

Željko Stojanović<sup>1\*</sup>, Sanja Stanisavljev<sup>2</sup>, Spasoje Erić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Šinvoz d.o.o., Zrenjanin, Srbija, <sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin, Srbija, <sup>3</sup>Visoka tehnička škola strukovnih studija, Zrenjanin, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

<https://doi.org/10.5937/zasmat2203251S>



Zastita Materijala 63 (3)

251 - 270 (2022)

## Pravci razvoja i primene plazma nitiranja u industriji

### IZVOD

U ovom radu predstavljena je diskusija rezultata dosadašnjih istraživanja efekata površinske modifikacije konstrukcionih materijala i alata od čelika primenom plazma nitiranja (PN) u svrhu unapređenja njihovog mehaničkog, tribološkog i korozionog ponašanja. U radu se diskutuju trenutni status i budući pravci u primeni PN na raznim habajućim komponentama koje su izložene velikim opterećenjima, naprezanjima i čestim promenama temperature. Rad pruža pregled relevantne literature čiji rezultati prikazuju najpovoljnije, odnosno optimalne parametre procesa PN čiji je cilj postizanje najboljeg učinka u pogledu otpornosti na habanje, koroziju i povećanja tvrdoće za različite razmatrane materijale. Sistematizacija literaturnih podataka o istraživanjima uticaja niskotemperaturnog PN na nerđajuće čelike stavila je akcenat na one mehanizme procesa koji postižu korist za površinske slojeve bez stvaranja negativnih nuspojava u vidu gubitka otpornosti prema koroziji. Ojačavanje kalupa za kovanje u toplom stanju razmatrano je kroz razloge i probleme koji izazivaju potrebu za primenom PN, a zatim se rad fokusira na ulogu PN u postizanju triboloških svojstava potrebnih za produženje radnog veka kalupa. Navode se publikacije u kojima je nitiranje legura titana istraživano kroz smanjenje habanja, povećanje nosivosti i mikrotvrdoće u zavisnosti od ulaznih parametara procesa, odnosno optimalnih parametara primenjenih u svrhu dobijanja najboljih radnih karakteristika. Govori se o primeni PN na aluminijumu i na njegovim legurama i navode se uslovi ispitivanja i postignuta unapređenja.

**Ključne reči:** plazma nitiranje, nerđajući čelici, kalup za kovanje, legure titana, legure aluminijuma, korozija, habanje

### 1. UVOD

Svojstva površinskih slojeva mašinskih delova i alata veoma često određuju njihovu vrednost jer ona presudno utiču na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primene [1]. Postizanje materijala sa boljim životnim vekom dalo je podsticaj nastanku novih tehnologija i shodno tome razvoju razumevanja, između ostalog, triboloških svojstava [2]. Prema [3] inženjerstvo površina je multidisciplinarna delatnost čiji je cilj prilagođavanje svojstava ili površina inženjerskih materijala radi poboljšanja njihove funkcije ili veka trajanja. Površinske i tehnologije prevlačenja s jedne strane poboljšavaju postojeće materijale i proizvode, a s druge strane neophodne su za realizaciju inovativnih proizvoda zasnovanih na određenim svojstvima tankih filmova [4].

Površinska tehnologija podrazumeva modifikaciju, strukturiranje ili prevlačenje materijala ili komponenata. Sa ovom tezom o podeli postupaka slaže se Siddiqui sa saradnicima [5] koji navode da se široka klasifikacija inženjerstva površina može izvršiti u dve grupe: modifikacija površine i prevlačenje površine.

U današnje vreme, poboljšanje performansi železnih materijala predstavlja problem od velikog interesa. Delovi mašina koji rade pod cikličnim opterećenjima ozbiljno su izloženi opasnosti od zamornog otkaza. Dobro je poznato da neki termohemijski i/ili mehanički površinski tretmani poboljšavaju performanse zamora mašinskih delova [6].

Jedna od dobro poznatih tehnika poboljšanja svojstava habanja i korozije je PN. Kao rezultat, na površini dela formiraju se sloj belog jedinjenja i difuziona zona [7]. PN se obično koristi za železne materijale radi poboljšanja njihovih površinskih svojstava, jer je poznavanje svojstava tankih površinskih slojeva od suštinskog značaja za projektovanje inženjerskih komponenti sa optimalnim performansama habanja [8]. PN je tehnika modifikacije površine tinjavim pražnjenjem koja se

\*Autor za korespondenciju: Željko Stojanović

E-mail: zeljkoelemir@gmail.com

Rad primljen: 22. 05. 2021.

Rad korigovan: 11. 11. 2021.

Rad prihvaćen: 02. 04. 2022.

Rad je dostupan na sajtu: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)

prvenstveno koristi za povećanje dinamičke čvrstoće, otpornosti na habanje i koroziju i površinske tvrdoće čelika. Zbog stvaranja visokih pritisnih zaostalih naprezanja u regionu sloja, povećanje površinske tvrdoće i dubinskog toka tvrdoće uzrokuje značajno poboljšanje zamornih svojstava čelika [9].

Prema Ettelaei i saradnicima [10], PN je postupak površinske obrade koji se može primeniti na čeličnim supstratima sa širokim spektrom industrijske primene. Konvencionalno nitriranje sa jednosmernom strujom staro je više od 60 godina i široko se primenjuje u mnogim oblastima industrije, kao na primer u automobilske industriji, proizvodnji mašinskih alata itd. [11]. Proces je popularan, jer zahteva manje gasa u poređenju sa gasnim nitriranjem i ekološki je prihvatljiviji u odnosu na nitriranje u sonom kupatilu. Većina autora pozitivno opisuje efekte površinskog PN. Sa druge strane, takođe postoje izveštaji o štetnim efektima PN jednosmernom strujom i jednosmernom impulsnom strujom na performanse železnih materijala [12,13]. Postoje neki nedostaci, kao što su efekat šuplje katode, efekat ivice, neujednačena temperatura i lučenje, posebno tokom obrade uzoraka složene geometrije [14].

Ovim radom je učinjen korak u smeru ocene dosadašnjih istraživanja i potvrde pogodnosti postupka za primenu na odabranim materijalima i delovima. Rad predstavlja korelaciju između naučnih istraživanja i mogućnosti za industrijsku primenu postignutih rezultata. Poštujući napred navedeno, autori su postavili ciljeve rada. Teoretski cilj rada zasnovan je na deskripciji postupka PN, na sistematizaciji tipičnih oblasti prema kojima su usmerena istraživanja, kao i na predstavljanju novih i inovativnih tehnika čija popularnost poslednjih godina postaje sve izraženija usled postojanja težnje za eliminisanjem nekih nedostataka konvencionalnog plazma nitriranja (KPN). Praktičan cilj rada je popularizacija i afirmacija PN na određenim komponentama u svrhu unapređenja njihovih površinskih svojstava.

## 2. OSVRT NA KONVENCIONALNO NITRIRANJE

### 2.1. Razumevanje osnova

Takva termo-hemijska obrada dovodi do otvrdnjavanja materijala difuzijom azota u površinske slojeve. Azot je mali atom i difunduje intersticijski u strukturu železa. Mnogi eksperimentalni dokazi su pokazali da se struktura nitrida može predvideti pomoću  $Fe-N$  faznog dijagrama. Korišćenjem  $Fe-N$  dijagrama moguće je predvideti različite faze prema graničnim vrednostima rastvorljivosti [15]. Do otvrdnjavanja dolazi usled stvaranja nitrida, karbonitrida železa i legirajućih elemenata čelika koji značajno povećavaju površinsku tvrdoću,

otpornost na habanje, otpornost na zaribavanje i otpornost delova na koroziju [16]. Opseg temperature tokom difuzije je 500-550[°C], što je ispod eutektičke transformacije opisane u faznom dijagramu  $Fe-N$  koja dovodi do stvaranja krte faze. Generalno se izvodi na čelicima koji sadrže elemente kao što su  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $V$  i  $Al$ . [13,15,17] Azot adsorbovan na površini difuzno će se širiti unutra dovodeći do razvoja tzv. difuzione zone [18]. Pri dovoljno visokom hemijskom potencijalu azota, u atmosferi nitriranja železo može direktno reagovati sa azotom što dovodi do razvoja sloja železo nitrida na površini uzorka, tzv. sloja jedinjenja, na vrhu difuzione zone. Ovaj sloj je generalno sastavljen od zrna  $\gamma'-Fe_4N_{1-x}$  i  $\epsilon-Fe_3N_{1+x}$ . Formiranje ovakvih nitrida dovodi do povećanja zapremine materijala sa formiranjem stanja pritisnog naprezanja na površini zbog neusklađenosti zapremine između osnovnog materijala i nitrida, a dodatni doprinos stanju naprezanja daje dodatna zapremina zbog atoma azota u čvrstom rastvoru. Danas se u industriji obično koriste tri metode nitriranja, gasno, plazma i nitriranje u sonom kupatilu [19]. Proces nitriranja je postao tehnologija od sve većeg značaja, pronalazeći čak i sada sve šire polje primene [20]. Jedan od razloga za ovu trenutnu povećanu popularnost leži u svestranosti procesa: razvijene su nove varijante procesa koje se mogu podesiti da optimizuju otpornost na zamor, habanje i koroziju [21]. U nastavku ovog rada sumiraće se nove varijante koje su omogućile napredak u razumevanju načina za bolje iskorišćenje potencijala nitriranja sa ciljem postizanja najoptimalnijih radnih karakteristika materijala pri definisanim laboratorijskim uslovima ispitivanja.

### 2.2. Područje primene

Postoji mnogo metoda koje produžavaju radni vek površine, ali najčešći metod koji se primenjuje je difuzija [22]. Gasno nitriranje se koristi za poboljšanje nekih svojstava površine kao što su habanje, zamor, korozija, trenje i tvrdoća [23]. Gas je obično mešavina amonijaka i gasa nosioca, npr. azota [24]. Terres i grupa autora [25] otkrili su prisustvo adhezije, abrazije, raslojavanje i tribo-hemijske (oksidativne) načine habanja čelika  $42CrMo4$ . Maksimalnu vrednost tvrdoće od oko 1100 HV primetili su u blizini površine unutar belog sloja. Za dubine iznad 0,6[mm], tvrdoća je ostajala na 355 HV. Sloj jedinjenja, takođe poznat kao beli sloj, sastoji se od mešavine nitrida železa  $Fe_4N - \gamma'$  i/ili  $Fe_{2,3}N - \epsilon$  i može značajno poboljšati otpornost na habanje i koroziju [26,27]. Vrlo je tvrd i krt sloj koji ne difunduje dublje u čelik, već ostaje u neposrednoj blizini površine. Istraživanjem efekata pritiska nitriranja na mikrostrukturu, površinsku tvrdoću, debljinu i otpornost na habanje nitriranog

sloja na 38CrMoAlA čeliku, dobijeni su rezultati koji su pokazali da je, u poređenju sa konvencionalnim gasnim nitiranjem (1 atmosferski bar), povećanje pritiska nitiranja znatno ubrzalo kinetički proces gasnog nitiranja i unapredilo brzo zadebljanje nitiranog sloja [28].

Ispitivanjem gasno nitiranog legiranog čelika sa visokim sadržajem vanadijuma, dobijeni su rezultati koji su pokazali da je vrednost tvrdoće nitiranog uzorka bila oko 1100 HV na površini i da je postepeno opadala na oko 700 HV u osnovnom metalu [29]. Prema navodima nekih autora [30-33] nitiranje povećava dinamičku čvrstoću, međutim istraživanje zamornog ponašanja gasno nitiranih neželjeznih materijala pod rotirajućim savijanjem u literaturi [34] pokazalo je smanjenje zamorne čvrstoće nitiranih legura kao posledicu preranog nastanka pukotina u nitiranom sloju. Gasno nitiranje AISI H13 pomoću automatizovanog dvostepenog procesa kontrolisanog nitiranja sa promenom potencijala u procesu može se efikasno koristiti za kontrolu morfologije sloja jedinjenja i difuzione zone, efektivnog dubinskog toka tvrdoće, tvrdoće i kvaliteta nitiranog sloja na oštrim ivicama [35].

Tečno nitiranje, razvijeno 1940-ih, spovodi se u topljenom sonom kupatilu koje sadrži ili cijanide ili cijanate [36]. Tokom procesa može se očuvati dimenzionalna stabilnost obratka, pa je moguća obrada gotovih delova [26]. Veličina pora povećava se pri višim temperaturama, a nastaju kao rezultat akumulacije intersticijski rastvorenih atoma azota na preferencijalnim mestima, kao što su granice zrna, da bi se formirao molekularni azot [37]. Ghelloudj je sa saradnicima [38] pokazao da nitridi  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$  i  $\gamma\text{'-Fe}_4(\text{N},\text{C})$  prisutni u sloju jedinjenja AISI 4140 povećavaju mikrotvrdoću (406-502 HV<sub>0,3</sub>), a početne vrednosti hrapavosti površine nitiranih uzoraka su bile veće od uzoraka bez nitiranja. U literaturi [39] eksperimentalno je pokazano da povećanje parametara nitiranja u sonom kupatilu (vreme tretmana i temperatura) povećava tvrdoću površine i tvrdoću profila AISI 1045. Niskotemperaturno nitiranje može da poboljša otpornost na eroziju i koroziju 17-4 PH nerđajućeg čelika na 430[°C], jer je uzorak nitiran tokom 4 sata imao najbolju otpornost na koroziju [40]. Na čeliku tipa 304 dubina nitiranog sloja intenzivno se zadebljala sa povećanjem vremena nitiranja [41]. Ovaj postupak nitiranja u literaturi [42] identifikuje se kao "meko nitiranje", jer ne dovodi do velikog povećanja površinske tvrdoće konstrukcionih čelika, već samo do poboljšanja otpornosti prema habanju.

### 2.3. Problemi koji izazivaju potrebu za plazma nitiranje

Glavni nedostaci gasnog nitiranja su dvojaki, tj. temperatura termo-hemijske obrade je previsoka (750-800[°K]), a vreme termo-hemijske obrade je veoma dugo (10-50[h]) što može dovesti do pojave Vidmanštetenovog taloženja [43]. Alekseeva sa saradnicima [44] smatra da gasno nitiranje ima neke važne nedostatke, uključujući dugo trajanje procesa zasićenja (30-50[h]), ograničenu debljinu (oko 0,5[mm]), nehomogenost difuzionog sloja i poteškoće nitiranja čelika sa sastavima koji uključuju elemente koji se lako pasiviraju i koji značajno smanjuju radnu sposobnost konvencionalno nitiranih površinskih slojeva metala. Young-Wook Cho sa saradnicima [45] navodi da je gasno nitiranje pogodno samo za visokokvalitetni čelik i da se sloj nitrida nastao tokom gasnog nitiranja mora ukloniti pre praktične upotrebe zbog njegove velike krstosti. Osnovni nedostatak nitiranja je krstost nitiranog sloja, koja može biti uzročnik i težih oštećenja predmeta obrade [46]. Iako dve ili tri faze procesa gasnog nitiranja u velikoj meri smanjuju vreme termo-hemijske obrade, teško je zadovoljiti kapacitet industrijske masovne proizvodnje [47].

Tenifer sona kupatila sadrže visok procenat kalijum i natrijum cijanida koji su vrlo toksični materijali. Međutim, postupak u takvim kupatilima ima još jedan nedostatak, tj. teško je kontrolisati hemijski sastav kupatila. Pored toga, naknadna neutralizacija otpadne soli i odlaganje upotrebljene vode za ispiranje su opasni po životnu sredinu. Ekološki problemi usled upotrebe toksičnih sastojaka ometali su razvoj procesa, a u mnogim slučajevima je zamenjen gasnim nitiranjem [48]. Nitiranje u tečnoj sredini smatra se štetnim po životnu sredinu od strane mnogih istraživača. Jing i grupa autora [49] smatraju istinitim da glavne komponente konvencionalnih sonih kupatila za nitiranje sadrže ureu, karbonat, hlorid i neke netoksične komponente u tragovima. Međutim, oni naglašavaju da ako se  $\text{NH}_3$  gas i otpadna šljaka pravilno kontrolišu, nitiranje u tečnoj sredini je tehnologija koja ne šteti životnoj sredini. Podgornik i Vižintin [50] ističu da višefazni sloj jedinjenja formiran na nitiranoj površini gasnim nitiranjem i nitiranjem u sonom kupatilu sadrži velika unutrašnja naprezanja u prelaznim regionima između različitih rešetkastih struktura, što čini sloj krtime i može prouzrokovati njegovo ljuštanje u radu. Oni završavaju zaključkom da su takvi slojevi očigledno nepoželjni i da ih je s toga potrebno ukloniti sa opterećene površine pre nego što se elementi počnu koristiti u radu.

Prema autorima rada [51] konvencionalne metode nitiranja sprovode se na temperaturama iznad 500[°C] što uzrokuje taloženje hroma i

gvožđe nitrida u austenitnim čelicima. Ova pojava je nepovoljna, jer dovodi do smanjenja njihove otpornosti na koroziju.

### 3. PLAZMA NITRIRANJE

#### 3.1. Prednosti procesa

Weymer [52] smatra da je nitiranje bilo i nastavlja da bude jedan od dva glavna difuziona procesa u industriji termičke obrade (drugi postupak je cementacija). Jedan od procesa termičke obrade nove generacije koji se koristi za poboljšanje karakteristika performansi mašinskih delova je PN. Pinedo i Monteiro [53] smatraju da je PN jedan od najsvestranijih procesa nitiranja sa mnogim prednostima u odnosu na konvencionalno nitiranje u sonom kupatilu i gasno nitiranje. Kontrola metalurških svojstava nitirane površine je najvažnija prednost procesa PN, posebno za visokolegirane čelike. U današnje vreme, dupleks i hibridni slojevi dobijaju na značaju, zahtevajući prethodno nitiranje supstrata. Za razvoj ovih procesa, razumevanje ponašanja PN nerđajućih čelika je veoma važan korak. PN postaje sve popularnije zbog visokog potencijala azota, kratkog vremena obrade (postupak je ekonomičniji, jer brže uvodi difuzijom azot, što zauzvrat omogućava niže temperature nitiranja ili kraće vreme tretmana), niske potrošnje energije i malog uticaja na životnu sredinu [54-56].

Jedna izvanredna prednost termo-hemijske obrade plazmom je manji uticaj na životnu sredinu u poređenju sa termo-hemijskom obradom u peći sa kontrolisanom atmosferom. Na primer, nitiranje pomoću peći sa kontrolisanom atmosferom često koristi gas amonijaka. Nasuprot tome, korišćenjem tehnike PN, čelik se može nitirati azotom i vodonikom. Takođe, sa PN, zagreva se samo radni predmet bez zagrevanja cele unutrašnjosti peći [57]. Postrojenje za KPN je identifikovano kao veoma pogodno za dobijanje željenih rezultata. Oprema je jednostavna i rukovanje je lako. Troškovi obrade su niski zbog visoke produktivnosti. Sva oprema koja se koristi za PN železnih materijala može se koristiti i za PN austenitnog nerđajućeg čelika na niskoj temperaturi [56].

#### 3.2. Kratka teorija procesa

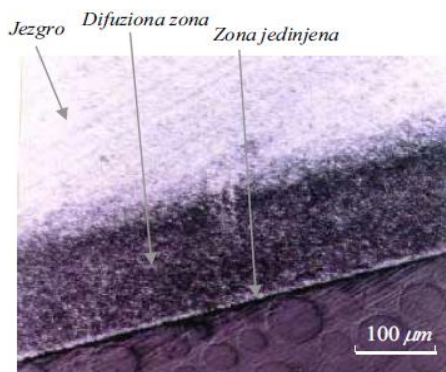
Ciklus PN započinje stavljanjem proizvoda u vakuumsku komoru i evakuacijom komore do željenog vakuumnog pritiska. Po postizanju željenog vakuuma, jedinica se ponovo puni procesnim gasom da bi se započeo ciklus predgrevanja. Standardni ciklus predgrevanja kreće se u temperaturi od 850 do 1050[°F]. Kada protekne unapred podešeno vreme zagrevanja, proizvod se podvrgava jonskom bombardovanju

radi čišćenja nečistoća sa površine. Procesni gas se jonizuje naponom koji se primenjuje na proizvod. Ovaj jonizovani gas se sudara sa proizvodom uklanjajući nečistoće sa površine i pripremajući proizvod za početak procesa nitiranja. Kada se površina proizvoda dovoljno očisti, započinje ciklus nitiranja. Kontrolisani protok azota, vodonika i metana ulazi u komoru i jonizuje se naponom koji se primenjuje na proizvod. Plazma generisana jonizacijom obavlja površinu proizvoda plavo-ljubičastim sjajem, kao što je prikazano na slici 1. Kombinacija toplote i energije plazme dovodi do reakcije gasova sa elementima koji formiraju nitrid u čeliku. Kako procesni gasovi reaguju sa elementima u čeliku, nastaje sloj otporan na habanje [58]. Poprečni presek PN uzorka je prikazan na slici 2. Ovaj sloj se može sastojati od gama osnovnog  $Fe_4N$  ili epsilon  $Fe_{2-3}N$  sastava u zavisnosti od procenta svakog gasa u komori. Izbor određenog sastava zavisio bi od primene proizvoda na terenu.



Slika 1. Pojava tinjavog pražnjenja [57]

Figure 1. Appearance of glow discharge [57]



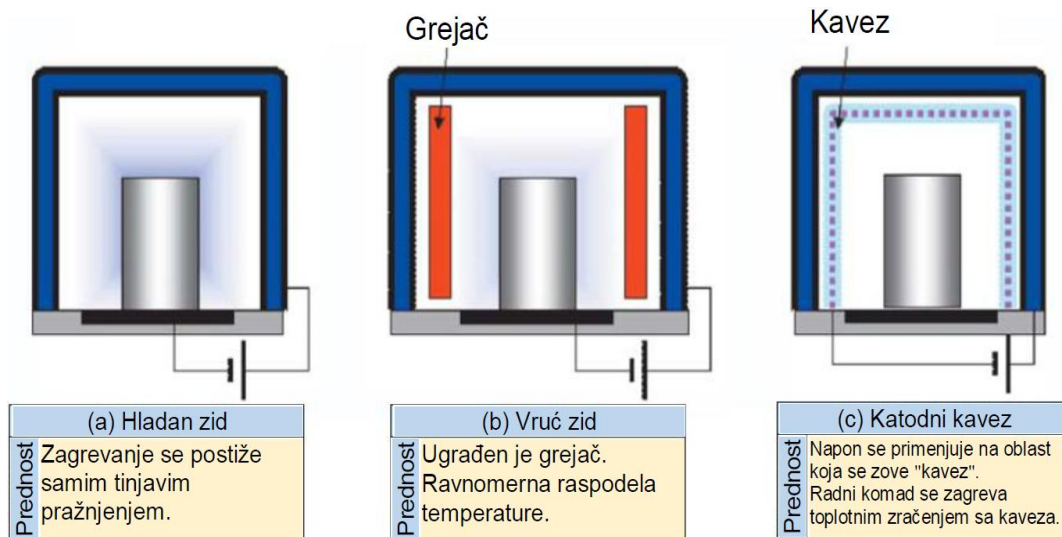
Slika 2. Struktura nitiranog sloja na uzorku od čelika EN 42CrMo4 [59]

Figure 2. Structure of the nitrided layer on a steel sample EN 42CrMo4 [59]

Ciklus nitiranja se nastavlja 2 do 72 sata dok se ne postigne željena dubina sloja od 0,002" do 0,024". Vreme obrade zavisi od sastava čelika koji se nitira i potrebne dubine sloja. Niskolegirani čelici se uglavnom obrađuju duže vreme ciklusa.

Da bi se postigla bolja otpornost na koroziju, neke instalacije omogućavaju postprocesnu oksidaciju. Nakon završetka procesa PN, započinje poslednji deo - hlađenje. Da bi se sprečila neželjena oksidacija nitiranih delova, hlađenje bi se moglo

izvršiti u plazmi, u atmosferi neutralnog gasa u vakuumu. Da bi se smanjilo vreme hlađenja, komora se može napuniti azotom ili argonom [60]. Slika 3 prikazuje šeme tipičnih konfiguracija opreme za termo-hemijsku obradu plazmom.



Slika 3. Šematski dijagram opreme za termo-hemijsku obradu plazmom [57]

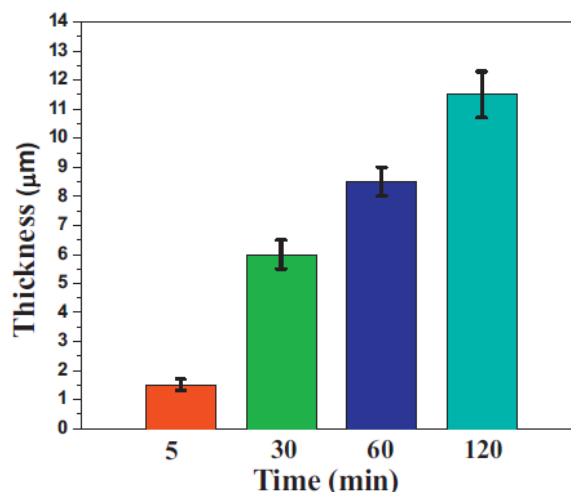
Figure 3. Schematic diagram of equipment for thermo-chemical plasma treatment [57]

Kod konfiguracija hladnog ili toplog zida gde se napon primenjuje na radni predmet, čista površina nastaje na radnom predmetu putem raspršivanja u kojem se joni sudaraju sa radnom površinom. Shodno tome, površina materijala je nitirana za kratko vreme čak iako je materijalu potrebno duže vreme za nitiranje gasnim nitiranjem. Međutim, konvencionalne tehnike PN imaju nedostatke kao npr. loša glatkoća površine koja je rezultat raspršivanja. Da bi se rešio ovaj problem, razvijena je jedinstvena konfiguracija poznata kao metoda "katodnog kaveza" gde se napon ne primenjuje na radni komad, što će biti objašnjeno u nastavku.

### 3.3. Plazma nitiranje austenitnih i martenzitnih nerđajućih čelika

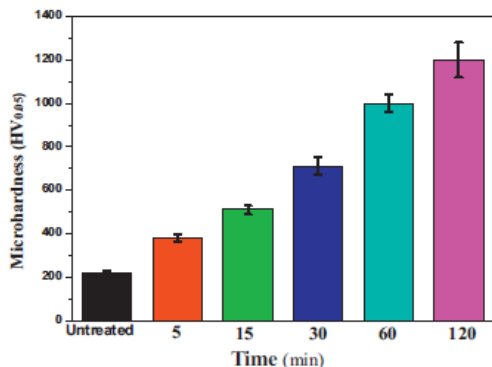
Austenitni nerđajući čelici (ASS) se široko koriste u mnogim industrijskim oblastima zbog njihove vrlo visoke otpornosti na opštu koroziju. Nažalost, njihova mala tvrdoća i slaba otpornost na habanje ozbiljno ograničavaju ove primene. Nisko-temperaturno nitiranje može poboljšati tvrdoću i otpornost na habanje ASS bez gubitka otpornosti na koroziju stvaranjem faznog sloja presičenog čvrstog rastvora azota koji se obično naziva "prošireni austenit"  $\gamma_N$ , ili "S" faza [61-65]. Debljina  $\gamma_N$  slojeva u funkciji vremena nitiranja prikazana je na slici 4. Debljina nitiranog sloja se povećava sa

vremenom procesa. Vrednosti površinske tvrdoće neobrađenih i nitiranih uzoraka izmerene pomoću opterećenja od 50[gf] prikazane su na slici 5. Nitirani uzorci pokazuju veću površinsku tvrdoću u poređenju sa neobrađenim uzorcima. Vrednosti mikrotvrdoće se povećavaju kako se vreme obrade povećava.



Slika 4. Deblina modifikovanog sloja AISI 316L uzoraka nitiranih na 540[°C] za različita vremena [61]

Figure 4. Modified layer thickness of AISI 316L samples nitrided at 540[°C] for different times [61]

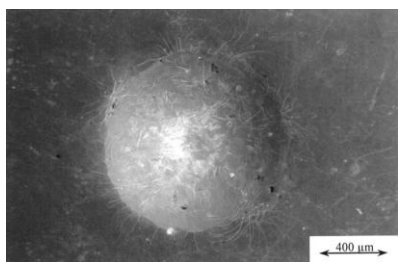


Slika 5. Površinska mikrotvrdoća neobrađenih i nitriranih uzoraka na 540[°C] za različita vremena [61]

Figure 5. Surface microhardness values of the samples untreated and nitrided at 540[°C] for different times [61]

Istražujući nitiranje unutrašnje površine cevi od nerđajućeg čelika AISI 316L, Braceras i grupa autora [66] uspostavili su vezu između parametara tretmana plazmom, geometrijskih karakteristika i otpornosti na koroziju. U cilju procene odgovora čelika AISI 316 na PN i na plazma nitridno-oksidacionu obradu, u literaturi [67] je pokazano da tretman oksidacijom smanjuje otpornost na habanje PN uzorka pod velikim opterećenjima, ali pruža značajno poboljšanje (smanjenje) koeficijenta trenja nasuprot AISI 52100 čeličnom valjčiču i smanjenje hrapavosti površine. Autori rada [68] pokazali su da su uzorci dupleks nerđajućeg čelika 2205, tretirani na 400[°C] plazma karbonitiranjem pokazali najveću otpornost na koroziju sa značajnim povišenjem površinske tvrdoće.

U jednom istraživanju, mikrotvrdoća nakon PN se povećala do 19[GPa], što je bilo pet puta više u poređenju sa neobrađenim materijalom (3,3[GPa]) [69].

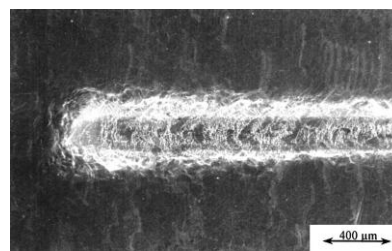


Slika 6. SEM mikrografija plazma nitiranog diska za 5[h] na 450[°C] nakon ispitivanja tvrdoće po Rokvelu [69]

Figure 6. SEM-micrograph of a plasma nitrided 5[h], 450[°C] disc after Rockwell indentation test [69]

Slika 6 pokazuje površinu PN uzorka nakon ispitivanja tvrdoće. Neke male pukotine su vidljive oko ivice kalote, ali ne dolazi do raslojavanja sloja.

Test zarezom je izvršen kako bi se izmerila čvrstoća prijanjanja (slika 7). Čak i pri opterećenju od 100[N] nije primećeno raslojavanje. Pojavljuju se samo neke pukotine u ogrebotini.



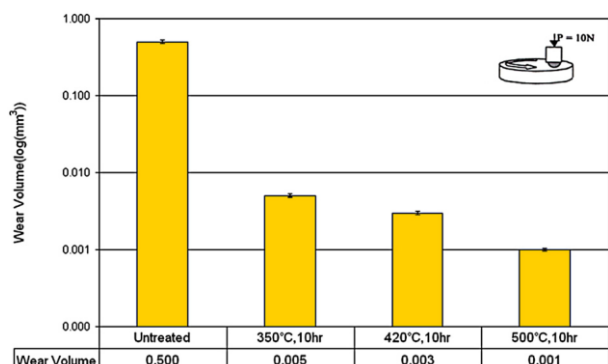
Slika 7. SEM-mikrografija kraja putanje zarezu 100[N] izvedena na plazma nitriranom (5[h], 450[°C]) uzorku [69]

Figure 7. SEM-micrograph at the end of a scratch track 100[N] carried out on a plasma nitrided (5[h], 450[°C]) sample [69]

Da bi se izbegao pad otpornosti na koroziju nerđajućih čelika u konvencionalnom nitriranju (taloženje CrN), razvijene su niskotemperaturne tehnike poput implantacije jona, implantacije jona u plazmi (Plasma-Immersion Ion Implantation PI<sup>II</sup>, PI<sup>3</sup>, tehnika modifikacije površine ekstrakcijom ubrzanih jona iz plazme primenom visokonaponske impulsne jednosmerne struje ili čistog napajanja jednosmernom strujom i njihovim usmeravanjem u odgovarajući materijal) i niskotemperaturno PN [70-74].

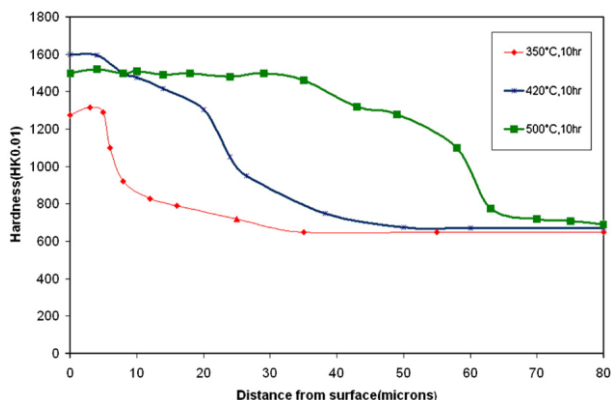
U slučaju martenzitnih nerđajućih čelika (MSS), otpornost prema koroziji je i dalje problem zbog njihovog niskog sadržaja hroma i stvaranja hrom karbida tokom termičke obrade i hrom nitrida tokom nitiranja. Ovi čelici bi trebali biti nitrirani nakon kaljenja i otpuštanja, jer su mehanička svojstva zapremine jednako važna kao i površinsko kaljenje [75]. Plazma nitiranjem HP13Cr supermartenzitnog nerđajućeg čelika sa potpuno martenzitnom mikrostrukturom u opsegu temperatura od 350[°C] do 450[°C] pokazano je da su visoka difuznost i mala rastvorljivost azota u martenzitnoj strukturi omogućili stvaranje debelih slojeva (16-61[μm]) koji sadrže ε-Fe<sub>2-3</sub>N, γ'-Fe<sub>4</sub>N i proširenu fazu (αN) na svim temperaturama [76]. Eksperimentalni rezultati površinskog nitiranja 17-4 PH čelika koje su objavili Esfandiari i Dong [77] pokazali su efikasno poboljšanje površinske tvrdoće i otpornosti na klizno habanje u uslovima nepodmazanosti, kao i poboljšana svojstva korozije i korozionog habanja zbog stvaranja površinskih slojeva jedinjenja. Termo-hemijski neobrađeni čelik 17-4 PH pokazivao je vrlo lošu otpornost na habanje, dok su sve površine obrađenih uzoraka pokazale značajno poboljšanu otpornost na habanje (slika 8). Rezultati

prikazani na slici 8 takođe su pokazali da povećanje temperature PN može povećati otpornost na habanje obrađenih uzoraka, što se može pripisati debljini i tvrdoći nitiranog sloja. Dubinski profili mikrotvrdoće dobijeni iz poprečnih preseka obrađenih 17-4 PH uzoraka (slika 9) pokazuju da se debljina sloja povećava povećanjem temperature obrade. Osim prvih 10[μm], površinski sloj uzorka obrađenog na 500[°C]/10[h] je deblji i tvrdi od onog obrađenog na 420[°C]/10[h], a površinski sloj uzorka obrađenih na 420[°C]/10[h] je deblji i tvrdi od onih obrađenih na 350[°C]/10[h]. Razlika u debljini sloja i tvrdoći značajno je uticala na otpornost na klizno habanje PN 17-4 PH čelika.



Slika 8. Gubici habanjem plazma nitiranih i neobrađenih 17-4 PH uzoraka [77]

Figure 8. Wear loss of plasma nitrided and the untreated 17-4 PH samples [77]



Slika 9. Dubinski profili tvrdoće za 17-4 PH uzorke obrađivane tokom 10[h] [77]

Figure 9. Hardness depth profiles for 17-4 PH samples treated for 10[h]. [77]

U literaturi [78] AISI 420 MSS obrađen je plazma nitiranjem aktivnom pregradom (*Active Screen Plasma Nitriding ASPN*). Ispitni sto je postavljen unutar čelične pregrade ali izolovan od katodnog potencijala. Uzorci su, zajedno sa zidom peći i ispitnim stolom, uzemljeni što je rezultiralo

stvaranjem anodnog potencijala. Na osnovu rezultata zaključili su da je ASPN sa anodnim potencijalom poboljšalo tvrdoću, otpornost na habanje i svojstva korozije.

### 3.4. Plazma nitiranje u funkciji poboljšanja performansi alata za toplo kovanje

Razvoj industrije kovanja značajno je uslovljen razvojem auto industrije, koja ugrađuje velike količine delova dobijenih ovom tehnologijom [79]. Površine alata su podvrgnute vrlo složenoj kombinaciji toplotnih, mehaničkih, hemijskih i triboloških opterećenja što dovodi do toplotnih i mehaničkih pukotina, plastičnih deformacija i habanja i posledično do različitih vrsta oštećenja alata [80,81]. Većina otkaza u kalupima za toplo kovanje uzrokovana je neadekvatnošću uticajnih varijabli, kao što su materijali kalupa, konstrukcija, proizvodnja kalupa i operacije kovanja [82]. Glavna komponenta ukupnih troškova su troškovi kalupa koji su usko povezani sa vekom trajanja kalupa. Cena kalupa je oko 30[%] ukupnih troškova za postupak kovanja u zatvorenim kalupima. Prema tome, povećanje radnog veka kalupa za 100[%] može smanjiti ukupne troškove za oko 15[%] [83-87]. U svetlu ovoga, povećanje izdržljivosti alata je kritičan izazov u proizvodnji otkovaka. Poboljšana izdržljivost doprinosi snižavanju jediničnih troškova proizvodnje kovanja i osigurava stabilnost i veći učinak proizvodnog procesa [88].

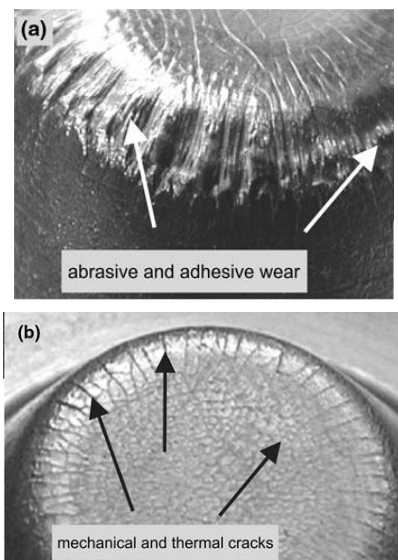


Slika 10. Izgled dva zatvorena kalupa za kovanje nakon oko 10000 ciklusa [89]

Figure 10. Appearance of two closed-die forging dies after about 10,000 cycles [89]

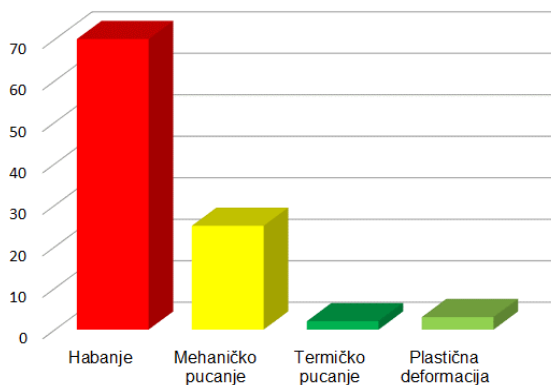
Na slici 10 prikazana su dva istrošena kovačka kalupa nakon oko 10000 udaraca. Iako je alatni čelik u oba slučaja isti, očigledno je da se dominantni mehanizam oštećenja malo razlikuje, što se može objasniti razlikama u lokalnim uslovima opterećenja. Na donjoj slici je dominirao termički zamor, dok je kalup na gornjoj slici uglavnom imao abraziju [89]. U uslovima visokih temperatura procesa, radni komad i materijal alata mogu se lepiti što dovodi do adhezivnog habanja (slika 11a). Pored toga, oksidacijom površine radnog predmeta nastaju tvrde čestice poput kamena koje uzrokuju veliko abrazivno habanje. Tokom proizvodnje, termičko opterećenje od obrade materijala biće praćeno ciklusima hlađenja što izaziva uslove termalnog šoka (slika 11b) [90].

Prema Terčelj i grupi autora [91] kod alata za kovanje, habanje je odgovorno za otkazivanje alata u 70[%] slučajeva, mehaničko pucanje u 25[%], termičko pucanje u 2[%] i plastična deformacija u 3[%] slučajeva otkaza (slika 12).



Slika 11. Glavni mehanizmi habanja u ispitivanim alatima za kovanje u najviše opterećenim regionima [90]

Figure 11. Main wear mechanisms in examined forging tools in the mainly loaded regions [90]



Slika 12. Proporcija različitih glavnih načina otkaza kovačkih kalupa

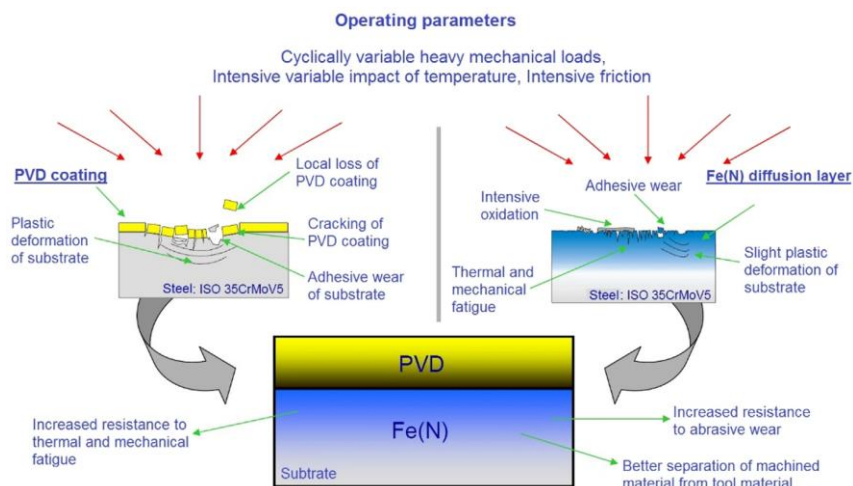
Figure 12. Proportion of various main failure modes of forging die

Ako u komponenti mašine ne postoji materijalni defekt, otkaz započinje iz površinskog regiona [92]. Sa razvojem nauke i tehnologije i povećanjem žestoke konkurencije na tržištu, performanse kalupa postaju sve zahtevnije, a pitanje veka trajanja postaje sve izraženije [93]. Tokom velikog broja godina, ulagani su značajni napor i pokušajima da se poveća otpornost na habanje i radni vek korišćenjem različitih tehnoloških postupaka. Bilo je pokušaja u pravcu primene

kvalitetnijih materijala i adekvatne termičke obrade i u pravcu primene različitih postupaka modifikovanja i prevlačenja površina u cilju povećanja trajnosti [94]. Difuzija atoma različitih elemenata u površinu materijala je često korišćena tehnika za poboljšanje svojstava površina alata i mašinskih delova [95]. PN se smatra jednom od obećavajućih metoda, jer pruža visoku površinsku tvrdoću, zamornu čvrstoću, otpornost na koroziju i habanje uz nizak koeficijent trenja [96]. Najraširenija tehnologija površinske obrade je kombinacija PN površinskog sloja kalupa sa naknadnom depozicijom tvrde antihabajuće prevlake pomoću PVD metoda koje se često naziva dupleks tehnologija [97]. Nemoгуćnost prevlačenja proizvoda složenog oblika i visoka temperatura procesa su jedna od poteškoća PVD i CVD tehnike. Zahvaljujući snižavanju temperature CVD postupaka (u PACVD postupku) postalo je moguće koristiti CVD prevlake za izgradnju slojeva na bazi nitiranog sloja [98]. Upotreba plazme može u velikoj meri rešiti gorenavedene probleme [99,100]. Da bi se prevazišli neki od ovih problema, plazmom potpomognuto hemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD) pokušava da kombinuje neke od prednosti i CVD i PVD tehnika [101]. Temperatura depozicije u PACVD je tipično u rasponu između 480 i 510°C što ovu tehniku čini pogodnom za prevlačenje čeličnih supstrata. Još jedna prednost PACVD je ta što se nosivost relativno mekih alatnih čelika za topli rad može relativno lako povećati korišćenjem plazma nitiranja pre nanošenja prevlake. Druge prednosti PACVD metoda su visoka adhezija i dobra morfologija slojeva [102]. Za očekivati je da će se u budućnosti najviše razvijati kombinovani postupci jer se njima postižu još bolja svojstva [1].

Budući da su PVD prevlake vrlo tanke, primenjene sile moraju, uglavnom, biti podržane podlogom. Dakle, visoka elastična i plastična deformacija neotvrdnutih čeličnih podloga dovodi do smanjenja otpornosti na habanje i adhezije sistema prevlake [103]. Plazma nitirana površina alatnog čelika obezbeđuje bolju potporu za tvrdi prevlaku od originalnog alatnog čelika za topli rad. Kombinacija PN i PVD tvrdih prevlaka takođe može povećati otpornost na termički zamor usled visokih zaostalih napreznja [104]. Dva kombinovana otvrdnuta površinska sloja, tj. PN sloj i PVD prevlaka rezultuju njihovom sinergijskom interakcijom [97]. Prevlaka štiti nitiranu podlogu od oksidacije i lokalnog oštećenja dok difuzni sloj nitrida formira stabilnu podlogu različite tvrdoće, čineći međusloj između relativno meke podloge i tvrde prevlake. Ovo sprečava prerano pucanje i uklanjanje prevlake usled deformacije podloge. Korisna svojstva nastala primenom hibridnog sloja prikazana su na slici 13.

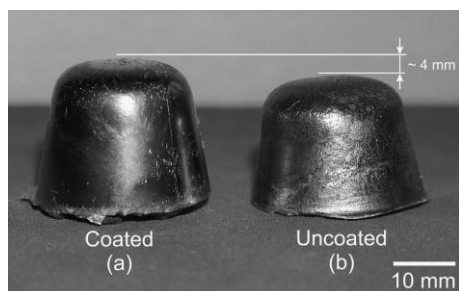




Slika 13. Struktura hibridnog sloja sadrži PVD prevlaku i difuzioni sloj nitrida [88]

Figure 13. Structure of hybrid layer containing PVD coating and diffusive layer of nitrides [88]

Leskovšek i grupa autora [105] diskutovali su moguća poboljšanja vrućeg kovanja automobilskih delova putem dvostrukih PACVD prevlaka na umetcima kovačkih kalupa. Rezultati koje su dobili ukazuju da depozicija odgovarajuće dvostruke PACVD prevlake i upotreba odgovarajuće obrade podloge dovode do poboljšanih triboloških svojstava i dužeg veka trajanja kalupa.

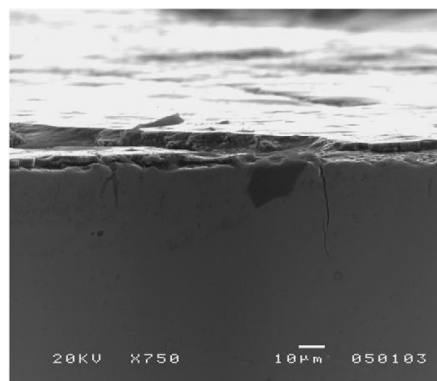


Slika 14. Umetci kalupa za kovanje nakon 13500 kovanih delova: (a) obložen TiCN i (b) plazma nitriran umetak [105]

Figure 14. Forging-die inserts after 13,500 forged parts: (a) TiCN-coated and (b) nitrided insert [105]

Kao što je prikazano na slici 14, depozicija gradijentnih ili višeslojnih prevlaka može značajno poboljšati otpornost na habanje umetaka za toplo kovanje. Kada su oni samo nitrirani, površinska tvrdoća umetaka će pasti za više od 15[%] za manje od 15000 udaraca, što će na kraju rezultirati ozbiljnom plastičnom deformacijom i habanjem umetaka. Sa druge strane, pronađeno je da kombinacija PN i tvrde PACVD prevlake sprečava pad površinske tvrdoće i skoro eliminiše habanje kontaktnih površina. Kao što je prikazano na slici 14, čak i nakon oko 15000 udaraca, prevučeni umetci su uspjeli da održe svoju početnu geometriju. Međutim, iako je TiCN prevlaka

pokazivala znatno manje trenje i habanje kada je ispitivana nasuprot otvrdnutog čelika 100Cr6 (850 HV), kada je nanescena na prethodno plazma nitiranu podlogu, smanjeno prianjanje prevlake dovelo je do ljuštenja i, shodno tome, do povećanog trenja i habanja (slika 15).



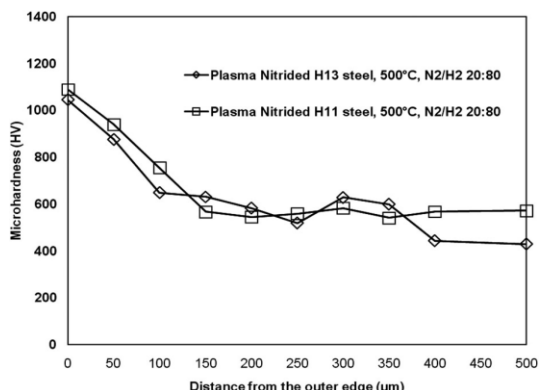
Slika 15. Lokalno ljuštenje TiCN prevlake i širenje pukotina u nitriranoj podlozi [105]

Figure 15. Local flaking of the TiCN coating and the propagation of cracks into the nitrided substrate [105]

Istražujući uticaj parametara nitiranja kao što su temperatura, protok azota i vreme na dubinu nitiranja, tvrdoću i osetljivost na pukotine, Paschke sa svojim saradnicima [106] pokazao je da uporedna ispitivanja primene pokazuju uticaj različitih površinskih tretmana na ponašanje habanja i vek trajanja alata za kovanje u industrijskom okruženju.

Postupak nitiranja je alternativni metod površinskog ojačavanja za AISI H11 čelik koji može značajno poboljšati njegovu otpornost na habanje, otpornost na koroziju i zamor [107-110]. Prema [111] glavni mehanizam habanja nitiranih H11 i H13 čelika pretežno je bio adhezivni na sobnoj

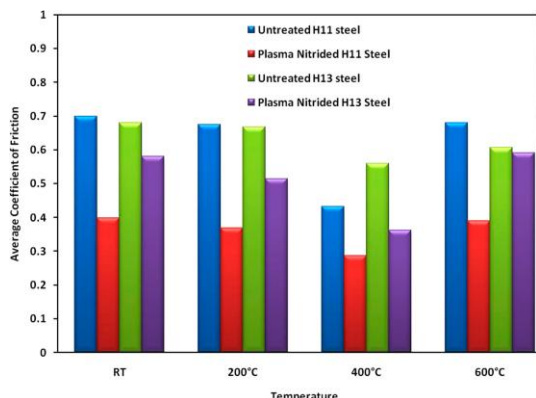
temperaturi i na 200[°C] i kombinacija adhezivnog i abrazivnog na povišenim temperaturama (400 i 600[°C]).



Slika 16. Dubinski profil mikrotvrdoće H13 i H11 plazma nitiranih uzoraka obrađenih na 500[°C] za 24[h] korišćenjem 20[%] azot i 80[%] vodonik [111]

Figure 16. Microhardness depth profile of H13 and H11 plasma-nitrided samples treated at 500[°C] for 24[h] using 20[%] nitrogen and 80[%] hydrogen [111]

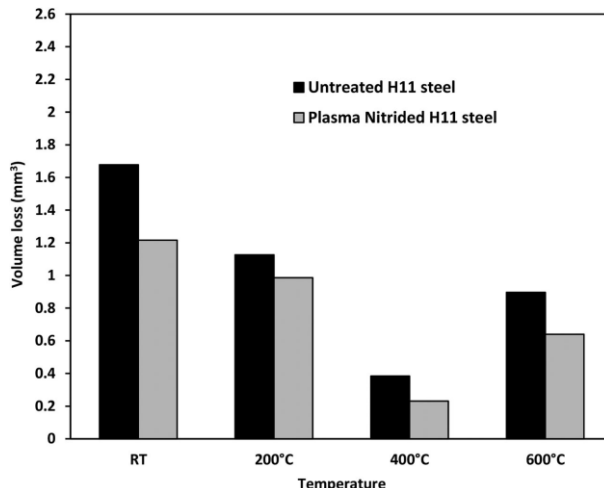
Slika 16 prikazuje dubinski profil mikrotvrdoće H13 i H11 PN uzoraka obrađenih na 500[°C] za 24 sata korišćenjem 20[%] azota i 80[%] vodonika. Slika pokazuje da su površinske mikrotvrdoće uzoraka H11 i H13 bile 1089 HV<sub>0,1</sub> i 1045 HV<sub>0,1</sub>. Oba čelika su pokazala tvrdoću dva i po puta veću u poređenju sa termički obrađenim čeličnim kalupima, što ukazuje na to da ti čelici mogu bolje da se ponašaju u vrućim postupcima oblikovanja. Slika 17 pokazuje da su koeficijenti trenja iznosili ≈ 0,70 i ≈ 0,68 za H11 i H13 na sobnoj temperaturi. Nakon PN, oba uzorka H11 i H13 pokazali su niže vrednosti koeficijenta trenja.



Slika 17. Prosečni koeficijent trenja neobrađenih i plazma nitiranih H11 i H13 čelika podvrgnutih ispitivanju habanja i trenja na različitim temperaturama [111]

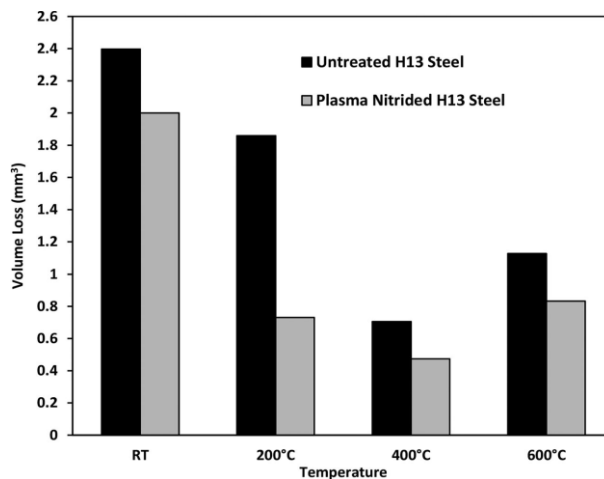
Figure 17. The average coefficient of friction of untreated and plasma-nitrided H11 and H13 steels subjected to wear and friction testing at different temperatures [111]

Na slikama 18 i 19 prikazani su rezultati gubitka zapremine habanjem neobrađenih i obrađenih uzoraka H11 i H13 ispitivanih na različitim temperaturama. Maksimalni gubitak zapremine je zabeležen kod neobrađenih uzoraka pri ispitivanju na sobnoj temperaturi i 200[°C].



Slika 18. Gubitak zapremine neobrađenog i plazma nitiranog H11 čelika podvrgnutih ispitivanju habanja i trenja na različitim temperaturama [111]

Figure 18. Volume loss of untreated and plasma-nitrided H11 steel subjected to wear and friction testing at different temperatures [111]



Slika 19. Gubitak zapremine neobrađenog i plazma nitiranog H13 čelika podvrgnutih ispitivanju habanja i trenja na različitim temperaturama [111]

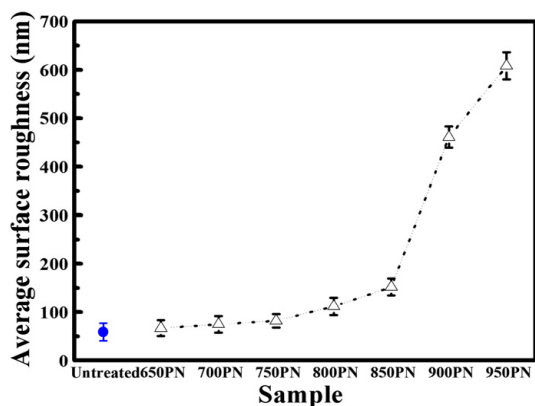
Figure 19. Volume loss of untreated and plasma-nitrided H13 steel subjected to wear and friction testing at different temperatures [111]

Ukupna debljina otvrdnutog sloja u uzorku H13 čelika od 0,55[mm] sa tvrdoćom od 1000 HV može se postići za 100 sati. Debljina belog sloja se povećala na 17[µm], dok je tvrdoća jezgra smanjena na 480 HV, na 550[°C]. U istom istraživanju, stopa habanja uzorka tretiranog na

550[°C] tokom 100[h] veća je od one kod uzorka tretiranog na 550[°C] tokom 4[h] [112]. Na ponašanje pukotina kod čelika za kovanje u toplom stanju DIN 1.2367 može se pozitivno uticati određivanjem odgovarajućih parametara PN. Odlučujući faktor za optimizaciju alata za kovanje pod velikim mehaničkim opterećenjima i uslovima termičkih šokova je temperatura nitiranja. Paschke je sa saradnicima [113] pronašao optimum za smanjenje stvaranja pukotina za kratko vreme nitiranja na 560[°C] u kombinaciji sa malim unosom azota. U radu [114] analizirana je mogućnost povećanja otpornosti na habanje i produženje rada tri seta umetaka za toplo kovanje izrađenih od iste vrste čelika i podvrgnutih istoj termičkoj obradi. Gasno i PN primenjeno je na dva seta zbog poređenja. Umetci podvrgnuti PN imali su najveću otpornost na habanje i izdržljivost.

### 3.5. Plazma nitiranje legura titana

Loše tribološko ponašanje, na primer, visok i nestabilan koeficijent trenja, velika stopa habanja i podložnost čupanju i kidanju materijala na makro nivou i izjedanju ograničava upotrebu legura titana u primenama gde je klizanje neizbežno [115]. PN titana zasnovano na mehanizmu termalne difuzije proizvodi sloj jedinjenja formiran od  $\delta$ -TiN na vrhu i  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N ispod, dajući tvrdoću od 1500 do 3000 HV [116].

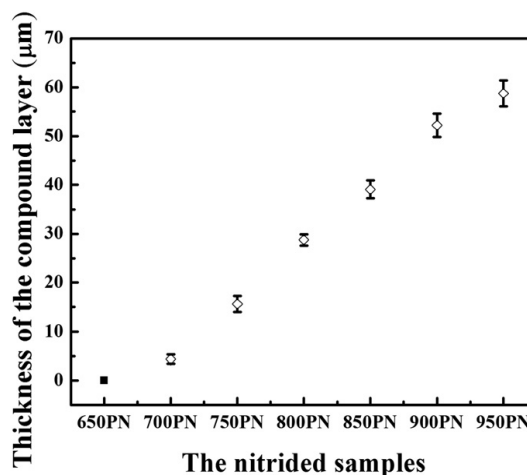


Slika 20. Površinska hrapavost netretiranih i nitiranih uzoraka [117]

Figure 20. Surface roughness of the untreated and nitrided samples [117]

Sastav, mikrostruktura, debljina i mehaničke osobine nitiranog sloja snažno zavise od temperature nitiranja koja se obično može odabrati u širokom temperaturnom rasponu od 400 do 950[°C]. Pokušavajući da pronađu optimalnu temperaturu nitiranja, autori u radu [117] prijavljuju da je nosivost uzoraka nitiranih na 900[°C] do 950[°C] znatno niža od nosivosti uzoraka nitiranih na 800[°C] do 850[°C]. Prosečna hrapavost površine neobrađenih i nitiranih uzoraka prikazana

je na slici 20. Očigledno je da je površinska hrapavost uzoraka na 900 i 950[°C] mnogo veća od one kod ostalih uzoraka. Pored toga, debljine belog sloja jedinjenja na nitiranim uzorcima date su na slici 21. Očigledno je da ne postoji beli sloj jedinjenja koji se formirao na površini uzoraka na 650[°C].

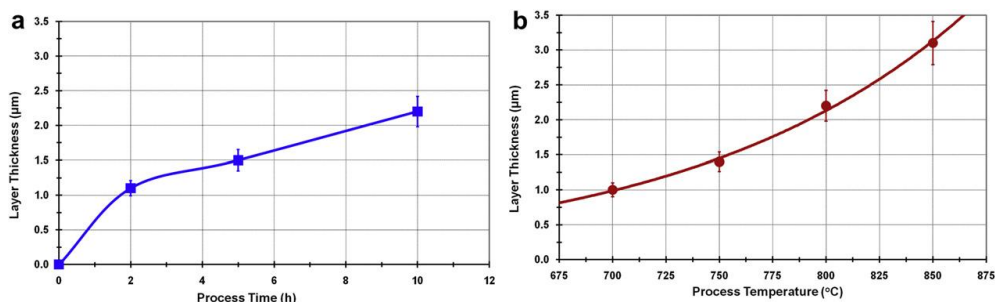


Slika 21. Debljina belog sloja jedinjenja formiranog na nitiranim uzorcima [117]

Figure 21. Thickness of the white compound layer formed on the nitrided samples [117]

Generalno, optimizovali su postupak nitiranja na temperaturi od 850[°C] tokom 8 sati radi poboljšanja vakuumskih triboloških svojstava titana.

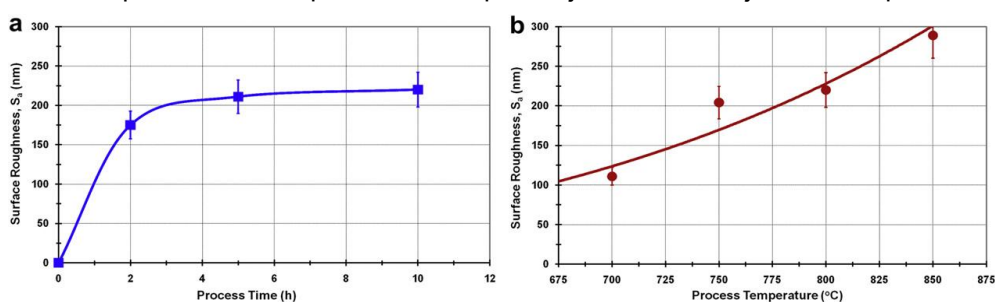
PVD prevlake od TiN proizvode vrlo tvrde površine sa malim trenjem na relativno mekoj podlozi i to može dovesti do pucanja prevlake, delaminacije i prekomernog habanja pod uslovima visokog normalnog opterećenja. PN proizvodi difuzioni sloj ojačan azotom ispod sloja jedinjenja, što bi trebalo da ima blagotvorne efekte na sposobnost sloja da podnosi klizno habanje sa velikim normalnim opterećenjem. U literaturi [118] jasno se pokazuje i kvantifikuje ovaj efekat za Ti6Al4V leguru pod kontrolisanim eksperimentalnim uslovima. Rad Hosseini-a i Ahmadi-a [119] ispitivao je način na koji temperatura i vreme PN utiču na strukturu i tribološku karakterizaciju legure Ti6Al4V. Varijacija debljine sloja jedinjenja (na površini su otkrili tri istaknute strukture uključujući sloj jedinjenja sastavljen od  $\delta$ -TiN,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, kao i  $\alpha$ -Ti, područje bogato Al i difuziona zona, tj. intersticijski čvrsti rastvor azota u titanu) u odnosu na vreme procesa od 2 do 10 sati (pri konstantnoj temperaturi od 800[°C]) prikazana je na slici 22a. Učinak temperature procesa od 700 do 800[°C] (pri konstantnom trajanju od 10 sati) na debljinu sloja jedinjenja prikazan je na slici 22b. Učinak temperature procesa je znatno veći od uticaja vremena procesa.



Slika 22. Varijacija debljine sloja jedinjenja u odnosu na vreme procesa (a) i temperature (b) [119]

Figure 22. Variation of compound layer thickness versus process time (a) and temperature (b) [119]

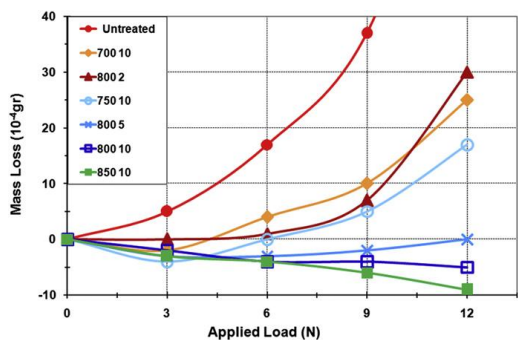
Učinak vremena i temperature procesa na površinsku hrapavost ( $S_a$ ) PN legure predstavljen je na slici 23a i b. Kao što je očigledno, povećanje temperature i vremena PN dovodi do povećanja hrapavosti površine. Učinak temperature PN na površinsku hrapavost je veći od uticaja vremena procesa.



Slika 23. Učinak vremena procesa (a) i temperature (b) na površinsku hrapavost ( $S_a$ ) plazma nitrirane legure [119]

Figure 23. Effect of the process time (a) and temperature (b) on surface roughness ( $S_a$ ) of plasma nitrided alloy [119]

Efekat primenjenog opterećenja na gubitak mase, nosivost PN legure pri različitim temperaturama i vremenima u poređenju sa neobrađenim materijalom podloge prikazan je na slici 24.



Slika 24. Nosivost plazma nitrirane legure Ti 6Al 4V na različitim temperaturama i vremenima u poređenju sa neobrađenim materijalom podloge. Prvi brojevi u legendi pokazuju temperaturu procesa, a drugi ukazuju na vreme procesa [119]

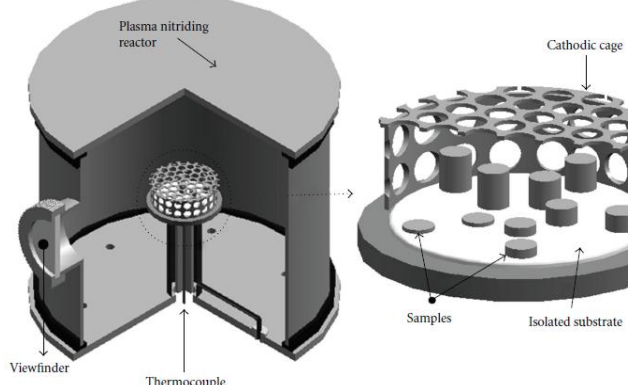
Figure 24. Load bearing capacity of plasma nitrided Ti 6Al 4V alloy at different temperatures and times compared with that of untreated substrate material. The first numbers in the legend demonstrate process temperatures and the second ones indicate process times. [119]

Neobrađena legura pokazuje vrlo slabo i neprihvatljivo ponašanje nosivosti, kao što se očekivalo. PN na temperaturi od 700[°C] za 10 sati povećalo je nosivost legure.

### 3.6. Plazma nitiranje legura aluminijuma - nitiranje katodnim kavezom

Zbog male nosivosti i otpornosti na habanje, industrijske primene posebno u automobilskoj i svemirskoj industriji su ograničene. PN je obećavajući metod površinskog otvrdnjavanja legura na bazi aluminijuma [120]. Aluminijum nitrid (AlN) pokazuje poželjnu kombinaciju svojstava visoke toplotne provodljivosti, dobre otpornosti na koroziju, visoke električne otpornosti, visoke tvrdoće (1400 HV) i otpornosti na habanje [121-124]. Uopšteno govoreći, Al legure se ne mogu ojačati nitiranjem poput čelika, zbog niske rastvorljivosti N. PN katodnim kavezom (Cathodic Cage Plasma Nitriding CCPN) je nova metoda modifikovanja koja uklanja mnoge nedostatke konvencionalnih tehnika PN i široko se smatra pogodnom alternativom ovim metodama. KPN ima neka ograničenja ili nedostatke kao što su efekat ivice, efekat šuplje katode (efekat šuplje katode pojavljuje se kada su blisko smešteni delovi

okrenuti jedan prema drugom i postavljeni na tako maloj razdaljini da se negativni omotači tinjavog pražnjenja dodiruju ili se čak preklapaju), izobličena i pregrevanje uzorka. Zbog gore navedenih problema, osmišljene su neke nove metode kako bi se izbeglo direktno formiranje plazme na površini i posledični problemi [125]. Jedna od metoda je ASPN ili CCPN. Uzorci su u potpunosti uvedeni u metalni kavez, gde se primenjuje visoki katodni potencijal, pa se plazma ne formira direktno na površini uzorka, već u katodnom kavezu. Keramički disk postavlja se na držač uzorka kako bi se uzorci električno izolovali od katode. Pored toga, temperatura unutar komore nitiranja je ujednačena, a toplotni gradijent je vrlo mali [126,127]. U ovoj konfiguraciji, tinjavo pražnjenje je izolovano od površine uzorka, a uzorci plutaju ili imaju relativno niži potencijal. Takva izolacija pražnjenja eliminiše probleme KPN [128]. Velika prednost ovog postupka je što je vrlo svestran, jednostavan, jeftin, efikasan i proizvodi slojeve ujednačene debljine. Šematska slika plazma reaktora je prikazana na slici 25.



Slika 25. Šematska slika plazma reaktora sa uređajem sa katodnim kavezom, prikazuje raspored uzorka različitih visina [126]

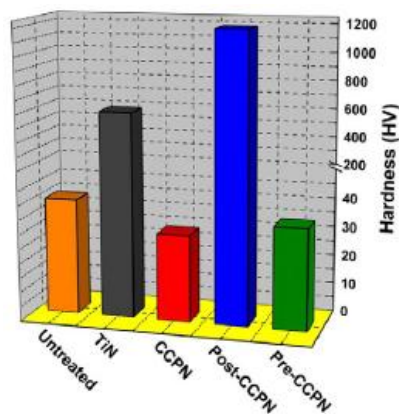
Figure 25. Schematic picture of the plasma reactor with the cathodic cage device, showing the disposition of samples with different heights [126]

Sastoji se od cilindrične komore izrađene od nerđajućeg čelika u kojoj su postavljene negativno polarizovane elektrode, a ostatak komore se drži na zemljanom potencijalu (anoda). Kavez se proizvodi od nerđajućeg čelika 316. Rupe imaju ravnomernu raspodelu, dok izolacioni disk od  $Al_2O_3$  funkcioniše kao držač uzorka.

U radu [129] grupa uzorka Al 6061 bila je podvrgnuta ASPN, a rezultati su pokazali da se sloj formiran na površini uzorka sastojao od  $Fe_{2-3}N$  i  $AlN$ . Naime, tokom CCPN postupka korišćenjem

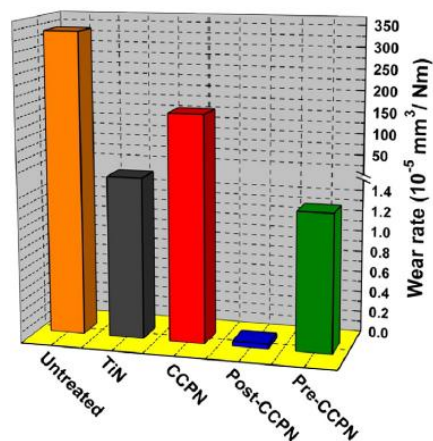
železnog kaveza, čestice železa su se raspršile sa površine kaveza omogućavajući im da reaguju sa azotom i formiraju  $FeN$  čestice, koje se zatim talože na površini uzorka ispod kaveza.  $FeN$  je nestabilna faza tako da oslobađa deo svog azota da bi se pretvorio u stabilnu  $\epsilon-Fe_{2-3}N$ . Tokom procesa CCPN, zajedno sa difuzijom plazme na površini, materijal katodnog kaveza se takođe raspršuje i kasnije taloži (deponuje) na površinu uzorka.

Bashir je sa saradnicima [130] istraživao hibridnu prevlaku koja kombinuje  $TiN$  (deponovan PVD postupkom) sa CCPN, u naizmeničnom redosledu termo-hemijske obrade, kako bi se poboljšala površinska svojstva Al. Vikersova tvrdoća neobrađenih i obrađenih uzoraka pod različitim uslovima, prikazana je na slici 26.



Slika 26. Tvrdoća termo-hemijski neobrađenog aluminijuma i obrađenih uzoraka [130]

Figure 26. Hardness of thermo-chemical untreated aluminum and treated samples [130]



Slika 27. Profil stope habanja uzorka [130]

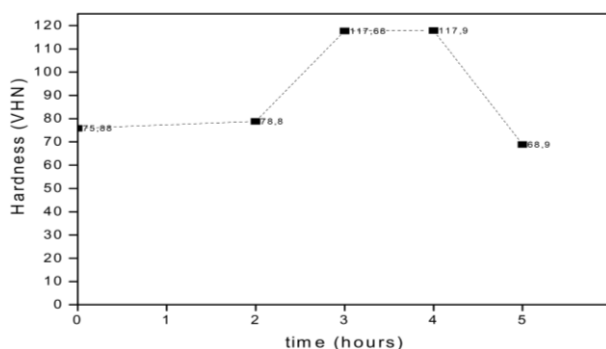
Figure 27. Wear rate profile of the specimens [130]

Slika 26 ilustruje da se tvrdoća povećava sa 40 HV na 600 HV i 1200 HV za uzorke sa  $TiN$  prevlakom i uzorke naknadno obrađene postupkom

CCPN. Međutim, ne dolazi do značajnih promena u tvrdoći kod pojedinačnog CCPN, čak i nakon prevlačenja sa *TiN*. Stope habanja na slici 27 jasno pokazuju značajno smanjenje stope habanja obrađenih uzoraka, pri čemu je najmanja vrednost primećena za uzorak naknadno obrađen postupkom CCPN. Istražujući efekat vremena nitiranja i pritiska gasa na poboljšanje tvrdoće *Al*, rezultati prikazani u radu [131] pokazali su da je najveća tvrdoća *Al* postignuta korišćenjem pritiska gasa i vremena nitiranja od 1,6[mbar] i 4[h]. U jednoj studiji [132] istražen je efekat vremena nitiranja i temperature na mehaničke osobine kompozitne prevlake *AlN/Fe<sub>2-3</sub>N* nanese na podlogu od čistog *Al* primenom nove metode ASPN. Istraživanje je pokazalo da železo-nitridi mogu značajno unaprediti otpornost metala na koroziju i habanje. Ova studija je imala za cilj da proizvede kompozitni nitridni sloj koji se sastoji od železo-nitrida i *Al*-nitrida na površinu legure aluminijuma Al1050 primenom nove metode ASPN kako bi se postigla poboljšana površinska i mehanička svojstva. Treba napomenuti da tokom ASPN postupka oslojavanja, stvaranje plazme na železnom kavezu dovodi do odvajanja čestica sa površine kaveza i njihovog kombinovanja sa azotom da bi nastale *FeN* čestice koje se potom talože na površini uzorka ispod kaveza. Prema rezultatima, termo-hemijski neobrađeni uzorak Al1050, uzorak obrađen KPN i uzorak obrađen ASPN imali su srednju nano tvrdoću od 0,7[GPa], 10,9[GPa] i 9,6[GPa]. Takođe je utvrđeno da jednofazni *AlN* sloj ima bolju čvrstoću prijanjanja od kompozitnog *AlN/Fe<sub>2-3</sub>N* sloja.

Rezultati ponovljene studije istih autora predložili su nov mehanizam za formiranje kompozitnog sloja u kojem je ovaj sloj podeljen na dva dela: površinski deo sa česticama nitrida i podpovršinski difuzioni sloj [133]. Aluminijum 6061 je materijal koji je široko primenjen u industrijskim i automobilskim delovima. Sprovedenjem istraživanja pomoću eksperimentalnih metoda neposrednim posmatranjem procesa PN, dobijena je najveća vrednost površinske tvrdoće od 276,5 VHN, pri pritisku u komori od 200[mTor], temperaturi od 150[°C], ulaznoj snazi od 40[W] i vremenu držanja od 2 sata [134]. Legura 7075 je jedna od aluminijumskih serija 7xxx koja je izrađena kao konstrukcioni materijal vazduhoplova. U literaturi [135] cilj je bio da se izvrši karakterizacija PN legure *Al* 7075 u pogledu njene mikrostrukture, mehaničkih i hemijskih svojstava. U ovom istraživanju autori su koristili dva uzorka. Prvi je bio uzorak sa neoptimalnim parametrom koji je bio na temperaturi

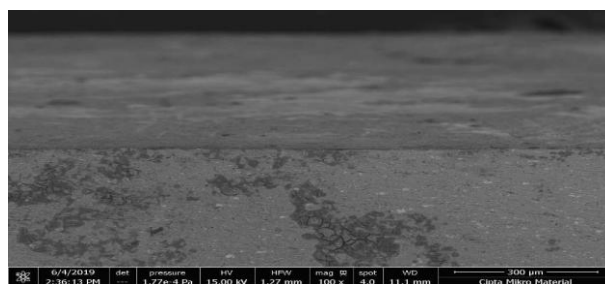
od 100[°C], pritisku od 1,2[mbar] i vremenu od 3[h]. Drugi je bio uzorak sa optimalnim parametrom koji je bio na temperaturi od 125[°C], pritisku od 1,2[mbar] i vremenu od 4[h]. Tvrdoća osnovnog materijala je bila samo 75,88 VHN. Najveća tvrdoća, 117,9 VHN, dobijena je pri parametru temperature od 125[°C], pritisku od 1,2[mbar] i vremenu od 4[h] koji je tada nazvan optimalnim parametrom procesa PN legure *Al* 7075. Slika 28 prikazuje grafikon tvrdoće uzorka nakon vremenske varijacije na temperaturi od 125[°C] i pri pritisku od 1,2[mbar]. Iz grafikona se vidi da je tvrdoća uzorka opala nakon 4[h].



Slika 28. Grafikon tvrdoće nakon vremenske varijacije [135]

Figure 28. Hardness graphic after time variation [135]

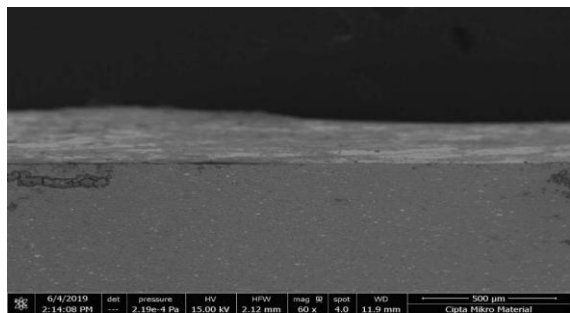
Kao što je prikazano na slici 30 površina uzorka sa optimalnim parametrom (125[°C], 1,2[mbar], 4[h]) izgledala je belija od uzorka sa neoptimalnim parametrom (100[°C], 1,2[mbar], 3[h]) (slika 29).



Slika 29. SEM slika uzorka sa neoptimalnim parametrom [135]

Figure 29. SEM image of sample with non-optimum parameter [135]

Ovo je zbog prisustva nitridnog sloja na šta ukazuje beli sloj na površini. Ovaj sloj ima visoku tvrdoću i visoku otpornost na koroziju. Nitridni sloj nije bio jedini uzrok poboljšanja tvrdoće i smanjenja brzine korozije, već i prisustvo oksidnog sloja na površini uzorka. Ovu pretpostavku su potvrdili EDX metodom koja je pokazala visok procenat kiseonika.



Slika 30. SEM slika uzorka sa optimalnim parametrom [135]

Figure 30. SEM image of sample with optimum parameter [135]

#### 4. ZAKLJUČAK

Rezultati svih istraživanja navedenih u ovom radu upućuju na opravdanost primene i daljeg razvoja plazma tehnologija za unapređenje dinamičke čvrstoće, otpornosti na habanje i koroziju površinskih slojeva. Istraživanja mnogih autora ukazuju na postojanje širokog spektra mogućnosti za primenu plazma tehnologija. Opšte viđenje prednosti PN u odnosu na dosadašnje metode uključuje potpuno odsustvo zagađenja životne sredine.

Kod plazma nitiranja ASS i debljina i mikrotvrdoća u strogoj su funkciji vremena nitiranja. U mnogim istraživanjima je dokazano da plazma nitiranje ima blagotvorno dejstvo na izbegavanje pada otpornosti na koroziju taloženjem CrN. Najvažnije postignuće PN ASS u pogledu otpornosti na koroziju je stvaranje presičenog čvrstog rastvora azota ili „S“ faze pri niskim temperaturama procesa. Povećanje otpornosti na habanje, tvrdoće i promena mehanizma habanja MSS zavise od temperature nitiranja.

Plazma tehnologije su se pokazale uspešnim i u industriji kovanja u toplom stanju gde ostaju ključne tehnologije zaštite i unapređenja svojstava površine alata. I koeficijenti trenja i gubitak zapremine PN uzoraka pokazuju niže vrednosti u odnosu na neobrađene uzorke. PN legura titana vrlo je dobro proučeno što dokazuje niz radova koji pokazuju uticaj kontrolisanih parametara termohemijske obrade na postizanje potpunijih promena strukture u legurama titana. Zadebljanje sloja jedinjenja kod legure Ti6Al4V izraženo je pri porastu oba parametra, temperature i vremena trajanja procesa, čijim porastom raste i hrapavost površine uzoraka.

Obrađeni podaci o rezultatima istraživanja primene PN na legurama Al ukazuju na pogodnost

ovog postupka za postizanje unapređenja najvažnijih svojstava legura. Značajno unapređenje svojstava Al primećeno je kombinacijom dvostrukog (dupleks) postupka u kojem je na površinu Al nanešen sloj prevlake TiN uz naknadnu primenu postupka CCPN. Međutim, interesantno je primetiti da ni jednostruka TiN prevlaka, ni PN, kao ni kombinacija dvostrukog postupka u kojem je u površinu Al najpre difuzijom uveden azot u katodnom kavezu uz naknadno nanošenje sloja prevlake TiN nisu doprineli postizanju ekstremnih vrednosti unapređenja.

#### 5. LITERATURA

- [1] M.Stupnišek, B.Matijević (2000) Znanstveno stručni skup s međunarodnim učešćem Toplinska obradba metala i inženjerstvo površina, Zagreb, Republika Hrvatska, knjiga radova, p.1-8.
- [2] J.S.Romero, A.M.Flores, O.R.Aguilar, J.O.Peña (2013) Tribological evaluation of plasma nitride H13 steel, *Superf. vacío*, 26(4), 131-138.
- [3] K.Budinski (1996) Overview of Surface Engineering and Wear, knjiga Effect of Surface Coatings and Treatments on Wear, Izdavač American Society for Testing and Materials, USA, p. 4-21.
- [4] K.Bewilogua, G.Bräuer, A.Dietz, J.Gäbler, G.Goch, B.Karpuschewski, B.Szyska (2009) Surface technology for automotive engineering, *CIRP Annals*, 58(2), 608-627.
- [5] S.A.Siddiqui, B. Szilagyine, M.B.Maros (2019) The effect of surface preparation on friction and wear behaviour of DLC coated X42Cr13 plastic mold tool steel, *Tehnika*, 74(2), 175-180.
- [6] K.Genel, M.Demirkol, M.Çapa (2000) Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel, *Materials Science and Engineering: A*, 279(1-2), 207-216.
- [7] M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke (2016) Direct current and pulsed direct current plasma nitriding of ferrous materials a critical review, *Acta Mechanica et Automatica*, 10(2), 150-158.
- [8] B.Podgornik, J.Vižintin, V.Leskovšek (1998) Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel, *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 454-460.
- [9] S.Y.Sirin, K.Sirin, E.Kaluc (2008) Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel, *Materials Characterization*, 59(4), 351-358.
- [10] M.Ettelaei, R.Soltani, M.Rahimi (2020) Microstructure and wear properties of plasma nitrided low alloy steel tubes, *Materials Research Express*, 6(12).
- [11] D.Kovács, I.Quintana, J.Dobrąnszky (2019) Effects of Different Variants of Plasma Nitriding on the Properties of the Nitrided Layer, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 5485-5493.

- [12] M.Łępicka, M. Dahlke-Grądzka (2016) Direct current and pulsed direct current plasma nitriding of ferrous materials a critical review, *Acta Mechanica et Automatica*, 10(2), 150-158.
- [13] S.A.Biró (2013) Trends of nitriding processes, *Production Processes and Systems*, 6, 57-66.
- [14] R.R.M.de Sousa, F.O.de Araújo, K.J.B.Ribeiro, M.W.D.Mendes, J.A.P.da Costa, C.Alves Jr (2007) Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions, *Materials Science and Engineering A*, 465, 223-227.
- [15] P.Cavaliere, G.Zavarise, M.Perillo (2009) Modeling of the carburizing and nitriding processes, *Computational Materials Science*, 46(1), 26-35.
- [16] W.A.R. Dhafer, V.Kostyk, K.Kostyk, A.Glotka, M.Chechel (2016) The Choice of the Optimal Temperature and Time Parameters of Gas Nitriding of Steel, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3/5(81), 44-50.
- [17] J.M.O.Brien, D.Goodman (1991) Plasma (Ion) Nitriding of Steels, knjiga ASM Handbook: volume 4: Heat Treating, Izdavač ASM International, Ohio, p. 944-954.
- [18] T.Steiner, E.J.Mitteemeijer (2016) Alloying Element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Materials Upon Nitriding: A Review, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 2091-2102.
- [19] D.H.Herring (2011) Principles of Gas Nitriding: The Nitriding Process (Part 1) (<https://www.industrialheating.com/articles/89998-principles-of-gas-nitriding-the-nitriding-process-part-1>, 28.12.2020.)
- [20] E.J.Mitteemeijer (2013) Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing, knjiga ASM Handbook, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, Izdavač ASM International, Ohio, p. 619-646.
- [21] E.J.Mitteemeijer, M.A.J.Somers (1997) Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding, *Surface Engineering*, 13(6), 483-497.
- [22] N.D.Nam, N.A.Xuan, N.V.Bach, L.T.Nhung, L.T.Chieu (2019) Control Gas Nitriding Process: A Review, *Journal of Mechanical Engineering Research & Developments (JMERC)*, 42(1), 17-25.
- [23] N.Syla, F.Aliaj, M. Rama (2017) Hardness Curves for 31CrMoV9 Steel after Gas Nitriding, *Acta Physica Polonica Series a*, 132(3), 484-486.
- [24] H.Larsson, J.Ågren (2004) Gas nitriding of high vanadium steels-experiments and simulations, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35, 2799-2802.
- [25] M.A.Terres, L.Ammari, A.Chérif (2017) Study of the Effect of Gas Nitriding Time on Microstructure and Wear Resistance of 42CrMo4 Steel, *Materials Sciences and Applications*, 8(6), 493-507.
- [26] M.Yang, Nitriding - fundamentals, modeling and process optimization, doktorska teza, Worcester Polytechnic Institute, April 2012.
- [27] E.A.S.de Almeida, C.E.da Costa, J.C.G.Milan (2015) Study of the nitrided layer obtained by different nitriding methods, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20(2), 460-465.
- [28] B.Wang, S.Sun, M.Guo, G.Jin, Z.Zhou, W.Fu (2015) Study on pressurized gas nitriding characteristics for steel 38CrMoAlA, *Surface and Coatings Technology*, 279, 60-64.
- [29] H.Li, W.P.Tong, L.Zuo (2016) Gas Nitriding of High-Vanadium Alloy Steel, *Materials Science Forum*, 879, 1105-1110
- [30] I.Pantelić (1974) Tehnologija termičke obrade čelika 2, Radnički Univerzitet "Radivoj Čirpanov", Novi Sad.
- [31] F.Ashrafizadeh (2003) Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 1196-1200.
- [32] Y.T.Xi, D.X.Liu, D.Han, Z.F.Han (2008) Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 21(1), 21-29.
- [33] M.M.Tošić, R.Gligorijević (1991) Plasma nitriding improvements of fatigue properties of nodular cast iron crankshafts, *Materials Science and Engineering: A*, 140, 469-473.
- [34] H.Shibata, K.Tokaji, T.Ogawa, C.Hori (1994) The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in titanium alloys, *International Journal of Fatigue*, 16(6), 370-376.
- [35] S.S.Akhtar, A.F.M.Arif, B.S.Yilbas (2009) Evaluation of gas nitriding process with in-process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 47, 687-698.
- [36] F.Czerwinski (2012) Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, InTech, Rijeka.
- [37] E.Balikci, O.Yaman (2011) Investigation on liquid bath nitriding of selected steels, *Surface Engineering*, 27(8), 609-615.
- [38] E.Ghelloudj, M.T. Hannachi, H.Djebaili (2017) Effect of Salt Bath Nitriding on Surface Roughness Behaviour of AISI 4140 Steel, *Acta Metallurgica Slovaca*, 23(1), 45-54.
- [39] E.Ghelloudj, H.Djebaili, M.T.Hannachi, A.Saoudi, B.Daheche (2016) The Influence of Salt Bath Nitriding Variables on Hardness Layer of AISI 1045 Steel, *Acta Metallurgica Slovaca*, 22(3), 188-194.
- [40] J.Wang, Y.Lin, M.Li, H.Fan, D.Zeng, J.Xiong (2013) Effects of the Treating Time on Microstructure and Erosion Corrosion Behavior of Salt-Bath-Nitrided 17-4PH Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(4), 1010-1016.
- [41] J.Wang, Y.Lin, J.Yan, D.Zeng (2012) Modification of AISI 304 Stainless Steel Surface by the Low Temperature Complex Salt Bath Nitriding at 430°C, *ISIJ International*, 52(6), 1118-1123.
- [42] S.Stojadinović, A.Ljevar (2004) Meko nitiranje (niskotemperaturno nitiranje), knjiga Poznavanje



- Materijala, Izdavač Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet "M.Pupin", Zrenjanin, p. 300.
- [43] L.Kuoshe, L. Hongwei, Y.Hui, Y.Dunbo, W. Fengying, Z.Shirong, Z.Guocheng (2009) Surface modification of  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_{1.95}$  alloy by ion nitriding process, *Journal of rare earths*, 27(2), 241-243.
- [44] M.S.Alekseeva, M.A.Gress, S.P.Scherbakov, S.A. Gerasimov, L.I.Kuksenova (2017) The influence of high-pressure gas nitriding on the properties of martensitic steels, *Metal Science and Heat Treatment*, 59(7-8), 524-528.
- [45] Y.W.Cho, Y.J.Kang, J.H.Baek, J.H.Woo, Y.R.Cho (2019) Investigation of Microstructure, Nanohardness and Corrosion Resistance for Oxi-Nitrocarburized Low Carbon Steel, 9(2), 1-10.
- [46] V.Đukić (1994) Gasno nitiranje, knjiga Mašinski materijali, Izdavač Samostalno autorovo izdanje, Kragujevac, p. 333.
- [47] Z.D.Chen, C.X.Bao, Y.Cao (2019) Nitriding Processes of Ferrous Powder Metallurgy Components, *Transactions of powder metallurgy association of India*, 45(1), 25-29.
- [48] K.Funatani (2004) Low-Temperature Salt Bath Nitriding of Steels, *Metal Science and Heat Treatment*, 46(7-8), 277-281.
- [49] Y.Jing, W.Jun, G.Tan, X.Ji, F.Hongyuan (2016) Phase Transformations during Low Temperature Nitrided Inconel 718 Superalloy, *ISIJ International*, 56(6), 1076-1082.
- [50] B.Podgornik, J.Vižintin (2003) Wear resistance of plasma and pulse plasma nitrided gears, *Gear technology*, 20, 33-37.
- [51] T.Fraczek, M.Ogorek, Z.Skuza, R.Prusak (2020) Mechanism of ion nitriding of 316L austenitic steel by active screen method in a hydrogen-nitrogen atmosphere, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 109(5-6), 1357-1368.
- [52] P.Weymer, Principles of Gas Nitriding, *Heat Treating Progress*, July/August 2009, p. 12
- [53] C.E.Pinedo, W.A.Monteiro (2004) On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, *Surface and Coatings Technology*, 179(2-3), 119-123.
- [54] A.Nishimoto, T.Fukube, T.Tanaka (2016) Effect of Surface Deposits on Nitriding Layer Formation of Active Screen Plasma Nitriding, *Materials Transactions*, 57(10), 1811-1815.
- [55] A.Nishimoto, T.Matsukawa, H.Nii (2014) Effect of Screen Open Area on Active Screen Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel, *ISIJ International*, 54(4), 916-919.
- [56] W.Liang (2003) Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, *Applied Surface Science*, 211(1-4), 308-314.
- [57] K.Yagita, C.Ohki (2010) Plasma Nitriding Treatment of High Alloy Steel for Bearing Components, *Technical paper*, 78, 33-40.
- [58] *TS Northeast Coating Technologies*, <https://www.northeastcoating.com/products/plasma-nitriding/process> (14 Novembar 2021)
- [59] J.Trifunović, A.Kunosić, Ž.Đurišić (2004) 48. ETRAN, Čačak, Srbija, knjiga radova, p.230-233.
- [60] *Ionitech Ltd*, <https://www.ionitech.com/plasma-nitriding/process-and-advantages.html> (14 Novembar 2021)
- [61] Y.Li, Z.Wang, L.Wang (2014) Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time, *Applied Surface Science*, 298, 243-250.
- [62] Y.Sun, T.Bell (1998) Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Wear*, 218(1), 34-42.
- [63] M.Esfandiari, H.Dong (2007) Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 201(14), 6189-6196.
- [64] M.Atapour, F.Ashrafizadeh (2008) Tribology and cyclic oxidation behavior of plasma nitrided valve steel, *Surface and Coatings Technology*, 202(20), 4922-4929.
- [65] M.Campos, S.d.Souza, J.P.Davim, S.D.d.Souza, M.O.Dionysio (2019) Influence of the Gas Pressure of Plasma Nitriding on the Structural, Mechanical and Tribological Surface Properties of AISI 316L, *Materials Research*, 22(4), 1-10.
- [66] I.Braceras, I.Ibáñez, S.D.-Meister, J.A.-García, M. Brizuela, A.Larrañaga, I.Garmendia (2018) Plasma nitriding of the inner surface of stainless steel tubes, *Surface and Coatings Technology*, 355, 116-122.
- [67] H.R.Abedi, M.Salehi, M.Yazdkhasti (2010) Novel plasma nitriding-oxidizing duplex treatment of AISI 316 austenitic stainless steel, *Materials Letters*, 64(6), 698-701.
- [68] J.Alphonsa, V.S.Raja, S.Mukherjee (2015) Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel, *Corrosion Science*, 100, 121-132.
- [69] E.Menthe, A.Bulak, J.Olfe, A.Zimmermann, K.-T. Rie (2000) Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 259-263.
- [70] B.Larisch, U.Brusky, H.-J.Spies (1999) Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 205-211.
- [71] J.Flis, M. Kuczynska (2004) Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion of 304L Stainless Steel in Sulfate and Chloride Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(11), 573-580.
- [72] A.Farghali, T.Aizawa (2017) Phase Transformation Induced by High Nitrogen Content Solid Solution in the Martensitic Stainless Steels, *Materials Transactions*, 58(4), 697-700.
- [73] L.M.Ferreira, S.F.Brunatto, R.P.Cardoso (2015) Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition, *Materials Research*, 18(3), 622-627.

- [74] M.T.Umemura, L.B. Varela, C.E.Pinedo, R.C.Cozza, A.P.Tschiptschin (2019) Assessment of tribological properties of plasma nitrided 410S ferritic-martensitic stainless steels, *Wear*, 426-427, 49-58.
- [75] S.P.Brühl, R.Charadia, S.Simison, D.G.Lamas, A.Cabo (2010) Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology*, 204, 3280-3286.
- [76] B.C.E.S.Kurelo, G.B.d.Souza, S.L.R.d.Silva, F.C.Serbena, C.E.Foerster, C.A.Jr (2015) Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel, *Applied Surface Science*, 349, 403-414.
- [77] M.Esfandiari, H.Dong (2007) The corrosion and corrosion-wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 202(3), 466-478.
- [78] Y.Li, Y.He, J.Xiu, W.Wang, Y.Zhu, B.Hu (2017) Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology*, 329, 184-192.
- [79] Ž.Stojanović, S.Erić, S.Stanisavljev, M.Đurđev (2015) Increasing the Efficiency of Forging Tools by Toyota Diffusion Process, *Zaštita materijala*, 56(1), 92-99.
- [80] B.Podgornik, V.Leskovšek, F.Tehovnik, J.Burja (2015) Vacuum heat treatment optimization for improved load carrying capacity and wear properties of surface engineered hot work tool steel, *Surface and Coatings Technology*, 261, 253-261.
- [81] T.Yilkiran, B.Behrens, H.Paschke, M.Weber, H.Brand (2012) The potential of plasma deposition techniques in the application field of forging processes, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 12(3), 284-291.
- [82] R.Ebara, K.Kubota (2008) Failure analysis of hot forging dies for automotive components, *Engineering Failure Analysis*, 15(7), 881-893.
- [83] M.Bayramoglu, H.Polat, N.Geren (2008) Cost and performance evaluation of different surface treated dies for hot forging process, *Journal of Materials Processing Technology*, 205(1-3), 394-403.
- [84] Z.Gronostajski, P.Widomski, M.Kaszuba, M.Zwierzchowski, S.Polak, Ł.Piechowicz, J.Kowalska, M.Długożima (2020) Influence of the phase structure of nitrides and properties of nitrided layers on the durability of tools applied in hot forging processes, *Journal of Manufacturing Processes*, 52, 247-262.
- [85] M.Hawryluk, D.Dobras, M.Kaszuba, P.Widomski, J.Ziembra (2020) Influence of the different variants of the surface treatment on the durability of forging dies made of Unimax steel, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 107, 4725-4739.
- [86] L.Lavtar, T.Muhič, G.Kugler, M.Terčelj (2011) Analysis of the main types of damage on a pair of industrial dies for hot forging car steering mechanisms, *Engineering Failure Analysis*, 18(4), 1143-1152.
- [87] M.Podgrajšek, S.Glodež, Z.Ren (2015) Failure analysis of forging die insert protected with diffusion layer and PVD coating, *Surface and Coatings Technology*, 276, 521-528.
- [88] Z.Gronostajski, M.Kaszuba, P.Widomski, J.Smolik, J.Ziembra, M.Hawryluk (2019) Analysis of wear mechanisms of hot forging tools protected with hybrid layers performed by nitriding and PVD coatings deposition, *Wear*, 420-421, 269-280.
- [89] B.Buchmayr (2017) Damage, Lifetime, and Repair of Forging Dies, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 162(3), 88-93.
- [90] B.A.Behrens, G.Bräuer, H.Paschke, M.Biströn, (2011) Reduction of wear at hot forging dies by using coating systems containing boron, *Production engineering Research and Development*, 5, 497-506.
- [91] M.Terčelj, P.Panjan, I.Urankar, P.Fajfar, R.Turk (2006) A newly designed laboratory hot forging test for evaluation of coated tool wear resistance, *Surface & Coatings Technology*, 200(11), 3594-3604.
- [92] M.Çapa, M.Tamer, T.Gülmez, C.T.Bodur (2000) Life Enhancement of Hot-Forging Dies by Plasma-Nitriding, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24(2), 111-117.
- [93] Z.Jun, TD salt-bath vanadizing for application of die surface strengthening in the cold. Master teza, Wuhan Univerzity of technology.
- [94] Ž.Stojanović, S.Stanisavljev, S.Erić, M.Đurđev (2017) Increasing the Efficiency of Forging Tools by Thermal Diffusion Boronizing, *Zaštita materijala*, 58(1), 22-29.
- [95] W.Muhammad (2013) International symposium of advanced material (ISAM 2013), Islamabad, Pakistan, knjiga radova, p.1-6.
- [96] K.Das, J.Alphonsa, M.Ghosh, J.Ghanshyam, R.Rane, S.Mukherjee, Influence of pretreatment on surface behavior of duplex plasma treated AISI H13 tool steel, *Surfaces and Interfaces*, 8, 206-213.
- [97] M.Podgrajšek, S.Glodež, Z.Ren (2015) Failure analysis of forging die insert protected with diffusion layer and PVD coating, *Surface and Coatings Technology*, 276, 521-528.
- [98] P.Widomski, Z.Gronostajski (2020) Comprehensive Review of Methods for Increasing the Durability of Hot Forging Tools, *Procedia Manufacturing*, 47, 349-355.
- [99] M.Raoufi, Sh.Mirdamadi, F.Mahboubi, Sh.Ahangarani, S.M.Mahdipoor, H.Elmkhah (2012) Effect of active screen plasma nitriding pretreatment on wear behavior of TiN coating deposited by PACVD technique, *Applied Surface Science*, 258(20), 7820-7825
- [100] P.F.Sørensen, C.Cislo, H.Paschke, M.Stockinger, B.Engel (2021) Dry friction under pressure variation

- of PACVD TiN surfaces on selected automotive sheet metals for the application in unlubricated metal forming, *Wear*, 476, 1-9.
- [101] C.Mitterer, F.Holler, D.Reitberger, E.Badisch, M.Stoiber, C.Lugmair, R.Nöbauer, Th.Müller, R.Kullmer (2003) Industrial applications of PACVD hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 716-722.
- [102] M.M.S.Shafiei, M.Divandari, A.M.S.Boutorabi, R.Naghizadeh (2014) Effects of the gas mixture on the characteristics of PACVD TiN coating of hot-work tool steel, *Journal of Ceramic Processing Research*, 15, 308-311.
- [103] W.Tillmann, E.Vogli, S.Momeni (2010) Mechanical and tribological properties of Ti/TiAlN duplex coatings on high and low alloy tool steels, *Vacuum*, 84, 387-392.
- [104] P.Panjan, I.Urankar, B.Navinšek, M.Terčelj, R.Turk, M.Čekada, V.Leskovšek (2002) Improvement of hot forging tools with duplex treatment, *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 505-509.
- [105] V.Leskovšek, B.Podgornik, M.Jenko (2009) A PACVD duplex coating for hot-forging applications, *Wear*, 266(3-4), 453-460.
- [106] H.Paschke, M.Weber, G.Braeuer, T.Yilkiran, B.-A.Behrens, H.Brand (2012) Optimized plasma nitriding processes for efficient wear reduction of forging dies, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 12, 407-412.
- [107] H.Yan, L.Zhao, Z.Chen, X.Hu, Z.Yan (2020) Investigation of the Surface Properties and Wear Properties of AISI H11 Steel Treated by Auxiliary Heating Plasma Nitriding, *Coatings*, 10(6), 1-22.
- [108] H.Aghajani, M.Torshizi, M.Soltanieh (2017) A new model for growth mechanism of nitride layers in plasma nitriding of AISI H11 hot work tool steel, *Vacuum*, 141, 97-102.
- [109] H.Forati Rad, A.Amadeh, H.Moradi (2011) Wear assessment of plasma nitrided AISI H11 steel, *Materials & Design*, 32(5), 2635-2643.
- [110] M.Uma Devi (2002) Damage Mechanisms in Salt Bath Nitro-carburised and Plasma Nitrided Hot Forging Dies of H11 Tool Steel, *ISIJ International*, 42(5), 527-533.
- [111] A.Kumar, M.Kaur, S.Singh, A.Joseph, G.Jhala, S.Bhandari (2017) High-temperature tribological studies of plasma-nitrided tool steels, *Surface Engineering*, 34(4), 1-14.
- [112] M.B. Karamiş (1991) An investigation of the properties and wear behaviour of plasma-nitrided hot-working steel (H13), *Wear*, 150(1-2), 331-342.
- [113] H.Paschke, M.Weber, P.Kaestner, G.Braeuer (2010) Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests, *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1465-1469.
- [114] A.S.Chous, V.Kuracina, R.Moravčík, M.Hazlinger, M.Kusý (2021) Effect of Gas and Ion Plasma Nitriding on the Structure and Properties of Forging Die Inserts, *Metal Science and Heat Treatment*, 62, 577-585.
- [115] A.Edrissy, K.Farokhzadeh (2016) Plasma Nitriding of Titanium Alloys, knjiga *Plasma Science and Technology-Progress in Physical States and Chemical Reactions*, Izdavač IntechOpen, Rijeka, p. 67-106.
- [116] F.M.El-Hossary, N.Z.Negm, A.M.Abd El-Rahman, M.Raaif, A.A.Seleem, A.A.Abd El-Moula (2015) Tribo-mechanical and electrochemical properties of plasma nitriding titanium, *Surface & Coatings Technology*, 276, 658-667.
- [117] D.She, W.Yue, Z.Fu, C.Wang, X.Yang, J.Liu (2015) Effects of nitriding temperature on microstructures and vacuum tribological properties of plasma-nitrided titanium, *Surface & Coatings Technology*, 264, 32-40.
- [118] D.Nolan, S.W.Huang, V.Leskovsek, S.Braun (2006) Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes, *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21), 5698-5705.
- [119] S.R.Hosseini, A.Ahmadi (2013) Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy, *Vacuum*, 87, 30-39.
- [120] S.Naseer, F.U.Khan, N.U.Rehman, A.Qayyum, F. Rahman, M.Zakaullah (2010) Plasma nitriding of aluminium in a pulsed dc glow discharge of nitrogen, *The European Physical Journal Applied Physics*, 49(2), 1-7.
- [121] S.Gredelj, A.R.Gerson, S.Kumar, N.Stewart McIntyre (2002) Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium, *Applied Surface Science*, 199(1-4), 234-247.
- [122] S.Gredelj, A.R.Gerson, S.Kumar, G.P.Cavallaro (2001) Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science*, 174(3-4), 240-250.
- [123] S.Gredelj, A.R.Gerson, S.Kumar, G.P.Cavallaro (2002) Inductively coupled plasma nitriding of aluminium, *Applied Surface Science*, 199(1-4), 183-194.
- [124] S.Gredelj, S.Kumar, A.R.Gerson, G.P.Cavallaro (2006) Radio frequency plasma nitriding of aluminium at higher power levels, *Thin Solid Films*, 515(4), 1480-1485.
- [125] H.Aghajani, S.Behranghi (2017) Active Screen Plasma Nitriding, knjiga *Plasma Nitriding of Steels*, Izdavač Springer, Švajcarska, p. 127-159.
- [126] R.R.M.de Sousa, F.O.de Araújo, J.A.P.da Costa, A. de S.Brandim, R.A.de Brito, C.Alves (2012) Cathodic Cage Plasma Nitriding: An Innovative Technique, *Journal of Metallurgy*, 2012, 1-6.
- [127] R.R.Mde Sousa, F.O.de Araújo, T.H.de Carvalho Costa, I.O.Nascimento, F.E.P.Santos, C.Alves Júnior, M.C.Feitor (2015) Thin TiN and TiO<sub>2</sub> Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage, *Materials Research*, 18, 347-352.
- [128] M.Naeem, A.H.Raza, M.Shafiq, M.Zaka-ul-Islam, J.Iqbal, C.J.Díaz-Guillén, M.Zakaullah (2017) Effect of pulsed duty cycle control on tribological and

- corrosion properties of AISI-316 in cathodic cage plasma nitriding, *Materials Research Express*, 4(11), 1-13.
- [129] K.Taherkhani, M.Soltanieh (2018) Composite coatings created by new method of active screen plasma nitriding on aluminium alloy 6061, *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 1247-1257.
- [130] M.I.Bashir, M.Shafiq, M.Naeem, M.Zaka-ul-Islam, J.C.Díaz-Guillén, C.M.Lopez-Badillo, M.Zakauallah (2017) Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding, 327, 59-65.
- [131] T.Tjahjono, T.W.B.Riyadi, B.W.Febriantoko, Margono, Suprpto, T.Sujitno (2019) Hardness Optimization Based on Nitriding Time and Gas Pressure in the Plasma Nitriding of Aluminium Alloys, *Materials Science Forum*, 961, 112-117.
- [132] K.Taherkhani, M.Soltanieh (2019) Investigation of nanomechanical and adhesion behavior for AlN coating and AlN/Fe<sub>2-3</sub>N composite coatings created by Active Screen Plasma Nitriding on Al 1050, *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 113-127.
- [133] K.Taherkhani, M.Soltanieh (2020) Spectroscopy study of composite coating created by a new method of activescreen plasma nitriding on pure aluminum, *Surface & Coatings Technology*, 393, 1-11.
- [134] T.Oerbandono (2021) IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> iCOMERA, Malang, Indonesia, knjiga radova, p.1-9.
- [135] H.Ahmadi, R.Abdul Aziz, Suprpto, T.Sujitno, S. Hapsari (2020) Study of microstructural and corrosion properties of aluminium alloy 7075 after plasma nitriding, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 21(1), 1-7.

## ABSTRACT

### DIRECTIONS OF DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PLASMA NITRIDING IN INDUSTRY

*This paper presents a discussion of the results of previous research of the effects of surface modification of structural materials and tool steels using plasma nitriding (PN) in order to improve their mechanical, tribological and corrosion behavior. The paper discusses the current status and future directions in the application of PN on various wearing components that are exposed to high loads, stresses and frequent temperature changes. The paper provides an overview of the relevant literature whose results show the most favorable or optimal parameters of the PN process aimed at achieving the best performance in terms of wear and corrosion resistance and hardness increase for the various materials considered. Systematization of literature data about research of the impact of low-temperature PN on stainless steels has placed emphasis on those process mechanisms that achieve benefits for surface layers without creating negative side effects in the form of loss of corrosion resistance. The strengthening of hot forging dies is considered through the reasons and problems that cause the need for the application of PN, and then paper focuses on the role of PN in achieving the tribological properties required to extend the service life of the die. Publications in which the nitriding of titanium alloys is investigated through the reduction of wear, increase of bearing capacity and microhardness depending on the input parameters of the process, ie the optimal parameters applied in order to obtain the best performance characteristics are cited. The application of PN to aluminum and its alloys is discussed, as well as the conditions of testing and the achieved improvements.*

**Keywords:** *plasma nitriding, stainless steels, hot forging die, titanium alloys, aluminium alloys, corrosion, wear*

*Review paper*

*Paper received: 22. 05. 2021.*

*Paper corrected 11. 11. 2021.*

*Paper accepted: 02. 04. 2022.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*