

PREGLED POSTUPAKA MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA METALA

MODIFICATION AND COATING OF METAL SURFACE

M. Stupnišek, B. Matijević¹

SAŽETAK

Veliki broj postupaka modificiranja i prevlačenja metalnih površina sistematizirano je svrstan prema temeljnim fizikalnim odnosno kemijskim osnovama procesa. Opisane su osnovne zakonitosti za postupke koji se primjenjuju prvenstveno u cilju povećanja otpornosti na trošenje. Navedeno je stanje razvoja nekih od postupaka a navedeni su i karakteristični primjeri primjene. Ukazano je na veliki jaz između znanstvenog istraživanja i industrijske prakse. To je slučaj i u inozemstvu, gdje se radi toga organizirano podupiru projekti dopunske izobrazbe o razvoju inženjerstva površina. Time se podupire primjena postupaka modificiranja i prevlačenja, kojima se postižu višestruka povećanja trajnosti metalnih strojnih dijelova i alata a što pridonosi značajnom povećanju kvalitete proizvoda i ekonomičnosti proizvodnje.

Ključne riječi: modificiranje, prevlačenje, inženjerstvo površina, površinski slojevi, otpornost na trošenje.

ABSTRACT:

A great number of processes for modification and coating of metal surfaces is systematised according to the basic physical, i.e. chemical principles of the process. The basic principles of the processes, which are mostly applied for increasing wear resistance, are presented. State of the art of certain processes, as well as characteristic examples of application are described. The attention is paid to the great gap between scientific research and industrial application. It is the case in the other countries too, where additional education in the field of surface engineering is provided. It encourages application of modification and coating processes, which multiply increase lifetime of metal machine parts and tools, thus contributing to significant increase of quality of products and economy of production.

Keywords: modification, coating, surface engineering, surface layers, wear resistance.

¹ Prof. dr. sc. Mladen Stupnišek, dr. sc. Božidar Matijević, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5

UVOD

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata veoma često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji a time i na ekonomičnost primjene. Iz tog se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je veoma intenzivan i povezan je s razvojem tehnike na mnogim osnovnim područjima znanosti i tehnologije. Radi brzog razvoja, povećava se jaz između znanstvenog istraživanja i razvoja prema primjeni u industriji. Posebno mala poduzeća, u kojima ne postoje razvojni odjeli, teško mogu pratiti tako intenzivan razvoj. Svjesni te činjenice, industrijski razvijene zemlje Europske zajednice organizirano podupiru prijenos znanja na području primjene novih tehnologija inženjerstva površina. U tim se zemljama provode od vlade potpomognuti programi dopunske izobrazbe o novostima na području inženjerstva površina [1]. Organiziraju se kratki seminari i tečajevi za izobrazbu zaposlenika koji su uključeni u proizvodni lanac (konstruktori, tehnolozi i neposredni radnici) za proizvodnju u kojoj nova znanja na području inženjerstva površina mogu značajno doprinijeti kvaliteti i ekonomičnosti poslovanja.

Cilj ovoga rada je da opiše stanje postupaka i tehnologija koje se primjenjuju u inženjerstvu površina radi povećanja otpornosti na trošenje metalnih konstrukcijskih dijelova i alata a za potrebe primjene u domaćim tvrtkama. Radi opširnosti svakog od postupaka, u ovom radu nije moguće obuhvatiti sve potrebne aspekte potrebne za odabir, zato se čitatelj upućuje na literaturu svakog zasebnog područja.

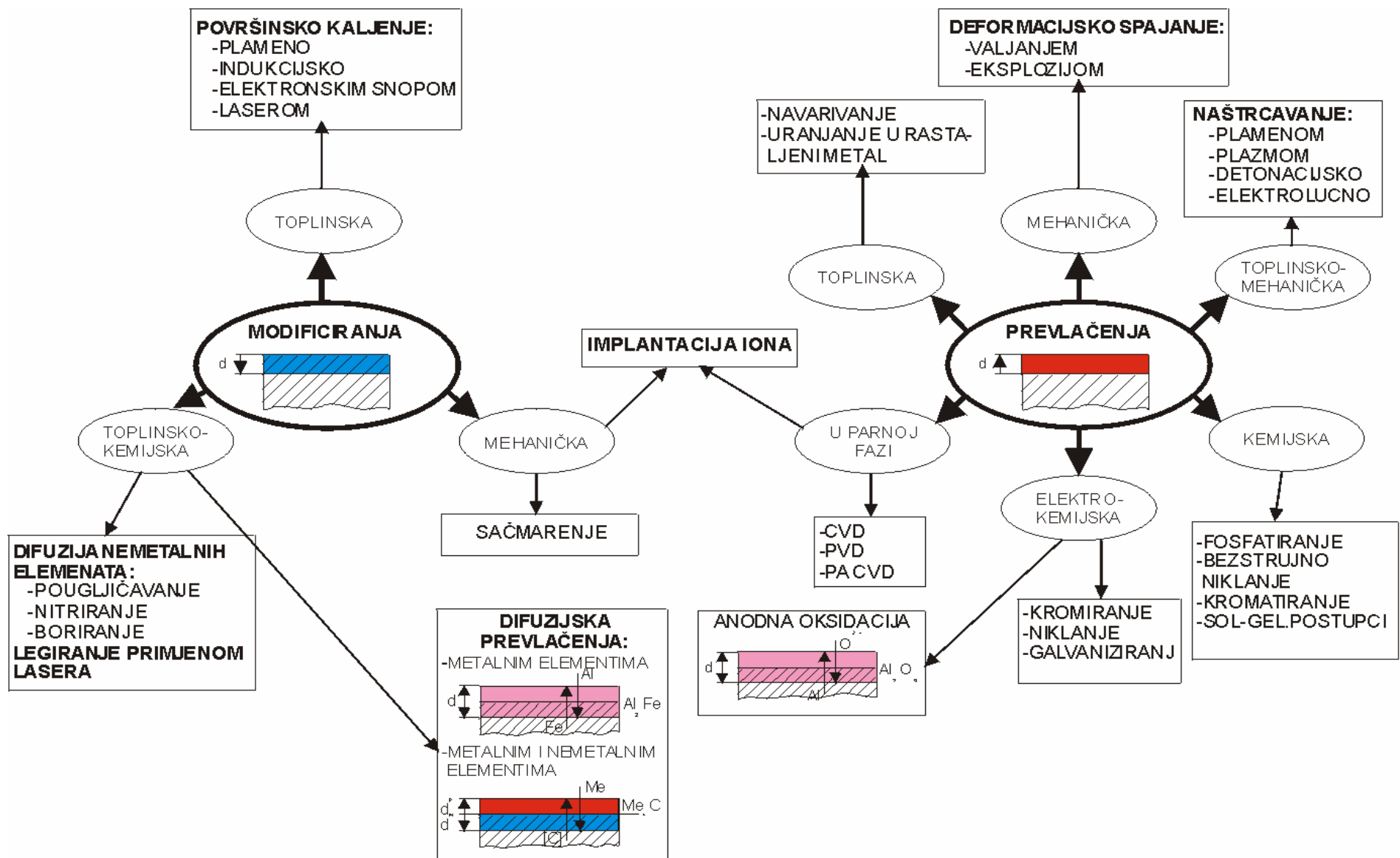
Razvoj postupaka temelji se na novim spoznajama o zakonitostima procesa u okviru fizike čvrstog stanja i termodinamike procesa, na razvoju senzora i na razvoju i primjeni matematičkih modela i računalnih programa za upravljanje procesima.

1. OSNOVNA PODJELA POSTUPAKA

Na osnovi temeljnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa izvršena je podjela i klasifikacija 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 (Slika 1). Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava koji 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 se primjenjuju i tzv. duplex postupci koji uključuju dvije vrste postupaka u slijedu.

2. POSTUPCI MODIFICIRANJA POVRŠINA

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 1: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina

2.1. Mehaničko modificiranje

Mehaničkim unošenjem tlačnih napetosti u površinski sloj metalnog materijala provode se promjene u kristalnoj rešetci (pomicanje i umnožavanje dislokacija) što pridonosi povećanju otpornosti površine. To se provodi postupcima kontroliranog sačmarenja površina konstrukcijskih dijelova, najčešće zupčanika, u cilju dodatnog povećanja nosivosti boka zuba i povišenja dinamičke izdržljivosti zupčanika [2].

2.2. Toplinsko modificiranje

Unošenjem toplinske energije u površinski sloj strojnih dijelova izrađenih od čelika i željeznih ljevova omogućava se površinsko kaljenje. Pri visokoj gustoći toplinske energije i kratkim trajanjima, ugrijavanje je ograničeno samo na površinski sloj. Postupci površinskog kaljenja su već dugi niz godina vrlo zastupljeni u industrijskoj praksi. Osim plamenog i indukcijskog zagrijavanja, u novije se vrijeme primjenjuju i noviji postupci ugrijavanja primjenom elektronskog snopa ili primjenom lasera [3,4,5]. Kod ovih postupaka dubina ugrijavanja i zakaljivanja može biti znatno manja. U tim je slučajevima moguće i "samozakaljivanje" odvođenjem topline iz tankog austenitiziranog sloja u unutrašnjost ispod sloja a bez potrebe vanjskog ohlađivanja (gašenja). U pogledu odabira materijala i njihove primjenjivosti za površinsko kaljenje, jasno je izdvojena prikladna skupina konstrukcijskih čelika za poboljšavanje te željeznih ljevova (sivi i nodularni) s perlitnom osnovom u kojoj je dovoljno vezanog ugljika [6,7].

Razvoj pojedinih tehnologija površinskog kaljenja povezan je s primjenom senzora i fleksibilnog upravljanja uz primjenu računalnih programa.

2.3. Toplinsko-kemijsko modificiranje

U ovoj podskupini su postupci u kojima se, osim unošenja toplinske energije, unošenjem drugih kemijskih elemenata mijenja kemijski sastav a time i mikrostruktura i svojstva površinskih slojeva. Nemetalni se elementi mehanizmom difuzije unose u površinski sloj metalnog materijala. U industriji strojogradnje mnogo se primjenjuju postupci pougljičavanja, nitriranja te kombinirani postupci istovremene difuzije ugljika i dušika (karbonitriranje i nitrokarburiranje) kao i varijante sa sumporom ili s kisikom [8].

- Pougljičavanje se provodi u sklopu cjelovitog postupka cementiranja kojim se postiže visoka otpornost na umor površine kod čelika za cementiranje. U primjeni je veliki broj postupaka pougljičavanja od primjene posebnih granulata, solnih kupki i plinskih atmosfera (generatorskih, sintetičkih, ioniziranih). Premda je pougljičavanje najstariji princip toplinsko-kemijske obradbe čelika, ipak je i sada veoma raširena primjena, jer se postižu najviše otpornosti u uvjetima naprezanja površinskih slojeva pri mehanizmu umora površine. Kod nekih vrsta strojnih elemenata cementiranje je skoro nezamjenjivo u uvjetima visokih specifičnih pritisaka, na primjer kod zupčanika za prijenos snage. Prisutan je stalan razvoj tehnologija pougljičavanja; primjenjuju se senzori za kontrolu plinskih atmosfera i matematički modeli te programi za upravljanje procesima u cilju postizanja optimalnih profila koncentracija ugljika i mikrostrukture u cementiranom površinskom sloju čeličnih dijelova [9].

- Postupci nitriranja također su u širokoj primjeni. Postoji veliki broj postupaka i tehnologija u solnim kupkama, plinskim i ioniziranim atmosferama. Najčešće se osim dušika u površinski sloj istovremeno uvode i drugi nemetalni elementi (C, O, S) tako da su to postupci nitrokarburiranja, nitrooksikarburiranja, sulfonitriranja i dr. U površinskom sloju čelika postiže se relativno tanka “zona spojeva” nitrida odnosno karbonitrida tipa Fe_4N (gama) ili $Fe_{2-3}N$ (epsilon) koja daje visoku otpornost površine prema adhezijskom mehanizmu trošenja [10]. Ispod zone spojeva je difuzijska zona u kojoj je dušik otopljen u feritu što doprinosi povećanju otpornosti na mehanizam umora površine. Budući da se postupci provode pri temperaturama do 580 °C, promjene dimenzija su relativno male, što omogućava izradbu dijelova s uskim tolerancijama dimenzija pri čemu je nitriranje završna obradba. Novije tehnologije nitriranja primjenjuju nove senzore za kontrolu plinske atmosfere i mikroprocesorske postupke upravljanja koji se temelje na matematičkim modelima za opis procesa [11]. Nitrirani sloj, slika 2. ima osim visoke otpornosti prema adhezijskom mehanizmu trošenja i povećanu otpornost prema koroziji. Još veća otpornost prema koroziji postiže se dodatnim postupcima kontrolirane oksidacije kojima se postiže tanki sloj kompaktnog oksida tipa magnetita Fe_3O_4 . U primjeni su postupci dodatne obradbe u solnim kupkama (QPQ) [12] i u plinskim atmosferama (EPILOX).



Slika 2. Mikrostruktura karbonitriranog uzorka C15, 580 °C/90 min.

- Postupci karbonitriranja (istovremena difuzija ugljika i dušika) relativno malo se primjenjuju u industrijskoj praksi premda oni daju svojstva koja sadrže pozitivne karakteristike pougljičavanja (cementiranja) i nitriranja. Postoje postupci visokotemperaturnog karbonitriranja (s promjenom mikrostrukture u jezgri) i postupci niskotemperaturnog karbonitriranja (bez promjene mikrostrukture u jezgri).
- U ovu skupinu spadaju i postupci boriranja kojima se pri povišenim temperaturama postižu veoma tvrdi slojevi borida koji imaju visoku otpornost prema abrazijskom mehanizmu trošenja [13]. Premda se radi o postupcima koji ne zahtijevaju velika ulaganja, oni nisu našli široku primjenu u praksi.
- U skupinu toplinsko kemijskog modificiranja spadaju i postupci površinskog legiranja primjenom lasera. To su novi postupci koji obećavaju velike mogućnosti, međutim, za sada njihova primjena nije široka, vjerojatno i radi visokih troškova opreme [5].

3. POSTUPCI PREVLAČENJA

I kod prevlačenja se primjenjuju različiti postupci koji se prema temeljnom mehanizmu (toplinski, mehanički, kemijski ili u kombinaciji) mogu svrstati u sljedeće podskupine:

3.1. Toplinska prevlačenja

Površinski sloj nastaje primjenom topline za rastaljivanje metalnog materijala koji potom kristalizira na površini obrađivanog osnovnog metalnog materijala. Tako se nanose metalni slojevi postupcima navarivanja i postupcima uranjanja u rastaljeni metal. Navarivanja se provode u cilju povećanja otpornosti na trošenje kao i za povećanje otpornosti prema kemijskom utjecaju. Obično su to deblji slojevi širokog polja tolerancija dimenzija i koji se nakon istrošenja mogu regeneracijom obnoviti. Uranjanje u rastaljeni metal (nižeg tališta od čelika, na primjer Zn, Pb) primjenjuje se uglavnom za povećanje otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju.

3.2. Mehanička prevlačenja

Mehaničkim djelovanjem ostvaruje se deformacijsko spajanje različitih metalnih materijala koji imaju bitno različita svojstva, najčešće otpornost prema kemijskom djelovanju. Pored ranijih postupaka spajanja primjenom toplog valjanja (platiranje limova), sve više se primjenjuje eksplozijsko spajanje.

3.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje

Toplinskom energijom se rastali dodatni materijal a rastaljene čestice mehaničkim udarom usmjeravaju na površinu obrađivanog predmeta te tamo kristaliziraju. Različitim postupcima naštrcavanja (plamenom, plazmom, detonacijski, elektrolučno) nanose se različiti metali i legure i mješavine s keramičkim materijalima u cilju povećanja otpornosti na trošenje ali u cilju povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju. Za razliku od navarivanja, naštrcavanjem se nanose tanji slojevi jednolike debljine a moguće ih je također naknadno obnavljati.

3.4. Kemijsko prevlačenje

Postupci kemijskog prevlačenja primjenjuju se uglavnom radi povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. To su postupci fosfatiranja, bezstrujnog niklanja, kromatiranja i sol-gel postupci. Neke vrste tako dobivenih površinskih slojeva imaju, osim povišene otpornosti prema koroziji, i povišenu otpornost na trošenje. Tako se na primjer postupkom bezstrujnog niklanja postižu tvrdoće oko 500 HV radi otopljenog fosfora u niklu. Dodatnom toplinskom obradom dozrijevanja (starenja) pri temperaturama oko 400 °C postiže se povećanje tvrdoće do oko 1000 HV radi povoljnog djelovanja izlučenih precipitata niklova fosfida na otežavanje gibanja dislokacija [14,15].

3.5. Elektrokemijsko prevlačenje

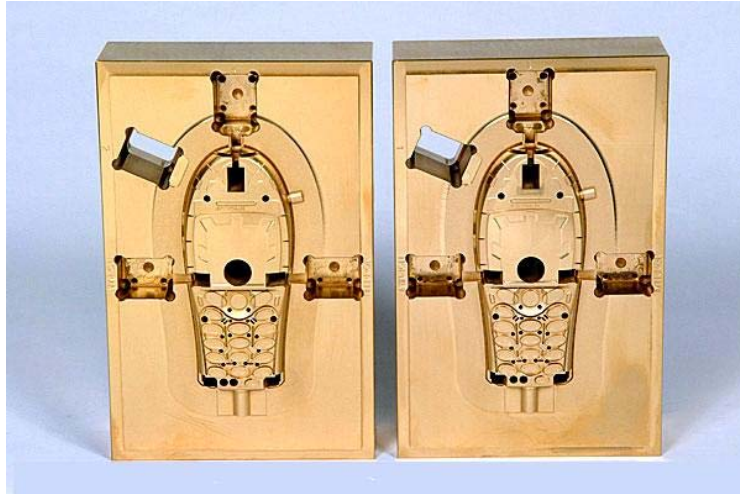
Ovi se postupci uglavnom primjenjuju u cilju povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. Kromirani površinski slojevi imaju pored visoke otpornosti prema

koroziji i povišenu tvrdoću i otpornost na trošenje (“tvrdi krom”). Lokalno nanoseni slojevi mogu se obnavljati nakon istrošenja.

3.6. Prevlačenja u parnoj fazi

U posljednje je vrijeme posebno intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izradbe konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Osim na području izradbe elemenata mikroelektronike i optike, posebno je intenzivan razvoj na području tvrdih “triboloških” slojeva. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i napose na alatima imaju niži koeficijent trenja i višestruko dužu trajnost nego ne prevučeni dijelovi. Postupcima prevlačenja u parnoj fazi nanose se stabilni i tvrdi spojevi koji spadaju u podskupine neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B₄C, SiC,...), oksidne keramike (Al₂O₃, TiO₂,...), metaloorganskih spojeva Me:CH (W₉₇C₃,...) te dijamantu sličnog ugljika (DLC- Diamond Like Carbon) [16]. Postoje postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PA CVD):

- Postupci CVD (Chemical Vapour Deposition) provode se pri temperaturama oko 1000 °C i primjenjuju se najčešće za sinterirane tvrde metale. Budući da je prethodno sinteriranje provedeno pri višim temperaturama, pri postupku CVD na nastaju promjene mikrostrukture i dimenzija. Prevlačenje alatnih čelika po ovom postupku povezano je s tehnološkim poteškoćama koje su vezane uz potrebu naknadnog kaljenja osnovnog materijala ispod prevlake pri čemu se dešavaju promjene dimenzija a nužna je i primjena vakuumskih peći [17].
- Postupci PVD (Physical Vapour Deposition) provode se pri znatno nižim temperaturama (oko 500 °C) što omogućuje prevlačenje alata koji su izrađeni od brzoreznih čelika i alatnih čelika za topli rad koji su prethodno kaljeni i popušteni (iznad 500 °C) te obrađeni na konačne dimenzije [18]. Alati za obradbu metala rezanjem (glodala, svrdla,..) alati za oblikovanje deformacijom (trnovi, matrice,...), alati za tlačno lijevanje metala (cilindri, kokile,...) kao i alati za oblikovanje polimernih proizvoda (napose s abrazivnim punilima) najčešći su primjeri primjene postupaka prevlačenja tribološkim slojevima, slika 3.
- Postupci PA CVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) uključuju elemente osnovnih procesa karakterističnih za CVD i PVD postupke što omogućuje sniženje temperature postupka do oko 200 °C. Time se proširuje primjena i na alatne čelike za hladni rad koji imaju malu otpornost prema popuštanju te se popuštaju pri niskim temperaturama.



Slika 3. Segmetn alata za injekcijsko prešanje prevučen slojem TiN

U novije se vrijeme primjenjuju i kombinirani tzv. duplex postupci kojima se postižu kombinacije svojstava. primjer je primjene prvo postupka ionskog nitriranja (modificiranje) i naknadno postupka PVD [19]. Za očekivati je da će se u budućnosti najviše razvijati kombinirani postupci jer se njima postižu još bolja svojstva.

4. GRANIČNE VRSTE POSTUPAKA

Osim navedenih, postoje i postupci koji se ne mogu jednoznačno svrstati u dvije osnovne skupine (modificiranje i prevlačenje) jer sadrže elemente procesa koji spadaju objema skupinama:

- Implantacija iona provodi se u parnoj fazi pri čemu se ioni (najčešće dušika) ubrzavaju u površinu i na taj način mehaničkim poticajem uvode u rešetku obrađivanog metalnog materijala. Primjena ovih postupaka za sada je još ograničena na uža specifična područja [5].
- Anodnom oksidacijom se u elektrokemijskom procesu stvara površinski sloj oksidiranjem obrađivanog aluminijskog u tvrdi spoj oksida Al_2O_3 . Osim visoke otpornosti prema koroziji, ovaj sloj ima i visoku otpornost na trošenje te predstavlja značajnu tribološku prevlaku za mekani aluminij i njegove legure [15].
- 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 [20]. Takovi postupci su već dugo vremena u industrijskoj praksi kao na primjer postupak aluminiziranja ali u rijetkim primjerima zaštite od trošenja u uvjetima mehanizma tribooksidacije (na primjer lopatice plinskih turbina).
 - U ovu prijelaznu podskupinu spadaju 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

[21]. Jaki karbidotvorni element (Cr, V, Nb, W ili Ti) iz reakcijskog medija (solna kupka ili granulat) pri visokim temperaturama (oko 1000 °C) reagira s ugljikom otopljenim u austenitu stvarajući posebne karbide Cr_7C_3 , V_8C_7 , NbC, WC ili TiC, koji imaju visoku tvrdoću i visoku otpornost prema trošenju kod mehanizama trošenja abrazijom, adhezijom i tribokemijom ali niske otpornosti prema umoru površine. Ispod nastalog karbidnog sloja mijenja se djelomično i kemijski sastav uslijed difuzije karbidotvornog elementa od površine prema unutrašnjosti i ugljika iz unutrašnjosti prema površini. Taj dio površinskog sloja je “modificiran” a nad tim je karbidna prevlaka, slika 4.



Slika 4. Mikrostruktura čelika C60 vanadiranog pri 950 °C/ 240 min, povećanje 200: 1

Štetna popratna pojava djelomičnog razugljičenja ispod karbidnog sloja otklonjena je postupkom koji je razvijen u okviru znanstveno istraživačkog projekta MZT broj 120-044 a sastoji se od prethodnog pougljičavanja kojim se unese dodatna količina ugljika potrebna za stvaranje karbidnog sloja [22]. Razvijenim programom izračunavaju se tehnološki parametri takova pougljičavanja za postizanje zadane debljine karbidnog sloja. Ta se količina ugljika potroši pri naknadnoj etapi difuzijskog stvaranja karbidnih slojeva, tako da se zadrži razina ugljika po cijelom presjeku obratka. Dodatno uneseni ugljik doprinosi i povećanju brzine stvaranja karbidnog sloja što je značajno budući da su brzine stvaranja karbidnih slojeva relativno male. Budući da u ovakvu procesu izravno sudjeluje u austenitu otopljeni ugljik, veoma je važan odabir prikladnog materijala. Osim ugljika, veoma važan utjecaj imaju i legirajući elementi koji otopljeni u austenitu različito utječu na termodinamičku aktivnost ugljika u austenitu. Kompleksno djelovanje ugljika i legirajućih elemenata te temperature procesa na kinetiku stvaranja karbidnog sloja obuhvaćeno je razvijenim matematičkim modelom i računalnim programom [23]. Ovisno o temperaturi i trajanju procesa te kemijskom sastavu čelika postižu se slojevi debljine do oko 20 mikrometara i tvrdoće od 2000 do 3500 HV ovisno o vrsti karbida. Da bi tako tanki i tvrdi karbidni sloj imao čvrstu podlogu, primjenjuje se kaljenje osnovnog čelika, koje je međutim povezano s promjenama dimenzija. Kako se ne primjenjuje naknadno brušenje, dimenzijske promjene mogu uvjetovati tehnološke korekcije pri izradbi kao i ograničenje u primjeni za dijelove koji imaju veoma uske tolerancije dimenzija.

ZAKLJUČAK

Veliki broj postojećih postupaka modificiranja i prevlačenja, koji se koriste u cilju povećanja otpornosti na trošenje, sve više se primjenjuje u industrijskoj praksi a razvijaju se i novi postupci. Svaki od postupaka je specifičan kako u pogledu podobnosti za mehanizme i uvjete trošenja tako i u pogledu primjenjivosti obrađivanih materijala i tehnoloških posebnosti primjene. Zato je pravilan odabir povezan sa cjelovitom analizom svih utjecajnih čimbenika.

ZAHVALA

Razvoj postupka difuzijskog stvaranja karbidnih slojeva, izradbu opreme, matematičkih modela i računalnih programa materijalno i administrativno potpomoglo je Ministarstvo znanosti i tehnologije te Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, kojima se upućuje velika zahvala.

LITERATURA

1. C. Mitterer, A. Hoch, W. Waldhauser: The European Surface Technological Industry, Proceedings of the 7th International Seminar of the IFHT, Budapest 1999., 11-18.
2. N. N. Shot Peening Applications, Metal Improvement Co., 7th Edition, New Yersey.
3. M. Stupnišek: Plameno površinsko kaljenje kliznih staza od sivog lijeva u gradnji alatnih strojeva, Strojstvo 13(1971)1-4, 27-33.
4. G. Benkowsky: Induktionserwärmung, VEB Verlag Technik, Berlin 1980.
5. Lasers in Surface Engineering, ASM International, Materials Park 1998.
6. M. Stupnišek: Čelici za poboljšavanje pogodni za plameno i indukcijsko kaljenje, Crna metalurgija, Metalbiro, Zagreb, 1969.
7. M. Stupnišek: Kaljivost sivog i nodularnog lijeva, Livarstvo 4(1989)3, 79-83.
8. H. J. Eckstein: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977.
9. M. Stupnišek, Z. Virag: Novi matematički model plinskog pougličavanja čelika, Zbornik radova FSB 1982, 85-99.
10. B. Liščić, M. Stupnišek, F. Cajner, T. Filetin: Toplinska obradba-Praktikum, FSB Zagreb, 1991.
11. N. N.: ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating, ASM, The Materials Information Society, 1991.
12. E. Taylor: QPQ Salt Treatment that prevents Corrosion, Metal Progress (1983)7, 21-25.
13. B. Matijević: Toplinsko-difuzijski proces boriranja čelika, Magistarski rad, FSB Zagreb 1992.
14. S. A. Watson: Electroless Nickel Coatings, Nickel Development Institute, Technical Series No 10055, 1989.
15. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
16. T. Burakovsky, T. Wierzchon: Surface Engineering of Metals, CRC Press, Washington DC 1998.

17. A. Milošević, M. Stupnišek: Kemijska depozicija tvrdih slojeva iz parne faze, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja "Nove tehnologije toplinske obrade metala", Zagreb, 1990., 181-189.
18. B. Novinšek: JOSTiN- Tehnološke informacije, Inštitut "Jožef Štefan", Ljubljana, Slovenija
19. M. Torkar, V. Leskovšek, B. Štefotič, B. Novinšek: Utrjevanje površine hitroreznega jekla z ionskim nitriranjem in dodatno trdo prevlako, 6. Konferenca o materialih in tehnologijah, Portorož- Slovenija, 1998.
20. H. Mühler: Eindiffusion von Fremdelementen in Eisenwerkstoffe, HTM 28(1973)4, 247-259. i HTM 29(1974)3, 143-159.
21. T. Arai: Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan, J. Heat Treatment 18(1979)2, 15-22.
22. M. Stupnišek, B. Matijević: Oplemenjivanje alata tvrdim karbidnim slojem, Zbornik savjetovanja "Suvremene tehnologije toplinske obradbe čelika", Zagreb 1998., 41- 50.
23. B. Matijević: Kinetika difuzijskog stvaranja karbidnih slojeva, Doktorska disertacija, FSB Zagreb 1997.