

# Kinetika aluminiziranja titanovih legura

---

**Mustafić, Haris**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:462879>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-14**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Haris Mustafić**

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Haris Mustafić

Zagreb, 2015.

**IZJAVA**

Izjavljujem da sam ovaj rad pod nazivom *Kinetika aluminiziranja titanovih legura* izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se Prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na pristupačnosti, savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada. Posebno zahvaljujem svojim roditeljima i obitelji na razumijevanju i potpori tijekom studiranja.

U Zagrebu, prosinac 2015.

Haris Mustafić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Haris Mustafić** Mat. br. : 0035178870

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Kinetika aluminiziranja titanovih legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Kinetics of aluminizing of titanium alloys**

Opis zadatka:

Aluminiziranje u granulatu ima široku primjenu za poboljšavanje korozijske postojanosti i otpornosti oksidaciji pri povišenim temperaturama kod različitih vrsta materijala. Najčešće se primjenjuje kod ugljičnih i legiranih čelika, legura na bazi Ni ili Ti te nehrdajućih čelika. Konvencionalni postupci aluminiziranja uglavnom se provode iznad 900 °C u trajanju od nekoliko sati. Granulati za aluminiziranje se uglavnom sastoje od čistog Al, ispune  $Al_2O_3$  te različitih aktivatora kao npr.  $AlCl_3$ , NaCl ili  $NH_4Cl$ . Pored temperature i trajanja aluminiziranja, sastav granulata a posebno vrsta i sadržaj aktivatora ima značajan utjecaj na kinetiku procesa aluminiziranja titanovih legura.

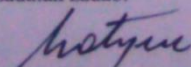
U radu je potrebno:

- opisati postupke aluminiziranja različitih vrsta materijala,
- opisati legure titana i njihovu primjenu,
- u eksperimentalnom dijelu rada odabrati leguru titana, provesti izradu uzoraka te odrediti tehnološke parametre aluminiziranja,
- primjenom suvremenih standardiziranih metoda karakterizacije slojeva provesti karakterizaciju dobivenih slojeva.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Božidar Matijević

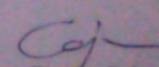
Rok predaje rada:

26. studenog 2015.

Predvideni datum obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1. Uvod	1
2. Titan i titanove legure	2
3. Svojstva titana i titanovih legura	3
3.1. Kemijska i fizikalna svojstva titana	3
3.2. Postupci dobivanja titana	5
3.3. Tehnički titan	6
3.4. Legure titana	8
4. Toplinska obrada titan legura	12
5. Korozijska postojanost titana	16
6. Primjena titana i titanovih legura	18
7. Aluminiziranje	20
7.1. Pregled postupaka aluminiziranja	21
7.1.1. Aluminiziranje uranjanjem	22
7.1.2. Aluminiziranje u granulatu	23
7.1.3. Aluminiziranje raspršivanjem	24
7.1.4. Aluminiziranje u vakuumu	25
7.1.5. Aluminiziranje u plinu	25
7.1.6. Elektrolitičko prevlačenje aluminijem	25
8. Nastajanje i svojstva aluminijskog sloja	26
8.1. Nastajanje aluminijskog sloja	26
8.2. Svojstva aluminijskog sloja	31

---

9.	Primjena postupka aluminiziranja	33
10.	Eksperimentalni dio	35
10.1.	Izbor materijala	35
10.2.	Priprema uzoraka za aluminiziranje	36
10.2.1.	Priprema smjese prahova za aluminiziranje	37
10.2.2.	Aluminiziranje uzoraka	38
10.3.	Kvalitativna dubinska analiza uzoraka	41
10.4.	Skeniranje uzoraka (SEM) s energodisperzivnim detektorom X-traka (EDX)	44
10.5.	Metalografska ispitivanja uzoraka	45
10.5.1.	Zalijevanje uzoraka	47
10.5.2.	Brušenje uzoraka	48
10.5.3.	Poliranje uzoraka	49
10.5.4.	Nagrizanje uzoraka	51
10.6.	Rezultati metalografskih ispitivanja	51
11.	Zaključak	55
	Literatura	56
	Prilozi	58

**POPIS SLIKA**

Slika 1. Cilindar od čistog titana [2]	2
Slika 2. Heksagonska prostorna rešetka [2]	7
Slika 3. Prostorno centrirana kubična rešetka [2]	7
Slika 4. Endoproteza Müller izrađena rezanjem iz ploče iz legure Ti6Al4V [3]	9
Slika 5. Podjela titanovih legura obzirom na fazno djelovanje legiranih elemenata [3]	9
Slika 6. Podjela titanovih legura obzirom na fazno djelovanje legiranih elemenata [3]	10
Slika 7. Dijagrami slijevanja titanovih legura [3]	11
Slika 8. Toplinsko očvršćavanje ( $\alpha+\beta$ ) titan legura (1. rastvorno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (voda ili zrak)) [5]	12
Slika 9. Metalografija legure Ti6Al4V, dozrijevanje pri temperaturi od 540 °C [3]	14
Slika 10. Metalografija legure Ti6Al4V, očvršćivanje dozrijevanjem [3]	14
Slika 11. Metalografija legure Ti6Al4V, žarena struktura [3]	15
Slika 12. Tvrdća legure Ti6Al4V u ovisnosti o temperaturi zagrijavanja [3]	15
Slika 13. Rupičasta korozija na titanu i titanovim legurama [6]	16
Slika 14. Opća korozija [6]	17
Slika 15. Dentalni implantat nadomjestak, izrađen od titana koji se ugrađuje u čeljust kao zamjena za korijen izgubljenog zuba [7]	18
Slika 16. Okvir naočala od titanovih legura [2]	19
Slika 17. Prikaz difuzijskog sloja nakon provedenog postupka aluminiziranja [8]	20
Slika 18. Shematski prikaz automatizirane proizvodnje aluminijskih prevlaka [15]	22
Slika 19. Dijagram stanja Fe – Al [8]	26
Slika 20. Mikrostruktura aluminijskog sloja na niskougljičnom S235JR čeliku nakon uranjanja u 99% taljevinu aluminija na 3 minute i naknadnog zagrijavanja na temperaturu od 650 °C na 1,5 sati [12]	27
Slika 21. Mikrostruktura srednje ugljičnog čelika nakon aluminiziranja uranjenjem u čistu taljevinu aluminija na 30 minuta i poliranjem površine obratka u 2% Nitalu	28
Slika 22. Mikrostruktura srednje legiranog čelika nakon kraćeg držanja u taljevini aluminija gdje se vidi aluminijski i intermetalni sloj [12]	28



Slika 23. Prikaz ovisnosti debljine intermetalnog sloja o vremenu držanja za srednje ugljični čelik pri postupaku aluminiziranja uranjanjem za razne temperature taljevine	29
Slika 24. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o vremenu trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom preradom	30
Slika 25. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o temperaturi trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom mehaničkom vibracijom [9]	30
Slika 26. Dijagram ovisnosti povećanja mase o trajanju držanja uzoraka na 600 °C kroz 200 sati za različite čelike [9]	31
Slika 27. Oksidacijski test za aluminizirani i nealuminizirani srednjeugljični čelik za postupak aluminiziranja u prašku potpomognutim istosmjernom strujom od 4A [9]	32
Slika 28. Ispitivanje na oksidaciju pri temperaturi od 850 °C za niskougljični i nehrđajući 1Cr18Ni9Ti čelik [11]	32
Slika 29. Dijagram ljuštenja ugljičnog i Fe-5Cr-Mo čelika na temperaturi od 600 °C [9]	32
Slika 30. Prikaz dijelova koji se aluminiziraju	34
Slika 31. Prikaz ručnog poliranja uzoraka	36
Slika 32. Uređaj „Shaker Mixer Type T2F“ za miješanje prahova	37
Slika 33. Retorta korištena za aluminiziranje uzoraka	38
Slika 34. Pripremljena retorta s uzorcima i smjesom prahova za aluminiziranje	39
Slika 35. Peć s retortom i sondom za mjerenje temperature postupka aluminiziranja	40
Slika 36. Uređaj LECO GDS 850A za optičku emisijsku spektrometriju	41
Slika 37. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 640 °C u trajanju od 6 sata	42
Slika 38. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 640 °C u trajanju od 6 sati u području do 12 nm	42
Slika 39. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja prvog uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 750 °C u trajanju od 6 sati	43

---

Slika 40. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 750 °C u trajanju od 6 sati u području do 12 nm	43
Slika 41. Uređaj za SEM/EDX analizu	44
Slika 42. EDX analiza uzorka	45
Slika 43. Uređaj Buehler pneumatic press	47
Slika 44. Uzorak zaliven u polimernu masu	48
Slika 45. Uređaj Buehler Phoenix Alpha	49
Slika 46. Uređaj Struers Dap-V	50
Slika 47. Eksikator za čuvanje uzoraka	51
Slika 48. Mikroskop Olympus GX51	52
Slika 49. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku legure Ti6Al4V aluminizirane pri 640 °C u trajanju 6 sati	52
Slika 50. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku, 500x	53
Slika 51. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka legure Ti6Al4V aluminiziran pri 750 °C u trajanju 6 sati	54
Slika 52. Mikrostruktura rubnog sloja, 500x	54

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titana [2]	4
Tablica 2. Legirajući elementi u titanu [3]	8
Tablica 3. Usporedba i karakteristike postupaka aluminiziranja [16]	21
Tablica 4. Karakteristike intermetalnih faza u Fe – Al sustavu [11]	27
Tablica 5. Prikaz kemijskog sastava titanove legure Ti6Al4V	35
Tablica 6. Parametri brušenja uzoraka	49
Tablica 7. Parametri poliranja uzoraka	50

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
d	μm	debljina sloja
θ	°C	temperatura
A	%	istezljivost
E	N/mm <sup>2</sup>	Youngov modul elastičnosti
T <sub>t</sub>	°C/K	talište
T <sub>v</sub>	°C/K	vrelište
t	s,min,h	trajanje, vrijeme
α	10 <sup>-6</sup> /K	toplinska rastezljivost

## **SAŽETAK**

Postupci modificiranja i prevlačenja površina imaju sve veću primjenu pri izradi strojarskih dijelova i alata. Stoga je u posljednjem desetljeću zabilježen znatan porast primjene postojećih i istraživanja novih metoda i postupaka oplemenjivanja površina. Područje primjene je poprilično široko, od primjerice primjene na alatima za preoblikovanje sirovina do promjene estetskog izgleda završnih proizvoda. Cilj njihove primjene je produljenje vijeka trajanja, povećanje kvalitete, smanjenje troškova održavanja alata i proizvoda što se u konačnici odražava na znatnije povećanje ekonomske isplativosti. Želi se s relativno malim povećanjem troškova proizvodnje, smanjiti ukupne troškove u vijeku trajanja alata ili proizvoda. Jedan od postupaka modificiranja i prevlačenja površina je i postupak aluminiziranja. To je postupak difuzijskog uvođenja aluminija u površinski sloj osnovnog materijala. Pri tome na površini čelika nastaje intermetalni spoj koji daje povećanu otpornost površine osnovnog materijala za određene primjene. Za provođenje eksperimentalnog dijela rada odabrana je titanova legura Ti-6Al-4V. Eksperimentalni dio aluminiziranja proveden je u laboratoriju za toplinsku obradbu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Ključne riječi: modificiranje, prevlačenje, aluminiziranje.

**SUMMARY**

Processes of surface modification and coating are used widely for manufacturing engineer parts and tools. Area of application is very wide, of such as tools for reshaping raw materials and changing look of final products. Targets of their application are to extend service life, increasing quality, reducing cost of maintenance tools and products which finally effects significantly on increasing economic viability. Goal is with relatively small increased manufacture cost, decrease total costs in tool or part service life. One of processes modification and coating is aluminizing. It is process of diffusion aluminum into surface of substrate. In experimental part of this paper is selected titanium alloy Ti6Al4V. Experimental part of aluminizing is conducted in laboratory for hot work on Faculty of mechanical engineering and naval industry.

Key words: modification, coating, aluminizing

## 1. Uvod

Postupcima modificiranja i prevlačenja površine koriste se s ciljem poboljšanja postojećih svojstva različitih tehničkih materijala. Postupci su podijeljeni na osnovi temeljnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa i dijele se na postupke modificiranja površina, postupke prevlačenja površina, granične vrste postupaka [1]. Postupak aluminiziranja svrstava se u toplinsko-kemijske postupke modificiranja površina. Aluminiziranje pri povišenoj temperaturi najčešće se primjenjuju kako bi se poboljšala otpornost na koroziju i oksidaciju pri visokim temperaturama. Nastale aluminizirani slojevi na čeliku sastoje se od različitih Fe-Al intermetalnih spojeva (željeznih aluminida), kao što su npr.  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}$ . Intermetalni spojevi imaju kombinaciju dobrih svojstava kao što su mala gustoća, dobra otpornost na trošenje, jednostavna depozicija, otpornost oksidaciji pri visokim temperaturama. Visokotemperaturna otpornost većine aluminida se bazira na formiranju zaštitne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prevlake nakon izlaganja oksidacijskoj atmosferi. Takav dobiveni sloj osigurava dobru difuzijsku barijeru pri visokim temperaturama, čime se postiže višestruka trajnost metalnih dijelova u uvjetima rada u agresivnoj atmosferi, a što doprinosi povećanju ekonomičnosti proizvodnje. Poboljšanje svojstava aluminida može se postići optimizacijom sastava prevlaka i kontrolom procesa aluminiziranja. Postupak aluminiziranja metalnih materijala može se provesti različitim metodama, kao što su aluminiziranje u smjesi praha, uranjanje u talinu aluminija, prevlačenjem u parnoj fazi, toplinsko naštrcavanje i dr. Sredstva koja se koriste za jednostavne toplinsko-kemijske postupke oplemenjivanja površina aluminiziranjem mogu biti u kapljevitom (tekućem) agregatnom stanju (rastaljeni aluminij) ili u čvrstom (krutom) agregatnom stanju tj. u smjesi prahova različitog sastava. Postupak aluminiziranja u smjesi prahova relativno je jednostavan, efikasan i jeftin. Prevlake nastale postupkom aluminiziranja sastoje se od više slojeva koji se razlikuju po faznom sastavu i mehaničkim svojstvima. Formiranje slojeva u prevlaci kontrolirano je sastavom smjese praha koja se koristi u procesu, kao i temperaturom procesa.

## 2. Titan i titanove legure

Materijali na bazi titana, zahvaljujući izvanrednim svojstvima, posljednjih desetljeća nalaze široku primjenu u različitim granama industrije, uključujući i biomedicinsko inženjerstvo. Svojstva elementarnog titana su visoka temperatura taljenja, mala gustoća, dobra otpornost prema koroziji sve do 500°C, stabilna mehanička svojstva u temperaturnom intervalu od 200°C do 600°C, čvrstoća i krutost slični su čeliku, ali oko 40% manje gustoće od čelika i veće čvrstoće od aluminija. Treba naglasiti da je njegov osnovni nedostatak nizak modul elastičnosti, stoga se ne može postići veća krutost konstrukcije. Titanove legure odlikuju se malom gustoćom i visokom otpornošću na koroziju. Postojane su na visokim temperaturama, imaju visoka mehanička svojstva s čvrstoćom i do 1600 MPa. Posjeduju mali koeficijent širenja i mogu se primijeniti za komponente koje su izložene temperaturnim promjenama. Posljednjih desetljeća počinje industrijska proizvodnja i učestalija upotreba titana i njegovih legura u više područja ljudskih djelatnosti. Primjenu nalazi u svemirskoj industriji, zrakoplovstvu, kemijskoj industriji, medicini, arhitekturi, naftnim platformama u moru, automobilskoj industriji te drugim područjima. Iako je izvanredan metal, proizvodnja titana i njegovih legura iziskuje dosta sredstava stoga se još uvijek smatra povlasticom. Upotrebom titan materijala čovjek je unaprijedio kvalitetu svojih proizvoda i osigurao put modernom tehnološkom razvoju.



Slika 1. Cilindar od čistog titana [2]



### 3. Svojstva titana i titanovih legura

#### 3.1. Kemijska i fizikalna svojstva titana

Titan je kemijski element, simbol Ti, atomskog broja 22, atomske mase 47,867 i relativne gustoće 4506 kg/m<sup>3</sup>. Pripada skupini prijelaznih metala za koje je karakteristično više valentnih stanja, tako da titan ima različite valencije koje se javljaju u dvo-, tro- i tetra valentnom stanju. U literaturi se spominju oblici od više tetravalentnog stanja ali nikad nisu dokazani. U prirodnoj izotopnoj smjesi titan ima pet stabilnih izotopa, a poznati su i nestabilni radioaktivni izotopi. Titan je srebrnastobijeli metal, nemagnetskih svojstava i vrlo važan tehnički materijal. U hladnom je stanju krhak i može se pretvoriti u prah, a ugrijan do užarenosti je kovak i lako se izvlači u žicu. Važan je tehnički materijal i upotrebljava se u konstrukcijske svrhe, jer posjeduje svojstva nehrđajućeg čelika, veliku mehaničku čvrstoću, dobru žilavost i odličnu korozivnu postojanost. Titan nije dobar vodič topline i elektriciteta. Ima vodljivost daleko manju od bakra, čvrst je kao čelik, a gustoća mu je upola manja nego kod čelika, dok mu je čvrstoća dva puta veća od čvrstoće aluminija. U nezagrijanom stanju titan ne reagira s anorganskim kiselinama i vrućim lužinama, ali se pri povišenoj temperaturi otapa u koncentriranoj fluoridnoj, klorovodičnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini. Korozivno djelovanje sumporne kiseline najjače je pri njezinom udjelu od 80%. Pri povišenoj temperaturi titan će reagirati s četiri organske kiseline: mravljom, oksalnom, trikloroocetnom i trifluoroocetnom kiselinom. Njegovo kemijsko ponašanje pokazuje mnoge sličnosti sa silicijem i cirkonijem. U vodenim otopinama, osobito u nižim oksidacijskim stanja ima sličnosti s otopinama kroma i vanadija. Čisti titan nije topljiv u vodi, ali je topljiv u koncentriranim kiselinama. Titan, cirkonij i hafnij pripadaju četvrtoj skupini prijelaznih elemenata. Cirkonij i hafnij pokazuju veću međusobnu sličnost u odnosu na titan. Zajednička elektronska konfiguracija im je  $(n - 1)d^2ns^2$  s dva ne sparena elektrona u odgovarajućim d-orbitalama. Tališta i vrelišta ovih elemenata rastu u skupini prema dolje što je u skladu s jakošću veze između atoma u elementarnom stanju. Prva energija ionizacije kod sva tri elementa je prilično niska, međutim velike vrijednosti za četvrtu energiju ionizacije, zajedno s ostalim energijama, pokazuju da se realno ne može očekivati postojanje iona s četiri pozitivna naboja i ne postoje

ni kod jednog od ovih elemenata niti u čvrstom agregatnom stanju, niti u vodenim otopinama. Prema standardnim redoks-potencijalima pretpostavilo bi se da su ovi elementi jako reaktivni. Međutim, ovi elementi, osobito titan, lako prelaze u pasivno stanje i otporni su prema raznim korozivskim utjecajima. Titan je zbog svojih mehaničkih i kemijskih svojstava često nazivan „metalom budućnosti“. U odnosu na ostale uobičajene konstrukcijske materijale je skup metal. Neplemenit je metal s elektrodnom potencijalom:  $E(\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}) = -1,750 \text{ V}$ . Vrlo je otporan u sredinama u kojima se može stvoriti pasivni film, a za to su dovoljna i slaba oksidacijska sredstva. Nestabilan je u sredinama koje otapaju oksidacijski sloj. Titan se vrlo lako elektrokemijski pasivira što dolazi do izražaja u njegovoj odličnoj korozivskoj otpornosti na uvjete u atmosferi, slatkoj i slanoj vodi, otopinama soli i razrijeđenim otopinama kiselina i lužina. Koncentrirana klorovodična i sumporna kiselina dovode do stvaranja točkaste korozije na površini titana. Potencijal pasiviranja titana je već kod  $E = -0,4 \text{ V}$ , tako da se pasivnost postiže već vrlo slabim oksidacijskim sredstvima. Zbog male gustoće titana proizlazi velik omjer mehaničke otpornosti i mase, a razlog tome je primjena u zrakoplovstvu i raketnoj industriji. Titan i njegove legure su vlačne čvrstoće od 250 do 700 N/mm<sup>2</sup>, vrijednosti su ekvivalentne za one čvrstoće koje se nalaze u većini legura čelika. Titan ima visoku temperaturu taljenja 1670°C, a to je oko 400°C iznad točke taljenja čelika. Ima nizak koeficijent linearnog širenja. Metalni titan podnosi sve ekstremne uvjete zahvaljujući sloju titanova oksida koji se trenutno stvori na površini metala. Debljina sloja u početnoj fazi je 1 do 2 nm, ali nakon četiri godine može porasti i do 25 nm [2]. Fizikalna i mehanička svojstva titana prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titana [2]

gustoća	kg/m <sup>3</sup>	4500
talište	°C	1670
modul elastičnosti	N/mm <sup>2</sup>	110000
toplinska rastezljivost	10 <sup>-6</sup> /K	9
vlačna čvrstoća*	N/mm <sup>2</sup>	250...700
istezljivost*	%	> 10

### 3.2. Postupci dobivanja titana

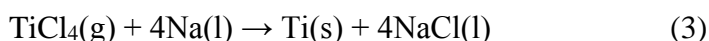
Danas se za izdvajanje čistog titana koristi titanov(IV) klorid, ( $\text{TiCl}_4$ ) koji se reducira do metala zagrijavanjem s metalnim magnezijem pri visokoj temperaturi ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kao sirovina upotrebljava se rutil ili ilmenit koji se zagrijava s ugljikom do  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u struji klora, pri čemu nastaje titanov (IV) klorid [2]:



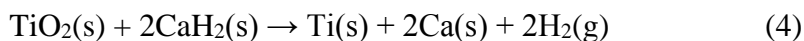
Plinoviti se  $\text{TiCl}_4$  odvaja od smjese  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$  hlađenjem i ukapljavanjem. Po potrebi pročišćava se frakcijskom destilacijom. Pročišćeni se  $\text{TiCl}_4$  pri temperaturi  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ili atmosferi argona reducira rastaljenim magnezijem u elementarni titan:



Ohlađena smjesa izvadi se iz reaktora, a magnezij i magnezijev (II) klorid odvoje se od titana otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija  $\text{TiCl}_4$  može se izvršiti i pomoću rastaljenog natrija:



Također je moguće dobiti metal u obliku praha zagrijavanjem titanovog dioksida s kalcijevim hidridom:



Čisti titan može se dobiti i termičkim raspadom para titanovog (IV) jodida:

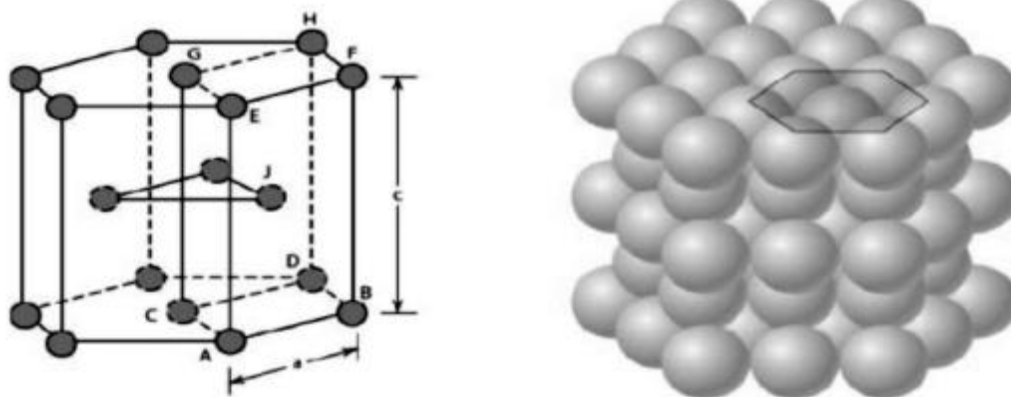


U tu svrhu primjenjuje se van Arkel - de Boer postupak. Smjesa titanova praha i joda se zagrijava na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u vakumiranoj posudi sličnoj volframovoj žarulji, pri čemu nastaje titanov (IV) jodid koji hlapi i raspada se na tankoj volframovoj žici u obliku štapa. Oslobođeni jod s titanovim prahom nadalje ponovo stvara titanov (IV) jodid. Žilavi titanovi materijali teško su

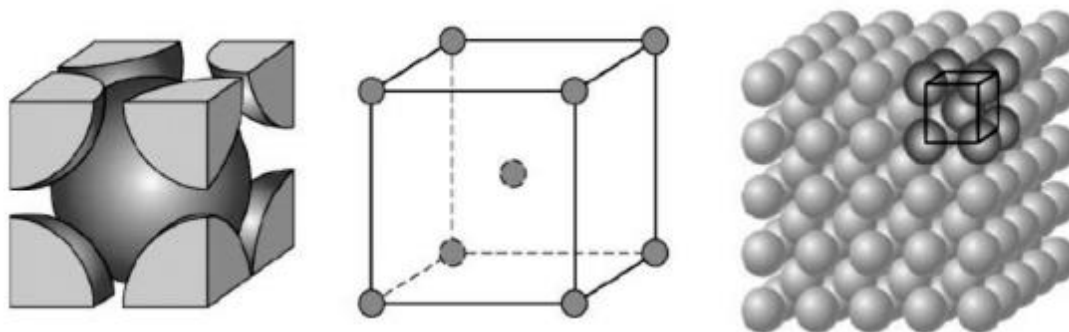
obradivi odvajanjem čestica i zahtijevaju veće sile rezanja nego čelik. Posebno su teško obradive  $\beta$ -legure titana. Kod velikih brzina rezanja javlja se opasnost od zapaljenja strugotine. Zavarivanje je sljedeći korak kojim se općenito povisuje tvrdoća i čvrstoća, a smanjuje žilavost. Zavarivanje se strogo kontrolira da bi se izbjeglo vezanje kisika, vodika i dušika, koji može dovesti do stvaranja krhkih faza. Zavareni dio mora ostati pod zaštitom sve do potpunog hlađenja. Kvaliteta zavara kontrolira se mjerenjem tvrdoće, jer svako povećanje udjela kisika ili dušika uzrokuje porast tvrdoće. Postupak difuzijskog titaniranja ovisi o sastavu plinske smjese, a može se postići na površini čeličnih predmeta zone spojeva od titanovih karbida i titanovih nitrida. Karbotitaniranje se provodi ako se preko obrađivanog predmeta pusti struja smjese titanova (IV) klorida,  $\text{TiCl}_4$ , razrijeđena vodikom i metanom pri temperaturi od  $980\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  u vremenskom trajanju od 2 sata. Dobiveni titanov (IV) karbid,  $\text{TiC}$ , relativno je krhak i vrlo otporan na abrazijsko i adhezijsko trošenje. Postupak je našao primjenu pri izradi matrica za duboko izvlačenje, alata za savijanje lima, za prešanje polimera, u površinskoj obradi tvrdih metala itd. Kod postupka nitrotitaniranja zona spojeva sastoji se od titanovih nitrida. Postupak se provodi u struji titanova (IV) klorida,  $\text{TiCl}_4$ , razrijeđenoj s vodikom i dušikom pri temperaturi od  $900\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Dobiveni spojevi titanova (IV) nitrida,  $\text{TiN}$ , debljine do 15 nm su mekši od karbida, ali znatno duktilniji [2].

### 3.3. Tehnički titan

Titan je polimorfan metal koji se javlja u dvije alotropske modifikacije: alfa ( $\alpha$ ) i beta ( $\beta$ ) titan.  $\alpha$  - titan na sobnoj temperaturi ima gusto slagano heksagonsku prostornu rešetku, koja na temperaturi višoj od  $885\text{ }^\circ\text{C}$  prelazi u kubičnu prostorno centriranu rešetku,  $\beta$ -titana koju zadržava do točke tališta slika 2. i 3.



Slika 2. Heksagonska prostorna rešetka [2]



Slika 3. Prostorno centrirana kubična rešetka [2]

Tehnički čist titan sadrži između 98,9 % i 99,5 % titana, a ostatak čine nečistoće (kisik, željezo, dušik i drugi). Ima vrlo visok afinitet za spajanje s kisikom i dušikom i absorpcija tih elemenata čak i u malim količinama uvjetuje lomljivost metala. Pri toplinskoj obradi ili obradi deformiranjem na zraku potrebno je voditi računa da temperatura žarenja ne prijeđe  $950^{\circ}\text{C}$ , jer iznad te temperature titan djeluje kao upijajući papir navedenih elemenata. Zaštita materijala postiže se i namjernim oksidiranjem površine koja ne smije prijeći dopuštenu granicu. Pošto se titan intenzivno lijepi na alat kojim se obrađuje, površina se namjerno oksidira ili prevlači nekim drugim metalom koji se odstranjuje nakon obrade kemijskim putem ili obradom odvajanja čestica. Za sitnije dijelove metala koji se moraju toplinski obrađivati koristi se vakuum ili atmosfera nekog inertnog plina.

### 3.4. Legure titana

Najčešći legirni elementi te načini uključivanja u rešetku titana navedeni su u tablici 2. Titanove legure dijelimo u 4 skupine [3]:

- legure koje se legiraju prvenstveno sa aluminijem, otprilike 5% u prosjeku, još sadrže Sn i Zr u podjednakim količinama.  $\alpha$  legure imaju dobru čvrstoću i žilavost i lako se zavaruju. Otporne su na koroziju.
- ( $\alpha + \beta$ ) legure, legirni elementi koji se najviše koriste su Al, V, Mo, Cr. Mogu se očvrnuti toplinskom obradom, sadrže  $\alpha$  i  $\beta$  stabilizatore. Čvrstoća nakon očvršćivanja iznosi između 1000 i 1300 MPa, rastezljivost u očvrnutom stanju je  $A=16\%$ . Od svih legura iz ove grupe najviše se koristi Ti6Al4V.
- metastabilne  $\beta$  legure, legiraju se sa V, Nb, Cr. Dobro se oblikuju u hladnom stanju i mogu se očvrnuti toplinskom obradom.
- stabilne  $\beta$  legure. Ne mogu se očvrnuti toplinskom obradom, ali imaju vrlo dobru plastičnost materijala u hladnom stanju.

Tablica 2. Legirajući elementi u titanu [3]

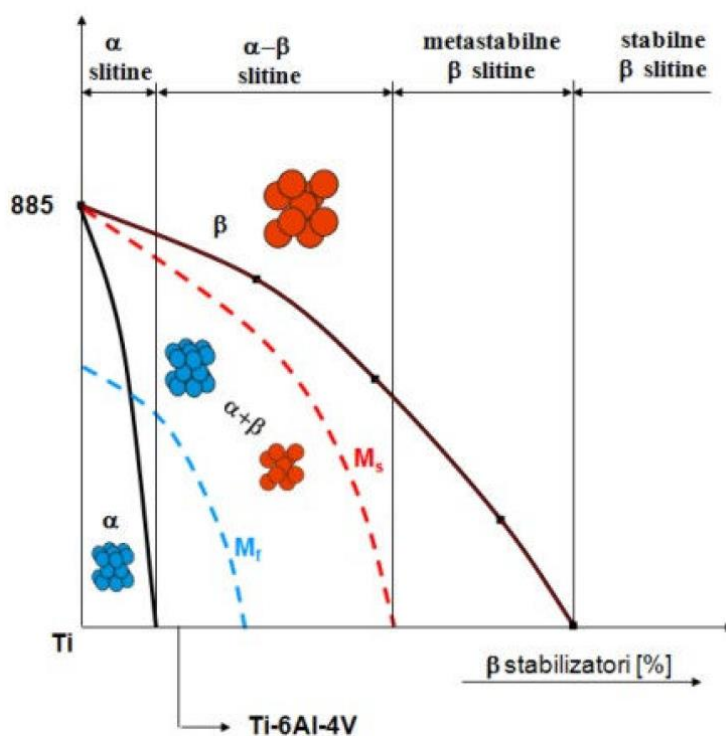
$\alpha$ stabilizatori		$\beta$ stabilizatori	
intersticijski	supstitucijski	intersticijski	supstitucijski
O, N, C	Al, Pb	H	Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, W, V

Na slici 4. prikazana je endoproteza izrađena od legure Ti6Al4V.

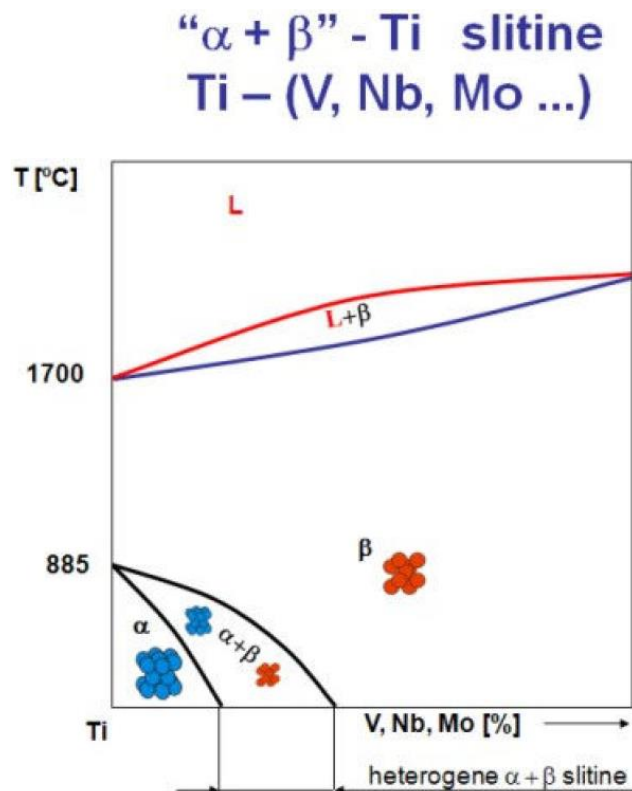


Slika 4. Endoproteza Müller izrađena rezanjem iz ploče iz legure Ti6Al4V [3]

Na slikama 5. i 6. prikazani su binarni dijagrami legura titana.



Slika 5. Podjela titanovih legura obzirom na fazno djelovanje legirnih elemenata [3]

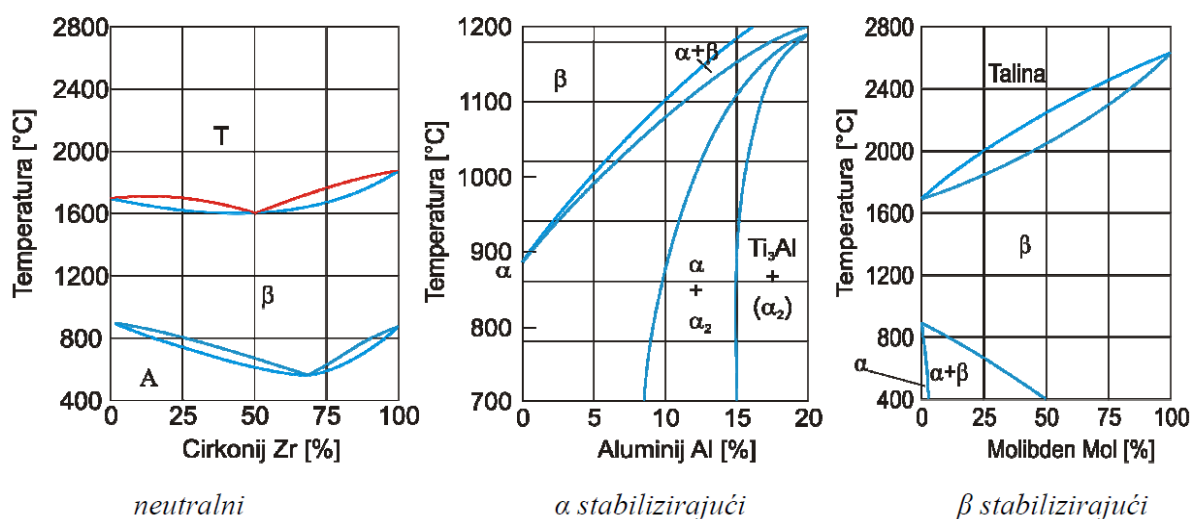


Slika 6. Podjela titanovih legura obzirom na fazno djelovanje legirnih elemenata [3]

Najčešći legirni elementi koji se koriste za titan legure su aluminij, vanadij, molibden, krom, mangan, cirkonij i niobij. Utjecaj ovih elemenata na dijagram slijevanja prikazan je na slici 7. Nečistoće koje treba izbjegavati su kisik, vodik, dušik i ugljik. Legirni elementi se dijele na [3]:

- neutralne, to su oni koji ne utječu na temperaturu (cirkonij)
- $\alpha$  stabilizatori, temperatura modifikacije se diže i stabilizira se  $\alpha$ -faza (aluminij)
- $\beta$  stabilizatori, temperatura modifikacije se spušta i  $\beta$ -faza se stabilizira i u nekim slučajevima postoji ispod sobne temperature (vanadij, molibden, krom, mangan, niobij)



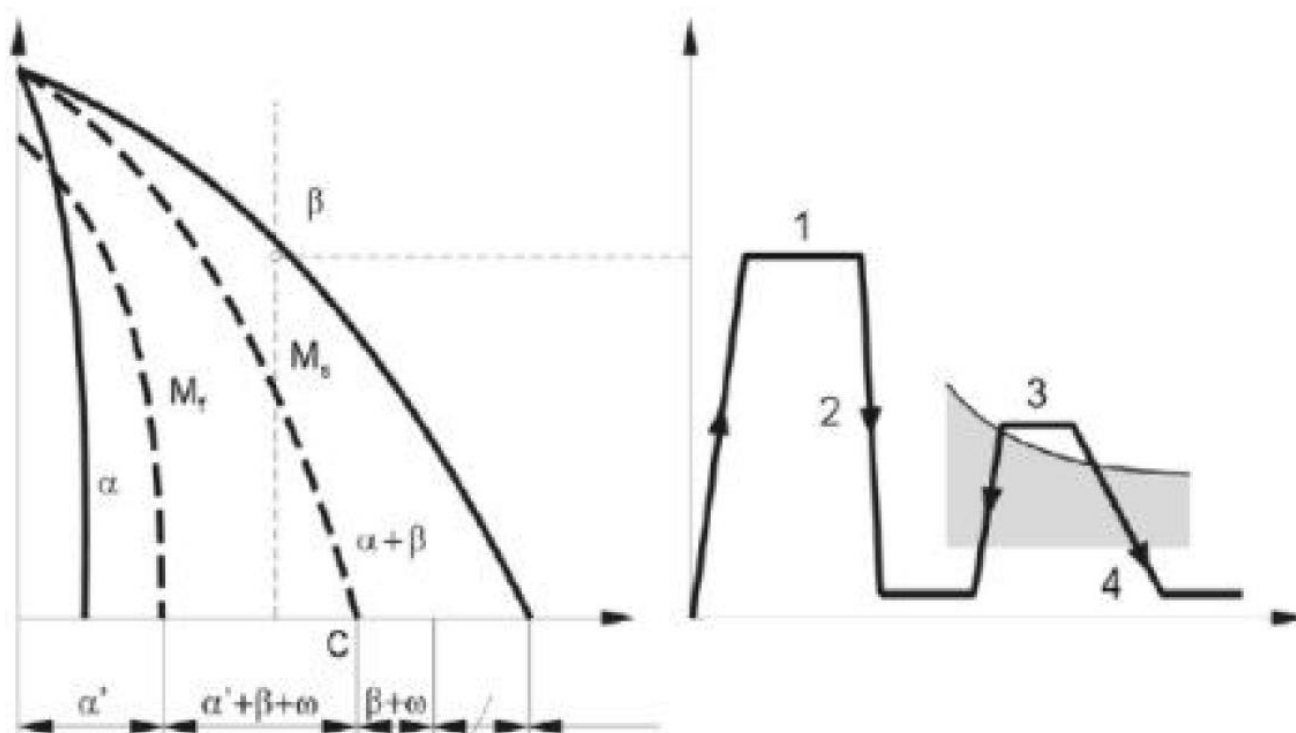


Slika 7. Dijagrami slijevanja titanovih legura [3]

Titan legura  $Ti6Al4V$ , koja se najviše koristi i na koju ćemo mi posebno obratiti pozornost ima ravnotežnu i neravnotežnu fazu. U  $\alpha$  ravnotežnoj fazi postoji heksagonska rešetka kristala mješanaca, nastaje polaganim hlađenjem koncentracije prema liniji maksimalne rastvorivosti.  $\beta$  ravnotežna faza kristalizira prostorno centriranom kubnom rešetkom koja je stabilna na visokim temperaturama. Na sobnoj temperaturi ova rešetka je stabilna samo ukoliko sadrži dovoljno legiranih elemenata tzv.  $\beta$  stabilizatora. U  $\alpha'$  neravnotežnoj fazi rešetka je gusto pakirana, prezasićena i deformirana. Struktura zrna je igličasta i nastaje hlađenjem sa povišene temperature tj. iz  $\beta$  područja. U  $\alpha''$  neravnotežnoj fazi javlja se ortorompski martenzit i nastaje kod legura s većim sadržajem  $\beta$  stabilizirajućih elemenata (Mo, Ta, Nb) [4].

#### 4. Toplinska obrada titan legura

Na slici 8. shematski je prikazan dijagram toplinske obrade očvršćavanja ( $\alpha + \beta$ ) legure titana.



Slika 8. Toplinsko očvršćavanje ( $\alpha + \beta$ ) titan legura (1. rastvorno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (voda ili zrak)) [5]

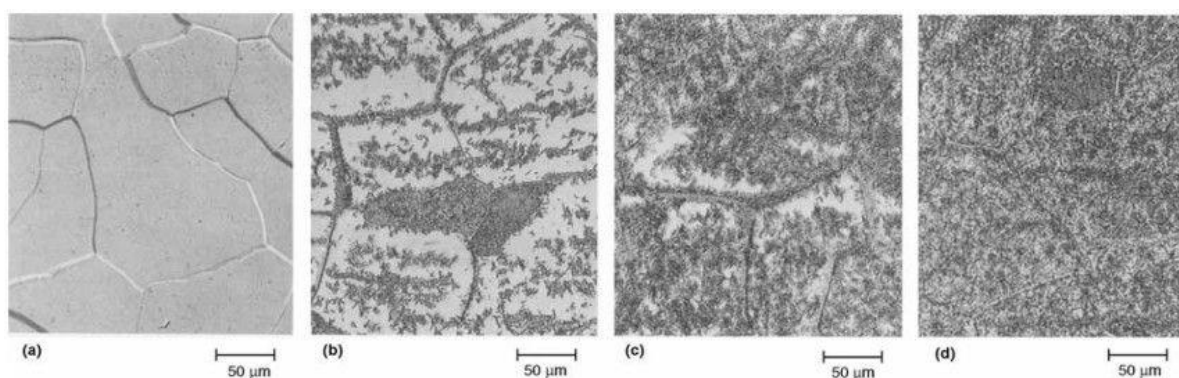
( $\alpha + \beta$ ) legurama se može dodatno povećati čvrstoća postupkom gašenja sa visoke temperature te dozrijevanjem na nižim temperaturama. Zagrijavanje u cilju rastvaranja što veće količine legiranih elemenata u rešetki titana se provodi na visokoj temperaturi heterogenog ( $\alpha + \beta$ ) područja u blizini temperature potpune prekrystalizacije  $\alpha$  u  $\beta$  fazu, gdje je udio  $\beta$  faze velik. Nakon žarenja na ovoj temperaturi slijedi naglo hlađenje u vodi ili nekom drugom intenzivnom sredstvu za hlađenje.  $\beta$  faza koja je prisutna na temperaturi žarenja, gašenjem može opstati sve do sobne temperature. Eventualno dolazi do djelomične ili potpune transformacije u martenzitnu (igličastu)  $\alpha'$  fazu što ovisi o sadržaju legiranih elemenata, odnosno o položaju  $M_s$  i  $M_f$  temperature. Ako je temperatura  $M_f$  koja označava kraj

prekristalizacije iz  $\beta$  faze u  $\alpha'$  fazu niža od okolne, tada se neće cijela  $\beta$  faza transformirati u  $\alpha'$  fazu, a kod gašenja se javlja i metastabilna  $\beta$  faza. Nakon žarenja i gašenja slijedi dozrijevanje na temperaturi od 480 °C do 650 °C kada dolazi do nastajanja precipitata  $\alpha$  i  $\beta$  faze, uz mogućnost prisustva zaostale  $\beta$  faze. Ovim postupkom se može čvrstoća ( $\alpha+\beta$ ) legura povećati za 30 – 50 %. One legure koje imaju nizak udio  $\beta$  stabilizatora, kao Ti6Al4V tj. koje su slabije prokaljive, moraju se brže gasiti do bi se povisila čvrstoća. Ako povećamo udio  $\beta$  stabilizatora povećava se prokaljivost, a sa time i čvrstoća i tvrdoća. Zato se sastav legure, temperatura na kojoj se provodi žarenje i uvjeti dozrijevanja moraju pažljivo odabrati da bi dobili optimalna mehanička svojstva gotovog proizvoda.

Titan legure koje imaju heterogenu ( $\alpha+\beta$ ) strukturu se mogu toplinski obrađivati. Time se mehanička svojstva mogu promijeniti. Kod titan legura imamo 3 vrste toplinskih obradi [5]:

- rekristalizacija, ona se koristi na hladno gnječenoj teksturi da se legura omekša i vrati joj se rastezljivost. Rekristalizacija titan legura se obavlja između 650 °C i 700 °C. Kod čistog titana ta temperatura je nešto niža, između 500 °C i 550 °C,
- stabilizacija, ona se koristi kod strukture koja je pri zagrijavanju postala krhka. Ova se obrada obavlja držanjem legure na temperaturi između 700 °C i 750 °C. Ovaj proces traje između dva i četiri sata,
- očvršćivanje, ova se obrada sastoji od kaljenja i naknadnog popuštanja. Ovisno o vrsti legure kaljenje se provodi grijanjem na temperaturu između 700 °C i 950 °C i gašenjem u vodi. Popuštanje se vrši dugotrajnim držanjem na temperaturama između 430 °C i 550 °C. Popuštanje traje između 4 i 48 sati. Što je temperatura popuštanja veća, tada je trajanje kraće.

Temperatura grijanja pri kaljenju određena je granicom pretvorbe  $\alpha$  u  $\beta$  fazu. Pri tome se razvija nestabilna  $\beta$  faza. Gašenjem se ta nestabilna faza zadržava i na okolnoj temperaturi. Ona uzrokuje veliku tvrdoću i krhkost, a to se uklanja popuštanjem pri kojem krhka  $\beta'$  faza prelazi u  $\alpha$  fazu. Na kraju dobivamo izmiješanu  $\alpha + \beta$  strukturu. Različitim temperaturama kaljenja i popuštanja mogu se postići sve prelazni slučajevi i tako dobivati po volji mehanička svojstva. Metalografske slike dozrijevanje legure titana su prikazane na slici 9. i 10. Na slici 9. prikazane su mikrostrukture u zavisnosti od trajanja dozrijevanja.



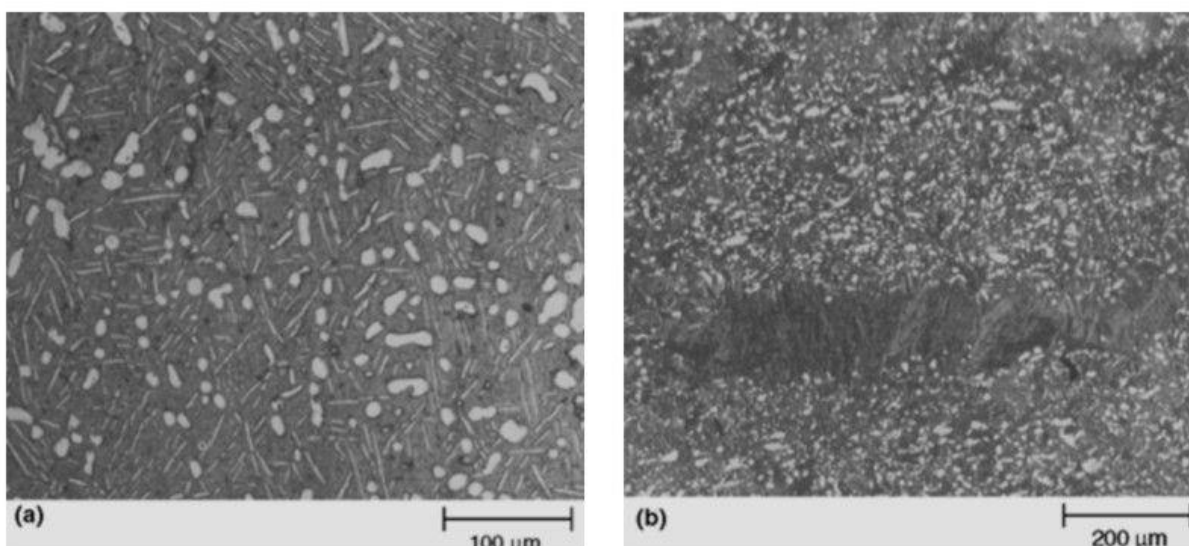
Bez dozrijevanja

2 sata dozrijevanja

4 sata dozrijevanja

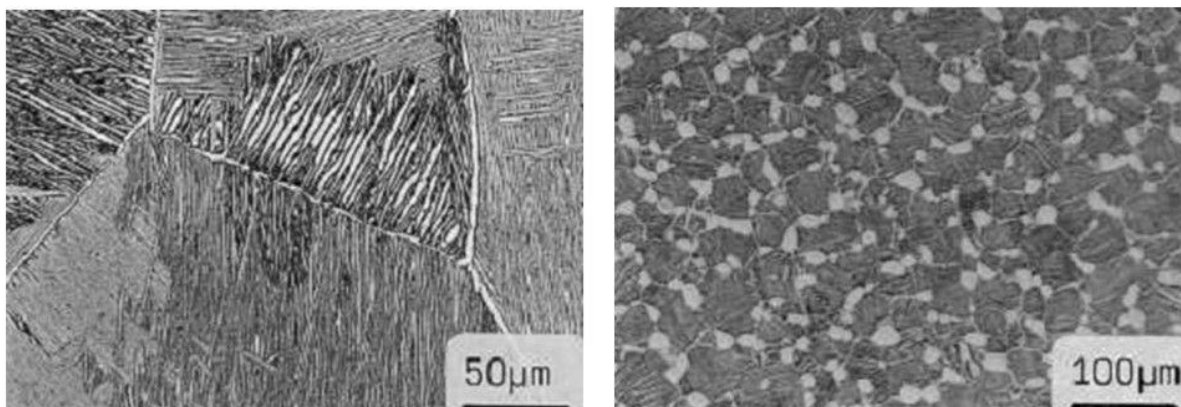
8 sati dozrijevanja

Slika 9. Metalografija legure Ti6Al4V, dozrijevanje pri temperaturi od 540 °C [3]



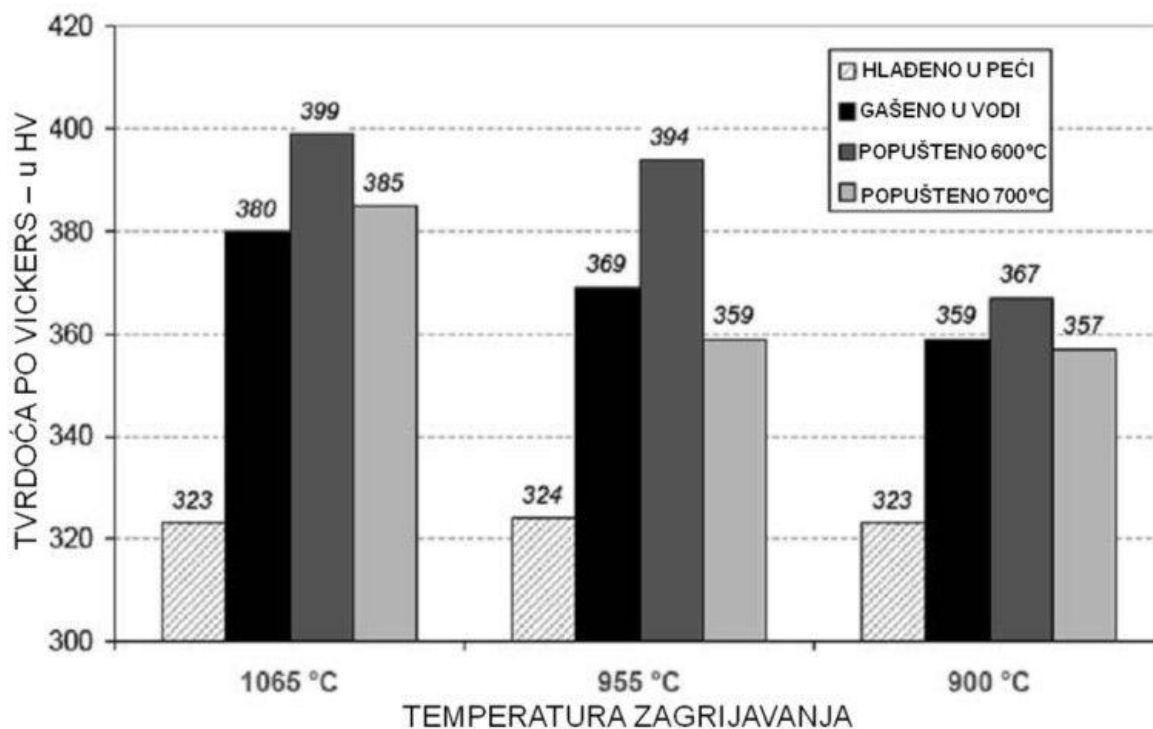
Slika 10. Metalografija legure Ti6Al4V, očvršćivanje dozrijevanjem [3]

Na slici 10. pod a) vidimo primarna  $\alpha$  zrna (svjetlo područje) u matrici transformirane  $\beta$  faze koja sadrži fine precipitate ( $\alpha+\beta$ ) faze, dok je na slici b) ista struktura kao na slici a) osim što je zbog segregacije došlo do pojave krupnijih područja  $\beta$  faze (središte slike).



Slika 11. Metalografija legure Ti6Al4V, žarena struktura [3]

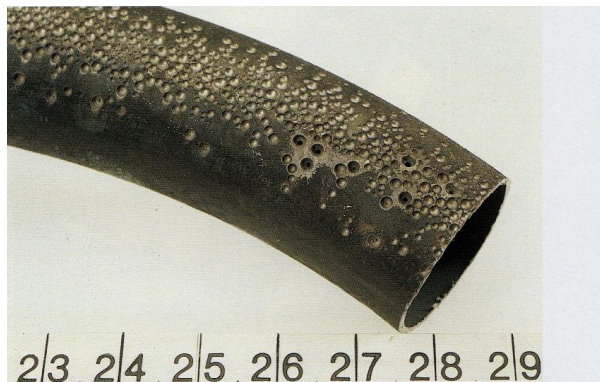
Na slici 11. pod a) imamo prikaz žarenog stanja pri 1050°C ( $\beta$  područje) koje je ohlađeno u peći. Očituje se lamelarno grubozrnastom ( $\alpha + \beta$ ) strukturom koja je slabe žilavosti i rastezljivosti. A na slici b) prikazano je žareno stanje pri 955 °C i ohlađeno na zraku. Rezultat je fina struktura neorijentiranih svijetlih  $\alpha$  zrna u tamnoj lamelarnoj ( $\alpha+\beta$ ) matrici, povećane žilavosti i rastezljivosti. Ovisnost tvrdoće titan legure Ti6Al4V o temperaturi zagrijavanja i intenzitetu hlađenja prikazana je u dijagramu na slici 12.



Slika 12. Tvrdoća legure Ti6Al4V u ovisnosti o temperaturi zagrijavanja [3]

## 5. Korozijska postojanost titana

Titan je od svih tehničkih metala najlakše elektrokemijski pasivizirat pri čemu dolazi do izražaja u njegovoj odličnoj korozijskoj otpornosti prema mnogim agresivnim sredinama kao što su u atmosferi, u slatkoj i morskoj vodi, u otopinama mnogih soli, u agresivnim otopinama anorganskih kiselina, u lužinama. Titan korodira u neoksidativnim anorganskim kiselinama srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama, u vrelim koncentriranim otopinama organskih kiselina reduktivnog karaktera, u vrućim koncentriranim otopinama jakih lužina, u talinama klorida, fluorida, hidroksida itd. U dimećoj nitratnoj kiselini trenjem dolazi do korozije uz eksploziju. Titan i njegove legure pokazuju izvrsnu korozijsku postojanost. Titan je otporan na oksidaciju, galvansku koroziju, napetosnu koroziju, zamor uslijed korozije i erozijsku koroziju. Neki od oblika korozije su rupičasta i pukotinska korozija koja se najčešće pojavljuju u kloridnoj, sulfatnoj, mravljoj i oksalnoj kiselini srednjih koncentracija [6].



Slika 13. Rupičasta korozija na titanu i titanovim legurama [6]

U slučajevima kontaktne korozija titan je visoko korozijski postojan te je često plemenitiji metal u galvanskom članku. Kontakt sa manje plemenitim metalima, kao što su Mg, Zn ili Al, može dovesti do galvanske korozije manje plemenitog metala i izazvati nepoželjna oštećenja konstrukcije. Galvansku koroziju se može umanjiti pravilnim konstruiranjem kao što je smanjenje omjera dodirnih površina katoda/anoda, električkom izolacijom titanovih komponenti, katodnom zaštitom ili inhibitorima korozije. Kontakt titana s drugim metalima u

elektrolitima izaziva slične posljedice kao i kontakt s nehrđajućim čelicima. Na taj se način osobito ubrzava korozija magnezija i njegovih legura u slanoj vodi. Kod pojave napetosne korozije, iako su titan i njegove legure općenito otporne na koroziju u mnogim medijima, uključujući vodene otopine klorida, napetosna korozija tehnički čistog titana i njegovih legura može se pojaviti u nekoliko specifičnih okoliša. Prva uočena pojava napetosne korozije na titanu, bila je u dimećoj nitratnoj kiselini. Pukotine su se pojavile interkristalno. Pojava je uočena samo u suhim uvjetima, prisustvo malih količina vode potpuno je zaustavilo reakciju. Sve titanove legura su podložne napetosnoj koroziji u ovim uvjetima [6].



Slika 14. Opća korozija [6]

## 6. Primjena titana i titanovih legura

Odlična mehanička svojstva i biološka inertnost titana i njegovih legura u odnosu na živi organizam, uz dobru korozivsku postojanost, omogućila su njihovu primjenu kao biomaterijal za implantate u medicini. Biometalni materijali ili biokompatibilni metalni materijali su kao materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma. Primjenjuju se kao nadogradnja ili zamjena strukturnih dijelova ljudskog organizma. Zbog odgovarajućih mehaničkih karakteristika i izvrsne elektroprovodnosti, biokompatibilni materijali primjenjuju se za izradu medicinskih implanata poput umjetnih zglobova, umjetnog srca, spojnice, fiksiranih pločica, žica, stentova, pacemaker elektroda i drugih potrebitih pomagala.



Slika 15. Dentalni implantat nadomjestak, izrađen od titana koji se ugrađuje u čeljust kao zamjena za korijen izgubljenog zuba [7]

Legure titana, kobalt-krom legure i nehrđajući čelici su materijali najčešće rabljeni u te svrhe. Zbog njihove čvrstoće, otpornosti na koroziju, netoksičnosti, izdržljivosti, čvrstoći i žilavosti, ovi materijali imaju i neke nedostatke kao što su krutost veća od krutosti kojom se odlikuje ljudska kost, velika specifična težina materijala i nepropusnost rendgenskih zraka. Činjenica je da se prije usađivanja titanskih dijelova u tijelo isti stavljaju u luk plazme visoke



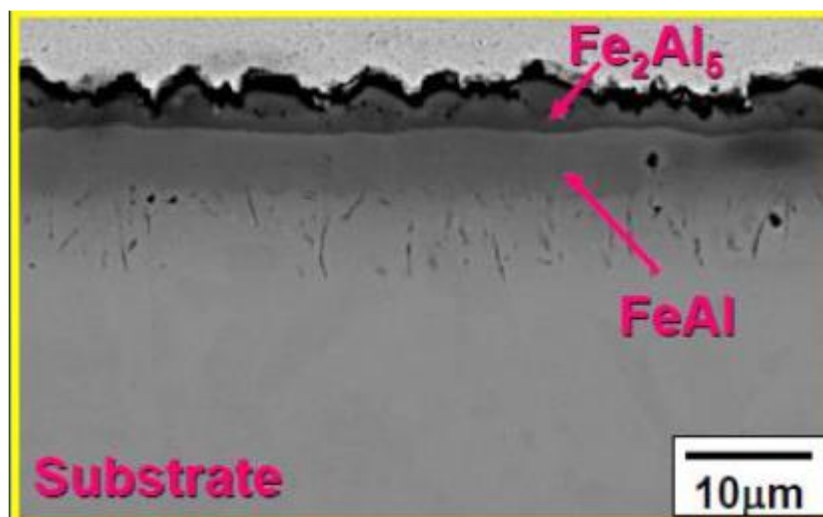
temperature koji odstrani površinski sloj atoma i oksidacijom metala istaloži novi sloj. Upravo taj oksidni sloj je mjesto vezivanja tkiva. Titan je jedinstven i učinkovit materijal za zubne nadomjestke, posebno krunice i mostove koje štiti od agresivnih tjelesnih tekućina i ne izaziva alergijske reakcije. Nakit, okviri naočala, satovi i drugi estetski dodaci sve se više izrađuju od titanovih materijala. Zahvaljujući svojoj masi koja je manja od čelika i čvrstoći, svoju upotrebu pronalaze i u sportskoj opremi, osobito u alpinističkoj i speleološkoj. Titan nema poznatu biološku ulogu, ali ga u ljudskom tijelu ima u zamjetljivoj količini, a smatra se da čovjek unosi dnevno u organizam oko 0,80 mg, od čega veći dio prođe neapsorbiran. Titan nije toksičan metal i ljudsko ga tijelo može podnijeti u velikim količinama. Ukupna količina titana u ljudskom tijelu iznosi oko 700 mg [7].



Slika 16. Okvir naočala od titanovih legura [2]

## 7. Aluminiziranje

Postupak toplinsko-difuzijskog aluminiziranja je postupak površinskog zasićivanja metalnih proizvoda aluminijem, a sve to u cilju povećanja otpornosti na plinsku koroziju ili oksidaciju pri povišenim temperaturama. Aluminiziranjem se primarno obrađuju niskouglični čelici jer veći sadržaj ugljika i legirajućih elemenata otežavaju difuziju aluminija. Postupak se odvija na temperaturama 600 °C do 1200°C u pećima. Moguće je aluminiziranje pri temperaturama od 500°C, ali u slučajevima niskougličnih čelika i metalnih pjena. Trajanje procesa je najkraće kod postupaka uranjanjem u rasteljen aluminij koje iznose minimalno jednu minutu, dok kod drugih postupaka može biti i više od 40 sati. Prilikom aluminiziranja aluminij difundira u površinu čelika i stvara minimalno dva sloja koja ovise o sastavu čelika (površinski oksidni sloj i intermetalnih faza). Difuzijski se sloj sastoji od  $\text{FeAl}_3$ , odnosno  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -faze,  $\alpha$ -čvrste otopine zasićene aluminijem s izdvojenim iglicama intermetalne faze i iz  $\alpha$ -čvrste faze zasićene aluminijem. Difuzijski je sloj oštro odijeljen od unutarnjih slojeva obrađivanog čelika.



Slika 17. Prikaz difuzijskog sloja nakon provedenog postupka aluminiziranja [8]

Prema temperaturama obrade razlikujemo viskotemperaturno aluminiziranje koje se odvija na temperaturama između 700 °C i 1400 °C u trajanju od 1 do 10 sati i niskotemperaturno aluminiziranje koje se odvija pri nižim temperaturama, između 500 i 700 °C u trajanju od 1 do 10 sati [8].

### 7.1. Pregled postupaka aluminiziranja

Postoje različite vrste postupaka aluminiziranja koje se provode, a sve to u cilju povećanja otpornosti oksidaciji pri povišenim temperaturama. Otpornost čelika oksidaciji pri povišenim temperaturama je znatno veća, zahvaljujući stvaranju kompaktnog oksidnog  $Al_2O_3$  sloja koji štiti čelik od daljnje oksidacije. Neki od postupaka aluminiziranja koji se uobičajeno koriste su [17]:

- aluminiziranje uranjanjem u taljevinu aluminija,
- aluminiziranje u prašku,
- aluminiziranje raspršivanjem (metaliziranje),
- vakumsko aluminiziranje,
- plinsko aluminiziranje,
- elektrolitičko prevlačenje aluminijem (galvaniziranje).

U tablici 3. mogu se vidjeti neke usporedbe i karakteristike različitih postupaka aluminiziranja.

Tablica 3. Usporedba i karakteristike postupaka aluminiziranja [16]

Proces	Debljina prevlake, mm	Relativna cijena	Odsutnost intermetalnog sloja	Kontinuiranost prevlake
Uranjanje	0,01-0,08	1	2	2
Aluminiziranje raspršivanjem	0,05-0,50	4	1	4
Elektrolitičko prevlačenje	0,003-0,05	3	1	3
Aluminiziranje u prašku	0,25-1,1	3	4	-

### 7.1.1. Aluminiziranje uranjanjem

Aluminiziranje uranjanjem je postupak kod kojeg se metalni obradci nakon prethodnog čišćenja površine uranja u taljevinu aluminija ili aluminijeve legure na temperaturu od 700 °C do 800 °C. Vrijeme trajanja postupka aluminiziranja uranjanjem traje ne dulje od 30 minuta. Taljevina aluminija se obično nalazi u loncu napravljenom od keramike kao što je grafit ili alumijev oksid, ili u loncu napravljenom od niskougličnog čelika ili sivog lijeva kojemu je unutrašnjost stijenke prevučena zaštitnom prevlakom. Držanjem predmeta u taljevini aluminija dolazi do reakcije između obratka i tekućeg aluminija prilikom čega dolazi do stvaranja jednog ili više intermetalnih spojeva FexAly između vanjskog sloja čistog aluminija i unutarnjeg osnovnog materijala. Debljina dobivenog međusloja ovisi o vremenu držanja i temperaturi. Kvaliteta aluminiziranja najviše ovisi o čistoći površine obratka. Primjer automatizirane linije visoke proizvodnje aluminijskih prevlaka na malim dijelovima uranjanjem je prikazana na slici 18.



Slika 18. Shematski prikaz automatizirane proizvodnje aluminijskih prevlaka [15]

Ovdje se proces čišćenja sastoji od uranjanja kutije u kojoj se nalaze dijelovi za aluminiziranje u reducirajuće soli na temperaturu od 540 °C 20-25 minuta. Dijelovi se nakon toga uranjaju u hladnu vodu, nagrizaju 15-20 minuta u 8-10% sumpornoj kiselini, ponovno uranjaju i ispiru hladnom vodom te suše na cirkulirajućem zraku. Kutija s očišćenim dijelovima se transponira u dio linije za aluminiziranje obratka. Ovdje je vrijeme aluminiziranja vrlo kratko (1-2,5 minuta) i provodi se pri temperaturama od 700 °C. Višak aluminija se odstranjuje centrifugiranjem, zračenjem ili vibriranjem. Dijelovi nakon vađenja

iz kutije se zakaljuju u vodi na temperaturi od 70-80 °C. Ako je koncentracija željeza u kupki iznad 2% dolazi do pogrubljenja aluminijskog površinskog sloja. Udio željeza u kupki se jednim dijelom može kontrolirati smanjenjem temperature kupke. Pri nižim temperaturama aluminij s visokim sadržajem željeza postaje mekan i koncentrira se na stijenkama i kutovima lonca gdje se može lako odstraniti. Odstranjivanje viška željeza se također može postići odstranjivanjem dijela kupke te naknadnim dodavanjem čistog aluminija. Održavanje i kontroliranje temperature tekućeg aluminija je vrlo bitno. Visoke temperature povisuju debljinu intermetalnog spoja i smanjuju debljinu čistog aluminija na samoj površini obratka. Širi raspon temperatura u obzir dolazi ukoliko aluminij u sebi sadrži 5% silicija. Nedostatak ovog postupka je u tome što se uranjanjem predmeta u taljevinu aluminija puno skuplji u odnosu na postupke uranjanja u taljevine ostalih materijala. Glavni razlog je taj što aluminij kao osnovni materijal traži zahtjevnije čišćenje, veće temperature i struju koja je potreban za zagrijavanje keramičkog lonca [10].

#### 7.1.2. Aluminiziranje u granulatu

Aluminiziranje u prašku ili granulatu ima široku primjenu za poboljšavanje korozijske postojanosti i otpornosti oksidaciji pri povišenim temperaturama kod različitih vrsta materijala. Postupak aluminiziranja u granulatu se provodi pri relativno visokim temperaturama ( 900 °C) u trajanju od nekoliko sati. Prvi korak u provođenju aluminiziranja u granulatu je taj da se obratci najprije čiste i bruse, a nakon toga se stavljaju u retorte koje su nepropusne za zrak. U retortu se stavlja smjesa granulata za aluminiziranje koji se uglavnom sastoje od čistog Al, ispune  $Al_2O_3$  te različitih aktivatora kao na primjer  $AlCl_3$ , NaCl ili  $NH_4Cl$ . Sljedeći korak je zagrijavanje na temperaturu aluminiziranja na kojoj može biti i do 30 sati. Tijekom postupka pri dnu retorte uvodi se inertan plin argon. Proces aluminiziranja se odvija na način da aluminij pod visokom temperaturom reagira s kemijskim aktivatorima gdje dolazi do stvaranja plinske mješavine. Stvorena plinska mješavina služi kao prijenosni medij preko kojeg se aluminij dovodi i taloži na površini obratka. Nakon njegovog taloženja i otpuštanja aktivatora, aktivator se vraća i ponovno spaja s aluminijem iz praška gdje se proces prijenosa aluminija na obradak ponavlja. Dobivena debljina sloja i vrsta spoja nakon aluminiziranja u granulatu zavise o sastavu smjese, temperaturi i trajanju obrade te o sastavu čelika.

$$d = k \cdot \sqrt{t} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

- Gdje su:
- d – debljina sloja,  $\mu\text{m}$
  - K – konstanta brzine rasta sloja,
  - t - trajanje procesa, h
  - Q – aktivacijska energija procesa,
  - R – opća plinska konstanta,
  - T – apsolutna temperatura, K [8]

### 7.1.3. Aluminiziranje raspršivanjem

Aluminiziranje raspršivanjem je postupak naštrcavanja kojim se dobivaju vrlo precizni površinski slojevi aluminijski koji se nanosi na površine obratka koje su prethodno očišćene. Proces uključuje prethodno taljenje aluminijski i njegovog naštrcavanje na čelični obradak pomoću komprimiranog zraka (1,7 - 4,1 bara). Veza između sloja i obratka je slaba, iako se to prijanjanje može poboljšati dodatnim pogrubljenjem površine obratka. Da bi se veza dodatno ojačala, obradak se dulje vrijeme žari pri temperaturi od 850-1250 °C. Dobiveni aluminizirani slojevi pokazuju dobru otpornost oksidaciji na temperaturama od 900 °C.

#### 7.1.4. Aluminiziranje u vakuumu

Postupak aluminiziranja u vakuumu se sastoji od toga da aluminij isparava te se taloži na površinu obratka pri čemu dolazi do stvaranja aluminijskog sloja. Dobivene debljine nastalog aluminijskog sloja kod ovog postupka su reda veličine 0,1  $\mu\text{m}$ . Aluminiziranje u vakuumu se obavlja u peći s tlakom od  $1,3 \cdot 10^{-6}$  do  $1,3 \cdot 10^{-8}$  bara. Taljenje i isparavanje aluminija se odvija pomoću elektronskom snopa koji podiže temperaturu aluminija na 1400 °C. Obradak se također prije taloženja zagrijava na temperaturu od 175 - 370 °C. Glavna značajka ovog postupka aluminiziranja je i vrlo dobra prionjivost aluminijskog sloja.

#### 7.1.5. Aluminiziranje u plinu

Aluminiziranje u plinu je postupak kod kojeg površinski sloj nastaje uslijed taloženja plinske faze aluminijeva klorida. Postupak aluminiziranja u plinu se odvija u retorti kao i kod postupka s granulatom, ali ovdje je granulata zamijenjen mješavinom plina koji ima udjele od 45 % čistog Al, 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 10 %  $\text{AlCl}_3$ . Takva mješavina plina u retorti se zagrijava na 600 °C dok se obradak koji će se aluminizirati stavlja u retortu i zagrijava na 900 °C - 1000 °C. upotreba ovog načina aluminiziranja zbog svoje kompleksnosti i velike potrošnje energije se rijetko koristi u industriji.

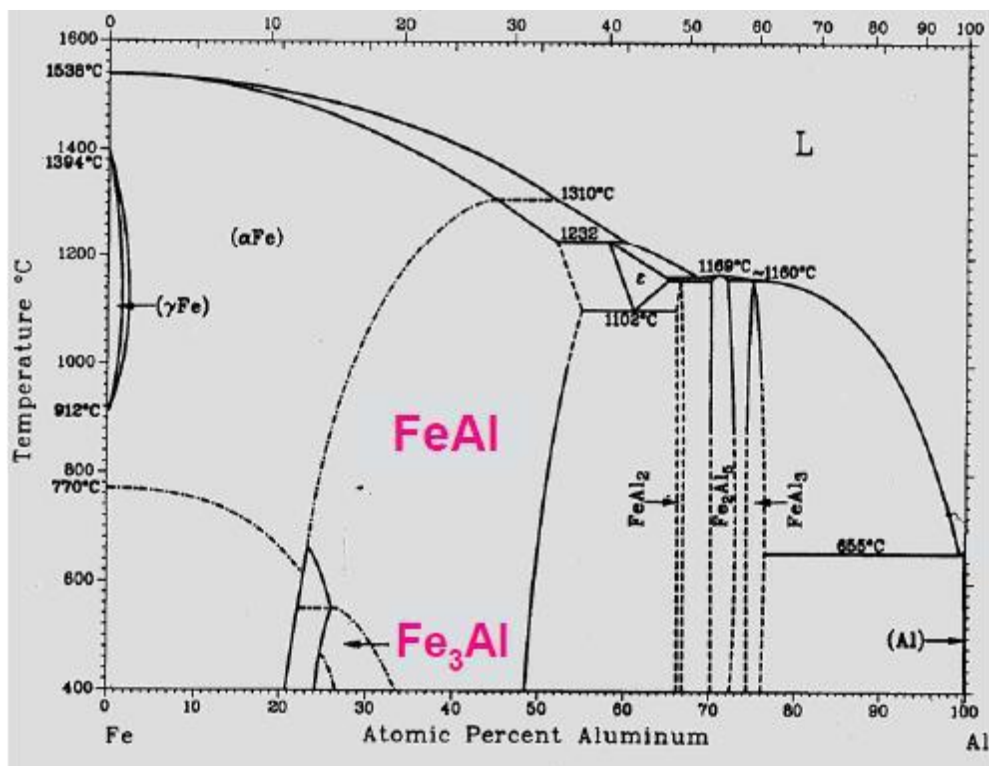
#### 7.1.6. Elektrolitičko prevlačenje aluminijem

Postupak elektrolitičkog prevlačenja aluminijem moguće je izvesti s dva elektrolita a to su elektrolit sastavljen od spojenih soli aluminijevog klorida te elektrolit sastavljen od aluminija u etil bromidu i benzenu. Prije samog postupka prevlačenja površina obratka se mora temeljito očistiti, odmastiti i nagrizzati u HCl otopini. Brzina taloženja na obradak u ovom slučaju je vrlo spora, obično se debljine sloja od 0,01mm mogu postići za otprilike 30 minuta [17].

## 8. Nastajanje i svojstva aluminijskog sloja

### 8.1. Nastajanje aluminijskog sloja

Aluminijski sloj nastaje difuzijom aluminija u površinu obratka. Pri povišenim temperaturama dolazi do difuzije aluminija u obradak gdje osim čistog aluminijskog sloja, nastaje i sloj intermetalnih faza Fe-Al ( $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ). Na slici 19. prikazan je dvofazni dijagram Fe-Al gdje se mogu vidjeti određene intermetalne faze karakteristične za pojedine masene udjele aluminija u željezu.



Slika 19. Dijagram stanja Fe – Al [8]

Difuzija aluminija se odvija pri povišenim temperaturama, koje se kreću oko 700 °C za postupke uranjanja u tekući aluminij te do 900 °C pri aluminiziranju u prašku. Aluminijski sloj se sastoji od dva dijela čistog aluminija i intermetalnog sloja koji se nalazi između obratka i aluminijskog sloja. Intermetalni sloj može sadržavati više faza koje sadrže različite

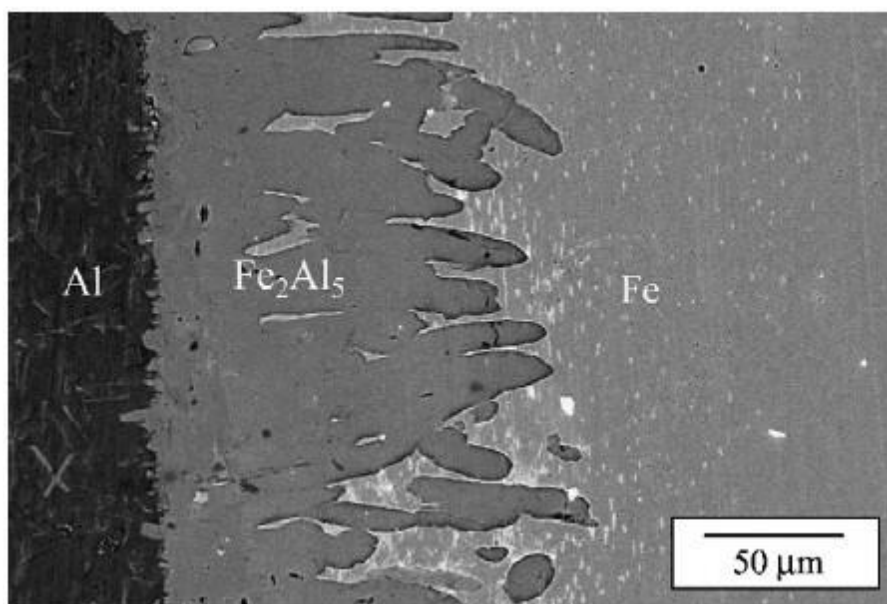


masene udjele aluminijskog sloja. U tablici 4. mogu se vidjeti prikazi raznih intermetalnih faza te njihovih tvrdoća.

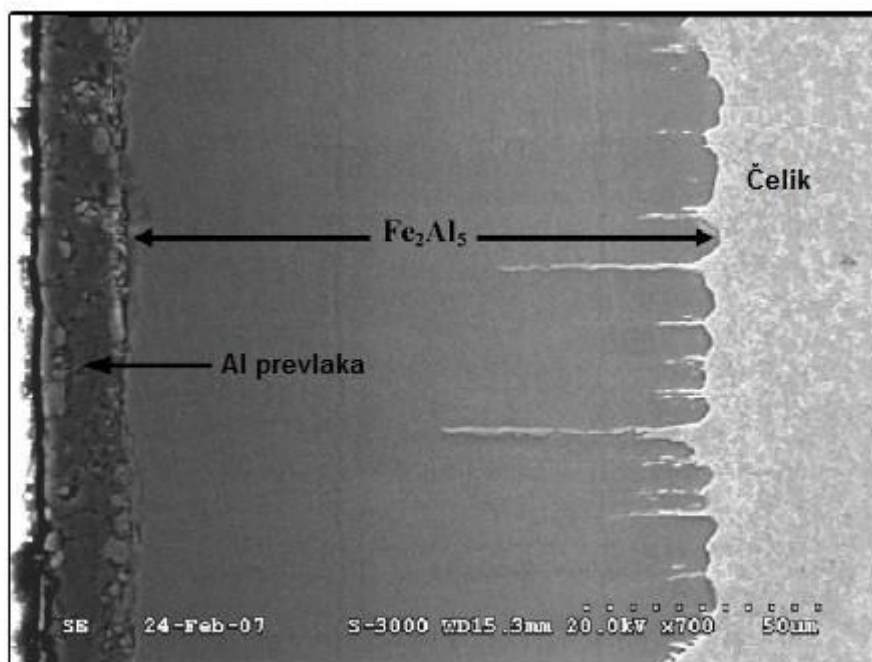
Tablica 4. Karakteristike intermetalnih faza u Fe – Al sustavu [11]

Faza	Mikrotvrdoća, HV	Maseni udio aluminijskog sloja, %
$\text{FeAl}_3$	350	58,5-61,3
$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	1010	53-57
$\text{FeAl}_2$	810	48-49,4
$\text{FeAl}$	650	12,8-37
$\text{Fe}_3\text{Al}$	320	13-20

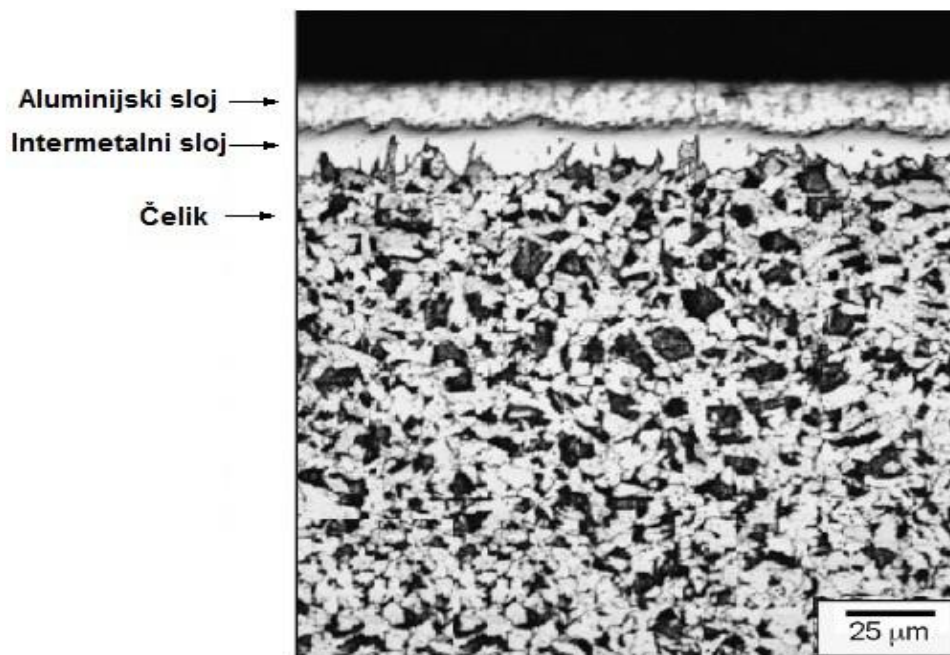
Dobivanja aluminijskog sloja kod postupka uranjanjem u taljevini, pri temperaturama nižim od 1000 °C nastaje  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  faza, dok faze  $\text{FeAl}$  i  $\text{Fe}_3\text{Al}$  nastaju pri temperaturama višim od 1000 °C. Faza  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  je puno tvrđa i krhkija faza od  $\text{FeAl}$  i  $\text{Fe}_3\text{Al}$  koje imaju veću dinamičku izdržljivost. Na slikama 20., 21. i 22. mogu se vidjeti mikrostrukture aluminijskog sloja na raznim čelicima.



Slika 20. Mikrostruktura aluminijskog sloja na niskougličnom S235JR čeliku nakon uranjanja u 99% taljevinu aluminijskog sloja na 3 minute i naknadnog zagrijavanja na temperaturu od 650 °C na 1,5 sati [12]

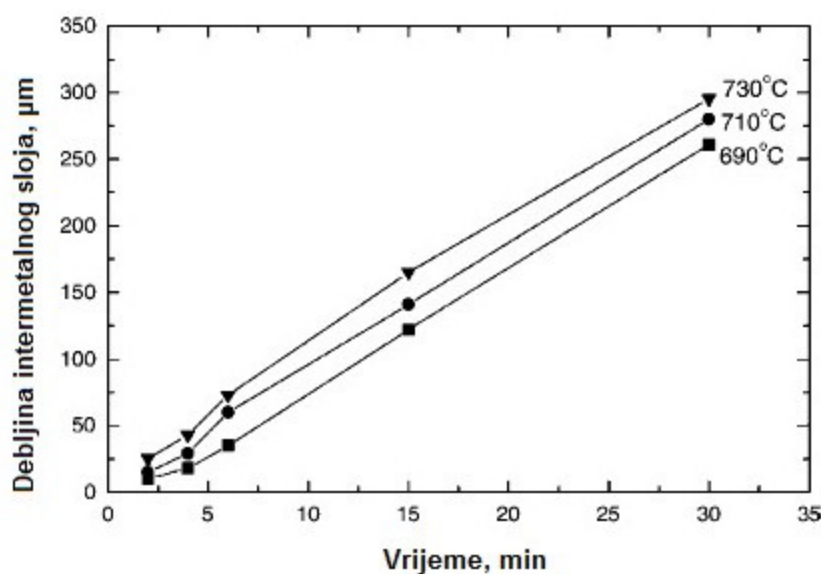


Slika 21. Mikrostruktura srednje ugljičnog čelika nakon aluminiziranja uranjenjem u čistu taljevinu aluminija na 30 minuta i poliranjem površine obratka u 2% Nitalu [12]

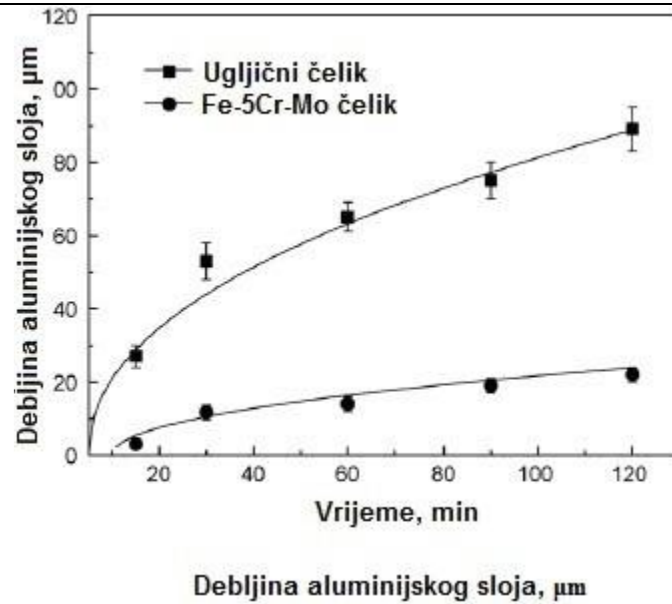


Slika 22. Mikrostruktura srednje legiranog čelika nakon kraćeg držanja u taljevini aluminija gdje se vidi aluminijski i intermetalni sloj [12]

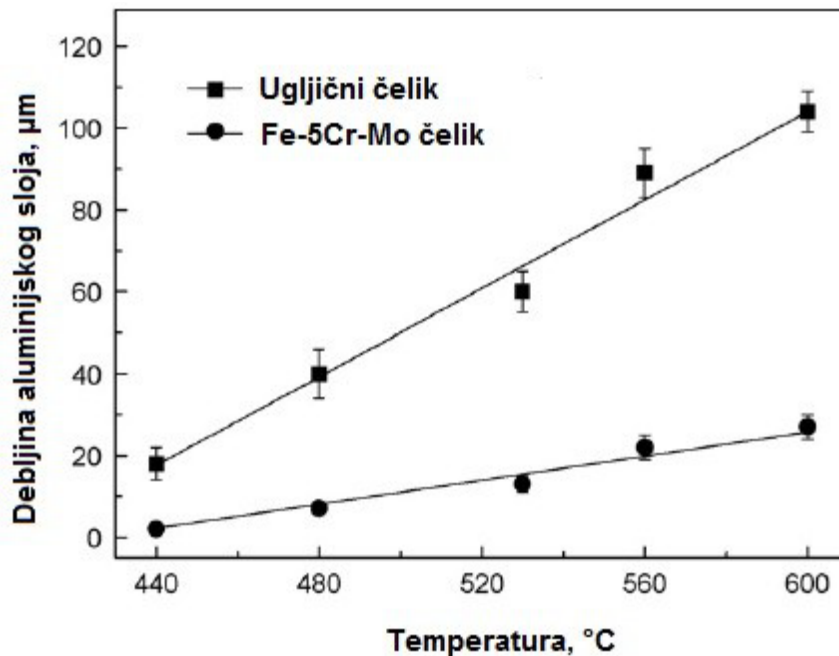
Debljina Fe-Al intermetalnog sloja na čeličnom obratku se za razliku od čistog aluminijskog sloja povećava sa povećanjem vremena i temperature. Nakon oksidiranja čelika na površini obratka stvara se  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oksidni sloj, nakon kojeg slijede tanji  $\text{FeAl}_3$  sloj i deblji  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . [11]. Prilikom uranjanja čeličnog obratka u taljevini aluminija, intermetalni sloj se povećava i u isto vrijeme rastapa u leguri aluminija što je direktno povezano sa gubitkom mase čeličnog obratka. Brzina rasta i rastapanja intermetalnog sloja određuje debljinu ukupnog sloja. Brzine rasta i rastapanja su povezane s temperaturom i trajanju držanja obratka u taljevini aluminija, kao i kemijskim sastavom aluminijske legure u kojoj se obradak nalazi.



Slika 23. Prikaz ovisnosti debljine intermetalnog sloja o vremenu držanja za srednje ugljični čelik pri postupaku aluminiziranja uranjanjem za razne temperature taljevine [10]



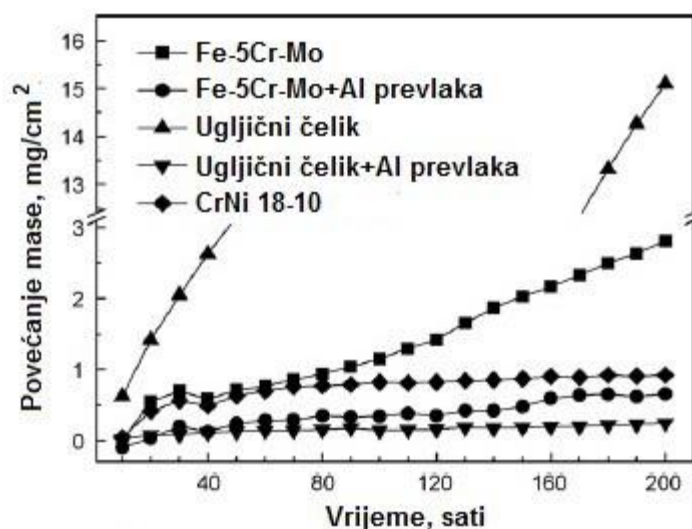
Slika 24. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o vremenu trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom preradom mehaničkim vibracijama pri 560°C [9]



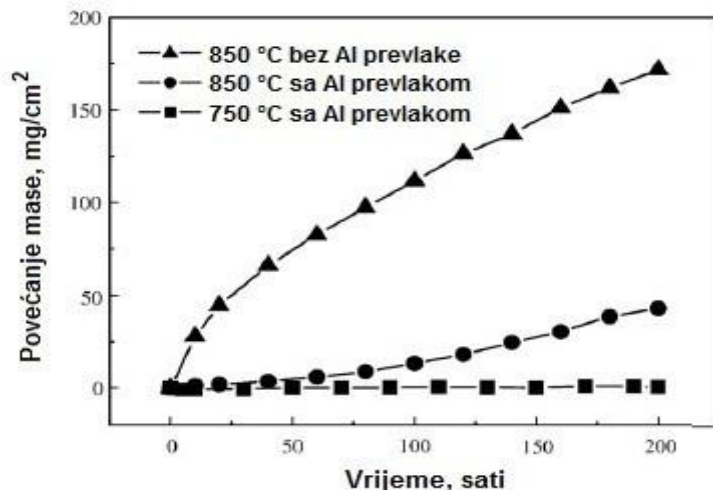
Slika 25. Ovisnost debljine prevlake aluminijskog sloja o temperaturi trajanja aluminiziranja u prašku s istovremenom površinskom mehaničkom vibracijom [9]

## 8.2. Svojstva aluminijskog sloja

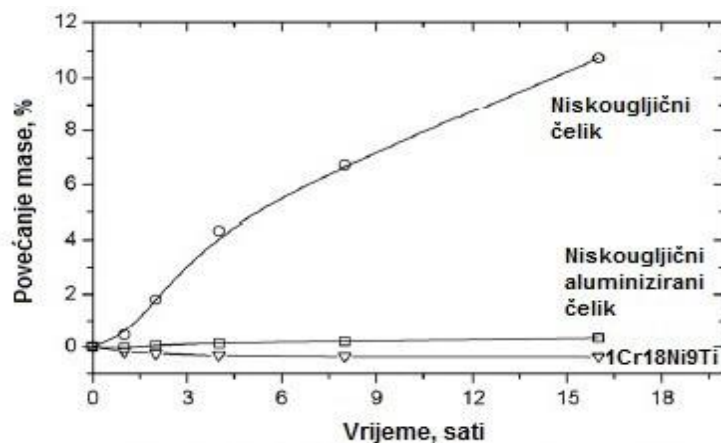
Postupak aluminiziranja čelika sa naknadnom oksidacijom aluminijskog sloja, dobiva se vrlo dobra otpornost visokotemperaturnoj oksidaciji do 680 °C i otpornost koroziji na sobnoj temperaturi. U slučaju bilo kakvog prodora korozije prema obratku, on se zadržava na debelom aluminijskom sloju. U intermetalnom sloju kada dođe do rupičaste korozije ona ne prodire kroz sloj nego se širi. Također, intermetalni sloj ima jako dobru otpornost eroziji vode i tla pružajući dobru dugoročnu zaštitu. Kod aluminijske prevlake mehanička svojstva najviše ovise o debljini intermetalnog sloja. Aluminijske prevlake koje sadrže 5-10% silicija koji smanjuju debljinu intermetalnog sloja, ali povoljno utječu na obradljivost. Provođenje oksidacije u cilju nastajanja debelog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sloja, koji nam služi kao barijera kisiku sprječava njegov prodor prema čeliku. Vatrootporna intermetalna faza ima izvanrednu toplinsku otpornost i otpornost na ljuštenje do 680 °C. Ljuštenje pri temperaturama većim od 680 °C može se umanjiti upotrebom toplinski otpornog aluminiziranog čelika koji sadrži dovoljno titana. Aluminizirani ugljični čelici u usporedbi s nehrđajućim čelicima pružaju 100 puta veću otpornost na sumpornu kiselinu pri temperaturi od 595 °C od nehrđajućeg CrMo 18-10 čelika. Na slikama 26., 27., 28. i 29. mogu se vidjeti oksidacijska ispitivanja koja nam prikazuju dobru visokotemperaturnu oksidacijsku i toplinsku otpornost aluminiziranih prevlaka.



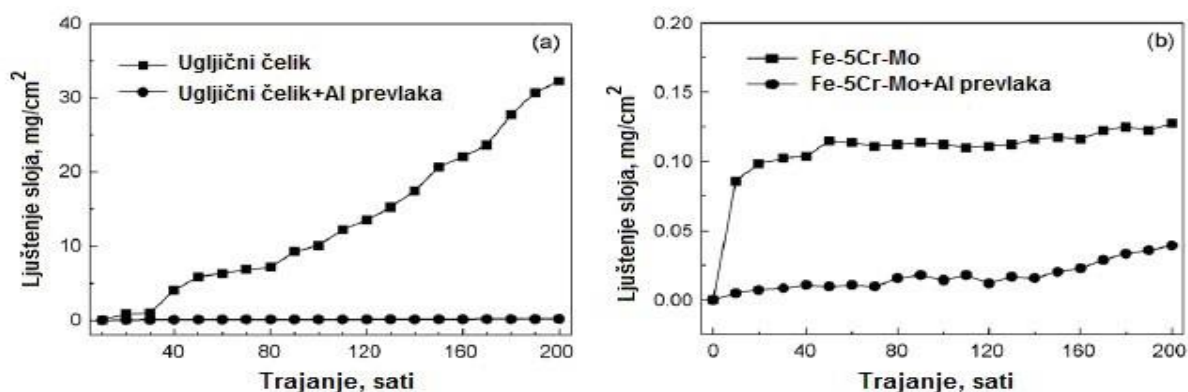
Slika 26. Dijagram ovisnosti povećanja mase o trajanju držanja uzoraka na 600 °C kroz 200 sati za različite čelike [9]



Slika 27. Oksidacijski test za aluminizirani i nealuminizirani srednjeugljični čelik za postupak aluminiziranja u prašku potpomognutim istosmjernom strujom od 4A [9]



Slika 28. Ispitivanje na oksidaciju pri temperaturi od 850 °C za niskouglični i nehrđajući 1Cr18Ni9Ti čelik [11]



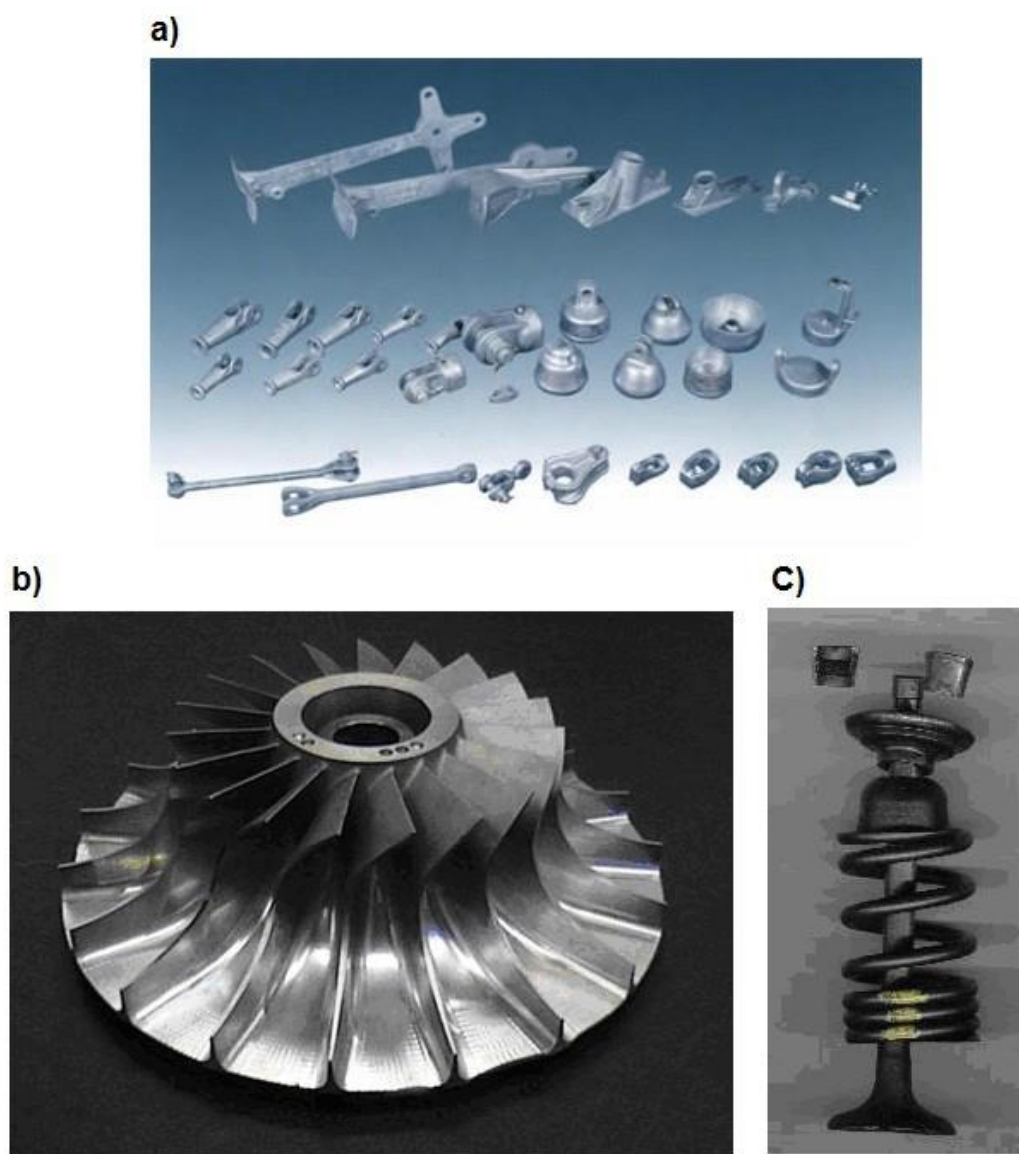
Slika 29. Dijagram ljuštenja ugljičnog i Fe-5Cr-Mo čelika na temperaturi od 600 °C kroz 200 sati [9]

## 9. Primjena postupka aluminiziranja

Prednosti postupka aluminiziranja su sljedeće [13]:

- otpornost prema sumporu - zaštita čelika od  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$ ,
- oksidacijsku otpornost - tvori zaštitni stabilni film  $Al_2O_3$ ,
- sprječava pougljičenje - sprječava difuziju ugljika u osnovni materijal,
- smanjuje prodor vodika - difuzija  $H_2$  u čelik je smanjena.

Neka od područja primjene aluminiziranja su [14]: rafinerija sirove nafte (cijevi u peći, prijenosne cijevi, ploče za korozijsku zaštitu od naftenske kiseline od 200 °C do 370 °C), rafinerija koksa (jedinica za smanjenje viskoznosti nafte i peći za pirolizu etilena, dijelovi peći i sklopovi za plameno izgaranje u svrhu sprječavanja nakupljanja koksa i povećanje otpornosti na pougljičavanje pri 620 °C), rafinerija sumpora i sumporne kiseline (čelične cijevi, katalitičke ploče, gorivi sklopovi napravljeni od legura na bazi nikla za zaštitu od korozije od  $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$ ), komponente industrijskih peći (cijevi za zaštitu termoelementa, toplinski zidovi, inventar peći, lonac za solne kupke namijenjene za zaštitu od oksidacije i pougljičenja). Veliki dio proizvoda za industriju, farme i potrošačke proizvode se izrađuju iz čeličnih ploča koje su aluminizirane procesom kontinuiranog vrućeg uranjanja. Komore za unutarnje izgaranje i vanjsko kućište, u poljoprivrednoj industriji kao sušilice za pšenicu i žito, automobilske prigušnice, grijalice, dimnjaci od peći, unutrašnjost pećnice, rešetke za roštilj, obloge za elemente grijača vode. Aluminijskim slojem se također mogu prevlačiti visokoproduktivni dijelovi u automobilskoj industriji kao što su gljivasti ventili, lopatice i krilca mlaznica za plinske turbine [15]. Na slici 30. mogu se vidjeti dijelovi koji se aluminiziraju. Na slici a) imamo učvršćivače žica na strujnim stupovima, pod b) je lopatice turbina i na slici c) imamo gljivasti ventil [13].



Slika 30. Prikaz dijelova koji se aluminiziraju [13]



## 10. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio zadatka sastoji se od izbora legure titana, te izrade uzoraka na kojima će se provesti postupak aluminiziranja s ciljem određivanja tehnoloških parametara postupka. Cilj eksperimentalnog rada je utvrditi utjecaj aluminiziranja na mikrostrukturu površinskog sloja titanove legure Ti6Al4V. Primjenom suvremenih standardiziranih metoda karakterizacije slojeva potrebno je provesti karakterizaciju dobivenih slojeva. Eksperimentalni dio proveden je u Laboratorijima Zavoda za materijale: Laboratorij za toplinsku obradu, Laboratorij za kemijsku analizu, Laboratorij za metalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnja u Zagrebu.

### 10.1. Izbor materijala

U eksperimentalnom dijelu rada za provedbu postupka aluminizacije izabrana je legura titana Ti6Al4V te iz šipke promjera 16 mm izrezana četiri uzorka. Kemijski sastav uzoraka titanove legure Ti6Al4V naveden je u tablici 5.

Tablica 5. Prikaz kemijskog sastava titanove legure Ti6Al4V

<b>Kemijski element</b>	<b>Udio kemijskog elementa u slitini</b> % ( $m_{el}/m_{uk}$ )
Aluminij (Al)	5,5 – 6,75
Vanadij (V)	3,5 - 4,5
Željezo (Fe)	0,3 max.
Kisik (O)	0,2 max.
Ugljik (C)	0,08 max.
Dušik (N)	0,05 max.
Vodik (H)	0,015 max.
Titan (Ti)	Preostali dio

## 10.2. Priprema uzoraka za aluminiziranje

Na strojno izrezanim uzorcima vidljivi su tragovi brušenja te ostaci strugotine, pa su se uzorci podvrgnuli čišćenju površina, ali i čišćenju od oksida i ostalih korozivskih produkata s ciljem postizanja što manje hrapavosti. Površine uzoraka su se završno fino polirale slika 32., u dvije faze. Redoslijed finog brušenja je bio:

- brusnim papirom granulacije 600,
- brusnim papirom granulacije 1000.

Fino poliranje provedeno je na rotirajućoj ploči uz hlađenje vodom kao što je prikazano na slici 31.



Slika 31. Prikaz ručnog poliranja uzoraka

### 10.2.1. Priprema smjese prahova za aluminiziranje

Prah za aluminiziranje pripremljen je u laboratoriju za analizu metala. Za provođenje postupka aluminiziranja koristila se smjesa praha koja je težila 400 grama, a bila je sastava: Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sastav smjese praha u gramima bio je sljedeći:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 340 grama (punilo)
- Al – 40 grama (izvor aluminija)
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 20 grama (aktivator)

Kao sredstvo za aluminiziranje je bio čisti Al sa 10% udjela u masi, za inertnu ispunu koristio se prah keramičke komponente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 85 % udjela u masi, a kao aktivator je korišten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s 5 % udjela u masi. Prije samog postupka aluminiziranja smjesa praha se mora dobro izmiješati. Smjesa praha se miješala mehaničkim putem pomoću posebnog uređaja za miješanje praha. Uređaj koji se koristio za miješanje smjese prahova naziva se „Shaker Mixer Type T2F“ prikazan na slici 32., a miješanje se provodilo u trajanju od 4 sata.



Slika 32. Uređaj „Shaker Mixer Type T2F“ za miješanje prahova

### 10.2.2. Aluminiziranje uzoraka

Postupak aluminiziranja uzoraka je proveden na dvije temperature. Prva dva uzorka aluminizirana su na temperaturi od 640 °C u trajanju od 6 sati, dok su druga dva uzorka aluminizirana na temperaturu od 750 °C također u trajanju od 6 sati. Retorta koja se koristila za aluminiziranje uzoraka prikazana je na slici 33., ima dimenzije promjera  $\Phi 50$  mm i visinu od 50 mm. U podnožju retorte se nalazi cijev kroz koju je tijekom postupka aluminiziranja dovođen inertni plin argon. Mjerenje temperature provedeno je pomoću digitalnog mjernog instrumenta METEX M-3850D, a termoelement je bio postavljen u retortu za aluminiziranje.



Slika 33. Retorta korištena za aluminiziranje uzoraka

Jedan dio smjese prahova se istresa u retortu, te se uzroci za aluminiziranje stavljaju i zasipaju s ostatkom smjese prahova. Tako pripremljena retorta s uzorcima i prahom slika 34. se stavlja u peć koja se zabrtvi izolacijskom vunom i podesi na temperaturu aluminizacije. Inertni plin argon koji se dovodi kroz vanjski ventil u retortu, služi nam da sprječava ulazak kisika u retortu, jer ulazak kisika dovodi do oksidacije uzoraka. Prilikom postizanja prve temperature aluminizacije u retorti (640 °C), od tog vremena se mjeri 6 sati. Nakon 6 sati i završenog aluminiziranja, retorta s uzorcima se ostavlja u peći koja se isključuje i na taj način se ujedno i izvelo hlađenje nakon provedenog postupka aluminiziranja. Peć u kojoj se provelo aluminiziranje prikazana je slici 35.



Slika 34. Pripremljena retorta s uzorcima i smjesom prahova za aluminiziranje



Slika 35. Peć s retortom i sondom za mjerenje temperature tijekom postupka aluminiziranja

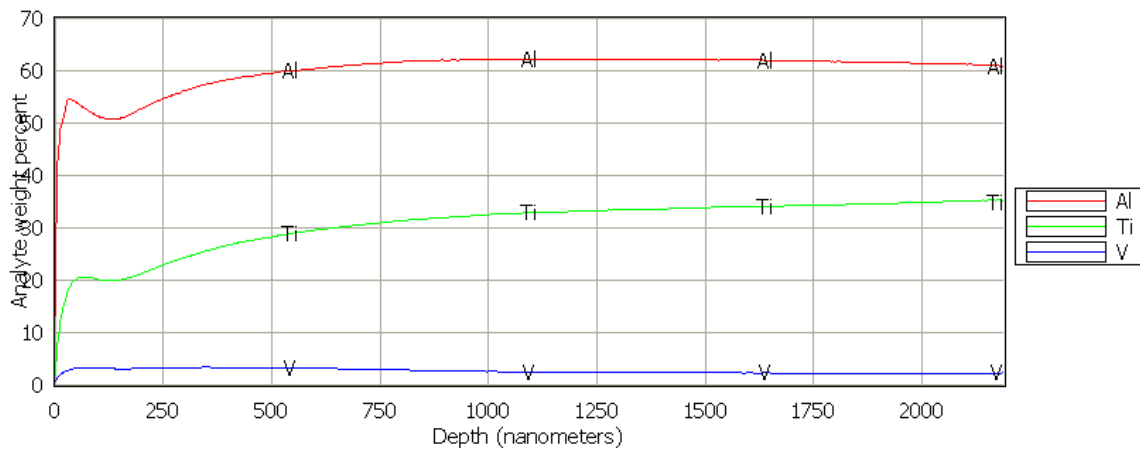
### 10.3. Kvalitativna dubinska analiza uzoraka

Kvalitativna dubinska analiza se temelji na optičkoj emisijskoj spektrometriji s tinjajućim izbojem (GDOES- *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) koja se koristi za mjerenje koncentracije elemenata u čvrstom materijalu. Uređaj na kojem se provodila analiza slojeva je LECO GDS 850A prikazan na slici 36.

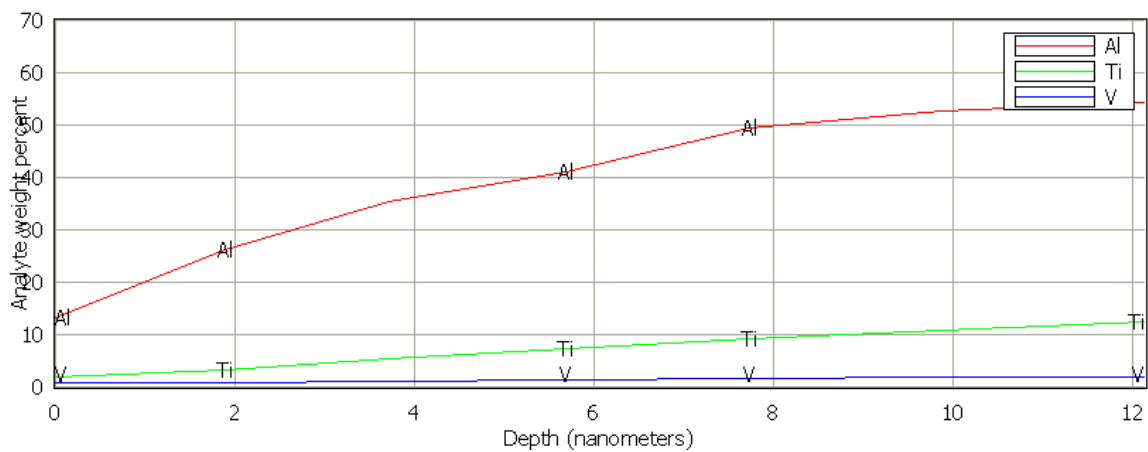


Slika 36. Uređaj LECO GDS 850A za optičku emisijsku spektrometriju

Uređaj se temelji na odnošenju materijala s površine uzorka, ostavljajući otisak dubok 100 do 200  $\mu\text{m}$ . Uređaj određuje kvalitativan sastav odnešenog materijala odnosno raspored pojedinih elemenata u sloju, od površine prema dubini ispitivanog uzorka. Analiza je provedena na dva uzorka nakon aluminiziranja. Na slikama 37., 38., 39. i 40. prikazani su dijagrami rasporeda masenog udjela pojedinih elemenata po dubini površinskog sloja.

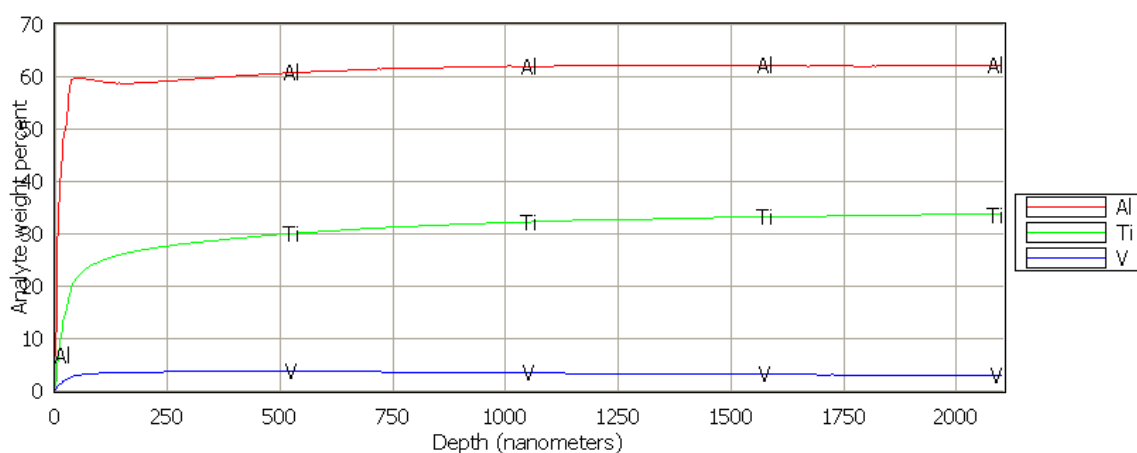


Slika 37. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja prvog uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 640 °C u trajanju od 6 sata

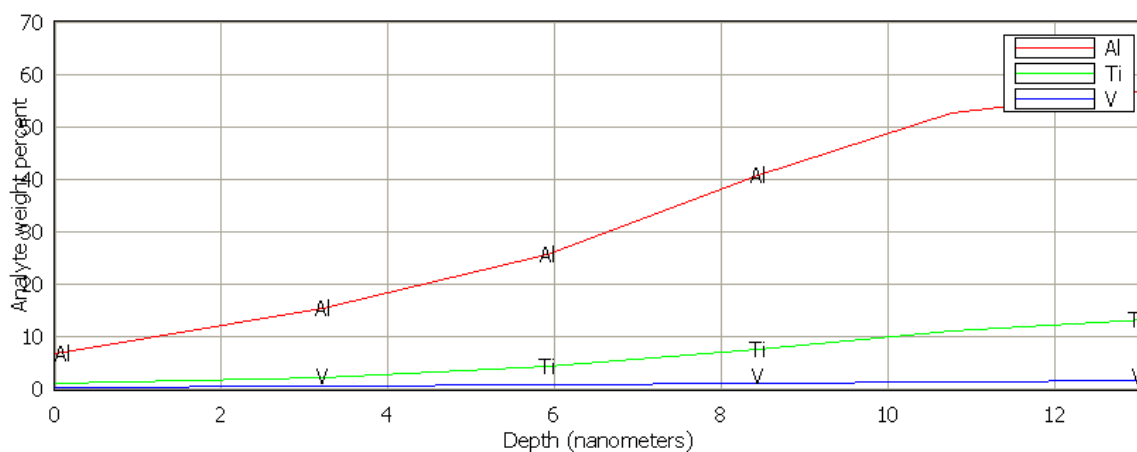


Slika 38. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja prvog uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 640 °C u trajanju od 6 sati u području do 12 nm





Slika 39. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja prvog uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 750 °C u trajanju od 6 sati



Slika 40. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja prvog uzorka nakon aluminiziranja na temperaturi 750 °C u trajanju od 6 sati u području do 12 nm

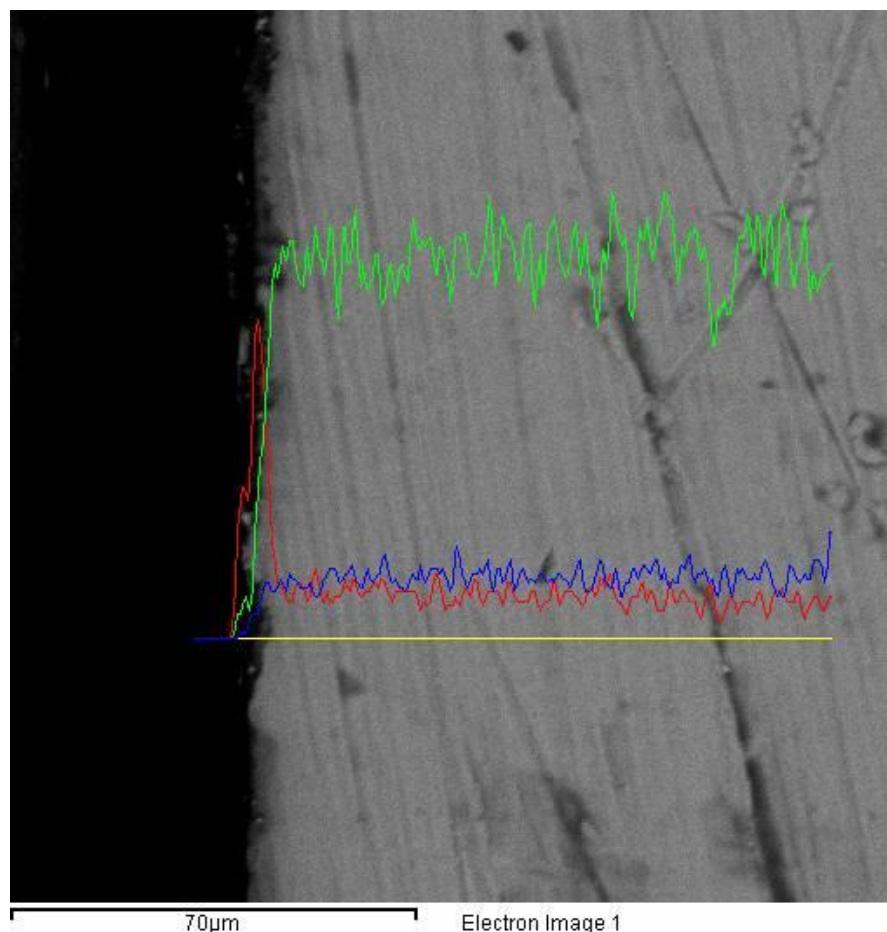
#### 10.4. Skeniranje uzoraka (SEM) s energodisperzivnim detektorom X-traka (EDX)

EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) je metoda skeniranja elektronskim mikroskopom (SEM) emitiranjem rendgenskih X-zraka na površinu uzorka. Princip EDX metode je emitiranje snopa elektrona na površinu ispitnog uzorka. Emitirani elektron iz snopa elektrona, zbog više energije, „izbija“ elektron iz unutarnje ljuske atoma kemijskog elementa u uzorku. Supstitucijski elektron iz vanjske ljuske zauzima njegovo mjesto i pri tome „otpušta“ višak energije u obliku fotona X-zrake. Višak generirane energije elektrona proizašlih iz uzorka skuplja se specijalnim detektorom i mjeri stvarajući virtualnu trodimenzionalnu sliku valnih duljina karakteristične za svaki prisutni kemijski element u uzorku. Analiza X-zrake češće je korištena u svrhu dobivanja kvalitativne rezultate kemijskog sastava i distribuciju kemijskih elemenata u površini uzoraka. SEM/EDX analiza provedena je na INCA X-sight OXFORD Instruments uređaju prikazan na slici 41.



Slika 41. Uređaj za SEM/EDX analizu

Slika 42. prikazuje raspored elemenata po dubini poprečnog presjeka. Zelena boja označava titan, crvena boja aluminij i plava boja vanadij.



Slika 42. EDX analiza uzorka

### 10.5. Metalografska ispitivanja uzoraka

Glavni zadatak metalografskih ispitivanja je određivanje svojstava materijala na temelju njegove makro i mikrostrukture. Metalografskom analizom možemo odrediti veličinu zrna, mikrostrukturne faze, homogenost sastava mikrostrukture, raspodjelu mikrostrukturnih faza, deformacijama strukture nastalim nakon plastične deformacije, debljinu i strukturu prevlaka,

pojavi pukotina u rubnom sloju itd. Kako bi analiza materijala bila što točnija, važno je da ispitni uzorak bude reprezentativan i dobro pripremljen. Pri određivanju mjesta i položaja s kojeg se iz materijala izdvaja uzorak, važno je da njegova svojstva što je moguće bolje odgovaraju cjelini. Pri samom postupku izrezivanja važno je primijeniti postupke koji će u što manjoj mjeri promijeniti mikrostrukturu. Izrezani uzorak se radi malih dimenzija ulijeva u plastičnu masu koja olakšava prihvata i time olakšava i osigurava kvalitetnu pripremu. Ulijevanje može biti toplo, prešanjem s granulatom ili hladno s dva ili višekomponentnim sredstvima. Postupcima pripreme važno je s površine uzorka ukloniti deformirani sloj je nastao rezanjem te površinske nepravilnosti poput oksida i nečistoća. Nakon pripreme se može pristupiti analizi mikrostrukture materijala. Postupci metalografske pripreme su:

- zalijevanje u polimernu masu zbog bolje rukovanja uzorkom i boljeg prikaza rubova nakon brušenja i poliranja,
- brušenje koje se provodi u cilju uklanjanja deformiranog sloja i nečistoća. Provodi se od grubljeg zrna prema finijem, prema preporukama za pripremu,
- poliranje u cilju uklanjanja ogrebotina koje su nastale tijekom brušenja. Provodi se na tankoj podlozi na koju se nanose dijamantne paste određene zrnatosti,
- nagrivanje- kako bi pojedini mikrostrukturni konstituenti ili faze postali vidljivi mikroskopom. Sredstva za nagrivanje se odabiru s obzirom na efekt koji želimo postići.

### 10.5.1. Zalijevanje uzoraka

Zalijevanje uzorka u polimernu masu provedeno je na uređaju Buehler pneumatic press prikazanom na slici 43.



Slika 43. Uređaj Buehler pneumatic press

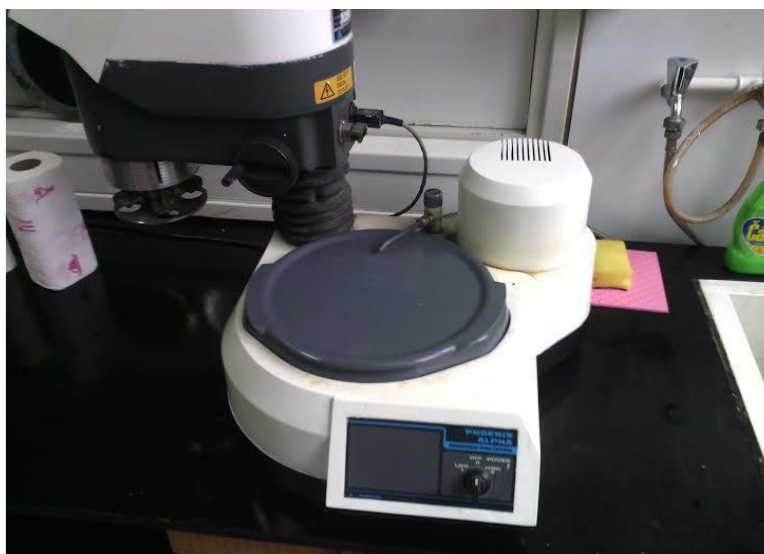
Na slici 44. prikazan je dobiveni uzorak koji je zaliven u polimernu masu. Polimerna masa nam omogućava bolje i lakše rukovanje uzorkom, ali i zbog boljeg prikaza rubova nakon brušenja i poliranja.



Slika 44. Uzorak zaliven u polimernu masu

#### 10.5.2. Brušenje uzoraka

Nakon što su uzorci zaliveni u polimernu masu, sljedeći korak je brušenje uzoraka. Postupak brušenja proveden je na uređaju Buehler Phoenix Alpha prikazan na slici 45. Brušenje se provodi u cilju uklanjanja deformiranog sloja i nečistoća. Provodi se od grubljeg zrna prema finijem, prema preporukama za pripremu. Parametri brušenja prikazani su u tablici 6.



Slika 45. Uređaj Buehler Phoenix Alpha

Tablica 6. Parametri brušenja uzoraka

Faze brušenja	I	II	III	IV	V
Podloga	SiC papir	SiC papir	SiC papir	SiC papir	SiC papir
Veličina zrna	360	500	1000	2000	4000
Sredstvo za hlađenje	voda	voda	voda	voda	voda
Broj okretaja, min <sup>-1</sup>	300	300	300	300	300

### 10.5.3. Poliranje uzoraka

Sljedeći korak nakon brušenja je poliranje uzoraka. Poliranje se provodi u cilju uklanjanja ogrebotina koje su nastale tijekom brušenja. Provodi se na tankoj podlozi na koju se nanose dijamantne paste određene zrnitosti. Poliranjem se dobiva glatka ravna površina, koja se može promatrati pod mikroskopom. Postupak poliranja proveden je na uređaju Struers Dap-V prikazanom na slici 46., a parametri poliranja prikazani su u tablici 7.



Slika 46. Uređaj Struers Dap-V

Tablica 7. Parametri poliranja uzoraka

Faza poliranja	I
Podloga	NAP
Abraziv	Dijamantna pasta 1 $\mu\text{m}$
Broj okretaja, $\text{min}^{-1}$	150
Vrijeme poliranja	3 min



#### 10.5.4. Nagrizanje uzoraka

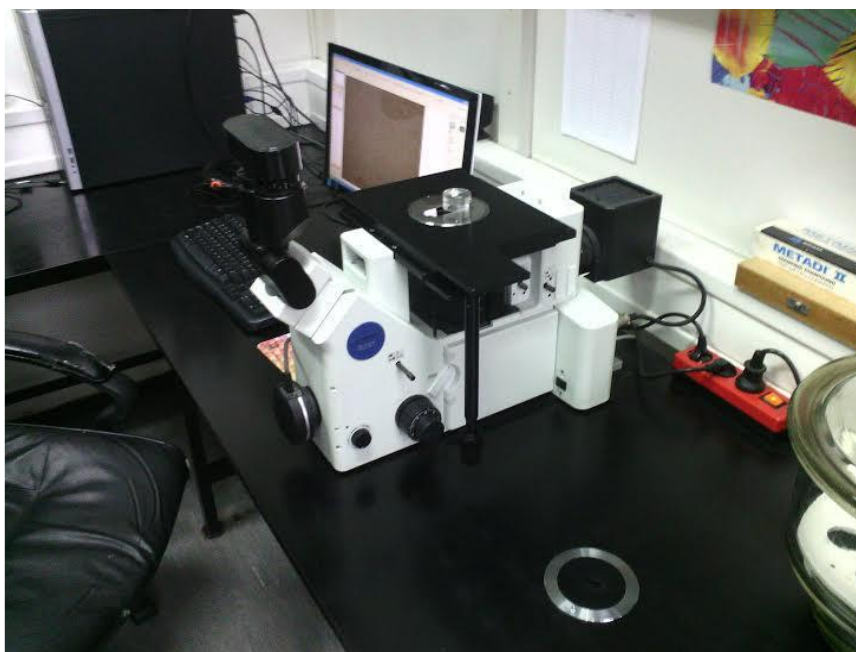
Nagrizanje se provodi kako bi pojedini mikrostrukturni konstituenti ili faze postali vidljivi mikroskopom. Uzorak je nagrizan u Nitalu (3% dušične kiselina u etilnom alkoholu) te ispran u vodi da se prekine reakcija. Uzorci su čuvani u eksikator zdjeli prikazanoj na slici 47. koja sprječava da ne dođe do korodiranja uzorka.



Slika 47. Eksikator za čuvanje uzoraka

#### 10.6. Rezultati metalografskih ispitivanja

Nakon što su provedeni svi koraci metalografske pripreme uzorka, provodi se analiza mikrostrukture. Analiza mikrostrukture provedena je na optičkom mikroskopu Olympus GX51 prikazanom na slici 48.



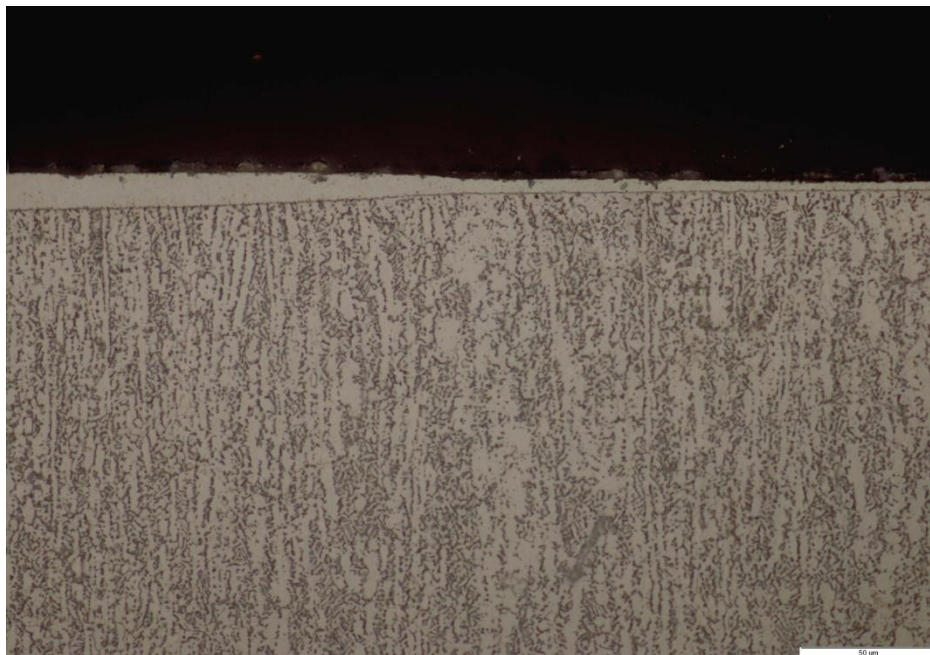
Slika 48. Mikroskop Olympus GX51

Rezultati snimanja mikrostrukture rubnog sloja prvog uzoraka nakon aluminiziranja na temperaturu 640 °C prikazani su na slikama 49. i 50. uz različita povećanja.



Slika 49. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku legure Ti6Al4V aluminizirane pri 640 °C u trajanju 6 sati, nagriženo u NITAL-u

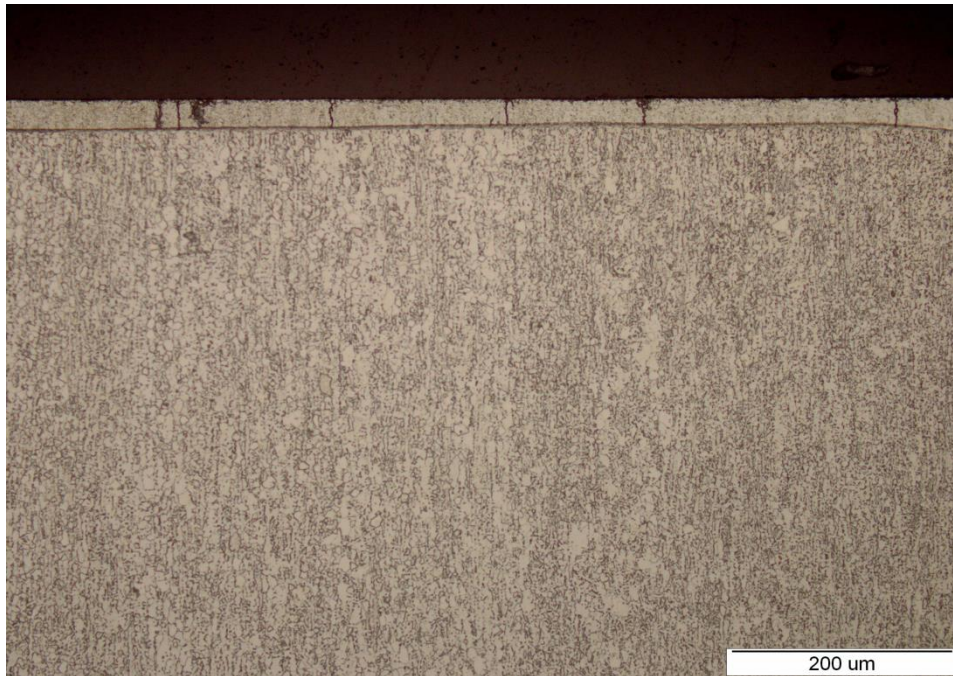
Iz dobivenih slika mikrostrukture može se vidjeti da je nastao nejednoličan sloj na površini uzorka. Procijenjena vrijednost debljine sloja je do 12  $\mu\text{m}$ .



Slika 50. Mikrostruktura rubnog sloja na uzorku, 500x

Rezultati snimanja mikrostrukture rubnog sloja prvog uzoraka nakon aluminiziranja na temperaturu 750 °C prikazani su na slikama 51. i 52. uz različita povećanja.

Iz dobivenih slika mikrostrukture može se vidjeti da je nastao jednoličan sloj debljine do 25  $\mu\text{m}$ , ali su također vidljive pukotine poprečno na sloj.



Slika 51. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka legure Ti6Al4V aluminiziran pri 750 °C u trajanju 6 sati, nagriženo u NITAL-u



Slika 52. Mikrostruktura rubnog sloja, 500x

## 11. Zaključak

U ovom radu provedeno je aluminiziranje titanove legure Ti6Al4V sa svrhom obogaćivanja titanove legure aluminijem. Aluminiziranje je provedeno pri dvije temperature od 640 °C i 750 °C u trajanju od 6 sati. Sredstvo za aluminiziranje bio je prah u sastavu Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>Cl.

Nakon aluminiziranja na uzorcima su provedene različite metode karakterizacije materijala u Laboratorijima fakulteta strojarstva i brodogradnje. Provedena je kvantifikacija uzoraka primjenom GDOES analize, SEM/EDX analize te metalografske analize.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je prilikom aluminiziranja došlo do difuzije aluminija u površinski sloj uzorka što potvrđuje i GDOES, SEM/EDX i metalografska analiza uzoraka. Nakon GDOES analize uzorak je izrezan i uliven u polimernu masu te postupcima brušenja, poliranja i nagrizanja pripremljen za metalografsku analizu.

Na metalografskim slikama vidljivo je da je nastao sloj koji se sastoji od zone spojeva procijenjene debljine 12 μm kod aluminiziranja pri 640 °C, te 25 μm kod aluminiziranja pri 750 °C, a što potvrđuje i SEM/EDX mikroanaliza.

Dobiveni sloj aluminija može se naknadnom toplinskom obradom žarenja oksidirati u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili nitriranjem dobiti aluminijev nitrid spoj čime bi se dobili slojevi koji bi poboljšali svojstva aluminija bilo u pogledu korozijske postojanosti ili otpornosti na trošenje.

## Literatura

- [1] Matijević, B., Stupnišek, M.: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [2] Bišćan, V., Leutić, V.: Svojstva titana i njegovih legura, Stručni članak, Zagreb, 2012.
- [3] Gabrić, I.: Titan i titanove slitine, nastupno predavanje – prezentacija, Split, 2010.
- [4] Knittel D., James, B. C.: Titanium and titanium alloys, Cabot Corporation, Kokomo, Indiana
- [5] Ćorić, D., Filetin, T.: Materijali u zrakoplovstvu, skripta, Zagreb, 2010.
- [6] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [7] Cvijović-Alagić, I., Rakin, M.: Integritet biomedicinskih implanta od legura titana (prvi deo), Integritet i vek konstrukcija, Beograd, Vol. 8, br. 1, 2008.
- [8] Matijević, B.: Modificiranje i prevlačenje površinskih slojeva, predavanja iz kolegija Tribologija i inženjerstvo površina, Fakultete strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [9] Zhaolin, Z., Zhong, L., Jianxiong, L., Li, L., Zeng, L., Pibo, L.: Microstructure and hightemperature corrosion behaviors of aluminide coatings by low-temperature pack aluminizing process, Applied Surface Science, 256 (2010), 3874-3879.
- [10] Deqing, W., Ziyuan, S., Longjiang, Z.: A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate, Applied Surface Science 214 304-311.
- [11] Deqing, W.: Phase evolution of an aluminized steel by oxidation treatment, Applied Surface Science, 254 (2010) 3026-3032.
- [12] Awan Hameed, G., Hasan ul Faiz: The morphology of coating/substrate interface in hotdip-aluminized steels, Materials Science and Engineering, A 472 (2008), 157–165.
- [13] <http://www.marcospecialtysteel.com/aluminizing.html>
- [14] <http://vaporkote.com/aluminizingapplications.htm>

- [15] Gul Hameed Awan: The Morphology of Coating-Substrate Interface in Hot-Dip-Aluminized Steels, Department of Metallurgical & Materials Engineering, University of Engineering and Technology Lahore, 2007.
- [16] Bindumadhavan, P., Makesh, N., Gowrishankar, S., Prabhakar, N., Wah H. K, O.: Aluminizing and subsequent nitriding of plain carbon low alloy steels for piston ring Applications, *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 252-259.
- [17] Tadić, I.: Diplomski rad, Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [18] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2002.
- [19] Krumes, D.: Toplinska obrada, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2004.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc