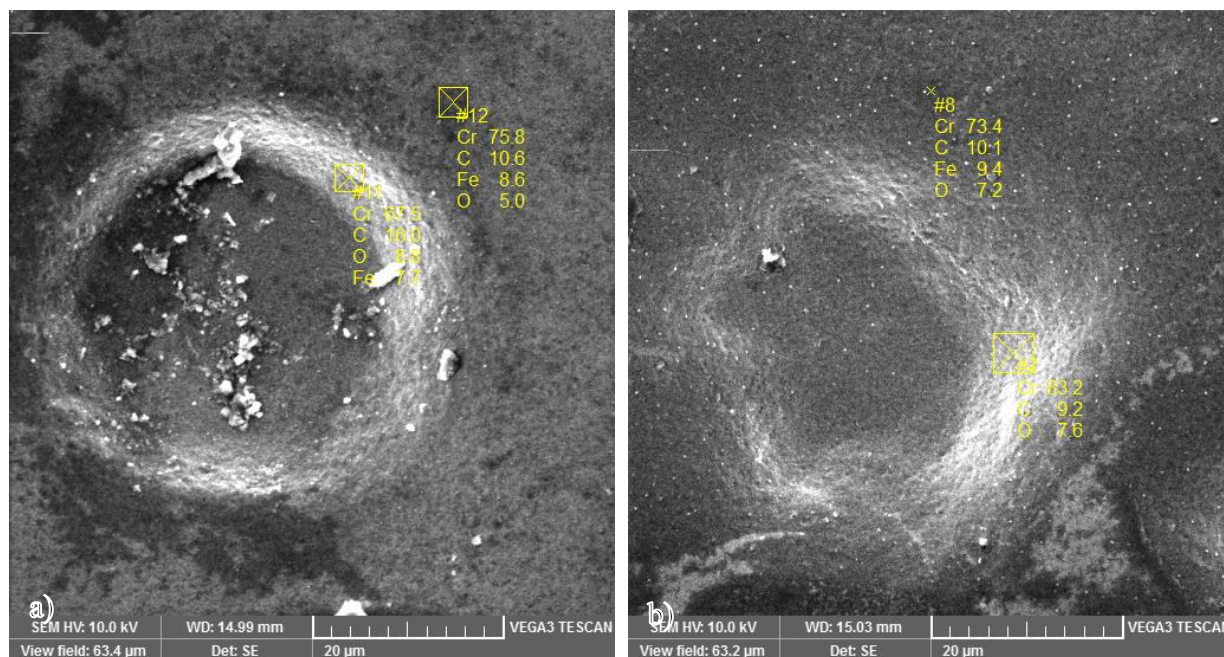
Skenirajućim elektronskim mikroskopom provedena je analiza površine dok je energijsko-disperzijskim detektorom analiziran kemijski sastav.



**Slika 24:** SEM snimka površine: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 500x

Pri povećanju od 500 puta na slici 24 analizirane su površine uzoraka 1 i 3. Kako se radi o nodularnom lijevu, uočeni svijetli krugovi korespondiraju području nodula grafita. Detektorom sekundarnih elektrona na snimkama može se uočiti karakteristika morfologije površine. Razlika svjetlijih i tamnijih mjesta predstavljaju relativni gradijent, odnosno površine nisu planparalelne.

Za pretpostaviti je da je u tim područjima pojačano stvaranje karbida, što je posljedica velike koncentracije slobodnog ugljik iz nodula grafita. Također se pretpostavlja da snimke ne pokazuju nodule grafita koje se nalaze na površini uzorka nego nodule grafita koje se nalaze ispod difuzijske prevlake. Pretpostavka je ispitana EDS analizom za određivanje kemijskog sastava.



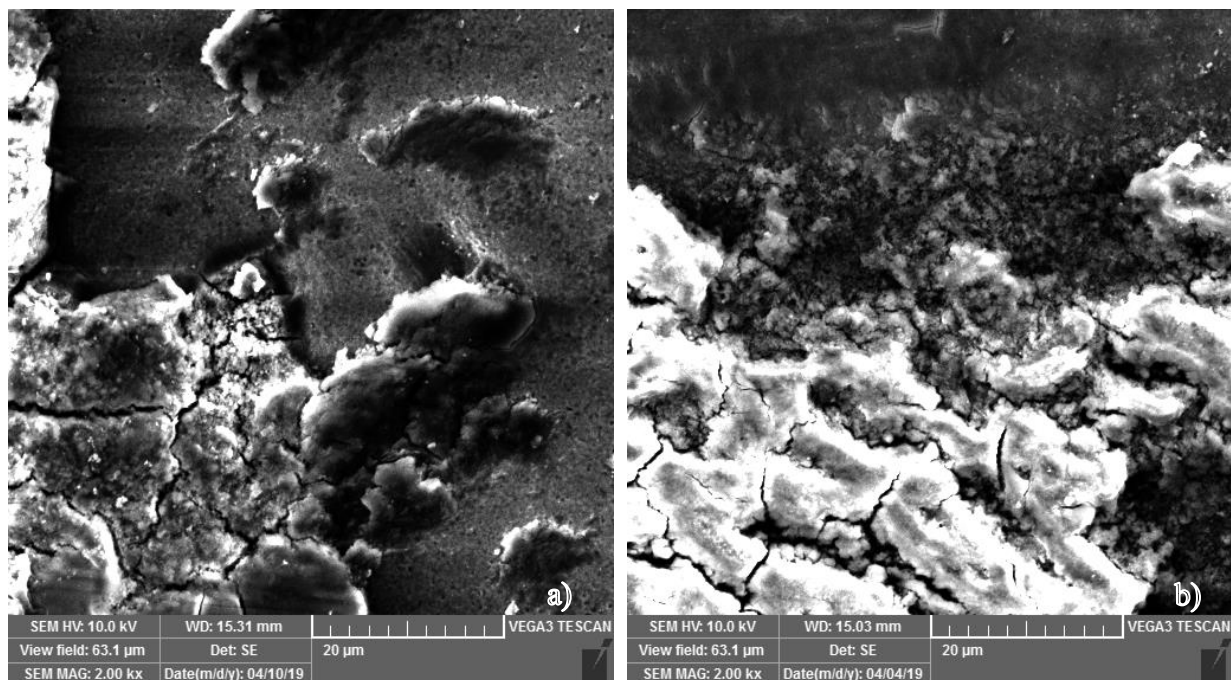
Slika 25: EDS analiza površine: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 2000x

Na slici 25 odabrana područja analizirana su pod povećanjem od 2000 puta te je uz vizualnu analizu površine izvedena EDS točkasta analiza kemijskog sastava.

Tablica 7: Analiza kemijskog sastava EDS detektorom na površini uzoraka

Lokacija ispitivanja	Uzorak 1		Uzorak 3	
	Rub nodule	Izvan nodule	Rub nodule	Izvan nodule
Kemijski element	w, (%)			
Cr	67,5	75,8	83,2	73,4
C	16	10,6	9,2	10,1
Fe	7,7	8,6	-	9,4
O	8,8	5	7,6	7,2

EDS analizom na površini uzoraka utvrđen je kemijski sastav odabranih lokacija na rubu nodule grafita i u metalnoj matrici, odnosno izvan nodule grafita. Iako u kemijskom sastavu solne kupke nije bilo željeza, ono je prisutno u dobivenim fazama. Razlog pojave željeza je njegova difuzija iz osnovnog materijala prema površini, odnosno prema prevlaci u nastanku, stvarajući zasebne spojeve poput karbida željeza. Također, veliki udio kroma upućuje na postojanje prevlake na cijeloj površini uzorka, što potvrđuje ranije navedenu pretpostavku o položaju nodula ispod difuzijske prevlake. Prevlaka je kompaktna neovisno o mjestu grafitnih nodula.

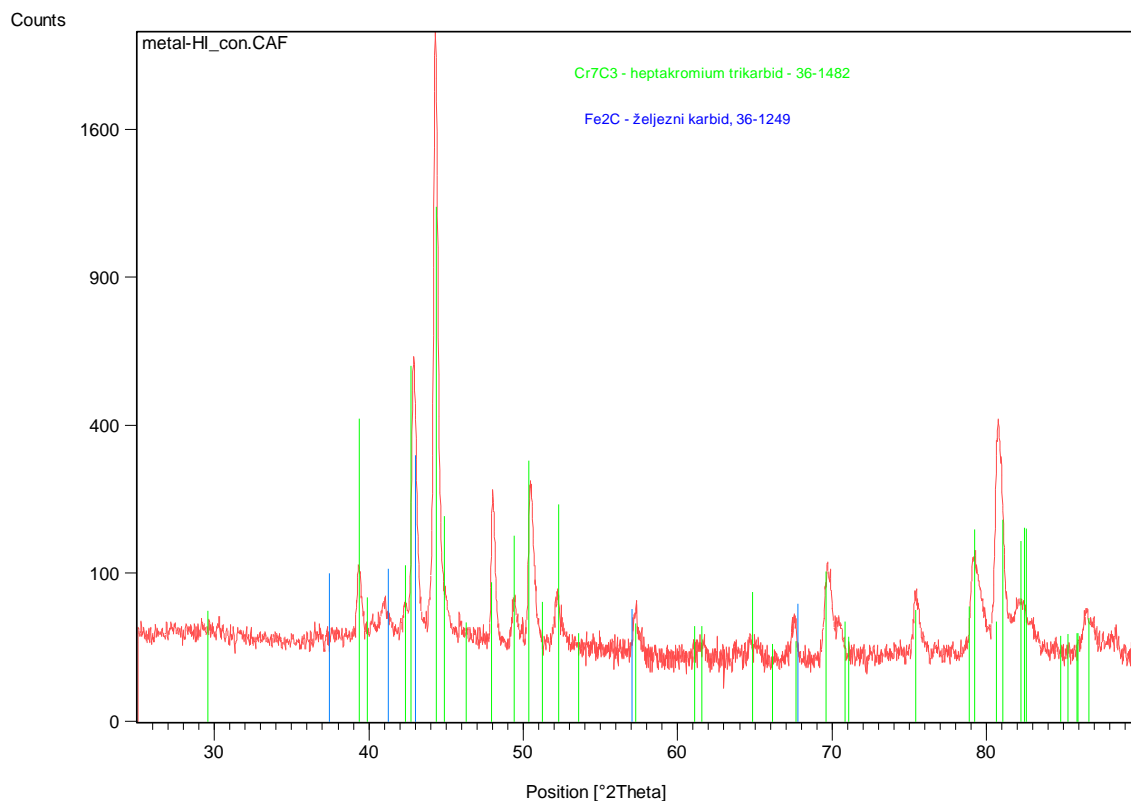


**Slika 26: SEM snimka morfoloških karakteristika prevlake: a) uzorak 1, b) uzorak 3, povećanje 2000x**

Na slici 26 pri povećanju od 2000 puta, na uzorcima 1 i 3 vidljiva su područja različitih morfoloških karakteristika na površinama obaju uzoraka. Jedno od područja (u oba primjera) očito je prevlaka sačinjena od sitnih, jasno definiranih kristalnih zrna ranije spomenutih nastalih faza, što je karakteristično za razvoj difuzijskih prevlaka [19]. Mjestimice delaminirana prevlaka otkriva površinu osnovnog materijala, značajno različite morfologije.

#### 6.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difraktografija provedena je na uzorcima 1 i 3 te je zbog podudarnosti rezultata priložen zbirni difraktogram.



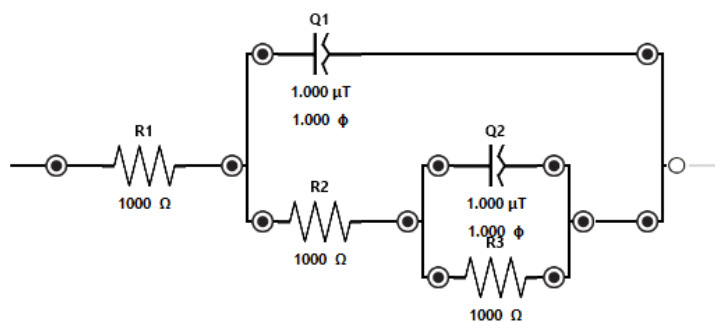
**Slika 27: Difraktogram uzoraka 1 i 3**

XRD analizom ispitana je površina uzoraka 1 i 3. EDS analizom utvrđen je elementarni kemijski sastav, dok je XRD analizom dobiven uvid u kemijske spojeve koji ti elementi tvore. Teorijski, postupkom difuzijskog kromiranja krom iz solne kupke difundira u površinu uzorka, dok dio željeza ispod difuzijskog sloja difundira prema vanjskim (novonastalim) slojevima. Željezo i krom sa slobodnim ugljikom iz osnovnog materijala tvore spojeve kromovog i željeznog karbida. XRD analizom potvrđena je prisutnost pretpostavljenih slojeva, odnosno postojanje difuzijske prevlake koja se sastoji od spojeva: hepta kromov karbid ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) i željezni karbid ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ), uz manje količine ostalih spojeva.



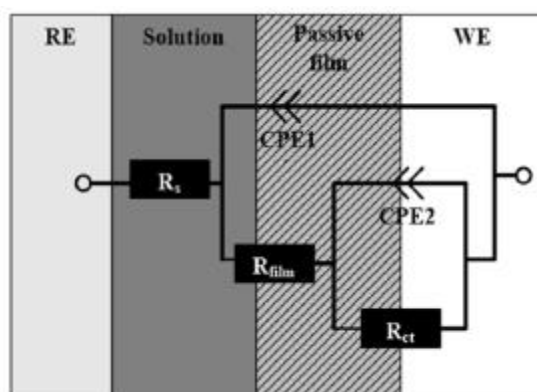
## 6.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Kao rezultat mjerenja impedancijskom spektroskopijom (EIS) dobivaju se komponente realne i imaginarne impedancije te faznog pomaka kao funkcije frekvencije. Nakon što je izmjerena karakteristika impedancije, odabran je ekvivalentni strujni krug koji, što je preciznije moguće, opisuje eksperimentalno dobivene vrijednosti; vidljiv na slici 28.



Slika 28: Ekvivalentni strujni krug EIS

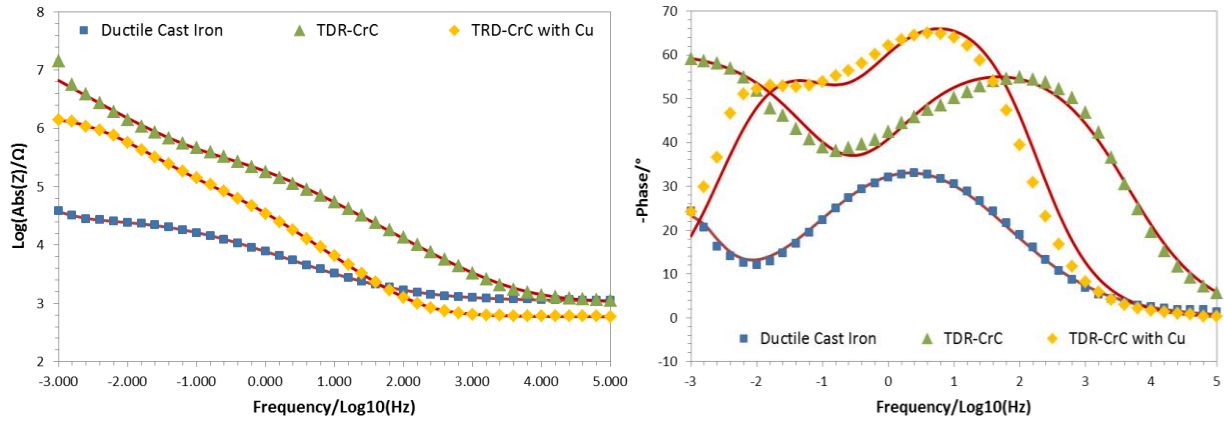
Na slici 29 prikazana su granična područja elektrolita, prevlake i osnovnog materijala. Svako sučelje opisano je svojom karakterističnom kombinacijom otpora i kondenzatora.



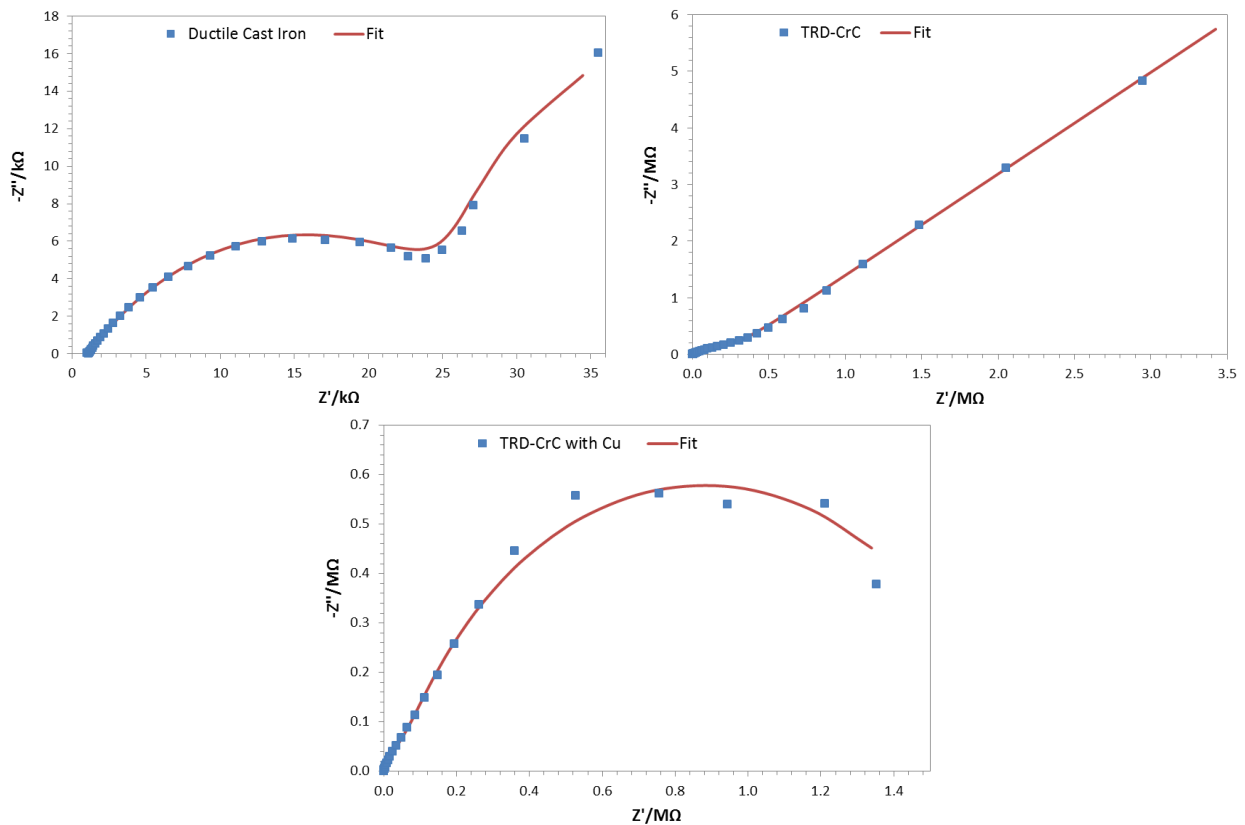
Slika 29: Model strujnog kruga za EIS

Korozivna postojanost ispitana je impedancijskom analizom gdje su ispitane površine uzoraka 1 i 3 te poprečni presjek uzorka 3. Nakon ispitivanja programski paket daje pregled Bodeovih

dijagrama sa slike 230, kao i Nyquistovih sa slike 31. Točke u dijagramu predstavljaju eksperimentalno utvrđene vrijednosti, dok krivulje u Nyquistovom dijagramu predstavljaju odabrani ekvivalentni strujni krug koji precizno opisuje realno stanje.



Slika 30: Bodeovi dijagrami



Slika 31: Nyquistovi dijagrami

**Tablica 8: Elementi strujnog kruga - karakteristične vrijednosti**

Element	Alloy		
	DuctileCast Iron	TRD-CrC	TRD-CrC with Cu
R1/W	1101	1018	593.7
Q1	45.65E-6	1,13E-03	5,60E-03
C1/F	58.39E-6	794.04E-9	5.27E-6
Q1	0.526	0.661	0.810
R2/W	2,88E+07	4,47E+08	1,38E+08
Q2	7,73E-03	3,93E-03	8,09E-03
C2/F	7,73E+00	53.27E-6	18.83E-6
Q2	1.000	0.728	0.751
R3/W	3,24E+07	2,73E+11	1,58E+09
Rtot/W	6,00E+07	2,73E+11	1,72E+09
Rtot/Wcm <sup>2</sup>	3,00E+07	7,73E+10	4,85E+08

Iz tablice 8 vidljivo je da je ukupni otpor najmanji za polazno (neprevučeno) stanje materijala (reda  $10^4$  Ohm·cm<sup>2</sup>), veći za uzorak 3 (reda  $10^5$  Ohm·cm<sup>2</sup>) i najveći za uzorak 1 (reda  $10^7$  Ohm·cm<sup>2</sup>).

Svi uzorci pokazuju dvije vremenske konstante (model dva RC kruga), od kojih ona niskofrekventna odražava otpor prijenosu naboja (R3), odnosno otpor reakciji otapanja metala, a ona visokofrekventna sloj produkata korozije na elektrodi.

Vidljivo je da je otpor reakciji otapanja najveći za uzorak 1, a istovremeno je kapacitet pri visokim frekvencijama manji (C1 je reda nekoliko stotina nF). To se može objasniti prisutnošću pasivnog sloja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na površini tog uzorka. Otpor reakciji otapanja manji je za uzorak 3, a najmanji za osnovni materijal.

Visokofrekventni kapacitet (C1) podloge i uzorka 3 je reda  $10^6$ , što je karakteristično za metalne elektrode, po čemu se može zaključiti da na elektrodi imamo nekakav zaštitni sloj, ali relativno slabijih zaštitnih svojstava od onog na uzorku 1.

## 7. Zaključak

Nakon provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

1. metalografskom analizom utvrđena je polazna mikrostruktura, dok je u presjeku potvrđeno postojanje sloja/prevlake,
2. mjerenjem tvrdoće prevlake i osnovnog materijala uočena je značajna veća tvrdoća prevlake (2200HV) i tvrdoća osnovnog materijala (300HV), što odgovara teorijskim vrijednostima,
3. SEM/EDS analizom ustanovljen je kemijski sastav te morfologija površine prevlake, odnosno dokazano je postojanje kemijskih elemenata koji su karakteristični za proces difuzijskog kromiranja,
4. XRD analizom utvrđena je prisutnost kromovih i željeznih karbida u površinskom sloju, koji kemijskim sastavom odgovaraju elementima iz SEM/EDS analize te po tvrdoći odgovaraju vrijednostima dobivenim mjerenjem tvrdoće po Vickersu,
5. EIS analizom korozijske postojanosti ustanovljeno je značajno poboljšanje otpornosti reakciji otapanja uzoraka 1 i 3, naročito uzorka 1, koji pokazuje najbolju korozijsku otpornost.

Postupak difuzijskog kromiranja je uspješno proveden, odnosno ispunjeni su polazni zahtjevi koji su predloženi u ovom radu.

Difuzijskim kromiranjem povećana je kemijska postojanost, kao i otpornost na abrazijsko trošenje nodularnog lijeva.

## LITERATURA

- [1] Filetin T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [2] <https://www.worldsteel.org>
- [3] Čatipović N., Istraživanje utjecaja legirnih elemenata na mehanička svojstva izotermički poboljšanog žilavog lijeva, Kvalifikacijski rad, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, 2017.
- [4] Dundjer M., Svojstva, proizvodnja i primjena sivog lijeva, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2018.
- [5] <https://www.nature.com/news/materials-science-share-corrosion-data-1.18845>
- [6] Belov H., Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2009.
- [7] <http://www.pennstainless.com/blog/tech-resources/general-product-information/maintaining-and-repairing-stainless-steel/>
- [8] <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11022.pdf>
- [9] Ivan Mateša, Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje nitriranih dijelova, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2019.
- [10] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala 2000.
- [11] H. Mühler: Eindiffusion von Fremdelementen in Eisenwerkstoffe, HTM 28(1973)4, 247- 259. i HTM 29(1974)3, 143-159.
- [12] D. Landek, Termodinamika materijala, podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [13] Xingzhi Su, Hua Sun, Chromium carbide coatings produced on ductile cast iron QT600-3 by thermal reactive diffusion in fluoride salt bath: Growth behavior, microstructure evolution and kinetics, 2018.
- [14] Aleksandrov Fabijanić, T.: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [15] <https://www.ispitivanje.com/smjernice-za-ispitivanje-tvrdoce/>
- [16] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17657>
- [17] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/X-ray%204%20godina.pdf>
- [18] A. Jukić: Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, Predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
- [19] Kumić, I.: Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.