

# Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika

---

**Augusta, Domagoj**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2011**

*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:235:458273>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-18**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

# **ZAVRŠNI RAD**

**Domagoj AUGUSTA**

Zagreb, 2011.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

# **ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:**

**prof. dr. sc. Božidar MATIJEVIĆ**

**Domagoj AUGUSTA**

Zagreb, 2011.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

|  |        |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum  | Prilog |
| Klasa:   |        |
| Ur.broj:   |        |

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Domagoj Augusta** Mat. br.: 0035157284

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Duplex aluminizing and nitriding process of steels**

Opis zadatka:

Nitriranje je termodifuzijski postupak uvođenja dušika u površinu čelika s ciljem poboljšanja otpornosti adhezijskom trošenju različitih konstrukcijskih dijelova i alata. Nitritati se mogu čelici legirani kromom, molibdenom i vanadijem čime se postiže viša tvrdoća površinskog sloja zbog nastanka nitrida legirajućih elemenata. Nitriranje legiranih čelika je uspješnije ako su čelici legirani još i s aluminijem. Iz tog razloga u tijeku ovog rada potrebno je istražiti mogućnost prethodnog aluminiziranja legiranih čelika u svrhu naknadnog nitriranja.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati postupke aluminiziranja i nitriranja čelika, navesti čelike prikladne za kombinaciju ovih dvaju postupaka termodifuzijskih obrada i navesti svojstva dobivenih slojeva.

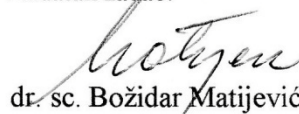
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja na odabranom čeliku. Na ispitnim uzorcima s različitim kombinacijama obrade analizirati mikrostrukturu dobivenih slojeva primjenom svjetlosnog i elektronskog mikroskopa. Također provesti mjerenje mikrotvrdoće površinskog sloja s ciljem utvrđivanja utjecaja aluminija na tvrdoću nitriranog sloja.

Zadatak zadan:  
**18. studenog 2010.**

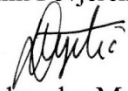
Rok predaje rada:  
1. rok: **04. veljače 2011.**  
2. rok: **05. srpnja 2011.**

Predviđeni datumi obrane:  
1. rok: **09. – 11. veljače 2011.**  
2. rok: **11. – 13. srpnja 2011.**

Zadatak zadao:

  
dr. sc. Božidar Matijević, izv. prof.

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Dubravko Majetić

# SAŽETAK

Tema ovog rada je istražiti mogućnosti primjene dupleks postupaka aluminiziranja i nitriranja čelika, uglavnom onih namijenjenih kod alata za rad u toplom stanju, kao što je primjena kod tlačnih ljevova. Jedan od takvih čelika je UTOP Mo1 (X 38 CrMo V 5 1), koji se koristi u širokom rasponu. Standardnim postupcima nitriranja, mogu se dobiti nitridni slojevi, koji daju otpornost na trošenje. U eksperimentalnom dijelu, željelo se ispitati učinak različitih kombinacija toplinsko - kemijskih obrada (aluminiziranje, nitriranje, oksidacija) u svrhu postizanja različitih svojstava. Uz UTOP Mo1, u analizu su uzorci od superlegure MA956. Provedena je metalografska analiza, ispitane su tvrdoće. Cilj je bio utvrditi je li moguće postupcima aluminiziranja i nitriranja na UTOP Mo1 čeliku dobiti svojstva koja u nekim primjenama mogu zamijeniti skupu superleguru MA956.

# SADRŽAJ

|   |           |
|---|-----------|
| POPIS SLIKA .....   | I         |
| POPIS TABLICA .....   | III       |
| POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA .....                                       | IV        |
| IZJAVA .....  | V         |
| <b>1. UVOD</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. POSTUPCI NITRIRANJA I NITROKARBURIRANJA</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1. KARAKTERISTIKE POJEDINIH FAZA I MIKROSTRUKTURA .....                                       | 5         |
| 2.2. SVRHA NITRIRANJA .....   | 7         |
| 2.3. ČELICI ZA NITRIRANJE .....   | 9         |
| 2.4. PROVOĐENJE NITRIRANJA .....  | 11        |
| 2.4.1. PLINSKO NITRIRANJE .....   | 12        |
| 2.4.2. NITRIRANJE U PLAZMI .....  | 13        |
| 2.4.3. NITRIRANJE U SOLNIM KUPKAMA .....  | 14        |
| 2.5. SVOJSTVA NITRIRANIH DIJELOVA .....   | 18        |
| 2.5.1. KEMIJSKI SASTAV RUBNOG SLOJA .....   | 18        |
| 2.5.2. HRAPAVOST POVRŠINE .....   | 19        |
| 2.5.3. MEHANIČKA SVOJSTVA NITRIRANIH DIJELOVA .....   | 20        |
| 2.6. ISPITIVANJA DUBINE NITRIRANJA, TVRDOĆE I<br>METALOGRAFSKA ISPITIVANJA NITRIDNOG SLOJA..... | 22        |
| 2.7. PRIMJENA NITRIRANIH I NITROKARBURIRANIH DIJELOVA .....                                     | 24        |
| <b>3. POSTUPCI ALUMINIZIRANJA</b>   | <b>25</b> |
| 3.1. KARAKTERISTIKE POJEDINIH FAZA .....  | 27        |
| 3.2. PREGLED POSTOJEĆIH VARIJANTI POSTUPAKA<br>ALUMINIZIRANJA .....                             | 29        |
| 3.3. ALUMINIZIRANJE U PRAHU .....   | 30        |
| 3.4. ALUMINIZIRANJE URANJANJEM .....  | 30        |
| <b>4. PRIMJENA</b>  | <b>32</b> |
| 4.1. KALUPI ZA TLAČNO LIJEVANJE ALUMINIJA .....   | 34        |
| 4.1.1. MATERIJALI KALUPA ZA TLAČNI LIJEV .....  | 35        |
| 4.1.2. MEHANIZMI TROŠENJA KALUPA ZA TLAČNI LIJEV .....  | 36        |
| 4.1.2.1. REAKCIJSKO NATALJENJE .....  | 37        |
| 4.1.2.2. TOPLINSKI UMOR POVRŠINE .....  | 38        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 4.1.3.     | MOGUĆI NAČINI SMANJENJA TROŠENJA .....               | 39        |
| <b>5.</b>  | <b>EKSPERIMENTALNI DIO</b>                           | <b>40</b> |
| 5.1.       | IZBOR MATERIJALA .....                               | 40        |
| 5.1.1.     | SUPERLEGURA INCOLOY <sup>®</sup> MA956 .....         | 40        |
| 5.1.2.     | UTOP Mo1 .....                                       | 41        |
| 5.1.2.1.   | TOPLINSKA OBRADA ČELIKA UTOP Mo1 .....               | 41        |
| 5.1.2.1.1. | ŽARENJE .....  | 42        |
| 5.1.2.1.2. | KALJENJE .....                                       | 42        |
| 5.1.2.1.3. | POPUŠTANJE .....                                     | 42        |
| 5.1.2.2.   | PRIMJENA ČELIKA UTOP Mo1 .....                       | 43        |
| 5.2.       | IZRADA PLANA POKUSA EKSPERIMENTALNOG RADA .....      | 44        |
| 5.2.1.     | KALJENJE + POPUŠTANJE .....                          | 45        |
| 5.2.2.     | ALUMINIZIRANJE .....                                 | 46        |
| 5.2.3.     | NITRIRANJE UZORAKA I OKSIDACIJA U AB1 .....          | 47        |
| 5.2.4.     | VISOKOTEMPERATURNNA OKSIDACIJA .....                 | 48        |
| 5.3.       | KVALITATIVNA DUBINSKA PROFILNA ANALIZA SLOJEVA ..... | 49        |
| 5.4.       | ANALIZA MIKROSTRUKTURE RUBNOG SLOJA .....            | 54        |
| 5.4.1.     | REZULTATI MIKROSTRUKTURALNIH ISPITIVANJA .....       | 56        |
| 5.5.       | MJERENJE MIKROTVRDOĆE POVRŠINSKOG SLOJA .....        | 60        |
| <b>6.</b>  | <b>ANALIZA REZULTATA</b>                             | <b>63</b> |
| <b>7.</b>  | <b>ZAKLJUČAK</b>                                     | <b>64</b> |
| <b>8.</b>  | <b>POPIS LITERATURE</b>                              | <b>65</b> |

## POPIS SLIKA

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Slika 1.</b>  | <i>Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1] .....</i>   | 1  |
| <b>Slika 2.</b>  | <i>Prikaz koncentracije dušika sa dubinom, desno metalografski prikaz [2] .....</i>   | 2  |
| <b>Slika 3.</b>  | <i>Dijagram stanja Fe-N [4] .....</i>   | 4  |
| <b>Slika 4.</b>  | <i>Struktura zone spojeva i jedinične ćelije nitrida [5] .....</i>  | 5  |
| <b>Slika 5.</b>  | <i>Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem [3] .....</i>   | 6  |
| <b>Slika 6.</b>  | <i>Pregled postupaka nitriranja (nitrokarburiranja) [9] .....</i>   | 11 |
| <b>Slika 7.</b>  | <i>Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje [10] .....</i>   | 13 |
| <b>Slika 8.</b>  | <i>Prikaz osnovnih kemijskih reakcija u solnoj kupki TF1 [12] .....</i>   | 14 |
| <b>Slika 9.</b>  | <i>Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ [14] .....</i>   | 15 |
| <b>Slika 10.</b> | <i>Shematski prikaz postrojenja za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [5] .....</i>   | 16 |
| <b>Slika 11.</b> | <i>Automatizirano postrojenje za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [11] .....</i>  | 17 |
| <b>Slika 12.</b> | <i>Solna kupka za nitrokarburiranje sa sitom za automatizirano filtriranje rastaljene soli [5] .....</i>  | 17 |
| <b>Slika 13.</b> | <i>Presjek mikrostrukture nitriranih slojeva [5] .....</i>  | 18 |
| <b>Slika 14.</b> | <i>Vrijednosti parametara hrapavosti površine (<math>R_{max}, R_a</math>) ispitnih uzoraka od čelika Ck45 [14] .....</i>  | 19 |
| <b>Slika 15.</b> | <i>Tvrdoća rubnih slojeva dobivenih različitim postupcima modificiranja i prevlačenja površina [11] .....</i>   | 20 |
| <b>Slika 16.</b> | <i>Raspored tvrdoće u difuzijskoj zoni čelika C45 nakon TENIFER postupka sa i bez naknadne oksidacije [14] .....</i>  | 21 |
| <b>Slika 17.</b> | <i>Određivanje efektivne dubine nitriranja <math>N_{ht}</math> prema DIN 50190 [4] .....</i>  | 22 |
| <b>Slika 18.</b> | <i>Mikrostruktura nakon nitriranja Tenifer postupkom čelika C15 (Č1220) ohlađenog u vodi, ponovo ugrijan na 280 C tijekom jednog sata, zatim ohlađeno na zraku [15] .....</i> | 18 |
| <b>Slika 19.</b> | <i>Pojava intermetalnih spojeva kod aluminiziranja [16] .....</i>   | 25 |
| <b>Slika 20.</b> | <i>Dijagram stanja Fe-Al [17] .....</i>   | 27 |
| <b>Slika 21.</b> | <i>Mikrografski prikaz aluminiziranih i nitriranih čelika 15CR3 (a) i EN32B (b) [26] .....</i>  | 33 |
| <b>Slika 22.</b> | <i>Reakcijsko nataljenje na jezgri alata za tlačni lijev aluminijskih radiatora s vidljivim istrošenjem površine reakcijskim nataljenjem [27] .....</i>                       | 37 |
| <b>Slika 23.</b> | <i>Toplinski umor površine na dijelu kalupa za izradu radiatora [27] .....</i>  | 38 |



|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Slika 24.</b> | <i>Shematski prikaz ciklusa toplinske obrade alatnog čelika UTOP MoI [31] ....</i>  | 41 |
| <b>Slika 25.</b> | <i>Dijagram popuštanja za čelik UTOP MoI [31] .....</i>   | 43 |
| <b>Slika 26.</b> | <i>Pojednostavljeni shematski prikaz provedbe kaljenja i dvostrukog popuštanja na uzorcima od UTOP MoI čelika, skupine 2.x. ....</i>                        | 45 |
| <b>Slika 27.</b> | <i>Retorta za provedbu postupka aluminiziranja .....</i>  | 46 |
| <b>Slika 28.</b> | <i>Oprema za provođenje postupka aluminiziranja .....</i>   | 47 |
| <b>Slika 29.</b> | <i>Mikrografska struktura <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sloja na leguri Incoloy MA956 snimljena na elektronskom mikroskopu [32] .....</i> | 48 |
| <b>Slika 30.</b> | <i>Prikaz rasporeda atomskog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka 1.1. ....</i>  | 50 |
| <b>Slika 31.</b> | <i>Prikaz rasporeda atomskog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka 1.2. ....</i>  | 50 |
| <b>Slika 32.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.2. ....</i>  | 51 |
| <b>Slika 33.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.3. ....</i>  | 51 |
| <b>Slika 34.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.4. ....</i>  | 52 |
| <b>Slika 35.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.5. ....</i>  | 52 |
| <b>Slika 36.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.6. ....</i>  | 53 |
| <b>Slika 37.</b> | <i>Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.7. ....</i>  | 53 |
| <b>Slika 38.</b> | <i>Prikaz sušenja uzorka nakon brušenja .....</i>   | 54 |
| <b>Slika 39.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.1. ....</i>   | 56 |
| <b>Slika 40.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.2. ....</i>   | 56 |
| <b>Slika 41.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.3. ....</i>   | 57 |
| <b>Slika 42.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.1. ....</i>   | 57 |
| <b>Slika 43.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.2. ....</i>   | 57 |
| <b>Slika 44.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.3. ....</i>   | 58 |
| <b>Slika 45.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.4. ....</i>   | 58 |
| <b>Slika 46.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.5. ....</i>   | 58 |
| <b>Slika 47.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.6. ....</i>   | 59 |
| <b>Slika 48.</b> | <i>Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.7. ....</i>   | 59 |
| <b>Slika 49.</b> | <i>Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.2. ....</i>   | 60 |
| <b>Slika 50.</b> | <i>Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.4. ....</i>   | 61 |
| <b>Slika 51.</b> | <i>Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.5. ....</i>   | 61 |
| <b>Slika 52.</b> | <i>Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.7. ....</i>   | 62 |

## POPIS TABLICA

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Tablica 1.</b>  | <i>Mikrotvrdoće intermetalnih spojeva u Fe-Al sustavu [18] .....</i>                      | 28 |
| <b>Tablica 2.</b>  | <i>Prikaz nekih od postojećih varijanata postupka aluminiziranja .....</i>                | 29 |
| <b>Tablica 3.</b>  | <i>Usporedba maksimalnih mikrotvrdoća za dva niskolegirana ugljična čelika [26] .....</i> | 32 |
| <b>Tablica 4.</b>  | <i>Preporuka za izbor čelika za izradu alata za tlačni lijev [28] .....</i>               | 36 |
| <b>Tablica 5.</b>  | <i>Kemijski sastav superlegure MA956, uzet iz atesta materijala [29] .....</i>            | 40 |
| <b>Tablica 6.</b>  | <i>Dobiveni kemijski sastav UTOP MoI čelika .....</i>                                     | 41 |
| <b>Tablica 7.</b>  | <i>Temeljna podjela uzoraka .....</i>   | 44 |
| <b>Tablica 8.</b>  | <i>Oznake uzoraka i toplinsko-kemijska obrada prema planu pokusa .....</i>                | 44 |
| <b>Tablica 9.</b>  | <i>Faze brušenja [33] .....</i>   | 54 |
| <b>Tablica 10.</b> | <i>Faze poliranja [33] .....</i>  | 55 |

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA

| Oznaka ili<br>kratica | Jedinica           | Naziv veličine ili značenje kratice                    |
|-----------------------|--------------------|--|
| BCC                   |                    | Prostorno centrirana kubična rešetka                   |
| <i>t</i>              | s, min, h          | Vrijeme, trajanje, držanje                             |
| $N_{ht}$              | $\mu\text{m}$ , mm | Efektivna dubina nitriranja                            |
| HV                    |                    | Tvrdoća po Vickers-u                                   |
| HV0,1                 |                    | Tvrdoća po Vickers-u, dobivena uz opterećenje od 100 g |
| $\theta$              | $^{\circ}\text{C}$ | Temperatura  |
| Rt                    | $\mu\text{m}$      | Najveća visina neravnina                               |
| Ra                    | $\mu\text{m}$      | Srednja aritmetička udaljenost profila                 |
| CVD                   |                    | Kemijsko prevlačenje iz parne faze                     |
| PVD                   |                    | Fizikalno prevlačenje iz parne faze                    |
| <i>d</i>              | $\mu\text{m}$      | Debljina sloja   |
| HRC                   |                    | Tvrdoća po Rockwell-u                                  |

## **IZJAVA**

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno služeći se vlastitim znanjem stečenim na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, uz pomoć navedene literature.

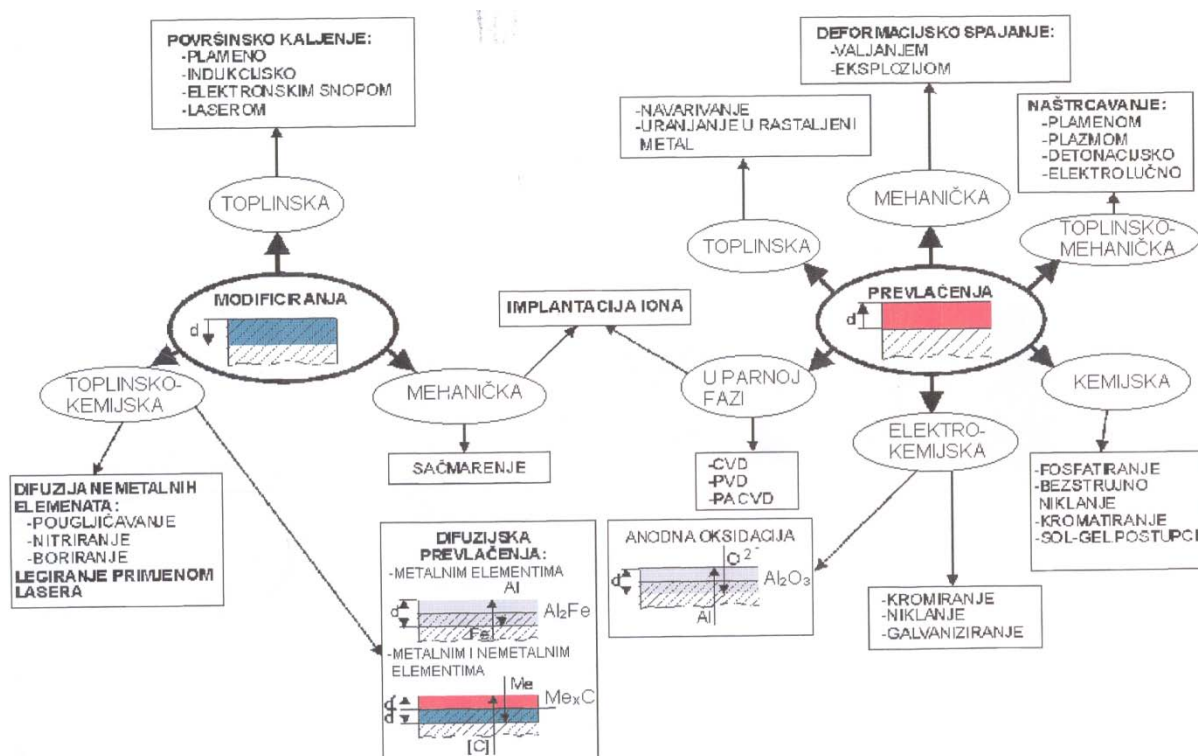
Ovom prilikom zahvaljujem se svim djelatnicima iz Zavoda za materijale koji su mi pomogli u izradi završnog rada, a posebno se zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na pruženoj stručnoj pomoći.

U Zagrebu, 4. veljače 2011.

Domagoj Augusta

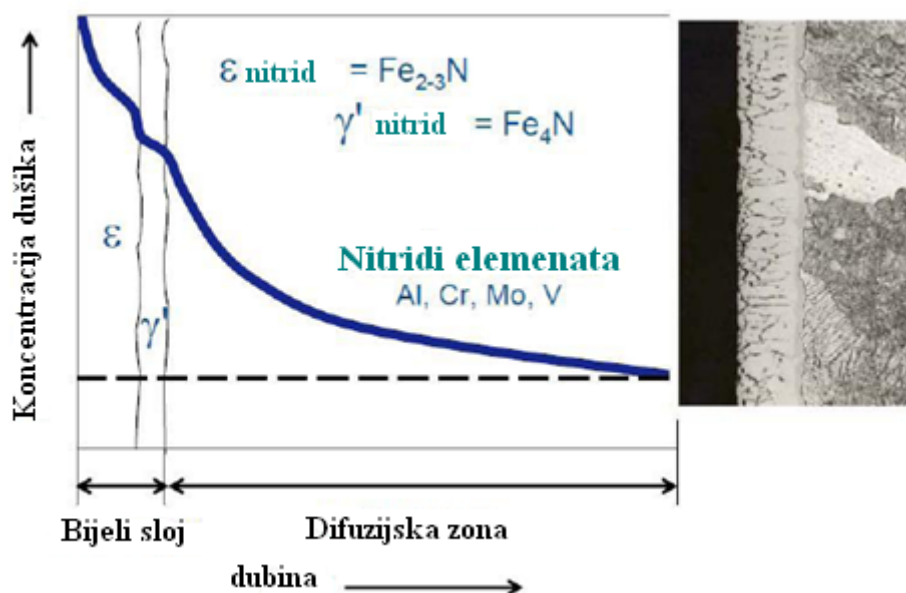
# 1.UVOD

Toplinsko – kemijski (ili termokemijski) postupci toplinske obrade provode se u svrhu postizanja otpornosti na trošenje, koroziju, oksidaciju ili kombinirajući svojstva površinskih slojeva. Toplinsko kemijski postupci samo je jedna podskupina postupaka koja se koristi u tu svrhu. Na slici 1. dan je cjelokupan pregled korištenih postupaka modificiranja i prevlačenja površina. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini. 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 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 (termokemijsko).



Slika 1. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1]

U podskupini termokemijski postupci su postupci u kojima se, osim unošenja toplinske energije, unošenjem drugih kemijskih elemenata mijenja kemijski sastav, a time mikrostruktura i svojstva površinskih slojeva. Elementi se u površinski sloj metalnog elementa unose mehanizmom difuzije. Elementi koji difundiraju mogu biti nemetali, metali i kombinacija metala i nemetala. Difuzijom metalnih elemenata u osnovni metalni materijal nastaje sloj intermetalnog spoja pri čemu se površinski sloj osnovnog materijala “troši” za stvaranje “prevlake” na površini, pa ovi postupci pripadaju skupini difuzijskih prevlačenja, kao npr. postupak aluminiziranja. Nemetali koji difundiraju u metalni materijal najčešće su ugljik i dušik, a mogu se pojaviti bor, sumpor, fosfor itd. Prema pretežnom elementu koji difundira u metal određuje se naziv termokemijskog postupka. Jedan od takvih postupaka je nitiranje prikazano na slici 2.



**Slika 2.** Prikaz promjene koncentracije dušika sa dubinom i metalografski prikaz nitiranog sloja [2]

Svrha termokemijskih postupaka je povećanje otpornosti na trošenje, oksidaciju, površine nekog strojnog dijela ili konstrukcije izrađene od metalnog materijala (najčešće čelik). Povećanjem otpornosti na površini automatski se poboljšavaju svojstva cijelog strojnog dijela, samim time i vijek trajanja proizvoda, dok kod alata to znači veću produktivnost i manje zastoja zbog zamjena prerano istrošenih dijelova ili otklanjanja grešaka.

Željezna matrica otapa određenu količinu atoma nekog elementa – do granice zasićenja (kruti rastvor). Ukoliko je količina elemenata veća od granice topivosti, stvara se nova faza. Ta nova faza može biti novi kruti rastvor, ili intermetalni spoj u obliku precipitata, ili neprekidni sloj – zona spojeva.

Intermetalni spoj može se od apsorbiranih atoma i atoma matice, s tim da atomi željezne matice mogu sadržavati i dodatne atome legirnih elemenata. U slučaju difuzije aluminijskih atoma u željezo, nastat će Fe-Al spojevi.

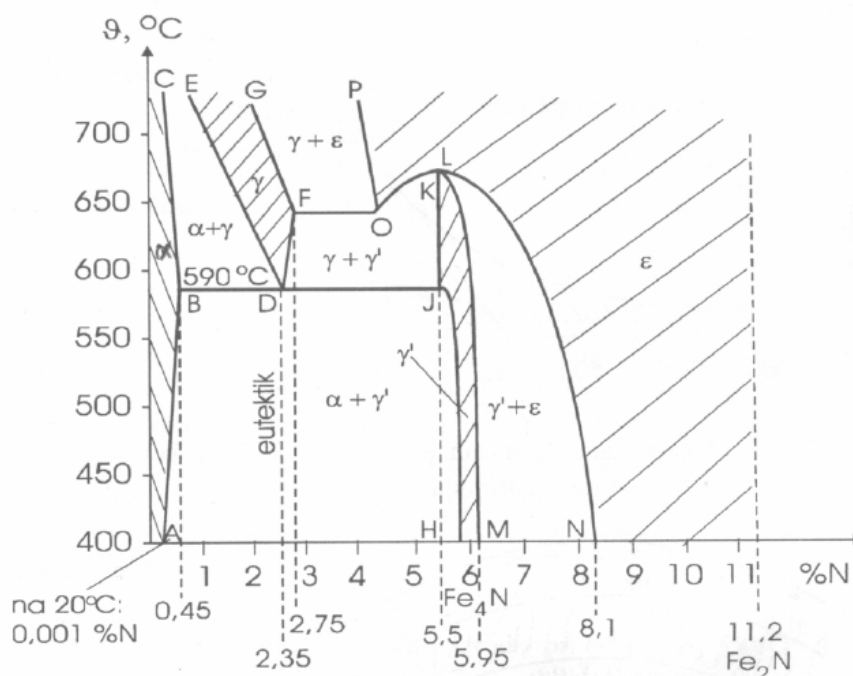
Difuzijskim metalima praktički se stvara kompozitni materijal, s oštro odijeljenim slojevima međusobno. Slijedi da će u slučaju termodifuzije biti potrebno pažljivije podesiti dubinu difuzije kako bi se postigla svojstva strojnih dijelova ili alata s dovoljno istaknutim svojstvima i površinskih dijelova i jezgre.

Tehnologija dupleks (eng. duplex) površinskih slojeva obuhvaća primjenu kombinacije dvaju ili više postupaka modificiranja ili prevlačenja površina. Od toga jedan sloj osigurava dovoljno čvrstu „noseću“ podlogu, a drugi daje dovoljno tvrd površinski sloj za smanjenje trošenja. Kombinacijom različitih termokemijskih postupaka moguće je postići dupleks slojeve koji će imati karakteristike obaju postupaka. Takvi slojevi mogu zadovoljiti kombinirane zahtjeve za poboljšanjem cijelog niza svojstava materijala, od mehaničkih do elektrokemijskih.

## 2. POSTUPCI NITRIRANJA I NITROKARBURIRANJA

Prema DIN-u 17014 NITRIRANJE predstavlja "žarenje u sredstvu koje daje dušik N, s ciljem da se dobije površina obogaćena dušikom".

Nitriranje (ili nitrokarburiranje) je definirano kao obogaćivanje površinskog sloja obratka dušikom toplinsko-kemijskom obradom modificiranja površine. Toplinsko-kemijska obrada sastoji se od podvrgavanja obratka od željeznih materijala, čelika, ili željeznog lijeva, na temperaturama koje su obično između 500°C i 600°C, u sredstvu koje otpušta dušik [3]. Ovim se postupkom postižu dubine do oko 0,6 mm. U ovisnosti od koncentracije dušika mogu nastati različiti tipovi nitrida, što je vidljivo iz dijagrama stanja na slici 3. Iznad 590 °C stvaraju se krhki i neupotrebljivi Fe-N spojevi ( $\gamma'$ -faza), stoga se nitriranje provodi na temperaturama ispod 590 °C. Kako kod navedene temperature ne dolazi do austenitne transformacije, tako se ne javlja prekristalizacija što omogućava toplinsku obradu bez deformacija volumena [4].



**Slika 3.** Dijagram stanja Fe-N. Dušik je topiv u feritnoj matrici ako mu je maseni udio do 6%. Od 6 do 8% stvara se  $\gamma'$ -faza Fe<sub>4</sub>N, dok iznad 8% nastaje  $\epsilon$ -faza Fe<sub>3</sub>N [4].



## 2.1. KARAKTERISTIKE POJEDINIH FAZA I MIKROSTRUKTURA

Nitrirani slojevi mogu se sastojati od slijedećih faza (slike 3. i 4.) [4]:

$\alpha$ -faza (površina ABC): kubična prostorno centrirana Fe-rešetka (BCC);

na 590 °C otapa 0,45 %N, a na 20 °C 0,001 %N;

$\gamma$ -faza (površina EDFG): FCC-rešetka željeza, atom N u intersticijskim

prostorima Fe-rešetke postoji samo pri > 590 °C

otapa maksimalno 2,75 %N. Na 2,35 % je eutektoid,

koji hlađenjem postaje braunit, a sastoji se od faza  $\alpha$  i  $\gamma$

$\gamma'$ -faza (površina HJLM): kubična plošno centrirana rešetka, promjenljiva je

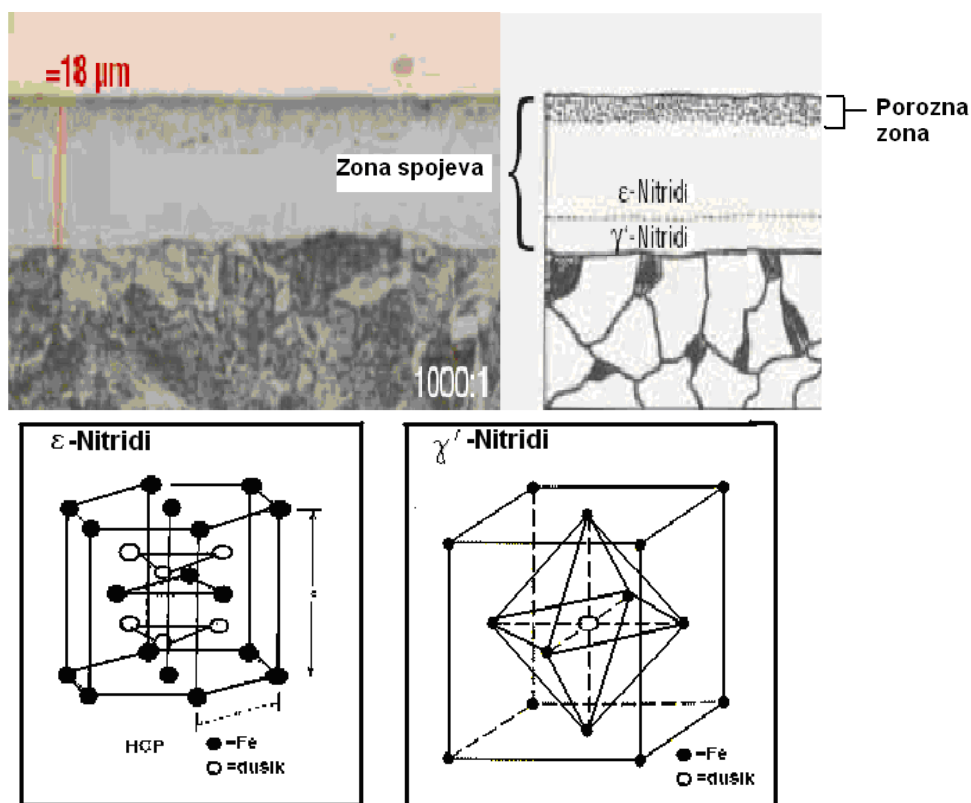
sastava: 5,5...5,95 %N, odgovara kemijskom spoju

$\text{Fe}_4\text{N}$ .

$\epsilon$ -faza (površina desno od POLN): kemijski spoj  $\text{Fe}_2\text{N}$  promjenljivog sastava

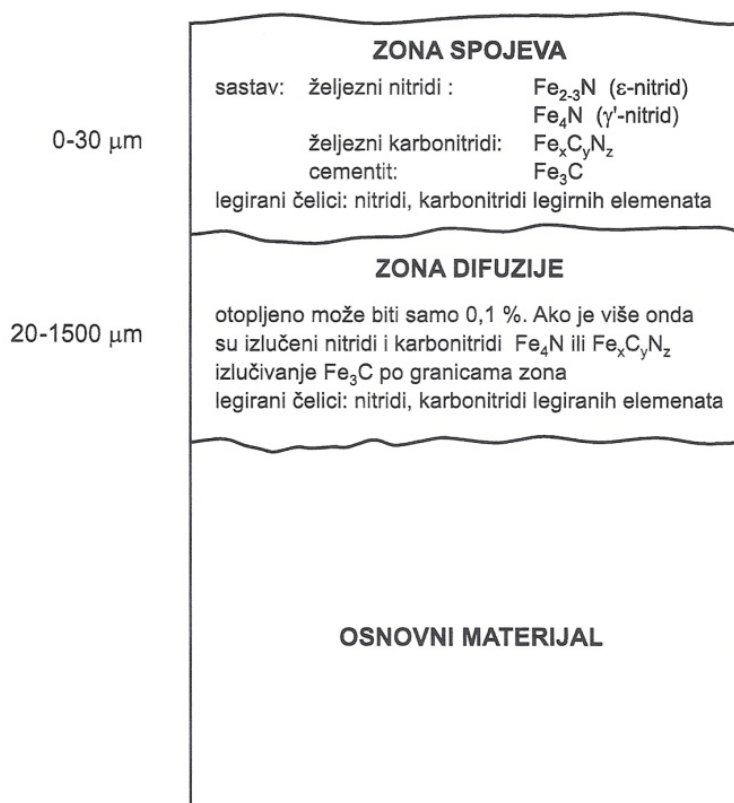
(8,1 do 11,2 %N), heksagonske rešetke, N u

intersticijama.



Slika 4. Struktura zone spojeva i jedinične ćelije nitrida [5]

Površina dobivena nitriranjem sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone (slika 5). Zona spojeva nalazi se na vanjskom površinskom području, u kojemu se nalaze spojevi koji sadrže dušik (nitridi) u tako velikoj količini da se strukturom razlikuju od ostaloga područja. U zoni spojeva prisutne su i pore, čija količina i raspored ovise o materijalu i vrsti postupka. Ispod zone spojeva nalazi se sloj koji nazivamo zonom difuzije. Za difuzijski sloj legiranih čelika karakteristično je izlučivanje legiranih elemenata. To dovodi do značajnog povišenja tvrdoća u odnosu na poboljšani osnovni materijal, a time se dobiva oslonac zoni spojeva i nastaju tlačna naprezanja. Prije svega, kod legiranih čelika pri nitriranju sa zonom spojeva dolazi do izlučivanja cementita na granicama zrna paralelno sa gornjom površinom. Nitriranjem se povećavaju tvrdoća u površinskom sloju, vlačna čvrstoća i granica razvlačenja te dinamička izdržljivost obratka. Otpornost na koroziju povećava se kod nelegiranih i niskolegiranih čelika, ali se smanjuje kod nehrđajućih. Zona spojeva vrlo je krhka i doprinosi smanjenju žilavosti [3].



**Slika 5.** Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem [3]

## 2. 2. SVRHA NITRIRANJA

Osnovni razlozi za nitriranje su slijedeći [6]:

- postizanje visoke površinske tvrdoće,
- povećanje otpornosti na trošenje (prvenstveno adhezija),
- povećanje otpornosti na umor površine,
- poboljšanje korozijske postojanosti (osim kod nehrđajućih čelika),
- postizanje površinske otpornosti na popuštanje (sve do temperatura nitriranja).

Nitriranje je proces površinske toplinske obrade kojim se želi **postići struktura otporna na trošenje** na površini obrađenih predmeta. Otpornost je posljedica stvaranja nitrida, tj. dušikovih spojeva sa željezom i legirnim elementima čelika. Sa željezom dušik stvara željezne nitride ( $\text{Fe}_2\text{N}$  i  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), dok s legirajućim elementima nitride legirajućih elemenata ( $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$  itd.) [4].

Kod težnje k postizanju visoke površinske tvrdoće glavna je prednost postupka nitriranja u odnosu na martenzitno kaljenje što kod nitriranja ne dolazi do značajnijih deformacija čime je moguća izvedba dijelova s uskim tolerancijama dimenzija, odnosno onih dijelova koji su osjetljiviji na deformacije i iskrivljenja.

Nitrirani sloj, osim visoke otpornosti na adheziju, ima i povećanu otpornost na koroziju. Još veća otpornost prema koroziji postiže se dodatnim postupcima kontrolirane oksidacije kojima se postiže tanki sloj kompaktnog oksida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [7].

Kod kaljivih čelika preporuča se prije postupka nitriranja čelike zakaliti i popustiti. Temperatura popuštanja mora biti dovoljna kako bi osigurala strukturnu stabilnost čelika tijekom procesa nitriranja. Najniža temperatura na kojoj se može provoditi popuštanje mora biti barem  $30\text{ }^\circ\text{C}$  veća od temperature na kojoj će se provoditi nitriranje. Nakon nitriranja može se provesti honovanje, lepanje ili superfiniši na površini kako bi se uklonila poroznost zone spojeva ili pak brušenje kako bi se zona spojeva potpuno uklonila.

Sama tvrdoća nitriranog sloja ne mora uvijek dovesti do poboljšanog ponašanja kod trošenja, često se razmatraju postojeći mehanizmi trošenja. U osnovi nitriranje utječe na

smanjenje sklonosti naljepljivanju kao i na smanjenje reaktivnosti sa okolnim reaktivnim sredstvima. Smanjenjem faktora trenja značajno se poboljšava klizanje između dvaju materijala, a pritom se smanjuje toplina koja je nastala trenjem. To može biti vrlo korisno kod lošeg podmazivanja i može poboljšati karakteristike rada u kritičnim situacijama.

Smanjenjem sklonosti naljepljivanju značajno se smanjuje hladno zavarivanje s drugim elementom u tribosustavu, tako da se smanjuje odnošenje materijala uslijed razdvajanja mikrozavara tijekom klizanja. Tvrdna zona spojeva daje posebno dobru otpornost na abrazijsko trošenje i na brazdanje površine. Povišeni sadržaj dušika smanjuje sposobnost površinskog sloja da kemijski reagira u kontaktu sa drugim materijalom ili agresivnim medijima. Tu najveću ulogu ima zona spojeva koja površinski sloj djelotvorno štiti od tribokemijskih reakcija.

Zajedničko djelovanje povišene čvrstoće i visokih tlačnih naprezanja u površinskom sloju povećava dinamičku izdržljivost nitriranih i nitrokarburiranih obradaka. Poboljšavanje ovisi o više utjecajnih čimbenika, kao primjerice o ulaznom stanju materijala ili dubini nitriranja [3].

## 2.3. ČELICI ZA NITRIRANJE

Nitrirati se mogu, općenito svi čelici. Predmeti se prije nitriranja poboljšavaju odnosno podvrgavaju kaljenju i naknadnom popuštanju (jednostrukom ili dvostrukom) pri višoj temperaturi od temperature nitriranja, kako bi se postigla sitnozrnata mikrostruktura koja olakšava primanje dušika i stvaranje finog nitriranog sloja na površini.

Čelici za nitriranje čine posebnu skupinu konstrukcijskih čelika, koji mogu biti legirani s 1,0-2,5 % Cr, oko 1% Al, oko 0,2 % Mo, V i Ni. S navedenim legirajućim elementima (osobito s Al) dušik stvara vrlo tvrde nitride tako da se dobiva vrlo veliki porast tvrdoće na površini predmeta (do 1200 HV<sub>0,1</sub>). Aluminijska stvara čestice AlN koje očvršćuju feritnu rešetku i otežavaju gibanje dislokacija. Titan i krom također se koriste za povećanje površinske tvrdoće, iako se dubina sloja smanjuje s povećanjem njihovog udjela. Od legiranih elemenata kod čelika Al, Cr, V, W, Mo djeluju povoljno na nitriranje budući da stvaraju nitride koji ostaju stabilni sve do temperature nitriranja. Molibden kao nitridotvorac smanjuje rizik od raskrhuća na temperaturi nitriranja [4, 6].

Nitrirati se može svaki pa i nelegirani čelik, pa i željezni ljevovi, ali do izuzetnog povišenja tvrdoće dolazi samo kod spomenutih čelika s navedenim legirajućim elementima. Kod nelegiranih čelika ne dolazi do značajnijeg povišenja tvrdoće na površini predmeta. Nakon postupka nitriranja ne provodi se klasično (martenzitno) kaljenje niti brzo hlađenje (gašenje). Nakon poboljšavanja, a prije nitriranja provodi se mehanička obrada, te po potrebi žarenje za otklanjanje napetosti i zaostalih naprezanja na temperaturi od 500 do 600 °C [4].

Alatni čelici se nitriraju u solnoj kupki, plinu, ili plazmi pri odgovarajućim temperaturama (od 450 do 580 °C) s različitim trajanjima i s ciljem postignuća veće otpornosti na trošenje. Kako se nitrirani alat ne smije brusiti, nužno je da alat bude prethodno kaljen, popušten te brušen na mjeru (promjene dimenzija tijekom nitriranja su neznatne) [8].

To znači da su za nitriranje prikladni slijedeći čelici [8]:

- brzorezni,
- alatni čelici za topli rad,
- X155 CrVMo 12 1 (Č4850) kaljen s  $\theta_a \sim 1080$  °C,
- čelici za poboljšavanje.

Brzorezni se čelik nitrira kroz  $t_N = 5..15$  minuta, a postiže se dubina nitriranja  $N_{ht} \sim 0,025$  mm. Sloj nitrida je vrlo tvrd te je otporan i na adhezijsko trošenje (zahvaljujući heksagonskoj rešetki) i na abrazijsko trošenje ( $HV > 1000$ ). Nakon svakog brušenja treba ponovno nitrirati, ukoliko se ne radi o alatima za tokaranje [8].

Nitriranje nije efikasno ako je alat u radu izložen vibracijama (npr. tokarski nož). Najveća efikasnost utvrđena je kod glodala. Alatni čelici za topli rad nitriraju se kroz  $t_N = 0,5..4$  sata, sa svrhom povišenja otpornosti na adhezijsko trošenje, ali i sa svrhom induciranja tlačnih napetosti koje „odgađaju“ toplinski umor [8].

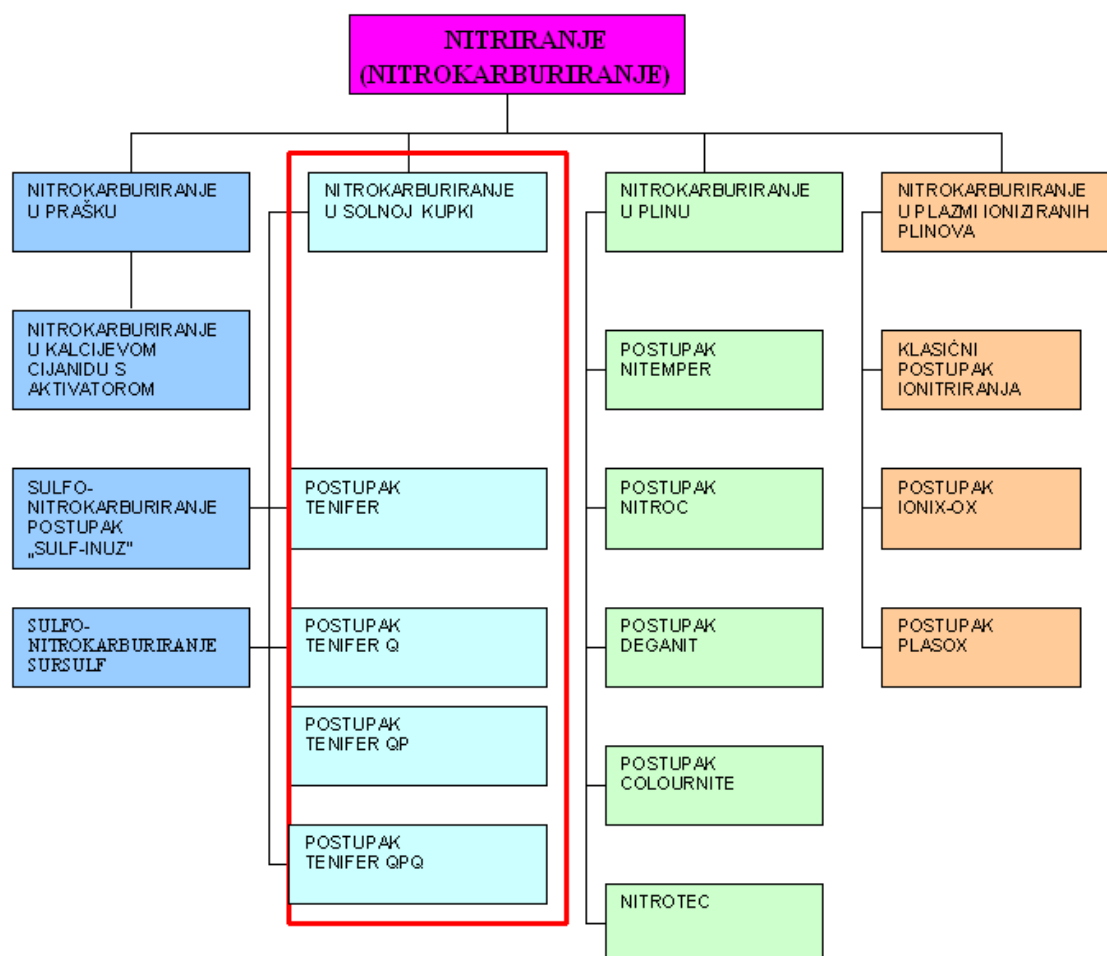
Nitriranju se podvrgavaju i kalupi za preradu polimera izrađeni od čelika za poboljšavanje Ck45 (Č1531), 42 CrMo4 (Č4732), 50 CrV4 (Č4830), dakle alatni čelici uz ranije navedeni propis  $\theta_p > \theta_N$ .

Prednosti nitriranja za alatne čelike su [8] :

- opće povišenje otpornosti na trošenje, a posebno na adhezijsko (naljepljivanje),
- pojednostavljenje postupka izrade kalupa korištenjem činjenice da je nitriranje „bezdeformacijska toplinska obrada“.

## 2.4. PROVOĐENJE NITRIRANJA

Postoji niz postupaka nitriranja (nitrokarburiranja) u plinovima, solnim kupkama i ioniziranim plinovima (slika 6). Svaki od navedenih postupaka daje konkretna svojstva i strukturu rubnog sloja. Od postupaka detaljnije ću opisati postupak nitiranja u solnim kupkama, poznat pod nazivom TENIFER<sup>®</sup>.

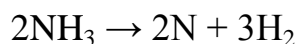


Slika 6. Pregled postupaka nitriranja (nitrokarburiranja) [9]

Nitirani sloj stvara se na površini obratka, a u njemu je povišen sadržaj dušika. Najčešće se osim dušika u površinski sloj dovode i drugi nemetalni elementi (ugljik, kisik, sumpor). Kod difuzije pratećeg ugljika, uobičajeno je postupak nazivati nitrokarburiranje. Teoretski, svako nitriranje bi se moglo zvati i nitrokarburiranje, ostaje pitanje samo „slobodne volje“ u određivanju razlika između ova dva postupka.

### 2.4.1. PLINSKO NITRIRANJE

Plinsko nitriranje se provodi u plinu koji sadrži dušik, najčešće u amonijaku, na temperaturama između 495 i 560 °C. Amonijak (NH<sub>3</sub>) disocira u peći (uz čelične predmete kao katalizatore) prema jednadžbi:



Slobodan dušik difundira u površinske slojeve čeličnih predmeta, u peć treba stalno dovoditi novi NH<sub>3</sub> jer su neiskorišteni atomi N prešli u molekularno stanje N<sub>2</sub>. Dovođenje se kontrolira stupnjem disocijacije amonijaka, o čemu direktno ovisi apsorbirana količina dušika i kvaliteta nitriranog sloja. Za plinsko su nitriranje prikladni samo čelici za nitriranje [4].

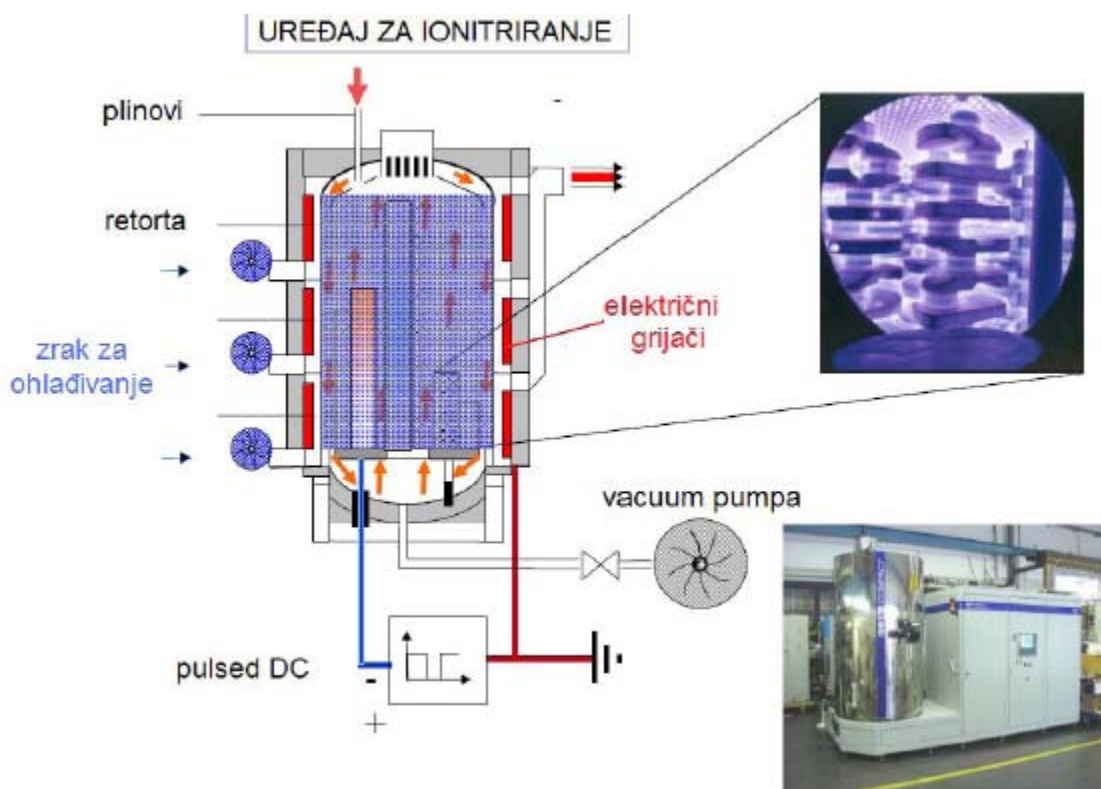
Prije postupka nitriranja čelici moraju biti kaljeni i popušteni, a temperatura popuštanja mora biti barem 30 °C viša od temperature nitriranja, kako bi se osigurala strukturalna stabilnost tokom nitriranja. Plinsko nitriranje može biti jednostruko ili dvostruko. Kod jednostrukog postupka temperature nitriranja iznose između 495 i 525 °C. Ovim postupkom nastaju tvrdi, ali krhki dušikom obogaćen sloj, poznat i kao bijeli sloj. Dvostruki postupak, ima prednost u smislu smanjenja debljine bijelog nitridnog sloja. Prva faza je, osim u duljini trajanja, replika jednokratnog postupka, a zatim slijedi druga faza postupka na temperaturama od 550 do 560 °C. Više temperature tijekom druge faze osiguravaju smanjenje tvrdoće sloja, ali i postizanje veće dubine sloja. Dvostruko nitriranje primjenjuje se za predmete koji se kasnije mogu brusiti i lepati [4, 6].



## 2.4.2. NITRIRANJE U PLAZMI

Postupci ionizacije prvi puta su primjenjeni 60-ih godina 20. stoljeća. Ionitiranje je poboljšana verzija poznatih postupaka nitriranja koristeći se mehanizmom izbijanja iona. U vakuumu, električna energija visokog napona koristi se za stvaranje ionizirane atmosfere za stvaranje plazme preko koje ubrzavaju dušikovi ioni prema dijelovima obradka (slika 7).

„Bombardiranjem“ ionima se zagrijava obradak, čisti površina i unosi dušik. Iako ionitiranje nudi mnogobrojne prednosti u pogledu brzine trajanja postupka, dobivene kvalitete površine i slojeva, veće iskoristivosti energije, itd. ograničavajući faktor je vrlo visoka cijena opreme [6].



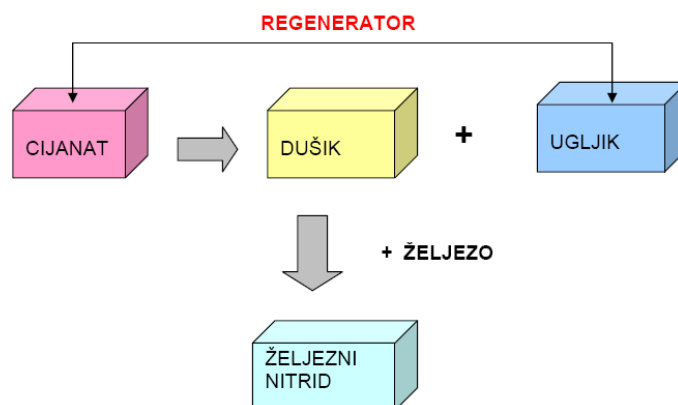
**Slika 7.** Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje [10]

### 2.4.3. NITRIRANJE U SOLNIM KUPKAMA

Nitriranje (odnosno nitrokarburiranje) u solnoj kupki, poznatiji kao TENIFER<sup>®</sup> postupak, jedan je od najjednostavnijih i najraširenijih postupaka toplinsko-kemijske obrade. Postupak je poznat i pod nazivom TUFFTRIDE<sup>®</sup>, a u Americi je poznat pod nazivom MELONITE<sup>®</sup> [11].

Osim samog postupka nitriranja TENIFER, postoje varijante: TENIFER Q, TENIFER QP, TENIFER QPQ. Slova u nazivu Q potječu od engleskih riječi „quenching“ (gašenje), P – polishing (poliranje) i odnose se na naknadnu obradu. Tako postupak TENIFER QPQ označuje da je na nekom obratku bilo provedeno nitriranje i naknadna oksidacija. Solna kupka u kojoj se vrši nitriranje sastoji se od soli TF1, dok u kupki u kojoj se vrši hlađenje i naknadna oksidacija je sol AB1.

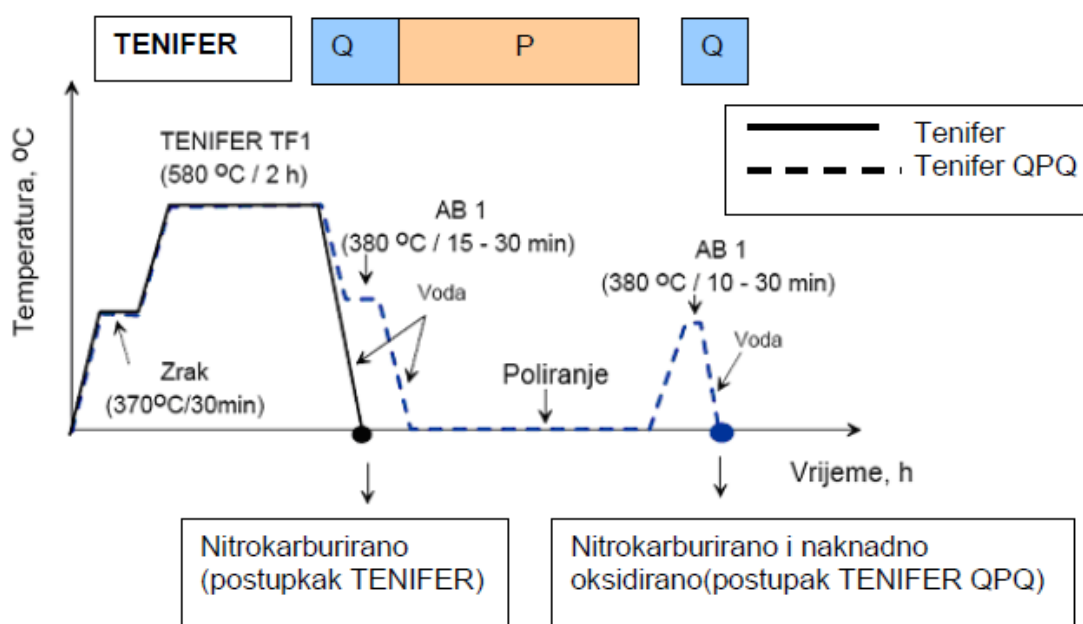
Postupak nitriranja u solnoj kupki je jednostavan za provedbu zato jer je potrebno nadzirati samo tri parametra: temperaturu, vrijeme obrade i sastav solne kupke. Solna kupka TF1 (slika 8.) u kojoj se provodi nitriranje sadrži alkalijeve cijanate ( $\text{Na}_2\text{O}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ ) i karbonate ( $\text{NaOCN} / \text{KOCN}$ ). Udio cijanata u solnoj kupki treba biti oko 38 % CNO. Tijekom postupka nitriranja dolazi do reakcije između površine obratka i alkalijevih cijanata što dovodi do stvaranja alkalijevog karbonata i u manjoj količini cijanida u iznosu od 0,5 – 4 % CN kao što je prikazano na slici 8. Dodavanje sintetičkog regeneratora REG1 koji sadrži ugljik, dušik i vodik ponovno se uspostavlja optimalna aktivnost kupke TF1 tvoreći aktivne nitridne konstituentne. Što se više smanjuje udio ugljika time se povećava udio cijanida u kupki. Sama po sebi kupka TF1 nije otrovna te nisu potrebne sigurnosne mjere prilikom skladištenja [13].



**Slika 8.** Prikaz osnovnih kemijskih reakcija u solnoj kupki TF1 [12]

Postupak nitiranja se sastoji od nekoliko faza (slika 9). Prva faza je predgrijavanje na zraku pri temperaturi 350 – 400 °C u vremenu trajanja od 30 minuta. Zatim slijedi nitriranje u solnoj kupki TF1 pri temperaturi 580 °C u vremenu trajanja od dva sata i zatim ohlađivanje obratka u oksidativnoj kupki AB1 pri temperaturi 380 °C. Kupka AB1 osim što hladi obradak, ima i niz drugih prednosti kao što su:

- oksidacijsko djelovanje pri čemu nastaje crni željezni oksidni sloj (magnetit),
- pozitivan utjecaj na dimenzijsku stabilnost (mala mogućnost da dođe do pucanja).

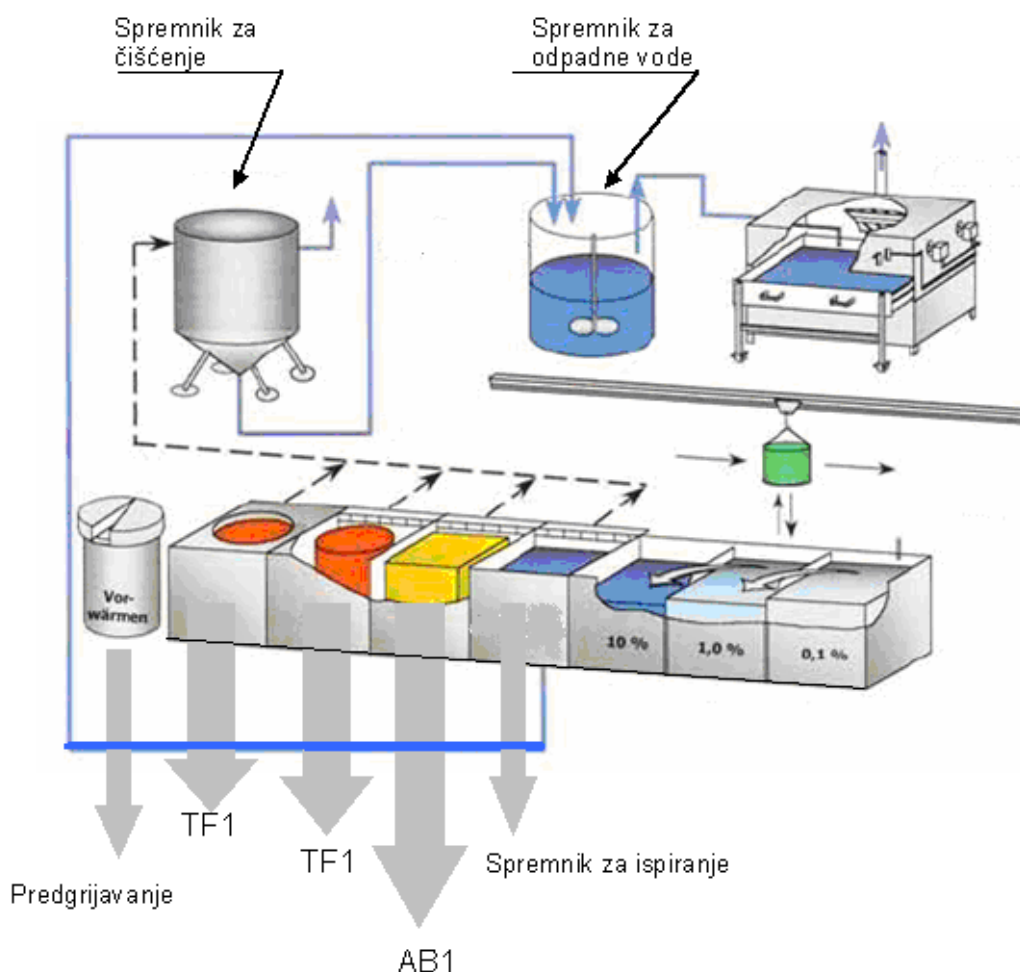


**Slika 9.** Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ [14]

Vrijeme trajanja hlađenja ovisi o dimenzijama obratka te uglavnom iznosi 15 – 30 minuta (kako bi se izjednačila temperatura površine i jezgre). Nakon što se obradak ohladi na sobnu temperaturu (u vodi ili na zraku) ispiru se u toploj vodi kako bi se uklonili eventualni ostaci soli. Ako se postupak provodi samo do ovog stadija naziva se TENIFER Q proces, a nastali sloj se sastoji od zone spojeva, difuzijske zone i od oksidnog sloja  $Fe_3O_4$ . U trećoj fazi slijedi poliranje obratka koje se izvodi upotrebom finog brusnog papira kojim se skida 2 – 3  $\mu m$  površinskog poroznog sloja.

Prilikom poliranja treba paziti da se ne odstrani previše kako se ne bi narušila postojanost zone spojeva. Tako pripremljen obradak ima manju hrapavost površine i niži koeficijent trenja. Ovaj stadij se zove TENIFER QP proces.

Nakon poliranja slijedi treća faza kada se obradak ponovno uranja u oksidativno kupku AB1 na temperaturi 380 °C u trajanju od 10 – 30 minuta s ciljem povišenja korozijske postojanosti [5]. Na kraju postupka obratci imaju lijepu tamno plavu boju. Ovaj stadij se zove TENIFER QPQ ili MELONIT QPQ. Postupak završnog uranjanja u oksidativnu kupku AB1 moguće je ponoviti više puta čime se postiže dodatno povećanje korozijske postojanosti. Izvedbu postrojenja za nitrokarburiranje s i bez naknadne oksidacije prikazuju slike 10. i 11. Solne kupke TF1, AB1 i kupke za čišćenje postavljene su u niz i između njih je izveden automatizirani sustav prijenosa šarže.

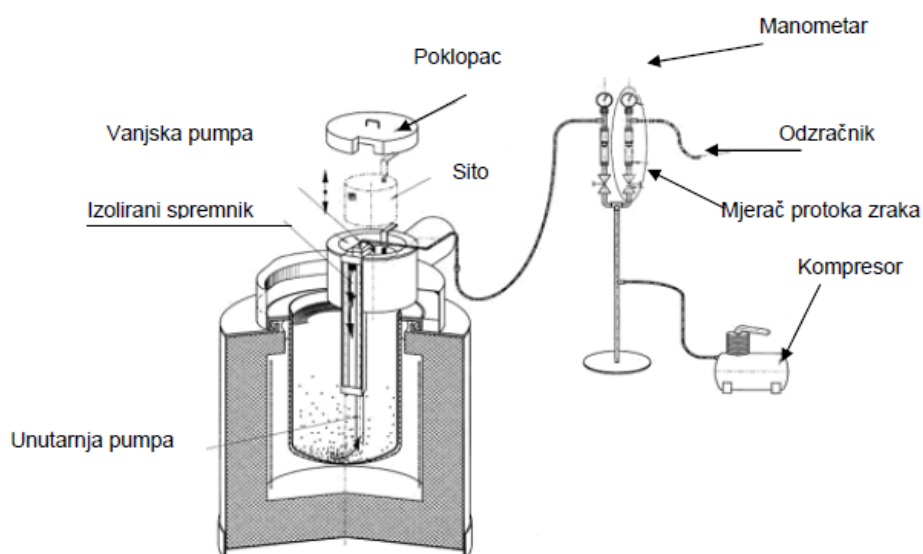


**Slika 10.** Shematski prikaz postrojenja za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [5]



**Slika 11.** *Automatizirano postrojenje za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [11]*

Na slici 12. prikazana je suvremena izvedba kupke za nitrokarburiranje sa sitom za filtriranje rastaljene soli. U odnosu na klasičnu kupku za nitrokarburiranje, kod koje se oksidi i nečistoće iz kupke uklanjaju ručno, kod ovakvog automatiziranog čišćenja soli postiže se zona spojeva s minimalnom poroznošću ili praktički bez poroznosti.

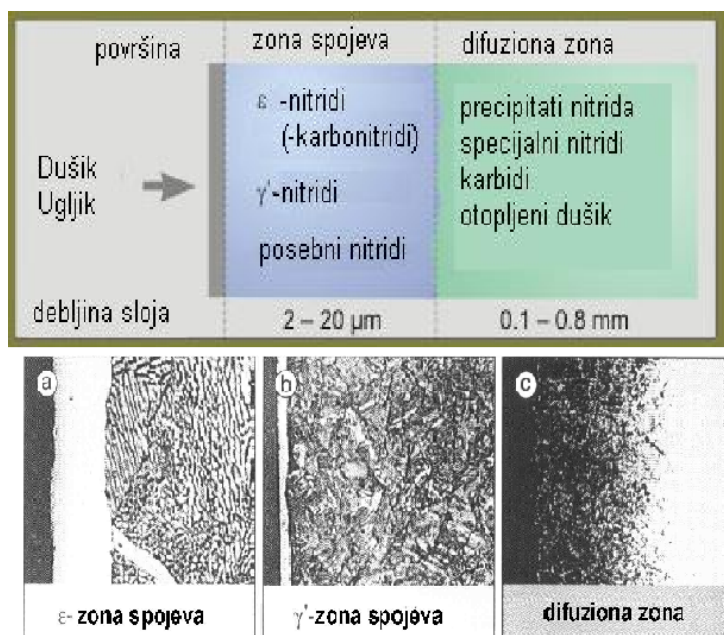


**Slika 12.** *Solna kupka za nitrokarburiranje sa sitom za automatizirano filtriranje rastaljene soli [5]*

## 2.5. SVOJSTVA NITRIRANIH DIJELOVA

### 2.5.1. KEMIJSKI SASTAV RUBNOG SLOJA

Postupak nitrokarburiranja u solnoj kupci se provodi pri temperaturama 560 do 580 °C uz difuziju ugljika i dušika iz kupke u čelik. Nitrokarburirati se mogu dijelovi od čelika kao i od željeznih ljevova. Sloj koji tada nastaje zovemo zona spoja ili eng. „compound layer“. Nazivamo ga još i „bijeli sloj“ čije je ime dobio po pogledu ispod optičkog mikroskopa (slika 13). Na slici 3. prikazan je dijagram stanja željezo – dušik. Iz njega su osim granice topivosti dušika u željezu uočljivi i kemijski spojevi željeza i dušika – nitridi ( $\epsilon$  i  $\gamma'$  nitridi). Kada bi temperatura pri kojoj dušik difundira u površinu bila iznad  $A_1$  temperature, atomi dušika bi preintenzivno difundirali u FCC kristalnu rešetku nakupljajući se u površinskom spoju, što bi dovelo do velike krhkosti sloja.



Slika 13. Presjek mikrostrukture nitriranih slojeva [5]

Uobičajeno se zona spojeva nakon nitrokarburiranja u solnoj kupci TF1 sastoji se od  $\epsilon + \gamma'$  nitrida. Također mogu biti prisutni oksidi željeza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  i karbonitridi. Debljina zone spojeva iznosi najviše do 20  $\mu\text{m}$ . Najbolja otpornost na trošenje je zapažena kod slojeva koji se pretežno sastoji od  $\epsilon$ -faze  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

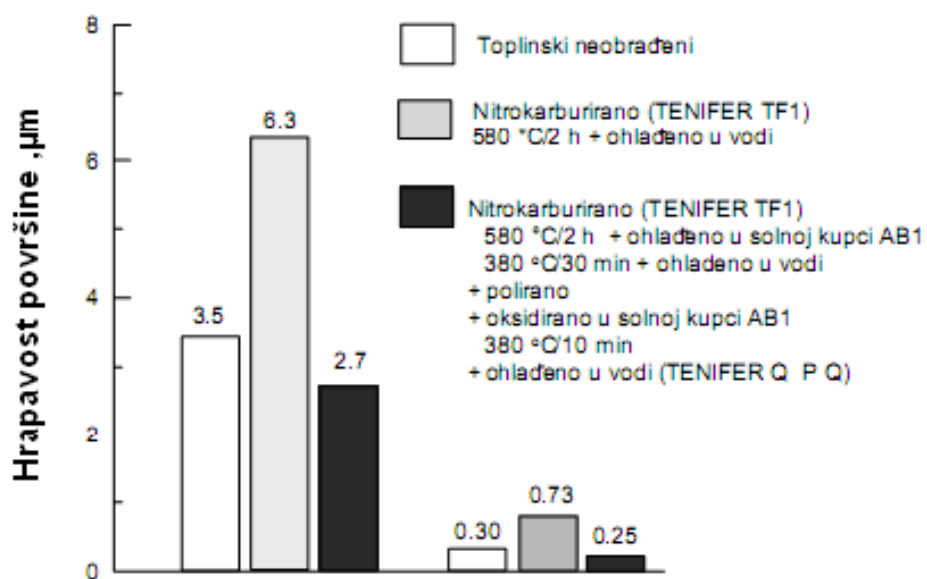


## 2.5.2. HRPAVOST POVRŠINE

Hrapavost i topografija površine bitna su svojstva sa aspekta trenja i trošenja, ali i korozije. Najčešće se određuju dva parametra:

- $R_t$  – najveća visina neravnina,  $\mu\text{m}$ ,
- $R_a$  – srednja aritmetička udaljenost profila,  $\mu\text{m}$ .

Nitrokarburiranjem se hrapavost površine povećava zbog stvaranja zone spojeva. Ako se obratci nitrokarburiraju i naknadno oksidiraju (npr. TENIFER QPQ postupkom) hrapavost se zbog međusobnog značajno smanjuje u odnosu na nitrokarburirano stanje. Naknadna oksidacija u solnoj kupki AB1 ne utječe na hrapavost površine kako se vidi iz slike 14.

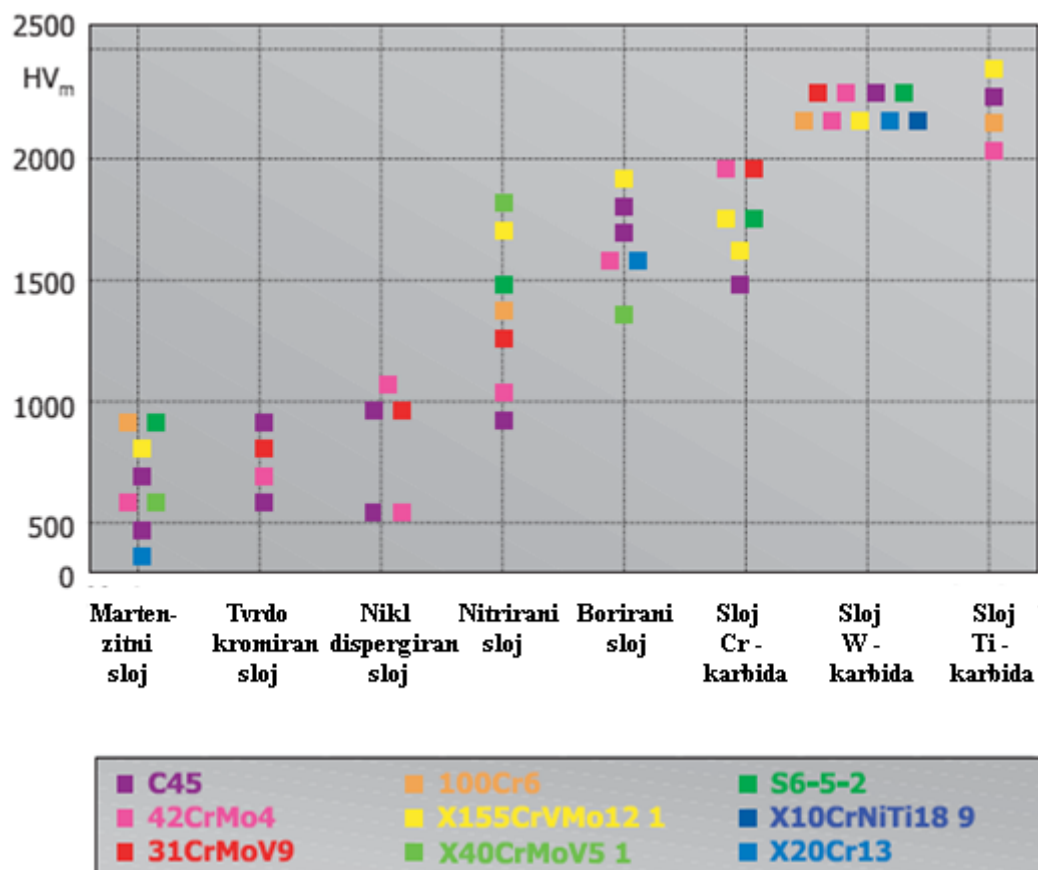


Slika 14. Vrijednosti parametara hrapavosti površine ( $R_{max}$ ,  $R_a$ ) ispitnih uzoraka od čelika Ck45 [14]

### 2.5.3. MEHANIČKA SVOJSTVA NITRIRANIH DIJELOVA

Nakon nitriranja postiže se znatno povišenje otpornosti na trošenje (naročito u uvjetima adhezijskog trošenja), povišenje površinske tvrdoće, dinamičke izdržljivosti, postojanosti prema povišenim temperaturama i uz povišenje otpornosti na koroziju uz minimalne deformacije. Difuzijska zona je manje otporna na trošenje u usporedbi s zonom spoja, ali difuzijska zona još uvijek posjeduje relativno dobru otpornost na trošenje u odnosu na jezgru (osnovni materijal).

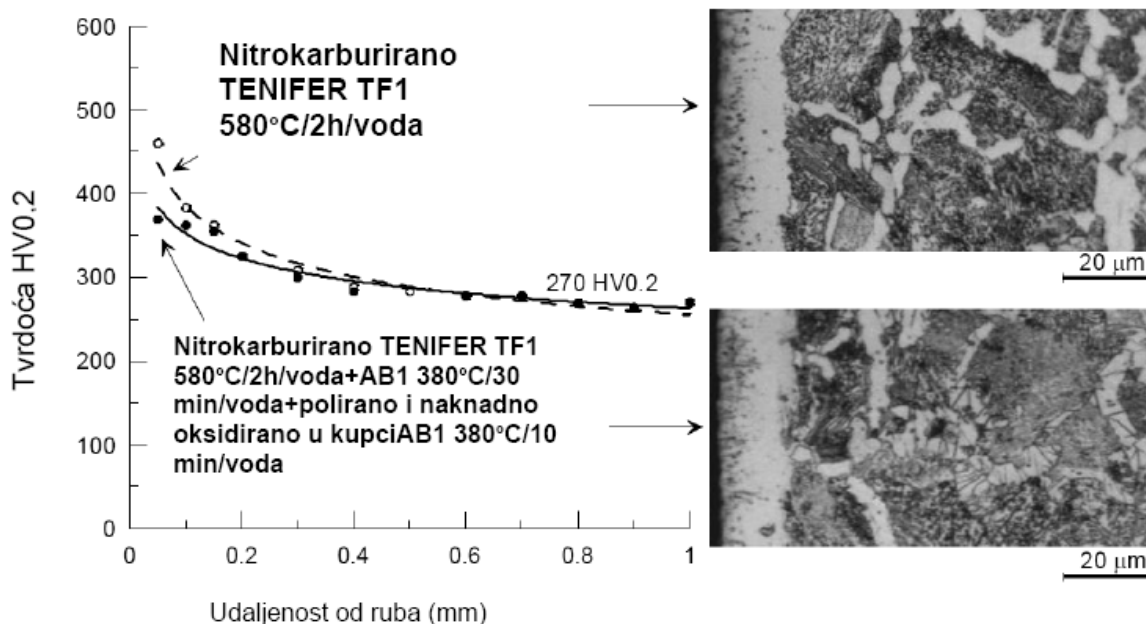
Povišenje tvrdoće rubnog sloja nakon nitriranja ovisi o vrsti čelika, odnosno legirnim elementima nitridotvorcima u čeliku. Stoga rezultati ispitivanja mikrotvrdoće površine pokazuje relativno veliko rasipanje mikrotvrdoće nitrokarburiranih čelika u odnosu na ostale postupke modificiranja i prevlačenja površina (slika 15).



Slika 15. Tvrdoća rubnih slojeva dobivenih različitim postupcima modificiranja i prevlačenja površina [11]



Ako se nakon nitrokarburiranja u solnoj kupci TENIFER primjeni naknadna oksidacija u solnoj kupci AB1, pojavljuje se manje sniženje tvrdoće difuzijske zone (slika 16). Sniženje tvrdoće posljedica je izlučivanja nitrida i karbonitrida u difuzijskoj zoni tijekom faze naknadne oksidacije.

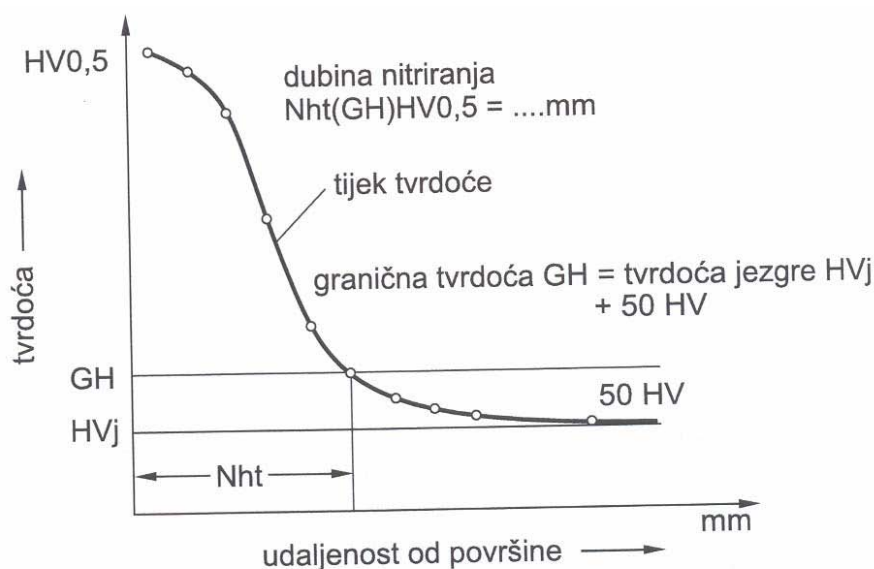


**Slika 16.** Raspored tvrdoće u difuzijskoj zoni čelika C45 nakon TENIFER postupka sa i bez naknadne oksidacije [14]

## 2.6. ISPITIVANJA DUBINE NITRIRANJA, TVRDOĆE I METALOGRAFSKA ISPITIVANJA NITRIDNOG SLOJA

Postoji nekoliko metoda pomoću kojih se ispituje dubina nitiranja: optičke metode, mjerenjem mikrotvrdoće, ili na temelju rasporeda dušika po dubini nitiranog sloja koja može biti od nekoliko  $\mu\text{m}$  do nekoliko desetaka  $\mu\text{m}$ .

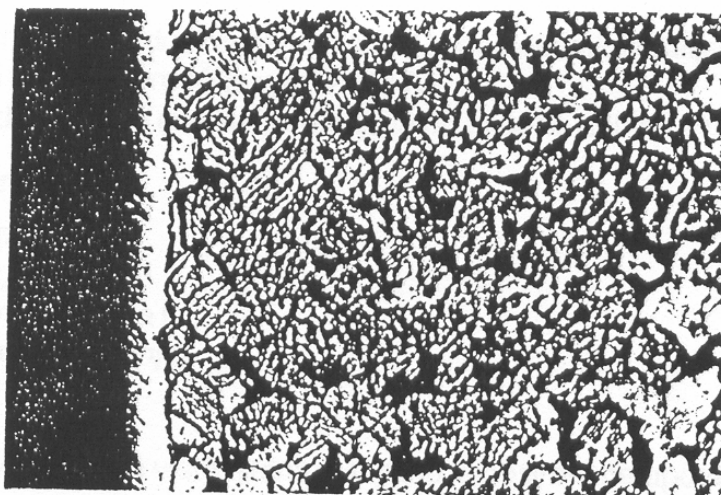
Ukupna **dubina nitiranja** je dubina do koje je dušik difundirao u čelik. Tvrdoća se mjeri po Vickers-ovoj ili Knoop-ovoj metodi uz vrlo mala opterećenja. Efektivna dubina nitiranog sloja ( $N_{ht}$ ) je okomita udaljenost do mjesta gdje je granična tvrdoća (GH) jednaka tvrdoći jezgre +50 HV prema DIN-u 50190, prikazana je na slici 17 [4].



**Slika 17.** *Određivanje efektivne dubine nitiranja  $N_{ht}$  prema DIN 50190 [4].*

**Metalografska ispitivanja** nitiranih uzoraka (zajedno s rezultatima tvrdoće) daju cjelovitu sliku o provedenom nitiranju. Posebnu pozornost je potrebno posvetiti pripremi uzoraka. Uzorak se najprije pažljivo prereže okomito na nitirani rub (uz obilno hlađenje), zatim se zalije u specijalnu masu za zalijevanje. Uzorak se dalje priprema na uobičajeni način brušenjem i poliranjem. Nagriza se odgovarajućim sredstvom (najčešće je to nital, 3% -tna  $\text{HNO}_3$  u etilnom alkoholu). Pripremljen uzorak promatra se na svjetlosnom mikroskopu.

Na slici 18. prikazana je dobivena mikrostruktura nakon nitriranja TENIFER postupkom na čeliku C15 (Č1220). Ovaj uzorak koji je nakon nitriranja bio ohlađen u vodi (dakle ohlađen je brzo) [4].



400:1; Nagriženo s 3% nitalom

**Slika 18.** Mikrostruktura nakon nitriranja Tenifer postupkom čelika C15 ( Č1220) ohlađenog u vodi, ponovo ugrijan na 280 C tijekom jednog sata, zatim ohlađeno na zraku [15]

U površinskim se slojevima postiže relativno tanka „zona spojeva“ nitrida (15 do 20  $\mu\text{m}$ ), odnosno karbonitrida, koji daju visoku otpornost prema adhezijskom mehanizmu trošenja. Ispod zone spojeva je difuzijska zona u kojoj je dušik otopljen u feritu (u kojoj su nitridi u obliku iglica), što pridonosi povećanju otpornosti na umor površine [3].

Za ocjenu provedenog nitriranja mjeri se dubina zone spojeva i dubina njenog poroznog dijela, a rezultat ovisi o postupku nitriranja i o vrsti čelika (slika 18).

## 2.7. PRIMJENA NITRIRANIH I NITROKARBURIRANIH DIJELOVA

Nitriranje se najčešće primjenjuje za:

- dijelove motornih vozila: zupčanici, radilice, osovine,
- različite dijelovi u industriji precizne mehanike,
- dijelove pumpi (rotori, osovine),
- alate za ubrizgavanje polimera,
- alate za topli rad (prešanje, kovanje, lijevanje),
- rezne alate,
- translatorne mehanizme, vodilice.

Postupci nitrokarburiranja se primjenjuju kao:

- **Alatni čelici** se nitrokarburiraju u kupki na 540...570 °C nekoliko minuta do nekoliko sati. Uspješno se obrađuju visokolegirani čelici [4].
- **Brzorezni čelici** se obrađuju nakon kaljenja i višestrukog popuštanja, zatim se i bruse. Trajanje nitrokarburiranja ovisi o obliku oštrice i kupki, a ne prema vrsti čelika, od 2 min do najviše 15 minuta [4]. Postiže se podjednako povišenje tvrdoće i otpornosti na trošenje. koristi se kod spiralnih svrdla, razvrtala, glodala, noževa za zupčanike, pila za metal te žigova i kalupa za preradu polimera.

Kod TENIFER postupaka uobičajni primjeri su: dijelovi hidrauličkih komponenti (klipovi, klipnjače), dijelovi alata za topli rad, tlačni ljevovi za lake metale, itd.

### 3. POSTUPCI ALUMINIZIRANJA

Aluminiziranje prema slici 1. pripada skupini toplinsko-kemijskih postupaka, prevlačenja metalnim elementima. Karakteristika navedene skupine je da metal pri povišenim temperaturama može reagirati sa željezom iz željeznih legura (čelik, ljevovi), pri čemu nastaju spojevi – intermetalidi. Sredstva koja sadrže metalne elemente najčešće su rastopljena na temperaturama obrade, dok čelični dijelovi koji se obrađuju (obratci) ostaju u čvrstom stanju.

Aluminiziranje je toplinsko-kemijski postupak kod kojeg se metalna površina prevlači slojem aluminija. Čelici i niklene legure su najčešći materijali koji se aluminiziraju u komercijalne svrhe. Aluminijske prevlake na čelicima ili drugim metalnim materijalima poboljšavaju njihovu otpornost na oksidaciju pri visokim radnim temperaturama.

Postupak aluminiziranja može se provesti na više načina (uranjanjem, pod prahom, prevlačenjem, galvaniziranjem, metaliziranjem, kaloriziranjem, CVD postupkom...) od kojih su najčešći oni uranjanjem ili u prahu. Osnovni mehanizam nastajanja slojeva je difuzija aluminija u površinski sloj podloge pri čemu dolazi do stvaranja intermetalnih spoja ( $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ) sa željezom iz osnovnog metala (slika 19). Uobičajeno je da se nakon postupka aluminiziranja vrši visokotemperaturna oksidacija, kako bi se na površini obratka dobili korozijski vrlo postojani slojevi aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), što je ujedno i osnovni razlog provođenja aluminiziranja [16].



Slika 19. Pojava intermetalnih spojeva kod aluminiziranja [16]

Debljina sloja i vrsta nastalih spojeva zavise o „ponudi“ (sastavu smjese), temperaturi i trajanju obrade te o sastavu čelika. Očekivana postignuta debljina sloja može se izraziti matematičkom formulom:

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

gdje su:  $d$  – debljina sloja,  $\mu\text{m}$ ,  
 $k$  – konstanta brzine rasta sloja,  
 $t$  – trajanje procesa, s,  
 $Q$  – aktivacijska energija procesa,  
 $R$  – opća plinska konstanta,  
 $T$  – apsolutna temperatura, K.

Prema temperaturama obrade razlikuju se:

- visokotemperaturno aluminiziranje – odvija se na temperaturama obrade između 700 i 1100 °C u trajanju od 1 do 10 sati,
- niskotemperaturno aluminiziranje – odvija se pri nižim temperaturama, između 500 i 600 °C, u trajanju od 1 do 10 sati.

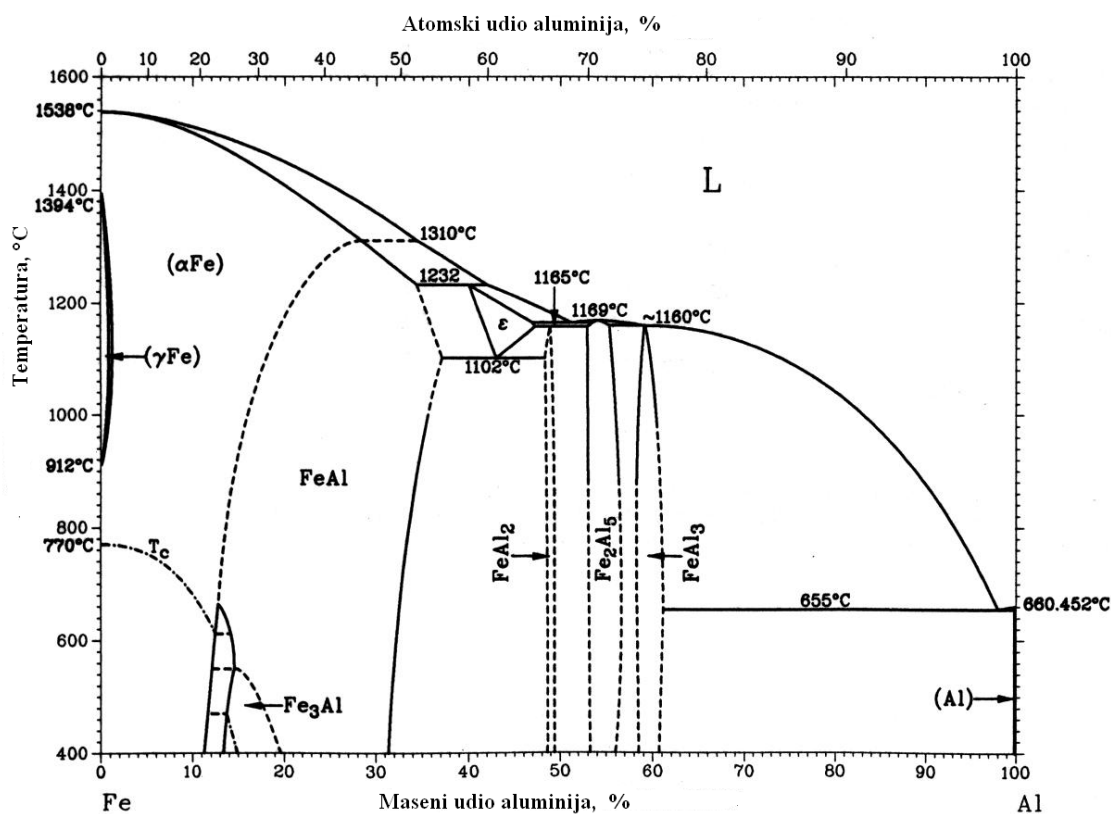
U većini literature izraz „aluminiziranje“ se uglavnom odnosi samo na visokotemperaturno aluminiziranje budući da je niskotemperaturno aluminiziranje relativno nov postupak i tek u fazi daljnjeg istraživanja. Kako se tema ovog mog rada, odnosi na dupleks postupke aluminiziranja i nitriranja čelika u svrhu dobivanja tvrdih spojeva AlN te aluminizirana podloga služi kao neka vrsta zamjene za specijalno razvijene čelike za nitriranje legirani s aluminijem i čija je cijena prilično visoka, dio ovog teoretskog dijela posvećujem niskotemperaturnom aluminiziranju, kako bi se efikasnije istražile njegove mogućnosti primjene i kombinacije za naknadne postupke.

Svojstva slojeva dobivenih aluminiziranjem:

- otpornost prema oksidaciji do 800 °C,
- otpornost prema koroziji plinova koji sadrže sumpor ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ),
- zaštita od trošenja u uvjetima mehanizama tribooksidacije (npr. lopatice plinskih turbina),
- otpornost na mehanizam reakcijskog nataljenja.

### 3.1. KARAKTERISTIKE POJEDINIH FAZA

Pomoću dvofaznog dijagrama Fe-Al (slika 20.) moguće je vidjeti udjele pojedinih intermetalnih spojeva  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  u strukturu nastalih slojeva. U standardnim postupcima difuzijskog prevlačenja, stvaranje Fe-Al ( $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ) moguće je ostvariti jedino na visokim temperaturama mehanizmom difuzije Al u rešetku atoma željeza. Poznato je da su potrebne temperature za postupak aluminiziranja u prahu iznad  $1000^\circ\text{C}$ , dok kod aluminiziranja uranjanjem one iznose oko  $720^\circ\text{C}$ . Aluminiziranje na nižim temperaturama zahtjeva dulje vrijeme držanja kako bi došlo do početka stvaranja Fe-Al faza.



Slika 20. Dijagram stanja Fe-Al [17]

Tokom postupka aluminiziranja prvo se, prema uvjetima termodinamičke ravnoteže stvara  $\ominus\text{-FeAl}_3$ , koja ima najnižu slobodnu energiju stvaranja  $\ominus\text{-FeAl}_3$  ima ortorompsku kristalnu strukturu, a sadrži i praznine kroz koje je omogućena lakša difuzija  $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$  faze.

Kemijski sastav i tvrdoće pojedinih faza (spojeva) mogu se vidjeti na tablici 1.

**Tablica 1.** Mikrotvrdoće intermetalnih spojeva u Fe-Al sustavu [18]

| Faza                            | Udio<br>aluminija<br>(%) | Mikrotvrdoća<br>(HV) |
|---------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Fe <sub>3</sub> Al              | 13,87                    | 350                  |
| FeAl                            | 32,57                    | 640                  |
| FeAl <sub>2</sub>               | 49,13                    | 1030                 |
| Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> | 54,71                    | 820                  |
| FeAl <sub>3</sub>               | 59,18                    | 990                  |
| Fe <sub>2</sub> Al <sub>7</sub> | 62,93                    | 1080                 |



### 3.2. PREGLED POSTOJEĆIH VARIJANTI POSTUPAKA ALUMINIZIRANJA

Primjenom različitih načina provedbe aluminiziranja moguće je dobiti željena svojstva obratka, u prvom redu otpornosti prema oksidaciji na povišenim i visokim temperaturama (koje mogu iznositi i preko 1100 °C), kao i otpornosti na toplinske udare. Otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju postiže postupcima naknadne oksidacije, nakon aluminiziranja.

U tablici 2. prikazane su neke od varijanta postupaka aluminiziranja koje su u fazi istraživanja ili već primijenjene u praksi.

**Tablica 2.** Prikaz nekih od postojećih varijanata postupka aluminiziranja

| Temperatura obrade, °C | Vrijeme obrade, min ili sati | Inertna ispuna, %                        | Aktivator, %             | Prah, %           | Naknadna oksidacija | Osnovni materijal                           | Debljina prevlake, µm | izvor |
|------------------------|------------------------------|--|--------------------------|-------------------|---------------------|---|-----------------------|-------|
| 540 – 600              | 1 – 4 h                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60-80 % | NH <sub>4</sub> Cl, 10 % | Čisti Al, 10-30 % | da                  | Ni-18Fe-17 Cr-Ni (superlegura)              |                       | [19]  |
| 500, 600               | 8 h                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 48 %    | NH <sub>4</sub> Cl, 2 %  | Al, 50 %          | ne                  | niskouglični čelik                          |                       | [20]  |
| 440 – 600              | 15 min – 4 h                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | NH <sub>4</sub> Cl       | Al                | ne                  | uglični čelik, Cr13, Cr5-Mo, Cr18-Ni9-Ti.   | 20 – 100              | [21]  |
| 600 – 900              | 1 – 5 min                    | Uranjanje u Al – 11% Si kupku            |                          |                   |                     | BS970 čelik                                 | do 120                | [22]  |
| 700 – 750              | 10 min                       | Uranjanje u Al (99,7 %)                  |                          |                   |                     | Austenitni i nehrđajući čelik 1Cr18Ni9      |                       | [23]  |
| 1000                   | 48 h                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 75 %    | AlCl <sub>3</sub> , 2 %  | Al, 23%           |                     | X 12 CrNi 25 20 austenitni nehrđajući čelik |                       | [24]  |

### 3.3. ALUMINIZIRANJE U PRAHU

Mješavina prahova sastoji se od aluminija (Al) ili feroaluminija (FeAl), kloridnog aktivatora ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ili  $\text{NaCl}$ ) i inertne keramičke ispune ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koja sprječava rastaljivanje praha aluminija.

Obratci se zatim smjeste u vatorotpornu retortu. Retorta se zatim zagrije u peći te se zagrijava predviđeno vrijeme na temperaturi aluminiziranja. Tijekom postupka, pri dnu retorte se uvode plinovite komponente, kao argon (inertan plin koji služi za inertno ispiranje), a zatim ugljični dioksid (služi za oksidiranje aluminijevog sloja). Međusobnim reagiranjem praha aluminija ili feroaluminija i kloridnog aktivatora, aluminij se prenosi preko parne faze na površinu obratka nakon čega počinje difuzija u površinski sloj.

Postupkom aluminiziranja u prahu poboljšavaju se oksidacija i korozijska otpornost na različitim ugljičnim čelicima, toplinski otpornim legurama, kao i superlegurama od nikla, a jedan od primjera korištenja su niklene legura kod plinskih turbina [25].

### 3.4. ALUMINIZIRANJE URANJANJEM

Kod ovog načina aluminiziranja podloga se uranja nakon čišćenja u rastaljeni aluminij ili aluminijevu leguru pri temperaturama 700-800°C, obično nekoliko minuta. Postupak je u suštini sličan galvaniziranju ili prevlačenju cinkom. Tijekom držanja podloge u rastaljenom aluminiju, odvija se reakcija između željeza u čvrstom stanju i tekućeg aluminija pri čemu se stvaraju jedna ili više intermetalnih komponenti  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  između vanjskog aluminijevog sloja i čelične podloge. Debljina sloja ovisi o temperaturi i duljini držanja. Kvaliteta aluminiziranja izrazito ovisi o čistoći površine podloge.

Budući da je reakcija između aluminija i čelika izuzetno brza, vrijeme uranjanja i temperatura postupka se moraju pažljivo kontrolirati kako bi se spriječilo stvaranje viška željeza u na međusloju legure. Količina željeza u legiranu prevlaku povećava vrijeme difuzije aluminija u osnovni metal. Količina krhkog međupovršinskog legirnog sloja može se

kontrolirati dodavanjem silicija u kupku za prevlačenje. To povećava duktilnost prevlake, omogućujući mnogo bolju proizvodnost dijelova bez ljuštenja prevlake.

Čelična podloga koja se treba aluminizirati uranja se u kupki rastaljenog aluminija ili njegove legure. Postupak prevlačenja odvija se kvašenjem, međudifuzijom i napokon stvaranjem intermetalnih spojeva. Čista površina podloge osigurava dobro kvašenje i dokazano, bolje aluminiziranje. Aluminij ima visok afinitet prema kisiku. Prisutnost željezo-oksida u rastaljenoj smjesi otežava aluminiziranje.

Intermetalni sloj je krhak. Ovaj sloj raste i istovremeno se otapa u rastaljenu Al leguru što je izravno povezano s gubitkom podloge čelika. Porast i iznos otapanja intermetalnog sloja određuje debljinu sloja. Debljina sloja ovisi o temperaturi rastaljene Al otopine, trajanju uranjanja čelika, a također i o kemijskom sastavu rastaljene legure i podloge [16].

## 4. PRIMJENA

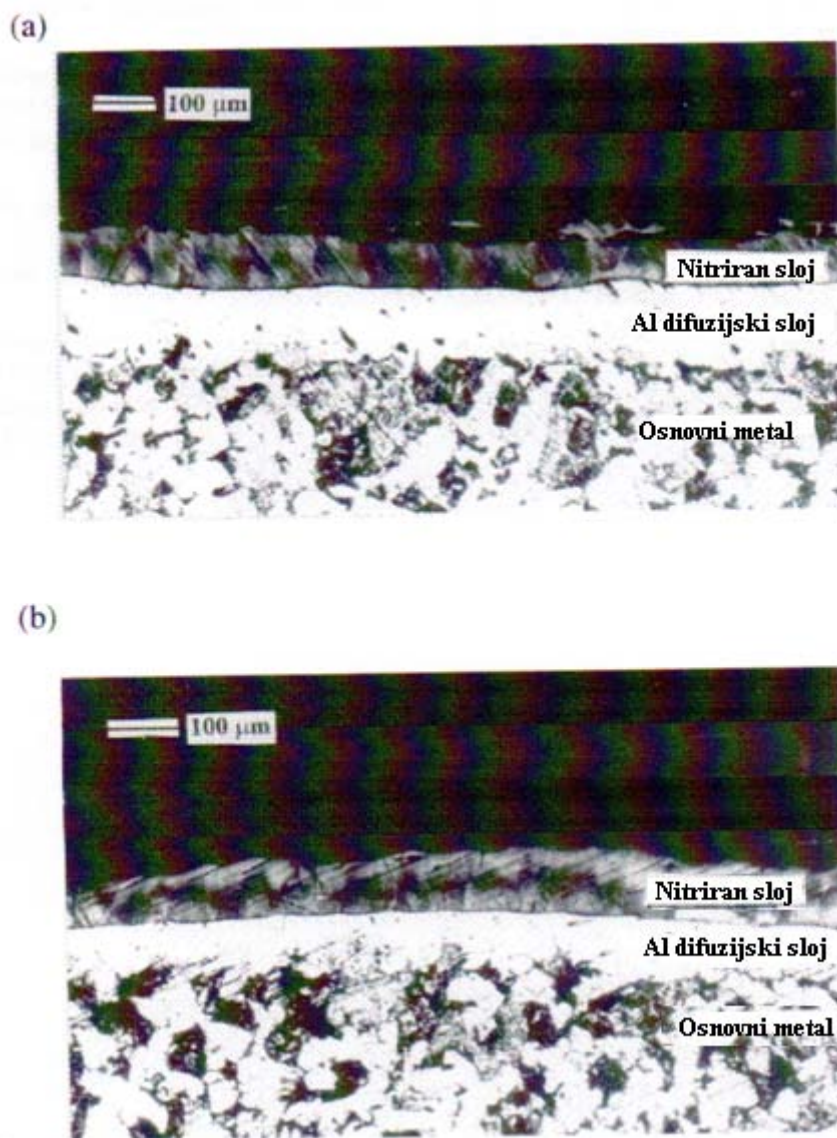
U dosadašnjem dijelu opisao sam postupke nitriranja i aluminiziranja. Jedno od glavnih područja moguće primjene kombinacije ovih postupaka je kod kalupa za tlačno lijevanje aluminija. U poglavlju 4.1. ukratko ću opisati mehanizme trošenja dijelova kalupa za tlačni lijev (alat) i dosadašnje načine modificiranja površina istih u svrhu smanjenja trošenja.

Osim kod čelika za topli rad (tlačni lijevovi), postupak aluminiziranja i naknadnog nitriranja primjenjen je i kod niskolegiranih ugljičnih čelika u cilju poboljšanja radnog vijeka kod klipnih prstenova i klipnjače u motorima. Postupkom se utvrdilo da postignute vrijednosti mikrotvrdoće nitriranjem na aluminiziranoj podlozi dvostruko premašuju one dobivene nitriranjem bez prethodnog aluminiziranja (tablica 3).

**Tablica 3.** *Usporedba maksimalnih mikrotvrdoća za dva niskolegirana ugljična čelika [26]*

| <b>Uzorak</b> | <b>Nealuminiziran i nitriran (HV0,1)</b> | <b>Aluminiziran i nitriran (HV0,1)</b> |
|---------------|--|--|
| EN32B         | 580                                      | 1208                                   |
| 15CR31        | 650                                      | 1454                                   |

Izgled mikrostruktura za spomenute čelike, a koje se mogu odnositi i na ostale čelike, vidi se na slici 21. U oba slučaja mogu se jasno vidjeti granice između nitridnog sloja, aluminizirane podloge i osnovnog materijala.



**Slika 21.** Mikrografski prikaz aluminiziranih i nitriranih čelika 15CR3 (a) i EN32B (b) [26]

## 4.1. KALUPI ZA TLAČNO LIJEVANJE ALUMINIJA

Dijelovi kalupa za tlačno lijevanje aluminijskih legura izloženi su kompleksnom mehanizmu trošenja te im je trajnost ograničena. Dominantni mehanizam trošenja je reakcijsko nataljenje radne površine dijelova kalupa, što ima za posljedicu česte zastoje i povećane troškove održavanja kalupa. U cilju produljenja vijeka trajanja kalupa za tlačno lijevanje aluminijskih legura primjenjuju se različiti postupci modificiranja i prevlačenja površina. Do sada često primjenjivani postupak modificiranja površina bio je postupak nitriranja u solnoj kupci (TENIFER), međutim literaturni podaci ukazuju i na djelotvornost primjene postupaka difuzijskog prevlačenja karbidnim slojem, posebice postupkom vanadiranja, zbog velike kemijske i tribološke otpornosti vanadijeva karbida [27].

Kalupi za tlačni ljev aluminijskih legura podvrgnuti su višim radnim temperaturama i mehaničkim opterećenjima u ciklusima od 15 do 80 sekundi. Izrađuju se od alatnih čelika za topli rad koji moraju biti otporni na različite mehanizme trošenja. U tijeku lijevanja na alat djeluje čitav niz kompleksnih mehanizama trošenja koji skraćuju njegov radni vijek, a dominantni mehanizam je reakcijsko nataljenje radne površine dijelova kalupa. Reakcijom između alata i aluminijske legure nastaje tvrda i krhka intermetalna faza koja prilikom izbacivanja odljevka iz kalupa puca i djelomično ostaje na dijelovima alata. Takva sljepljena područja mogu prouzročiti nastanak tragova na odljevku i spriječiti njegovo izbacivanje što dovodi do zastoja u proizvodnji. Primjenom odgovarajućih metoda modificiranja i prevlačenja površina moguće je značajno produljiti radni vijek ovih alata i time spriječiti skupe zastoje i obustavu proizvodnje [27].

#### 4.1.1. MATERIJALI KALUPA ZA TLAČNI LIJEV

Alatni čelici za rad u toplom stanju namijenjeni su za izradbu alata koji se u radu zagrijavaju na temperature iznad 200 °C. Za vrijeme eksploatacije kalupi za tlačni lijev su izloženi brojnim toplinskim i mehaničkim utjecajima koji smanjuju vijek trajanja alata i dovode do skupih zastoja i popravaka. Tlačni ljevovi uglavnom se primjenjuju u velikoserijskoj proizvodnji, pa kalupi moraju biti u stanju izdržati i nekoliko desetaka tisuća ciklusa. Neki od čimbenika kojima su kalupi izloženi za vrijeme eksploatacije su: visoki radni tlakovi, toplinski šokovi, visoka radna temperatura, abrazijsko djelovanje taline, adhezija, toplinski umor itd. Zbog navedenih čimbenika od materijala za izradu kalupa za tlačni lijev traže se slijedeće karakteristike: visok stupanj homogenosti i sposobnost poliranja, neosjetljivost prema ogrebotinama i minimalna promjena dimenzija tokom toplinske obrade, otpornost na popuštanje pri visokim temperaturama, otpornost prema toplinskim šokovima, otpornost prema reakcijskom nataljenju i drugo [8].

Pri izboru materijala, u obzir dolaze visokolegirani alatni čelici za topli rad. Legirni elementi imaju velik utjecaj na svojstvo alatnog čelika pa prilikom izbora čelika treba voditi računa o toplinskim i mehaničkim utjecajima kojima su dijelovi kalupa izloženi za vrijeme rada. Karbidotvorci W, Mo, V, Cr povišuju otpornost na trošenje i popuštanje. V ima utjecaja na povišenje tvrdoće u toplom stanju, a Mo, Cr i Ni povišuju prokaljivost čelika. Co povećava otpornost na popuštanje jer usporava difuziju C iz martenzitne rešetke prilikom povišenja temperature. Ni povišuje žilavost i prokaljivost, a Si i Cr pogoduju otpornosti na oksidaciju pri povišenim temperaturama. Zbog nižeg udjela C ovi čelici imaju dobru žilavost i otpornost na toplinski umor [8].

Tablica 4. daje pregled čelika za izradu kalupa za tlačni lijev s usporednim inozemnim oznakama te prosječnim kemijskim sastavom.

**Tablica 4. Preporuka za izbor čelika za izradu alata za tlačni lijev [28]**

| Oznaka prema<br>DIN 17006 | Oznaka prema<br>HRN | Oznaka prema<br>AISI | Sastav u % |      |     |      |     |     |     |     |
|---------------------------|---------------------|----------------------|------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|                           |                     |                      | C          | Si   | Mn  | Cr   | Ni  | W   | Mo  | V   |
| X38CrMoV51                | Č4751<br>Utop Mo1   | H11                  | 0,38       | 1,0  | 0,4 | 5,0  | -   | -   | 1,3 | 0,3 |
| X40CrMoV53                | Č4753<br>Utop Mo2   | H13                  | 0,4        | 1,0  | 0,4 | 5,0  | -   | -   | 1,3 | 1,0 |
| X32CrMoV33                | Č9750<br>Utop Co2   | ~H10                 | 0,32       | 0,3  | 0,3 | 2,8  | -   | -   | 2,8 | 0,5 |
| X30WCrV41                 | Č6450<br>Utop 1     | -                    | 0,3        | 1,0  | -   | 1,0  | -   | 4,0 | -   | 0,4 |
| X30WCrV93                 | Č6451<br>Utop 2     | H20/H21              | 0,3        | 0,25 | 0,3 | 2,85 | -   | 9,0 | -   | 0,4 |
| X30CrMoW51                | Č4752<br>Utop 3     | -                    | 0,37       | 0,9  | 0,6 | 4,8  | -   | 1,4 | 1,5 | 0,2 |
| 56NiCrMoV7                | Č5742<br>Utop ex.2  | -                    | 0,55       | -    | -   | 1,1  | 1,7 | -   | 0,5 | 0,1 |

#### 4.1.2. MEHANIZMI TROŠENJA KALUPA ZA TLAČNI LIJEV

Tijekom rada ti su dijelovi izloženi znatnijim mehaničkim i toplinskim naprezanjima koja, s obzirom na velikoserijski broj izradaka, uzrokuju različite mehanizme trošenja i degradacije materijala. Mehanizmi trošenja mogu se pojaviti pojedinačno ili kombinirano, a glavni mehanizmi koji utječu na vije trajanja alata su:

- nataljenje: - reakcijsko,  
- mehaničko,
- toplinski umor površine,
- trošenje erozijom taline,
- abrazija,
- adhezija,
- tribokorozija,
- kavitacija.

Glavnih uzroci skraćenja vijeka trajanja alata i skupih zastoja su reakcijsko nataljenje i toplinski umor površine, pa se ovim problemima pridaje veliki značaj.



#### 4.1.2.1. REAKCIJSKO NATALJENJE

Princip reakcijskog nataljenja moguće je objasniti afinitetom željeza i aluminija jer su oni kompatibilan tribološki par s velikom topljivosti u krutom stanju. Atomi željeza difundiraju iz površine alata, a atomi aluminija difundiraju u površinu i njihovom reakcijom dolazi do stvaranja intermetalnih faza. To je ozbiljan problem a uzrokuju ga brojni čimbenici kao što su:

- sastav aluminijske legure,
- premazi i njihovo prijanjanje,
- brzina i mjesto ulaza taline,
- efekt različitih prevlaka koje su primijenjene.

Reakcijsko nataljenje izgledom je isto kao i mehaničko nataljenja ali ga je puno teže odstraniti, a da se ne ošteti površina dijela alata.

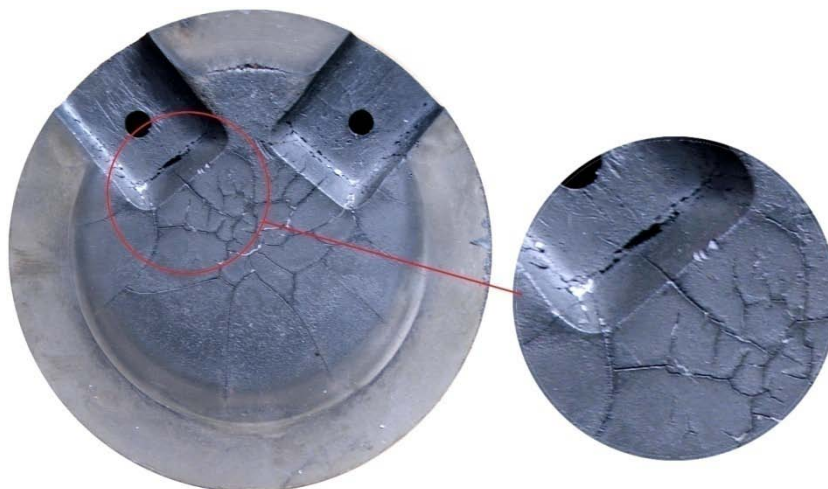
Primjer nataljenog sloja na površini alata prikazan je na slici 22. na kojoj se može vidjeti da je došlo do istrošenja dijela jezgre gdje je stvoreno reakcijsko nataljenje. Ovaj dio jezgre na kojem se nalazi nataljeni sloj uležišten je u drugoj jezgri i nije dovoljno zahvaćen premazom, a zbog zračnosti dolazi i do zadržavanja aluminijske legure. Nedostatak premaza, povišena temperatura i zadržavanje legure uz površinu jezgre pogoduju stvaranju intermetalnih spojeva.



**Slika 22.** Reakcijsko nataljenje na jezgri alata za tlačni ljev aluminijskih radiatora s vidljivim istrošenjem površine reakcijskim nataljenjem [27]

#### 4.1.2.2. TOPLINSKI UMOR POVRŠINE

Alat (lijev) je tokom rada uslijed zagrijavanja i hlađenja izložen visokim cikličkim promjenama temperature i toplinskim šokovima što uzrokuje toplinski umor materijala. Dolazi do stvaranja mreže pukotina, čiji se broj i dubina vremenom još više povećavaju, pa alat nakon nekog vremena postaje neupotrebljiv za proizvodnju zbog loše kvalitete površine i mogućeg pucanja odljevaka. Na slici 23. prikazan je izgled dotrajale površine dijela kalupa za izradu radijatora na kojem se vide pukotine nastale uslijed toplinskog umora materijala.



**Slika 23.** *Toplinski umor površine na dijelu kalupa za izradu radijatora [27]*

Uzrok ovome mehanizmu oštećenja su napetosti koje se javljaju na radnoj površini zbog temperaturnih razlika između površine i unutrašnjosti alata. Popunjavanje kalupa rastaljenom legurom vrlo je brzo (oko 700 ms, a zavisi od mase odljevka i debljine stjenke). Temperatura površine kalupa gotovo trenutno postigne maksimalni iznos od 650 °C, a na pojedinim dijelovima kalupa u trenutku ulijevanja zbog trenja i tlakova ubrizgavanja temperatura površine naraste i do 1200 °C. Za to vrijeme unutrašnjost kalupa je na puno nižoj temperaturi. Nakon ubrizgavanja taline odljevak se počinje hladiti preko radne površine, ali je sad odvođenje topline puno sporije od zagrijavanja. Skrutnuti odljevak se vadi iz kalupa i proces se ponavlja.

Osim što se kalup prisilno hladi rashladnim sredstvom, prije svakog ciklusa ulijevanja, temperatura površine se dodatno snižava prilikom špricanja vodotopivim premazom temperature 10 – 20 °C (ovisno o uvjetima okoliša) [27].

### 4.1.3. MOGUĆI NAČINI SMANJENJA TROŠENJA

Kako bi se umanjile posljedice trošenja te time produžio vijek trajanja alata kalupa za tlačni ljev provode se postupci modificiranja:

- nitriranje,
- PVD,
- visokotemperaturno aluminiziranje.

Niskotemperaturno aluminiziranje je modificirani postupak visokotemperaturnog aluminiziranja koje ima za cilj poboljšanje svojstva sloja kod primjene za izradu dijelova alata za tlačno lijevanje lakih metala.

Standardnim visokotemperaturnim aluminiziranjem u austenitnom području ne može se izbjeći stvaranje krhkog intermetalnog spoja, kao ni pojave poput pogrubljenja zrna. Modificirani postupci niskotemperaturnim aluminiziranjem u feritnom području, s potencijalom aluminija ispod granice stvaranja intermetalnog spoja, nude mogućnost difuzije aluminija u matricu, stvarajući tako podlogu za postupke nitriranja.

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. IZBOR MATERIJALA

U eksperimentalnom dijelu rada provedene su kombinacije toplinsko-kemijskih postupaka, uglavnom aluminiziranja i nitriranja na dvama materijalima, s ciljem određivanja utjecaja aluminijske na tvrdoću nitriranog sloja. Kao materijali uzoraka odabrani su superlegura MA956 i čelik UTOP Mo 1.

Postupci kaljenja, popuštanja, aluminiziranja, nitriranja i QPQ oksidiranja vođeni su u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta Strojarnstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje kemijskog sastava za čelik UTOP Mo1, kao i kvalitativna dubinska profilna analiza slojeva dobivenih navedenim postupcima toplinske obrade te modificiranja i prevlačenja površina, izvršena je u Kemijskom laboratoriju FSB-a. Metalografska analiza slojeva izvršena je u Laboratoriju za metalografska ispitivanja FSB-a, dok je ispitivanje mikrotvrdoće izvršeno također u Laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a.

#### 5.1.1. SUPERLEGURA INCOLOY<sup>®</sup> MA956

To je legura željeza s kromom i aluminijem (tablica 5). Ojačana je oksidnom disperzijom i proizvedena mehaničkim legiranjem. Proizvodnja uključuje visoku energiju za mljevenje metalnih praškova kako bi se stvorila legura ojačana itrijevimi oksidnim disperzoidom koji ostaje stabilan sve do temperature tališta legure (1480 °C).

Legura posjeduje izvanrednu čvrstoću i otpornost na vruću koroziju i pri temperaturama višim od 1100 °C. Namjenjena je kod komora za izgaranja plinova, za plinske turbine, sustave za pretvorbu energija i kod primjena gdje se zahtijevaju specifični uvjeti [30].

**Tablica 5.** *Kemijski sastav superlegure MA956, uzet iz atesta materijala [29]*

| Cr   | Al   | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ti   | Mn   | Si   | Ni   | N    | Fe     |
|------|------|-------------------------------|------|------|------|------|------|--------|
| 19,6 | 4,74 | 0,52                          | 0,41 | 0,07 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | ostalo |

### 5.1.2. UTOP Mo1 (X 38 CrMoV 5 1, H11, Č4751, W300)

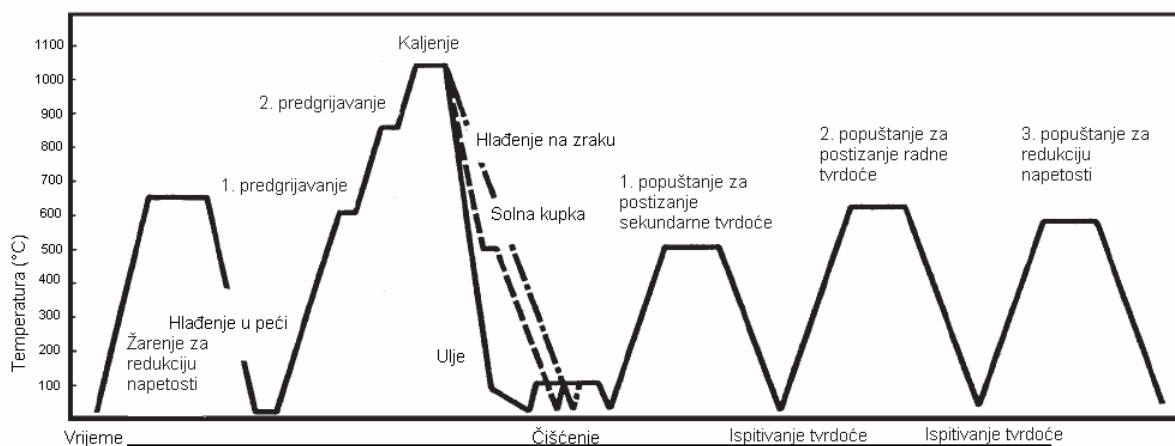
Kemijski sastav UTOP Mo1 utvrđen je pomoću GDOS BULK metode na uređaju LECO 850A i dobivene su srednje vrijednosti prikazane na tablici :

**Tablica 6.** Dobiveni kemijski sastav UTOP Mo1 čelika

| Kemijski elementi | Maseni udjeli (%) |
|-------------------|-------------------|
| <b>C</b>          | 0,31              |
| <b>Si</b>         | 1,08              |
| <b>Cr</b>         | 4,95              |
| <b>Mo</b>         | 1,32              |
| <b>V</b>          | 0,43              |
| <b>Fe</b>         | ostalo            |

#### 5.1.2.1. TOPLINSKA OBRADA ČELIKA UTOP Mo1

Na slici xx. prikazan je tijek toplinske obrade čelika za rad u vrućem stanju, čiji je UTOP Mo1 klasični prestavnik. U nastavku su opisani postupci toplinske obrade.



**Slika 24.** Shematski prikaz ciklusa toplinske obrade alatnog čelika UTOP Mo1 [31]

### **5.1.2.1.1. ŽARENJE**

Meko žarenje se provodi pri temperaturama 750...800 °C. Brzina hlađenja se kreće od 10 do 20 °C/h (vrlo sporo u pećima), sve dok temperatura ne padne na 600 °C, kada se predmet vadi iz peći i hladi na zraku. Maksimalna tvrdoća poslije žarenja iznosi 205 HB.

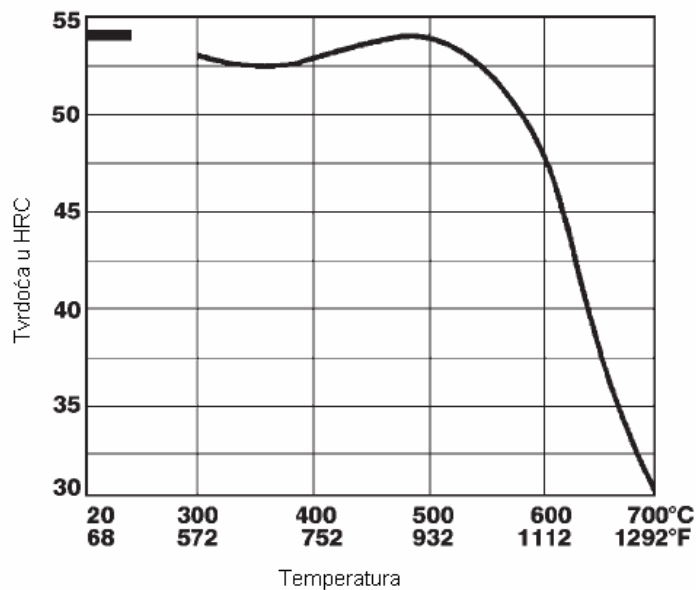
Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja se provodi pri temperaturama 600...650 °C nakon čega se obradak hladi u trajanju od 1 do 2 sata. Ovaj postupak je prijeko potreban za redukciju napetosti nakon grube obrade ili kod kompleksnih dijelova. Obično poslije žarenja slijedi fina obrada [31].

### **5.1.2.1.2. KALJENJE**

U cilju sprječavanja razugljičenja, pougljičenja i oksidacije, austenitizaciju treba izvoditi u odgovarajućoj zaštitnoj atmosferi. Budući da se radi o osjetljivim čelicima potrebno je provesti predgrijavanja. Kaljenje se provodi u području 1000 – 1040 °C, a držanje 15 – 30 minuta. Gašenje se može provoditi u ulju, zaštitnoj atmosferi i toploj kupki. Postižu se tvrdoće nakon gašenja u ulju ili kupci 52 – 56 HRC, odnosno 50 – 54 HRC hlađenjem u zraku ili vakuumu [31].

### **5.1.2.1.3. POPUŠTANJE**

Popuštanje se provodi u svrhu povećanja žilavosti nakon kaljenja. Temperatura i vrijeme držanja ovise o dimenzijama obratka. Trajanje popuštanja treba biti minimalno 2 sata. Prvo popuštanje služi za postizanje sekundarne tvrdoće, drugim popuštanjem postiže se radna tvrdoća, dok svrha trećeg popuštanjem na 30..50 temperaturama nižim od II. popuštanja jest smanjuje zaostalih naprezanja. Na slici 25. prikazan je dijagram popuštanja čelika UTOP Mo1



**Slika 25.** Dijagram popuštanja za čelik UTOP Mo1 [31]

### 5.1.2.2. PRIMJENA ČELIKA UTOP Mo1

Čelik UTOP Mo1 (X38 CrMoV 5 1, H11, Č4751, ili W300) primjenjuje se za rad pri povišenim temperaturama u uvjetima visoke čvrstoće npr. kod:

- alata za toplo prešanje lakih metala i njihovih legura,
- alata za tlačno lijevanje lakih metala i njihovih legura,
- alata za izradu malih vijaka, matica, zakovica,
- štanca za topli rad,
- škara za rezanje u vrućem stanju,
- ukovnja za čelik i neželjezne metale.

Ovaj čelik pruža mogućnosti dobrog nitriranja radnih površina. Dobre je obradljivosti, a alati iz ove skupine nisu skloni naljepljivanju materijala. Kod toplinske obrade potrebna je zaštita od razugljičenja.

## 5.2. IZRADA PLANA POKUSA EKSPERIMENTALNOG RADA

Uzorci su s obzirom na materijal podijeljeni u dvije glavne skupine (tablica 7). U tablici 8. prikazan je plan toplinsko-kemijskih obrada za svaki od navedenih uzoraka.

**Tablica 7.** *Temeljna podjela uzoraka*

| <i>Uzorci<br/>pod skupinom</i> | <i>Materijal</i> |
|--------------------------------|------------------|
| 1.x                            | MA956            |
| 2.x                            | UTOP Mo 1        |

**Tablica 8.** *Oznake uzoraka i toplinsko-kemijska obrada prema planu pokusa*

| <i>Uzorak broj</i> | <i>Toplinsko-kemijska obrada</i>                         |
|--------------------|--|
| 1.1.               | nitrirano TENIFER  |
| 1.2.               | nitrirano TENIFER + AB1 oksidirano (QPQ)                 |
| 1.3.               | oksidirano 1100 °C / 24 h                                |
| 2.1.               | (samo kaljeno i popušteno)                               |
| 2.2.               | nitrirano TENIFER  |
| 2.3.               | aluminizirano  |
| 2.4.               | aluminizirano + nitrirano TENIFER                        |
| 2.5.               | aluminizirano + nitrirano TENIFER + AB1 oksidirano (QPQ) |
| 2.6.               | aluminizirano + CO <sub>2</sub> oksidirano               |
| 2.7.               | nitrirano TENIFER + AB1 oksidirano (QPQ)                 |

\*Superlegura MA 956 se ne kali.

Prema planu pokusa, pripremljeno je 9 uzoraka materijala MA956, te 27 uzoraka UTOP Mo1 čelika, odnosno po 3 uzorka za svako stanje toplinske obrade.



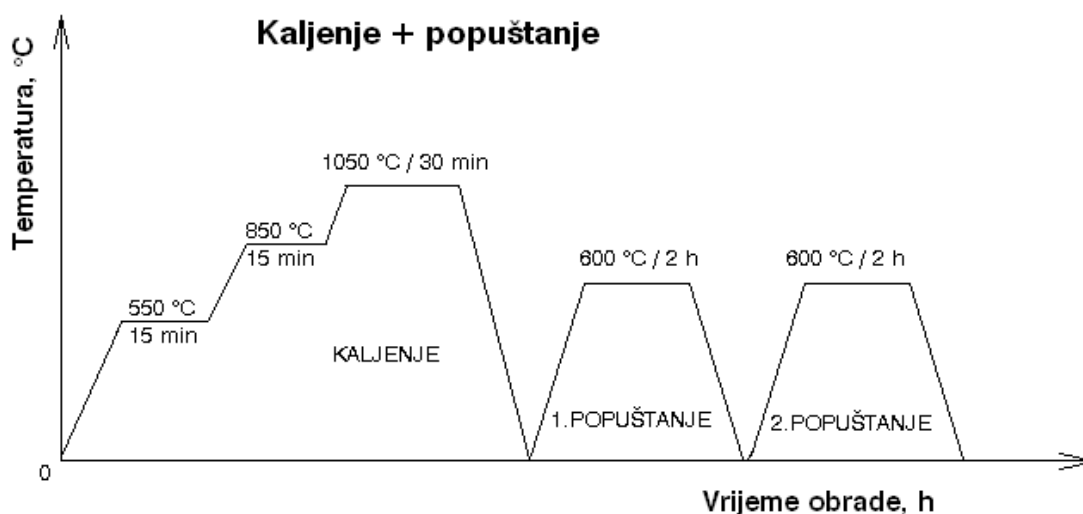
Uzorci su izrezani u obliku cilindričnih pločica dimenzija  $\varnothing 15 \times 2$ . Nakon rezanja provedeno je strojno brušenje uzoraka, a nakon čega i ručno poliranje na staklenoj podlozi u 3 faze (od grublje prema finijoj):

- faza korištenjem brusnog papira oznake 240,
- faza korištenjem brusnog papira oznake 360,
- faza korištenjem brusnog papira oznake 600.

Između svake faze poliranja uzorke je trebalo oprati u alkoholu kako bi se sa njih uklonile čestice abraziva, da se ne pojave u slijedećoj fazi poliranja. Smjer svake faze brušenja, odnosno poliranja okomit je na smjer u prethodnoj i slijedećoj fazi.

### 5.2.1. KALJENJE + POPUŠTANJE

Kaljenje, a zatim i popuštanje, provedeno je samo na uzorcima skupine 2.x., izređenima od čelika UTOP Mo1. Odabrana je temperatura austenitizacije  $\theta_A = 1040^\circ\text{C}$  i vrijeme držanja u trajanju od 30 minuta. Prije temperature austenitizacije provedeno je jedno predgrijavanje. Nakon austenitizacije, hlađenje se odvijalo u struji dušika u vakuumskoj peći. Nakon kaljenja u vakuumu, provedeno je dvostruko popuštanje, svako na temperaturi popuštanja  $\theta_P = 600^\circ\text{C}$ , u trajanju po 2 sata (slika 26).



**Slika 26.** Pojednostavljeni shematski prikaz provedbe kaljenja i dvostrukog popuštanja na uzorcima od UTOP Mo1 čelika, skupine 2.x.

Izmjerene vrijednosti tvrdoće nakon 2 popuštanja za UTOP Mo 1 su iznosile između 39 i 41 HRC (srednja vrijednost tvrdoće iznosila je 40 HRC).

### 5.2.2. ALUMINIZIRANJE

Postupak aluminiziranja prethodno kaljenih i popuštenih uzoraka proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Odabrano je niskotemperaturno aluminiziranje u smjesi prahova, koje je bilo potrebno prethodno pripremiti. Smjesu prahova čine sredstvo za aluminiziranje (tj. prah), aktivator i inertna ispunja. Određeno je da će aktivator biti  $AlCl_3$ , masenog udjela u smjesi iznosila 1,6 %. Prah za aluminiziranje je bio čisti Al, s 8 % udjela u smjesi, dok je kao inertna ispunja poslužio prah keramičke komponente  $Al_2O_3$ , s 90,4 % udjela u smjesi. Da bi se dobila tražena homogena cjelina, prahove je trebalo dobro izmješati. Mješanje se odvijalo mehaničkim putem u uređaju naziva „Shaker Mixer Type T2F“, u trajanju od 2 sata.

Odabrano je aluminiziranje u trajanju od 6 sati na temperaturi 600 °C. Radi provedbe samog postupka, korištena je posebna retorta od vatrootpornog čelika promjera Ø50 mm i visine 50 mm. Na donjem dijelu retorte postavljena je cijev za dovod inertnog plina argona (Messer-argon 4.8 special) i sonda za mjerenje temperature digitalnog mjernog instrumenta Metex M-3850D., a što je prikazano na slici 27.



**Slika 27.** Retorta za provedbu postupka aluminiziranja

Na slici 28. prikazana je peć s retortom za provođenje pokusa.



**Slika 28.** Oprema za provođenje postupka aluminiziranja

Nakon provođenja aluminiziranja, uzorci 2.3., 2.4., 2.5. išli su na nitriranje, zajedno sa prethodno neobrađenim uzorcima 1.1. i 1.2. Treba reći da su uzorci između svaka dva postupka toplinske ili mehaničke obrade bili čuvani u eksikatoru, kako ne bi došlo do nepoželjnih pojava oksidacije ili korozije, i kako bi se zadržala svojstva prethodno završene obrade. Posebno se to odnosi nakon postupka aluminiziranja, jer aluminij spontano na sebe veže kisik. Na uzorcima skupine 2.6., nakon aluminiziranja, odmah je provedena oksidacija u struji ugljičnog dioksida pri temperaturi od 600 °C, u trajanju od 2 sata.

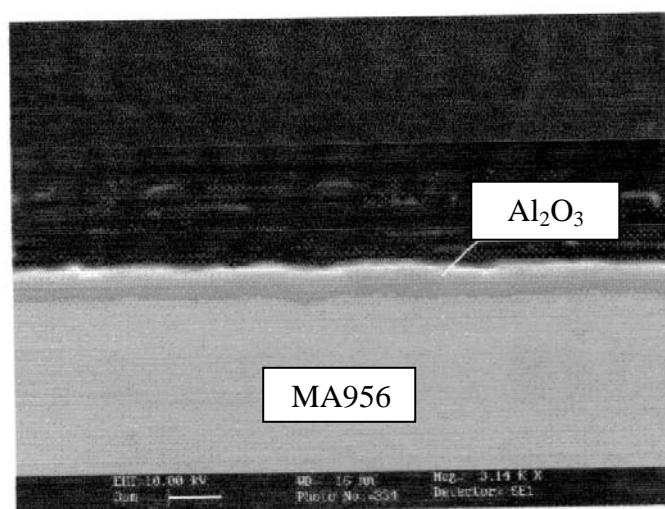
### **5.2.3. NITRIRANJE UZORAKA I OKSIDACIJA U AB1**

Postupak nitriranja (tj. nitrokarburiranja) provodio se u solnoj kupci TF1, na 580°C u trajanju od 4 sata. Nitriranje je provedeno prema postupku TENIFER<sup>®</sup> koji je opisan u teorijskom dijelu ovog završnog rada, poglavlje 2.4.3. Na uzorcima 1.1., 2.2., 2.4. s postupkom nitriranja završena je toplinsko-kemijska obrada. Uzorci 1.2., 2.5. i 2.7., su nakon nitriranja podvrgnuti oksidaciji u AB1 kupci. Prije oksidacije uzorci su ponovno polirani na brusnom papiru oznake 600 . Polirani uzorci su zatim uronuti u solnu kupku AB1, gdje se provodila oksidacija pri 380 °C, u trajanju od pola sata, nakon čega je uslijedilo gašenje u vodi. Cjelokupni postupak nitriranja u solnoj kupci TF1, zatim gašenje, pa poliranje i

uranjanje u AB1 kupki i ponovno gašenje, naziva se TENIFER QPQ postupak. Time je postupkom završena toplinsko-kemijska obrada na uzorcima 1.2, 2.5., 2.7.

### 5.2.5. VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA

Uzorak broj 1.3. (Incoloy MA956) bio je podvrgnut jedino postupku oksidacije na zraku pri temperaturi od 1100 °C, u trajanju od 24 sata. U literaturi [32] je već ranije objavljeno kako se na podlozi stvara jednofazni kompaktni, tvrdi oksidni sloj strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koja sprječava stvaranje intermetalnih faza između aluminijske legure i čelika tokom visokotlačnog lijevanja. Prema eksperimentu iz literature [32] debljina dobivenog sloja iznosila je oko 2  $\mu\text{m}$ .

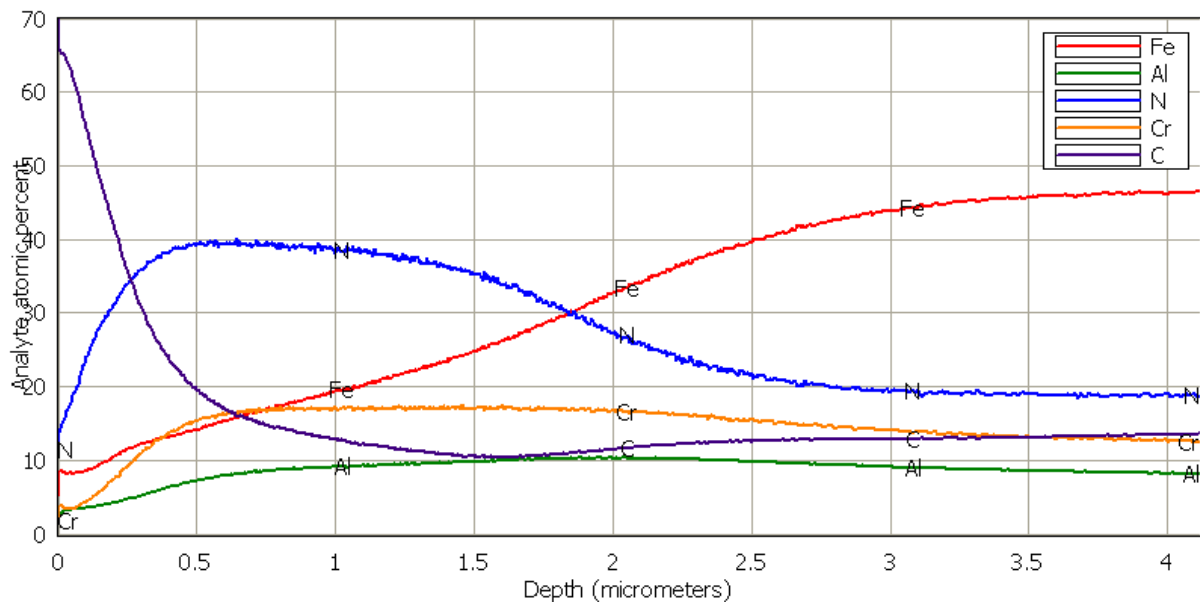


**Slika 29.** Mikrografska struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sloja na leguri Incoloy MA956 snimljena na elektronskom mikroskopu [32]

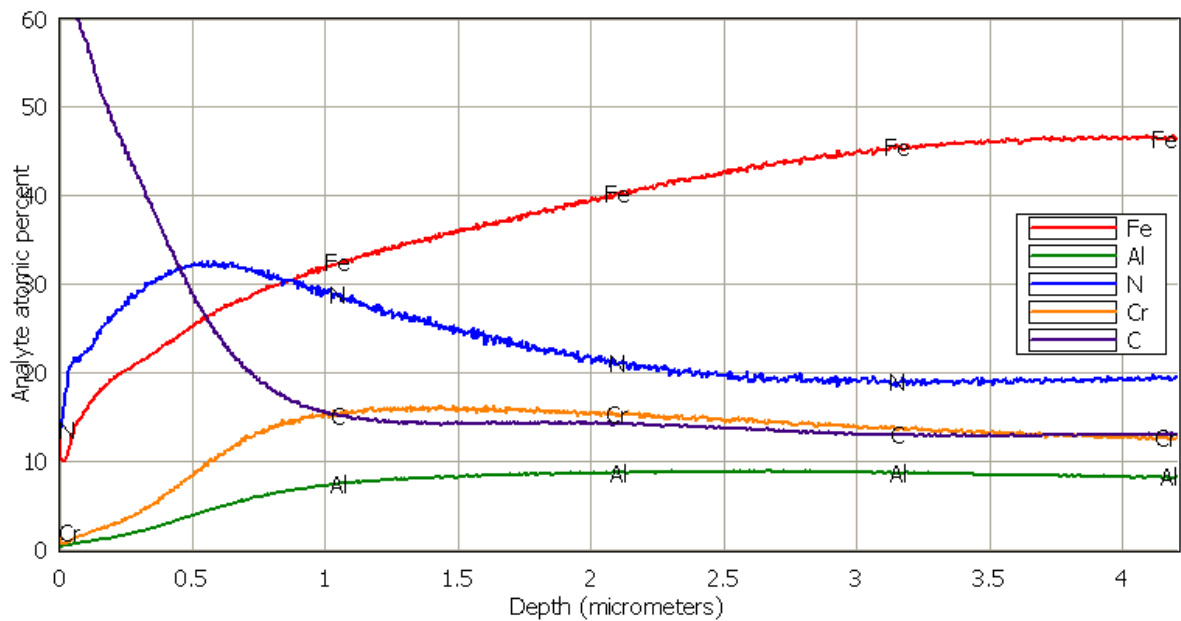
### **5.3. KVALITATIVNA DUBINSKA PROFILNA ANALIZA SLOJEVA**

Ova analiza slojeva mjerena je na uređaju GDS 850A, proizvođača LECO. Uređaj radi na principu optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim izbojem (GDOES, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry). Uređaj služi za kvalitativnu površinsku dubinsku profilnu analizu (SDPA), tj. za analizu slojeva na površini osnovnog materijala. To je analiza kojom se utvrđuje kvalitativni sastav prevlaka, te raspored pojedinih elemenata u sloju, od površine prema dubini ispitnog uzorka.

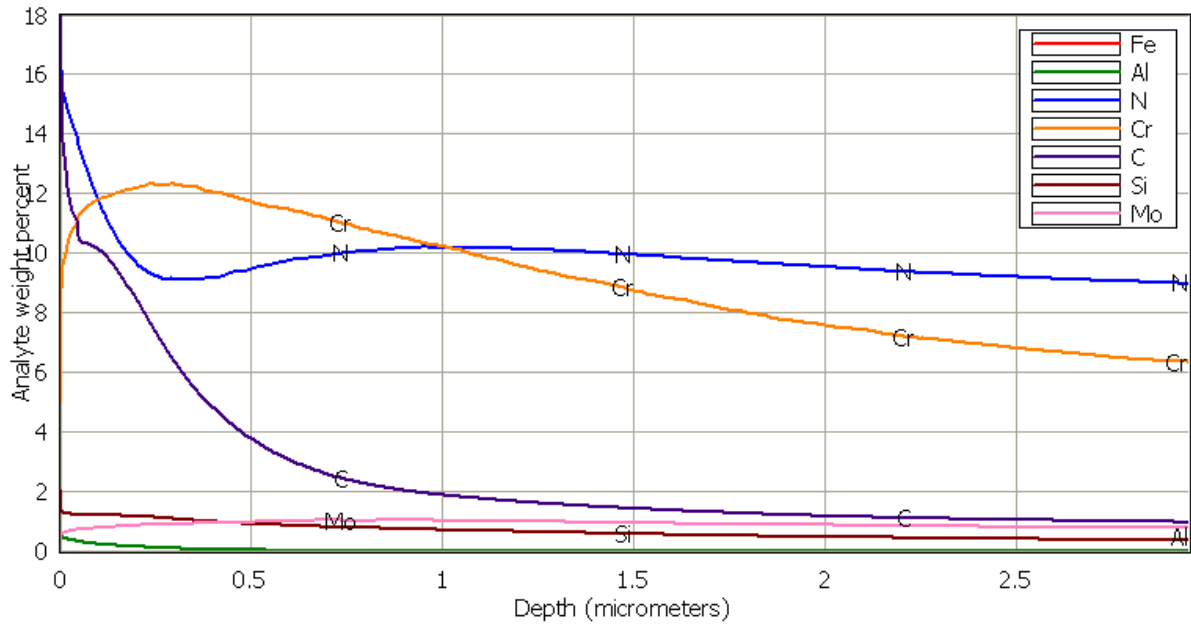
Za svaki od uzoraka, na kojima je radi složenosti zahtjeva uređaja bilo moguće raditi kvalitativnu dubinsku analizu slojeva, napravljena je analiza rasporeda atomskog i masenog udjela po dubini sloja, te raspored inteziteta po vremenu ispitivanja. Od svakog analiziranog uzorka uzet je po jedan dijagram, a na slikama 30 – 37. prikazani su rezultati profilno-dubinske analize rasporeda elemenata po dubini ispitanog sloja.



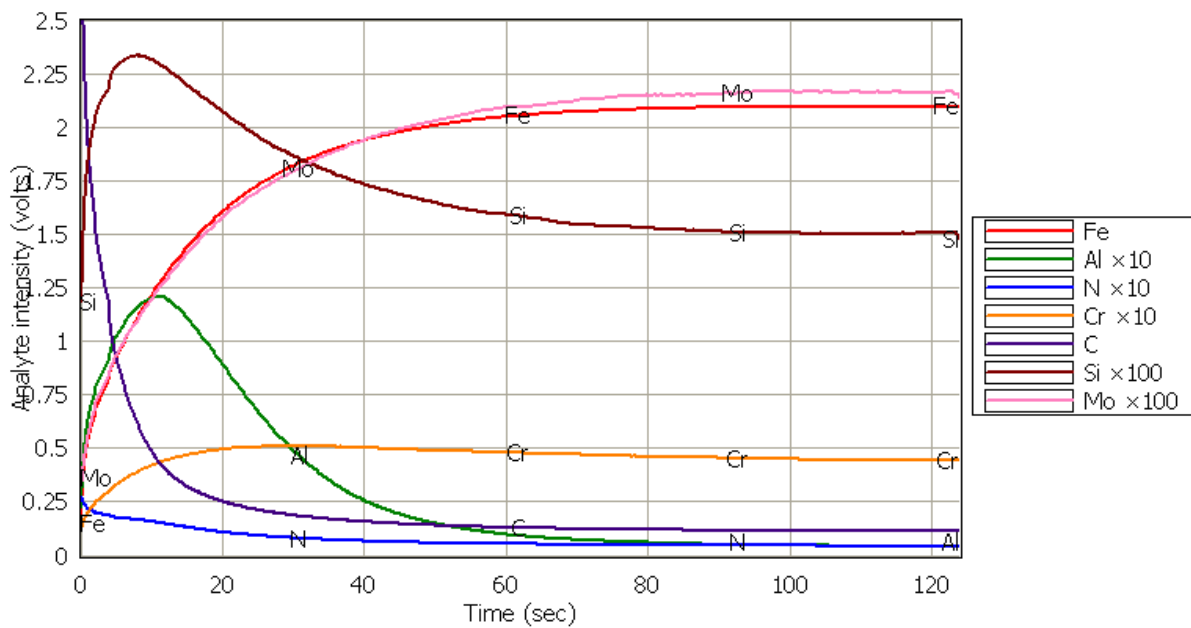
**Slika 30.** Prikaz rasporeda atomskog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka 1.1. (MA956, nitriran TENIFER)



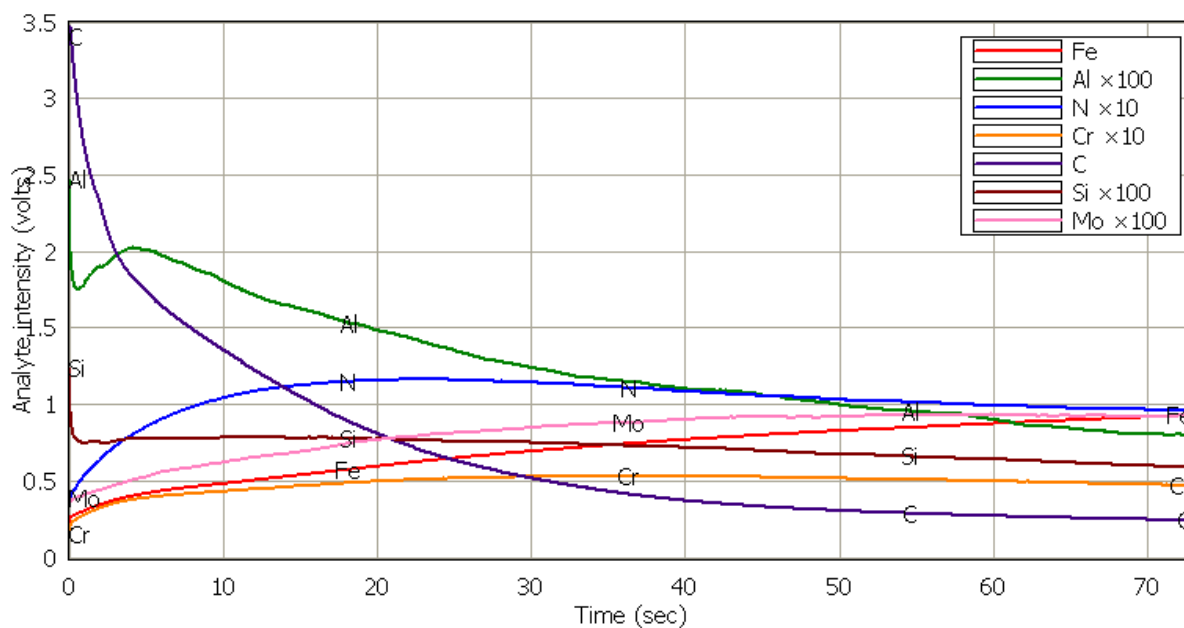
**Slika 31.** Prikaz rasporeda atomskog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka 1.2. (MA956, nitriran TENIFER + AB1 oksidiran)



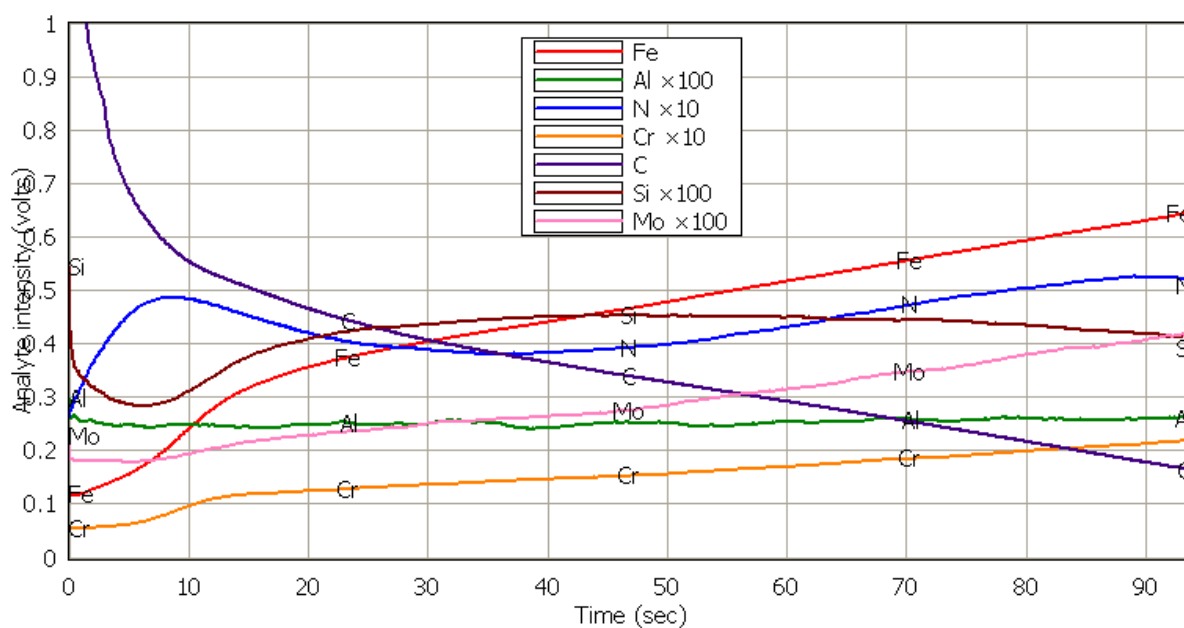
**Slika 32.** Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitanog sloja uzorka 2.2. (UTOP Mo1, nitriran TENIFER)



**Slika 33.** Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.3. (UTOP Mo1, aluminiziran)

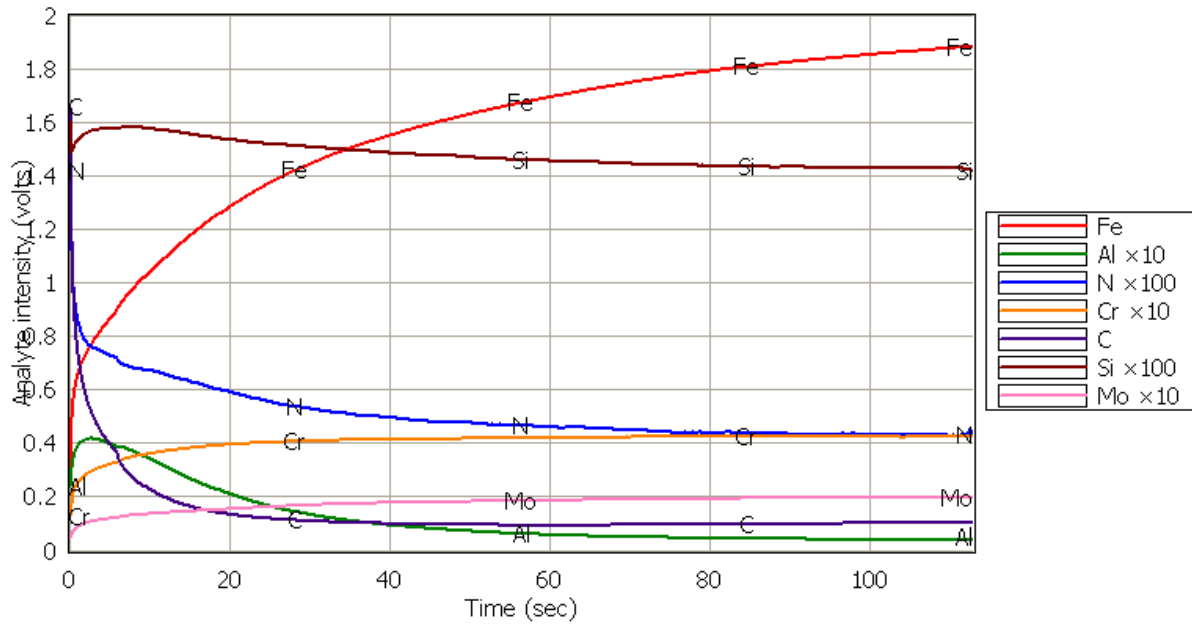


**Slika 34.** Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.4. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER)

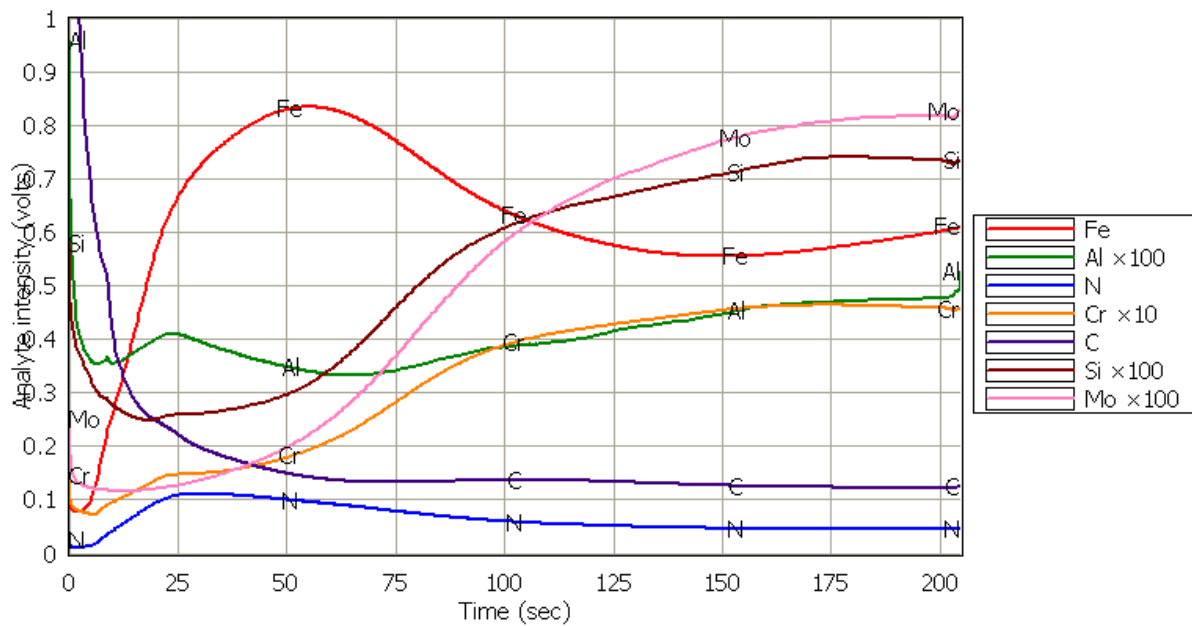


**Slika 35.** Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.5. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER + AB1 oksidiran)





**Slika 36.** Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.6. (UTOP Mo1, aluminiziran + CO<sub>2</sub> oksidiran)



**Slika 37.** Prikaz rasporeda inteziteta elemenata po vremenu ispitivanja uzorka 2.7. (UTOP Mo1, nitriran TENIFER + AB1 oksidiran)

## 5.4. ANALIZA MIKROSTRUKTURE RUBNOG SLOJA

Nakon provedene dubinske analize, uzorci su pripremani za analizu mikrostrukture. Uzorci su prerezani po poprečnom presjeku i zalijevani u akrilnu masu. Pažljivo su grupirana po tri uzoraka iz svake serije te zalijevana u plastičnu masu. Nakon otvrdnuća akrilne mase, uzorci su mehanički pripremljeni za predstojeću mikroskopsku analizu provođenu na optičkom mikroskopu, te mejrenje mikrotvrdoće. Metalografska priprema izvršena je prema priručniku danske tvrtke Stuers, „Metalog Guide“ [33], a sastojala se od brušenja i poliranja. Brušenje se izvršilo u 4 faze (tablica) radi postizanja što ravnije površine.

**Tablica 9.** Faze brušenja [33]

| Faze brušenja                    | I (grubo brušenje) | II        | III       | IV (fino brušenje) |
|----------------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|
| Podloga                          | SiC papir          | SiC papir | SiC papir | SiC papir          |
| Abraziv                          | SiC                | SiC       | SiC       | SiC                |
| Veličina zrna                    | 120                | 320       | 500       | 1000               |
| Sredstvo za hlađenje             | Voda               | Voda      | Voda      | Voda               |
| Broj okretaja, min <sup>-1</sup> | 300                | 300       | 300       | 300                |
| Sila                             | Ručno              | Ručno     | Ručno     | Ručno              |

Prilikom brušenja, uzorci su oprani u vodi, dok su kod zadnjeg brušenja oprani u etilnom alkoholu. Nakon zadnje faze brušenja, uzorci su osušeni u struji toplog zraka.



**Slika 38.** Prikaz sušenja uzoraka nakon brušenja.

Nakon brušenja uslijedilo je poliranje. Poliranjem se dobiva glatka ravna površina, koja se može promatrati pod mikroskopom. Poliranje se izvršilo u 2 faze (tablica), dijamantnom pastom finoće 6  $\mu\text{m}$ , odnosno 3  $\mu\text{m}$ . Nakon poliranja promatranjem na mikroskopu se vide pukotine, porozitet i nemetalne uključine.

**Tablica 10.** Faze poliranja [33]

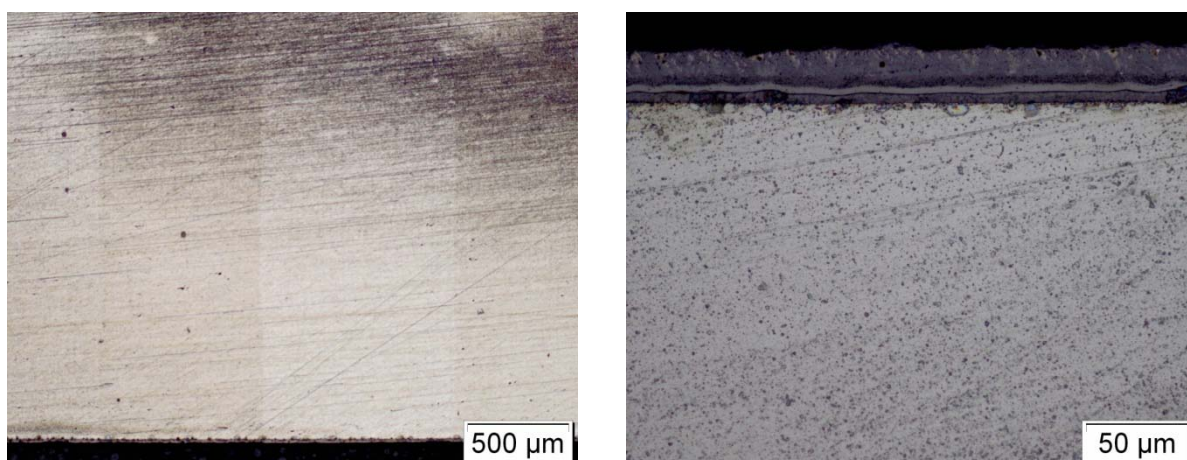
| Faze poliranja                   | I                                | II (fino poliranje)              |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Podloga                          | Svila s dijamantnom pastom       | Svila s dijamantnom pastom       |
| Abraziv                          | Dijamantna pasta 6 $\mu\text{m}$ | Dijamantna pasta 3 $\mu\text{m}$ |
| Lubrikant                        | Blue                             | Blue                             |
| Broj okretaja, $\text{min}^{-1}$ | 125                              | 125                              |
| Vrijeme poliranja                | 7 min                            | 7 min                            |
| Pritisak                         | 25 N po uzorku                   | 25 N po uzorku                   |

Nakon poliranja uzorci su nagriženi otopinom:

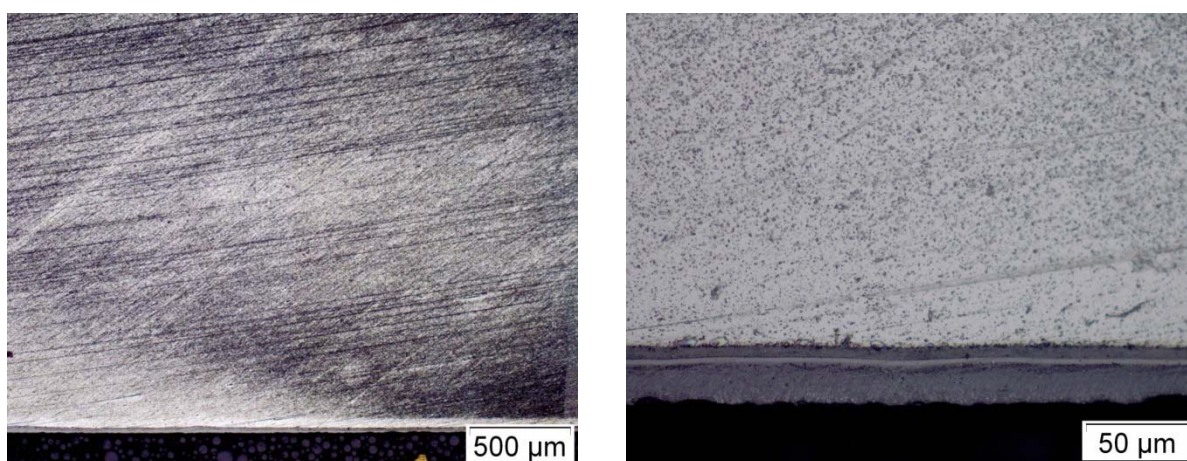
- uzorci od Incoloy MA956 legure su nagriženi otopinom Zlatotop (20 ml vode, 20 ml dušične kiseline  $\text{HNO}_3$ , 40 ml solne kiseline  $\text{HCl}$ )
- uzorci od UTOP Mo1 su nagriženi NITAL-om (3%-tna dušična kiselina u etilnom alkoholu)

Nakon metalografske pripreme uzoraka, provedena je analiza mikrostrukture na optičkom mikroskopu OLYMPUS GX50.

### 5.4.1. REZULTATI MIKROSTRUKTURALNIH ISPITIVANJA

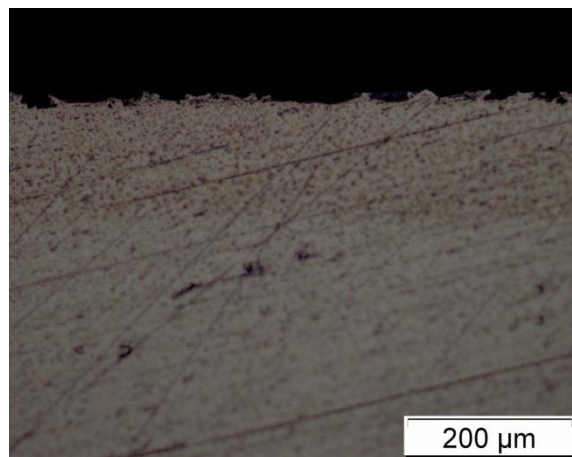
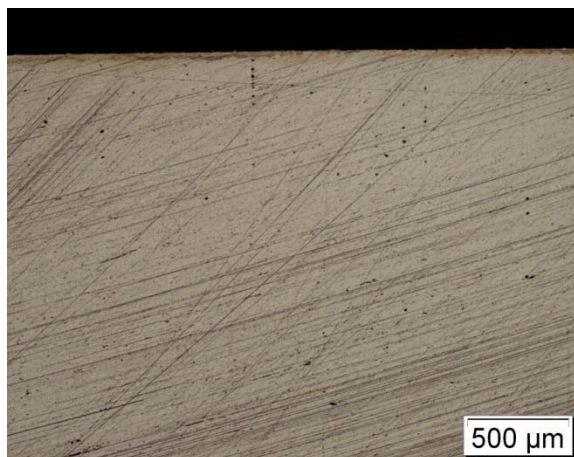


**Slika 39.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.1. (MA956, nitriran TENIFER), nagriženo u Zlatitopu

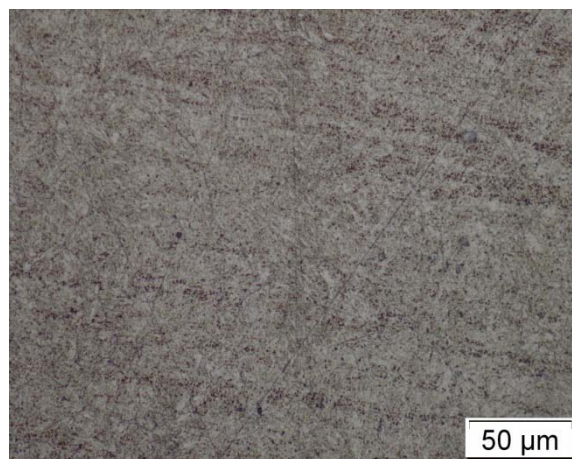
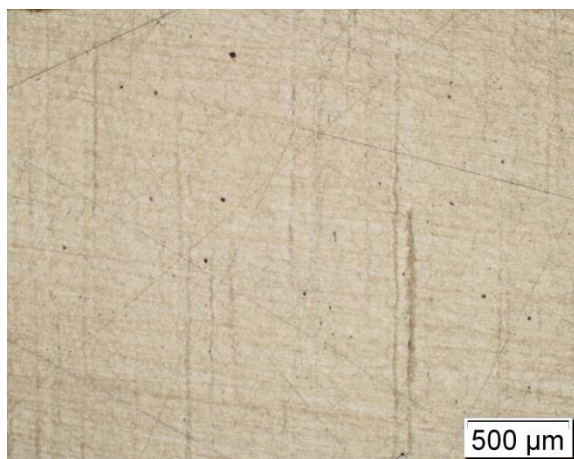


**Slika 40.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.2. (MA956, nitriran TENIFER + AB1 oksidiran), nagriženo u Zlatitopu

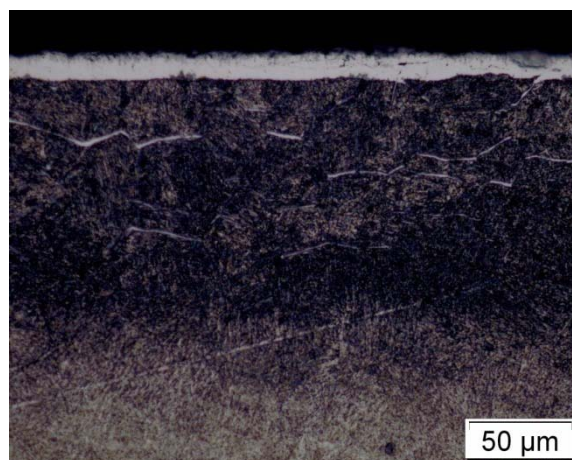
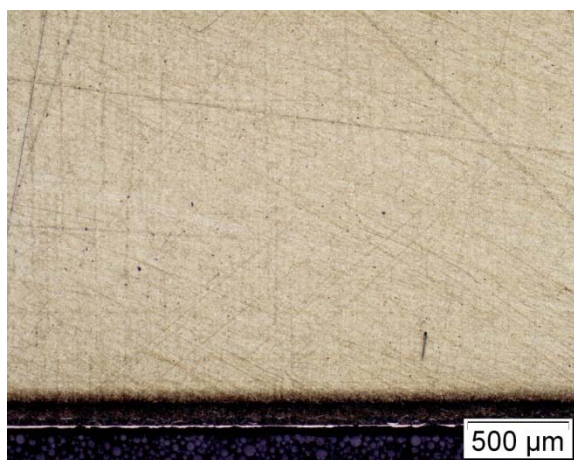




**Slika 41.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.3. (MA956, oksidiran 1100 °C / 24 h), nagriženo u Zlatitopu

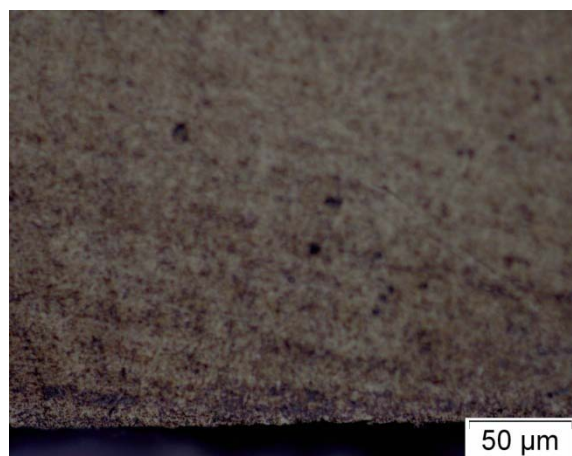
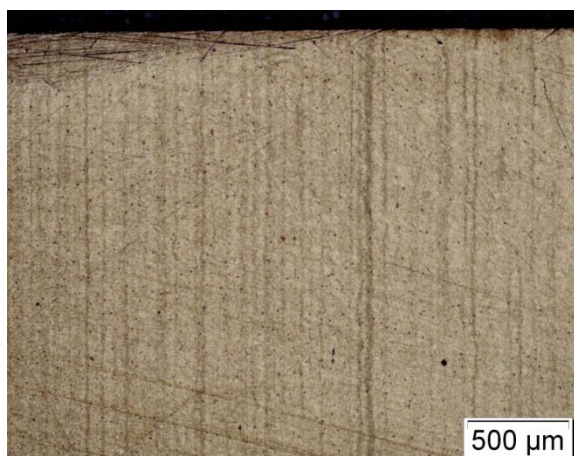


**Slika 42.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.1. (UTOP Mo1, samo kaljen i popušten), nagriženo u NITAL-u

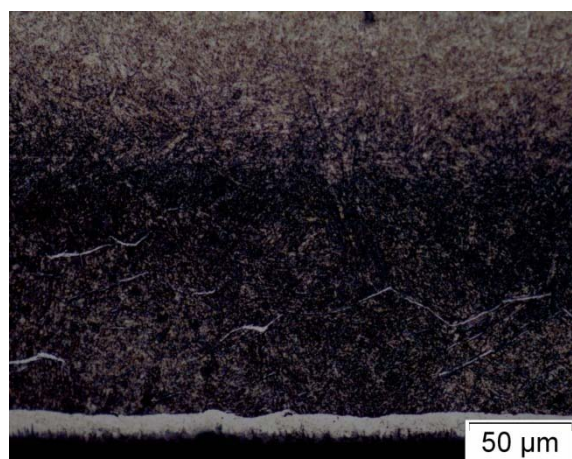
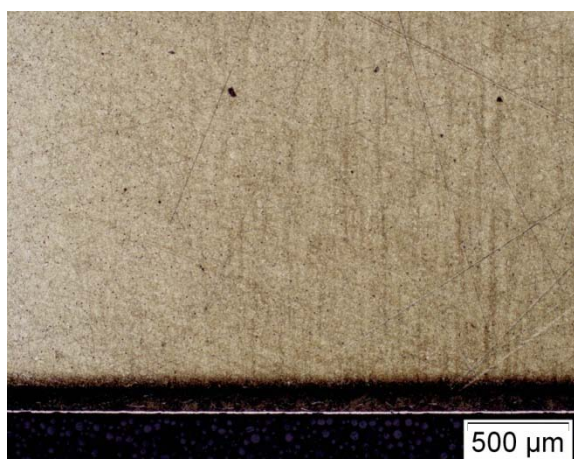


**Slika 43.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.2. (UTOP Mo1, nitriran TENIFER), nagriženo u NITAL-u

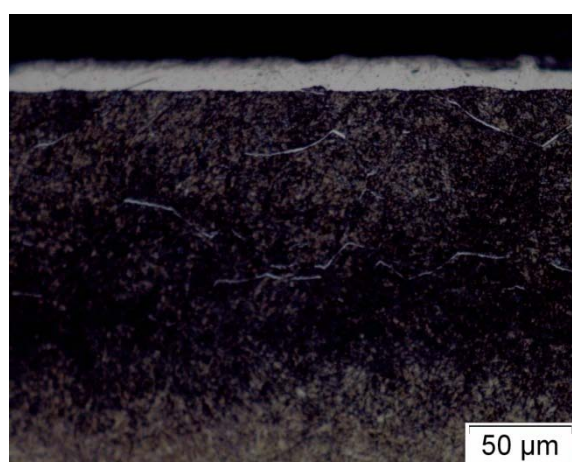
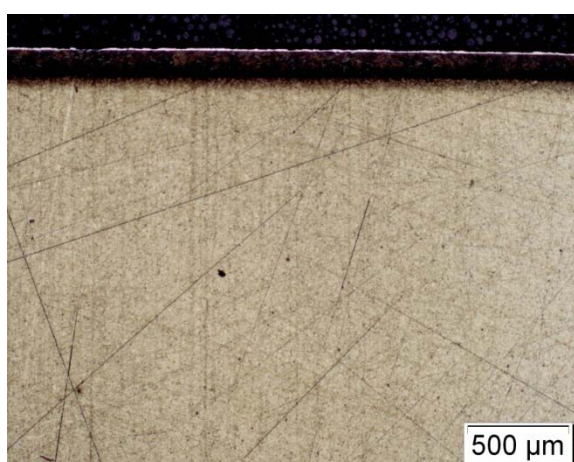




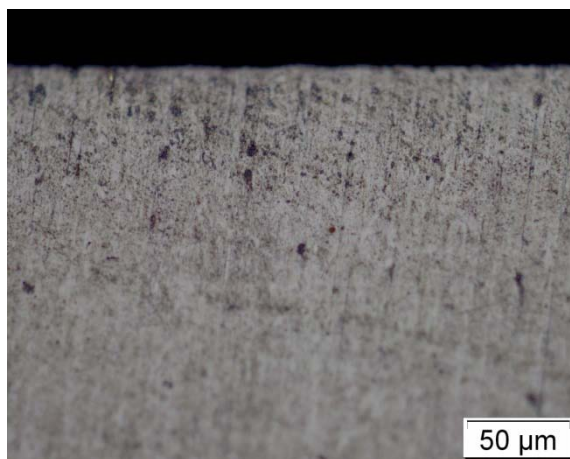
**Slika 44.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.3. (UTOP Mo1, aluminiziran), nagriženo u NITAL-u



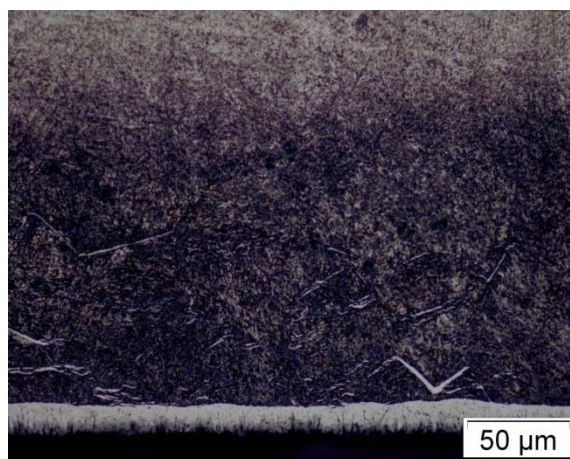
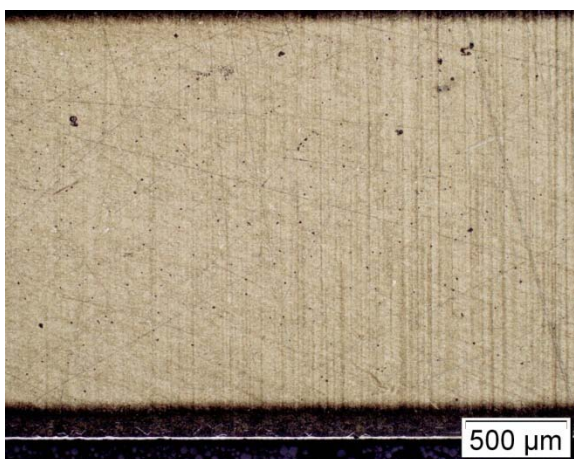
**Slika 45.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.4. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER), nagriženo u NITAL-u



**Slika 46.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.5. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER + AB1 oksidiran), nagriženo u NITAL-u



**Slika 47.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.6.  
(UTOP Mo1, nitriran + CO<sub>2</sub> oksidiran),  
nagriženo u NITAL-u



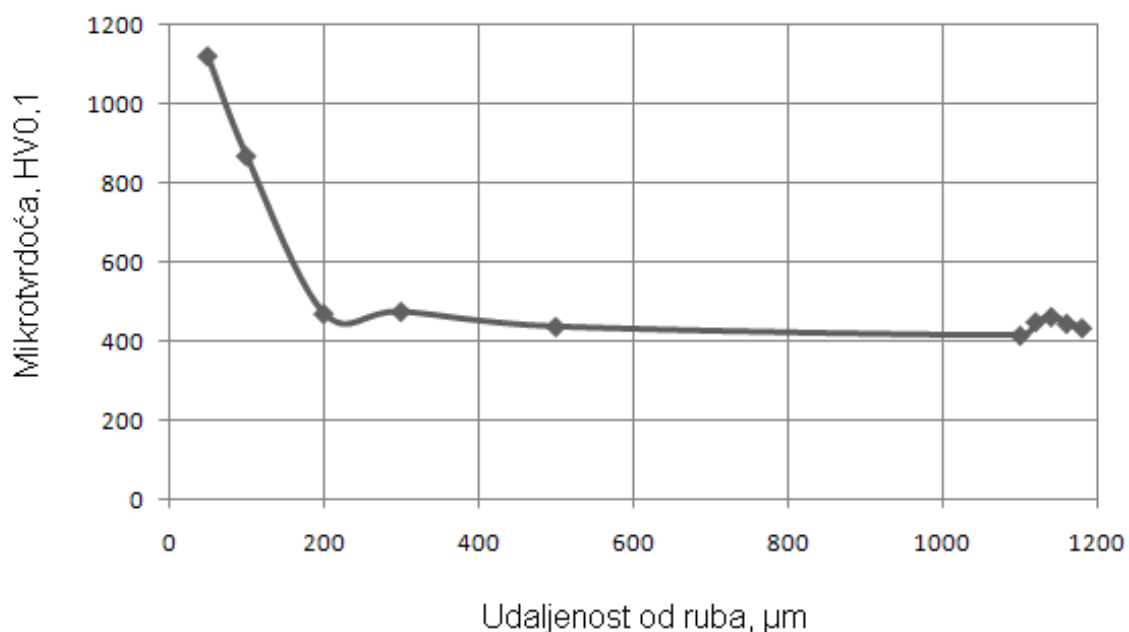
**Slika 48.** Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.7.  
(UTOP Mo1, aluminiziran + ABI oksidiran),  
nagriženo u NITAL-u



## 5.5. MJERENJE MIKROTVRDOĆE POVRŠINSKOG SLOJA

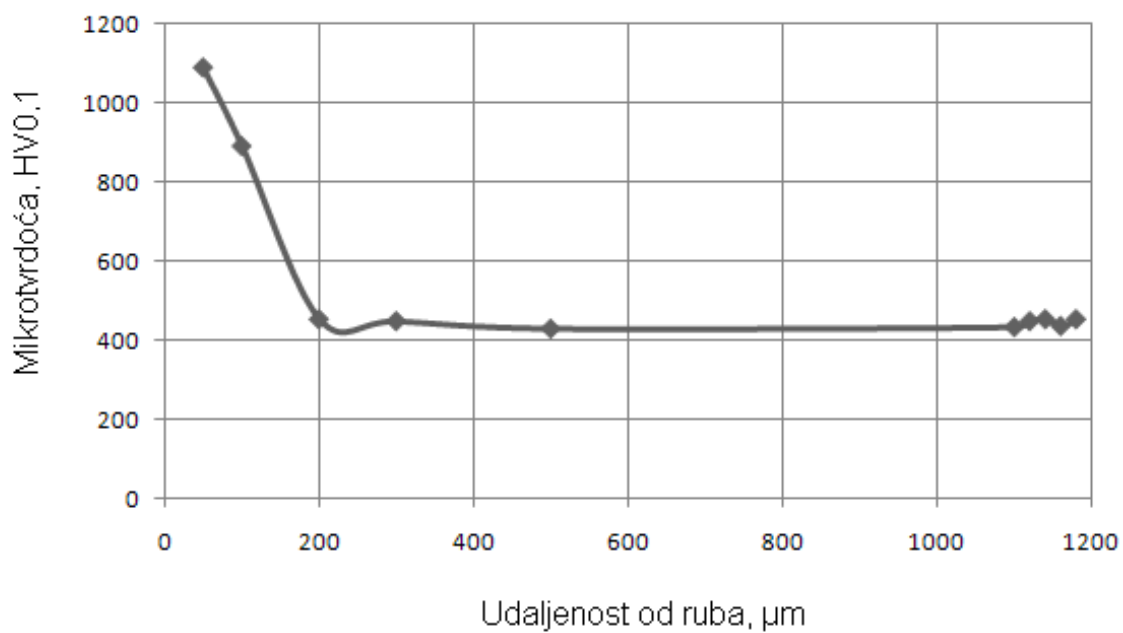
Ispitivanje mikrotvrdoće provodilo se na tvrdomjeru Wilson-Wolbert Tukon® 2100B. Tvrdoća je mjerena po Vickersovoj metodi uz opterećenje od 100 g. Kao referentne točke za mjerenje tvrdoće uzete su udaljenosti od ruba. Tvrdoća je mjerana na dubinama od 50, 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , te u jezgri. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 49 – 52 .

Kod uzoraka 1.1., 1.2., 1.3. (legura MA 956), nije došlo do promjene mikrotvrdoće uslijed toplinsko – kemijskih obrada. Do promjene mikrotvrdoće nije došlo niti kod uzoraka 2.1. (samo kaljen i popušten), 2.3 (aluminiziran), te 2.6. (aluminiziran + CO<sub>2</sub> oksidiran) od čelika UTOP Mo1.

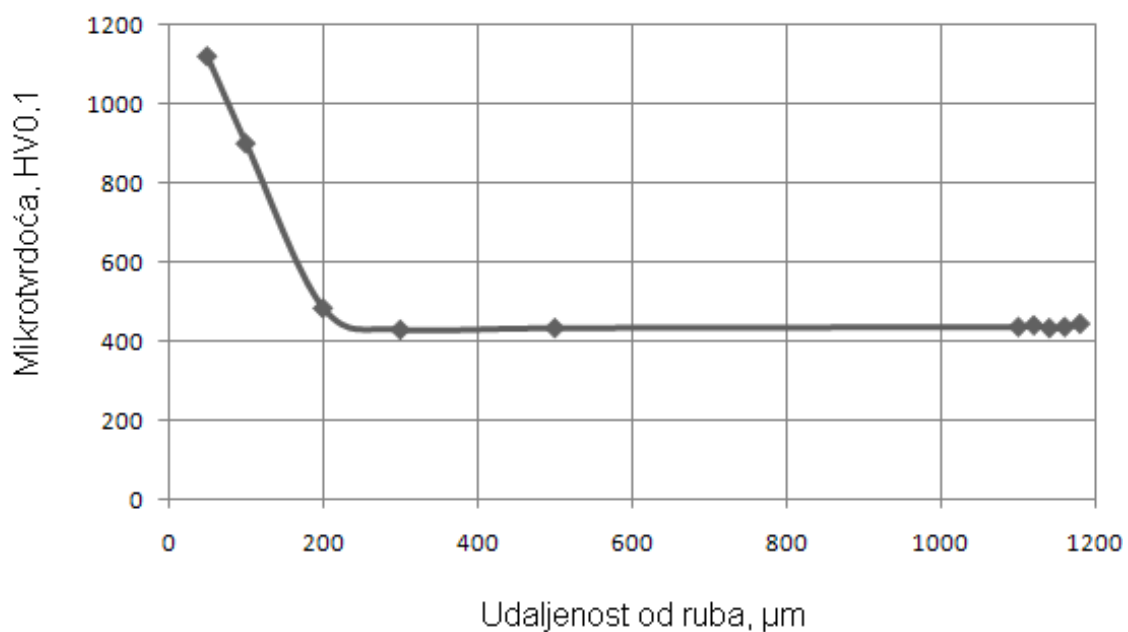


**Slika 49.** Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.2. (UTOP Mo1, nitriran TENIFER)

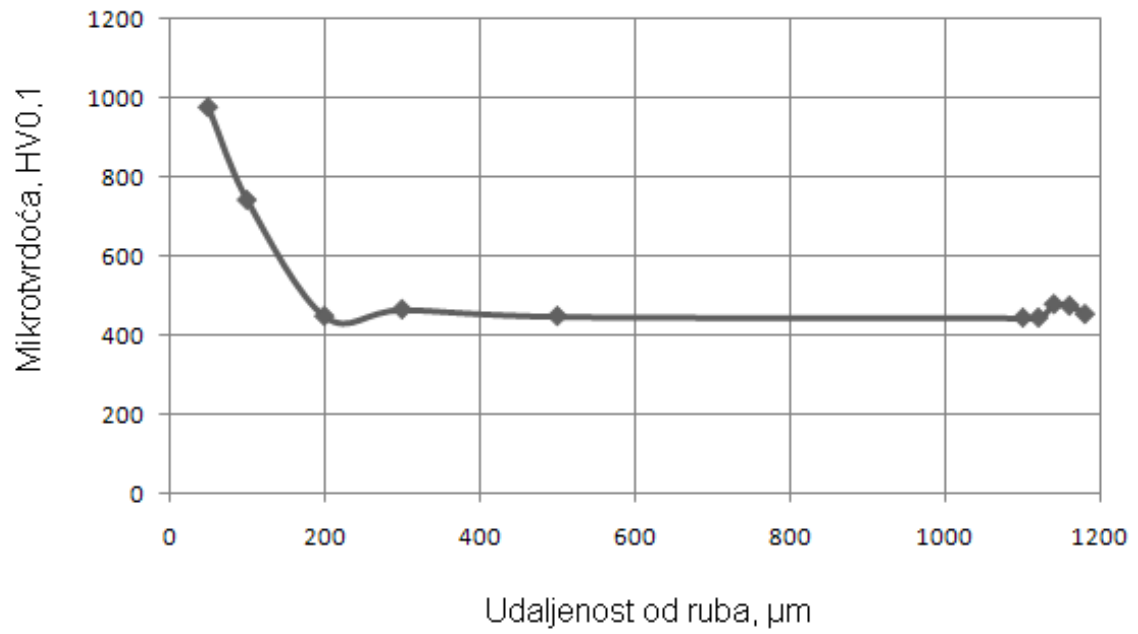




**Slika 50.** Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.4. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER)



**Slika 51.** Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.5. (UTOP Mo1, aluminiziran + nitriran TENIFER + ABI oksidiran)



**Slika 52.** Prikaz rezultata mikrotvrdoće po dubini ispitanog sloja uzorka 2.7.  
(UTOP Mo1, nitriran + ABI oksidiran)

## 6. ANALIZA REZULTATA

Iz slika 30. i 31. GDOS profilne dubinske analize uzoraka 1.1. i 1.2. vidi se da je došlo do difuzije dušika u uzorak. Međutim iz rezultata mjerenja mikrotvrdoće nije vidljiva promjena, odnosno povećanje mikrotvrdoće u rubnom sloju. Analiza uzoraka od 2.2. do 2.7. pokazuje da je došlo do promjene kemijskog sastava u rubnom sloju zavisno od provedenog termokemijskog postupka.

Na slikama 39. – 48. pokazane su mikrostrukture ispitivanih uzoraka. Kod nitriranih uzoraka i uzoraka naknadno oksidiranih u AB1 kupki vidljiva je zona spojeva. Iz rezultata mjerenja mikrotvrdoće vidljivo je da je postupkom nitriranja došlo do porasta tvrdoće dok kod samo aluminiziranih uzoraka, zbog male dubine difuzije aluminijskog, nije moguće uočiti promjenu mikrotvrdoće. Također, kod uzoraka koji su bili naknadno oksidirani u AB1 kupci (slika 52.) došlo je do pada mikrotvrdoće u usporedbi s uzorkom na slici 49., što je u suglasnosti s ispitivanjima provedenim na C45, a navedeno u literaturi [14].

## 7. ZAKLJUČAK

U provedenim ispitivanjima u okviru ovog rada analiziran je utjecaj toplinsko-kemijske obrade na svojstva čelika za topli rad UTOP Mo1 i superlegure MA956. Provedena je toplinsko-kemijske obrada aluminiziranja, nitriranja te naknadne oksidacije.

Iz dobivenih rezultata GDOS profilne dubinske analize utvrđena je promjena kemijskog sastavazavisno o provedenim toplinsko-kemijskom postupku. Mikrostrukturnim ispitivanjem dobivene su karakteristične slike mikrostrukture za pojedine postupke. Mjerenjem mikrotvrdoće kod uzoraka čelika za topli rad UTOP Mo1 postignuti su vrlo visoki iznosi (oko 1200 HV<sub>0,1</sub>) tvrdoće. Također se može zaključiti da je postupkom naknadne oksidacije došlo do pada tvrdoće nitriranog sloja što je u suglasnosti s drugim istraživanjima. Kod aluminiziranih i nitriranih uzoraka također su postignute visoke vrijednosti tvrdoće. Primjenom aluminiziranja, nitriranja kod čelika za poboljšavanje vjerojatno bi dobili rezultate tvrdoće koje su s višim razlikama u odnosu na samo nitrirane slojeve. Dodatna ispitivanja trošenja, kemijske postojanosti ili otpornosti reakcijskom nataljenju pokazala bi utjecaj aluminiziranja i nitriranja na navedena svojstva. To je ujedno i prijedlog za buduća ispitivanja.

## 8. POPIS LITERATURE

- [1] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina
- [2] <http://www.sulzer.com/>
- [3] Filetin, T.; Grilec, K.: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [4] D. Krumes: Toplinska obrada, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [5] B. Ulrich, M. Kreutz: Technologie der Salzschnmelzen, Landsberg / Lech Moderne Industrie, 2001.
- [6] <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=117>
- [7] E. Taylor: QPQ Salt Treatment that prevents Corrosion, Metal Progress (1983), 21-25.
- [8] M. Novosel, F. Cajner, D. Krumes: Alatni materijali, str 88-89, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 1996.
- [9] F. Wendel: Current Trends in surface Treatment of Tools Used for Plastic Processing, Berlin, 1990.
- [10] <http://www.rubig.com/>
- [11] J. Bosslet, M. Mreutz: TUFFTRIDE<sup>®</sup> –/ QPQ<sup>®</sup> – process, Technical information, Dufferrit GmbH, Mannheim, 2000.
- [12] M. Mainka, J. Bosslet: New Developments in salt bath nitrocarburizing, Varšava, 2003.
- [13] F. Cajner, D. Landek, S. Šolić: Karakterizacija nitrkoraburiranog sloja, MATRIB Vela Luka, 2006.
- [14] F. Cajner, D. Landek: Influence of oxidation of nitrocarburized steel upon the resistance to wear and corrosion, Varšava, 2003.
- [15] B. Liščić, M. Stupnišek, H. Cajner, T. Filetin: Toplinska obrada – Praktikum, FSB, Zagreb, 1991.
- [16] V.R. Ryabov: Aluminizing of Steel, Oxonian Press, New Delhi, 1985.
- [17] U.R. Kattner, T.B. Massalski, H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Material Park, OH, 147, 1990.
- [18] Li Yajiang at al.: Fine structures in Fe<sub>3</sub>Al alloy layer of new hot dip aluminized steel, Harbin Institute, China, 2002.
- [19] Z. Zhan at al.: Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy, University of Science and Technology, Beijing, China, 2009.

- [20] X. Si, B. Lu, Z. Wang: Aluminizing Low Carbon Steel at Lower Temperatures, Institute of Metal Research, Shenyang, China, 2003.
- [21] Z. Zhan et al.: Preparation of aluminide coatings at relatively low temperatures, Beijing Key Laboratory for corrosion, 2005.
- [22] R. Rajendran et al.: Effect of process parameters in hot dip aluminizing of medium carbon steel, Anna University, Chennai, India
- [23] D.Wang, Z. Shi: Aluminizing and oxidaton treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, Department of Material Science, Dalian Institute, China, 2003.
- [24] T. Wen, H. Kuo-En, Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel, [www.elsevier.hr](http://www.elsevier.hr), 2000., 366, p.164-168.
- [25] M. Stupnišek, B. Matijević: Podloge za praćenje predavanja iz područja modificiranja i prevlačenje površina, FSB, Zagreb, 2005/06.
- [26] P.N. Bindumadhavan et al.: Aluminizing and subsequent nitriding of plain carbon low alloy steel for piston ring applications, S&CT 127 (2000) 252-259
- [27] B. Matijević, I.Kranjčević: Modificiranje površina dijelova kalupa za tlačno lijevanje aluminija, FSB Zagreb.
- [28] Naši čelici, Željazara Ravne na Koroškem, 1982.
- [29] Bibus Metals AG, Certificated Test Laboratory, Switzerland 2009.
- [30] <http://www.specialmetals.com/documents/Incoloy%20alloy%20MA956.pdf>,
- [31] [www.bohler-edelstahl.com](http://www.bohler-edelstahl.com)
- [32] D.T. Fraser, M.Z. Jahedi: Formation of alumina layer on aluminium-containing steels for prevention of soldering in high pressure die castig dies, Karlstadt, Sweden. 2002.
- [33] Struers Metal Guide, Denmark, 1992.