

# Utjecaj temperature i vremena boriranja čelika X90CrMoV18 na debljinu i tvrdoću boridnog sloja

---

**Petrlić, Leonard**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:319356>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-12**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Leonard Petrić**

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing

Student:

Leonard Petrić

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenog tijekom studija i uz pomoć navedene literature.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku, asistentu Filipu Žanetiću, mag. ing. mech. i tehničaru Ivanu Vovku na savjetima i pomoći.

Leonard Petrić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 23 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Leonard Petrić** JMBAG: **0035227915**  
Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj temperature i vremena boriranja čelika X90CrMoV18 na debljinu i tvrdoću boridnog sloja**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of temperature and time of boriding of steel X90CrMoV18 on the thickness and hardness of the boride layer**

Opis zadatka:

Boriranjem u prašku ili pasti se proizvode površinski slojevi poboljšanih triboloških, korozivskih i mehaničkih svojstava. Vrsta borida i debljina boridnog sloja ovise o vrsti čelika i parametrima boriranja te naknadnoj toplinskoj obradi. U radu treba opisati svojstava čelika X90CrMoV18, njegovu toplinsku obradu i mogućnosti primjene postupka boriranja.

U eksperimentalnom dijelu rada treba postaviti plan pokusa i matematički model kojim će se odrediti konstanta brzine rasta boridnog sloja na čeliku X90CrMoV18. Prema predloženom planu pokusa provesti boriranje u prašku, odrediti debljinu i mikrotvrdoću boridnog sloja. Primjenom regresijske analize postaviti matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja ovisne o temperaturi i vremenu boriranja ispitivanog čelika.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.  
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.  
3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.  
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.  
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA .....	II
POPIS TABLICA .....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY .....	VII
1. UVOD.....	1
2. BORIRANJE.....	2
2.1. Osnove postupka boriranja .....	2
2.2. Boriranje u prašku .....	5
2.3. Boridni slojevi.....	7
2.3.1. Utjecaj legirnih elemenata na stvaranje borida.....	7
2.3.2. Mehanizam rasta boridnog sloja.....	12
2.3.3. Kinetika rasta boridnog sloja.....	15
3. MARTENZITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	18
3.1. Čelik X90CrMoV18.....	21
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
4.1. Metalografska priprema uzoraka .....	26
4.1.1. Izrezivanje uzoraka i zalijevanje u polimernu masu .....	26
4.1.2. Brušenje i poliranje uzoraka .....	28
4.1.3. Nagrizanje uzoraka .....	29
4.2. Metalografska analiza.....	29
4.2.1. Mjerenje debljine boridnih slojeva.....	29
4.2.2. Mikrostruktura boriranih uzoraka.....	31
4.2.3. Ispitivanje mikrotvrdoće boriranog sloja.....	34
4.3. Matematičko modeliranje povećanja debljine boridnog sloja.....	36
4.3.1. Validacija matematičkog modela.....	40
5. ZAKLJUČAK.....	45
LITERATURA.....	46

**POPIS SLIKA**

Slika 1. Raspored tvrdoće na boriranom čeliku X38CrMoV5 1 [5] .....	2
Slika 2. Utjecaj boriranja na trošenje čelika C45, titanija i tantala [4].....	3
Slika 3. Utjecaj kiselina na boriran i neboriran X10CrNiTi18 9 čelik [4] .....	3
Slika 4. Kovalentna veza između atoma bora [7].....	4
Slika 5. Borirani zupčanici i kalupi za keramičke dijelove [3] .....	4
Slika 6. Prikaz pripreme obratka za boriranje u prašku [4].....	5
Slika 7. Utjecaj vrste čelika i udjela praha B <sub>4</sub> C na nastanak sloja FeB [4].....	6
Slika 8. Jedinična ćelija borida: a) rompska struktura FeB b) tetragonska struktura Fe <sub>2</sub> B [12]	8
Slika 9. Prikaz visokog sadržaja perlita ispod boridnog sloja u mikrostrukturi 42CrMo4 [3]... 9	9
Slika 10. Utjecaj legiranih elemenata na rast boridnog sloja [3].....	10
Slika 11. Otkriće feritne zone između boridnog sloja i jezgre čelika X38CrMo5 1 putem Knoop ispitivanja tvrdoće. Knoop tvrdoća od gore prema dolje: 1635, 352, 578 HK <sub>0,01</sub> . [3].....	11
Slika 12. Morfologija boridnog sloja: a) ravni nenazubljeni sloj na čeliku X6CrNiTi18 10, b) nazubljeni sloj na čeliku 42CrMo4 [3] .....	11
Slika 13. Prikaz rasta Fe <sub>2</sub> B borida [14] .....	12
Slika 14. Fe-B fazni dijagram [16] .....	13
Slika 15. Rast boridnog sloja u ovisnosti brzine kemijskih reakcija [4] .....	14
Slika 16. Prikaz rasta boridnog sloja kontroliranog difuzijom [4] .....	15
Slika 17. Debljina boridnog sloja kao funkcija korijena vremena: a) čelik C15, b) čelik C70W2 [17].....	17
Slika 18. Debljina boridnog sloja kao funkcija vremena za čelik X2CrNiMo18-14-3 [18] ....	17
Slika 19. Položaj martenzitnih nehrđajućih čelika u Schaefflerovom dijagramu [20].....	18
Slika 20. Pseudobinarni dijagram Fe-Cr-C s 13 % Cr [20].....	19
Slika 21. Utjecaj temperature austenitizacije na mikrostrukturu i tvrdoću čelika X45CrMoV14 [20] .....	20
Slika 22. Toplinska obrada čelika X90CrMoV18 [22].....	22
Slika 23. Popuštanje čelika X90CrMoV18 [22].....	23
Slika 24. Uzorak od čelika X90CrMoV18 prije boriranja .....	24
Slika 25. Uzorak u vatrootpornoj čeličnoj kutiji .....	25
Slika 26. Kutija u komornoj peći prije boriranja.....	25
Slika 27. Unutrašnjost peći za vrijeme boriranja pri 900 °C.....	26
Slika 28. Uređaj za izrezivanje.....	27
Slika 29. Uzorci u polimernoj masi.....	27
Slika 30. Uređaj za poliranje Mecatech 250.....	28
Slika 31. Metalografski mikroskop Olympus GX51.....	29
Slika 32. Metoda mjerenja debljine boridnih slojeva [13] .....	30
Slika 33. Mjerenje debljine boridnog sloja na uzorku 9.....	30
Slika 34. Jezgra boriranog čelika X90CrMoV18 .....	31
Slika 35. Uzorak 1, boriran na T = 850 °C/ 1h, povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	32
Slika 36. Uzorak 4, boriran na T = 900 °C/ 1h, povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	32
Slika 37. Uzorak 6, boriran na T = 900 °C/ 5h, povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	33
Slika 38. Uzorak 7, boriran na T = 950 °C/ 1h, povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	33
Slika 39. Tvrdomjer Wilson-Wolpert Tukon 2100B.....	34

---

Slika 40. Određivanje mikrotvrdoće boriranog uzorka u: a) jezgri, b) difuzijskoj zoni .....	35
Slika 41. Ispitivanje površinske tvrdoće.....	36
Slika 42. Kvadrat debljine boridnog sloja kao funkcija vremena boriranja.....	38
Slika 43. Ovisnost prirodnog logaritma vrijednosti $K$ o recipročnoj vrijednosti temperature .	39
Slika 44. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku za uzorak 12.....	42
Slika 45. Mikrostruktura uzorka 10, boriranog na $T = 1000^{\circ}\text{C}/1$ h, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	42
Slika 46. Mikrostruktura uzorka 11, boriranog na $T = 1000^{\circ}\text{C}/3$ h, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	43
Slika 47. Mikrostruktura uzorka 12, boriranog na $T = 1000^{\circ}\text{C}/5$ h, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u.....	43
Slika 48. Jezgra uzorka 10.....	44



---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Svojstva željeznih borida [11] .....	7
Tablica 2. Konstante rasta boridnog sloja za čelik C15 i čelik C70W2 [17] .....	16
Tablica 3. Konstante kemijskog procesa i aktivacijska energija čelika C15 i C70W2 [17] ....	16
Tablica 4. Kemijski sastav martenzitnih nehrđajućih čelika [20] .....	21
Tablica 5. Kemijski sastav X90CrMoV18 [21].....	21
Tablica 6. Izmjerene debljine boridnih slojeva .....	31
Tablica 7. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku HV0,1 .....	34
Tablica 8. Površinske tvrdoće boriranog uzorka .....	35
Tablica 9. Debljine boridnog sloja na čeliku X90CrMoV18 .....	37
Tablica 10. Uzorci borirani na 1000 °C .....	40
Tablica 11. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku uzorka 12 boriranog na 1000 °C /5 h.....	41

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
<i>A</i>	mm <sup>2</sup> /s	konstanta kemijskog procesa
<i>d</i>	mm	debljina boridnog sloja
<i>F</i>	N	primijenjena sila
<i>K</i>	m <sup>2</sup> /s	konstanta rasta boridnog sloja
HRC	-	tvrdća po Rockwellu
HK 0.01	-	mikrotvrdća po Knoopu
HV	-	tvrdća po Vickersu
HV 0,5	-	mikrotvrdća po Vickersu
<i>R</i>	J/molK	univerzalna plinska konstanta
<i>R</i> <sup>2</sup>	-	koeficijent korelacije
Rp <sub>0.2</sub>	N/mm <sup>2</sup>	konvencionalna granica razvlačenja
<i>T</i>	K	apsolutna temperatura
<i>t</i>	s	vrijeme
<i>Q</i>	J/mol	aktivacijska energija

**SAŽETAK**

U teoretskom dijelu rada opisan je postupak boriranja u prašku te karakteristike i rast boridnih slojeva. Objasnjeno je što sve utječe na mikrostrukturu, debljinu i svojstva boridnih slojeva. Definirani su martenzitni nehrđajući čelici te su navedena svojstva, primjena i toplinska obrada martenzitnog nehrđajućeg čelika X90CrMoV18.

U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak pripreme i izvođenja boriranja čelika X90CrMoV18. Poslije boriranja uzorci su metalografski pripremljeni u svrhu određivanja debljine, mikrostrukture i mikrotvrdoće boridnog sloja. Upotrebom regresijske analize postavljen je matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja ovisne o temperaturi i vremenu boriranja. Provedena su tri naknadna boriranja i ispitivanje debljine boridnog sloja za validaciju matematičkog modela. Postavljeni matematički model predvidio je eksperimentalno određene debljine boridnog sloja s relativnom pogreškom manjom od 7 %.

Ključne riječi: boriranje, martenzitni nehrđajući čelik, kinetika boriranja, boridni sloj

---

**SUMMARY**

In the theoretical section of the work, the proces of powder boriding and the characteristics of boride layers in terms of morphology and growth are described. The factors influencing the microstructure, thickness and properties of boride layers are thoroughly examined. The concept of martensitic stainless steels is explicated, and the properties, applications and heat treatment of the X90CrMoV18 martensitic stainless steel are also presented.

In the experimental section, the procedures for preparing and executing the boriding of X90CrMoV18 steel are outlined. The samples were then subjected to metallographic preparation to assess the thickness, microstructure and microhardness of the boride layer. By utilizing regression analysis, a mathematical model was established to predict the rate of growth of the boride layer as a function of temperature and boriding duration. Three additional boronizing treatments were performed and the thickness of the boride layer was measured to validate the mathematical model. The mathematical model predicted the experimentally determined thickness of the boride layer with a relative error of less than 7%.

Key words: boriding, martensitic stainless steel, boriding kinetics, boride layer

## 1. UVOD

O važnosti primjene postupaka prevlačenja i modificiranja površina konstrukcijskih dijelova i alata govori podatak da je tržište inženjerstva površina u Velikoj Britaniji 1995. godine procijenjeno na 10 milijardi funti. Pola tog iznosa odnosi se na prevlake za povećanje otpornosti na trošenje i koroziju.

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata najčešće određuju cijenu istih. Svojstva utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost. Stoga se sve više danas posvećuje pažnja tehnologijama površina koje kao takve značajno utječu na kvalitetu proizvoda.

Inženjerstvo površina kao znanstvena disciplina obuhvaća postupke modificiranja i postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od površine prema unutrašnjosti metala, dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini. Ti postupci se mogu primjeniti na različite materijale kao što su: metali, legure, keramike, polimeri i kompoziti. Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava. Uobičajeni zahtjevi na svojstva površinskih slojeva su visoka tvrdoća i niski koeficijent trenja što će na kraju rezultirati dobrom otpornošću na trošenje. Za konstrukcijske elemente i alate izložene djelovanju korozivne agresivne okoline traži se otpornost na koroziju, dok se za dinamički opterećene dijelove traži dobra otpornost na umor materijala.

Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima. Najčešće toplinsko-kemijske obrade su nitriranje, cementiranje, karbonitriranje i boriranje. Postoje slučajevi i kombinacije dva ili više procesa. Inženjerstvo površina se primjenjuje u različitim industrijama, uključujući avionsku, automobilsku, medicinsku i elektroničku industriju. U medicini su aktualni biokompatibilni i antibakterijski slojevi pogodni za implantate i medicinske uređaje. Jedan od takvih materijala korišten u medicinske svrhe je čelik X90CrMoV18, koji pripada skupini martenzitnih nehrđajućih čelika s visokim udjelom ugljika i legiranih elemenata.

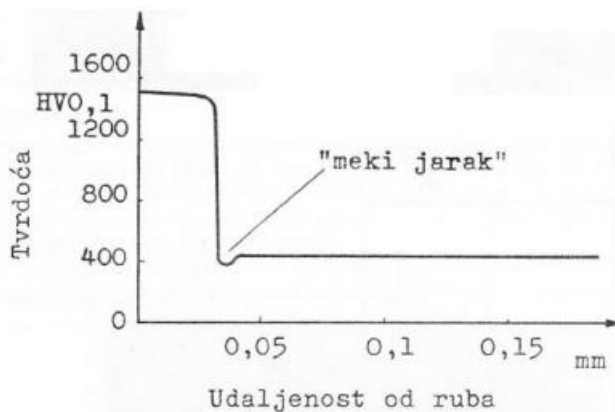
U ovom radu će se istražiti i matematički modelirati boriranje čelika X90CrMoV18 u svrhu dobivanja podataka o mogućnosti postizanja kvalitetnog boridnog sloja i predviđanja debljine sloja ovisne o vremenu i temperaturi boriranja.

## 2. BORIRANJE

### 2.1. Osnove postupka boriranja

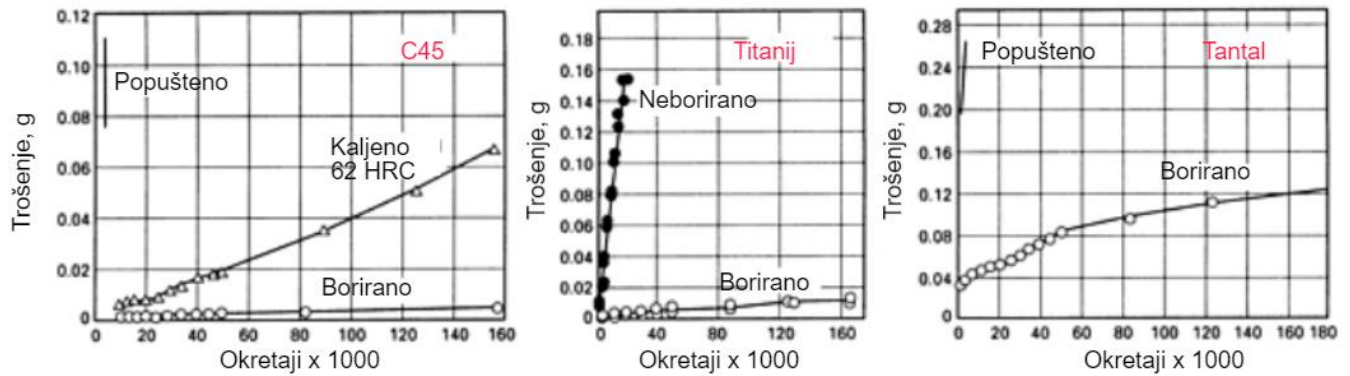
Boriranje je jedan od termokemijskih postupaka koji je razvijen prvenstveno za poboljšanje otpornosti na trošenje, a danas je od velikog značaja u kemijskim postrojenjima te postrojenjima za preradu minerala. Difuzijski je to proces sličan nitriranju i pougljičavanju kod kojega kemijski element bor difundira u metalnu osnovu. Kao i kod drugih difuzijskih procesa, materijal koji se obrađuje mora biti u kontaktu s borom u obliku praha, paste, tekućine ili plina te se držati na visokim temperaturama (700 °C-1200 °C) u trajanju od 1 do 10 sati. Samo će u tim uvjetima doći do difuzije bora u površinske slojeve predmeta te spajanja sa željezom u poželjni Fe<sub>2</sub>B spoj i/ili nepoželjni FeB spoj. Mogu se postići dubine slojeva od nekoliko μm pa sve do 0,3 mm. [1]

Također moguće je borirati i neželjezne materijale. Međutim, čelici koji sadrže aluminij ne bi se trebali borirati (npr. čelik za nitriranje 34CrAlNi7) zbog velike poroznosti boridnog sloja. Čelici s masenim udjelom silicija oko 1% neprikladna su podloga za debele boridne slojeve. Tvrdi boridni sloj će se naći na mekanoj podlozi i kada dođe do primjene velike sile, krhki boridni sloj će se potisnut u mekanu podlogu što dovodi do pucanja sloja. Ta pojava poznata je po imenu „meki jarak“.



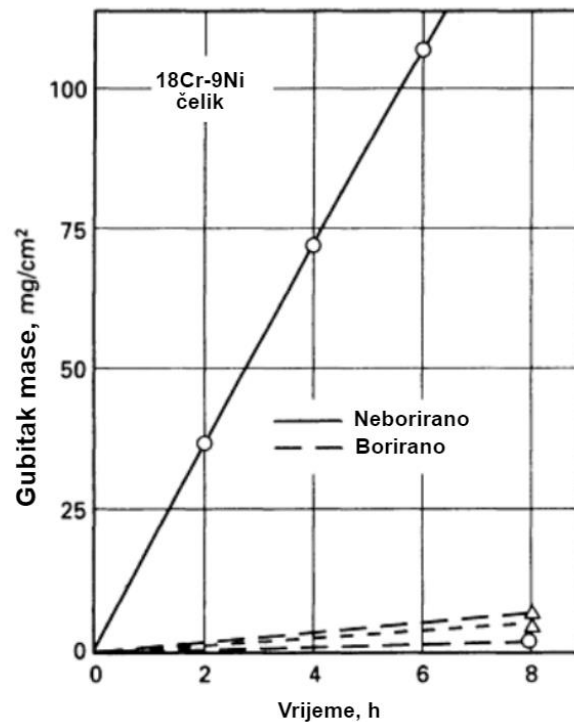
Slika 1. Raspored tvrdoće na boriranom čeliku X38CrMoV5 1 [5]

Svi boridi su visoke tvrdoće, od 2000 HV za FeB do 3370 HV za TiB<sub>2</sub>, uz istovremeno nizak koeficijent trenja. Borirani slojevi mogu se polirati, a izvrsna svojstva imaju i pri povišenim temperaturama do 650 °C. Zbog visoke tvrdoće boridi su otporni na trošenje, a na slici 2 prikazan je gubitak mase u pokusima abrazijskog trošenja metodom „pijesak – gumeni kotač“ različitih boridnih slojeva na čeliku, titaniju i tantalu.



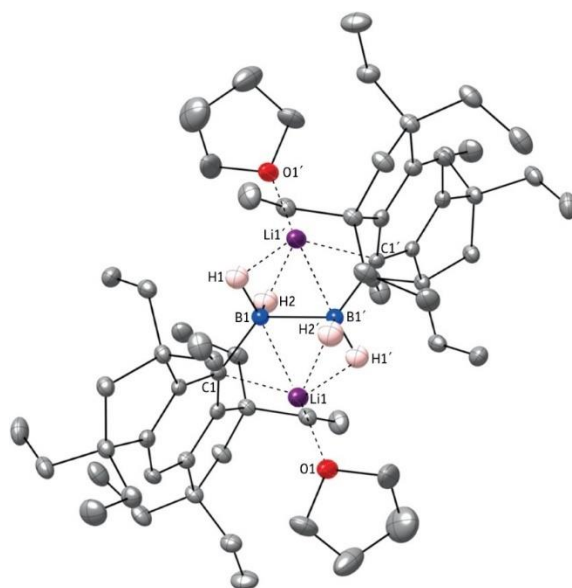
Slika 2. Utjecaj boriranja na trošenje čelika C45, titanija i tantala [4]

Osim izvrsne otpornosti na trošenje boridi posjeduju i dobru otpornost na koroziju u mnogim kiselinama i lužinama, a posebno klorovodičnoj kiselini.



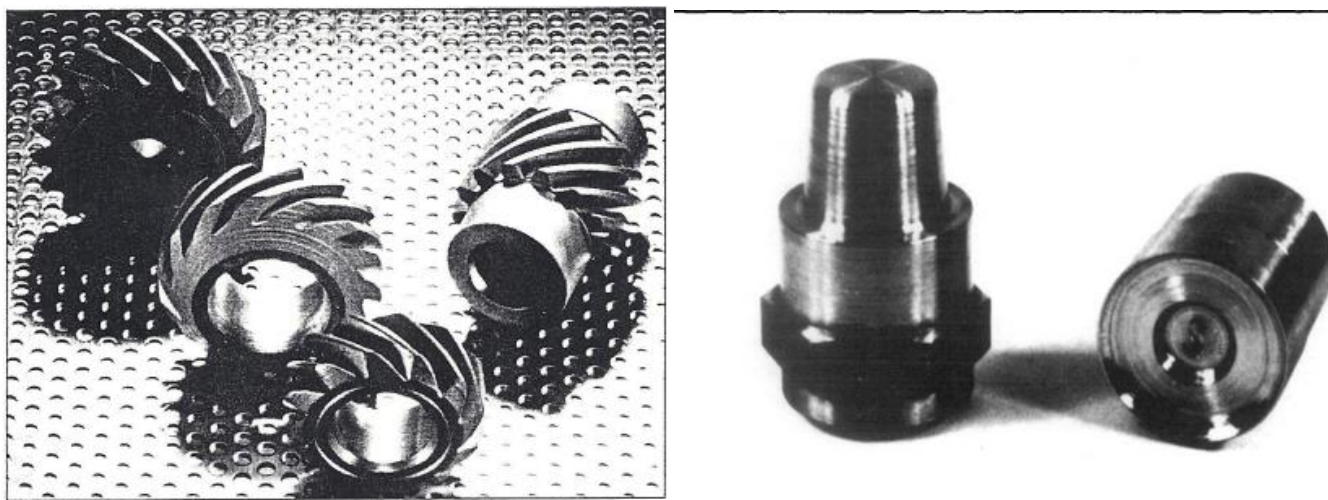
Slika 3. Utjecaj kiselina na boriran i neboriran X10CrNiTi18 9 čelik [4]

Iznimna svojstva su ponajviše zbog veza između borovih atoma koje su većinom kovalentne (slika 4).



Slika 4. Kovalentna veza između atoma bora [7]

Industrijska primjena boriranja je raznovrsna. Boriraju se alati: za toplo kovanje, provlačenje žice, ekstrudiranje. Česta je primjena i u industriji nafte i plina gdje se boriraju dijelovi kao što su ventili i mlaznice plamenika. Također se boriraju i strojni dijelovi poput: zupčanika, vratila, vretena, valjaka, vijčanika itd. Primjeri boriranih zupčanika i kalupa za lijevanje keramike prikazani su na donjoj slici (slika 5).



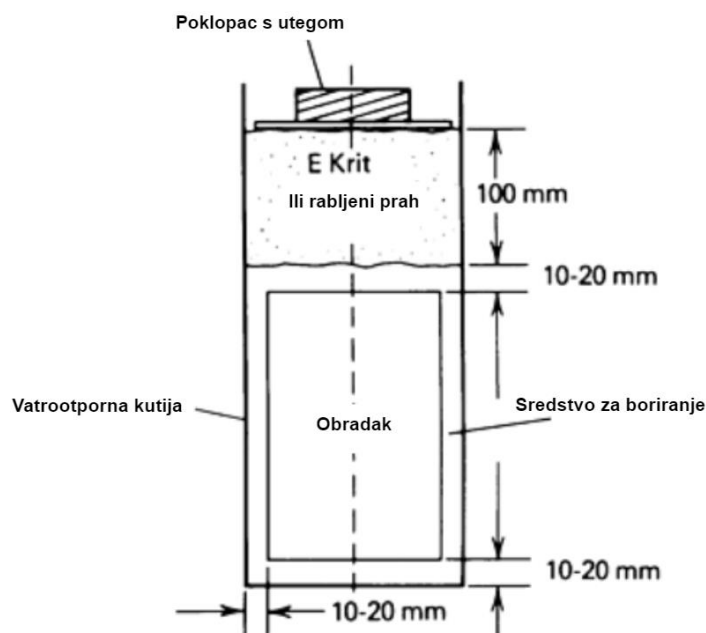
Slika 5. Borirani zupčanici i kalupi za keramičke dijelove [3]



## 2.2. Boriranje u prašku [8], [9]

Boriranje u prašku jedan je od najkorištenijih postupaka boriranja zbog niskih troškova opreme, a jednostavno je i provođenje istog.

U početku primjene, kao sredstvo za boriranje se koristio amorfn bor i aktivatori što je dovelo do tankih i poroznih slojeva. Danas se najčešće upotrebljava granulat koji se sastoji od borkarbida ( $B_4C$ ) i boraksa, a kao aktivator služi kaliumflouorborat ( $KBF_4$ ). U kutiju od vatrootpornog lima debljine od 3 do 5 mm, stavlja se obradak koji sa svake strane mora biti okružen s 10 do 20 mm praška. Zatim se stavlja oko 100 mm ekrita koji služi kao sredstvo za sprečavanje pristupa kisika tijekom procesa. Umjesto ekrita može se upotrijebiti i rabljeni prašak za boriranje. Na kutiju se stavlja poklopac s utegom te se potom kutija postavlja u komornu peć (najčešće bez zaštitne atmosfere) i zagrijava na temperaturu boriranja. Na temperaturi boriranja, iznad  $800\text{ }^{\circ}C$ , aktivator reagira s ostalim komponentama stvarajući atmosferu bogatu borom koji difundira u površinu obratka. Nakon boriranja kutija se izvlači iz peći i ohlađuje na zraku, a ako su obratci skloni deformacijama ohlađivanje se provodi u peći.



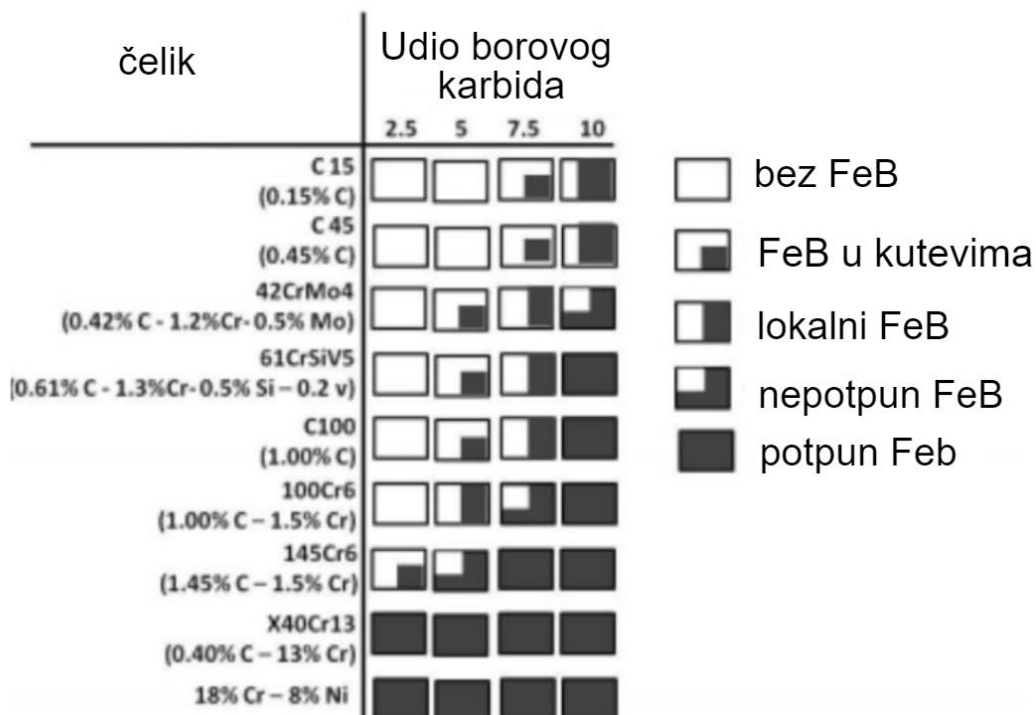
Slika 6. Prikaz pripreme obratka za boriranje u prašku [4]

Osim već spomenutog aktivnog sredstva bogatog borom (npr.  $B_4C$ ) i aktivatora koji ubrzava stvaranje boridnog sloja, treća komponenta koja tvori prašak za boriranje je inertna ispuna. Inertna ispuna služi za sprečavanje pretjerane reakcije bora sa željezom i oksidacije borovih

karbida i bora. Ona, također pomaže u odstranjivanju praha s obratka. Kao inertna ispuna najčešće se koriste SiC i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aktivatori koji se koriste (osim KBF<sub>4</sub>) jesu: KCl, NaCl, AlCl<sub>3</sub> i boraks.

Povećavanjem udjela aktivnog sredstva za boriranje (B<sub>4</sub>C), proces boriranja postaje intenzivniji te se povećava količina FeB (slika 7). Boriranjem u prahu moguće je svesti FeB sloj na prihvatljive debljine i iznose zaostalih naprezanja, koja neće uzrokovati pukotine. [2]



Slika 7. Utjecaj vrste čelika i udjela praha B<sub>4</sub>C na nastanak sloja FeB [4]

Kod boriranja u prašku površina obratka mora biti metalno sjajna i čista te treba izbjegavati ogorinu. Dugi i komplicirani dijelovi se moraju žariti za redukciju napetosti prije boriranja kako ne bi došlo do deformacija pri ugrijavanju. Zbog vlačnih naprezanja u Fe<sub>2</sub>B sloju i tlačnih u FeB sloju (ako postoji), ne koristi se voda zbog prenoglog hlađenja i mogućeg pucanja. Pogodna sredstva za gašenje su: ulje, zrak, inertni plinovi, solne kupke.

## 2.3. Boridni slojevi

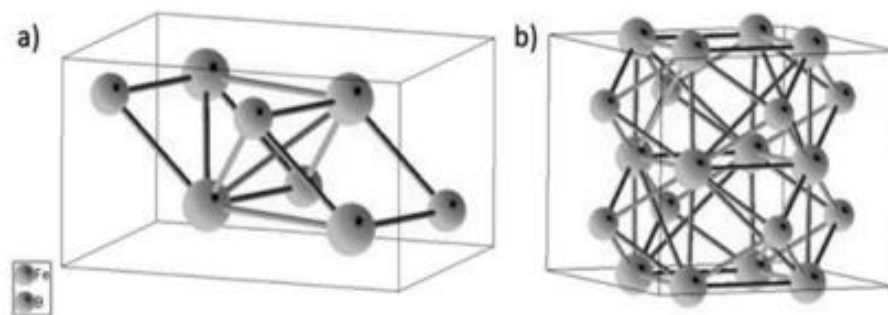
### 2.3.1. Utjecaj legirnih elemenata na stvaranje borida

Boridni sloj koji nastaje na površini može biti jednofazni ili dvofazni sloj. Jednofazni sloj je sačinjen samo od jednog sloja  $\text{Fe}_2\text{B}$ , a dvofazni još ima i sloj  $\text{FeB}$ . Iako  $\text{FeB}$  sloj može postići višu tvrdoću od  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloja,  $\text{FeB}$  je krhak i sklon pojavi mikropukotina. Također  $\text{FeB}$  ima viši koeficijent toplinskog rastezanja od sloja  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Svojstva borida navedena su u donjoj tablici (tablica 1), a jedinična ćelija na slici 8. Optimiranjem postupka boriranja cilj je dobiti jednofazni  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloj.

**Tablica 1. Svojstva željeznih borida [11]**

	FeB	$\text{Fe}_2\text{B}$
% bora	16,23	8,83
Kristalna rešetka	rompska	tetragonska
Naprezanja nakon hlađenja	vlačna	tlačna
Toplinska rastezljivost ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	23	7,9-9,2
Tvrdoća (HV 0,1)	1900-2100	1600-2000
Gustoća ( $\text{g/cm}^3$ )	6,75	7,43
Modul elastičnosti (GPa)	590	285-295
Toplinska vodljivost (W/mK)	12	30
Temperatura tališta ( $^{\circ}\text{C}$ )	1550	1390

Iz tablice 1 je vidljiva razlika u koeficijentima toplinske rastezljivosti kao i u naprezanjima nakon hlađenja. Dok se u  $\text{FeB}$  pojavljuju vlačna, kod  $\text{Fe}_2\text{B}$  radi se o tlačnim naprezanjima. Kao rezultat mogu nastati pukotine koje će se povećanjem opterećenja širiti.



**Slika 8. Jedinična ćelija borida: a) rompska struktura FeB. b) tetragonska struktura Fe<sub>2</sub>B. [12]**

Boriranjem u prašku se može FeB sloj smanjiti na prihvatljivu količinu:

- izbjegavanjem polaganog zagrijavanja između 700 i 800 °C jer se tako stvara ireverzibilan FeB sloj
- naknadnom toplinskom obradbom u vakuumu na 1000 °C ili inertnoj atmosferi u trajanju od 2 sata pri čemu FeB prelazi u Fe<sub>2</sub>B
- kombinacijom aktivnog sredstva i kemijskog sastava podloge

Ispod boridnog sloja pod utjecajem legirnih elemenata nastaje difuzijska zona nešto lošijih svojstava od boridnog sloja.

Prema ponašanju na stvaranje početnog boridnog sloja legirni elementi se mogu podijeliti u dvije skupine. U prvu skupinu pripadaju legirni elementi: Cr, Ni, Mo, Mn, V i Co, koji su čvrsto ugrađeni u boridni sloj. U drugu skupinu pripadaju elementi netopivi u boridnom sloju koji se potiskuju ispred difuzijske zone C, Si, Al, i Cu. [3]

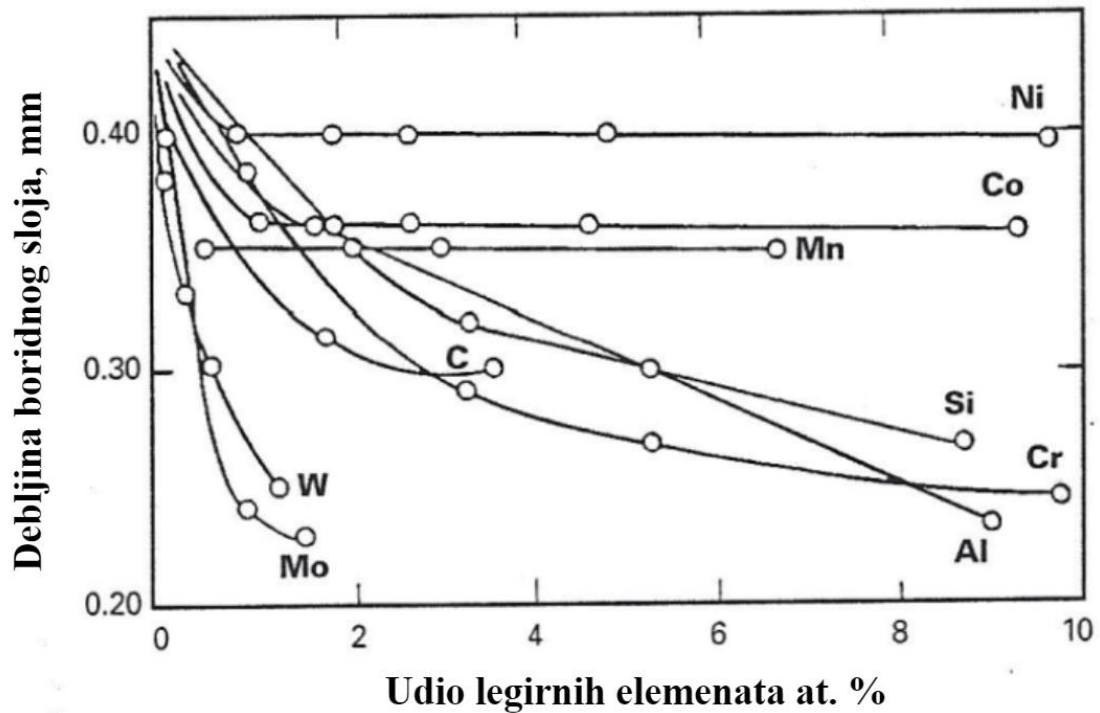
Na taj način kod nekih čelika s višim sadržajem ugljika dolazi do pojave nastanka ugljikova bedema ispod boridnog sloja, što rezultira visokim sadržajem perlita. To je ilustrirano na slici 9 na primjeru čelika 42CrMo4.



**Slika 9. Prikaz visokog sadržaja perlita ispod boridnog sloja u mikrostrukтури 42CrMo4 [3]**

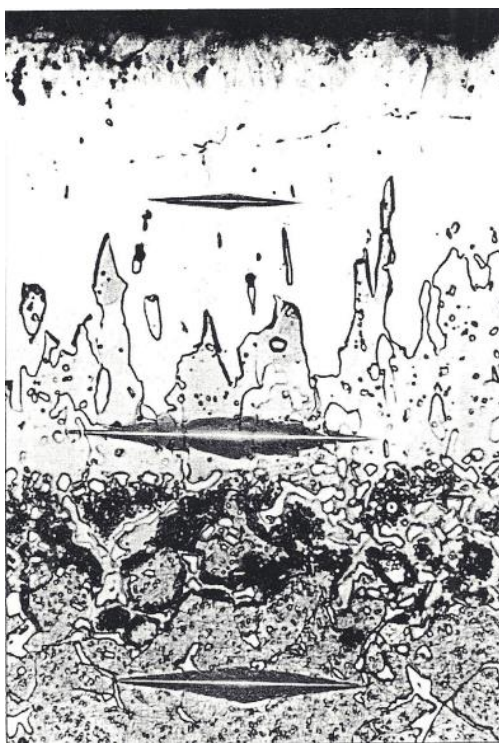
Akumulirani ugljik često je toliko koncentriran da uzrokuje stvaranje karbida koji mogu rasti na boridnom sloju i otopiti značajan udio bora. Time će difuzija bora biti slabija, a nastali boridni sloj tanji.

Općenito, svi legirni elementi u čeliku smanjuju rast boridnog sloja. Na slici 10 prikazan je pojedinačni utjecaj legirnog elementa na debljinu boridnog sloja.



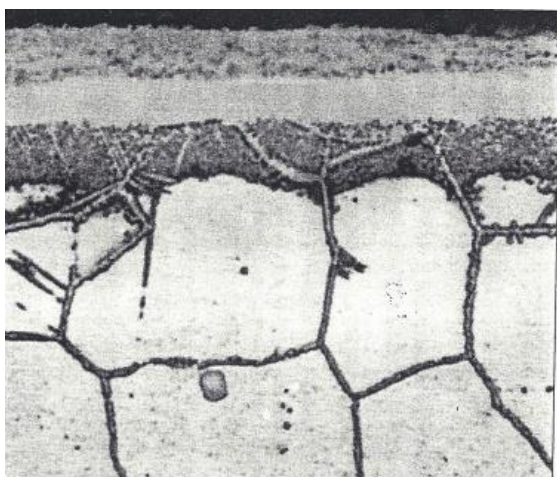
Slika 10. Utjecaj udjela legirnih elemenata na rast boridnog sloja [3]

Važno je spomenuti kako krom kao legirni element potiče stvaranje  $\text{FeB}$ , dok nikal sprečava. Krom će zamijeniti atome željeza tvoreći  $(\text{Fe,Cr})\text{B}$  i  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$  koji su izrazito visoke tvrdoće. Već prije spomenuti aluminij i silicij uzrokovat će stvaranje feritne zone (slika 11), manje tvrdoće od jezgre, ispod boridnog sloja (meki jarak). Ostali elementi poput vanadija, volframa i titana tvore stabilne karbide koji se otapaju samo na temperaturi boriranja. Molibden je često dio željeznih karbida u kojima značajno povećava tvrdoću.

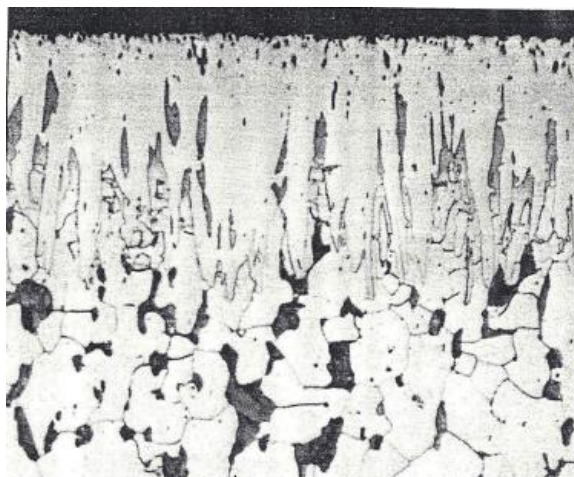


**Slika 11. Otkriće feritne zone između boridnog sloja i jezgre čelika X38CrMo5 1 putem Knoop ispitivanja tvrdoće. Knoop tvrdoća od gore prema dolje: 1635, 352, 578 HK<sub>0,01</sub>. [3]**

Legirni elementi utječu i na nazubljenost boridnog sloja, tj. povećanjem legirnih elemenata smanjuje se nazubljenost. Na donjim slikama (slika 12) mikrostruktura uočljiv je nagli prijelaz između boridnog sloja i jezgre.



a)



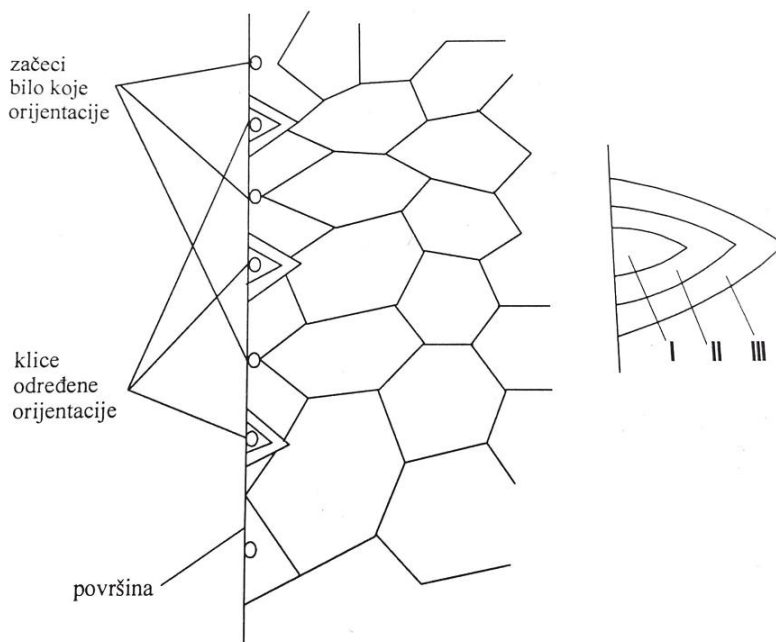
b)

**Slika 12. Morfologija boridnog sloja: a) ravni nenazubljeni sloj na čeliku X6CrNiTi18 10, b) nazubljeni sloj na čeliku 42CrMo4 [3]**

### 2.3.2. Mehanizam rasta boridnog sloja

Difuzijom atoma bora iz sredstva za boriranje u željezo, u prvoj fazi procesa, dolazi do stvaranja  $\text{Fe}_2\text{B}$  na mjestima na kojima je postignuta koncentracija od 8,8 % mase B u željezu (slika 13). Sloj  $\text{Fe}_2\text{B}$  raste prema mehanizmu sačinjenom od tri koraka [2]:

1. Na površini materijala, koji je u dodiru s izvorom bora, stvaraju se igličasti kristali  $\text{Fe}_2\text{B}$  čija je [001] os orijentirana paralelno u odnosu na podlogu. Kristali  $\text{Fe}_2\text{B}$  formiraju mrežu kristala s različitim usmjerenjima
2. Uslijed dodirivanja površinskih kristala dolazi do prisiljenog rasta prema unutrašnjosti materijala zadržavajući igličastu strukturu
3. Rastom  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloja mijenja se i smjer [001] osi te os postaje okomita na podlogu (time se smanjio mehanički otpor rastućih kristala)



Slika 13. Prikaz rasta  $\text{Fe}_2\text{B}$  borida [14]

Rast boridnog sloja se opisuje i jednadžbama kemijskih reakcija. Jednadžba za opis stvaranja  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloja glasi: [4]



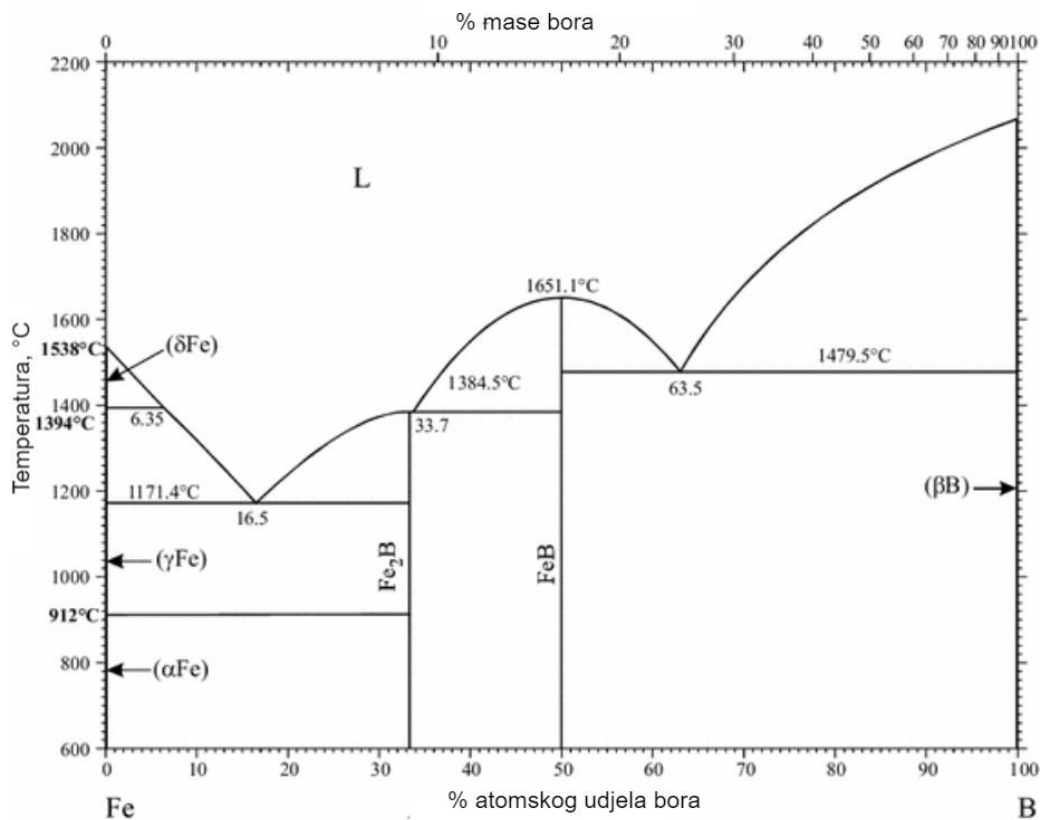
Nastali sloj „difuzijom uz brijeg“ nastavlja rasti te na taj način nastaju dva podsloja:





Indeks *pov* označava atome koji reaguju s površine, a indeks *dif* atome koji difundiraju preko prije nastalog sloja te čine dva podsloja.

Daljnijim procesom difuzije kada se prekorači koncentracija od 16,23% mase bora, dolazi do nastajanja sloja FeB. Topivost bora u željezu je prikazana na slici 14.



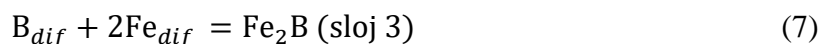
Slika 14. Fe-B fazni dijagram [16]

Porastom brzine difuzije reaktanata na brzinu veću od brzine kemijske reakcije, događa se rast FeB i FeB<sub>2</sub> opisan sljedećim kemijskim reakcijama. [4]

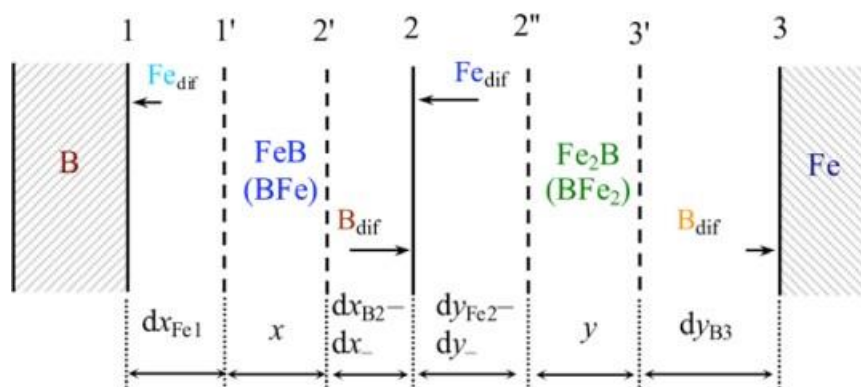
Nastanak sloja FeB:



Nastanak sloja Fe<sub>2</sub>B:



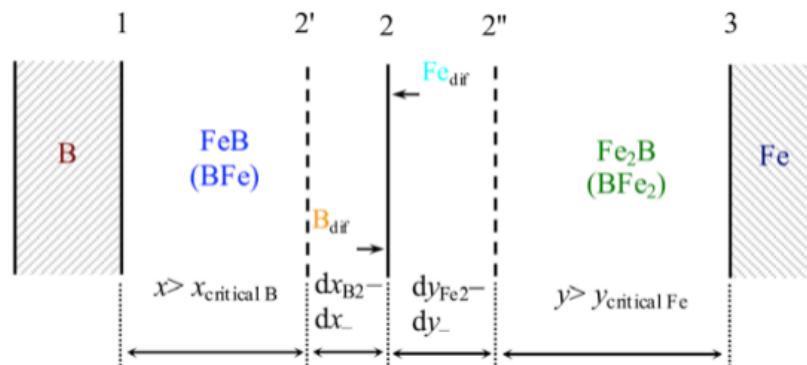
Na donjoj slici (slika 15) prikazan je rast boridnog sloja određenog brzinom kemijskih reakcija.



Slika 15. Rast boridnog sloja u ovisnosti brzine kemijskih reakcija [4]

Strelicama je prikazan smjer gibanja Fe i B atoma, a duljina strelica predstavlja količinu određenog elementa u određenom području. Kretanjem bora s površine, doći će na sloju 2 (slika 15) do reagiranja sa željezom i stvaranja FeB. Ostatak atoma koji ne reagira na sloju 2, difundirat će dalje do sloja 3, tj. do površine osnovnog materijala. Na taj način, ali u suprotnom smjeru, putovat će i atomi željeza.

Sa sve većim rastom sloja mijenja se i mehanizam rasta, tj. rast više nije kontroliran kemijskim reakcijama već je difuzijom (slika 16). U slučaju da FeB dosegne kritičnu vrijednost debljine, Fe<sub>2</sub>B gubi izvor bora te prestaje rasti. Također, dostizanjem kritične vrijednosti debljine Fe<sub>2</sub>B, FeB gubi atome željeza i prestaje rasti. Daljni rast odvijat će se difuzijom atoma bora i željeza.



Slika 16. Prikaz rasta boridnog sloja kontroliranog difuzijom [4]

### 2.3.3. Kinetika rasta boridnog sloja [17]

Trajanje i temperatura provedbe boriranja utječu na debljinu boridnog sloja. Debljina boridnog sloja uvjetovana je difuzijom, a kinetika rasta sloja opisuje se Fickovim zakonom. Povećanje debljine boridnog sloja može se predvidjeti parabolnim zakonom:

$$d^2 = k \times t. \quad (8)$$

Gdje su:

- $d$  – debljina sloja, mm
- $k$  – konstanta rasta boridnog sloja,  $m^2/s$
- $t$  – vrijeme, s

Konstanta brzine rasta sloja ovisi o temperaturi boriranja te se iskazuje preko Arrheniusovog zakona:

$$K = A \times e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (9)$$

Gdje su:

- $A$  – konstanta kemijskog procesa neovisna o temperaturi,
- $Q$  – aktivacijska energija, J/mol
- $R$  – plinska konstanta, J/molK

Kada se jednačba (9) pomnoži prirodnim logaritmom dobije se linearna jednačba (10) te se pomoću nje može odrediti aktivacijska energija i konstante kemijskog procesa rasta borida neovisne o temperaturi:

$$\ln K = -\frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (10)$$

Konstanta brzine rasta boridnog sloja  $K$  prema jednačbi (9) povećava se s porastom temperature. Čelici s nižim sadržajem ugljika imat će veći rast boridnog sloja u odnosu na one s višim jer se difuzija bora otežava s povećanjem sadržaja ugljika. [17]

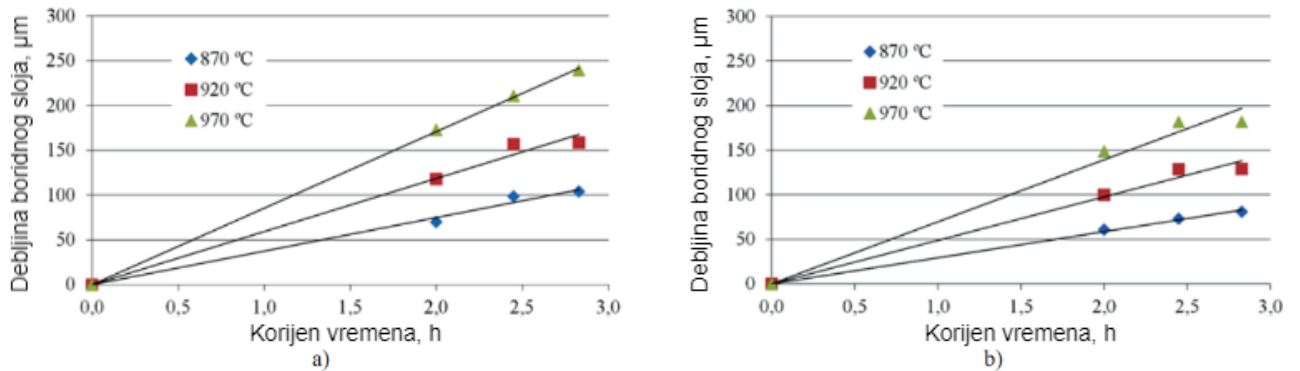
**Tablica 2. Konstante rasta boridnog sloja za čelik C15 i čelik C70W2 [17]**

Temperatura, °C	Konstanta rasta boridnog sloja $K$ , m <sup>2</sup> /s	
	$K$ za čelik C15, m <sup>2</sup> /s	$K$ za čelik C70W2, m <sup>2</sup> /s
870	$3,904 \times 10^{-13}$	$2,39 \times 10^{-13}$
920	$9,768 \times 10^{-13}$	$6,62 \times 10^{-13}$
970	$2,027 \times 10^{-13}$	$1,34 \times 10^{-13}$

Iz tablice 2 vidljivo je kako čelik s manjim sadržajem ugljika (C15) ima veće vrijednosti konstante rasta boridnog sloja pri svakoj temperaturi (slika 17). Prema jednačbama (9) i (10), konstante kemijskog procesa rasta boridnog sloja neovisne su o temperaturi i aktivacijska energija bit će veća za čelik C70W2 (tablica 3). Aktivacijska energija eksponencijalno smanjuje konstantu brzine rasta boridnog sloja, što objašnjava postizanje tanjeg boridnog sloja na čeliku C70W2 za isto vrijeme boriranja, u odnosu na čelik C15.

**Tablica 3. Konstante kemijskog procesa i aktivacijska energija čelika C15 i C70W2 [17]**

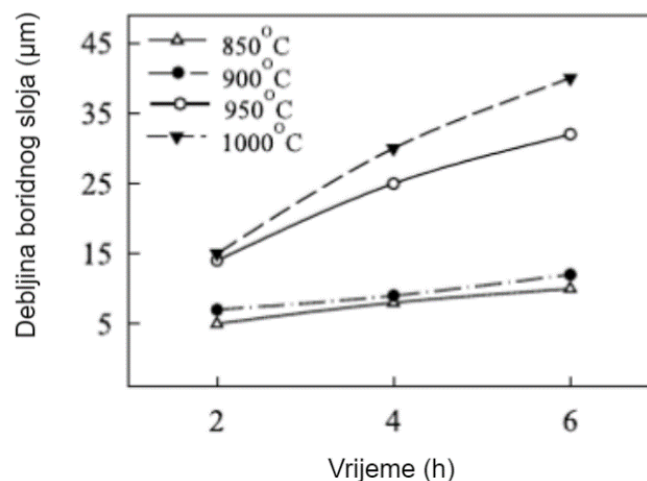
Konstante kemijskog procesa $A$ , m <sup>2</sup> /s		Aktivacijska energija $Q$ , kJ/mol	
C15	C70W2	C15	C70W2
$3,2 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	194,80	204,71



**Slika 17. Debljina boridnog sloja kao funkcija korijena vremena: a) čelik C15, b) čelik C70W2 [17]**

Na slici 17 vidljivo je kako se s porastom temperature i vremena boriranja povećavaju i debljine boridnog sloja. Za iste temperature boriranja te ista trajanja postignut je deblji boridni sloj kod čelika C15.

Osim o sadržaju ugljika, na postizanje određene debljine boridnog sloja utjecat će i legirni elementi. Legirni elementi koče difuziju bora, stoga će biti i tanji boridni slojevi. Boriranjem visokolegiranog austenitnog nehrđajućeg čelika (slika 18) postignute su znatno manje debljine boridnog sloja u uspoređi sa debljinama kod nelegiranih čelika.

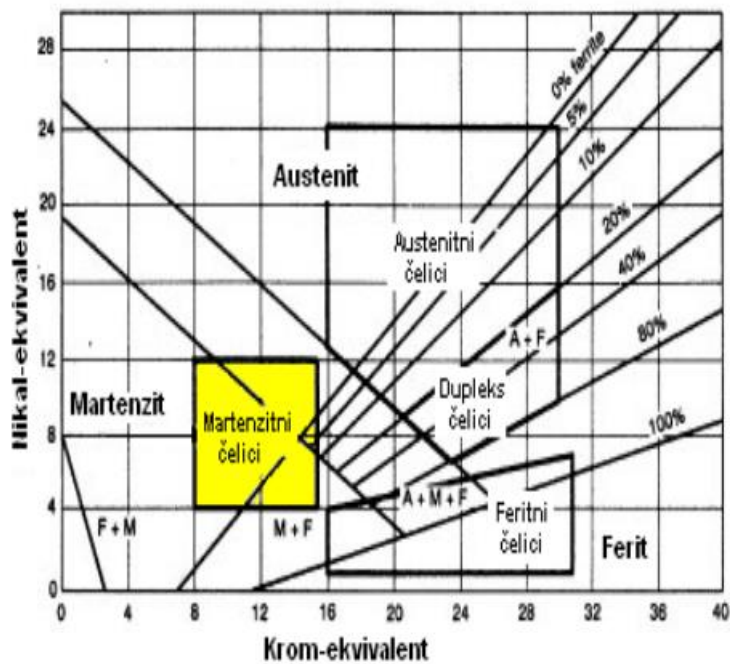


**Slika 18. Debljina boridnog sloja kao funkcija vremena za čelik X2CrNiMo18-14-3 [18]**

### 3. MARTENZITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI

Martenzitni nehrđajući čelici su legure temeljene na trojnom sustavu Fe-Cr-C (slika 19). Krom u čeliku je u rasponu od 12 do 18 %, a ugljik od 0,15 do 1,2 %. Alotropskom transformacijom austenita postiže se martenzitna mikrostruktura. Sadržaji ugljika i kroma su u ravnoteži kako bi se osigurala martenzitna mikrostruktura poslije cijelog postupka toplinske obrade. Konstrukcijski martenzitni nehrđajući čelici imaju manje ugljika te je kod njih glavno svojstvo korozijska postojanost. Kod njih je također moguće prisustvo karbida u mikrostrukturi, posebno kod čelika s većim sadržajem ugljika (npr. alatni čelici).

Martenzitni nehrđajući čelici se spominju kao „čelici zakaljivi na zraku“ jer je nakon austenitizacije u peći, dovoljno hlađenje na zraku za postizanje martenzitne mikrostrukture. Ovi čelici imaju širok raspon vrijednosti čvrstoća, s granicama razvlačenja od 275 MPa u žarenom stanju, do 1900 MPa u kaljenom i poboljšanom stanju. Kao glavno svojstvo treba istaknuti visoku tvrdoću koja je temelj za povišenu otpornost na abrazijsko trošenje.

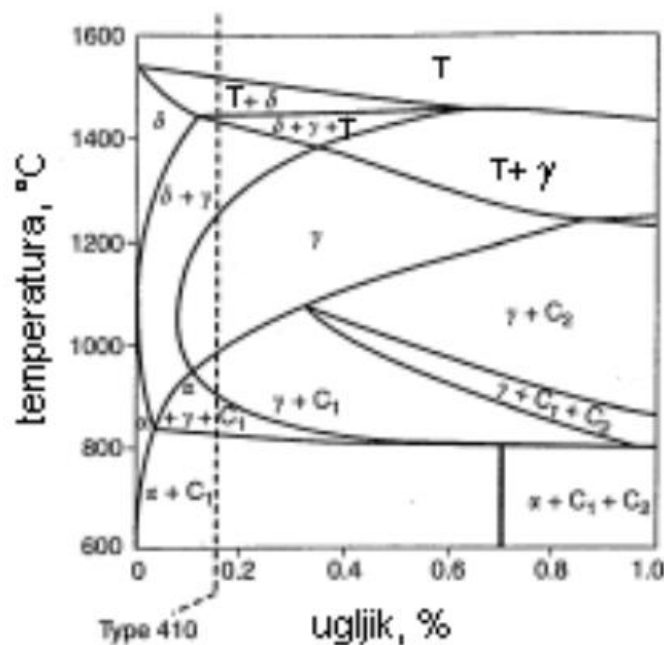


Slika 19. Položaj martenzitnih nehrđajućih čelika u Schaefflerovom dijagramu [20]

Nizak sadržaj kroma u kombinaciji s visokim sadržajem ugljika čini martenzitne čelike lošije korozijskim postojanima u usporedbi s ostalim nehrđajućim čelicima. Zato se odabiru za blage uvjete okoline koji zahtijevaju visoku čvrstoću i tvrdoću, a ne toliko visoku otpornost na koroziju. Često su legirani s manjim udjelima volframa, vanadija i molibdena.

Navedeni elementi s ugljikom tvore stabilne karbide koji povisuju čvrstoću na povišenim i visokim temperaturama (slika 20). Ovi čelici su feromagnetični i najjeftiniji od svih nehrđajućih čelika. Martenzitni nehrđajući čelici se primjenjuju za: pribor za jelo, kirurške instrumente, škare, opruge, ventile, osovine, kuglične ležajeve, opremu turbina. Također svoje mjesto su našli i u petrokemijskoj industriji u izradi ventila i spojnih elemenata naftovoda i plinovoda. [19]

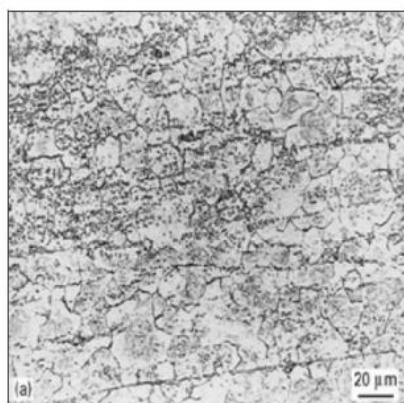
Transformacija austenita u martenzit počinje na temperaturi  $M_S$  (između 300 i 700 °C), a završava na  $M_F$  koja je 150 do 200 °C ispod  $M_S$ . Temperature  $M_S$  i  $M_F$  ovise o sastavu čelika te ih povećanje sadržaja ugljika i sadržaja većine legirnih elemenata pomiče prema nižim vrijednostima. Kod većine martenzitnih čelika s udjelom ugljika od 0,1 %C do 0,25 %C temperatura  $M_S$  je u rasponu od 200 do 400 °C pa ne postoji opasnost od nepotpune transformacije austenita u martenzit hlađenjem do sobne temperature. Martenzitni čelici s većim udjelom legirnih elemenata, a osobito oni koji sadrže 4 % i više Ni, imaju  $M_F$  temperaturu nižu od sobne. Kod njih se često u mikrostrukтури uz martenzit nalazi i zaostali austenit.



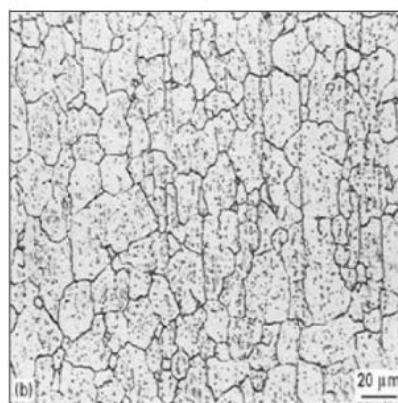
Slika 20. Pseudobinari dijagram Fe-Cr-C s 13 % Cr [20]

Toplinska obrada martenzitnih nehrđajućih čelika se obično sastoji od žarenja u svrhu poboljšavanja deformabilnosti i rezljivosti čelika u hladnom stanju, austenitizacije te nadkritičnog hlađenja. U gašenom stanju čelik je tvrd i krhak s puno zaostalim naprezanja, a ponekad i sa zaostalim austenitom u mikrostrukтури. Stoga se za poboljšanje žilavosti i

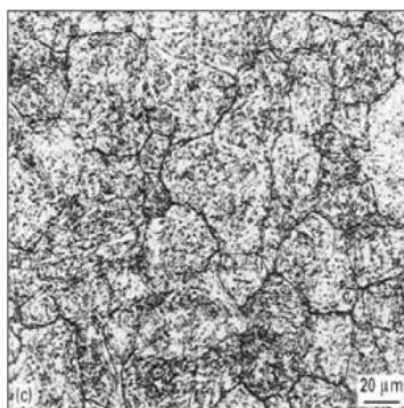
duktilnosti, nakon gašenja, čelik duboko hladi ili višestruko popušta. Na slici 21 prikazan je utjecaj povišenja temperature austenitizacije na mikrostrukturu i tvrdoću kaljenog čelika X45CrMoV14. Iz slika se uočava pojava pogrubljenja martenzitnih zrna (iglica) s povišenjem temperature austenitizacije. U tablici 4 navedeni su standardni martenzitni nehrđajući čelici i njihov kemijski sastav.



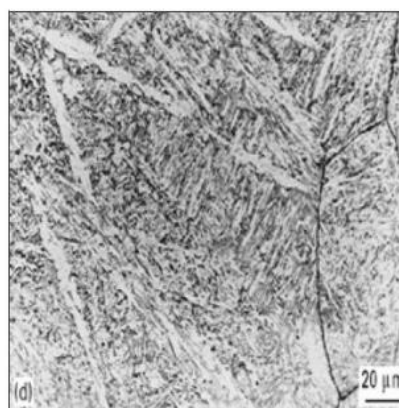
$T_A=1100\text{ °C}$ , 670 HV  
karbidi u martenzitnoj matrici



$T_A=1150\text{ °C}$ , 630 HV  
karbidi u martenzitnoj matrici



$T_A=1200\text{ °C}$ , 580 HV  
malo karbida i  $A_z$  u martenzitnoj matrici



$T_A=1250\text{ °C}$ , 580 HV  
zaostali austenit u martenzitnoj matrici

**Slika 21. Utjecaj temperature austenitizacije na mikrostrukturu i tvrdoću čelika X45CrMoV14**

[20]



**Tablica 4. Kemijski sastav martenzitnih nehrđajućih čelika [20]**

EN-oznaka	UNS broj	Tip	Maseni udio elemenata, %						
			C	Cr	Mn	Si	Ni	Ostali	
X12Cr13	1.4006	S40300	403	0,15	11,5-13,0	1,0	0,50	-	-
X15Cr13	1.4024	S41000	410	0,15	11,5-13,5	1,0	1,00	-	-
X6Cr13	1.4000	S41008	410S	0,08	11,5-13,5	1,0	1,00	-	-
		S41400	414	0,15	11,5-13,5	1,0	1,00	1,25-2,50	-
		S41600	416	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S; 0,6 Mo
X30Cr13	1.4028	S42000	420	0,15 min	12,0-14,0	1,0	1,00	-	-
		S42200	422	0,20-0,25	11,5-13,5	1,0	0,75	0,5-1,0	0,75-1,25 Mo; 0,75-1,25 W; 0,15-0,3 V
X14CrMoS17	1.4104			0,1-0,17	15,5-17,5	1,5			0,2-0,6 Mo
X55CrMo14	1.4110	S43100	431	0,48-0,6	13 - 15	1,0			0,5-0,8 Mo; max 0,15 V
X17CrNi16-2	1.4057	S44002	440A	0,2	15,0-17,0	1,0	1,00	1,25-2,50	-
X70CrMo15	1.4109	S44003	440B	0,60-0,75	16,0-18,0	1,0	1,00	-	0,75 Mo
X90CrMoV18	1.4112			0,75-0,95	16,0-18,0	1,0	1,00	-	0,75 Mo
X39CrMo17-1	1.4122			0,33-0,45	15,5-17,5	1,5	1,00	1,00	0,8-1,3 Mo
X40CrMoVN16-2	1.4123	S44004	440C	0,35-0,5	14-16	1	1	0,5	1-2,5 Mo; max 1,5 V; 0,1-0,3 N
X105CrMo17	1.4125			0,95-1,2	16,0-18,0	1,0	1,00	-	0,75 Mo
X50CrMoV15	1.4116			0,45-0,55	14-15	1	1		0,5-0,8 Mo; 0,1-0,2 V

### 3.1. Čelik X90CrMoV18

X90CrMoV18 je jedan od najtvrdih martenzitnih nehrđajućih čelika. Zbog visoke otpornosti na abrazijsko trošenje te koroziju, koristi se za kalupe, alate i dijelove u automobilskoj i medicinskoj industriji. Tipične primjene uključuju i noževe, kotrljajuće ležajeve te pribor za jelo. Zbog visokog sadržaja ugljika i kroma posjeduje izvrsna mehanička svojstva. Kemijski sastav čelika X90CrMoV18 naveden je u donjoj tablici (tablica 5.)

**Tablica 5. Kemijski sastav X90CrMoV18 [21]**

Oznaka prema DIN standardu	C [%]	Cr [%]	Mo [%]	V [%]	Ostalo [%]
X90CrMoV18	0,9	18	1,1	0,1	<0,3 Cu

Tipična mehanička svojstva čelika X90CrMoV18 pri 20 °C (austenitiziran na 1040 °C, gašen u ulju i popušten na 250 °C) [21]:

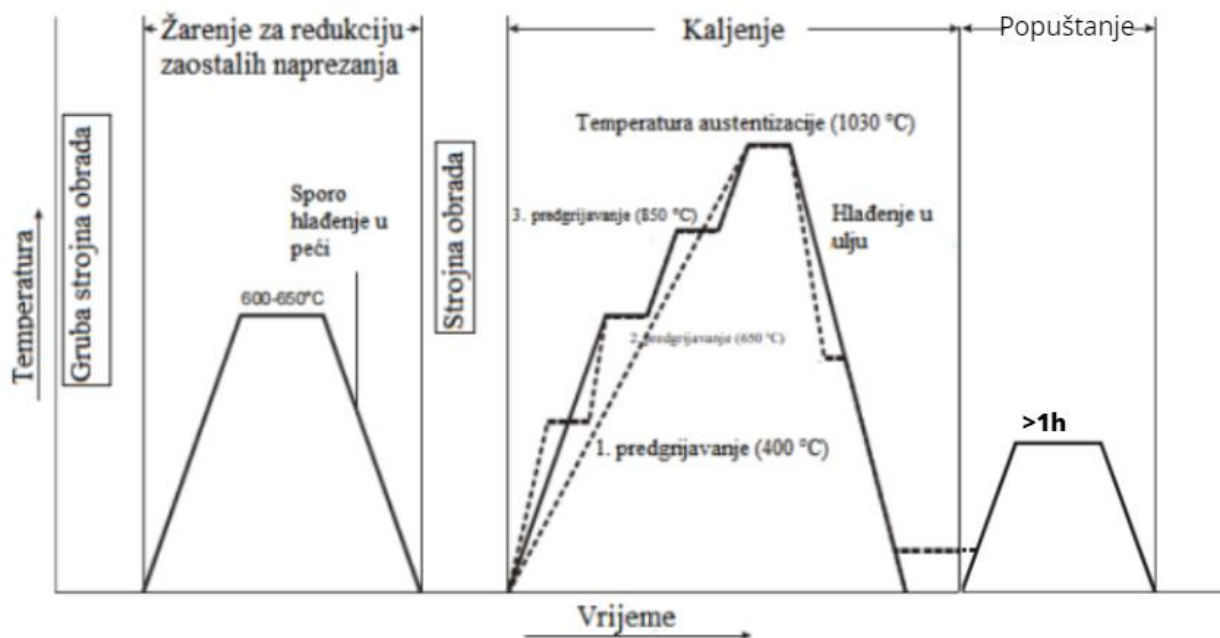
- Tvrdća: 54 HRC
- Vlačna čvrstoća: 1930 N/mm<sup>2</sup>
- Konvencionalna granica razvlačenja  $R_{p0.2}$ : 1860 N/mm<sup>2</sup>
- Produljenje (50.8 mm): 3 %

Čelik X90CrMoV18 se proizvodi u čeličanama toplim oblikovanjem na temperaturama od

800 °C do 1100 °C pri čemu se prvo sporije, a zatim brže zagrijava. Uobičajeno se na tržište dostavlja u obliku šipki proizvedenih hladnim vučenjem ili pločevine proizvedene hladnim valjanjem. Zbog visoke vlačne čvrstoće u žarenom stanju potrebno je meko žarenje za kasniju lakšu obradu odvajanjem čestica i oblikovanje deformacijom.

Toplinska obrada čelika X90CrMoV18 se sastoji od žarenja za redukciju zaostalih naprezanja, kaljenja i popuštanja (slika 22). Poslije popuštanja često se primjenjuje i neki od toplinsko-kemijskih postupaka. Zbog izrazito niske toplinske vodljivosti ( $\lambda=29.3$  (W/mK) pri 100 °C) moguća su toplinska naprezanja u fazi zagrijavanja na temperaturu austenitizacije. Stoga se faza kaljenja sastoji od tri predgrijavanja, držanja na temperaturi austenitizacije i gašenja. Prvo predgrijavanje se odvija u peći na 400 do 500 °C, drugo na 650 °C, a treće na 850 °C. Poslije predgrijavanja čelik se zagrijava na temperaturu austenitizacije oko 1050 °C u trajanju od 15 minuta.

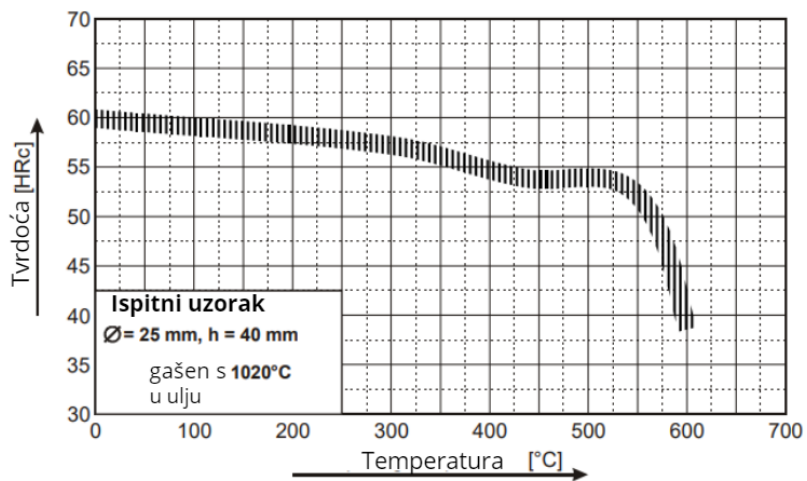
Gašenje se provodi u ulju ili inertnoj atmosferi (N<sub>2</sub>). Gašenje na zraku može uzrokovati pukotine, stoga se izbjegava. Kod gašenja u ulju neće doći do izlučivanja karbida po granicama zrna, što je bitno za korozivsku postojanost.



Slika 22. Toplinska obrada čelika X90CrMoV18 [22]

Poslije kaljenja u mikrostrukturi čelika je prisutan i zaostali austenit te je potrebno povećati žilavost i ukloniti zaostala naprezanja. Najčešće se koristi niskotemperaturno popuštanje (od

150 do 250 °C) jer kod popuštanja iznad 400 °C dolazi do izlučivanja karbida popuštanja koji smanjuju korozivsku postojanost i mehanička svojstva. Na donjoj slici (slika 23) prikazan je dijagram popuštanja čelika X90CrMoV18.



Slika 23. Popuštanje čelika X90CrMoV18 [22]

#### 4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada na uzorcima od čelika X90CrMoV18 proveden je postupak boriranja u prašku s ciljem određivanja debljine, mikrostrukture te mikrotvrdoće boridnog sloja. Pomoću tih stavki moguće je primjenom regresijske analize postaviti matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja ovisne o temperaturi i vremenu boriranja ispitivanog čelika.

Boriranje i ispitivanje boridnih slojeva je provedeno u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Borirano je devet uzoraka na sljedećim temperaturama: 850 °C, 900°C i 950 °C, u vremenskim razdobljima od 1, 3 i 5 sati.



**Slika 24. Uzorak od čelika X90CrMoV18 prije boriranja**

Za boriranje je korišten prašak DURBORID G. U kutiju od vatrootpornog čelika postavljeni su uzorci te je dodan prašak koji je okružio uzorke i popunio kutiju (slika 25).

Sve zajedno je stavljeno u komornu peć u kojoj je provedeno boriranje (slika 26).

Na slici 27 prikazan je izgled kutije s uzorcima u peći po završetku boriranja na 900 °C.



**Slika 25. Uzorak u vatrootpornoj čeličnoj kutiji**



**Slika 26. Kutija u komornoj peći prije boriranja**



**Slika 27. Unutrašnjost peći za vrijeme boriranja pri 900 °C**

Poslije boriranja uzorci su ohlađeni te ih je bilo potrebno pripremiti za metalografsku analizu. Uzorci su poprečno prerezani te zaliveni u polimernu masu. Zatim su brušeni i polirani, a na kraju su nagriženi u 3%-tnom NITAL-u.

#### **4.1. Metalografska priprema uzoraka**

##### ***4.1.1. Izrezivanje uzoraka i zalijevanje u polimernu masu***

Izrezivanje uzoraka je provedeno na uređaju Mecatome T260 koji ima i mogućnost hlađenja čime se izbjegava utjecaj na mikrostrukuru prilikom izrezivanja (slika 28). Nakon izrezivanja, uzorci su radi zaštite i lakšeg rukovanja pri daljnjim ispitivanjima, zaliveni u polimernu masu. Zalijevanje uzoraka se provelo na pneumatskoj preši Pneumet Press proizvođača Buehler. Uslijed djelovanja povišenog tlaka i temperature dolazi do polimerizacije polimernog praha te do pretvorbe praha u talinu koja okružuje uzorke i zajedno se sve hladi (slika 29).



Slika 28. Uređaj za izrezivanje

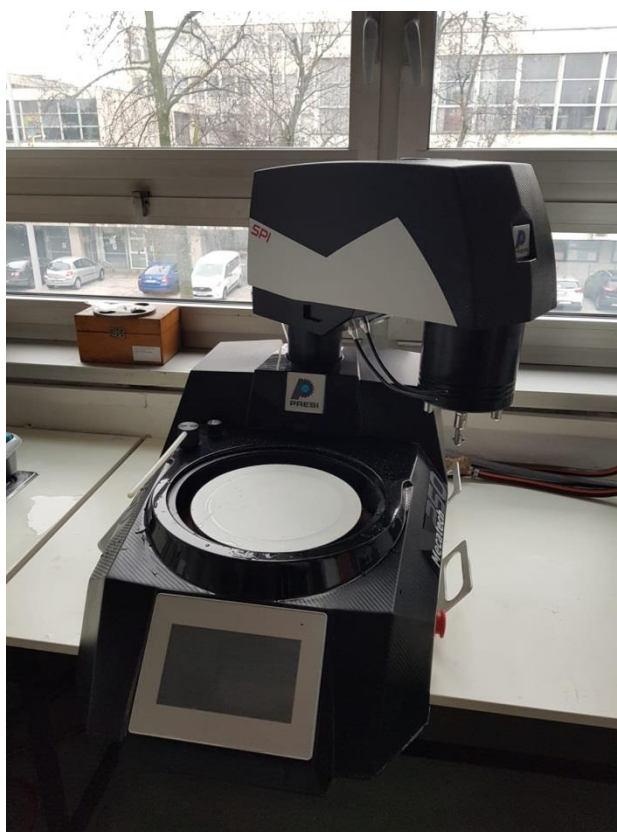


Slika 29. Uzorci u polimernoj masi

#### 4.1.2. Brušenje i poliranje uzoraka

Brušenjem se uklanjaju nečistoće i oksidi s površine te je time lakše kasnije tumačenje mikrostrukture. Provedeno je pri brzini vrtnje od 300 okretaja u minuti, a korišteni su brusni papiri s abrazivnim česticama od silicijevog karbida. Po redu korištenja, radi se o brusnim papirima P320, P500, P1000, P2000 i P4000. Uzorci su zakretani za 90 stupnjeva nakon svakog brušenja te ispirani vodom zbog odvojenih čestica koje potencijalno mogu oštetiti površinu.

Poliranje je provedeno na uređaju za poliranje Mecatech 250 (slika 30). Upotrebom lubrikanta pri brzini od 150 okretaja u minuti uklonjeni su tragovi brušenja i dodatno očistila površina. Na kraju postupka ispiranjem vodom se uklanja višak sredstva za poliranje te abrazivne čestice.



Slika 30. Uređaj za poliranje Mecatech 250



### 4.1.3. Nagrizanje uzoraka

Prije promatranja mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu potrebno je nagrizanje površine uzoraka za jasniji prikaz kristalnih zrna i granica zrna. Također boridni sloj postaje vidljiv. Kao sredstvo za nagrizanje korištena je 3 %-tna vodena otopina HNO<sub>3</sub> (NITAL). Nakon uranjanja u otopinu, kemijska reakcija se zaustavila uranjanjem u destiliranu vodu.

## 4.2. Metalografska analiza

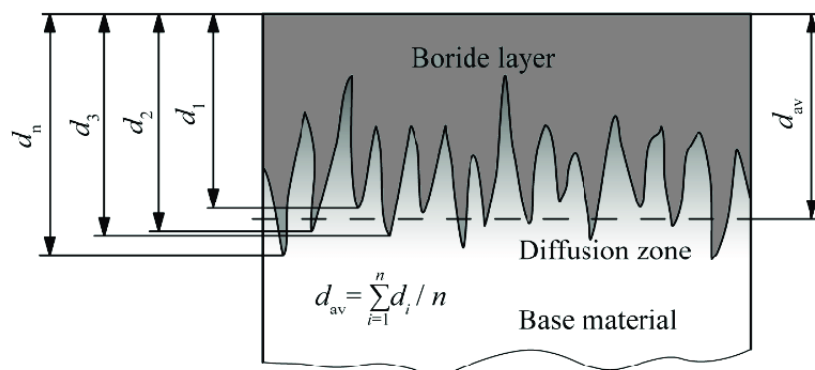
### 4.2.1. Mjerenje debljine boridnih slojeva

U svrhu mjerenja debljine boridnih slojeva koristio se svjetlosni mikroskop Olympus GX51 (slika 31) te *software* putem kojeg se korištenjem metalografske metode linija izmjerila debljina boridnih slojeva (slika 32). Za svaki uzorak napravljeno je 5 mjerenja te su izračunate aritmetičke sredine debljine boridnih slojeva i standardna devijacija debljine sloja.

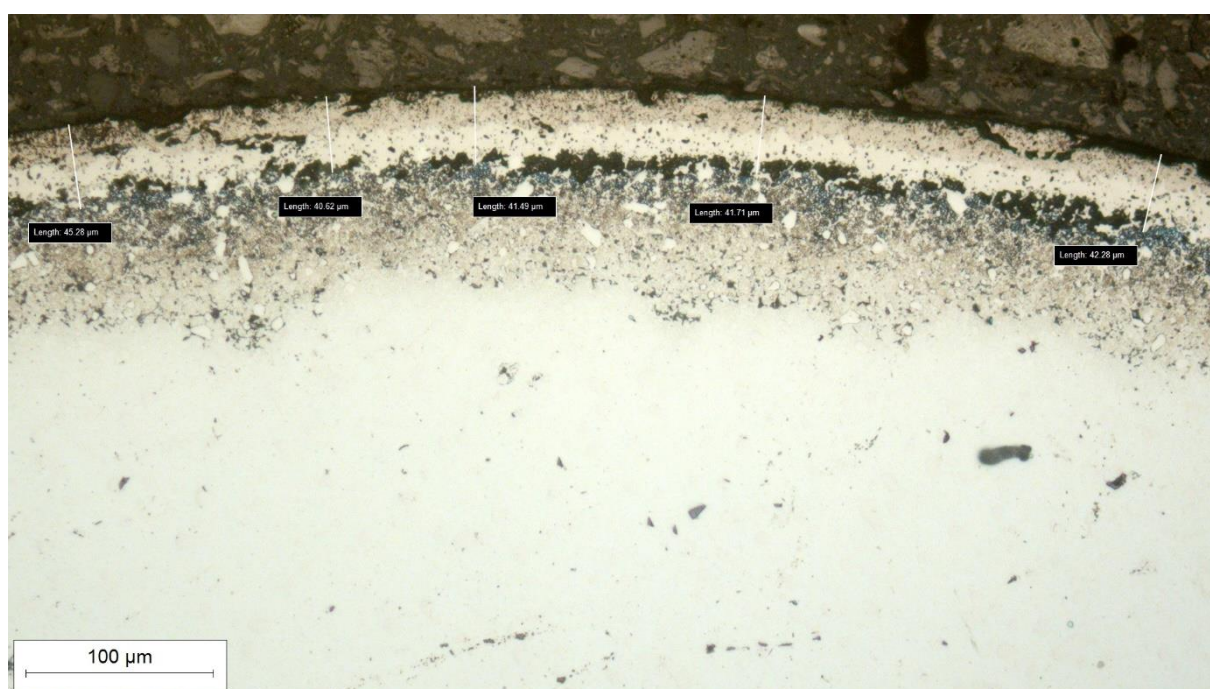


Slika 31. Metalografski mikroskop Olympus GX51

Povišenjem temperature boriranja, i produljenjem trajanja postupka, povećava se debljina boriranog sloja. Za uzorak 9 (boriranje pri 950 °C u trajanju od 5 sati) postignuta je najveća debljina od 42,28 μm (slika 33).



Slika 32. Metoda mjerenja debljine boridnih slojeva [13]



Slika 33. Mjerenje debljine boridnog sloja na uzorku 9

Debljinu boridnog sloja može se precizno odrediti jer je na boriranom čeliku X90CrMoV18 nastao nenazubljeni boridni sloj ravnomjerne debljine. Također na slici 33 vidljiv je dvofazni sloj i ispod njega difuzijska zona. Između boridnog sloja i difuzijske zone vidljiv je sloj nakupljenog ugljika (tzv. “ugljkov bedem”). U tablici 6 navedeni su podaci o debljini boridnog sloja nakon devet različitih kombinacija parametara boriranja.

Tablica 6. Izmjerene debljine boridnih slojeva

Temperatura boriranja (°C)	Vrijeme boriranja(h)	Redni broj mjerenja debljine boridnog sloja (μm)					Arit.sredina (μm)	Stand.devijacija (μm)
		1	2	3	4	5		
850	1	9.25	6.7	6.37	6.03	7.16	7.10	1.62
	3	8.2	6.39	6.03	7.15	9.21	7.40	1.31
	5	8.28	11.45	11.04	12.82	13.59	11.44	2.04
900	1	4.07	4.01	3.7	3.74	3.81	3.87	0.17
	3	11.69	11.29	11.12	13.39	14.23	12.34	1.39
	5	18.99	16.08	16.76	16.12	14.04	16.40	1.77
950	1	5.84	3.68	4.35	4.07	5.1	4.61	0.86
	3	28.16	27.82	20.74	22.11	22.8	24.33	3.43
	5	45.28	40.62	41.49	41.71	42.28	42.28	1.78

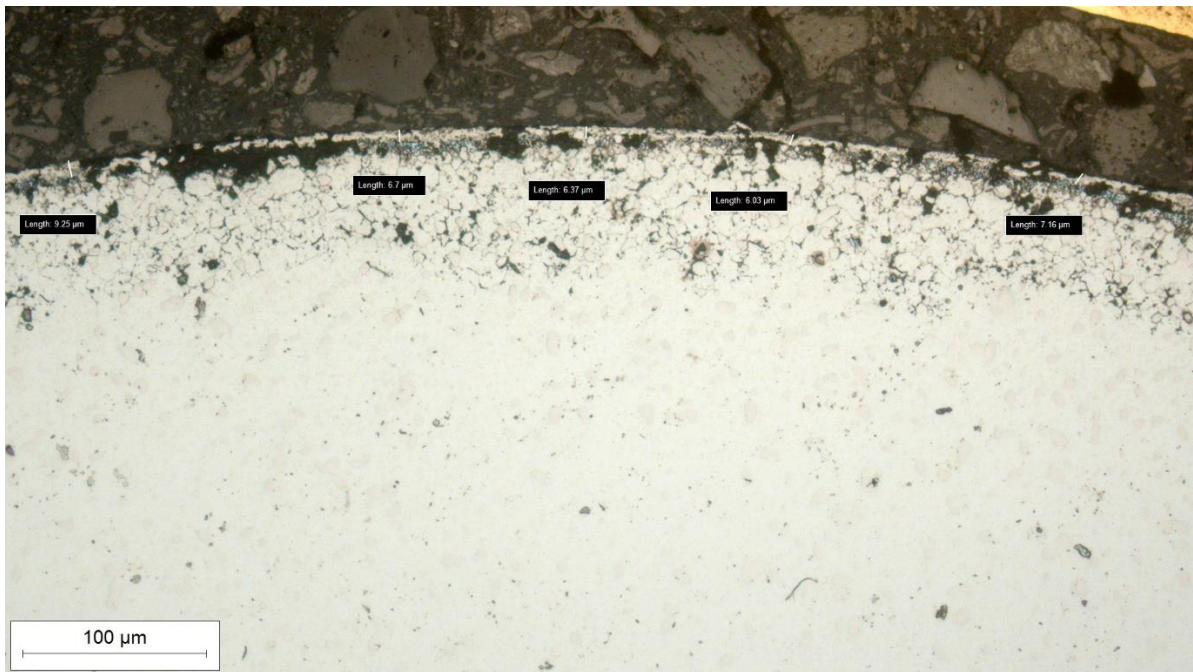
#### 4.2.2. Mikrostruktura boriranih uzoraka

Mikrostruktura uzoraka analizirana je svjetlosnom mikroskopijom. Na slikama mikrostrukture boriranog čelika X90CrMoV18 (slika 35 do slika 38) jasno je vidljiva razlika između jezgre uzorka i boridnih slojeva. Boridni slojevi su sačinjeni od dvofaznog sloja, tj. gornjeg FeB sloja i donjeg Fe<sub>2</sub>B sloja. Ispod zone spojeva, na slikama se vidi crni sloj. To je sloj povećane koncentracije ugljika nastao prilikom difuzije bora. Osim bora i ugljika, s površine prema jezgri uzorka se potiskuju i legirni elementi otopljeni u čeliku X90CrMoV18. Povećana koncentracija ugljika može biti povoljna u slučaju da je čelik predviđen za naknadno kaljenje jer će imati bolju zakaljivost. Na poprečnom presjeku uzoraka između jezgre i boridnog sloja vidljiva je difuzijska zona s izlučenim spojevima CrB, CrB<sub>2</sub>. Jezgra boriranih uzoraka je ostala nepromijenjena, tj. feritna s karbidima.

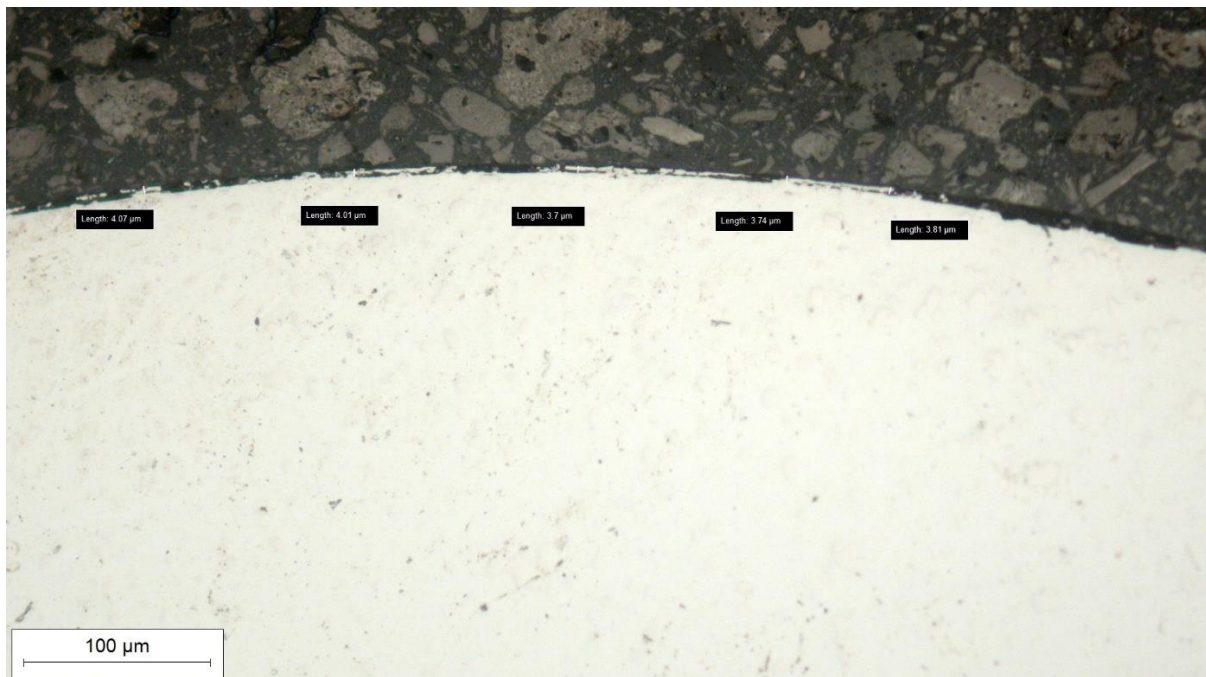


Slika 34. Jezgra boriranog čelika X90CrMoV18

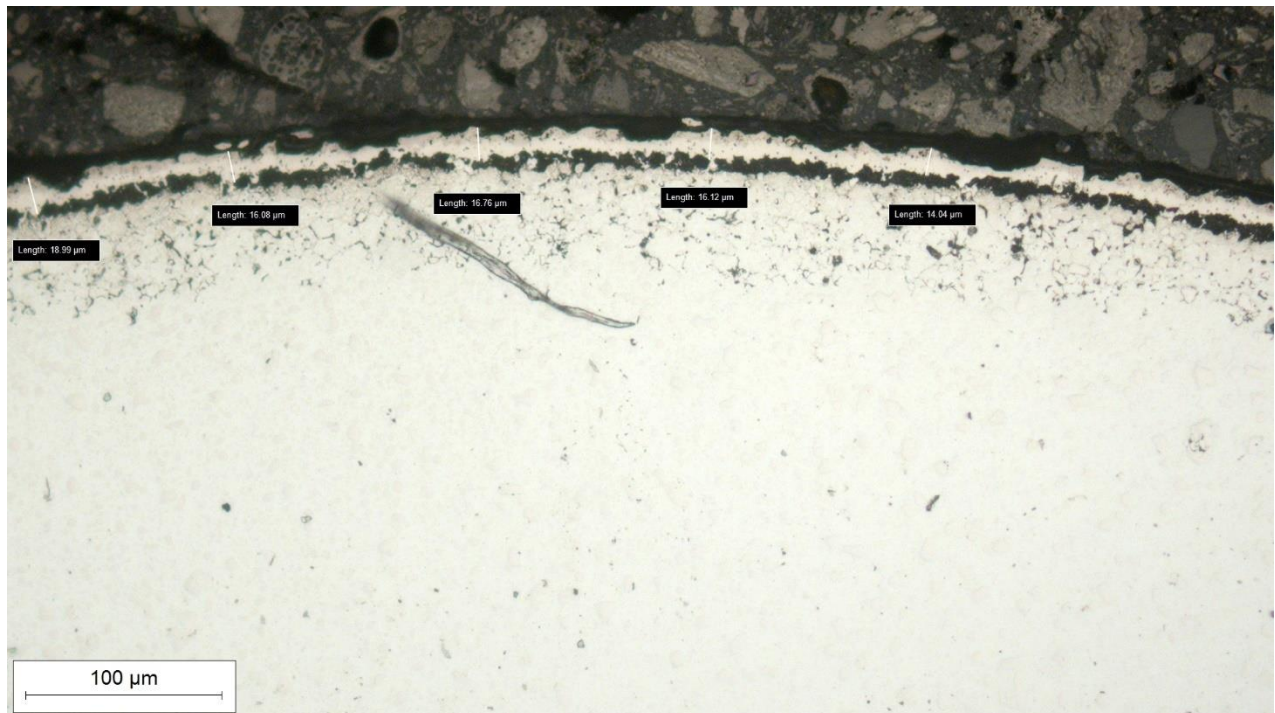
Krom usporava difuziju bora u čeličnu matricu što rezultira smanjenjem debljine boridnog sloja. Za kraće trajanje boriranja postignuti su vrlo tanki boridni slojevi što je vidljivo na slikama 35 i 36. Zbog visokog udjela ugljika, ali i kroma, boridni sloj nije nazubljen.



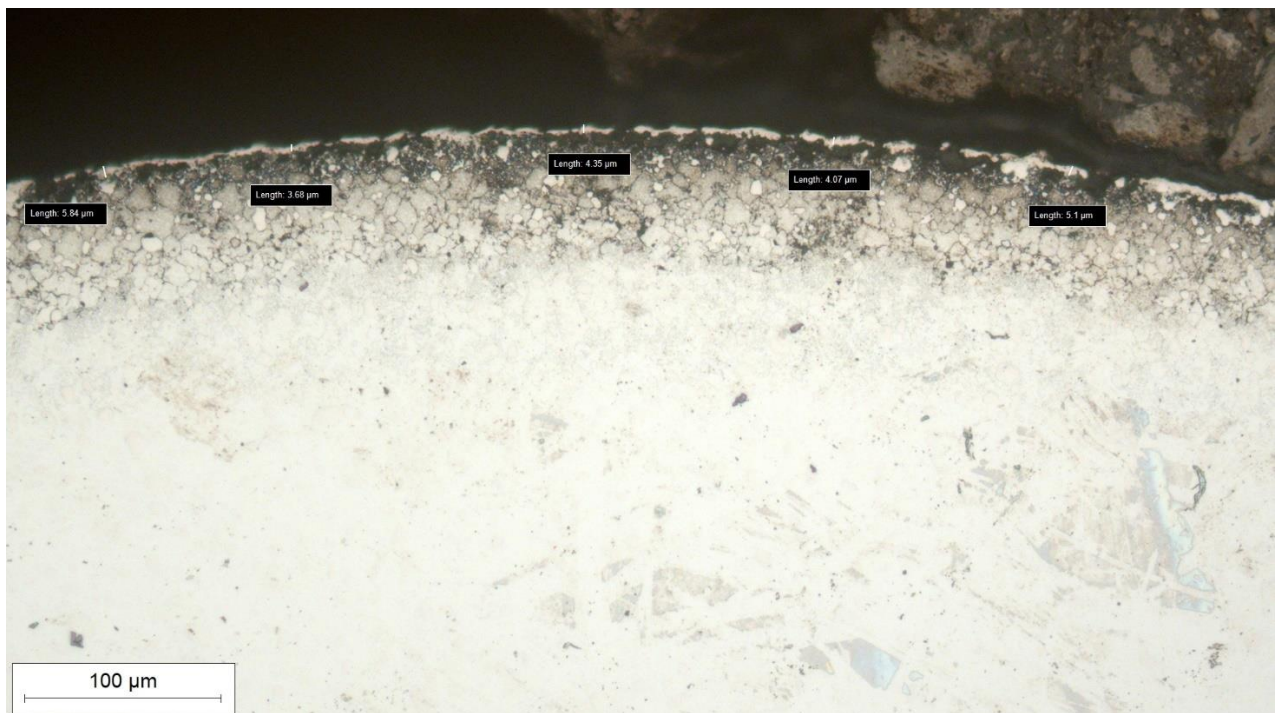
Slika 35. Uzorak 1, boriran na  $T = 850\text{ °C}/1\text{h}$ , povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u



Slika 36. Uzorak 4, boriran na  $T = 900\text{ °C}/1\text{h}$ , povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u



Slika 37. Uzorak 6, boriran na  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ , povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u



Slika 38. Uzorak 7, boriran na  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , povećanje 200x, nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u

### 4.2.3. Ispitivanje mikrotvrdoće boriranog sloja

Vickers metodom određena je mikrotvrdoća po poprečnom presjeku jednog od uzoraka. Koristio se tvrdomjer Wilson-Wolpert Tukon 2100B prikazan na slici 39. Izmjerena je mikrotvrdoća zone spojeva, difuzijske zone te mikrotvrdoća jezgre. Opterećenje je iznosilo 1 N. Dakle radi se o mjernoj metodi Vickers HV0,1.

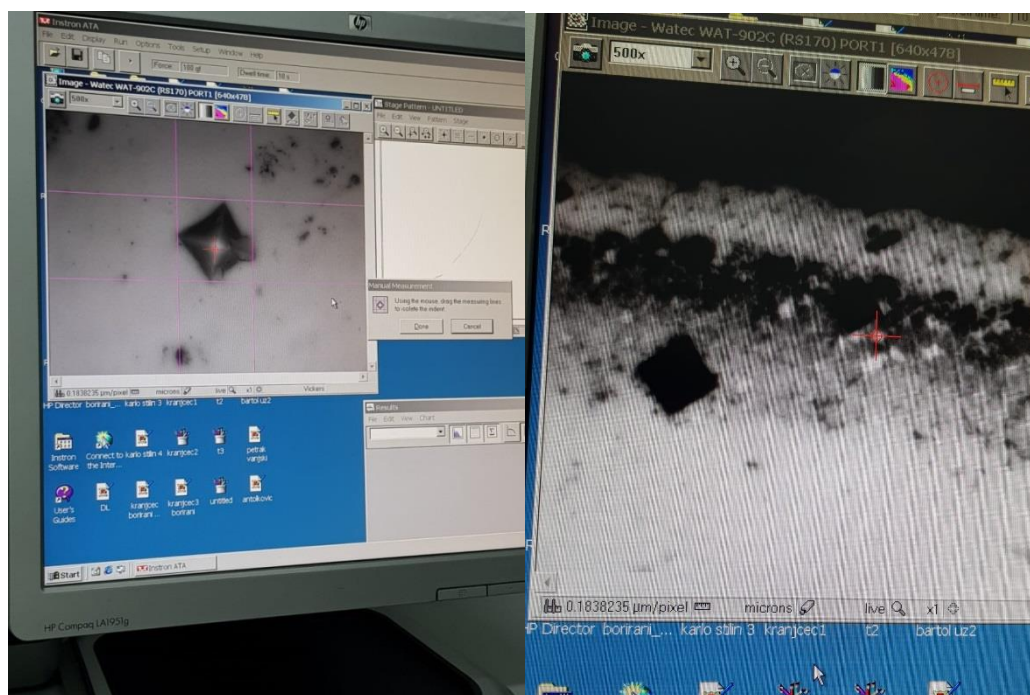


Slika 39. Tvrdomjer Wilson-Wolpert Tukon 2100B

U donjoj tablici (tablica 7) prikazane su mikrotvrdoće ispitane na tri karakteristična mjesta na boriranom uzorku. Na slici 40 prikazano je ispitivanje tvrdoće u difuzijskoj zoni i jezgri boriranog uzoraka.

Tablica 7. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku HV0,1

Udaljenost od površine	Boridni sloj	Dubina 50 $\mu\text{m}$ od površine	Jezgra
Mikrotvrdoća, HV0,1	1912	400	243



a)

b)

**Slika 40. Određivanje mikrotvrdoće boriranog uzorka u: a) jezgri, b) difuzijskoj zoni**

Usporedbom vrijednosti mikrotvrdoće iz tablice 7 uočava se da se udaljavanjem od površine prema jezgri vrijednosti mikrotvrdoće snižavaju. U zoni spojeva (boridnom sloju) postignuta je tvrdoća gotovo osam puta veća od mikrotvrdoće jezgre.

Na istom uređaju provedena su i tri mjerenja površinske tvrdoće s mjernim opterećenjem od 5 N što odgovara mjernoj metodi Vickers HV0,5 (slika 41). Dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 8.

**Tablica 8. Površinske tvrdoće boriranog uzorka**

Redni broj mjerenja	1	2	3
Površinska tvrdoća, HV0,5	1500	1715	1688



**Slika 41. Ispitivanje površinske tvrdoće**

Sve dobivene vrijednosti karakteristične su za čelik X90CrMoV18, tj. odgovaraju onima u literaturi za postupak boriranja.[19][21][22]

Ovisno o temperaturi i vremenu boriranja razlikovat će se i raspored tvrdoće po poprečnom presjeku prvenstveno zbog postignutih različitih debljina boridnih slojeva i veličini difuzijske zone.

#### **4.3. Matematičko modeliranje povećanja debljine boridnog sloja**

Korištenjem već prije izračunatih aritmetičkih sredina debljine sloja moguće je izraditi matematički model povećanja debljine boridnog sloja. U tablici 9 navedene su aritmetičke sredine debljine boridnog sloja za svaki uzorak.



Tablica 9. Debljine boridnog sloja na čeliku X90CrMoV18

Uzorak	Arit. sredina (μm)	Temperatura boriranja, °C	Vrijeme boriranja (h)
1	7,10	850	1
2	7,40	850	3
3	11,44	850	5
4	3,87	900	1
5	12,34	900	3
6	16,40	900	5
7	4,61	950	1
8	24,33	950	3
9	42,28	950	5

Pretpostavljajući da je proces difuzije bora ovisan o drugom korijenu iz vremena boriranja, promjene u debljini boridnog sloja u ovisnosti s vremenom, mogu se prikazati preko sljedeće jednadžbe:

$$d^2 = Kt, \quad (11)$$

gdje su:  $d$  – debljina boridnog sloja, m

$K$  – konstanta rasta,  $m^2/s$

$t$  – vrijeme boriranja

Korjenovanjem jednadžbe (11) dobije se jednadžba koja prikazuje kako se debljina boridnog sloja linearno povećava s drugim korijenom vremena boriranja:

$$d = \sqrt{K} \times \sqrt{t}. \quad (12)$$

Konstanta rasta boridnog sloja ovisi o temperaturi boriranja, što je opisano preko Arrheniusove jednadžbe [17]:

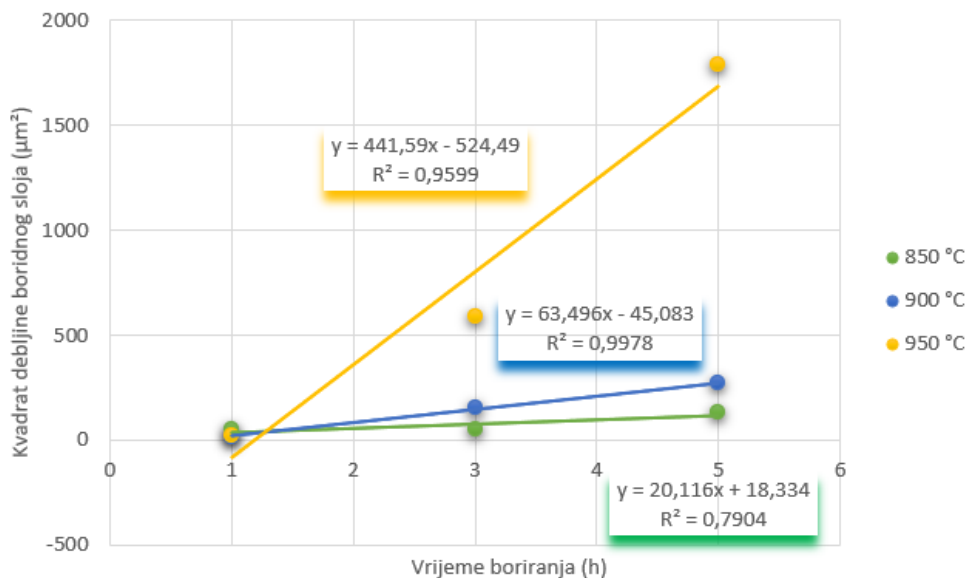
$$K = A \times e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (13)$$

gdje su:  $A$  – konstanta kemijskog procesa neovisna o temperaturi,  $m^2/s$

$Q$  – aktivacijska energija, J/mol

$R$  – plinska konstanta, J/mol K

Ovisnost iz jednadžbe (11) moguće je prikazati grafički te linearnom regresijom dobiti jednadžbe pravca za svaku temperaturu boriranja. U takvom prikazu, na x-osi nalazi se vrijeme boriranja u satima, a na y-osi kvadrat debljine boridnog sloja. Korištenjem paketa Excel dobiven je graf prikazan na slici 42.



**Slika 42. Kvadrat debljine boridnog sloja kao funkcija vremena boriranja**

Jednadžbe ovisnosti debljine boridnog sloja o konstanti rasta sloja za temperature boriranja 850 °C, 900 °C i 950 °C određene su linearnom regresijom:

$$y_{850} = 20,116x + 18,334, R^2 = 0,7904 \quad (14)$$

$$y_{900} = 63,496x - 45,083, R^2 = 0,9978 \quad (15)$$

$$y_{950} = 441,59x - 524,49 \quad R^2 = 0,9599 \quad (16)$$

U jednadžbama (14) do (16) veličina  $R^2$  predstavlja koeficijent koleracije, a brojevi koji stoje uz x su konstante rasta boridnog sloja na zadanoj temperaturi boriranja. Dakle konstanta rasta boridnog sloja je nagib pravaca sa slike 42.

Konstante rasta boridnog sloja pojedine temperature nakon pretvaranja mjernih jedinica:

$$K_{850^\circ\text{C}} = 5,59 \times 10^{-15} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}, \quad (17)$$

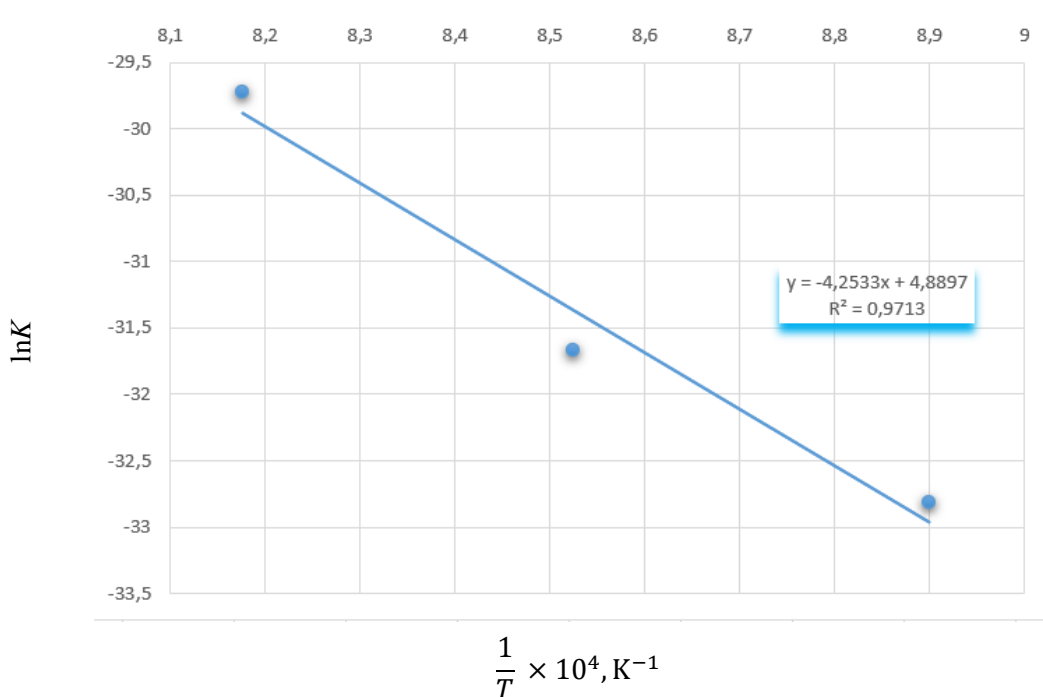
$$K_{900^{\circ}\text{C}} = 1,76 \times 10^{-14} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}, \quad (18)$$

$$K_{950^{\circ}\text{C}} = 1,23 \times 10^{-13} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}. \quad (19)$$

Korištenjem Arrheniusove jednadžbe iz izraza (13) te dobivenih konstanti rasta boridnog sloja, moguće je izračunati aktivacijsku energiju i konstante kemijskog procesa neovisne o temperaturi. Množenjem izraza (13) s prirodnim logaritmom dobiven je sljedeći oblik jednadžbe:

$$\ln K = -\frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (20)$$

Jednadžba (20) prikazuje linearnu ovisnost prirodnog logaritma konstante rasta boridnog sloja i recipročne vrijednosti temperature difuzije. Konstruiranjem grafa s  $\ln K$  na ordinati i  $1/T$  na apscisi, ponovo je linearnom regresijom dobiven pravac. Iz koeficijenta nagiba pravca izračunata je aktivacijska energija  $Q$ .



Slika 43. Ovisnost prirodnog logaritma vrijednosti  $K$  o recipročnoj vrijednosti temperature

Izračun aktivacijske energije preko nagiba pravca proveden je sljedećim jednadžbama:

$$\frac{Q}{R} = 4,2533 \times 10^4 \quad (21)$$

$$Q = 353,6194 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (22)$$

Pomoću odsječka s grafa sa slike 43. izračunata je konstanta rasta boridnog sloja:

$$\begin{aligned} \ln A &= 4,8897 \\ A &= 132,913694 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \end{aligned} \quad (23)$$

Nakon uvrštavanja svih dobivenih vrijednosti izraz (12) izgleda:

$$d (\mu\text{m}) = 10^6 \sqrt{132,913694 \times t \times e^{-\frac{353619,4}{RT}}} \quad (24)$$

#### 4.3.1. Validacija matematičkog modela

Za validaciju matematičkog modela provedena su tri nova boriranja čelika X90CrMoV18. Borirani su uzorci od čelika X90CrMoV18 na temperaturi od 1000 °C u trajanju od 1 h, 3 h i 5 h. Na boriranim uzorcima provedena je metalografska priprema, određivanje debljine boridnog sloja i ispitivanje tvrdoće na isti način i na istim uređajima kao i na uzorcima za postavljanje matematičkog modela. Provedeno je 5 mjerenja debljine boridnog sloja na svakom ispitnom uzorku te su izračunate aritmetičke sredine debljine boridnog sloja, navedene u tablici 10.

**Tablica 10. Uzorci borirani na 1000 °C**

	Temperatura (°C)	Vrijeme (h)	Aritmetička sredina ( $\mu\text{m}$ )
Uzorak 10	1000	1	11,196
Uzorak 11	1000	3	34,7
Uzorak 12	1000	5	80,5

Uvrštavanjem temperature i vremena u jednadžbu (24) izračunata je debljina boridnog sloja za uzorak 12 iz tablice 10:

$$d = 86,1 \mu\text{m} \quad (25)$$

Daljnijim uvrštavanjem (25) u (11) izračunata je konstanta rasta boridnog sloja:

$$K = 4,78 \times 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad (26)$$

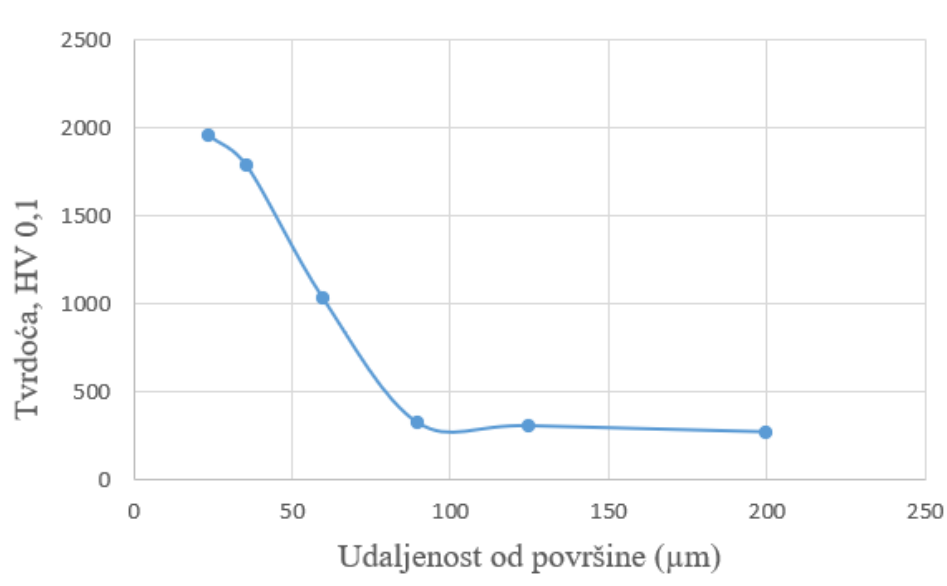
Usporedbom izmjerene debljine boridnog sloja i one predviđene matematičkim modelom dobiva se greška matematičkog modela:

$$R = \frac{d_{\text{mat}} - d_{\text{mjer}}}{d_{\text{mjer}}} \times 100\% = 6,96\% \quad (27)$$

Također za uzorak 12 je provedeno je ispitivanje mikrotvrdoće po poprečnom presjeku metodom Vickers HV 0,1. Dobiveni podaci su navedeni u tablici 11 i na slici 44.

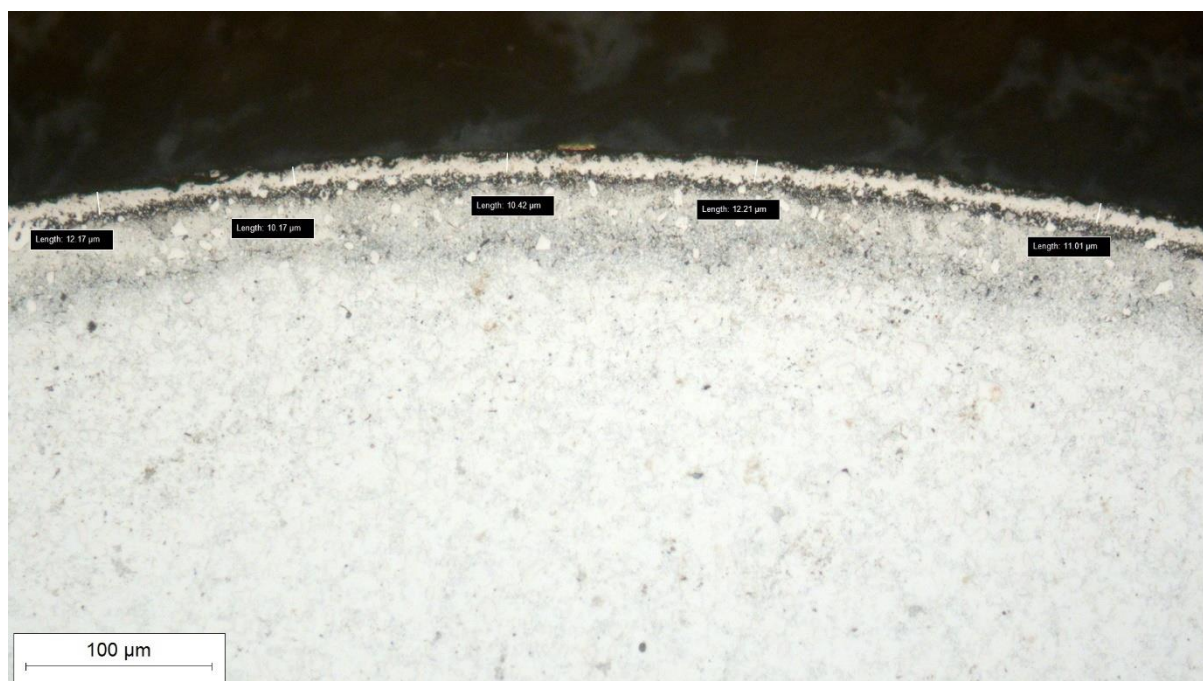
**Tablica 11. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku uzorka 12 boriranog na 1000 °C /5 h**

Udaljenost od površine ( $\mu\text{m}$ )	HV 0,1
24	1954
36	1782
60	1030
90	322
125	306
200	271

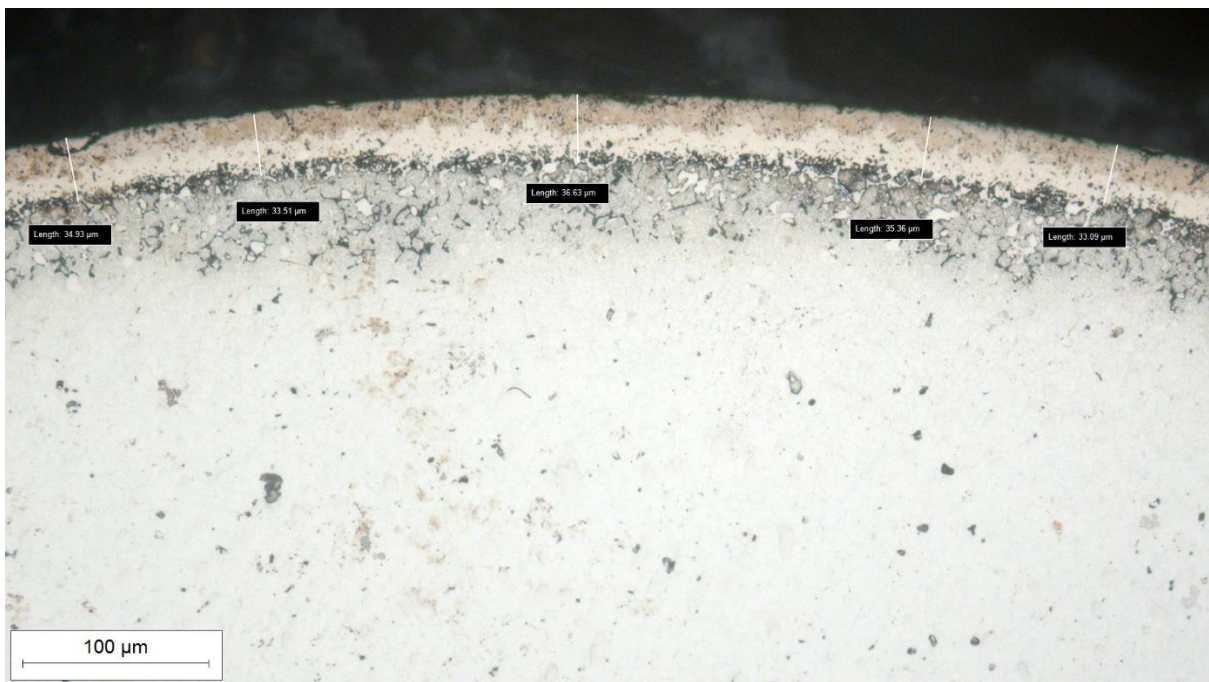


**Slika 44. Mikrotvrdoća po poprečnom presjeku za uzorak 12**

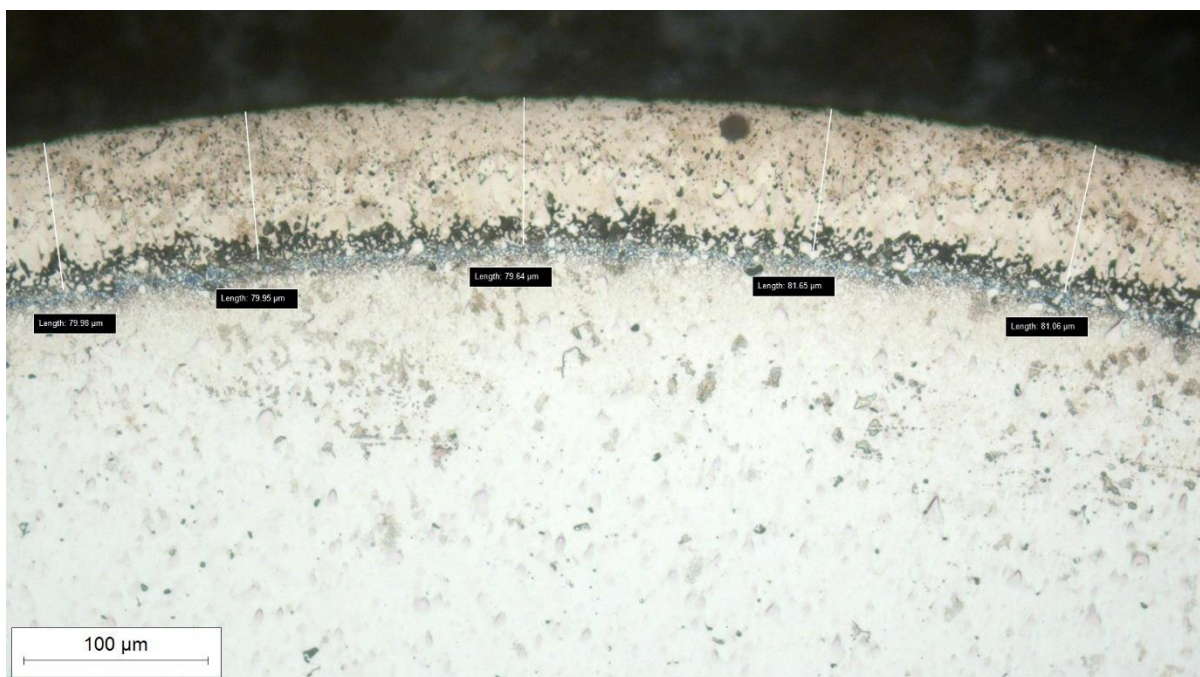
Na svjetlosnom mikroskopu su analizirane mikrostrukture uzoraka 10 do 12. Na donjim slikama (slika 45 do slika 47) prikazana je mikrostruktura boriranog sloja na uzorcima 10, 11 i 12 i jezgre (slika 48).



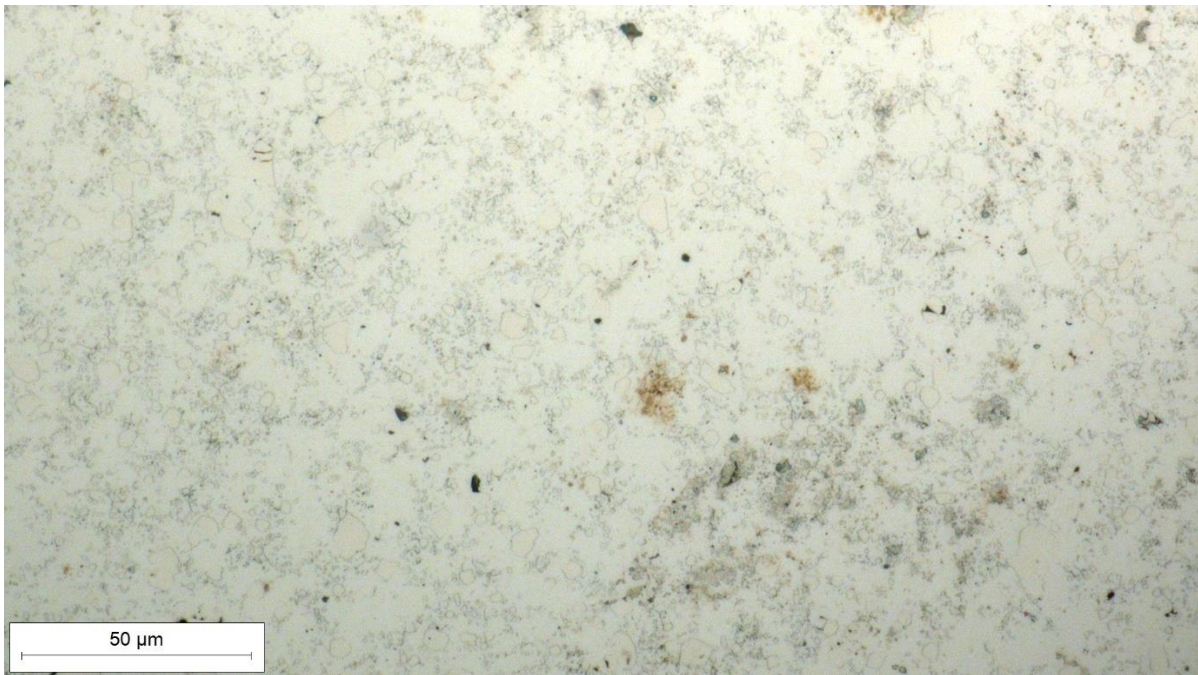
**Slika 45. Mikrostruktura uzorka 10, boriranog na  $T = 1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ , nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u**



**Slika 46. Mikrostruktura uzorka 11, boriranog na  $T = 1000^{\circ}\text{C}/3 \text{ h}$ , nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u**



**Slika 47. Mikrostruktura uzorka 12, boriranog na  $T = 1000^{\circ}\text{C}/5 \text{ h}$ , nagriženo u 3 %-tnom NITAL-u**



**Slika 48. Jezgra uzorka 10**

Jezgra boriranih uzoraka je ostala feritna s vidljivim karbidima kroma izlučenim u mikrostrukturi matrice.



## 5. ZAKLJUČAK

U radu je opisan postupak boriranja u prašku na martenzitnom nehrđajućem čeliku X90CrMoV18. Opisana je kinetika kemijskih i difuzijskih procesa boriranja i izveden je model za predviđanje debljine boridnog sloja utemeljen na Arrheniusovom zakonu za toplinski aktivirane procese. Na temelju devet različitih kombinacija temperature (850 °C, 900 °C, 950 °C) i vremena boriranja (1 h, 3 h, 5 h) dobiven je skup ispitnih uzoraka pogodan za postavljanje matematičkog modela za predviđanje debljine boridnog sloja i brzine rasta sloja na martenzitnom nehrđajućem čeliku X90CrMoV18 u prašku DURBORID G u ovisnosti o temperaturi i vremenu boriranja.

Borirani uzorci su analizirani svjetlosnom mikroskopijom i ispitivanjem mikrotvrdoće. Pomoću izvedenog matematičkog modela i regresijske analize eksperimentalno određenih debljina boridnog sloja, određena je vrijednost aktivacijske energije boriranja i konstante rasta boridnog sloja. Postavljeni matematički model za predviđanje debljine boridnog sloja validiran je provedbom tri pokusa boriranja na temperaturi od 1000 °C u trajanju 1 h, 3 h i 5 h. Predviđene i postignute debljine boridnog sloja razlikuju se za 7 %.

Na temelju provedenih ispitivanja i metalografskih analiza zaključuje se sljedeće:

- da se povećanjem temperature boriranja, ali i trajanja procesa, postiže povećanje debljine boridnih slojeva
- na svim uzorcima je postignuta dvofazna struktura boridnog sloja sačinjena od FeB i Fe<sub>2</sub>B. Boridni slojevi su ravne i nenazubljene morfologije, a ispod njih se nalazi sloj ugljika te difuzijska zona
- postignuta površinska tvrdoća borida nalazi se u rasponu vrijednosti od 1500 HV<sub>0,5</sub> do 1715 HV<sub>0,5</sub>, dok je jezgra feritno-karbidna mikrotvrdoće oko 250 HV<sub>0,1</sub>

Dobiveni rezultati boriranja su pokazali mogućnost postizanja kvalitetnih boridnih slojeva kod čelika X90CrMoV18 usprkos visokom udjelu ugljika i legiranih elemenata. Izračunati matematički model dobro predviđa debljinu boridnih slojeva uz relativno malu pogrešku.

**LITERATURA**

- [1] Chao Peng; The effect of boronizing on hardness, wear and corrosion properties of AISI 1018 and AISI 316L steels, 2020.
- [2] Qian Wang, Yip-wah Chung; Encyclopedia of Tribology. Springer, Boston, 2013.
- [3] H.-J. Hunger, G.Trute; Boronizing to produce wear-resistant surface layers,
- [4] Zimmerman C.; ASM Handbook, Steel heat treating fundamentals and processes, ASM International, Metals park, Ohio, 2013., 710.-722.,
- [5] D. Landek; Podloge za vježbe iz kolegija „Toplinska obrada“, dio „Svojstva čelika obrađenih toplinsko-kemijskim postupcima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2023.
- [6] von Goldbeck O.K., Iron-Boron Fe-B. Springer, Berlin, 1982.
- [7] Shoji, Y., et al. Boron–boron  $\sigma$ -bond formation by two-electron reduction of a H-bridged dimer of monoborane. Journal of the American Chemical Society 133, 2011.
- [8] Matijević B.; Predavanja iz kolegija “Tribologija i inženjerstvo površina“, dio Inženjerstvo površina, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2023.
- [9] D. Krumes, Površinske obrade toplinske obrade i inženjerstvo površina, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2004.
- [10] Dybkov, V. I.: Basics of formation of iron boride coatings, 2016.
- [11] A. Sinha, "Boriding (Boronizing)," in Heat Treating (Section: Surface Hardening of Steel), vol. 4. ASM Handbook, 1999, pp. 437–447
- [12] Ricardo Andrés García-Léon, José Martínez-Trinidad, Iván Campos-Silva & Wilbert Wong-Angel; Mechanical characterization of the AISI 316L alloy exposed to boriding process. Dyna, Medellin, 2020., 34-41
- [13] Milinović A., Marušić V., Konjatić P., Beriće N.; Effect of carbon content and boronizing parameters on growth kinetics of boride layers obtained on carbon steels
- [14] Krumes D., Toplinska obrada, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski brod, 2000.
- [15] Kayali Y., Buyuksagis A., Yalcin., Yilmaz.; Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel, Metals and materials international, 2013. 1053.-1061.
- [16] M. Hanson, Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York, 1958.
- [17] Milinović A., Krumes D., Marković R.; An investigation of boride layers growth

- 
- kinetics on carbon steels, University in Osijek, Mechanical faculty in Slavonski Brod. Tehnički vjesnik, 19, 2012., 27-31
- [18] I. Oezbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik; Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant
- [19] Garrison Jr., Amuda; Stainless steels: Martensitic
- [20] Rede V.; Skripta iz kolegija „Posebni metalni materijali“, dio „Nehrđajući čelici“, FSB
- [21] 440B Stainless Steel Data Sheet - West Yorkshire Steel Co Ltd: [440B Stainless - Delivered in UK by West Yorkshire Steel \(westyorkssteel.com\)](#)
- [22] Edelstahl, D. (2022.). SPECIAL STEELS. Dohvaćeno iz Stainless steel: <https://www.doerrenberg.de/en/downloads-special-steels-en/#nichtrostEN>