

# Utjecaj kemijskog sastava čelika na svojstva aluminiziranih slojeva

---

**Babić, Damir**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*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:235:597134>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-31**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Damir Babić**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student

Damir Babić

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću i dr. sc. Ivanu Kumiću na pruženoj pomoći pri izradi ovog rada. Svojim primjedbama i savjetima uvelike su utjecali na kvalitetu rada.

Damir Babić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum - 1.12.2016.	Prilog
Klasa: 602-07/16-6/3	
Ur.broj: 15-1703-16-385	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: Damir Babić

Mat. br.: 0035171063

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj kemijskog sastava čelika na svojstva aluminiziranih slojeva**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of chemical composition of steels on properties of aluminized layers**

Opis zadatka:

Aluminiziranje čelika uglavnom se provodi u svrhu poboljšanja kemijske postojanosti te otpornosti na trošenje različitih kvaliteta čelika. Kod konstrukcijskih i alatnih čelika primjena aluminiziranja je uglavnom iz razloga poboljšanja kemijske postojanosti dok kod nehrđajućih čelika razlog primjene je u poboljšavanju otpornosti na trošenje. Konvencionalni postupak aluminiziranja uglavnom se provodi pri temperaturi iznad 900 °C u trajanju od nekoliko sati i primjenjuje se kod nehrđajućih čelika. Kod alatnih čelika može se primjeniti i niskotemperaturno aluminiziranje pri znatno nižim temperaturama. Granulati za aluminiziranje se uglavnom sastoje od Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao punila te aktivatora koji su najčešće AlCl<sub>3</sub>, NaCl ili NH<sub>4</sub>Cl.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati postupak aluminiziranja različitih vrsta čelika, prema literaturnim podacima navesti svojstva dobivenih slojeva i utjecaj tehnoloških parametara procesa aluminiziranja na svojstva dobivenih slojeva.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je odabrati tri različita čelika, izraditi uzorke te odabrati potrebne tehnološke parametare i provesti postupke obrade uzoraka. Primjenom suvremenih standardiziranih metoda provesti karakterizaciju dobivenih slojeva.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

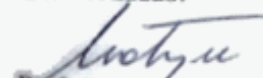
Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

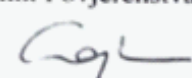
Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

## POPIS SLIKA

Slika 1. Potrošnja aluminiya po sektorima u 2011. godini .....	3
Slika 2. Primjeri primjene aluminiya: a) kupola Crkve San Gioacchino, b) zrakoplovna industrija, c) ispušni sustav automobila, d) ambalažna industrija .....	4
Slika 3. Brodolom tankera Erika .....	5
Slika 4. Klasifikacija korozijskih procesa .....	6
Slika 5. Opća korozija .....	7
Slika 6. Korozija u procijepu – na otvorenom dijelu kotla kod nelegiranog čelika .....	8
Slika 7. Rupičasta korozija .....	9
Slika 8. Interkristalna korozija .....	9
Slika 9. Decinkacija mjedi .....	10
Slika 10. Erozijska korozija – kavitacija nelegiranog čelika .....	11
Slika 11. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina .....	12
Slika 12. Shematski prikaz postupaka modificiranja, d – debljina površinskog sloja .....	13
Slika 13. Promjena temperature s obzirom na udaljenost od površine .....	14
Slika 14. Dijagram mogućeg postupka cementiranja čelika .....	15
Slika 15. Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem ili nitrokarburiranjem.....	16
Slika 16. Shematski prikaz postupaka prevlačenja, d – debljina površinskog sloja .....	17
Slika 17. Primjeri spremnika koji se koriste u postupcima galvaniziranja .....	19
Slika 18. Dijagram stanja Fe-Al.....	21
Slika 19. Mikrostruktura čelika nakon provođenja aluminiziranja uranjanjem u taljevinu aluminiya.....	22
Slika 20. Ovisnost debljine intermetalnog spoja o vremenu trajanja aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij.....	24
Slika 21. Ovisnost debljine sloja čistog aluminiya o vremenu trajanja aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij.....	25
Slika 22. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika: a) aluminiziranog u smjesi prahova, b) aluminiziranog u smjesi prahova + žareno u oksidirajućoj atmosferi.....	27

Slika 23. Debljina intermetalnog spoja u ovisnosti o vremenu trajanja procesa aluminiziranja u rastaljenom aluminiju .....	28
Slika 24 Mikrostruktura aluminiziranog niskougličnog čelika i aluminiziranog čelika s 11 % Cr nakon 5 godina u uporabi. ....	29
Slika 25. Utjecaj Si u talini aluminija na dubinu prevlake za 2 različita čelika.....	29
Slika 26. Uređaj za miješanje prahova .....	32
Slika 27. a) retorta za aluminiziranje u prahu, b) električna komorna peć .....	33
Slika 28. Dijagram postupka aluminiziranja .....	34
Slika 29. Ultrazvučna kupka .....	34
Slika 30. a) uzorci nakon aluminiziranja u smjesi praha I, b) uzorci nakon aluminiziranja u smjesi praha II.....	35
Slika 31. Uređaj LECO GDS 850A za optičku emisijsku spektrometriju (GDOS).....	35
Slika 32. Izgled površine nakon provođenja GDOS analize uzorka .....	36
Slika 33. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka A1 nakon aluminiziranja.....	36
Slika 34. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka A2 nakon aluminiziranja.....	37
Slika 35. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka B1 nakon aluminiziranja.....	37
Slika 36. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka B2 nakon aluminiziranja.....	38
Slika 38. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka C2 nakon aluminiziranja.....	39
Slika 40. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka D2 nakon aluminiziranja.....	40
Slika 41. Uređaj za zalijevanje uzoraka .....	41
Slika 42. Uzorci zaliveni u polimernu masu .....	42
Slika 43. Uređaj za brušenje uzoraka .....	42
Slika 44. Uređaj za poliranje uzoraka .....	43
Slika 45. Optički mikroskop.....	44

Slika 46. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka A1 a) 200x, b) 500x .....	44
Slika 47. Mikrostruktura jezgre uzorka A1, 200x .....	45
Slika 49. Mikrostruktura jezgre uzorka A2, 200x .....	45
Slika 50. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka B1 a) 200x, b) 500x.....	46
Slika 51. Mikrostruktura jezgre uzorka B1, 200x .....	46
Slika 52. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka B2: a) 200x, b) 500x .....	46
Slika 53. Mikrostruktura jezgre uzorka B2, 200x .....	47
Slika 54. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka C1: a) 200x, b) 500x .....	47
Slika 56. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka C2: a) 200x, b) 500x .....	48
Slika 57. Mikrostruktura jezgre uzorka C2, 200x .....	48
Slika 58. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka D1: a) 200x, b) 500x .....	48
Slika 59. Mikrostruktura jezgre uzorka D1, 200x .....	49
Slika 60. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka D2: a) 200x, b) 500x .....	49
Slika 61. Mikrostruktura jezgre uzorka D2, 200x .....	49
Slika 62. Mikrostruktura uzorka A u osnovnom stanju .....	50
Slika 63. Mikrostruktura uzorka B u osnovnom stanju.....	50
Slika 64. Mikrostruktura uzorka C u osnovnom stanju.....	50
Slika 65. Mikrostruktura uzorka D u osnovnom stanju .....	51
Slika 66. Uređaj za provođenje SEM/EDS analize .....	53
Slika 67. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka A1 .....	54
Slika 68. SEM snimka i EDS mapiranje površine površine uzorka A2.....	55
Slika 69. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka B1 .....	56
Slika 70. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka B2 .....	57
Slika 71. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka C1 .....	58
Slika 72. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka C2 .....	59
Slika 73. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka D1 .....	60
Slika 74. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka D2.....	61



**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija .....	2
Tablica 2. Tvrdoća pojedinih intermetalnih faza .....	22
Tablica 3. Standardna entalpija $\Delta H^0$ [K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ] i slobodna Gibbsova energija $\Delta G$ [KJmol <sup>-1</sup> ].....	23
Tablica 4. Utjecaj NH <sub>4</sub> Cl na debljinu nastalog sloja.....	26
Tablica 5. Kemijski sastav uzoraka.....	30
Tablica 6. Dodatne oznake uzoraka .....	31
Tablica 7. Smjesa prahova .....	32
Tablica 8. Parametri procesa aluminiziranja .....	33
Tablica 9. Parametri brušenja uzoraka .....	42
Tablica 10. Parametri poliranja uzoraka .....	43
Tablica 11. Debljine nastalih spojeva .....	52

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$\rho$	$\text{Kg/m}^3$	Gustoća
Tt	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura tališta
E	$\text{N/mm}^2$	Modul elastičnosti
$\alpha$	$10^{-6}/\text{K}$	Toplinska rastezljivost
G	$\text{m}/\Omega\text{mm}^2$	Električna vodljivost
Re	$\text{N/mm}^2$	Granica razvlačenja
Rm	$\text{N/mm}^2$	Vlačna čvrstoća
$\varepsilon$	%	istezljivost
t	h	vrijeme
d	$\mu\text{m}$	debljina
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura
$\Delta H^0$	$\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Standardna entalpija
$\Delta G$	$\text{KJmol}^{-1}$	Slobodna Gibbsova energija

## SAŽETAK

Zbog sve većih troškova uslijed propadanja proizvoda zbog korozije i ostalih uzročnika razvijaju se različiti načini zaštite proizvoda. Jedan je od načina postupcima inženjerstva površina na postojeći proizvod modificiranjem ili prevlačenjem unijeti neka nova svojstva u proizvod koja će ga štiti od neželjenih uzročnika propadanja. U ovom radu obrađen je postupak aluminiziranja kao jedan od postupaka inženjerstva površina kojim se na površini stvara sloj koji štiti cijeli proizvod u različitim agresivnim radnim uvjetima.

U teorijskom dijelu opisani su različite vrste korozija, postupci inženjerstva površina te aluminiziranje kao predstavnik skupine graničnih postupaka inženjerstva površina.

U eksperimentalnom dijelu provedeni su postupci aluminiziranja u smjesi prahova s aktivatorima AlCl i NaCl na uzorcima čelika C45, 42CrMo4, X5CrNi18-9 i X38CrMoV5. Na svim uzorcima provedena je GDOES analiza, metalografska analiza optičkim svjetlosnim mikroskopom, SEM analiza i EDS mapiranje površina.

Na uzorcima aluminiziranim u smjesi praha s aktivatorom AlCl potvrđena je difuzija aluminija u površinski sloj materijala, dok na uzorcima aluminiziranim u smjesi praha s aktivatorom NaCl suprotno od očekivanja nije postignuta difuzija ili je ona zanemarivo mala. Mogući je razlog tome mogućnost nekorektno provedenog postupka aluminiziranja.

**SADRŽAJ**

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KOROZIJA METALA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Vrste korozije .....	6
2.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu procesa .....	6
2.1.1.1 Kemijska korozija .....	6
2.1.1.2 Elektrokemijska korozija.....	7
2.1.2 Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja .....	7
2.1.2.1 Opća korozija .....	7
2.1.2.2 Galvanska korozija.....	8
2.1.2.3 Korozija u procijepu.....	8
2.1.2.4 Rupičasta korozija .....	9
2.1.2.5 Interkristalna korozija .....	9
2.1.2.6 Selektivna korozija.....	10
2.1.2.7 Erozijska korozija.....	10
2.1.2.8 Napetosna korozija.....	11
<b>3. POSTUPCI INŽENJERSTVA POVRŠINA .....</b>	<b>12</b>
3.1 Postupci modificiranja.....	13
3.1.1 Mehaničko modificiranje .....	13
3.1.2 Toplinsko modificiranje .....	13
3.1.3 Toplinsko-kemijsko modificiranje .....	14
3.1.3.1 Pougličavanje .....	14
3.1.3.2 Nitiranje .....	15
3.1.3.3 Boriranje.....	16
3.2 Postupci prevlačenja.....	17
3.2.1 Toplinska prevlačenja .....	17
3.2.2 Mehaničko prevlačenje .....	18
3.2.3 Kemijsko prevlačenja.....	18
3.2.4 Elektrokemijsko prevlačenje .....	18
3.2.5 Prevlačenje u parnoj fazi .....	19
3.3 Granične vrste postupaka .....	20
<b>4. ALUMINIZIRANJE .....</b>	<b>21</b>
4.1 Postupci aluminiziranja .....	23

---

4.1.1 Aluminiziranje uranjanjem u rastaljeni aluminij.....	24
4.1.2 Aluminiziranje u smjesi prahova.....	25
4.3 Utjecaj kemijskog sastava osnovnog materijala i medija za aluminiziranje .....	28
<b>5. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
5.1 Priprema uzorka i praha za aluminiziranje.....	30
5.2 Aluminiziranje u smjesi praha.....	32
5.3 Karakterizacija dobivenog sloja .....	34
5.3.1 Kvantitativna dubinska analiza kemijskog sastava .....	35
5.3.2 Metalografska analiza .....	41
5.3.2.1 Analiza uzoraka optičkim mikroskopom .....	43
5.3.2.2 Analiza primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije .....	52
<b>6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>63</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>64</b>
<b>PRILOG: EDS linijska analiza uzoraka .....</b>	<b>67</b>

## 1. UVOD

Zbog izlaganja čeličnih materijala različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima, koji mogu štetno djelovati, dolazi do smanjenja njihovih uporabnih svojstava. Mnoge od tih pojava događaju se pri dodiru materijala s fluidima (plinovima ili kapljevina). Najrašireniji štetni proces jest korozija, uslijed koje dolazi do nepoželjnog trošenja materijala kemijskim djelovanjem okoline. Prema statistici švedskog instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo oko 44% ukupno proizvedenog čelika. Nevjerojatan je i podatak iz 1975. godine koji kaže da je 40% proizvodnje čelika u SAD-u utrošeno na zamjenu korodiranih dijelova. Slične procjene navode i ostale zemlje [1].

Kako bi se zaštitili materijali od štetnog djelovanja korozije, danas se razvijaju različiti postupci i tehnologije kojima se nastoji povećati vijek trajanja proizvoda. Među njih se ubrajaju i postupci inženjerstva površina koji se u principu sastoje od površinskog tretiranja proizvoda kako bi se stvorio zaštitni sloj koji će štititi osnovni materijal od štetnog djelovanja okoline. Postoje različiti postupci inženjerstva površina, a neki se od njih temelje na modificiranju ili prevlačenju površine osnovnog materijala drugim elementom s ciljem zaštite osnovnog materijala.

Zbog izraženog afiniteta prema kisiku i velike korozijske postojanosti  $Al_2O_3$  spoja nastalim reakcijom aluminija i kisika danas aluminij ima široku primjenu u svijetu. Inženjerstvom površina nastoje se iskoristiti pozitivna svojstva aluminija tako da se različitim postupcima prevlačenja i modificiranja osnovnog materijala aluminijem poveća njegova otpornost na koroziju.

Osim afiniteta prema kisiku i korozijske postojanosti glavna svojstva aluminija koja ga određuju kao inženjerski materijal jesu povoljan omjer čvrstoće i gustoće ( $R_m/\rho$  je tzv. specifična čvrstoća), posebno kad se koristi u obliku legura, te omjer električne vodljivosti i gustoće, koji je najpovoljniji među svim metalima. Zbog toga aluminij istiskuje bakar iz uporabe za prijenos električne energije [2].

U tablici 1 navedena su važnija svojstva aluminija.

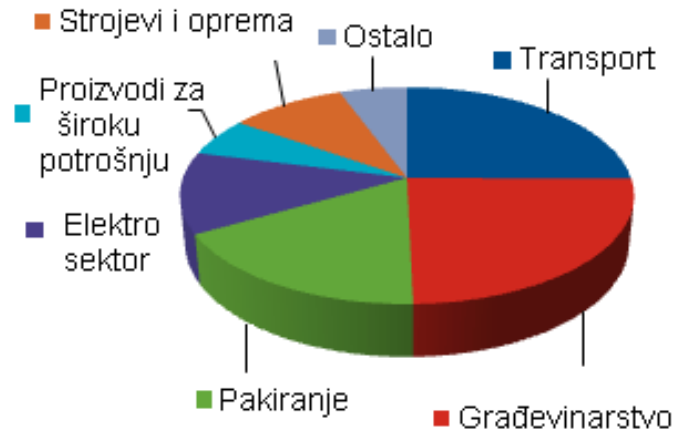
Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [2]

<b>Gustoća [Kg/m<sup>3</sup>]</b>	2700
<b>Talište [°C]</b>	660
<b>Modul elastičnosti [N/mm<sup>2</sup>]</b>	69000
<b>Toplinska rastezljivost [10<sup>-6</sup>/K]</b>	23,8
<b>Električna vodljivost [m/Ωmm<sup>2</sup>]</b>	36...37,8
<b>Granica razvlačenja [N/mm<sup>2</sup>]</b>	20...120
<b>Vlačna čvrstoća* [N/mm<sup>2</sup>]</b>	40...180
<b>Istezljivost* [%]</b>	50...4

\*ovisno o stanju obrade

Proces dobivanja aluminija provodi se tako da se prvo iz aluminijeve rude, najčešće boksita, dobiva čista glinica. Da bi se došlo do glinice, boksit se najprije izlučuje s otopinom NaOH pri visokim temperaturama i tlakovima, pri čemu aluminij prelazi u otopinu aluminata (NaAlO<sub>2</sub>), nakon toga se iz aluminatne otopine taloži čisti Al(OH)<sub>3</sub>. Dobiveni se Al(OH)<sub>3</sub> kalcinira da bi se odstranila voda i dobio konačni produkt glinica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dobivena glinica odlazi tada na elektrolizu u rastaljenom kriolitu Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Elektroliza se provodi uz ugljične elektrode. Takva vrsta elektrolize naziva se elektroliza taline ili elektroliza u rastaljenom stanju i može se reći da je to danas jedini način dobivanja aluminija, makar se stalno pokušavaju otkriti i uvesti neke nove metode [3].

Sve se veći broj korisnika proizvoda od tradicionalnih materijala, uvidjevši prednosti korištenja aluminijevih legura, odlučuje za korištenje aluminijevih izvedbi istog proizvoda unatoč većim troškovima. Slika 1 prikazuje potrošnju aluminija po pojedinim sektorima [3].



Slika 1. Potrošnja aluminija po sektorima u 2011. godini [3].

Zbog svoje gustoće, kao i antikorozivnosti, aluminij je idealan materijal za sve klimatske uvjete i lokacije i zbog toga mu je najveću primjenu u građevinarstvu. Primjer primjene aluminija u građevinarstvu aluminijski je lim kupole Crkve San Gioacchino u Rimu, koja je postavljena još 1887. godine, a još je uvijek u odličnom stanju uz minimalno održavanje. Ona je ujedno i primjer dugoročne trajnosti aluminija [3].

Druga najveća primjena aluminija je u transportu. Suvremena komercijalna zrakoplovna industrija nikad ne bi uspjela bez njega. Braća Wright prvi su avion napravila 1903. godine s motorom od aluminijskog bloka kako bi smanjili težinu. Aluminijeve legure temeljni su materijal za izradu strukturnih komponenata zrakoplova još od 1930. godine. Aluminijeve legure podnose opterećenja koja su sastavni dio leta na velikim visinama. Aluminijeve legure pretežno se koriste za trup, krila te potpurnu konstrukciju komercijalnih zrakoplova [4].

Neke procjene govore da je udio aluminija oko 80% mase konstrukcije zrakoplova. Standardni Boeing 747 sadrži otprilike 75000 kg aluminija. [3]

Upotreba aluminija u automobilskoj industriji je u posljednjem desetljeću napravila revoluciju. Koriste se aluminizirani materijali ispušnih sustava gdje postoji velika opasnost od oksidacije i korozije. Cilindri, karoserije, blokovi motora, naplatci itd. u velikoj su mjeri istovremeno smanjili masu automobila i poboljšali im performanse [3].

Aluminij ima široku primjenu i u ambalažnoj industriji kod pakiranja hrane, pića, lijekova itd. prednosti upotrebe aluminijske ambalaže su višestruke: lako je oblikovljiv, lagan je, ne podliježe koroziji, pogodan je za recikliranje, te ima dobar omjer čvrstoće i gustoće.





a)



b)



c)



d)

Slika 2. Primjeri primjene aluminija: a) kupola Crkve San Gioacchino, b) zrakoplovna industrija, c) ispušni sustav automobila, d) ambalažna industrija

## 2. KOROZIJA METALA

Korozija dolazi od latinske riječi *Corrodere*, što znači nagristi. S termodinamičkog stajališta to je prijelaz materijala u stabilnije stanje.

Korozija se definira kao nepoželjno ili nenamjerno trošenje materijala jer je ona spontani proces što nastaje kao posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali) [1].

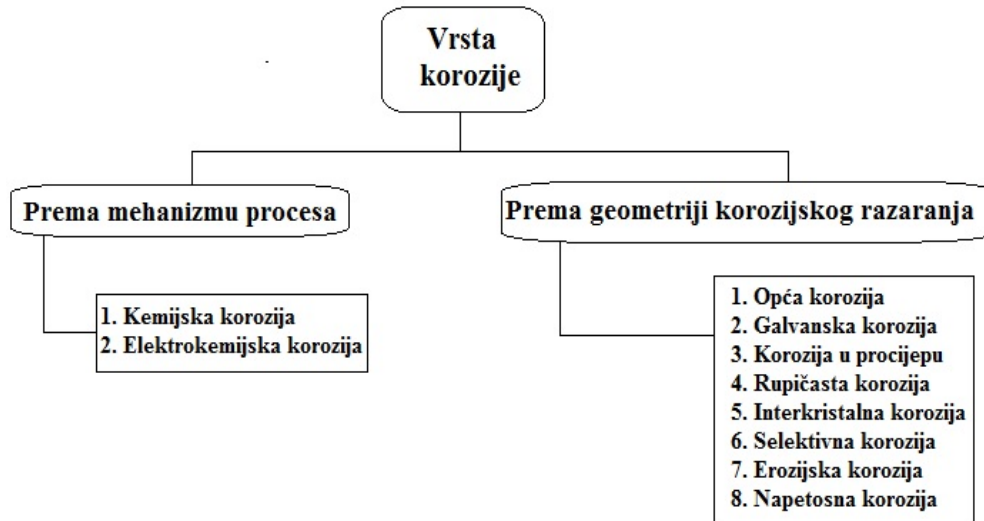
Osim što je uzrok materijalne štete, korozija je uzrok i brojnih nesreća koje su dovele do ekoloških katastrofa i smrti brojnih ljudi. Primjer je malteški tanker Erika koji je potonuo 1999. godine oko 10 km od francuske obale, pri čemu je došlo do izlivanja 10000 t nafte i zagađenja 400 km obale. Smatra se da su uzrok nesreće problemi s korozijom, koji su počeli 5 godina prije nesreće. Godine 1992. u Amsterdamu se srušio putnički zrakoplov, pri čemu su poginule 43 osobe. Uzrok pada bilo je odvajanje motora od krila aviona uslijed korozije komponenata nosivog sklopa motora. Zbog sličnog razloga godinu dana prije srušio se Boeing 747 – 200 F odmah nakon polijetanja. Cijevi u naftnim postrojenjima često pucaju uslijed korozije. Posljedica su izlivanje nafte u tlo i obližnje rijeke, kao što je bio slučaj kod Popovače, gdje se izlilo 600 l nafte. Kod Ivanić Grada izlilo se preko 500 l nafte. Slučaj ugrožavanja ljudskih života i nanošenja materijalne štete dogodio se i u Splitu 2001. godine, gdje su uslijed korozije armature dva balkona pala sa zgrade [5].



Slika 3. Brodolom tankera Erika [6].

## 2.1 Vrste korozije

Vrste korozije uobičajeno se dijele prema mehanizmu procesa i prema geometriji korozijskog razaranja. Na slici 4 prikazana je podjela korozijskih procesa.



Slika 4. Klasifikacija korozijskih procesa

### 2.1.1 Vrste korozije prema mehanizmu procesa

Prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se odvija korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku.

#### 2.1.1.1 Kemijska korozija

Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalima (najčešće oksidi i sulfidi). Sastoji se od reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji izazivaju kemijsku koroziju organske su tekućine i vrući plinovi [7].

Primjer je takvog tipa korozije stvaranje poroznih željeznih oksida ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pri povišenim temperaturama iznad  $500\text{ }^\circ\text{C}$  kod nelegiranih čelika [8].

Tok i intezitet kemijske korozije ovisi o:

- metalu koji korodira (sastav i struktura),
- fizikalnim uvjetima (hrapavost površine, naprezanja, temperatura, brzina gibanja okoline),
- agresivnoj okolini (sastav i koncentracija okoline),
- korozijskim produktima ( fizikalna i kemijska svojstva korozijskih produkata).

### 2.1.1.2 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli, vlažno tlo i vlažna atmosfera [1].

Elektrokemijski proces nastupa kada postoji razlika elektropotencijala dvaju elemenata kratko spojenih u galvanskom spoju, npr. dva različita metala u elektrolitu, različiti mikrostrukturni konstituent ili nehomogenosti u strukturi [8].

Osnovni parametri koji utječu na tok i intenzitet procesa elektrokemijske korozije jesu sljedeći [1]:

- sastav i struktura materijala,
- stanje površinske obrade materijala, temperatura,
- koncentracija vodikovih iona i kisika u elektrolitu.

### 2.1.2 Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Korozijske pojave klasificiraju se često po svojem obliku i raspodjeli na površini materijala, tj. po geometriji korozijskog razaranja.

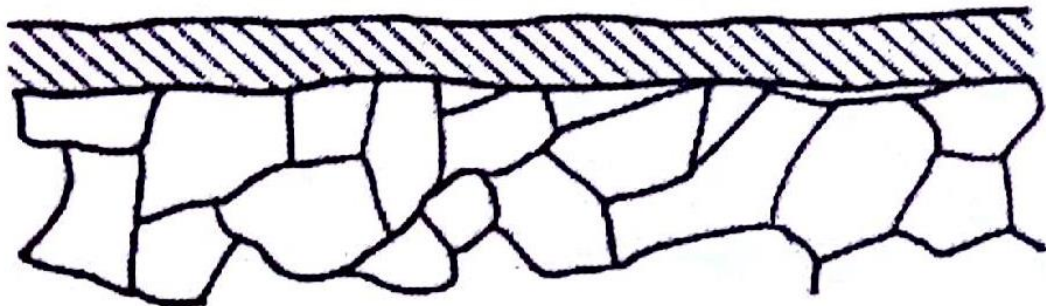
#### 2.1.2.1 Opća korozija

Opća korozija najrašireniji je i najčešći oblik korozije, ali i najmanje opasan jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada određeni dio treba popraviti ili zamijeniti novim. Opću koroziju uobičajeno nazivamo *hrđanje* [7].

Načini zaštite od opće korozije jesu [1]:

- legiranje, tj. dodavanje  $> 0,2\%$  Cu u niskougljičnim čelicima,
- izbor korozijski postojanog čelika,
- prevlačenjem organskim prevlakama,
- galvansko prevlačenje (npr. cinčanje, niklanje itd.),
- dodavanjem inhibitora korozije u okolni medij,
- elektrokemijske metode zaštite.

Na slici 5 prikazan je primjer opće korozije koja zahvaća cijelu površinu materijala.



Slika 5. Opća korozija [2]

### 2.1.2.2 Galvanska korozija

Galvanska korozija nastaje spajanjem dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije metala koji ima niži električni potencijal [1].

Sama razlika potencijala metala nije dovoljna za procjenu rizika od galvanske korozije. Na pojavu galvanske korozije i njezin intenzitet utječu i odnos površina anode i katode, protok fluida, temperatura, sastav elektrolita itd. Ako je nužno koristiti se različitim metalima u konstrukciji, potrebno ih je međusobno izolirati, npr. prevlakama. Ako se različiti metali nalaze u elektrolitu, a dobro su izolirani, korozijski proces neće nastupiti [1].

### 2.1.2.3 Korozija u procijepu

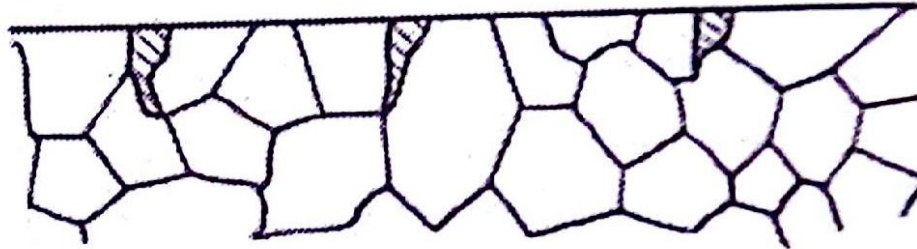
Korozija u procijepu nastaje u područjima dodira dvaju dijelova od istog konstrukcijskog materijala. Između dvaju konstrukcijskih elemenata nastaje razlika u koncentraciji elektrolita. Korozija je obično veća na malim zaštićenim mjestima u procijepu gdje se dva metala spajaju. Korozija u procijepu može biti uzrokovana i atmosferskim uvjetima, npr. zadržavanje vode, dok se ostatak površine cijedi i suši [9].



Slika 6. Korozija u procijepu – na otvorenom dijelu kotla kod nelegiranog čelika [9]

#### 2.1.2.4 Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (eng. *Pitting*) lokalni je oblik korozije koji napada samo neke dijelove, a ne cijelu površinu. Na slici 7 prikazan je primjer rupičaste korozije, gdje se vidi kako je do nastajanja koruzijskog produkta u obliku rupica došlo samo na nekim dijelovima na površini materijala.



Slika 7. Rupičasta korozija [2]

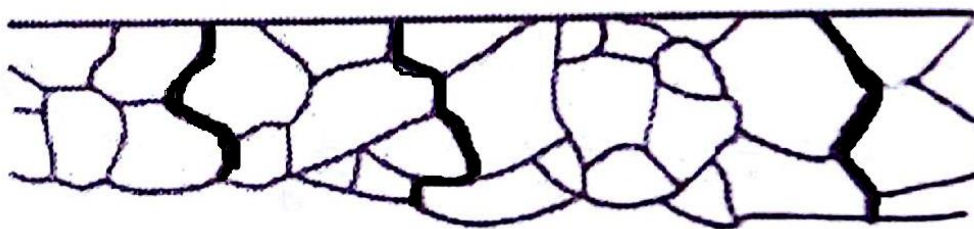
Na nastanak rupičaste korozije utječu [1]:

- nehomogenosti u strukturi,
- lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitne prevlake na površini materijala,
- lokalno djelovanje mikroorganizama.

Upotrebom čelika s dodatkom od 2 % Mo ili za zahtjevnije sredine superaustenitni čelik s 20-25 %Cr, 20-25 %Ni te 4-5 %Mo sprječava se nastanak rupičaste korozije.

#### 2.1.2.5 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija predstavlja posebno opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granica zrna, kao što je prikazano na slici 8, čime se izaziva razaranje metala na granicama zrna, šireći se u dubinu [2].



Slika 8. Interkristalna korozija [2]

Ovaj tip korozije najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminijske. Posebno su podložni austenitni Cr-Ni i feritni Cr čelici koji se inače smatraju potpuno koruzijski postojanima, dok martenizirani čelici nisu podložni ovom procesu korozije [2].

Kod Cr-Ni čelika interkristalna korozija nastaje kada na granicama zrna, a pri temperaturama do 800 °C zbog difuzijskih procesa dolazi do tzv. senzibilizacije austenita, odnosno formiranja Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, karbida koji imaju visok udio Cr. Istovremeno se osiromašuje područje uz granice zrna s Cr, nakon

čega ta granična područja više ne ispunjavaju opći uvjet postojanosti na koroziju koji govori da udio Cr mora biti minimalno 12 % [1].

Interkristalna korozija može se spriječiti sniženjem udjela C u čeliku, čime se onemogućuje izlučivanje karbida, zatim žarenjem, čime se  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  karbidi ponovno otapaju u austenitu te stabilizacijom Ti, Nb, Ta koji su jači karbidotvorci od Cr pa grijanjem nastaju njihovi karbidi, a ne opasni  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [1].

#### 2.1.2.6 Selektivna korozija

Selektivna korozija napada samo jednu od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala. Primjer je selektivne korozije pojava *decinkacije mjedi*, gdje dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna Cu matrica. Ovaj je tip korozije opasan jer pretvara čvrst i duktilan materijal u slab i krhak te podložan lomu. Zbog toga što nema velikih promjena u dimenzijama može proći neopaženo i izazvati veliku havariju [1].



Slika 9. Decinkacija mjedi

#### 2.1.2.7 Erozijska korozija

Erozijska korozija primjer je istovremenog djelovanja kemijskog (korozije) i fizikalnog (erozije) oštećivanja materijala. Erozijom se s površine skidaju zaštitni slojevi i onemogućuje se njihovo zaštitno djelovanje, a pritom dolazi do izlaganja površine materijala korozivnom djelovanju medija. Istovremeno, korozijom se povećava hrapavost površine metala, čime se tvrdi kompaktni metal pretvara u mekši, rahli korozijski produkt, što dodatno ubrzava eroziju [1].



Slika 10. Erozijska korozija – kavitacija nelegiranog čelika [9]

Na slici 10 prikazan je primjer posebnog oblika erozijske korozije, kavitacijska korozija. Kavitacijska korozija nastaje tamo gdje je brzina fluida tako velika da je povećanje tlaka dovoljno za stvaranje vodenih mjehurića koji tada implodiraju na površini. Te implozije stvaraju golemi porast tlaka koji oštećuje zaštitni sloj i čak izbacuje čestice samog metala [9].

Erozijska korozija može se spriječiti primjenom materijala veće korozijske i erozijske postojanosti, zaštitom nanošenjem prevlaka itd.

#### 2.1.2.8 Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. *Stress corrosion cracking*) oblik je korozije koji nastaje zbog istovremenog djelovanja vlačnih naprezanja i agresivnog okruženja na materijal konstrukcije. Vlačna naprezanja uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja, ali u pitanju mogu biti i vanjska nametnuta naprezanja. Pukotine se šire okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire se transkristalno ili interkristalno [1].

Za napetosnu koroziju moraju istodobno biti ispunjena 3 uvjeta [1]:

- materijal sklon napetosnoj koroziji,
- agresivni medij,
- naprezanje.

Legure su sklonije napetosnoj koroziji nego čisti metali. Austenitni Cr-Ni čelici pokazuju dobru otpornost na napetosnu koroziju [2].

Napetosna se korozija sprječava sniženjem zaostalih naprezanja toplinskom obradom, konstrukcijskim izmjenama, korištenjem inhibitora itd. [1].

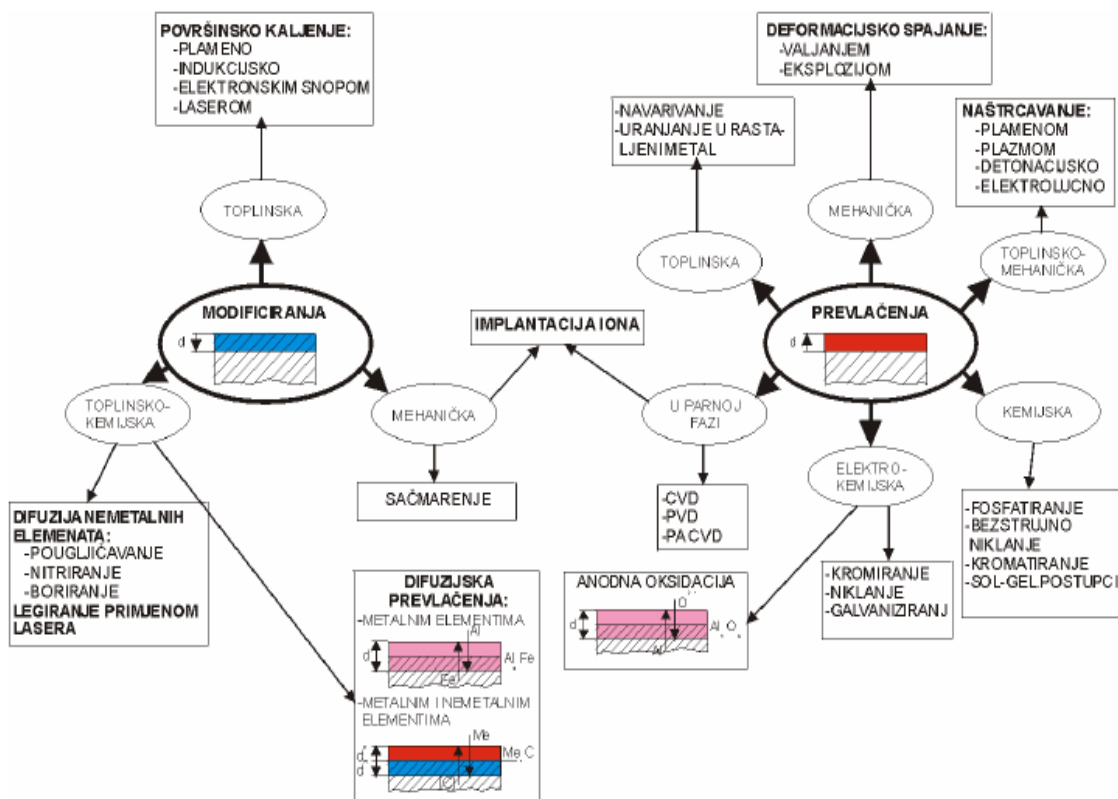


### 3. POSTUPCI INŽENJERSTVA POVRŠINA

Inženjerstvo površina disciplina je koja prekriva područje od pripreme, obrade pa sve do ponašanja obrađenog materijala u primjeni. Površina materijala može se obraditi modificiranjem ili prevlačenjem. Ne postoji univerzalni postupak, već svaki ima svoje prednosti i nedostatke u odgovarajućim uvjetima primjene [10].

Neki su od osnovnih ciljeva inženjerstva površina produžetak vijeka trajanja sustava, povećanje otpornosti na koroziju, tribološki zahtjevi, očuvanje prirodnih resursa i energije, zaštita okoliša smanjenjem količine nastalog otpada i niži troškovi održavanja [10].

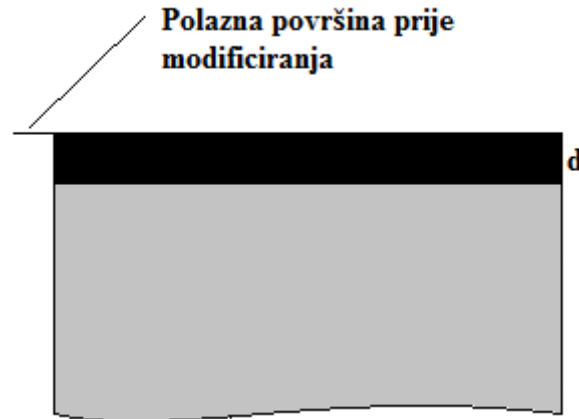
Na slici 11 prikazan je pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina.



Slika 11. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [11]

### 3.1 Postupci modificiranja

Modificiranjem se na već postojeću površinu različitim postupcima (mehaničkim, toplinskim i toplinsko-kemijskim) unose neka nova svojstva koja nisu karakteristična za taj materijal ili im se poboljšavaju postojeća svojstva.



Slika 12. Shematski prikaz postupaka modificiranja, d – debljina površinskog sloja

#### 3.1.1 Mehaničko modificiranje

Mehaničkim unošenjem tlačnih napetosti u površinski sloj obratka provode se promjene u kristalnoj rešetci (pomicanje i umnožavanje dislokacija), što pridonosi povećanju površinske otpornosti. Postupak kojim se to provodi jest postupak kontroliranog sačmarenja površina konstrukcijskih dijelova, najčešće zupčanika, s ciljem povećanja dinamičke izdržljivosti i nosivosti boka zuba [11].

Sačmarenje je jedan od načina obrade površine primjenom čelične sačme. Sačma se izbacuje iz mlaznica određenom brzinom da bi se na površini obrađivanog materijala izazvala plastična deformacija. Pri sačmarenju dolazi do očvrnuća pa se stupanj očvrnuća izražava omjerom  $\Delta HV/HV$  koji se zove relativni prirast tvrdoće. Prilikom ovog načina obrade zbog velikog zagrijavanja površine temperature mogu narasti do 1000 °C, što može umanjiti efekt očvršćenja zbog moguće termoplastične deformacije [12].

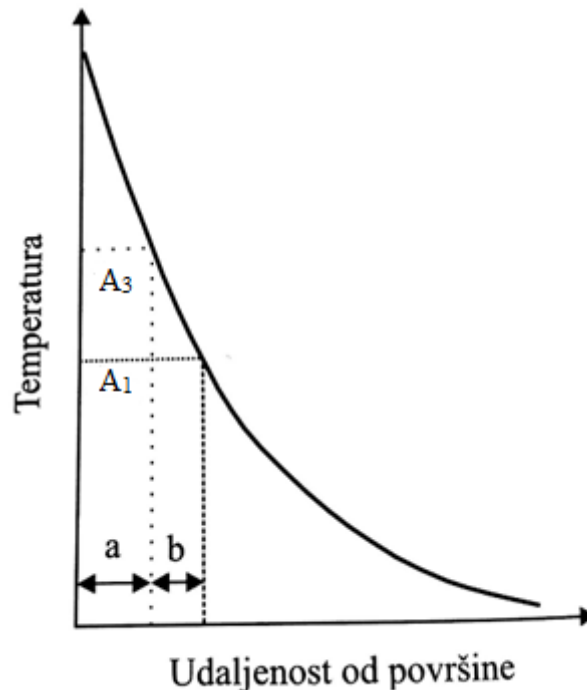
#### 3.1.2 Toplinsko modificiranje

Unošenjem topline u površinski sloj čelika i željeznih ljevova omogućuje se površinsko kaljenje. Zbog visoke gustoće toplinske energije i kratkog trajanja ugrijavanje je ograničeno samo na površinski sloj [11].

Postupkom površinskog kaljenja ugrijavanje ostaje ograničeno na tanki površinski sloj, dok jezgra ostaje izvan utjecaja ove toplinske obradbe [13].

Cilj je ovih postupaka kaljenjem površine postići tvrdi otpornu na trošenje površinu dok jezgra obratka ostaje duktilna i otporna na udarna opterećenja.

Na slici 13 prikazana je promjena temperature s obzirom na udaljenost od površine obratka.



Slika 13. Promjena temperature s obzirom na udaljenost od površine [10]

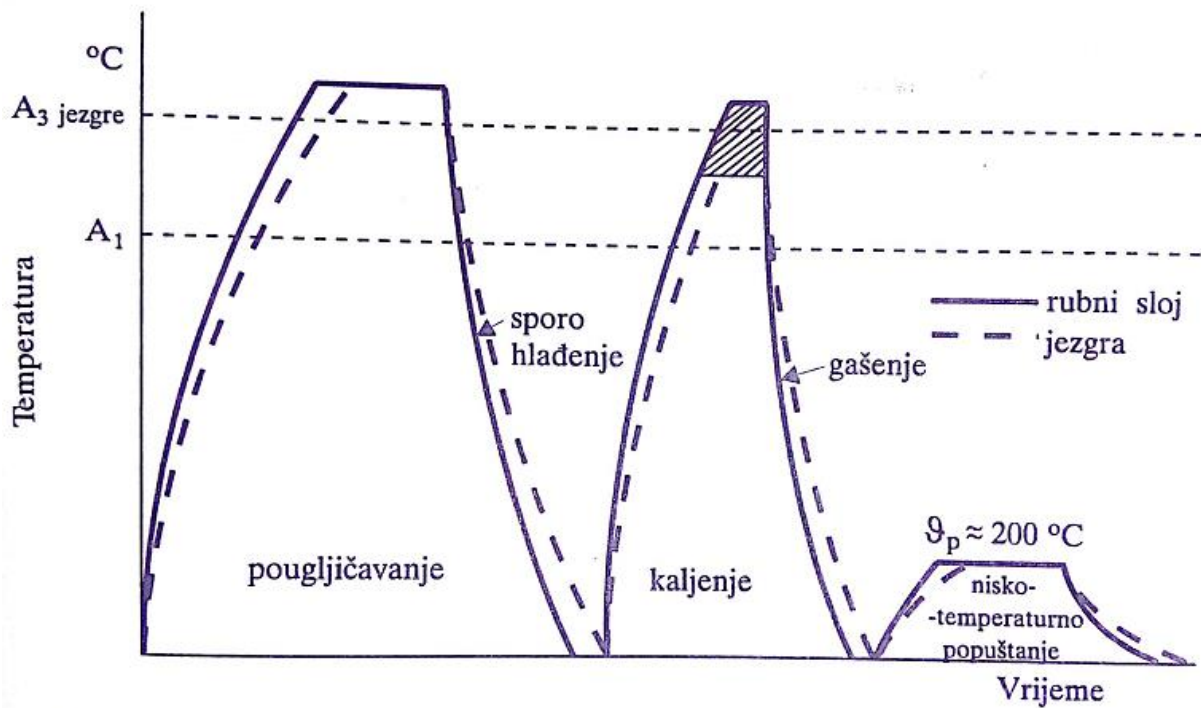
Površinski sloj (a) koji je ugrijan na temperaturu iznad  $A_3$  točke, austenitno područje, u potpunosti će se zakaliti, dok će se sloj (b) s temperaturom između  $A_3$  i  $A_1$  nepotpuno zakaliti, a središnji sloj praktički ostaje nepodvrgnut mikrostrukturnim promjenama te zadržava polaznu mikrostrukturu [10].

### 3.1.3 Toplinsko-kemijsko modificiranje

U ovu podskupinu spadaju postupci kod kojih se unošenjem toplinske energije omogućuje dodatno unošenje drugih kemijskih elemenata. Time se osnovnom materijalu u čvrstom stanju mijenja kemijski sastav a posljedično i mikrostruktura i svojstva površinskih slojeva. U industriji se uvelike primjenjuju postupci pougljičavanja, nitriranja, boriranja te kombinirani postupci istovremene difuzije ugljika i dušika (karbonitriranje i nitrokarburiranje) [11].

#### 3.1.3.1 Pougljičavanje

Pougljičavanje je dio cjelokupnog postupka cementiranja koji se osim pougljičavanja sastoji još od kaljenja i niskotemperaturnog popuštanja. Osnovni je cilj postupka postizanje tvrdih površinskih slojeva otpornih na trošenje, a da pritom jezgra niskougličnog čelika ostane žilava i otporna na udarna opterećenja. Na slici 14 prikazan je postupak cementiranja.



Slika 14. Dijagram mogućeg postupka cementiranja čelika [14]

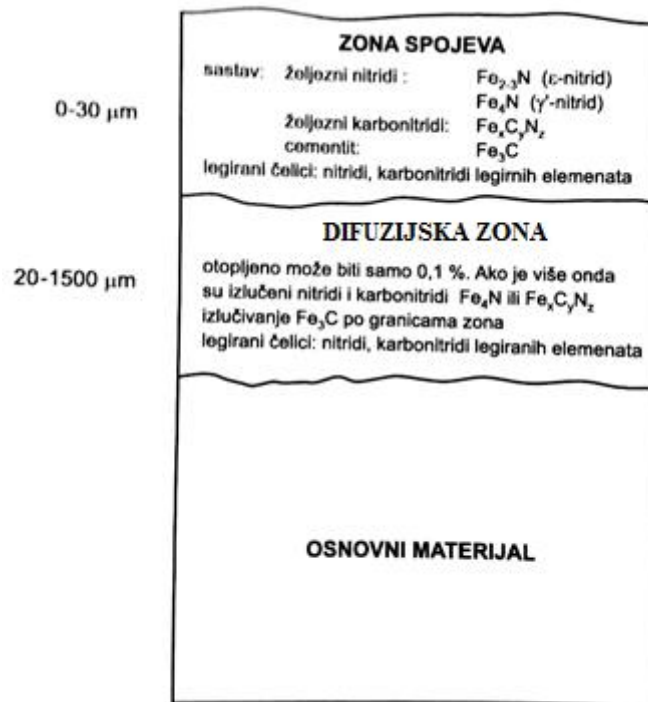
Pougljičavanje se provodi u sredstvu koje pri temperaturi austenitizacije predaje čeliku ugljik. Površinski sloj čelika obogaćuje se ugljikom na 0,7 – 0,9 % C. Taj udio pada s dubinom. Nakon provedenog pougljičavanja obradak se austenitizira i gasi kako bi se postigla visoko ugljična martenzitna mikrostruktura. Nakon pougljičavanja slijedi kaljenje, čije su temperature niže od temperature pougljičavanja jer porastom ugljika u površinskom sloju točka linije A<sub>3</sub> niže je na dijagramu za veći udio ugljika te je time i temperatura austenitizacije niža. Ovo pravilo vrijedi u slučaju da su svojstva rubnog sloja važnija od svojstva jezgre. U suprotnom slučaju ako su svojstva jezgre važnija, izabire se viša temperatura austenitizacije [14].

### 3.1.3.2 Nitriranje

Nitriranje je postupak toplinske obrade kod kojeg dodavanjem dušika čeliku nastaje površinski sloj koji se sastoji od zone spojeva i difuzijske zone (slika 15). U zoni spojeva nastaju željezni nitridi (Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N), odnosno spojevi s elementima kojima su nitrirani čelici legirani (npr. AlN, CrN itd.). Neposredno ispod zone spojeva nalazi se difuzijska zona koja nastaje difuzijom dušika. Ta je zona poprilično tvrda i debela. Dubina te zone ovisi o topivosti dušika u feritu, odnosno primarno o temperaturi nitriranja [10].

Nakon nitriranja, za razliku od pougljičavanja kod kojeg mora slijediti kaljenje, nema klasičnog kaljenja ni potrebe za brzim hlađenjem. Međutim, kod primjene postupaka nitriranja često se predmeti prije nitriranja poboljšavaju [13].

Osnovni je cilj nitriranja poboljšanje otpornosti na adhezijsko trošenje, bolja korozijska postojanost, povećanje tvrdoće, otpornost na umor.



Slika 15. Shematski prikaz površinskog sloja dobivenog nitriranjem ili nitrokarburiranjem [15]

Nitriranje se može uobičajeno provoditi [16]:

- u plinu,
- u solnim kupkama,
- u plazmi (ionitriranje).

U slučaju nitriranja u čistom amonijaku nastaje krhka zona spojeva, koja se mora skinuti brušenjem prije nego što materijal ide u eksploataciju. Kod nitriranja u solnim kupkama najpoznatiji je postupak Tenifer, kojim se postiže zona spojeva s izvrsnom otpornošću na adhezijsko trošenje [16]. Prednosti su ionitriranja u odnosu na ostale visoka kontrola i ponovljivost procesa, postupak je brži, moguće je postići nitrirani sloj bez zone spojeva te se već nakon nekoliko sati postiže uporabivi nitrirani sloj [13].

Nitrokarburiranje je postupak kojim se površina predmeta obogaćuje dušikom i ugljikom. Nitrokarburirani sloj ima veću dinamičku izdržljivost, povećanu otpornost na koroziju i poboljšana svojstva otpornosti na trošenje adhezijom [13].

### 3.1.3.3 Boriranje

Boriranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja kod kojeg difuzijom bora u površinske slojeve čeličnog predmeta nastaju spojevi sa željezom. Željezni boridi iznimno su visoke tvrdoće,

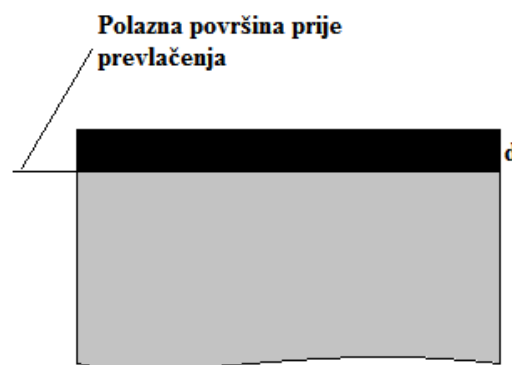
FeB (1800 - 2100 HV<sub>0,1</sub>), Fe<sub>2</sub>B (1400 – 1600 HV<sub>0,1</sub>). FeB je nešto tvrđi, ali znatno krhkiji te se zbog toga smatra nepoželjnim spojem i nastoji se postići Fe<sub>2</sub>B [13].

Boriranje se koristi kako bi se povećala otpornost na abrazijsko i adhezijsko trošenje, otpornost na koroziju i otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama.

Boriranje se može postići u bilo kojem agregatnom stanju: plinovitom, kapljevitom ili čvrstom. Za boriranje u plinovitom ili kapljevitom mediju potrebne su peći ili kupke, dok je za boriranje u čvrstom stanju dovoljna obična kalionička oprema. Glavna su prednost postupka boriranja u čvrstom sredstvu relativno niski troškovi opreme i sredstava u odnosu na ostale postupke boriranja [13].

### 3.2 Postupci prevlačenja

Prevlačenjem se na već postojeću površinu različitim postupcima (toplinskim, mehaničkim, kemijskim, elektrokemijskim ili iz parne faze) nanosi novi sloj koji služi za zaštitu osnovnog materijala.



Slika 16. Shematski prikaz postupka prevlačenja, d – debljina površinskog sloja

#### 3.2.1 Toplinska prevlačenja

Površinski sloj nastaje primjenom topline za rastaljivanje metalnog materijala koji se potom kristalizira na površini obrađivanog osnovnog metalnog materijala. Metalni se slojevi nanose postupcima navarivanja i uranjanja u rastaljeni metal [11].

Postupak navarivanja jest nanošenje dodatnog materijala na osnovni materijal zbog popravka istrošenih površina strojnog dijela ili alata. Navarivanje se izvodi zbog popunjavanja istrošenih površina ili radi poboljšanja površina na pojedinom strojnom dijelu ili alatu. Kod navarivanja se zbog lokalnog ograničenog taljenja osnovnog materijala postiže čvrsta veza između navarenog sloja i osnovnog materijala, ali postoji opasnost od nepoželjnih mikrostrukturnih promjena i naprezanja [10].

Prevlačenje uranjanjem u metalnu talinu relativno je jednostavan postupak, a uspjeh rada ovisi o temperaturi, vremenu, brzini uranjanja, brzini vađenja obrađivanog predmeta, sastavu taline itd. Pri uranjanju osnovnog metala u talinu (pokrivnog) metala moraju biti ispunjena dva uvjeta [10]:

- obrađivani metal mora imati znatno nižu temperaturu tališta od pokrivnog metala,
- mogućnost međusobnog legiranja obrađivanog metala i metalne prevlake.

Na površini osnovnog metala nastaje slitina koja na površini ima isti sastav kao talina i sloj međulegure u kojem udio osnovnog metala raste s udaljenošću od površine prevučenog sloja. Međusloj osigurava vrlo čvrsto prijanjanje prevlake uz podlogu [10].

### ***3.2.2 Mehaničko prevlačenje***

Mehaničkim djelovanjem ostvaruju se deformacijsko spajanje različitih metalnih materijala koji imaju bitno različita svojstva [11].

Platiranje je postupak kod kojeg se koristi plastična deformacija. Provodi se pod vrlo visokim tlakom koji dovodi do tečenja metalne prevlake (obloge), a eventualno i podloge (jezgre). Platiranje je zapravo oblaganje metala metodama plastične preradbe (valjanjem, provlačenjem, toplim prešanjem). Princip platiranja temeljen je na tome da se metal kojim se prevlači osnovni metal složi u paket i zagrije u peći. Nakon toga se zagrijani paket propusti kroz valjke, gdje se pod pritiskom slojevi međusobno zavare. Zatim se ponovno zagriju i valjaju do željene debljine platiranog lima. Platirane su obloge neporozne i odlično prijanjaju uz jezgru [10].

### ***3.2.3 Kemijsko prevlačenje***

Primjenjuje se uglavnom radi povećanja otpornosti na koroziju. Kromatiranje je postupak nanošenja kromovih prevlaka na metalne površine (cink, kadmij, Mg-legure, a ponekad i na bakar i njegove legure). Prevlake nastaju kao posljedica kemijske reakcije koja nastaje kada je metal uronjen ili poprskan odgovarajućom otopinom kromatne kiseline, kromatnih soli kao što je Na-kromat ili Na-dikromat. Kemijska reakcija dovodi do blagog otapanja površine metala i do nastajanja zaštitnog filma koji sadrži Cr-spojeve [10].

### ***3.2.4 Elektrokemijsko prevlačenje***

Galvaniziranje je jedno od područja praktične primjene elektrokemije. Pod pojmom galvaniziranje smatraju se postupci formiranja (tzv. galvanskih) slojeva od jednog metala na podlogama od drugog materijala, koji se izvode u elektrokemijskim reaktorima. Galvanizacija je postupak nanošenja metalnih prevlaka katodnom redukcijom metalnih iona, tj. elektrolizom [17].

Na uspjeh provođenja galvanskih postupaka utječu mnogi čimbenici, a najbitniji od njih su [17]:

- sastav elektrolita: u galvanskim elektrolitima moraju biti ioni koji sadrže metal prevlake,
- temperatura kupke,
- gustoća struje,
- materijal i oblik anode,
- relativno gibanje predmeta u kupki.



Slika 17. Primjeri spremnika koji se koriste u postupcima galvaniziranja [17]

### 3.2.5 Prevlačenje u parnoj fazi

Kod ovih postupaka radi se o postignuću zaštitnog sloja različitog sastava u odnosu na podlogu, ali koji nije difundirao u površinske slojeve, nego je samo nanesen. Osnovna je svrha ovih postupaka zaštita od trošenja alata i strojnih dijelova [13].

Postoje postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze ili CVD (eng. *Chemical Vapor Deposition*), koji se provode na temperaturama oko 1000 °C, zatim postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze ili PVD (eng. *Physical Vapor Deposition*), koji se provode na temperaturama oko 500 °C te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze ili PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* ).

CVD postupak uključuje interakciju između smjese plinova i površine zagrijanog osnovnog materijala. Princip postupka temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata i kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim plinovitim fazama za dobivanje krutog, gustog i stabilnog sloja ili prevlake na površini materijala. Kod PVD postupka materijal prevlake iz čvrste faze prevodi se u parnu fazu kroz vakuum na osnovni materijal, gdje se parna faza kondenzira u obliku tankog filma. PACVD je postupak koji koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanje osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih reakcija te omogućuje prevlačenje na nižim temperaturama i omogućuje prevlačenje svih površina obratka neovisno o smjeru izlaganja [18].



### 3.3 Granične vrste postupaka

Postupci difuzijskog prevlačenja sadrže elemente prevlačenja i modificiranja. Karakteristično je za ove metode da se difuzija odvija u dva smjera. Osim što novi element difundira u površinu obratka, istovremeno se, ali u nešto manjoj mjeri odvija difuzija elemenata iz površine obratka. Ti elementi iz površine ulaze s novim elementom u neke druge spojeve, odnosno faze stvarajući na površini obratka novi sloj [19].

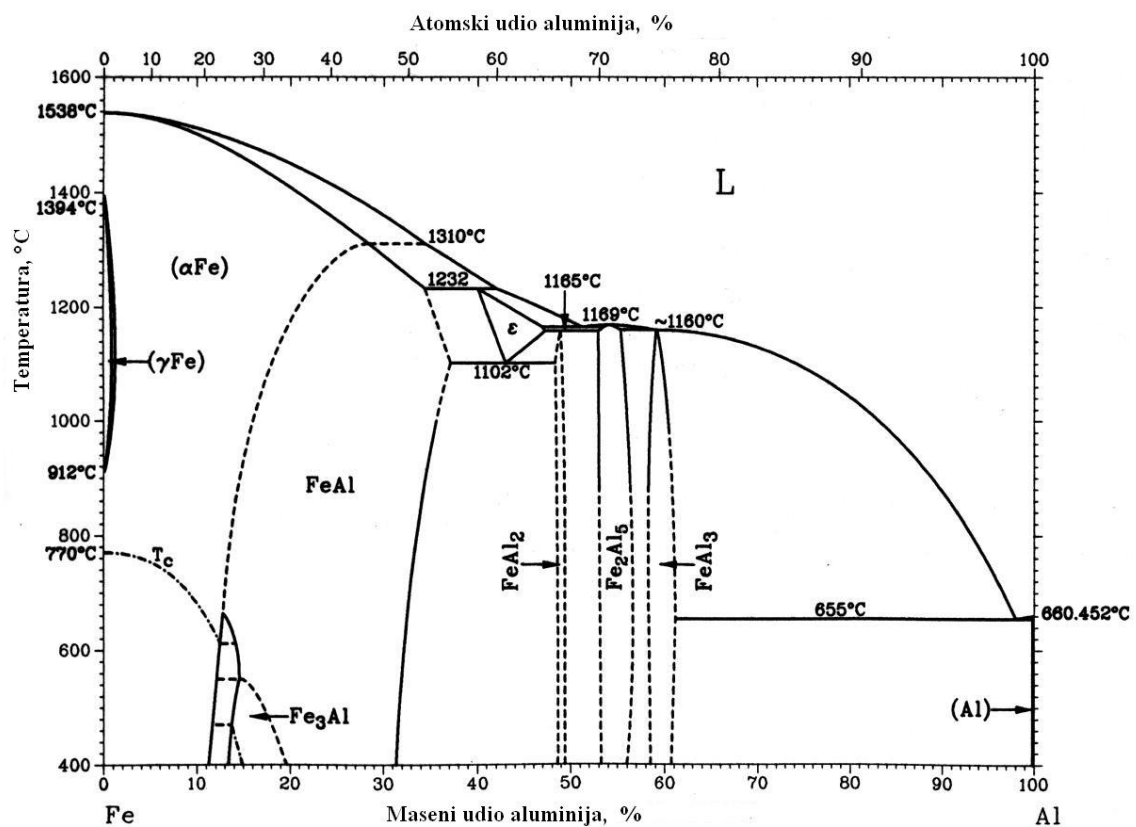
Donekle sličan postupak prethodno je opisano nitriranje, kod kojeg nastaje zona spojeva i difuzijska zona, ali postupkom ionskog nitriranja moguće je postići modificiranje bez zone spojeva.

Primjer je graničnog postupka aluminiziranje u smjesi praha, koje je u nastavku rada detaljnije opisano.

#### 4. ALUMINIZIRANJE

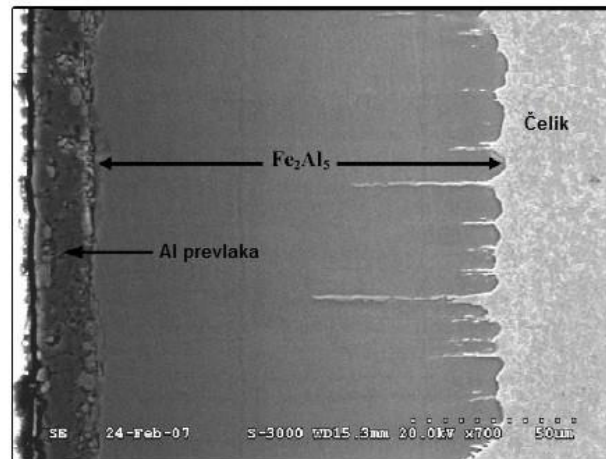
Aluminiziranje je postupak kod kojeg difuzijom aluminija u površinu osnovnog materijala nastaje prevlaka. Najčešće korišteni materijal koji se aluminiziraju jesu čelici i legure s povišenim sadržajem nikla. Aluminijska prevlaka na čelicima i ostalim metalima povišuje korozivnu otpornost u vodikovoj, ugljičnoj i sumpornoj atmosferi te otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama (500 – 800 °C) [20].

Aluminizirane prevlake na čeliku sastoje se od različitih Fe-Al intermetalnih spojeva, kao što su FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> itd. Intermetalni spojevi imaju kombinaciju dobrih svojstava kao što su mala gustoća, dobra otpornost na trošenje i otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama [21]. Na slici 18 prikazan je dijagram stanja sustava Fe-Al.



Slika 18. Dijagram stanja Fe-Al [22]

Na slici 19 prikazan je primjer mikrostrukture čelika nakon provođenja aluminiziranja u taljevini aluminija, gdje se jasno vidi nastali intermetalni spoj.



Slika 19. Mikrostruktura čelika nakon provođenja aluminiziranja uranjanjem u taljevinu aluminija [22].

U tablici 2 prikazane su pojedine intermetalne faze te njihove izmjerene tvrdoće.

Tablica 2. Tvrdoća pojedinih intermetalnih faza [23]

Faza	Mikrotvrdoća, HV
FeAl	650
FeAl <sub>2</sub>	810
Fe <sub>3</sub> Al	320
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	1010

Intermetalni spojevi poput FeAl<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> koji sadrže više aluminija krhki su i mogu biti problematični. Spojevi Fe<sub>3</sub>Al i FeAl s velikim udjelom željeza pokazuju dobru otpornost na trošenje, otpornost na oksidaciju i korozijsku postojanost. Iz tablice 3 može se očitati da intermetalni spojevi bogati aluminijem poput Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> posjeduju puno veću negativnu entalpiju stvaranja i Gibbsovu energiju, što znači da će se zbog toga taj sloj lakše formirati.

Tablica 3. Standardna entalpija  $\Delta H^0$ [K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>] i slobodna Gibbsova energija  $\Delta G$ [KJmol<sup>-1</sup>] [24]

Faza	$\Delta H^0$	$\Delta G$
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	-194	-19,6
FeAl <sub>2</sub>	-81,9	-16,9
FeAl	-51,2	-11,0
Fe <sub>3</sub> Al	-57,3	-4,8

#### 4.1 Postupci aluminiziranja

Postoje različiti metode aluminiziranja:

- aluminiziranje uranjanjem u rastaljeni aluminij,
- aluminiziranje u smjesi prahova,
- aluminiziranje naštrcavanjem,
- vakumsko aluminiziranje,
- plinsko aluminiziranje,
- elektrolitičko prevlačenje aluminijem.

Najčešće korišteni postupci u praksi jesu aluminiziranje uranjanjem u rastaljeni aluminij i aluminiziranje u smjesi prahova te su stoga ti postupci u nastavku opisani.

#### 4.1.1 Aluminiziranje uranjanjem u rastaljeni aluminij

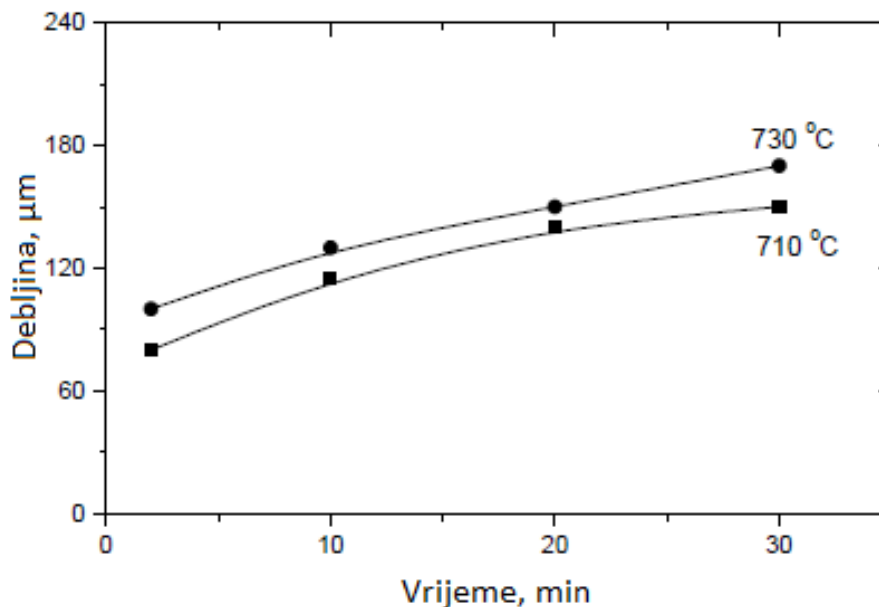
Aluminiziranje uranjanjem u taljevinu aluminija jedan je od najstarijih i najraširenijih postupaka nanošenja slojeva aluminija na površinu čelika. Aluminiziranje u taljevini aluminija ima znatno kraće vrijeme trajanja procesa, od 1 do 10 minuta. Proces se odvija pri povišenom tlakom. Više temperature uzrokuju poroznosti u površinskom sloju zbog ključanja taljevine, dok niže temperature rezultiraju nastankom tankog aluminiziranog sloja.

Postupak je sličan pocinčavanju. Držanjem obratka u taljevini aluminija dolazi do reakcije između obratka i rastaljenog aluminija, prilikom čega dolazi do stvaranja jednog ili više intermetalnih  $Fe_xAl_y$  spojeva između vanjskog sloja čistog aluminija i unutarnjeg sloja osnovnog materijala [20]

Postupak aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij odvija se u 3 koraka [24]:

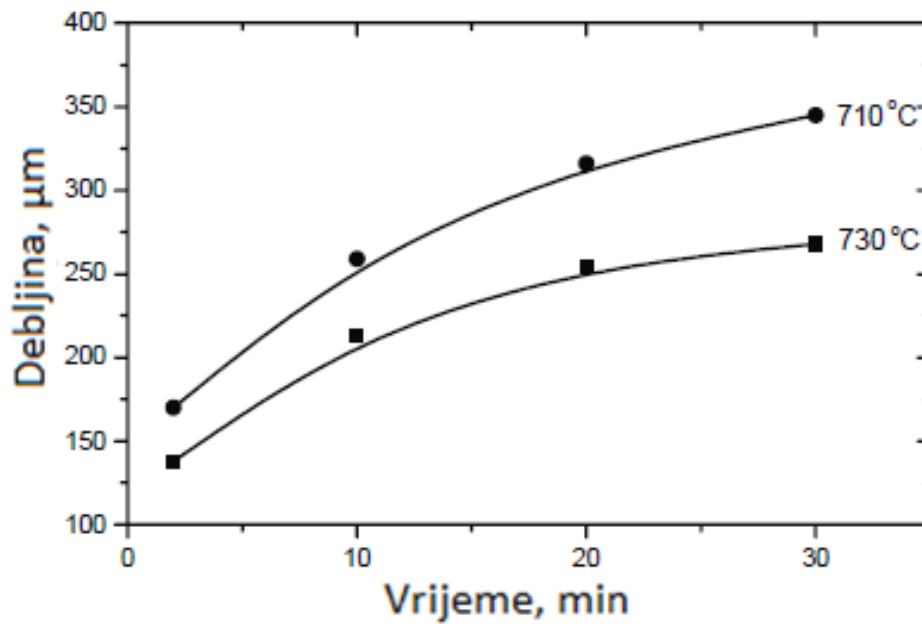
- čišćenje površine, kako bi se povećala adhezija prevlake,
- miješanje taline kako bi se povećalo kvašenje obratka tijekom uranjanja u rastaljeni aluminij, te uranjanje obratka u rastaljeni aluminij određen period s ciljem nastajanja prevlake,
- naknadni tretman – uklanjanje ostataka metala s površine, npr. mlazom zraka.

Debljina intermetalnog spoja povećava se s povećanjem vremena i temperature, kao što se može vidjeti na slici 20.



Slika 20. Ovisnost debljine intermetalnog spoja o vremenu trajanja aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij [25]

Na povećanje nastalog sloja čistog aluminija također utječe vrijeme uranjanja u rastaljeni aluminij kao što je prikazano na slici 21.



Slika 21. Ovisnost debljine sloja čistog aluminija o vremenu trajanja aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij [25]

#### 4.1.2 Aluminiziranje u smjesi prahova

Aluminiziranje u smjesi prahova može se odvijati na temperaturama od 600 do 1000 °C. Držanjem čelika pri visokim temperaturama mogu se izazvati neželjeni efekti na njemu poput precipitacije karbida i sniženja mehaničkih svojstava. Snižavanjem temperature aluminiziranja minimiziraju se neželjeni efekti. Stoga, aluminiziranje čelika u feritnom stanju ispod 700 °C vrlo je poželjno [26].

Smjesa praha sastoji se od:

- izvora aluminija (Al), koji se nanosi na površinu,
- inertnog punila ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u obliku praha koji sprječava sinteriranje smjese praha pri visokim temperaturama,
- aktivatora (npr.  $\text{AlCl}_3$ , NaCl ili  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) koji služi za lakši prijelaz aluminija iz praha na aluminiziranu površinu te sprječava rastaljivanje praha aluminija.

U nastavku je opisan proces prijelaza praha na površinu metalnog obratka s primjenom jednog od najčešće korištenog aktivatora ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) [27].



Reakcijom (1.1) amonijev se klorid disocira na plinoviti amonijak i klorovodik jer jedino u plinovitom stanju može doći do difuzije u površinu osnovnog materijala. U sljedećoj jednadžbi (1.2) dolazi do reakcije klorovodika s aluminijem, pri čemu nastaju plinovi aluminijev klorid i

elementarni vodik te se u tom obliku aluminijev klorid može transportirati plinskom difuzijom do površine osnovnog materijala. U zadnjoj reakciji (1.3) adsorpcijom aluminijeva klorida na površinu čelika nastaje Al(na Fe), a kao nusprodukt nastaje klorovodik. U posljednjem koraku dolazi do difuzije aluminija po površinu čelika, dok klorovodik reagira s novim aluminijem iz praha i tako proces ide ispočetka.

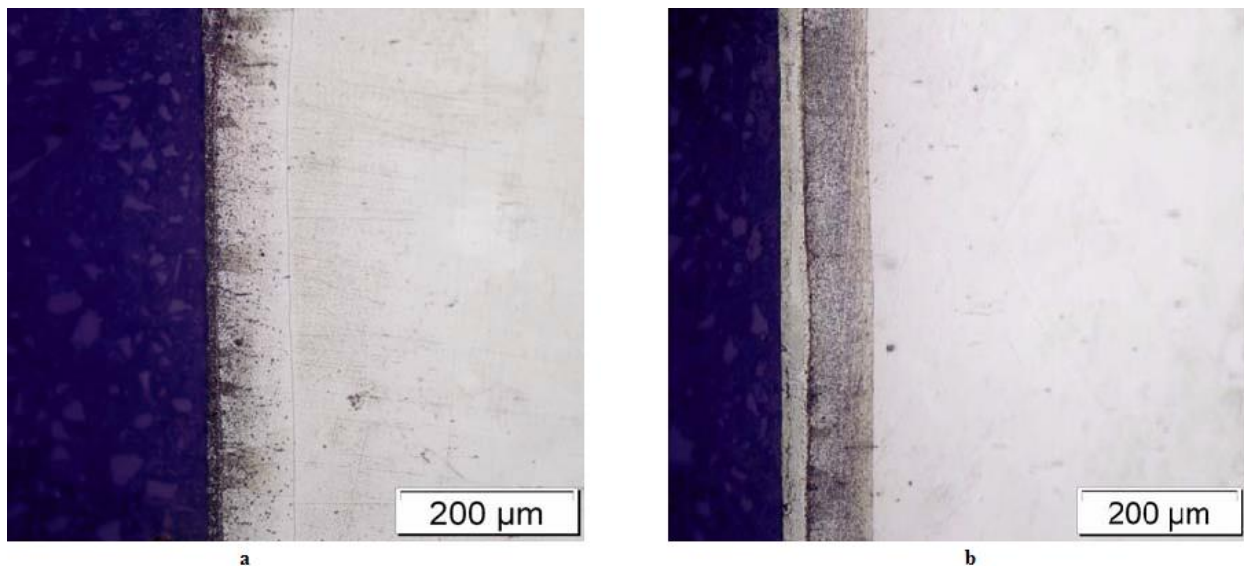
Na debljinu nastalog sloja osim vrste aktivatora također utječe i udio aktivatora u smjesi praha. U tablici 4 prikazana je debljina nastalog sloja za različite udjele  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aktivatora kod aluminiziranja čelika s 0,22 %C.

Tablica 4. Utjecaj  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na debljinu nastalog sloja [28]

Udio $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %	Prosječna debljina sloja, $\mu\text{m}$
1	102
3	113
6	124
9	110
12	104

Kod aluminiziranja u smjesi prahova naknadnim izlaganjem obratka oksidacijskoj atmosferi stvara se zaštitni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sloj. Ovaj sloj osigurava dobru difuzijsku barijeru pri visokim temperaturama, čime se postiže visoka otpornost metalnih dijelova u uvjetima rada u agresivnoj atmosferi, što dodatno doprinosi povećanju ekonomičnosti proizvoda [21].

Na slici 22 prikazana je mikrostruktura čelika aluminiziranog u smjesi prahova te mikrostruktura čelika aluminiziranog u smjesi prahova s naknadnim žarenjem u oksidirajućoj atmosferi.



Slika 22. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika: a) aluminiziranog u smjesi prahova, b) aluminiziranog u smjesi prahova + žareno u oksidirajućoj atmosferi [21]

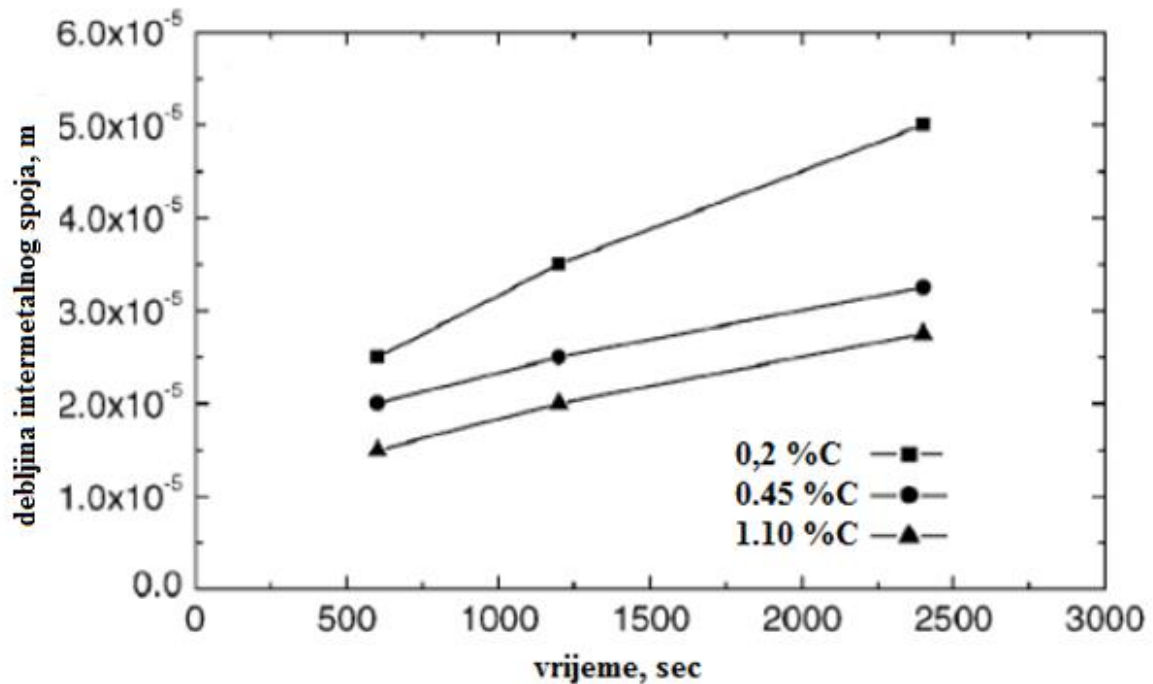
Usporedbom mikrostrukture uzorka *a* i *b* sa slike 22 jasno se može uočiti razlika u debljini površinskog sloja. Prvi uzorak koji je samo aluminiziran ima tanji vanjski sloj, čija je prosječna tvrdoća iznosila 333HV, dok je tvrdoća drugog sloja 262HV, a osnovnog materijala 130HV. Drugi uzorak nakon izlaganja oksidirajućoj atmosferi pokazao je porast debljine vanjskog sloja, dok se debljina drugog sloja nije značajno promijenila. Prosječna tvrdoća vanjskog sloja iznosila je 460HV, dok se tvrdoća drugog sloja i osnovnog materijala nije promijenila u odnosu na stanje prije izlaganja oksidirajućoj atmosferi [21].



### 4.3 Utjecaj kemijskog sastava osnovnog materijala i medija za aluminiziranje

Različiti elementi različito djeluju na svojstva aluminiziranog sloja.

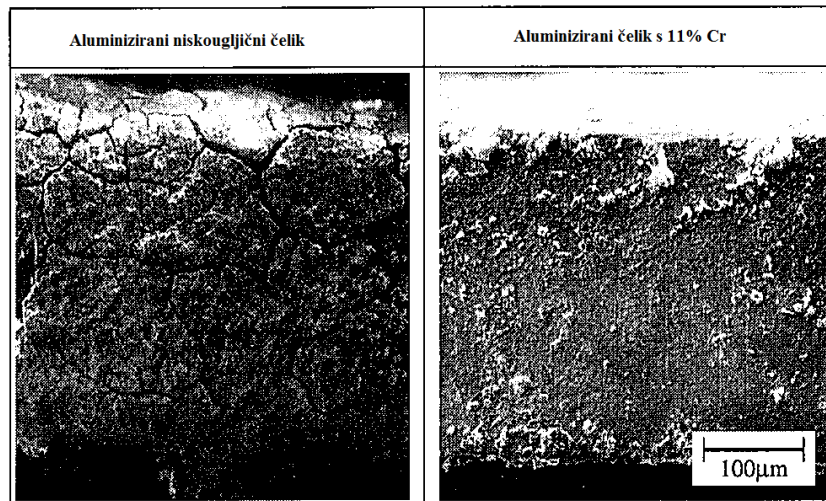
Povećanjem udjela ugljika u osnovnom materijalu smanjuje se debljina nastalog intermetalnog sloja dobivenog nakon aluminiziranja. Na slici 23 prikazana je debljina dobivenog intermetalnog sloja na 3 različita čelika s različitim udjelima ugljika.



Slika 23. Debljina intermetalnog spoja u ovisnosti o vremenu trajanja procesa aluminiziranja u rastaljenom aluminiju [20]

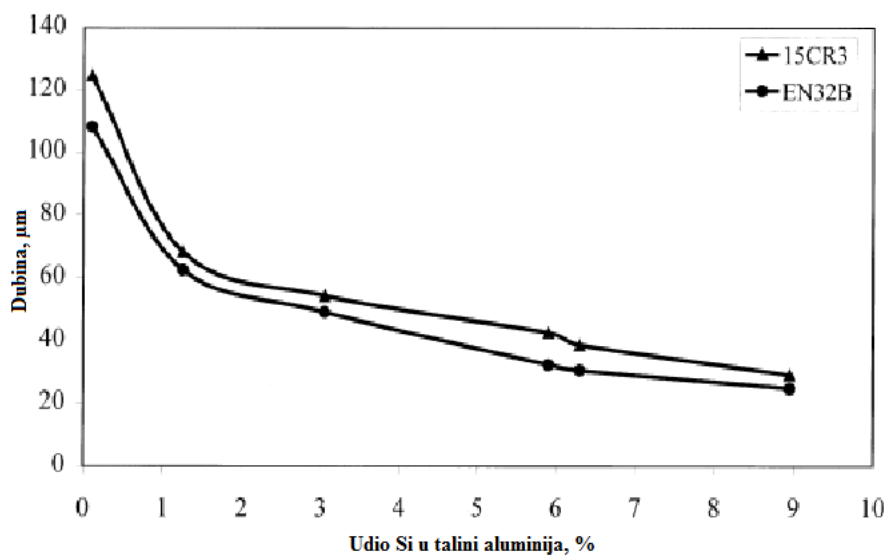
Dodavanjem različitih udjela cinka (Zn) u smjesu prahova za aluminiziranje pokazalo se da se može postići prevlaka debljine 50  $\mu\text{m}$ . Dodatkom Zn u prah može se povećati ravnomjernost i kontinuiranost prevlake, dok je utjecaj na debljinu prevlake malen [29].

Slika 24. prikazuje dva različita čelika nakon 5 godina provedenih u eksploataciji. Na rubovima niskougljičnog aluminiziranog čelika formirala se hrđa, dok čelik s 11 % Cr nije imao ili je imao vrlo male korozijske produkte na svojim rubovima.



Slika 24 Mikrostruktura aluminiziranog niskougličnog čelika i aluminiziranog čelika s 11 % Cr nakon 5 godina u uporabi [30].

Kod aluminiziranja uranjanjem u taljevinu aluminija može se kontrolirati debljina formiranog sloja dodavanjem Si u taljevinu.



Slika 25. Utjecaj Si u talini aluminija na dubinu prevlake za 2 različita čelika [31]

Rezultati su pokazali da se elementi primjesa kod postupaka aluminiziranja uranjanjem u rastaljeni aluminij mogu svrstati u dvije grupe. Prvu grupu čine elementi Si, Ti, Ge, Sb, Mg, Cu, Ca, Ag, Cd i Cr, koji snižavaju debljinu Fe-Al intermetalnog sloja, dok drugu grupu elemenata čine Co, Zn, Mn, Ni, Pb i Bi, koji povećavaju debljinu Fe-Al intermetalnog sloja [20].

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada sastoji se od izbora različitih čelika te izrade uzoraka na kojima je proveden postupak aluminiziranja s različitim parametrima postupka. Cilj je eksperimentalnog dijela rada utvrditi utjecaj parametara postupaka na mikrostrukturu rubnih slojeva uzoraka. Ispitivanja dobivenih slojeva provedena su u laboratorijima Zavoda za materijale (Laboratorij za toplinsku obradu, Laboratorij za kemijsku analizu, Laboratorij za materijalografiju) Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 5.1 Priprema uzorka i praha za aluminiziranje

Za izradu ispitnih uzoraka izabrane su različite vrste čelika čiji je kemijski sastav prikazan u tablici 5. Svi su uzorci prije provođenja postupka aluminiziranja pobrušeni papirima granulacije 500 i 1000.

Tablica 5. Kemijski sastav uzoraka

Oznaka	C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn
C45	0,5	0,12	0,35	0,02	0,08	0,78
42CrMo4	0,4	1	0,3	0,18	-	0,74
X5CrNi18-9	0,03	19	0,8	0,32	8,6	0,99
X38CrMoV5-1	0,38	5	1,6	1,2	0,22	0,35

C45 pripada skupini nelegiranih ugljičnih čelika. Svojstva su ovog čelika [32]:

- povišena čvrstoća,
- dobra obradljivost,
- odlična vlačna svojstva.

C45 se koristi tamo gdje je potrebna viša čvrstoća i otpornost na trošenje. U kaljenom stanju koristi se kod izrade sjekira, čekića, bušilica za drvo, noževa itd.

42CrMo4 pripada skupini niskolegiranih čelika za poboljšavanje. Ovaj čelik posjeduje sljedeća svojstva [33]:

- visoka granica razvlačenja,
- dobra čvrstoća,
- dobra žilavost.

Primjena je ovog čelika kod većih dimenzija i većih radnih opterećenja.

Najekonomičniji je za promjere do 100 mm u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji za izradu osovina, klipnjača, poluosovine automobila, zupčanika itd. [2].

X5CrNi18-9 pripada skupini austenitnih nehrđajućih čelika s visokim udjelom kroma i nikla. Neka su od svojstava ovog čelika ova [2]:

- nemagnetičan je zbog svoje austenitne mikrostrukture,
- odlikuje se dobrom oblikovljivošću u hladnom stanju, a hladnom deformacijom može očvrnuti,
- uz dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuje vrlo dobru otpornost na puzanje pri temperaturama višim od 600 °C,
- otporan je na lužine, soli, organske i anorganske kiseline,
- u određenim uvjetima podložan je anorganskoj koroziji.

Ovaj se čelik primjenjuje u papirnoj industriji, industriji tekstila, industriji masnih kiselina te se primjenjuje do 300 °C [2].

X38CrMoV5-1 pripada skupini alatnih čelika za topli rad. Ovaj čelik posjeduje kombinaciju sljedećih svojstava [2]:

- otpornost na trošenje,
- visoka čvrstoća,
- žilavost,
- otpornost na popuštanje pri temperaturama od 400 do 600 °C,
- neosjetljivost na nagle promjene temperatura.

Ovaj se čelik tipično primjenjuje za alate za toplo valjanje te tlačno lijevanje lakih metala i njihovih legura, za škare za topli rad itd. [2].

Radi lakšeg daljnjeg označavanja uzorci su označeni oznakama prikazanim u tablici 6, gdje stupac *Oznaka 1* predstavlja uzorke aluminizirane s parametrima procesa 1 koji su prikazani u tablici 8, a stupac *Oznaka 2* uzorke aluminizirane s parametrima procesa 2.

Tablica 6. Dodatne oznake uzoraka

Čelik	Oznaka 1	Oznaka 2
C45	A1	A2
42CrMo4	B1	B2
X5CrNi18-19	C1	C2
X38CrMoV5-1	D1	D2

Provedena su dva postupka aluminiziranja s dvije različite smjese prahova koje su dane u tablici 7.

Tablica 7. Smjesa prahova

	Prah I, %	Prah II, %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	84	84
<b>Al</b>	12	12
<b>AlCl</b>	4	-
<b>NaCl</b>	-	4

Obje su smjese prahova stavljene na miješanje na uređaju za miješanje koji je prikazan na slici 26.



Slika 26. Uređaj za miješanje prahova

## 5.2 Aluminiziranje u smjesi praha

Postupci aluminiziranja provedeni su u Laboratoriju za toplinsku obradu na fakultetu strojarstva i brodogradnje.



a



b

Slika 27. a) retorta za aluminiziranje u prahu, b) električna komorna peć

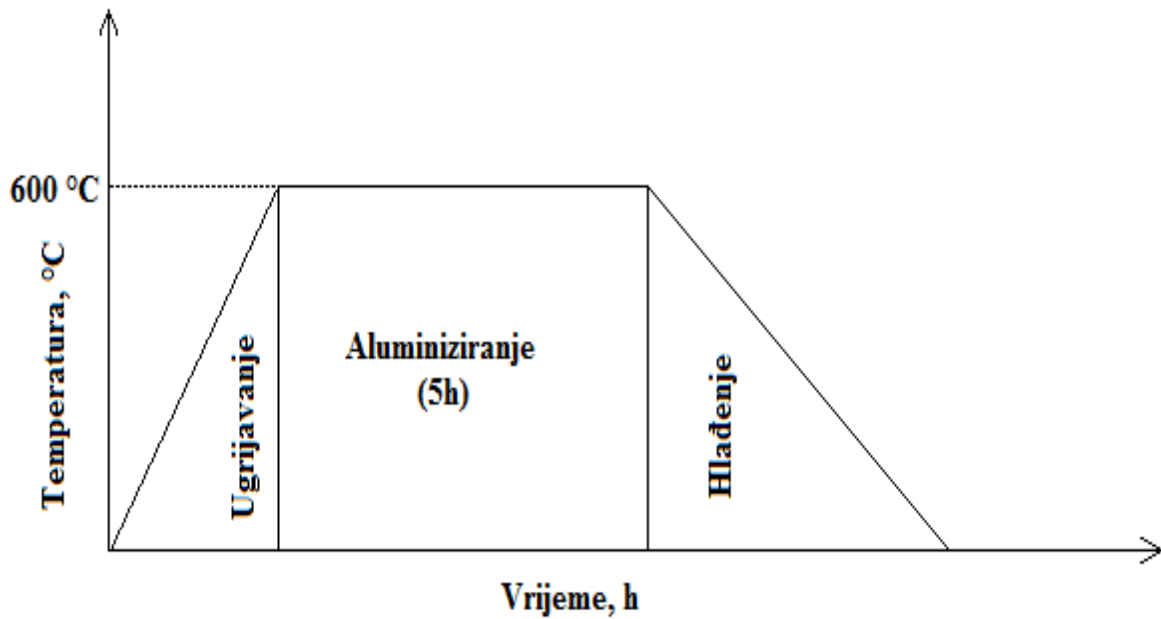
U tablici 8 dani su parametri procesa aluminiziranja u prahu.

Tablica 8. Parametri procesa aluminiziranja

	Proces 1	Proces 2
<b>Temperatura</b>	600 °C	600 °C
<b>Trajanje</b>	5h	5h
<b>Smjesa praha</b>	I	II
<b>Protok Ar</b>	5,5 l/min	5,5 l/min

Uzorci prekriveni smjesom praha stavljeni su u retortu (slika 27a), koja je zatim zatvorena u peć (slika 27b). Nakon postavljanja uzorci su ugriyani na temperaturu od 600 °C. Temperatura uzoraka u retorti praćena je pomoću termometra koji je bio spojen s retortom. Cijelo vrijeme postupka u peć je puštan inertni plin argon protokom ~ 5,5 l/min. Nakon 5 sati držanja peć je ugašena, a retorta izvađena da bi se uzorci ohladili. Argon je puštan još 1 sat nakon vađenja iz peći sve dok temperatura uzoraka nije pala ispod 200 °C kako bi bilo sigurno da su svi difuzijski procesi završili te su nakon toga uzorci ostavljeni na daljnje hlađenje na zraku.

Na slici 28 dan je grafički prikaz postupka aluminiziranja u vidu dijagrama postupka.



Slika 28. Dijagram postupka aluminiziranja

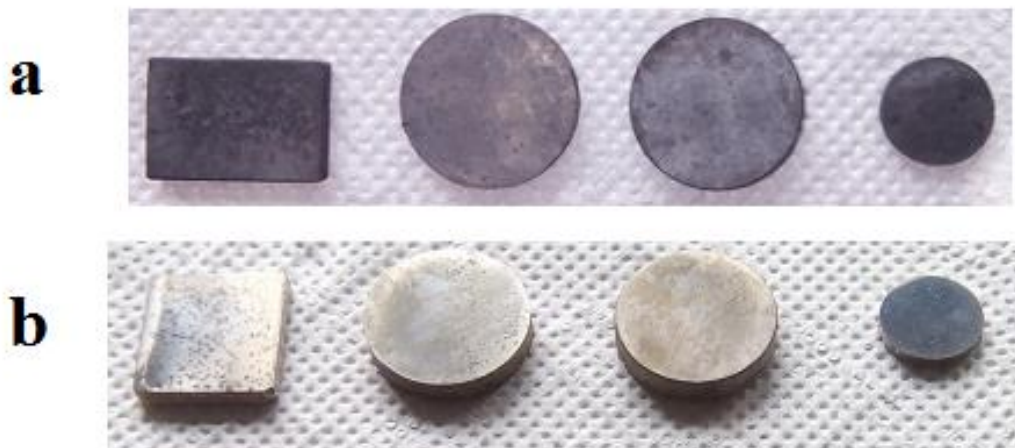
### 5.3 Karakterizacija dobivenog sloja

Nakon aluminiziranja uzorci su očišćeni u ultrazvučnoj kupci. Čišćenje uzoraka provedeno je u dva koraka. U prvom koraku uzorci su čišćeni u demineraliziranoj vodi u trajanju od 3 min kako bi se uklonile čestice praha. Nakon vode, uzorci su čišćeni u alkoholu u trajanju od 3 min radi odmašćivanja. Postupak je izvršen pomoću ultrazvučne kupke prikazane na slici 29.



Slika 29. Ultrazvučna kupka

Na slici 30 prikazani su očišćeni uzorci nakon aluminiziranja, na kojima se može uočiti razlika u izgledu uzoraka. Uzorci koji su aluminizirani u smjesi praha I (slika 30a) puno su tamniji od uzoraka aluminiziranih u smjesi praha II (slika 30b).



Slika 30. a) uzorci nakon aluminiziranja u smjesi praha I, b) uzorci nakon aluminiziranja u smjesi praha II

Nakon čišćenja na uzorcima su provedene različite metode karakterizacije dobivenih slojeva.

### 5.3.1 Kvantitativna dubinska analiza kemijskog sastava

GDOES analiza (eng. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) kvantitativna je i kvalitativna dubinska kemijska analiza koja se temelji na optičkoj emisijskoj spektrometriji uz tinjajuće pražnjenje.

Uređaj na kojem je proveden postupak je LECO GDS 850A koji je prikazan na slici 31.

Postupak se temelji na postupnom odnošenju materijala s površine uzorka te se time radi kemijska analiza sastava slojeva materijala od površine prema jezgri ispitnog uzorka.



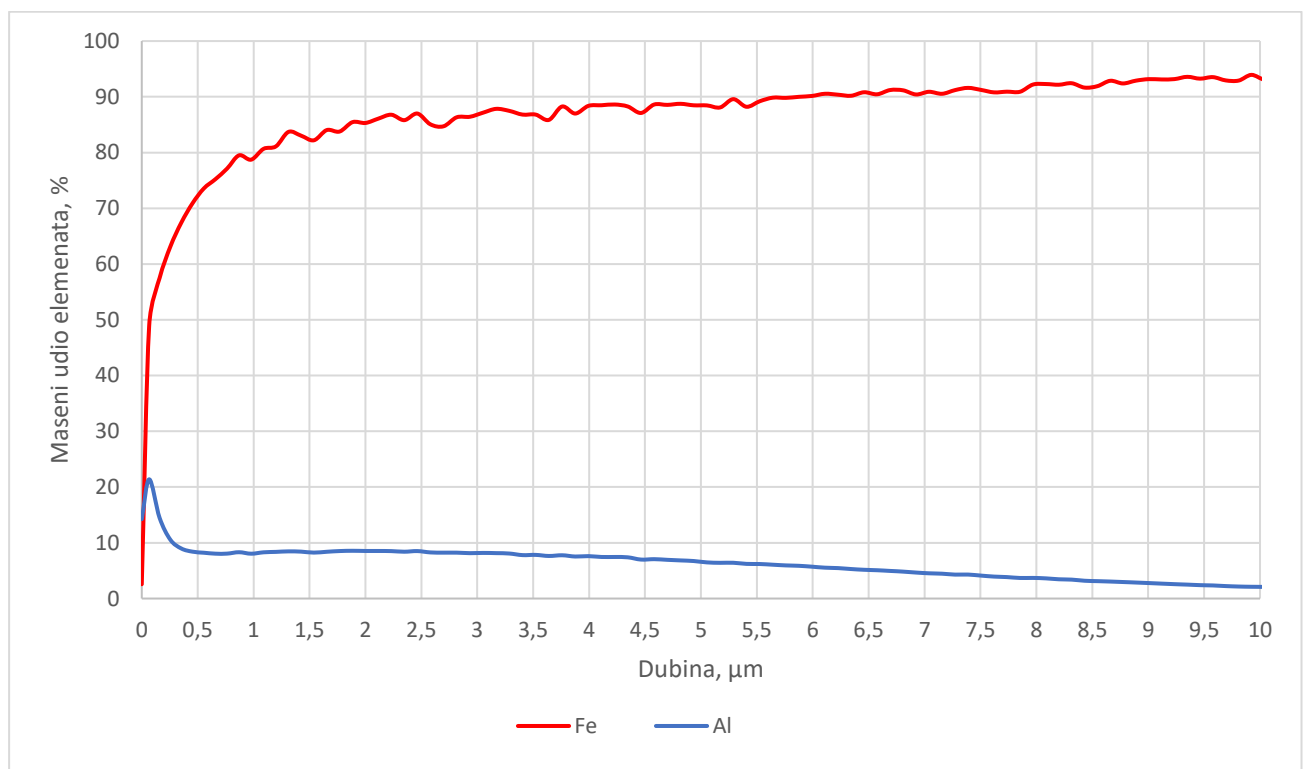
Slika 31. Uređaj LECO GDS 850A za optičku emisijsku spektrometriju (GDOS)



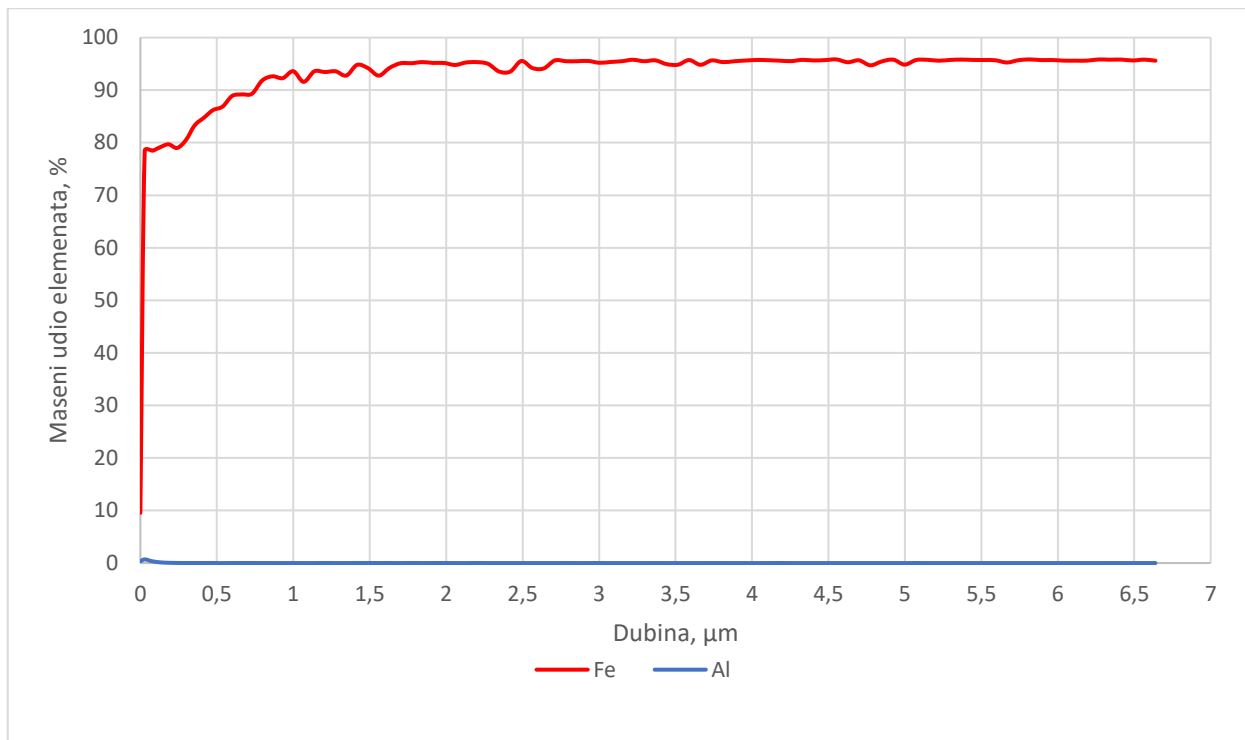


Slika 32. Izgled površine nakon provođenja GDOS analize uzorka

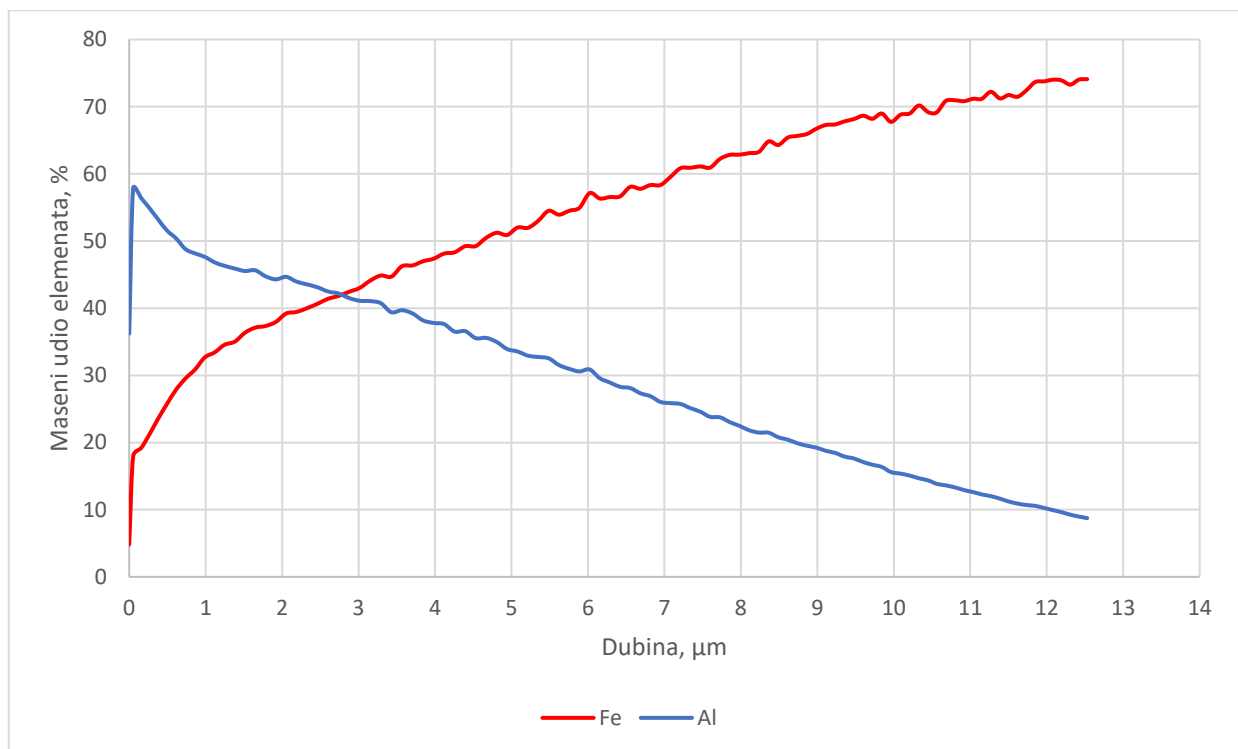
Na slikama 33 do 40 prikazani su dijagrami rasporeda masenog udjela pojedinih elemenata po dubini površinskih slojeva analiziranih uzoraka.



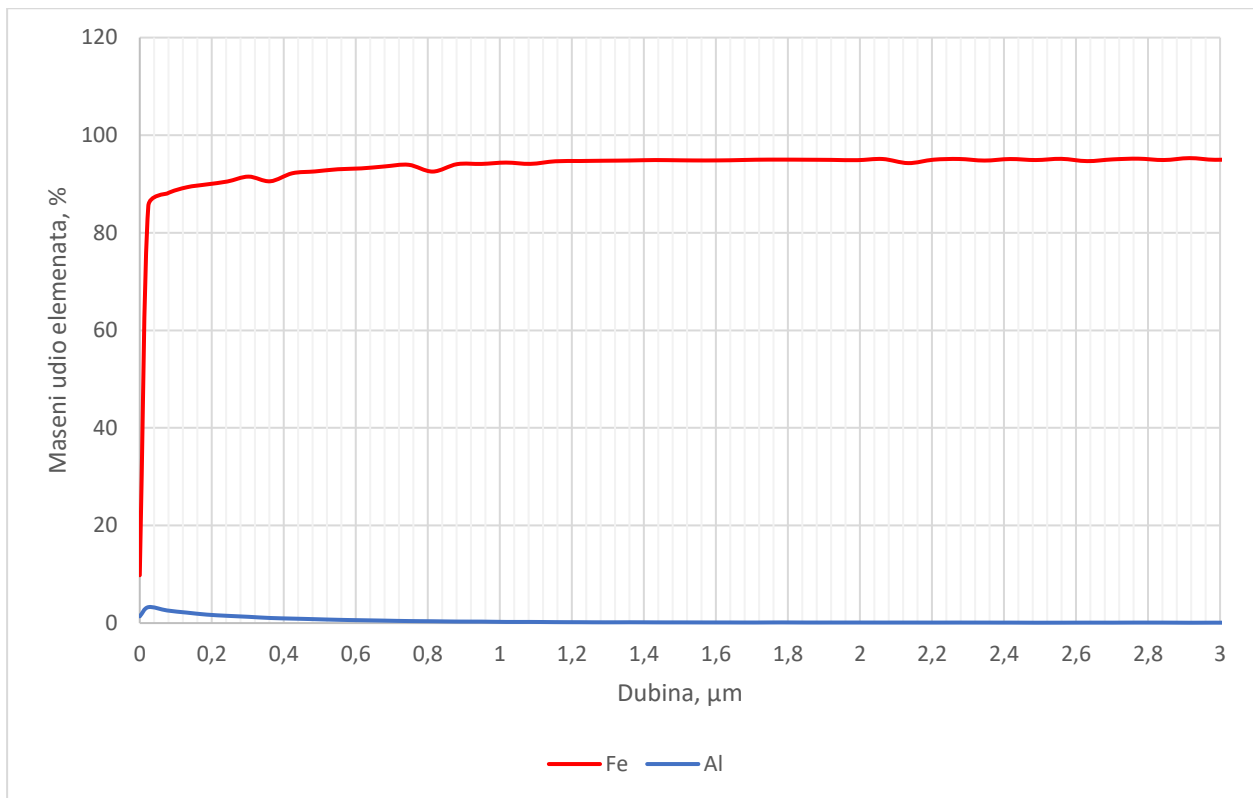
Slika 33. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka A1 nakon aluminiziranja



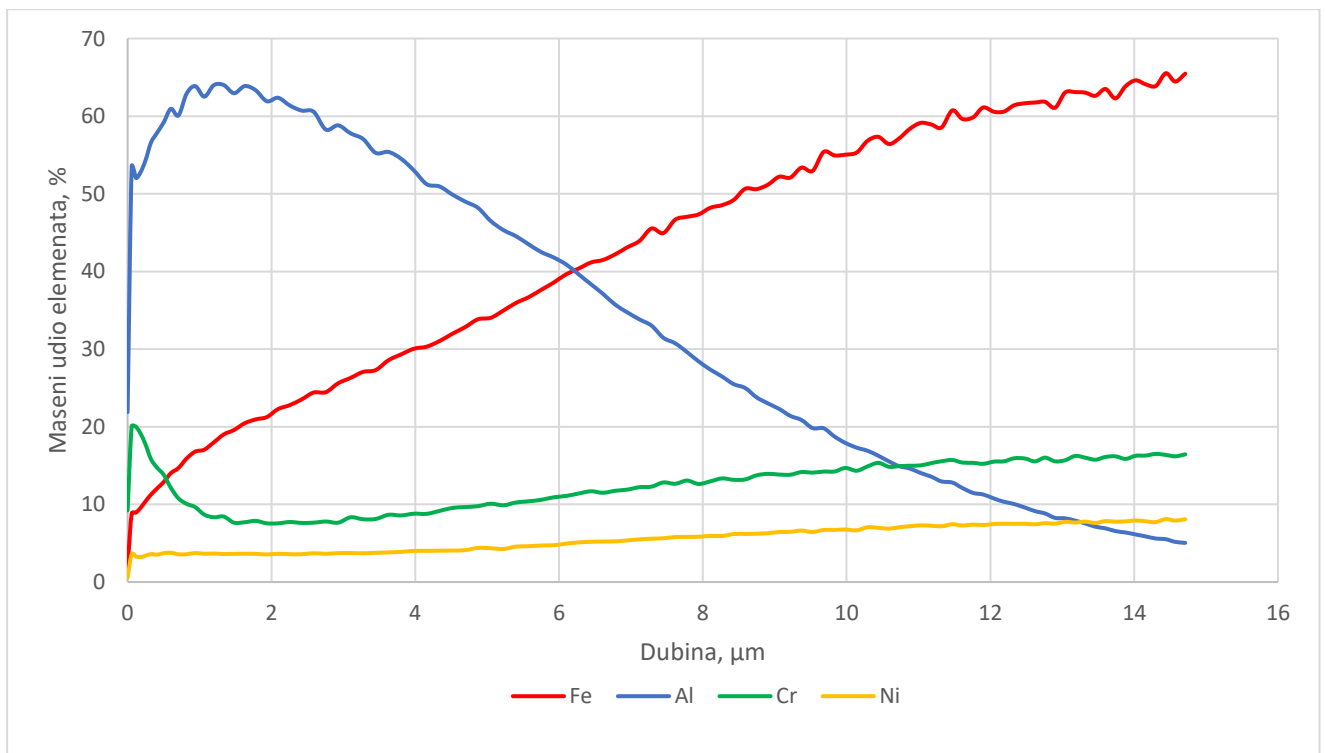
Slika 34. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka A2 nakon aluminiziranja



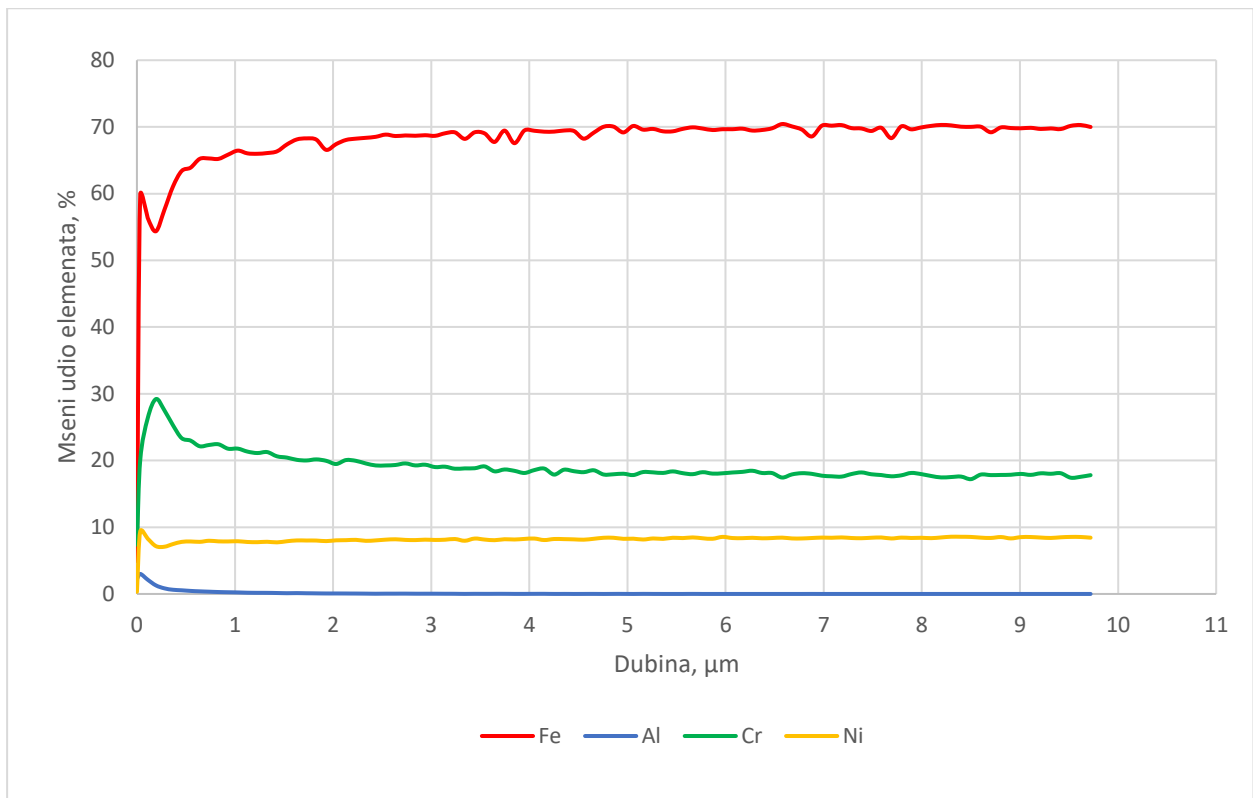
Slika 35. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka B1 nakon aluminiziranja



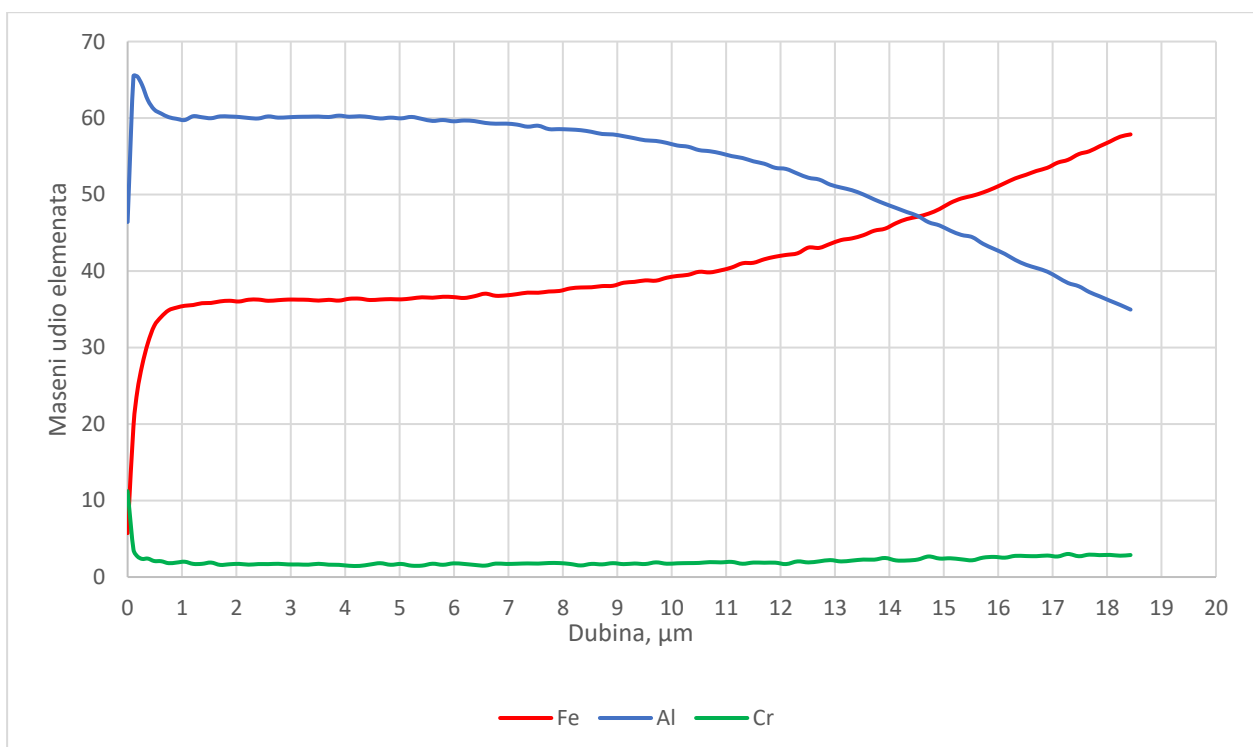
Slika 36. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka B2 nakon aluminiziranja



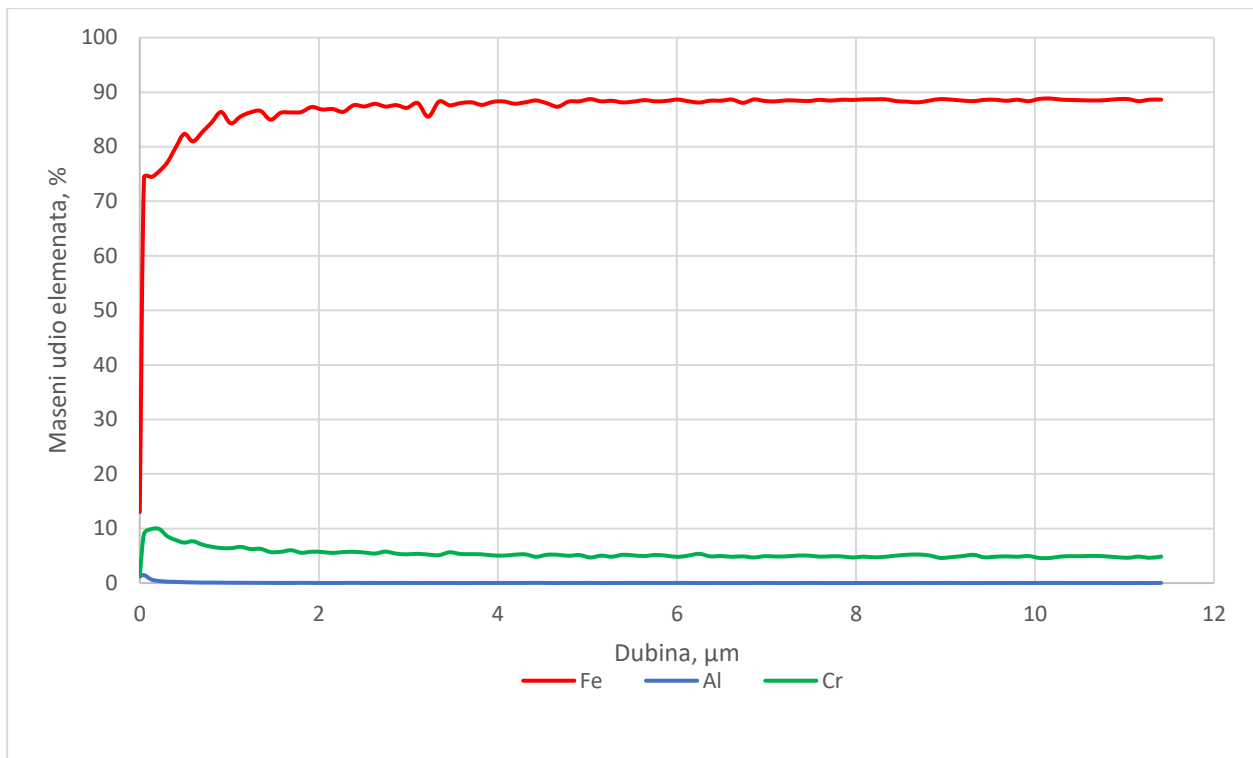
Slika 37. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka C1 nakon aluminiziranja



Slika 38. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka C2 nakon aluminiziranja



Slika 39. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka D1 nakon aluminiziranja



Slika 40. Prikaz rasporeda masenog udjela elemenata po dubini ispitnog uzorka D2 nakon aluminiziranja

Prema prikupljenim podacima iz slika 33 do 40 uočene su sljedeće razlike.

Usporedbom prema parametrima procesa aluminiziranja vidi se da je kod aluminiziranja s aktivatorom  $\text{AlCl}$  (proces 1) postignuta puno bolja difuzija aluminija u osnovni materijal. Na nekim uzorcima postignuto je  $> 60\%$  masenog udjela aluminija na svega nekoliko  $\mu\text{m}$  dubine, dok je aluminiziranjem s aktivatorom  $\text{NaCl}$  (proces 2) postignuta vrlo mala difuzija, maksimalno  $2\%$  masenog udjela aluminija, dok na nekima nije uopće postignuta difuzija aluminija.

Daljnjom usporedbom uzoraka aluminiziranih s aktivatorom  $\text{AlCl}$  (proces 1) uočeno je sljedeće. Na uzorku A1 (čelik C45) koji ima najveći udio ugljika postignuta je najmanja difuzija aluminija u osnovni materijal. Maksimum masenog udjela aluminija od  $21\%$  zabilježen je na svega nekoliko nm dubine, dok na  $10\ \mu\text{m}$  dubine udio pada na  $< 2\%$ .

Na uzorku B1 (čelik 42CrMo4) uočeno je kako nakon postignuća maksimuma masenog udjela aluminija od  $57\%$  nakon nekoliko nm udio naglo pada te raste udio željeza.

Na uzorku C1 (čelik X5CrNi18-9) s visokim udjelom kroma primijećeno je kako je na dubini od svega nekoliko nm maseni udio kroma postiže vrijednost od  $20\%$ , dok aluminij postiže vrijednost od  $53\%$ . Idući dublje u materijal na udaljenosti od oko  $1\ \mu\text{m}$  od površine aluminij postiže svoju najvišu vrijednost od  $64\%$  masenog udjela, dok krom pada na vrijednost od  $8\%$ . Daljnjim smanjenjem udjela aluminija udio kroma raste. Udio nikla također u ovom uzorku raste kako opada udio aluminija.

Uzorak D1 (čelik X38CrMoV5-1) s povišenim udjelom kroma postiže najveći maksimum masenog udjela aluminijsa koji iznosi 65 %, a taj udio idući prema dubini uzorka tek nakon 13  $\mu\text{m}$  pada ispod 50 %. Usporedbom uzoraka C1 i D1 koji sadrže više udjele kroma, može se utvrditi kako kod uzorka C1 s 19% Cr udio aluminijsa naglo opada idući prema dubini materijala, dok na uzorku s 5 % Cr maseni udio aluminijsa sporije pada kako se ide dublje u materijal. To potvrđuje, da je difuzija aluminijsa sporije kako udio kroma i nikla raste, kako je i navedeno u literaturi [34].

### 5.3.2 Metalografska analiza

Metalografska analiza daje informacije o strukturi materijala, posebno o sljedećim karakteristikama: veličini zrna, mikrostrukturnim fazama, homogenosti mikrostrukture, debljini i strukturi prevlaka, pojavi pukotina u rubnom sloju itd.

Kako bi analiza materijala bila što točnija, važno je da uzorak bude što bolje pripremljen. Uzorci su izrezani te zaliveni u polimernu masu koja olakšava rukovanje i osigurava kvalitetnu daljnju pripremu. Postupcima pripreme važno je s površine uzoraka ukloniti deformirani sloj koji je nastao rezanjem te površinske nepravilnosti poput oksida i nečistoća. Nakon pripreme pristupa se analizi mikrostrukture materijala.

Uzorci su zaliveni u vodljivu masu (kako bi se omogućila analiza uzoraka elektronskom mikroskopijom) pomoću uređaja prikazanog na slici 41, a na slici 42 prikazani su uzorci nakon zalijeivanja u masu.



Slika 41. Uređaj za zalijeivanje uzoraka



Slika 42. Uzorci zaliveni u polimernu masu

Nakon što su uzorci zaliveni u polimernu masu proveden je postupak brušenja na uređaju koji je prikazan na slici 43m, dok su u tablici 9 prikazani parametri brušenja.



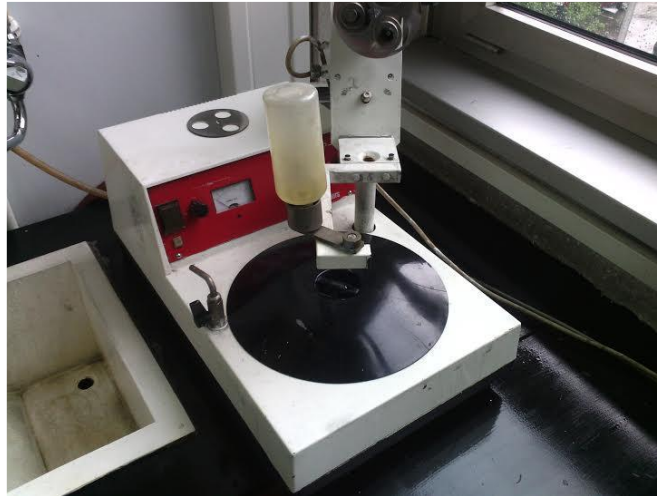
Slika 43. Uređaj za brušenje uzoraka

Tablica 9. Parametri brušenja uzoraka

Faza brušenja	I	II	III	IV	V
<b>Podloga</b>	SiC papir	SiC papir	SiC papir	SiC papir	SiC papir
<b>Granulacija</b>	320	500	1000	2000	4000
<b>Sredstvo za hladenje</b>	voda	voda	voda	voda	voda
<b>Broj okretaja, min<sup>-1</sup></b>	300	300	300	300	300

Sljedeći je korak nakon brušenja poliranje uzoraka. Poliranje je provedeno u cilju uklanjanja ogrebotina koje su nastale tijekom brušenja. Provedeno je na tankoj podlozi na koju je nanescena dijamantna pasta određene znatosti. Poliranjem je dobivena glatka ravna površina, velike

refleksije koja je potrebna za kvalitativnu analizu svjetlosnim mikroskopom. Postupak poliranja proveden je na uređaju prikazanom na slici 44, a parametri postupka poliranja prikazani su u tablici 10.



Slika 44. Uređaj za poliranje uzoraka

Tablica 10. Parametri poliranja uzoraka

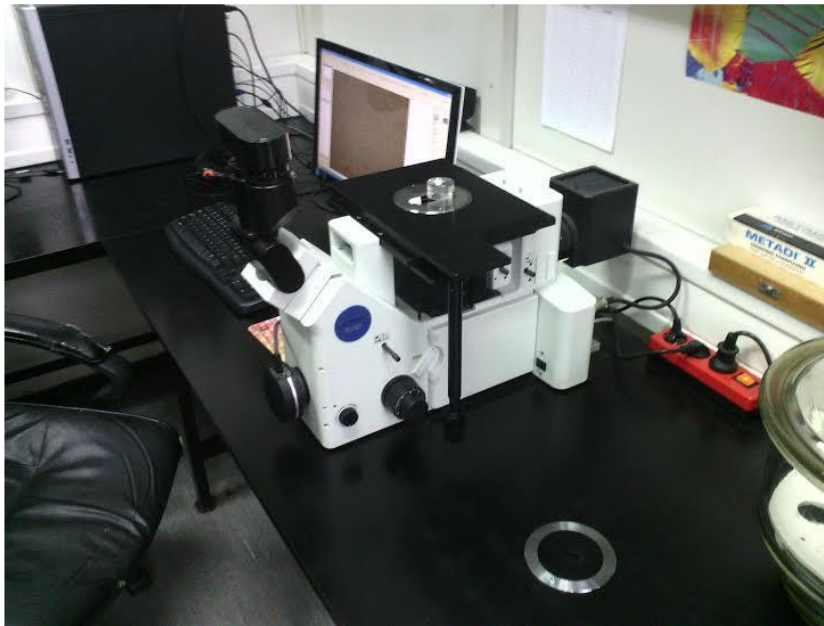
Faza poliranja	I	II
Podloga	NAP	NAP
Abraziv	Dijamantna pasta 3 $\mu\text{m}$	Dijamantna pasta 3 $\mu\text{m}$
Broj okretaja, $\text{min}^{-1}$	150	150
Vrijeme poliranja	3 min	3 min

Nakon brušenja i poliranja slijedilo je nagrizanje uzoraka. Uzorci A, B i D nagrizani su u nitalu te isprani u vodi da se prekine reakcija, dok se uzorak C morao nagristi u jačoj oksalnoj kiselini te je također ispran u vodi kako bi se prekinula reakcija.

#### 5.3.2.1 Analiza uzoraka optičkim mikroskopom

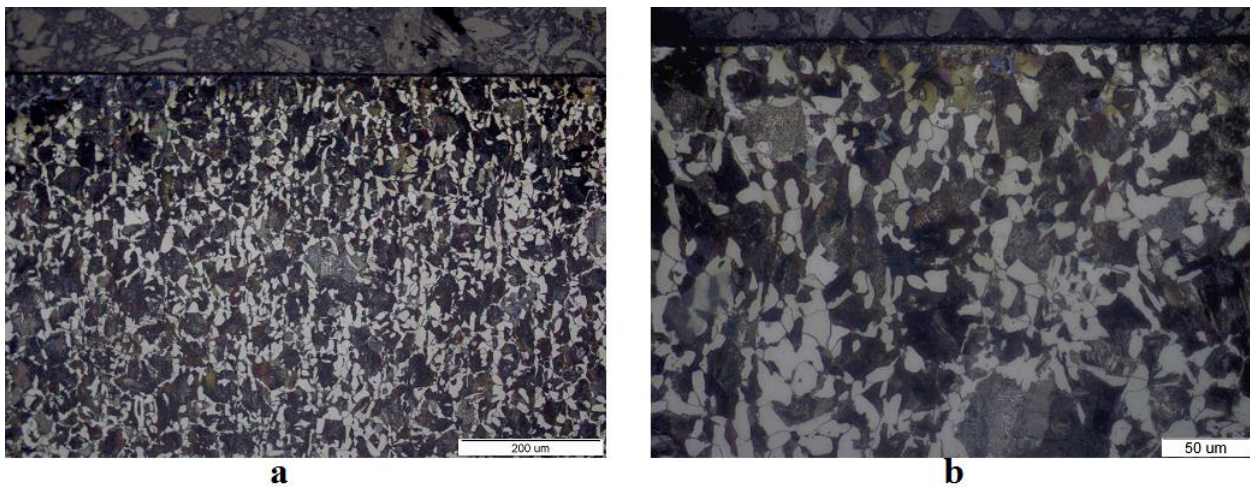
Nakon što su provedeni svi koraci metalografske pripreme uzorka provedena je analiza mikrostrukture. Analiza je provedena primjenom optičkog mikroskopa Olympus GX51 prikazanog na slici 45.



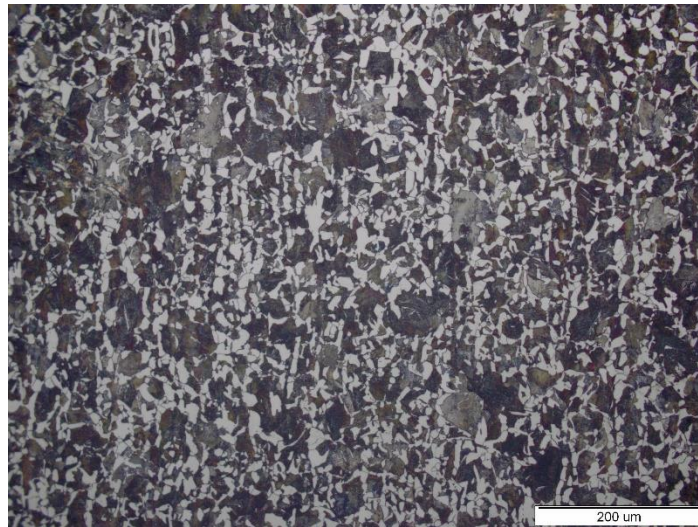


Slika 45. Optički mikroskop

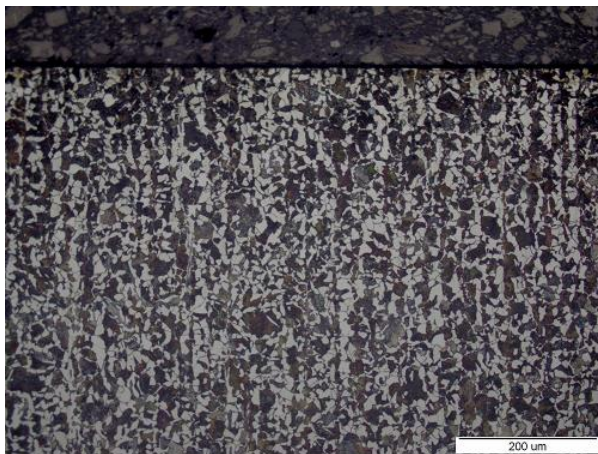
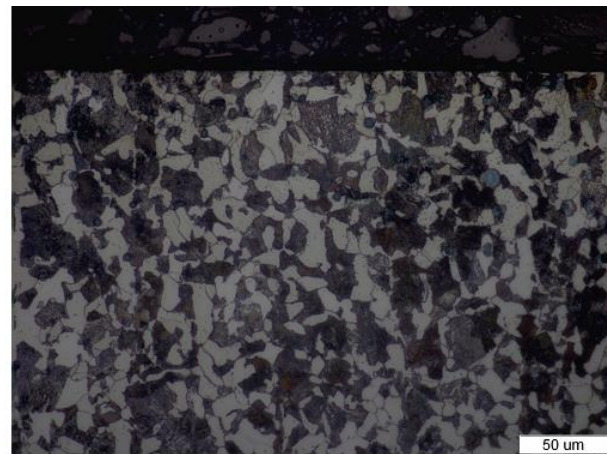
Na slikama 46 – 61 prikazane su mikrostrukture rubnih slojeva i jezgre uzoraka za različita povećanja nakon postupaka aluminiziranja, dok je na slikama 62 – 65 prikazana mikrostruktura uzoraka u osnovnom stanju.



Slika 46. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka A1 a) 200x, b) 500x



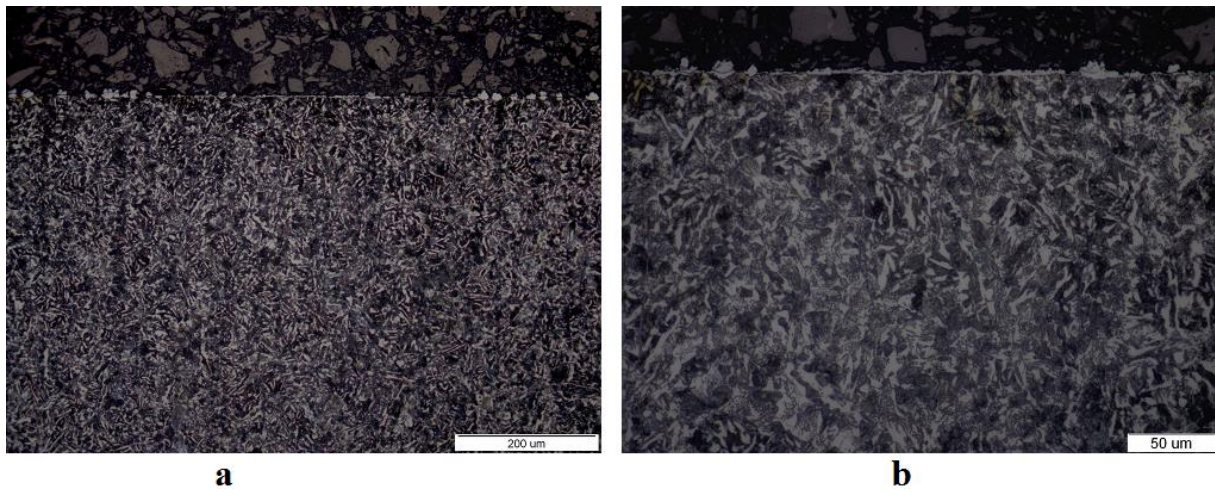
Slika 47. Mikrostruktura jezgre uzorka A1, 200x

**a****b**

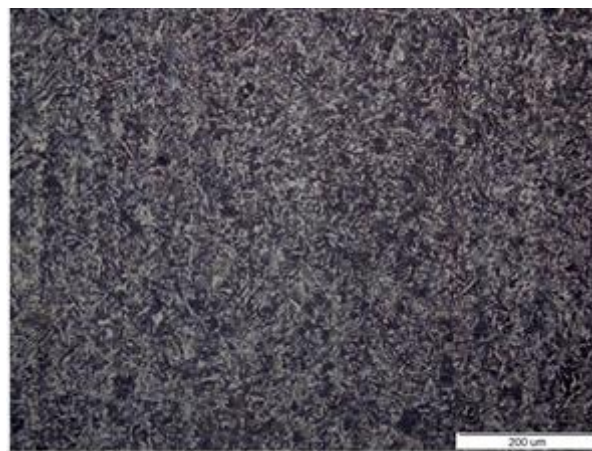
Slika 48. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka A2 a) 200x, b) 500x



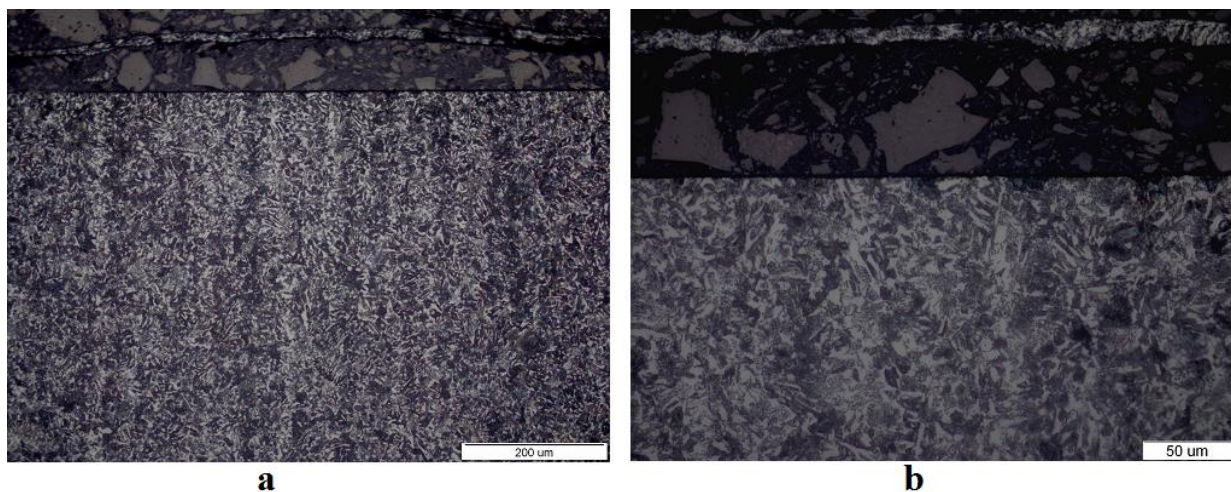
Slika 49. Mikrostruktura jezgre uzorka A2, 200x



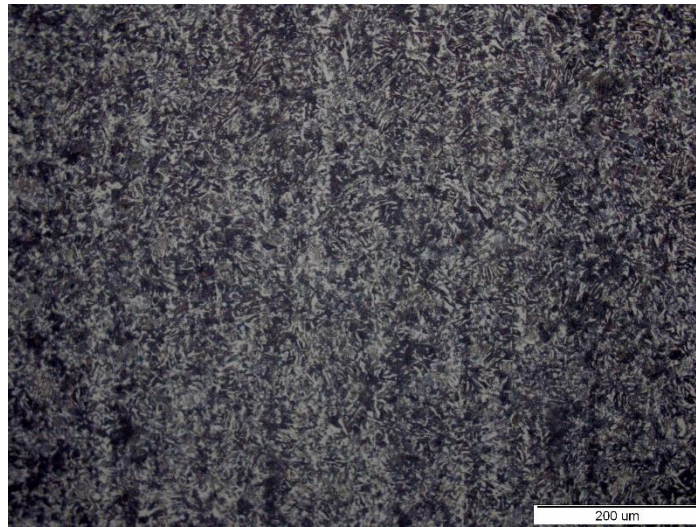
Slika 50. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka B1 a) 200x, b) 500x



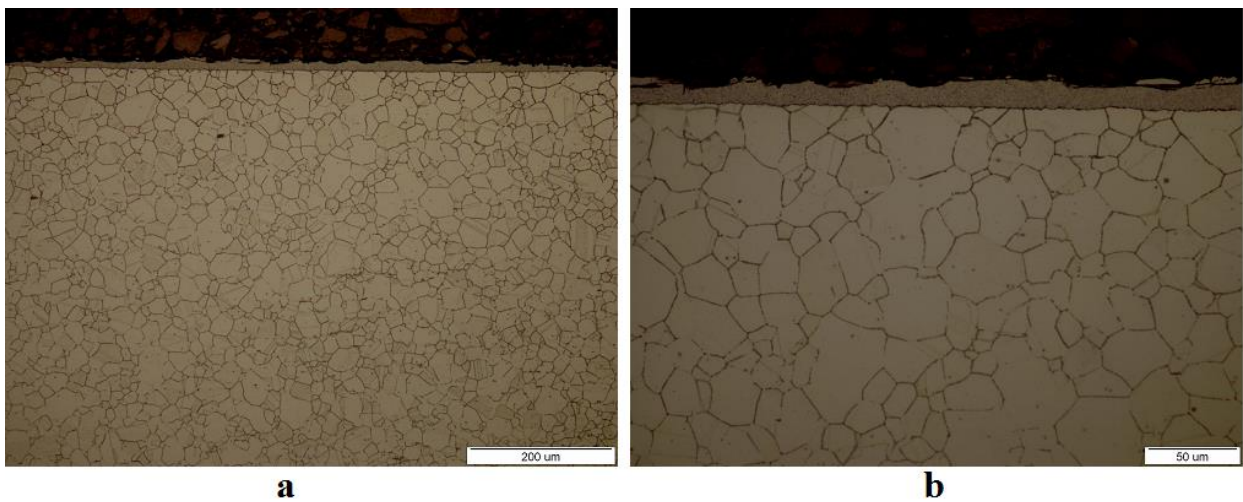
Slika 51. Mikrostruktura jezgre uzorka B1, 200x



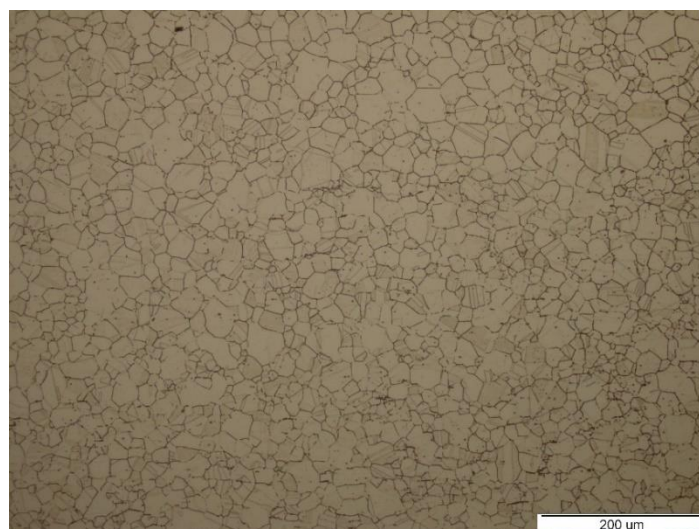
Slika 52. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka B2: a) 200x, b) 500x



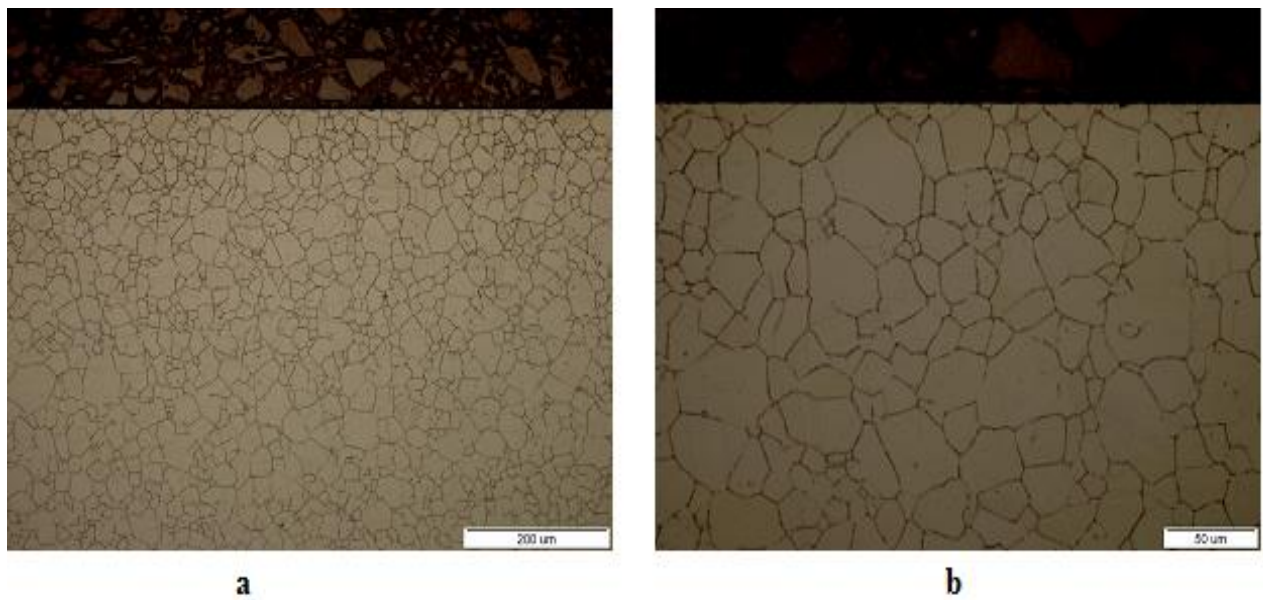
Slika 53. Mikrostruktura jezgre uzorka B2, 200x



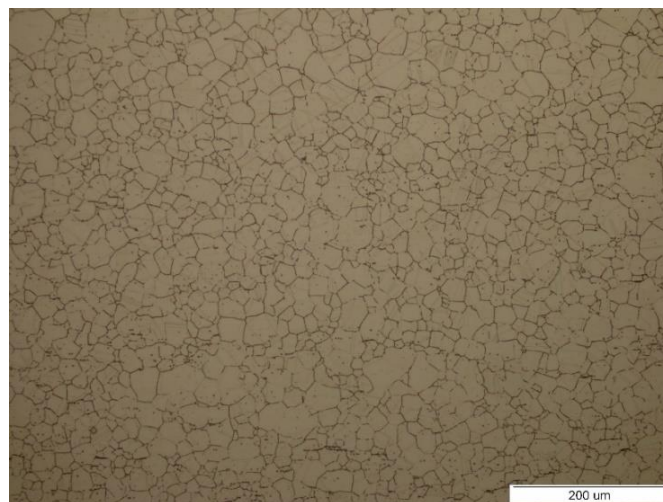
Slika 54. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka C1: a) 200x, b) 500x



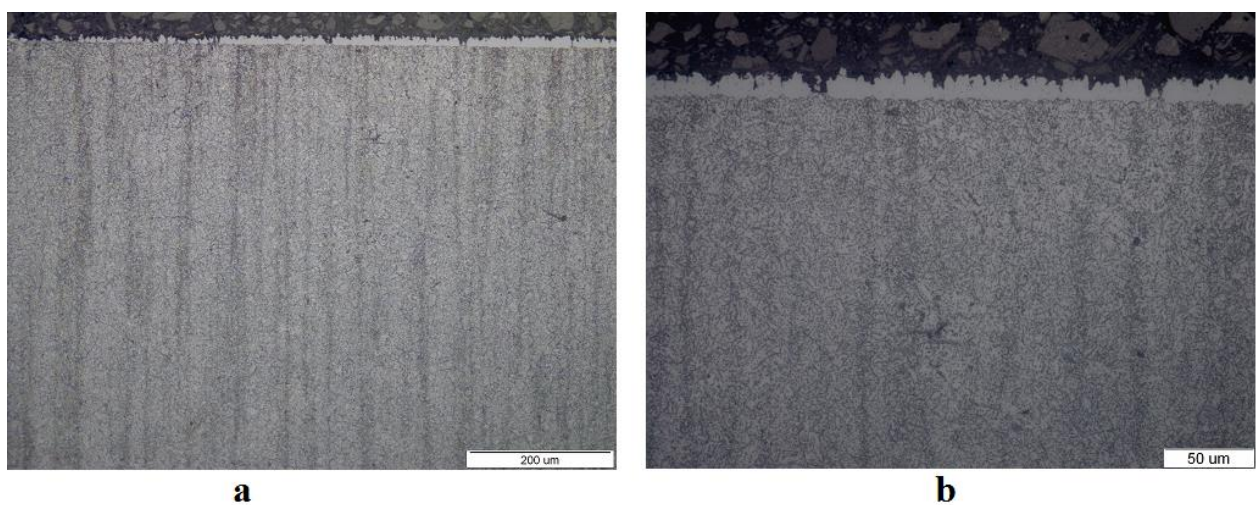
Slika 55. Mikrostruktura jezgre uzorka C1, 200x



Slika 56. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka C2: a) 200x, b) 500x



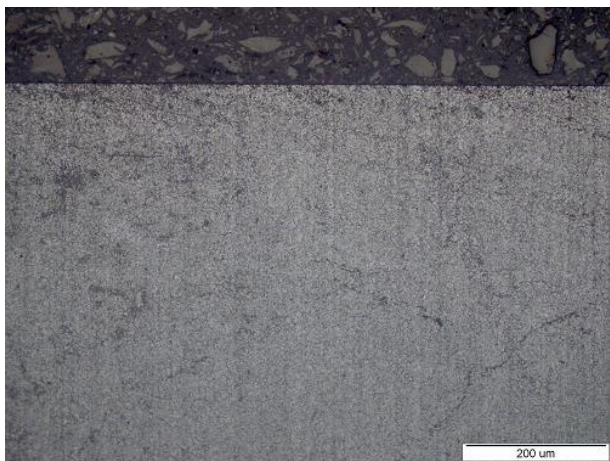
Slika 57. Mikrostruktura jezgre uzorka C2, 200x



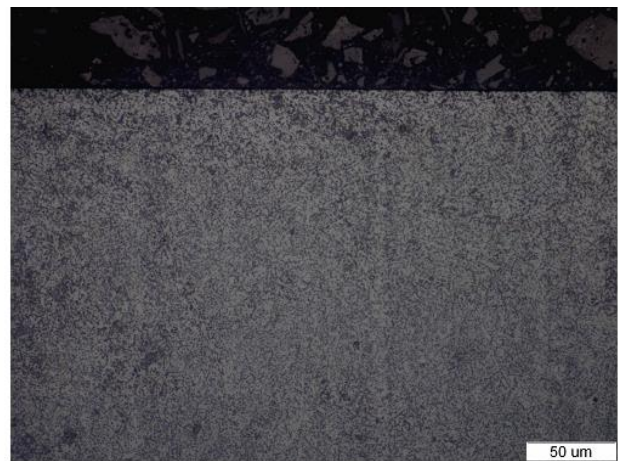
Slika 58. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka D1: a) 200x, b) 500x



Slika 59. Mikrostruktura jezgre uzorka D1, 200x

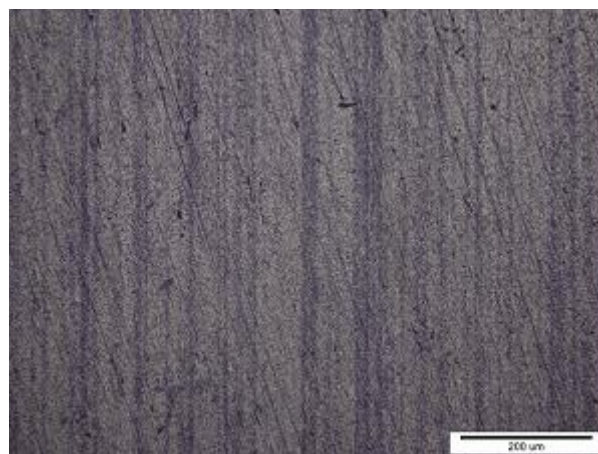


**a**

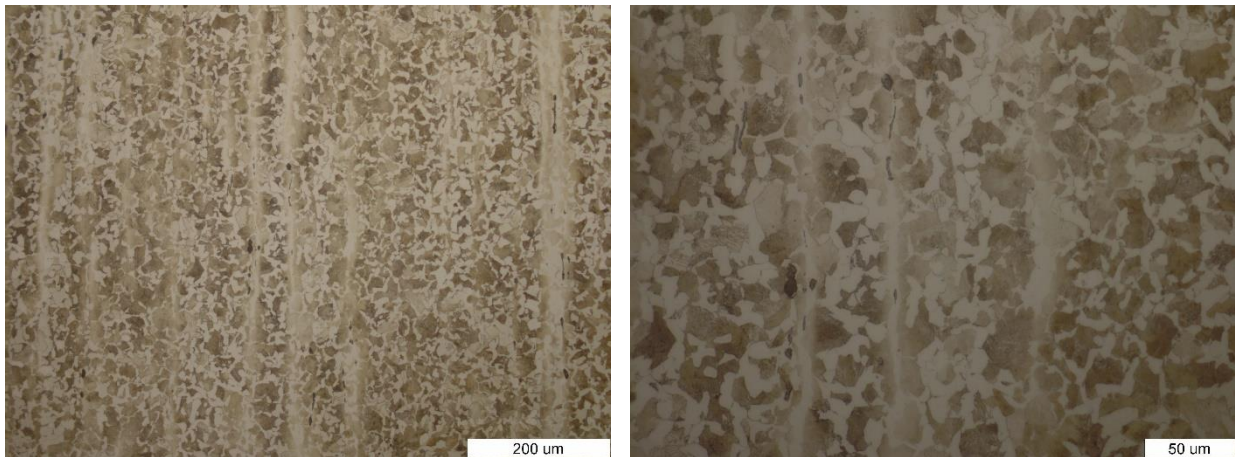


**b**

Slika 60. Mikrostruktura rubnog sloja uzorka D2: a) 200x, b) 500x



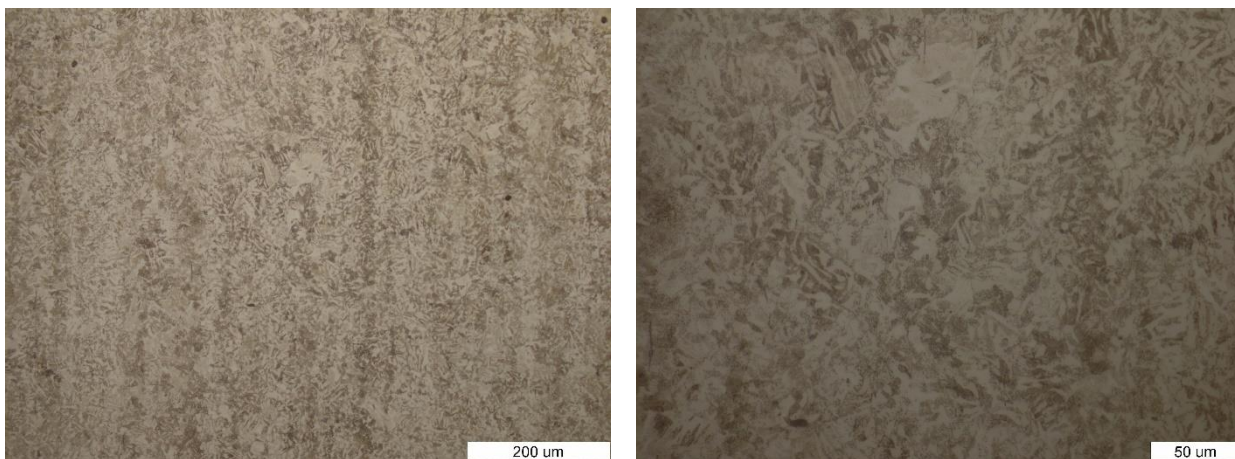
Slika 61. Mikrostruktura jezgre uzorka D2, 200x



a

b

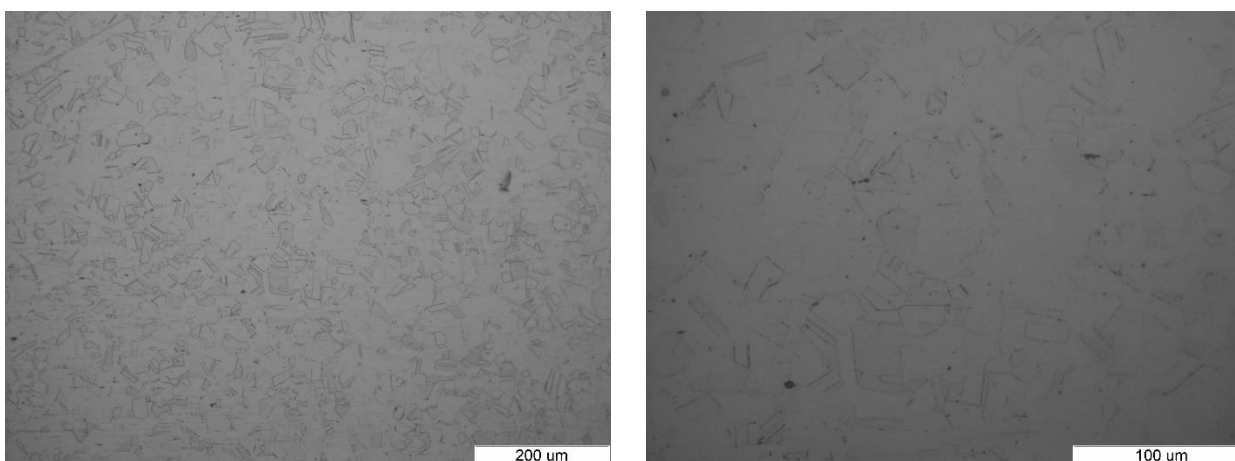
Slika 62. Mikrostruktura uzorka A u osnovnom stanju



a

b

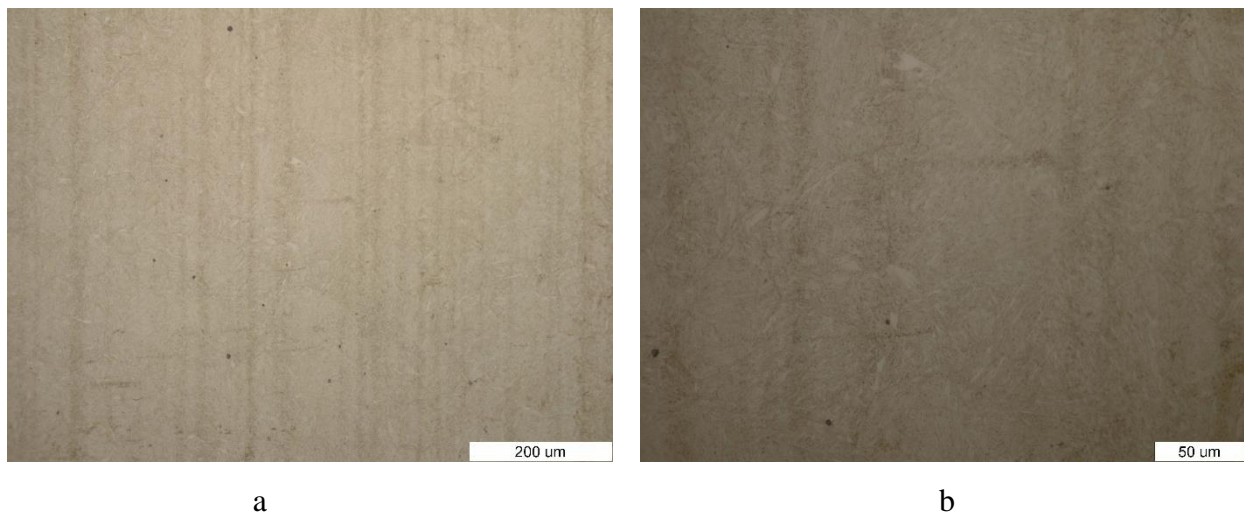
Slika 63. Mikrostruktura uzorka B u osnovnom stanju



a

b

Slika 64. Mikrostruktura uzorka C u osnovnom stanju



Slika 65. Mikrostruktura uzorka D u osnovnom stanju

Iz dobivenih slika mikrostrukture uočeno je sljedeće. Na uzorku A1 koji ima feritno - perlitnu mikrostrukturu nije nastala zona spojeva. Prema slici nema naznake postojanja difuzijske zone, no svjetlosna mikroskopija ne daje dovoljan uvid za konačni zaključak. Usporedbom s podacima iz GDOES analize može se zaključiti da je nastala difuzijska zona debljine  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Na uzorku A2 nema naznake nastajanja difuzijske zone jer do difuzije aluminija nije došlo.

Uzorak B1 s mikrostrukturom popuštenog martenzita postigao je vrlo tanku zonu spojeva. Ta zona spojeva nije ravnomjerna po cijeloj površini jer na nekim dijelovima ima debljinu  $1 \mu\text{m}$ , na nekima je malo deblja, dok je na nekim mjestima uopće nema. Također je postignuta difuzijska zona debljine  $> 12 \mu\text{m}$  prema podacima iz GDOES analize. Na uzorku B2 došlo je do nastanka vrlo male difuzijske zone debljine svega  $0,5 \mu\text{m}$  i s vrlo malim udjelom aluminija.

Na uzorku C1 koji ima austenitnu mikrostrukturu prema slici se vidi kako je nastala zona spojeva debljine  $\sim 10 \mu\text{m}$  s oštrim prijelazom do osnovnog materijala. Nastala zona spojeva prema rezultatima GDOES analize na samoj površini sadrži spojeve aluminija i kroma, dok s rastom dubine opada udio kroma, a raste udio željeza. Difuzijska zona ovog čelika debljine je  $> 5 \mu\text{m}$ . Na uzorku C2 nastala je vrlo tanka difuzijska zona debljine svega  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ .

Na uzorku D1 feritne mikrostrukture sa sitnim česticama karbida kroma nastala je zona spojeva koja ima oštar prijelaz s difuzijske zone i vrlo neujednačenu debljinu koja varira od 0 do  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Difuzijska zona ovog uzorka vrlo je debela. Na  $10 \mu\text{m}$  debljina ove zone udio je aluminija 30 % te se očekuje da je debljina ove zone preko  $20 \mu\text{m}$ . Na uzorku D2 nije uočen nastanak zone spojeva, dok je difuzijska zona prema podacima iz GDOES analize vrlo mala, svega  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  debljine te ima vrlo mali udio aluminija od  $\sim 1 \%$ .

Usporedbom uzoraka nakon aluminiziranja s uzorcima u osnovnom stanju (prije aluminiziranja) nisu uočene promjene u mikrostrukтури u vidu povećanja/smanjenja zrna.



Tablica 11. Debljine nastalih spojeva

Uzorak	Zona spojeva, $\mu\text{m}$	Difuzijska zona, $\mu\text{m}$
A1	-	10
A2	-	-
B1	1	> 12
B2	-	0,5
C1	10	> 5
C2	-	0,2
D1	10	> 8
D2	-	0,1

### 5.3.2.2 Analiza primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije

Skenirajući elektronski mikroskop, SEM (eng. *Scanning Electron Microscopy*), umjesto snopa svjetlosti koristi se snopom elektrona – mala valna duljina elektrona omogućuje im da postignu puno bolju moć razlučivanja. Osnove rada SEM-a sastoje se od skeniranja površine obratka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje elektrone sastava obratka. Energija proizašlih elektrona iz obratka skuplja se i mjeri pomoću specijalnih detektora te tako nastaje slika. Osnovna prednost SEM-a nad svjetlosnim mikroskopom jest povećanje. Dok svjetlosni mikroskop daje povećanje do maksimalno 1500x, SEM može dati povećanje do 100.000x. Druga je prednost dubina polja, odnosno sposobnost da objekti različitih visina ostanu u fokusu [35].

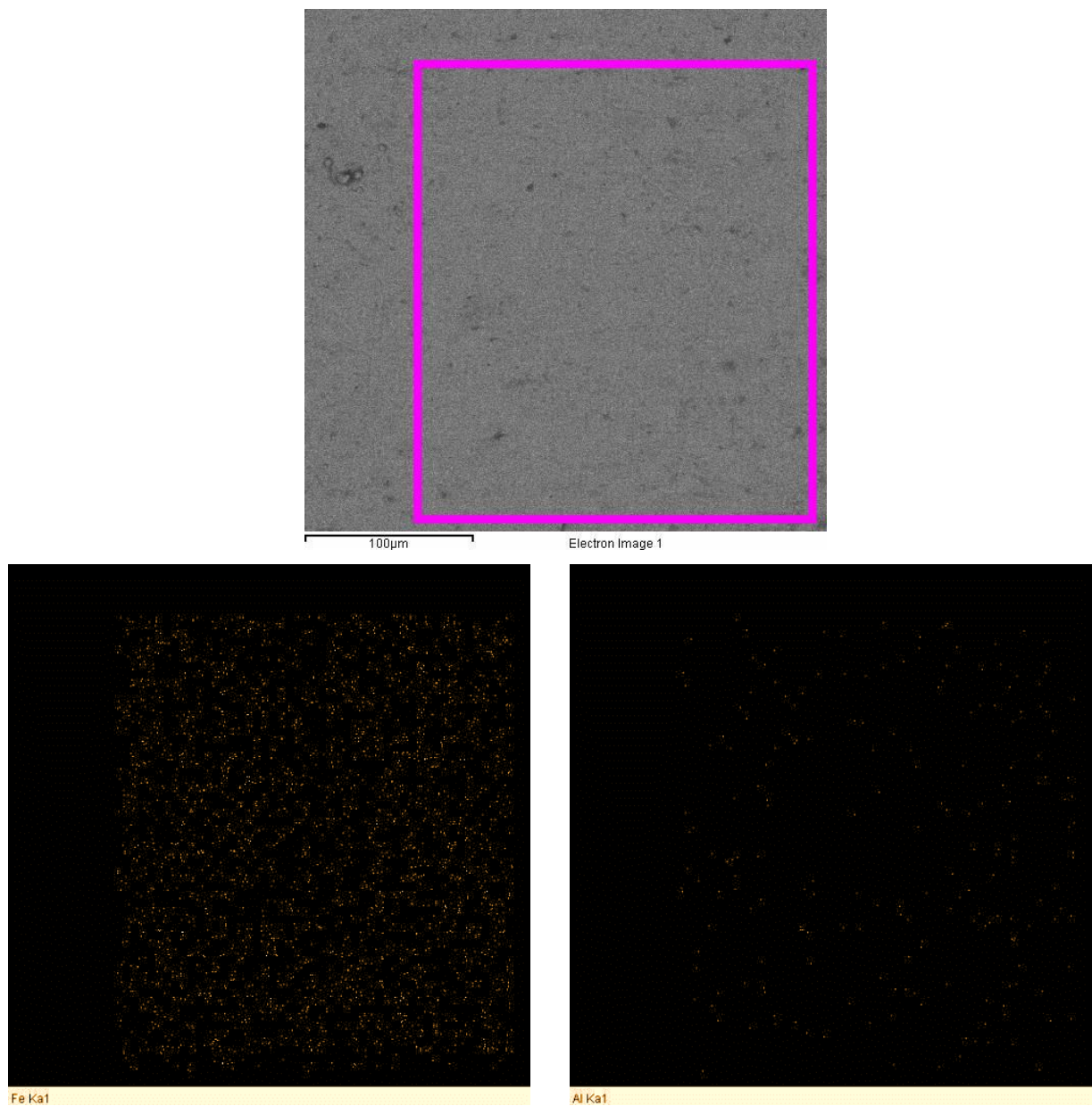
EDS analiza (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*) temelji se na prikupljanju i sortiranju x-zraka. Detektor x-zraka prikuplja te karakteristične zrake i na osnovu njihove frekvencije i energije određuje o kojem se kemijskom elementu radi te se postavkom spektrometra x-zrake mogu prikazati kao točke ili linije. Na zaslonu se prikazuje raspored točaka ili linija koja prikazuje površinski razmještaj odgovarajućeg elementa [35].

SEM/EDS analiza provedena je na uređaju prikazanom na slici 66.

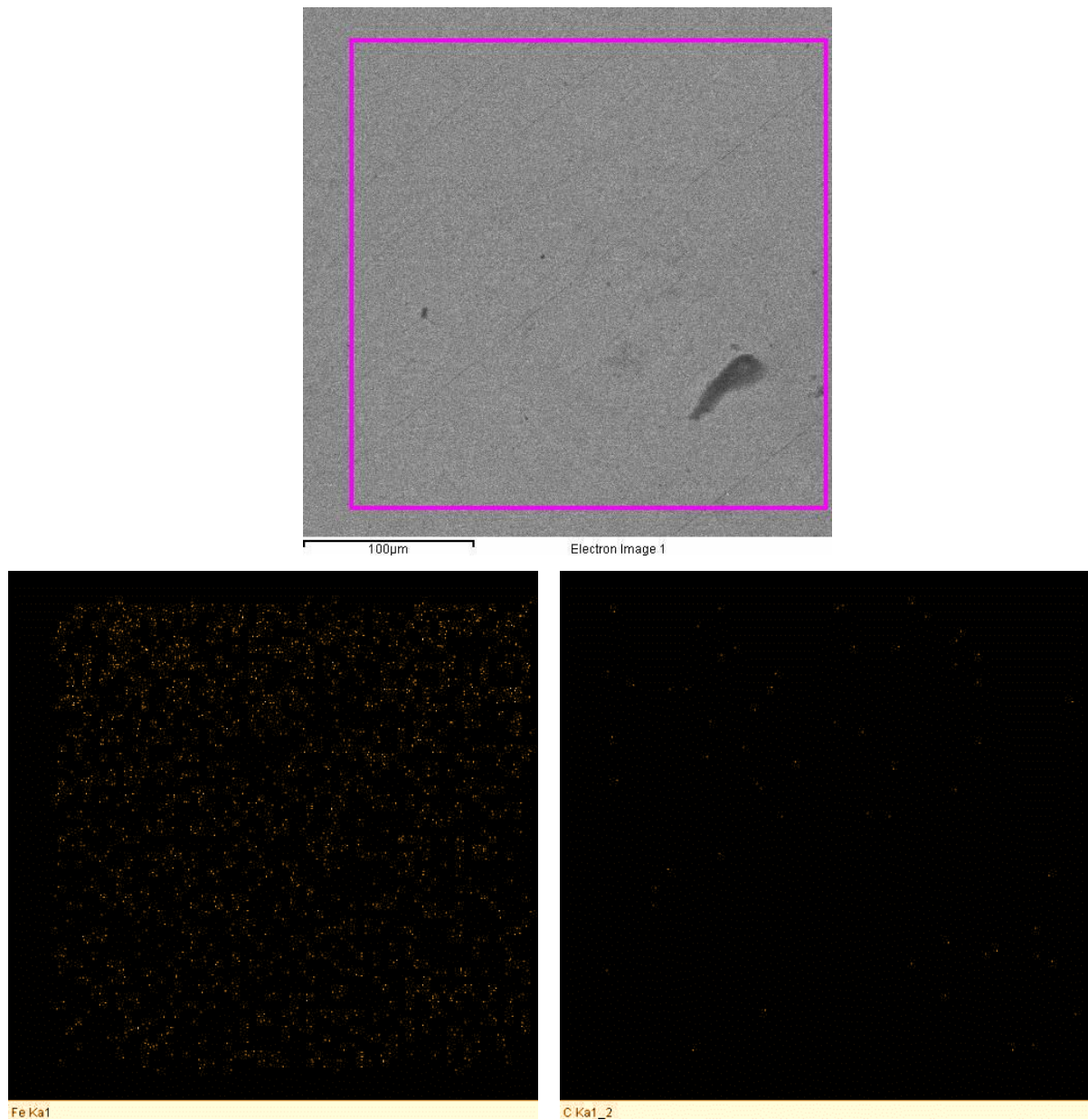


Slika 66. Uređaj za provođenje SEM/EDS analize

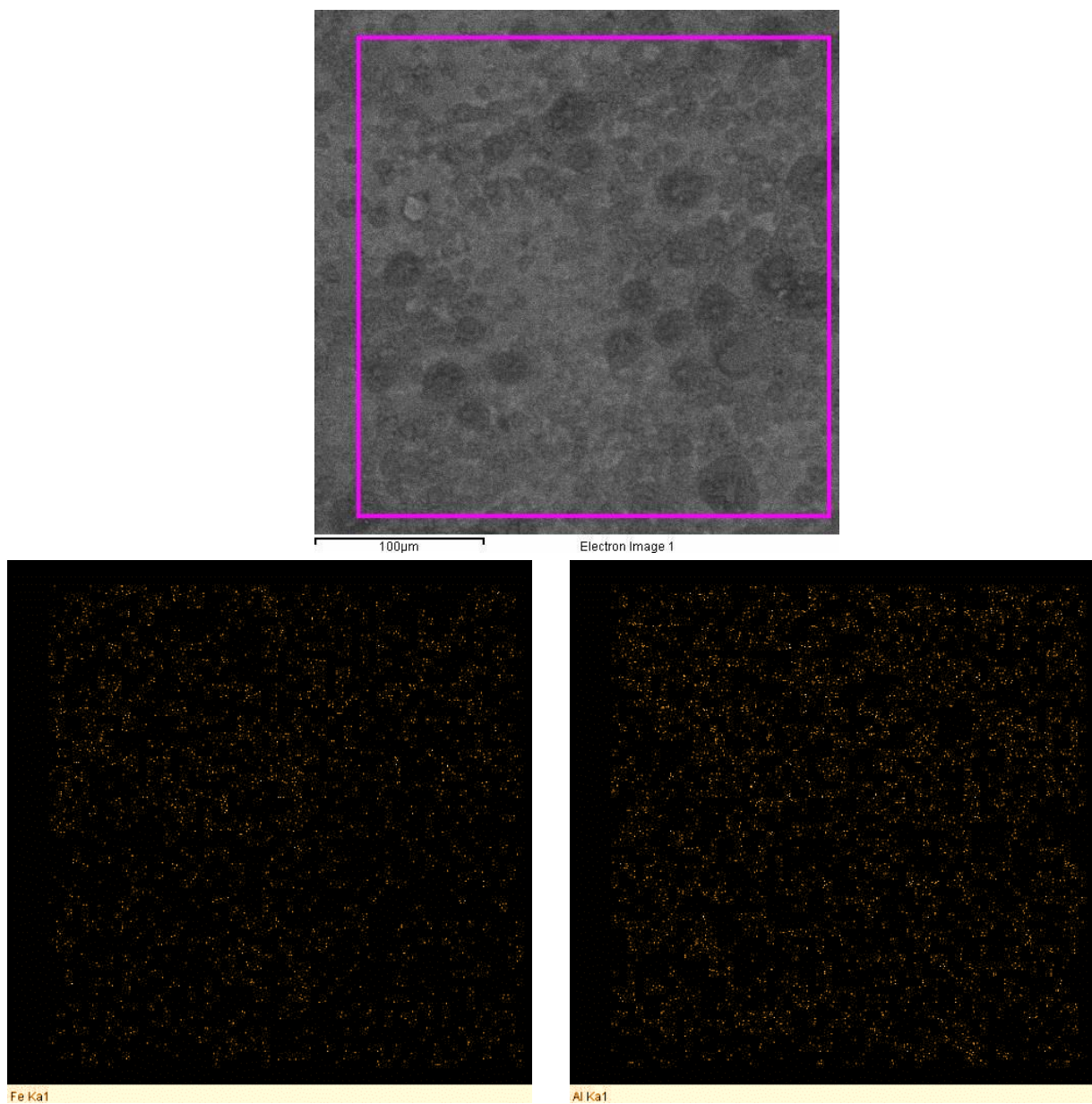
Slike 67 – 74 daju uvid u topografske karakteristike površina uzoraka te je mapiranjem utvrđen raspored prisutnih elemenata u njima.



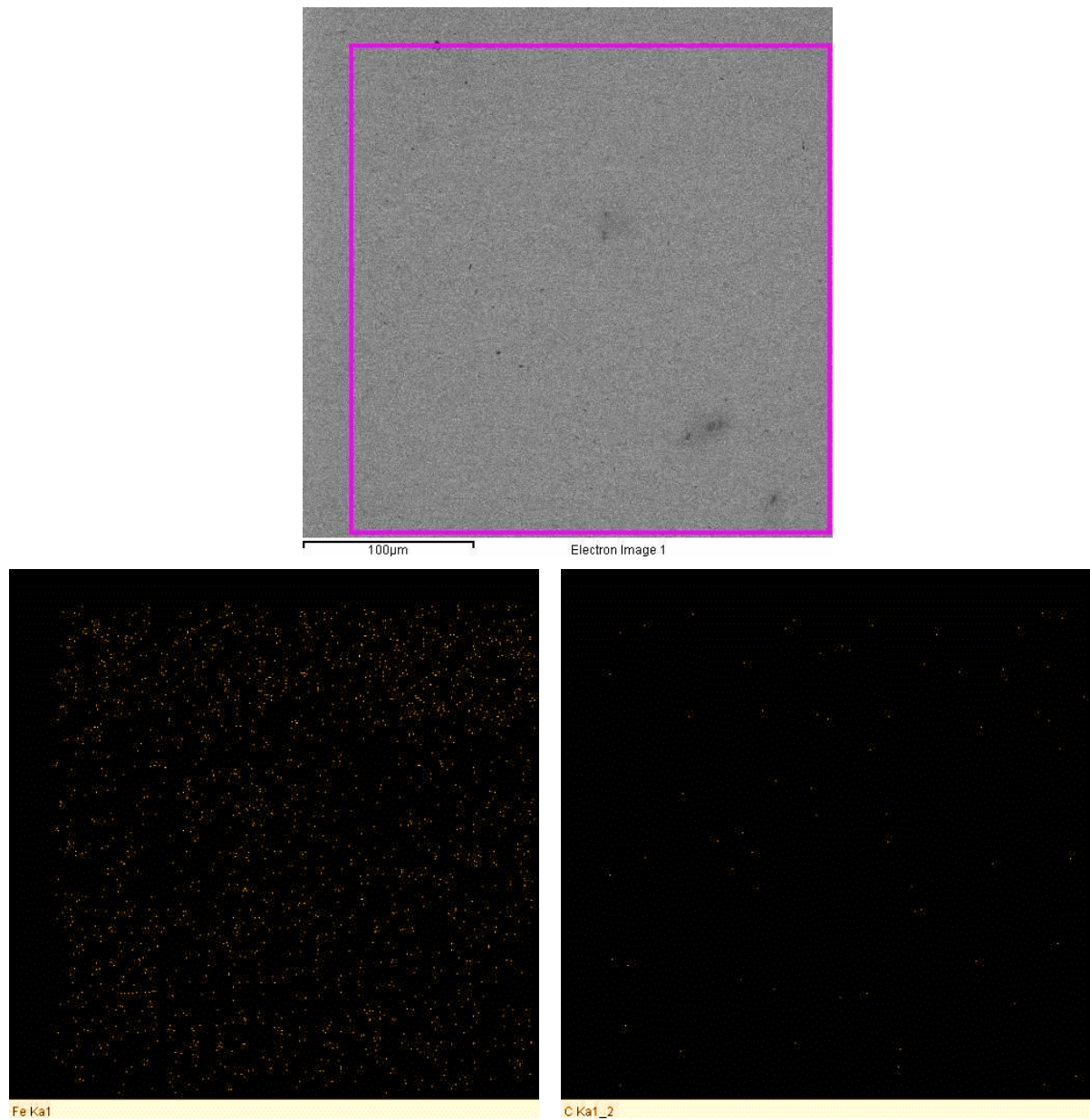
Slika 67. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka A1



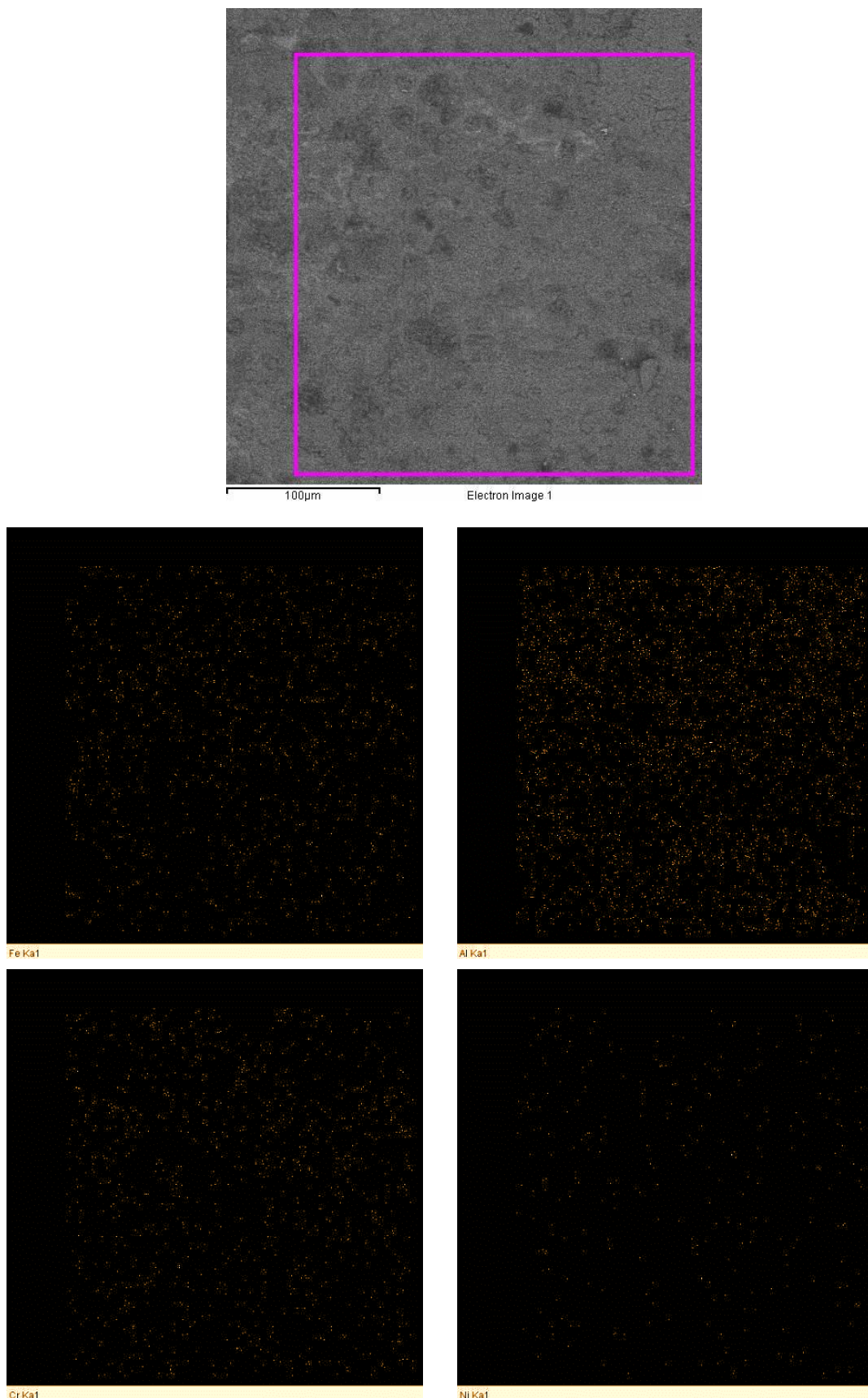
Slika 68. SEM snimka i EDS mapiranje površine površine uzorka A2



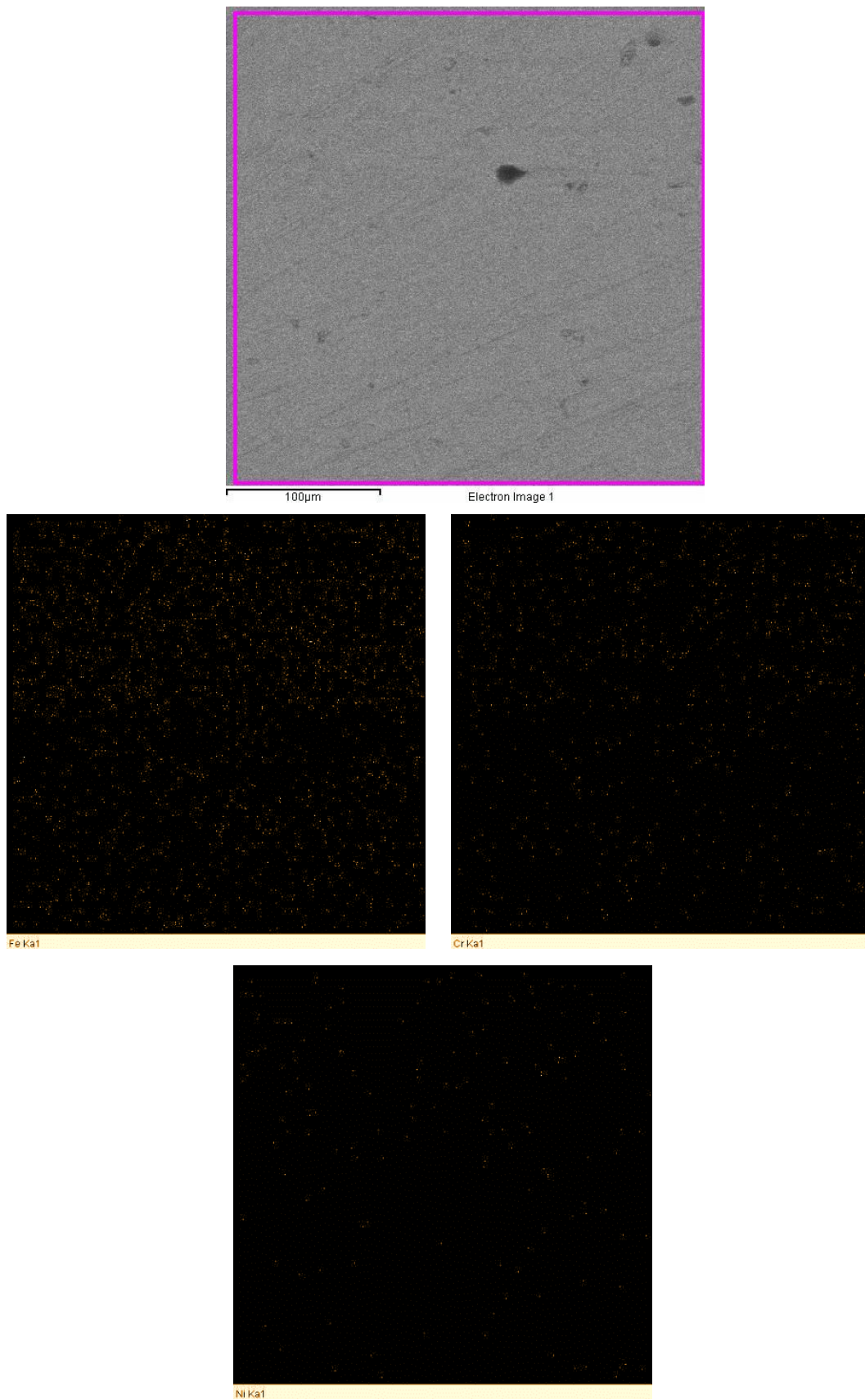
Slika 69. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka B1



Slika 70. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka B2

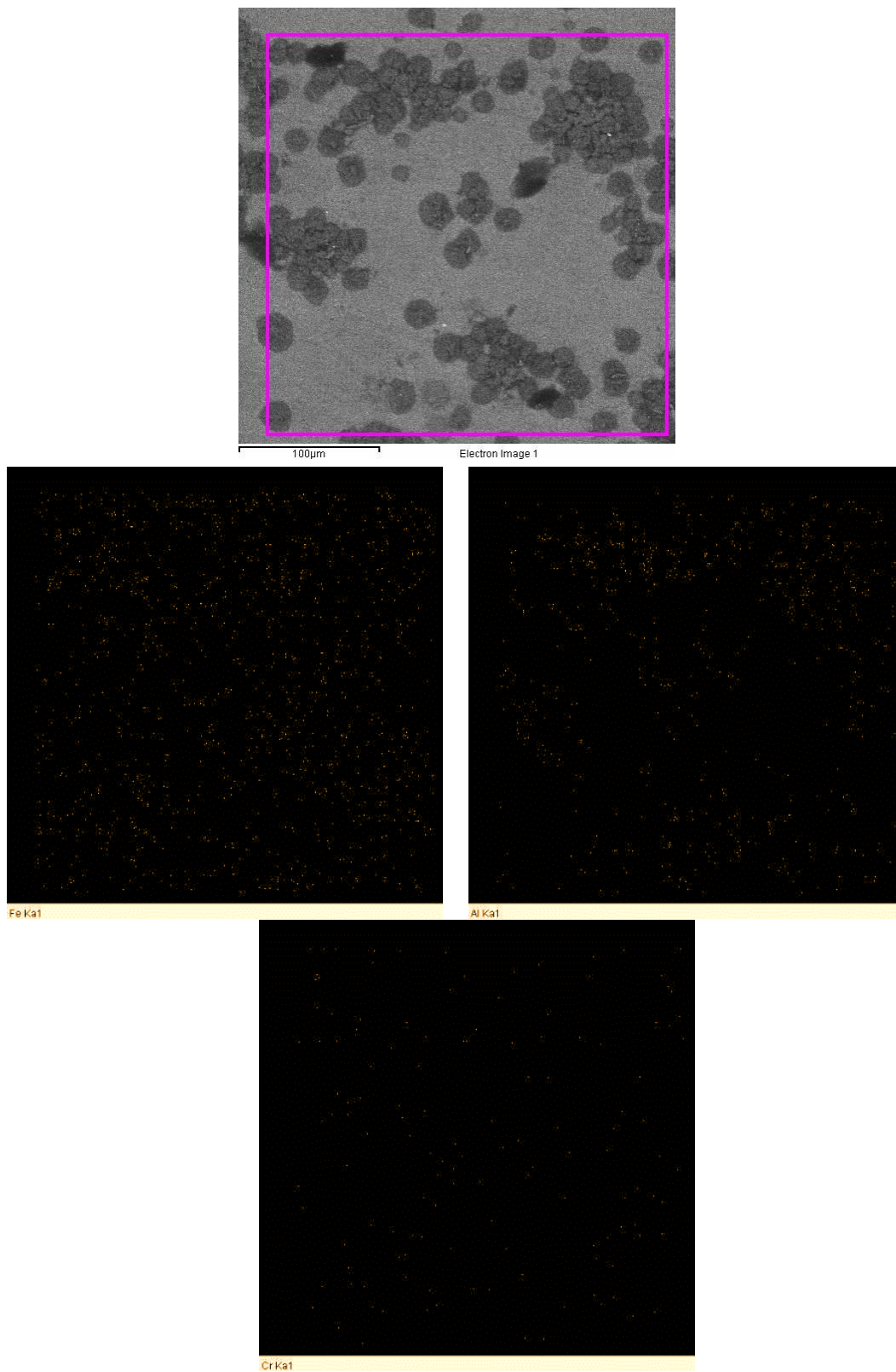


Slika 71. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka C1

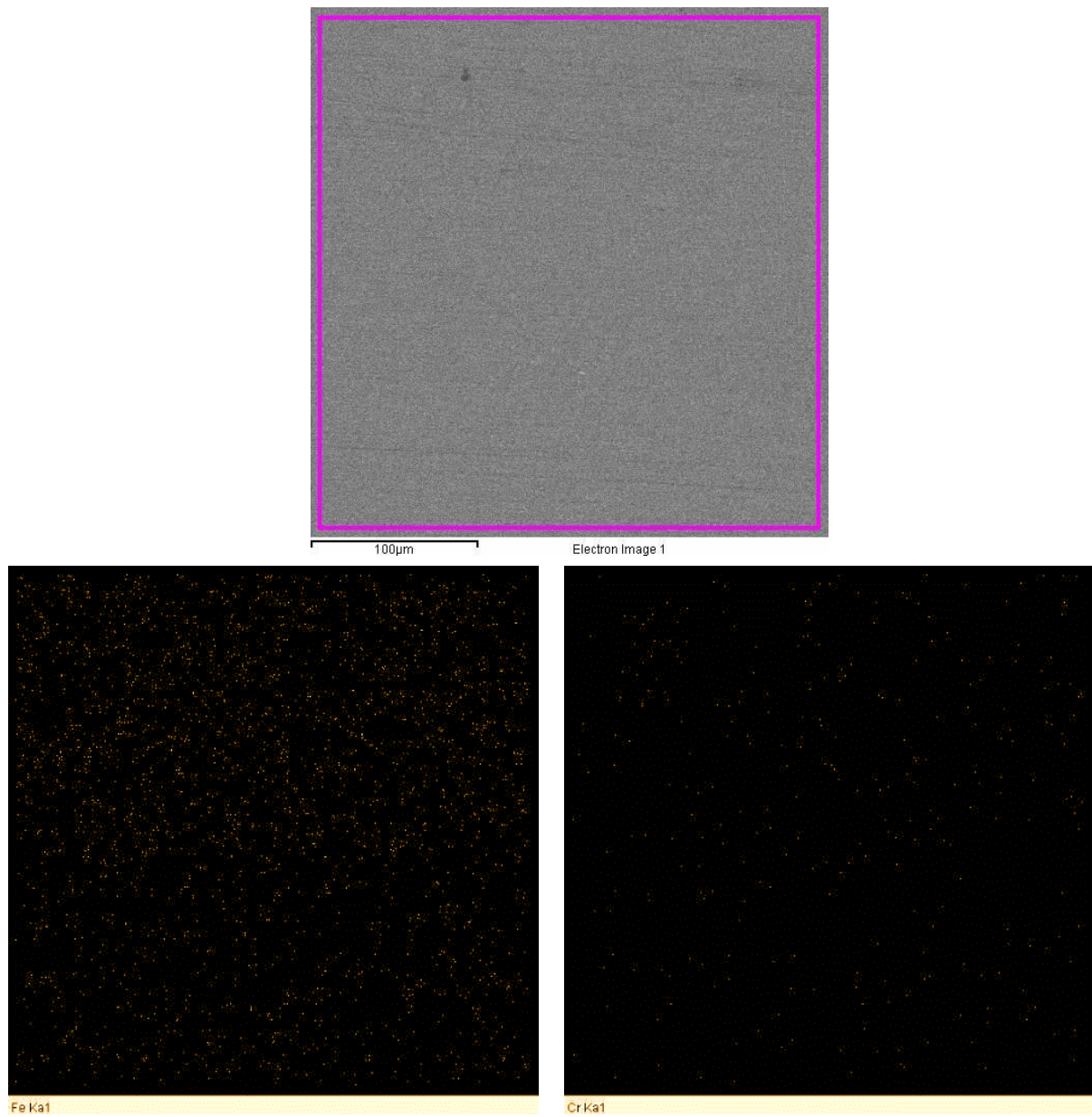


Slika 72. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka C2





Slika 73. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka D1



Slika 74. SEM snimka i EDS mapiranje površine uzorka D2

Prema prikupljenim podacima iz slika 67 do 74 primijećene su sljedeće razlike.

Usporedbom postupka aluminiziranja primjenom aktivatora AlCl (proces 1) i postupka aluminiziranja primjenom aktivatora NaCl (proces 2) uočeno je kako je na površinama uzoraka aluminiziranih procesom 1 došlo do nastanka spojeva na bazi aluminijske okside dok na uzorcima aluminiziranih procesom 2 aluminijske okside nema niti u tragovima.

Daljnjom usporedbom uzoraka kod kojeg je došlo do nastanka aluminijskih spojeva na površini uzoraka vidi se kako je na svim uzorcima osim na uzorku D1 (čelik X38CrMoV5-1) aluminij ravnomjerno raspoređen po cijeloj površini snimanog dijela. Na uzorku D1 primjećuje se kako na tamnijim dijelovima snimane površine nema aluminijske okside, dok ga na svjetlijim dijelovima ima u značajnoj količini čime se može zaključiti aluminij nije kontinuirano raspodijeljen po cijeloj površini.

U prilogu na kraju rada prikazana je linijska analiza uzoraka, na kojima se može vidjeti kako je na uzorcima aluminiziranim procesom 1 došlo do difuzije aluminijske okside.

Daljnjom usporedbom uzoraka aluminiziranih primjenom aktivatora AlCl (proces 1) uočeno je sljedeće.

Na uzorku A1 (čelik C45) uočeno je kako do dubine ~ 5  $\mu\text{m}$  prevladava veći udio aluminijske okside, koji zatim naglo pada i raste udio željeza. Na uzorku B1 (čelik 42CrMo4) do dubine od 20  $\mu\text{m}$  prevladava aluminij. Idući dublje u jezgru udio aluminijske okside naglo pada te raste udio željeza, dok se udio kroma po cijeloj dubini uzorka naglo ne mijenja. Uzorak C1 (čelik X5CrMoV5-1) do dubine od ~ 5  $\mu\text{m}$  sadrži veći udio aluminijske okside te manji udio kroma, nikla i željeza koji prelaskom te dubine rastu kako pada udio aluminijske okside. Uzorak D1 (čelik X38CrMoV5-1) do dubine od ~ 7  $\mu\text{m}$  sadrži veći udio aluminijske okside i manji udio željeza koji prelaskom te dubine raste, dok aluminijske okside naglo pada. Krom kod ovog uzorka cijelom dubinom ima jednoliki udio.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeni su postupci aluminiziranja u prahu s dva aktivatora (AlCl i NaCl). Aluminiziranja su provedena na uzorcima čelika C45, 42CrMo4, X5CrNi18-9 i X38CrMoV5-1. Nakon aluminiziranja na uzorcima su provedene različite metode karakterizacije materijala u laboratorijima Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Iz dobivenih rezultata GDOES analize vidi se da je prilikom postupka aluminiziranja u smjesi praha koja je kao aktivator sadržavala AlCl postignuta značajna difuzija aluminijskog u osnovni materijal, dok kod aluminiziranja s aktivatorom NaCl gotovo da i nije postignuta ili je postignuta difuzija vrlo mala. Na uzorcima kod kojih je postignuta značajna difuzija aluminijskog primijećeno je da je najslabija difuzija postignuta kod čelika s najvišim udjelom ugljika. Na čelicima s povišenim i visokim udjelom kroma može se vidjeti kako je difuzija sporija što je udio kroma veći.

Nakon GDOES analize uzorci su metalografski pripremljeni postupcima izrezivanja, zalijevanja u polimernu masu, brušenja, poliranja i nagrizanja za analizu. Na snimkama nastalim primjenom optičke mikroskopije na nekim od uzoraka gdje je postignuta veća difuzija aluminijskog jasno se vidi nastala zona spojeva koja ima oštri prijelaz na osnovni materijal. EDS mapiranjem površina vidi se kako je, osim jednog, na svim uzorcima kod kojih je prethodno utvrđeno da je došlo do značajne difuzije aluminijskog taj aluminij jednoliko raspoređen po cijeloj površini. Na uzorku D1 difuzija aluminijskog je postignuta samo na tamnijim mjestima površine.

U budućim istraživanjima trebalo bi variranjem tehnoloških parametara pokušati postići difuziju aluminiziranjem s aktivatorom NaCl. Svakako bi bilo zanimljivo provesti oksidaciju nakon aluminiziranja, radi dobivanja zaštitnog  $Al_2O_3$  sloja te na njemu provesti ispitivanje na kemijsku postojanost u odnosu na osnovno stanje. Također bi bilo zanimljivo ispitati mogućnost recikliranja praha za aluminiziranje.

## LITERATURA

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.
- [2] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2011.
- [3] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sisak: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2015.
- [4] M. Magić, Završni rad: Utjecaj dozrijevanja na svojstva aluminijskih legura, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.
- [5] L. Vrsalović, Podloge za predavanja I dio: Korozija i okoliš, Split: Kemijsko tehnološki fakultet, 2011.
- [6] Available: <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/MV+Erika+-+oil+tanker..> [Pokušaj pristupa 22 11 2016].
- [7] Z. Dugi, I. Esih, Tehnologija zaštite od korozije, Zagreb: Školska knjiga, 1989.
- [8] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010.
- [9] V. Čabraja, Diplomski rad: Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [10] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010.
- [11] M. Stupnišek i B. Matijević, Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [12] Bolanča, Određivanje trajne čvrstoće materijala X21CrMoV12-1 s različito sačmarenom površinom, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2008.
- [13] D. Krumes, Toplinska obradba, Slavonski Brod: Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2000.
- [14] B. Liščić, M. Stupnišek, F. Cajner i T. Filetin, Toplinska obrad, Zagreb: Sveučilišna tiskara d.o.o, 1992.
- [15] M. Stupnišek i F. Cajner, Osnove toplinske obradbe metala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2001.
- [16] K. Grilec i T. Filetin, Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2004.

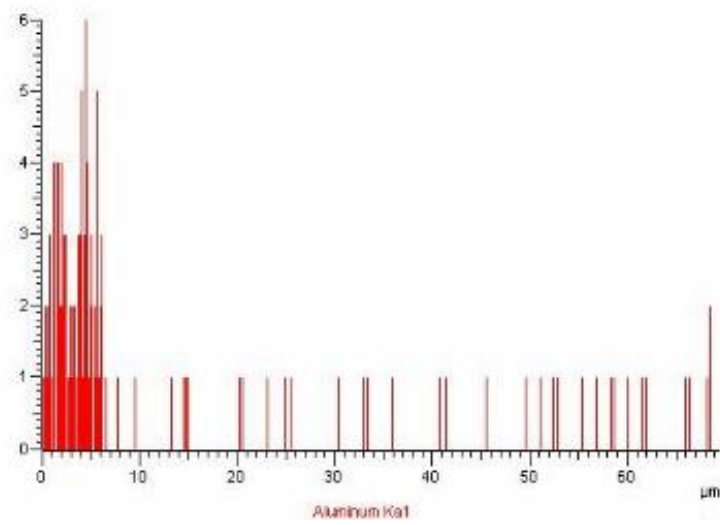
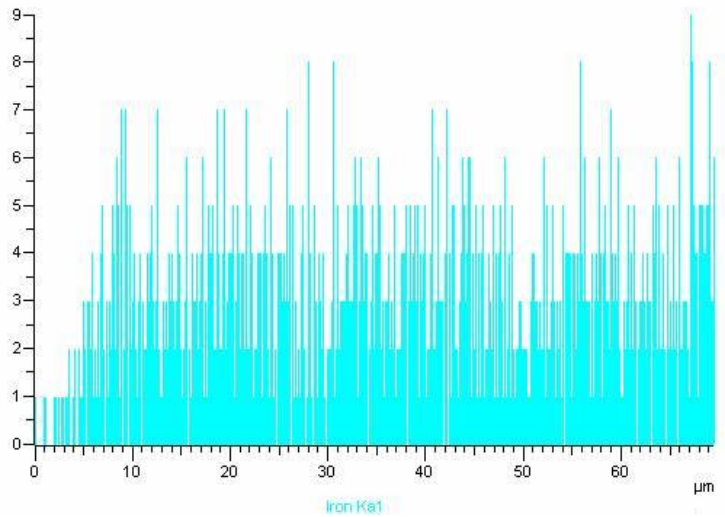
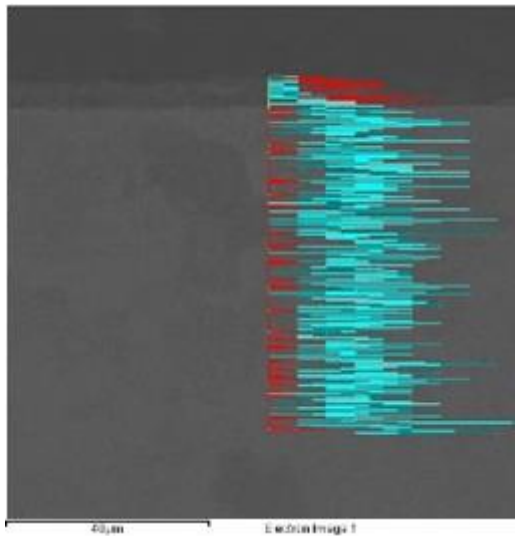
- [17] L. Vrsalović, Podloge za predavanja, Galvanotehnika, Split: Kemijsko tehnološki fakultet, 2011.
- [18] D. Grlić, Završni rad, Produljenje trajnosti kalupa za tlačni lijev postupcima prevlačenja., Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
- [19] I. Kumić, Doktorski rad, Novi postupak difuzijskog modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
- [20] A. K. Khan i K. M. Singh, Aluminizing, 2012.
- [21] B. Mioč, V. Rede, M. Mikec i L. Čurković, Mikrostrukturne promjene aluminiziranog austenitnog nehrđajućeg čelika, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [22] I. Tadić, Diplomski rad: Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [23] W. Deqing, Phase evolution of an aluminized steel by oxidation treatment, Dalian: Collage of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, China, 2007.
- [24] M. B. Isiko, Aluminizing of plain carbon steel, Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2012.
- [25] D. Wang i Z. Shi, Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, Dalian: Department of Materials Science and Engineering, Dalian Railway Institute, China, 2003.
- [26] X. Si, B. Lu i Z. Wang, Aluminizing low carbon steel at lower temperatures, Beijing: Shenyang National Laboratory for Material Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2009.
- [27] W. Yutanorm i P. Juijerm, Effects of deep rolling on low-temperature pack aluminizing treatment on austenitic stainless steel AISI 304, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University.
- [28] M. E. El-Azim, K. E. Mohamed, H. M. Soliman i F. H. Hammad, Pack diffusion aluminizing of carbon steel, Cairo: Department of Metallurgy-Nuclear Research Center - Atomic Energy Authority.
- [29] H. Min, W. Yu i Y. Jing, Effect of Zn in Pack Powder on Microstructure of Aluminized Layer on N80 Casing Steel at Low Temperature, School of Materials Science and Engineering, Xian Shiyou University.
- [30] J. Maki, K. Asakawa, N. Okada, T. Omori i S. Higuchi, Development and Quality Properties of Aluminized Stainless Steel Sheet, Nippon steel technical report, 1996.
- [31] P. N. Bindumadhavan, S. Makesh, N. Gowrishankar, H. K. Wah i O. Prabhakar, Aluminizing and subsequent nitriding of plain carbon low, Division of Materials

Engineering, School of Applied Science, Nanyang Technological Univeristy, Singapore, 1999.

- [32] »C45 Round Bar \_ AISI 1045 \_ DIN 1.1191 \_ JIS S45C - Otai Special Steel,« Available: <http://www.astmsteel.com/product/c45-round-bar-aisi-1045-din-jis-s45c/>. [Pokušaj pristupa 26 11 2016].
- [33] »Crna metalurgija,« Available: <http://www.strojopromet.com/crna-metalurgija/>. [Pokušaj pristupa 23 12 2016].
- [34] C. M. Cotell, J. A. Sprague i F. A. Smidt, jr, Surface engineering vol. 5.
- [35] G. Mršić i S. Žugaj, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), 2007, Zagreb.

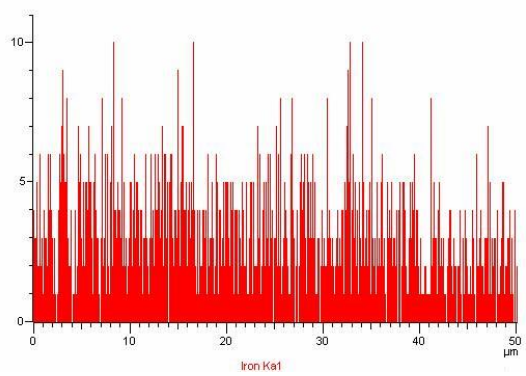
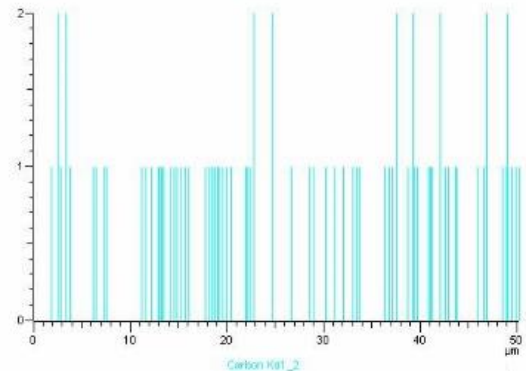
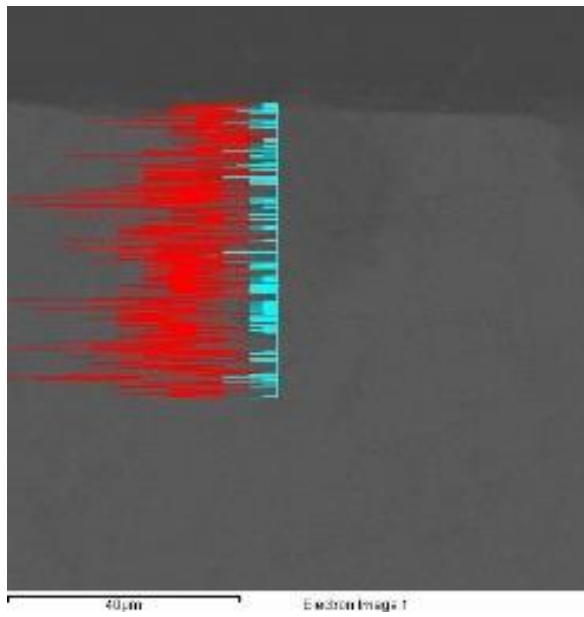
# PRILOG: EDS linijska analiza uzoraka

Uzorak A1

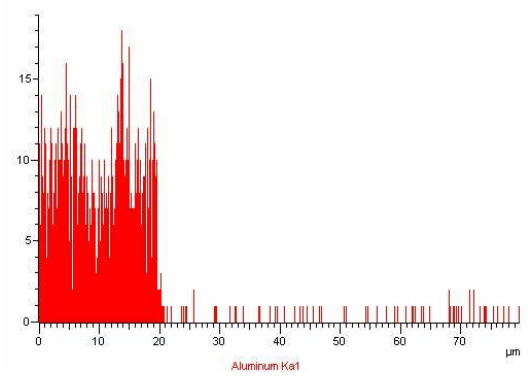
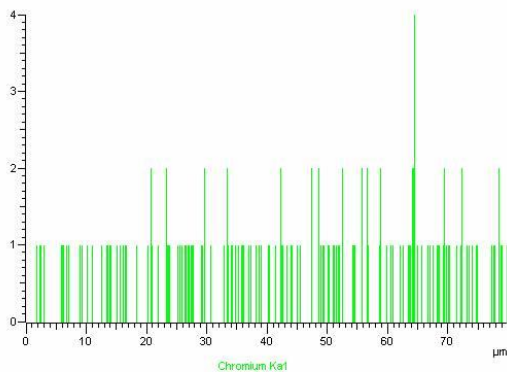
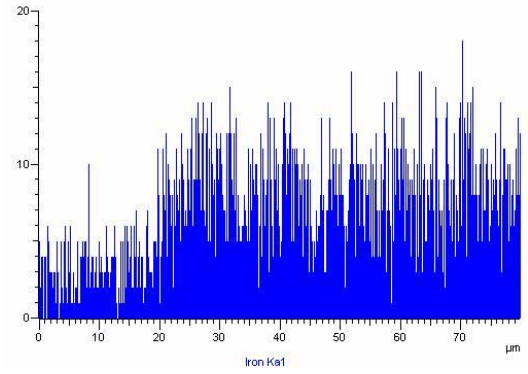
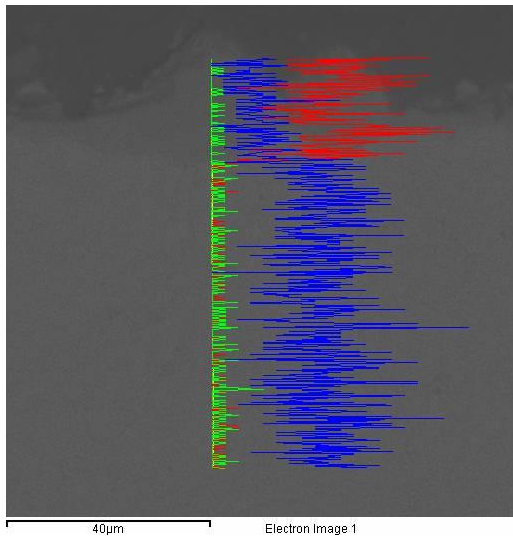




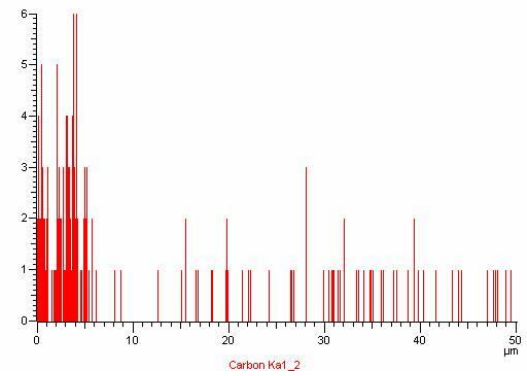
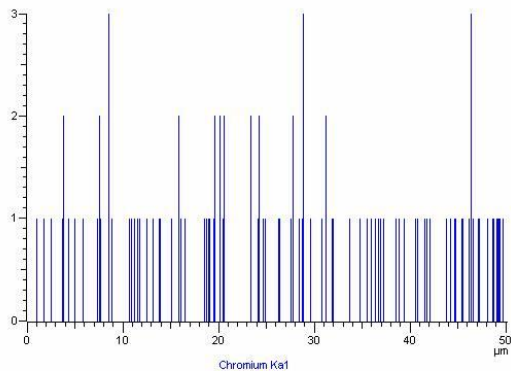
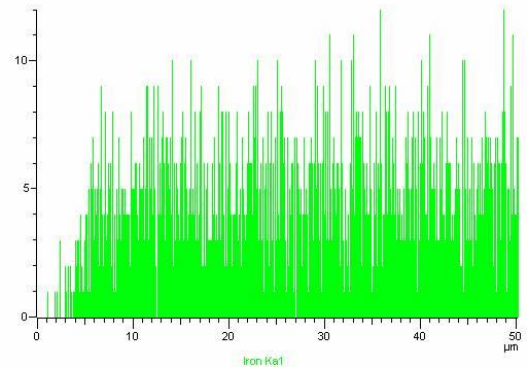
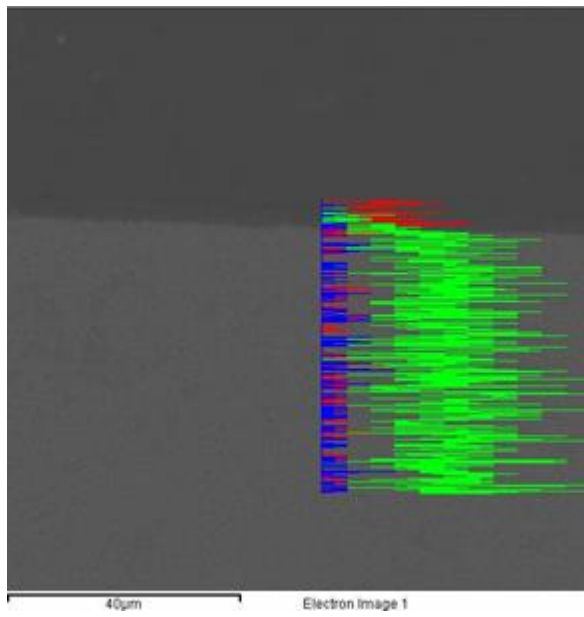
Uzorak A2



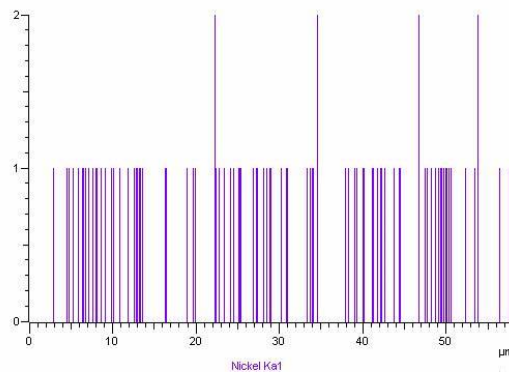
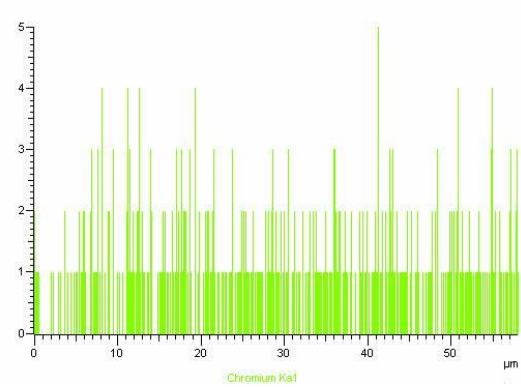
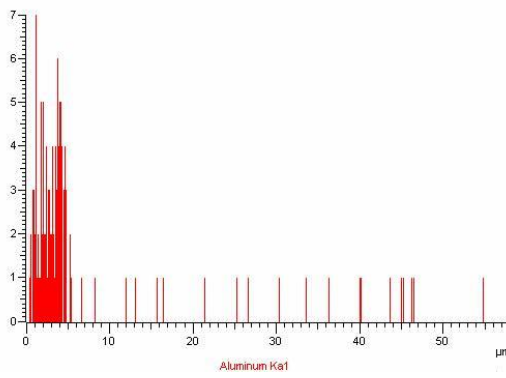
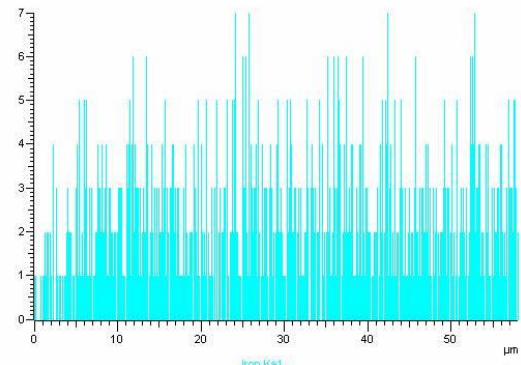
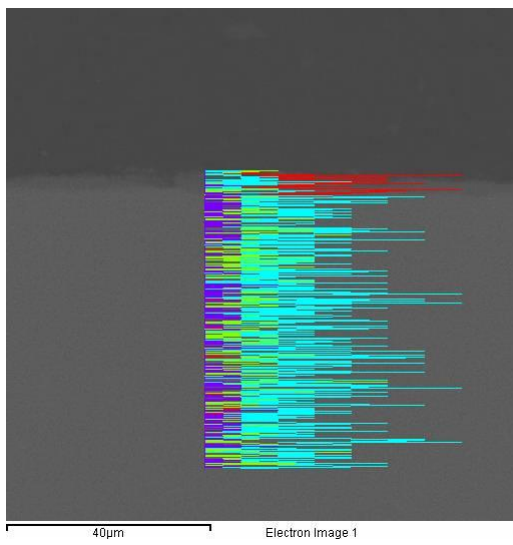
Uzorak B1



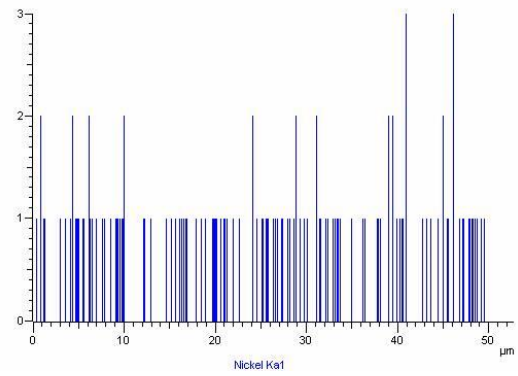
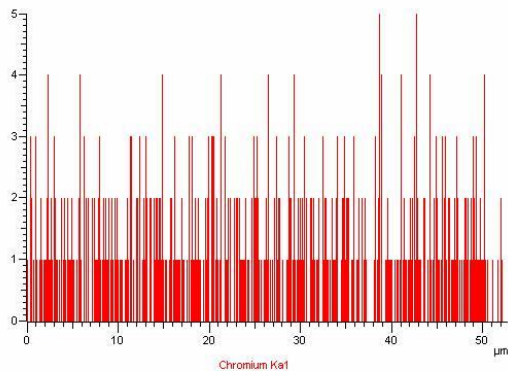
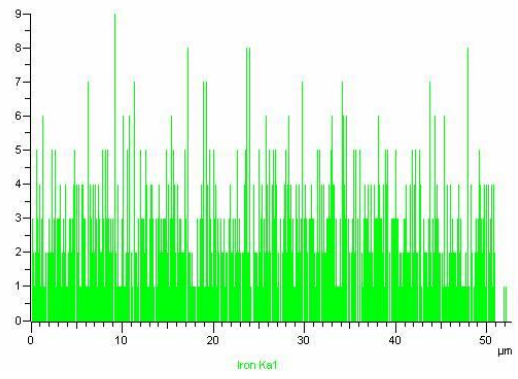
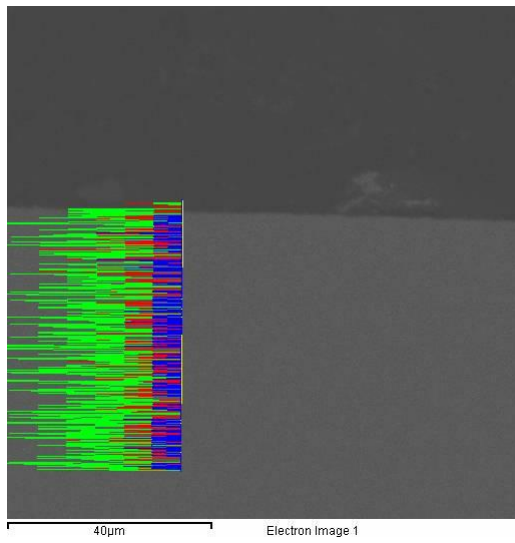
Uzorak B2



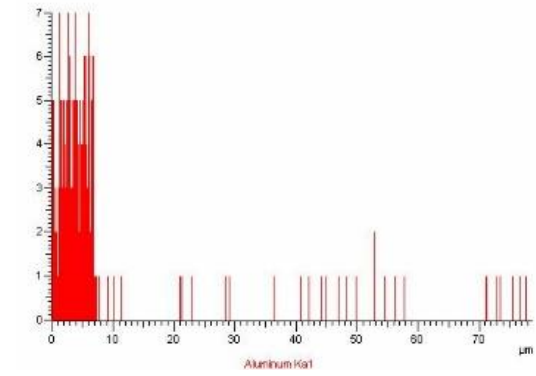
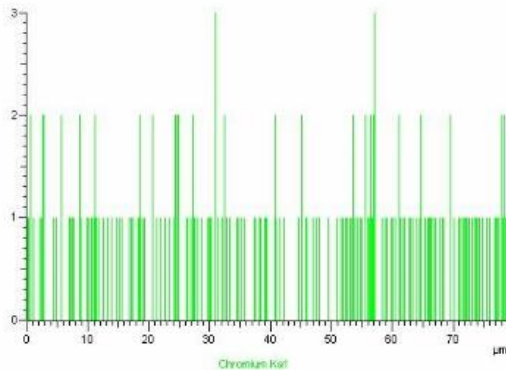
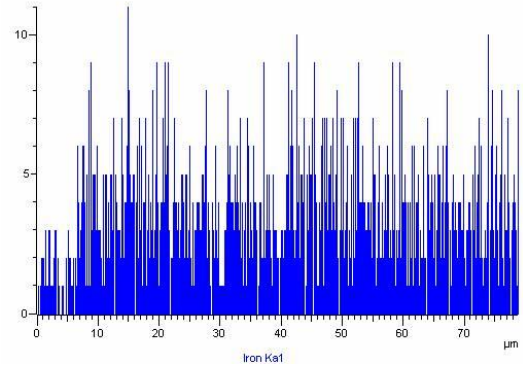
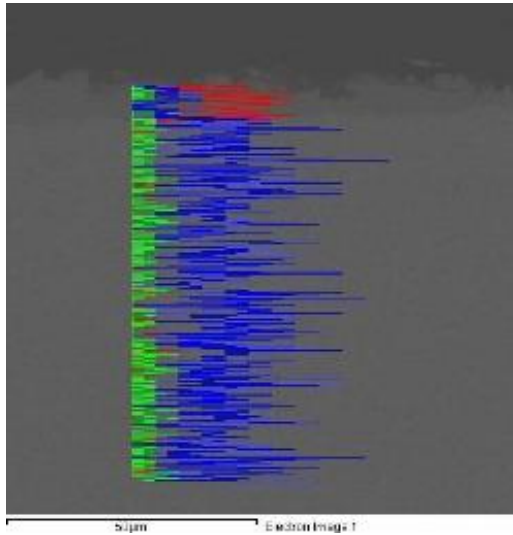
Uzorak C1



### Uzorak C2



Uzorak D1



### Uzorak D2

