

# Istraživanje mogućnosti aluminiziranja tvrdih metala u praškastom mediju

---

Carević, Mateo

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

*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:235:429654>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-08**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Mateo Carević**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI ALUMINIZIRANJA  
TVRDIH METALA U PRAŠKASTOM MEDIJU

Mentori:

prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.

dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing.

Student:

Mateo Carević

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeвиću, dipl. ing. Posebno se zahvaljujem asistentu dr. sc. Ivanu Kumiću, mag. ing. na uloženom vremenu i trudu za organizaciju eksperimentalnog dijela rada kao i za pomoć i dodijeljene savijete prilikom izrade cijelog rada.

Također zahvaljujem ostalim djelatnicima Fakulteta stojarstva i brodogradnje koji su mi pomogli prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, kao i doc. dr. sc. Anamariji Rogina sa Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za pomoć prilikom izrade SEM snimaka.

Mateo Carević



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mateo Carević**

Mat. br.: 0035206745

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Istraživanje mogućnosti aluminiziranja tvrdih metala u praškastom mediju**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation of hard metals' pack-cementation aluminizing potential**

Opis zadatka:

Primjena tvrdih metala zahvaljujući konstantnoj prilagodbi novim zahtjevima, bilježi kontinuirani porast. Mehanička, ali i brojna druga svojstva tvrdih metala mogu se mijenjati i podešavati promjenama u njihovom sastavu i rezultirajućoj mikrostrukturi. Međutim, brojne dobroti koje nose suvremeni postupci inženjerstva površina (poput niskotemperaturnog prevlačenja ili nitriranja u plazmi) u primjeni na tvrdim metalima nerijetko ne daju optimalne očekivane rezultate. Razloge za to moguće je pronaći u slaboj difuziji željenih elemenata u površinu obradaka i/ili neadekvatnoj prionljivosti tankih funkcionalnih slojeva.

Moguće rješenje tih i sličnih problema potencijalno leži u postupku aluminiziranja koje bi se provelo prije nabrojanih suvremenih postupaka u plazmi. U ovome radu biti će analizirano trenutno stanje u području istraživanja te eksperimentalno aluminiziranje uzoraka od tvrdog metala u praškastom mediju. Rezultat eksperimentalnog istraživanja biti će analizirani posredno, analizom mikrostrukturnih promjena i promjena u kemijskom sastavu po poprečnom presjeku uzoraka.

Zadatak zadan:

29. studenog 2018.

Zadatak zadao:

  
Prof.dr.sc. Božidar Matijević

  
Dr.sc. Ivan Kumić

Rok predaje rada:

**1. rok:** 22. veljače 2019.

**2. rok (izvanredni):** 28. lipnja 2019.

**3. rok:** 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:

**1. rok:** 25.2. - 1.3. 2019.

**2. rok (izvanredni):** 2.7. 2019.

**3. rok:** 23.9. - 27.9. 2019.

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof.dr.sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

|  |     |
|--|-----|
| SADRŽAJ .....                                | I   |
| POPIS SLIKA .....                            | II  |
| POPIS TABLICA.....                           | III |
| POPIS OZNAKA .....                           | IV  |
| SAŽETAK.....                                 | V   |
| SUMMARY .....                                | VI  |
| 1. UVOD.....                                 | 1   |
| 2. TVRDI METALI.....                         | 2   |
| 2.1. Primjena i podjela tvrdih metala .....  | 2   |
| 2.2. Proizvodnja tvrdih metala .....         | 4   |
| 2.2.1. Proizvodnja praha .....               | 4   |
| 2.3. Svojstva tvrdih metala.....             | 8   |
| 2.3.1. Mikrostruktura .....                  | 8   |
| 2.3.2. Tvrdća .....                          | 9   |
| 2.3.3. Lomna žilavost.....                   | 10  |
| 2.3.4. Otpornost na trošenje .....           | 11  |
| 2.3.5. Otpornost na koroziju .....           | 11  |
| 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA .....               | 13  |
| 4. ALUMINIZIRANJE.....                       | 15  |
| 4.1. Aluminiziranje u prahu .....            | 16  |
| 5. EKSPERIMENTALNI DIO .....                 | 17  |
| 5.1. Priprema praha .....                    | 17  |
| 5.2. Priprema uzoraka za aluminiziranje..... | 18  |
| 5.3. Aluminiziranje .....                    | 19  |
| 5.4. Analiza uzoraka.....                    | 20  |
| 6. ZAKLJUČAK.....                            | 29  |
| LITERATURA.....                              | 30  |
| PRILOZI.....                                 | 32  |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| Slika 1. Rezne pločice od tvrdog metala .....   | 3  |
| Slika 2. Plinska atomizacija: a) shematski prikaz postupka, b) SEM snimka čestica praha ..... | 7  |
| Slika 3. Vodena atomizacija: a) shematski prikaz postupka, b) SEM snimka čestica praha .....  | 7  |
| Slika 4. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala .....   | 9  |
| Slika 5. Tvrdoća kao funkcija udjela Co za različite veličine zrna WC .....                   | 10 |
| Slika 6. Lomna žilavost kao funkcija udjela Co za različite veličine zrna WC .....            | 10 |
| Slika 7. Postupci za promjenu svojstava površinskih slojeva .....                             | 13 |
| Slika 8. Shematski prikaz aluminiziranja u prahu .....  | 16 |
| Slika 9. Miješalica „Turbula T2F“ i posuda s prahom .....                                     | 18 |
| Slika 10. Pukotine na uzorcima .....  | 18 |
| Slika 11. Jamska peć .....  | 19 |
| Slika 12. Dijagram postupka toplinske obrade uzoraka .....                                    | 20 |
| Slika 13. Optički mikroskop „Olympus GX51“ .....  | 21 |
| Slika 14. Snimka uzorka: a) prije aluminiziranja, b) poslije aluminiziranja .....             | 22 |
| Slika 15. Prevlaka u poprečnom presjeku od ruba prema jezgri pri povećanju 50x .....          | 23 |
| Slika 16. Mjerenje debljine prevlake pri povećanju 50x .....                                  | 24 |
| Slika 17. Mjerenje debljine sloja 1 pri povećanju 50x .....                                   | 24 |
| Slika 18. Mjerenje debljine sloja 2 pri povećanju 50x .....                                   | 25 |
| Slika 19. Mjerenje debljine sloja 3 pri povećanju 50x .....                                   | 25 |
| Slika 20. SEM „Tescan Vega III Easyprobe“ .....   | 26 |
| Slika 21. SEM snimka uzorka: a) neobrađeni, b) aluminizirani .....                            | 27 |
| Slika 22. Raspored aluminijske prevlake od ruba prema jezgri uzorka .....                     | 28 |

**POPIS TABLICA**

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1. Podjela tvrdih metala prema ISO 513:2012 .....          | 2  |
| Tablica 2. Vrsta zrna prema veličini čestica karbidne faze .....   | 3  |
| Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena .....    | 5  |
| Tablica 4. Komponente smjese praha s masenim udjelima i masom..... | 17 |
| Tablica 5. Parametri brušenja i poliranja .....                    | 21 |
| Tablica 6. Mjesta ispitivanja EDS analize .....                    | 28 |



**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b> | <b>Jedinica</b> | <b>Opis</b>   |
|---------------|-----------------|---|
| BSE           |                 | eng. <i>Back Scatter Electron</i> / povratno raspršeni elektron   |
| CVD           |                 | eng. <i>Chemical Vapor Deposition</i> / Kemijsko prevlačenje iz parne faze                                      |
| DLC           |                 | eng. <i>Diamond-Like Carbon</i> / Ugljik sličan dijamantu   |
| EDS           |                 | Energijska disperzivna spektroskopija   |
| PACVD         |                 | eng. <i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i> / plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze |
| PVD           |                 | eng. <i>Physical Vapor Deposition</i> / fizikalno prevlačenje iz parne faze                                     |
| SE            |                 | Sekundarin elektroni  |
| SEM           |                 | Skenirajući elektronski mikroskop   |
| $\alpha$      |                 | WC – volfram karbid   |
| $\beta$       |                 | Kobalt, nikal ili željezo   |
| $\gamma$      |                 | Titan karbid ili tantal karbid  |
| $\eta$        |                 | karbid  |
| $\Sigma$      |                 | Suma / Zbroj  |
| wt.           | %               | Maseni udio   |

## SAŽETAK

Istražena je mogućnost modificiranja površine tvrdog metala na bazi WC-Co postupkom difuzijskog prevlačenja aluminijem iz smjese prahova. U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su uzorci tvrdog metala u predsinteriranom stanju.

U ovom radu prikazan je postupak aluminiziranja u praškastom mediju tvrdih metala s kobaltom kao vezivnim materijalom te je ispitana uspješnost provedenog postupka analizom mikrostrukture pomoću optičkog i elektronskog mikroskopa te EDS analizom – analizom sadržaja aluminija po poprečnom presjeku uzoraka.

Postupak aluminiziranja u prahu proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu, a metalografska priprema i analiza u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. SEM i EDS analiza provedene su u Laboratoriju za elektronsku mikroskopiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: tvrdi metali, WC-Co, aluminiziranje u prahu, aluminij

## **SUMMARY**

WC-Co based hard metals' surface modification potential was investigated by diffusion coating process with aluminium from powder mixture. In the experimental part, hard metal samples were in presintered condition.

In this paper will be shown: the procedure of hard metals' aluminizing in powder mixture with cobalt as binding material, and examination of the efficiency of the process that was carried out by optical and electronic microscopy as well as EDS analysis of the aluminium distribution on the sample cross-section.

Pack-cementation aluminizing process was performed at the Heat Treatment Laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb, and EDS analysis was performed at the Electronic Microscopy Laboratory of the Faculty of Chemical Engineering and Technology of the University of Zagreb.

Key words: hard metal, WC-Co, pack-cementation aluminizing, aluminium

## 1. UVOD

U želji za poboljšanjem reznih alata za obradu odvajanjem čestica i dijelova strojeva koji trpe velika mehanička i toplinska naprezanja, došlo je do razvoja tvrdih metala. To su kompozitni materijali dobiveni metalurgijom praha, proizvodnju kojih je usavršila tvrtka Krupp 1927. godine. Postupak se sastoji od dobivanja praha WC (volfram karbida), stvaranja mješavine prahova karbida i metalne matrice Co (kobalta) te na kraju, sinteriranja u zaštitnoj atmosferi pri dovoljno visokim temperaturama da bi došlo do sjedinjavanja čestica praha u čvrsto tijelo. U daljnjem razvoju otkriveno je da kombinacijom više vrsta karbida, TiC, TaC, NbC, Mo<sub>2</sub>C i WC, tvrdi metali posjeduju bolja mehanička svojstva u odnosu na one sa pojedinačnim karbidima, a za vezivni materijal se još, uz Co, mogu koristiti Ni i Fe ili kombinacija ta tri veziva [1].

Tvrđi metali su općenito poznati po svojim vrlo dobrim svojstvima poput visokog tališta, visoke tvrdoće, otpornosti na trošenje i koroziju, a u kombinaciji s postupcima inženjerstva površina omogućeno je udovoljavanje novim zahtjevima i novim primjenama tih materijala. No udovoljavanje novim zahtjevima dovodi do primjene postupaka inženjerstva površina kako bi se mijenjala i poboljšala neka od njihovih svojstava. U tom kontekstu, cilj ovog rada biti će istraživanje mogućih utjecaja aluminiziranja tvrdog metala u svrhu modificiranja nekih ciljanih svojstava poput korozijske postojanosti i/ili adhezivnosti tankih prevlaka u nekom od narednih koraka.

## 2. TVRDI METALI

Tvrđi metali su materijali koji se, temeljem karbidnih komponenata, svrstavaju u grupu neoksidne keramike, međutim ispravnije bi ih bilo promatrati kao kompozitne materijale. Uspoređujući ih s ostalim neoksidnim keramičkim materijalima, kod tvrdih metala su izražena metalna svojstva, kao i njihova toplinska i električna svojstva koja potvrđuju taj metalni karakter. Dobivaju se metalurgijom praha miješanjem prahova volframovih karbida (WC) u najvećoj mjeri te u nešto manjoj mjeri karbida titana (TiC), tantala (TaC) i niobija (NbC) s kobaltom, željezom ili niklom koji imaju ulogu veziva. Dobra svojstva koja karakteriziraju tvrde metale su: visoko talište, visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, visok modul elastičnosti, visoka tlačna čvrstoća, visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama, otpornost na toplinske šokove, otpornost na koroziju te visoka toplinska i električna vodljivost [2,3].

### 2.1. Primjena i podjela tvrdih metala

Temeljem svih ranije spomenutih dobrih svojstava, tvrdi metali se najviše koriste za izradu reznih alata, alata za probijanje, duboko vučenje i provlačenje, alate za obradu stijena i kamena te konstrukcijskih dijelova koji zahtijevaju visoku otpornost na trošenje. Njihova najznačajnija primjena je u u vidu reznih oštrica alata (slika 1) kod obrade odvajanjem čestica. Prema normi ISO 513 tvrdi metali dijele se u šest skupina (prikazanih u tablici 1) , ovisno o vrsti materijala koji se njima obrađuje.

**Tablica 1. Podjela tvrdih metala prema ISO 513:2012 [3]**

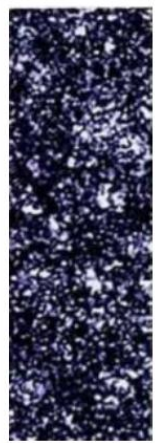


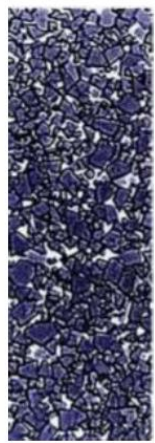



|                        |   |
|------------------------|---|
| tvrdi metali skupine P | prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom  |
| tvrdi metali skupine M | prikladni za obradu korozijski postojanih čelika  |
| tvrdi metali skupine K | prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput ljevova na bazi željeza, porculana, kamena, drva i polimernih materijala |
| tvrdi metali skupine N | prikladni za obradu Al i Mg legura, keramike  |
| tvrdi metali skupine S | prikladni za obradu superlegura, titana i njegovih legura   |
| tvrdi metali skupine H | prikladni za obradu tvrdih materijala   |



Slika 1. Rezne pločice od tvrdog metala [4]

Tvrđi metali se također dijele i prema veličini karbidnog zrna (Tablica 2).

Tablica 2. Vrsta zrna prema veličini čestica karbidne faze [3]

| Vrsta zrna prema veličini čestica karbidne faze, $\mu\text{m}$                      |   |   |   |  |   |   |
|---|---|---|---|--|---|---|
| Nano  | Ultra fina  | Submikron   | Fina  | Srednja  | Gruba   | Ekstra gruba  |
| < 0,2   | 0,2 - 0,5   | 0,5 - 0,8   | 0,8 - 1,3   | 1,3 - 2,5  | 2,5 - 6,0   | > 6   |
|  |  |  |  |  |  |  |

## 2.2. Proizvodnja tvrdih metala

Tvrđi metali se proizvode postupkom metalurgije praha. To je tehnologija proizvodnje praha i gotovih dijelova gdje se prethodno kompaktirani prah zagrijava nešto ispod temperature taljenja vezivnog konstituenta. U tom se postupku čestice praha jednog ili više metala sjedinjuju u čvrsta metalna tijela – gotove proizvode. Razlog za primjenu te tehnologije je taj što volfram ima jako visoku temperaturu tališta što klasičnu tehnologiju lijevanja čini teško izvedivom.

U metalurgiji praha postoje dva postupka: konvencionalni postupak i postupak za postizanje teorijske gustoće. Konvencionalni postupak se sastoji od sljedećih operacija: proizvodnja praha, miješanje prahova, kompaktiranje, sinteriranje i na kraju po potrebi slijedi završna obrada. Postupak za postizanje teorijske gustoće je postupak sličan prethodno opisanom, ali umjesto zasebnih operacija kompaktiranja i sinteriranja, kao kod konvencionalnog postupka, te dvije operacije se provode istovremeno primjenjujući visoki tlak i temperaturu [5]. Time se u jednoj operaciji postiže oblikovanje i sinteriranje.

### 2.2.1. Proizvodnja praha

Proizvodnja praha je osnova za cijelo područje metalurgije prahova. Prah je polazna sirovina za dobivanje proizvoda postupkom sinteriranja. U tablici 3 je dan prikaz postupaka proizvodnje prahova, pripadajućih veličina zrna te odgovarajućih primjena [5].

**Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [5]**

| Postupak       | Prah  | Veličina čestica, $\mu\text{m}$ | Primjena   |
|----------------|---|---------------------------------|--|
| Mehanički      | Mn, Mg, Cr, Sb, Bi, Co, Be;<br>Fe, Ti, Zr, Hf, U, Th;<br>WC, TiC, TaC, Co;<br>Ta, Nb, Fe-Al, Fe-Al-Ti,<br>Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Cr, Fe-Si;<br>Ni-Fe, Ag, Ag-Sn;<br>superlegure | 0,5 - 400                       | Dijelovi strojeva iz sinteriranog čelika, dijelovi za kemijsku industriju; u nuklearnoj tehnici, porozni ležajevi, tvrdi metali, teškotaljivi metali, sinter magneti, laki metali, amalgami... |
| Elektrolitički | Fe, Cu, Sn, Pb;<br>Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V  | 0,1 - 30                        | Kemijska industrija, nuklearna tehnika, porozni materijali, visokovakuumski materijali, sinterirani nosači, sinterirani čelik  |
| Kemijski       | Zn, MoO <sub>3</sub> ;<br>Ni, Fe, Mo, W;<br>Co, Cu;<br>Ag, Au, Pt, Sn;<br>Ta, Nb, Ti, Th, U, Zr, V,<br>Hf, tvrdi metal  | 0,1 - 50                        | U nuklearnoj tehnici, bimetali, vakuumski materijali, sinter magneti, čisti metali, kontakti materijali, u kemijskoj industriji, porozni ležajevi, obojeni metali, kompoziti...                |
| Atomizacija    | Fe, Cu, Al, Ni, Ag, Ti, Sn, Zn, Bi, Cd, Au<br>Bronca, mesing,<br>predlegirani i legirani prahovi  | 10 - 500                        | Sinter magneti, laki metali, porozni materijali, amalgami, elektromaterijali, sinterirani čelik, nuklearna tehnika, obojeni metali...  |

Mehanički postupak temelji se na dobivanju praha usitnjavanjem polaznog materijala primjenom neke vanjske sile. Čestice praha dobivene ovom metodom su nepravilnog oblika. Postoje četiri osnovna načina usitnjavanja:

- udarno djelovaje,
- trenje,
- sječenje,
- tlačenje.

Ove metode usitnjavanja se najčešće koriste kod materijala koji su lako lomljivi, krhki i reaktivni [5].



Elektrolitički postupak je fizikalna metoda dobivanja praha gdje se uz pomoć elektrolize prahovi metala talože na katodi. Materijal koji se taloži na katodi je najčešće u obliku grudica ili pahuljica koje se kasnije, nekim drugim postupkom (primjerice mehanički) usitnjavaju u prah [5].

Kemijski postupak uključuje redukciju metalnih spojeva. To mogu biti oksidi, karbonati, nitrati ili halogenidi s plinovima ili krutinama (npr. ugljik). Ovim postupkom se mogu proizvesti prahovi gotovo svih metala, svih oblika i veličina čestica [5].

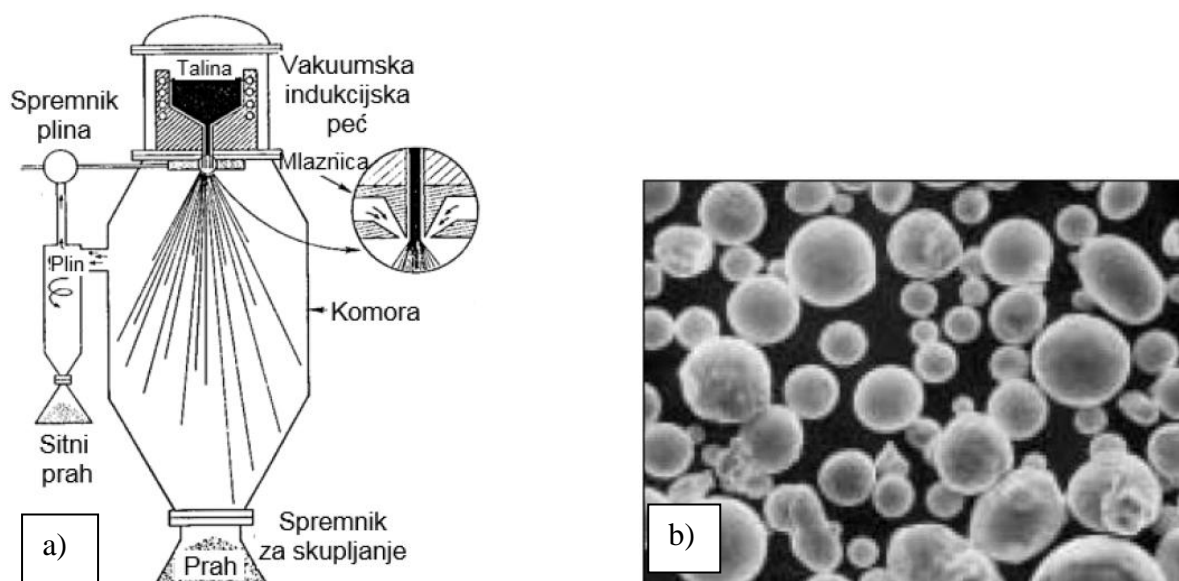
Najvažnija i najčešća metoda dobivanja prahova je atomizacija. Omogućuje dobivanje prahova metala visoke čistoće izravno iz taline. Time je smanjena cijena naknadne obrade prahova. Postupak se provodi u tri stadija [3, 5]:

- taljenje,
- atomizacija (pretvaranje taline u kapljice) te
- skrućivanje i hlađenje.

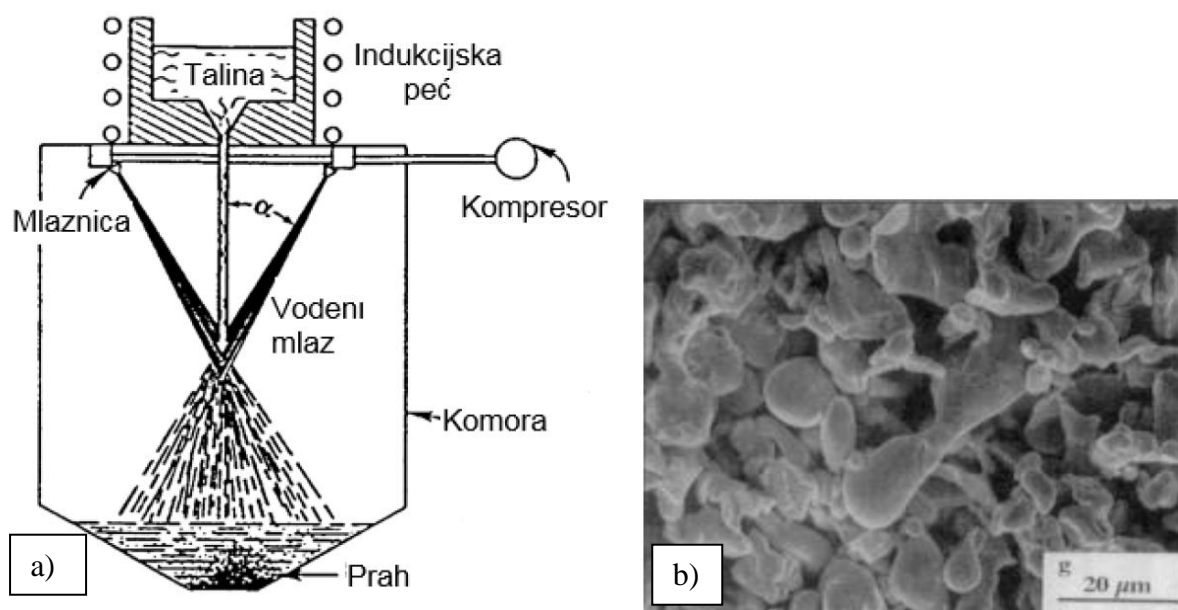
Postoji nekoliko metoda dobivanja praha atomizacijom [3, 5]:

- atomizacija tekućinom ili plinom,
- centrifugalna atomizacija,
- atomizacija u vakuumu.

Atomizacija plinom (slika 2a) provodi se dovođenjem rastaljene legure u komoru za naštrecavanje u kojoj se turbulentnim strujanjem plina (250-350 m/s) pri visokom tlaku (6-10 bar) atomizira i na kraju se dobiveni prah sakuplja u spremnik. Za fluide koji raspršuju rastaljeni metal, najčešće se koriste zrak i dušik, a u nekim slučajevima to može biti i argon. Prosječna veličina kapljica dobivenih plinskom atomizacijom iznosi 150  $\mu\text{m}$ . Slika 2b prikazuje čestice praha dobivene plinskom atomizacijom [3].



Vodena atomizacija se koristi za dobivanje prahova metala koji se tale ispod  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Danas se najčešće ova tehnika koristi za proizvodnju prahova željeza, alatnih i nehrđajućih čelika, bakra i njegovih legura, te nikla [5]. Postupak je sličan kao kod atomizacije plinom samo se umjesto plina koristi vodeni mlaz koji se pri visokom pritisku i pod određenim kutom sudara s mlazom rastaljenog metala.



Slika 3. Vodena atomizacija: a) shematski prikaz postupka, b) SEM snimka čestica praha [3]

Centrifugalna atomizacija se odvija pomoću rotirajućeg diska ili pomoću rotirajuće elektrode. Primjenjuje se za proizvodnju praha iz teškotaljivih i reaktivnih metala zbog čega se najčešće i provodi pod zaštitnom atmosferom argona ili dušika. Kod metode rotirajućim diskom, rastaljeni metal se polagano izlijeva na rotirajuću ploču. Veličina kapljice ovisi o brzini okretanja ploče. Kod metode rotirajućom elektrodom vrh elektrode se topi elektronskim snopom ili lukom plazme, i prilikom leta kroz komoru kapljice se skrućuju u prah [3].

Atomizacija u vakuumu je proces kod kojeg se rastaljeni metal prezasićen plinom pod tlakom, naglo izlaže vakuumu. Dolazi do ekspanzije plina koji izlazi iz otopine i uzrokuje atomizaciju tekućeg metala [5].

### 2.3. Svojstva tvrdih metala

Mehanička svojstva ovise o sadržaju raznih karbida te o sadržaju kobalta (veziva). U ovom metalnom kompozitu karbidi su oni koji pridonose tvrdoći i povišenoj otpornosti na trošenje. Kobalt je mekanija i žilavija faza pa se povećanjem njegovog udjela u WC-Co sustavu, tom sustavu smanjuje gustoća, modul elastičnosti, tlačna čvrstoća i tvrdoća, ali mu raste savojna čvrstoća i žilavost. Kao vezivna komponenta, kobalt ima dvije ključne funkcije. To su osiguravanje tekuće faze tokom sinteriranja i osiguravanje dvofazne ili višefazne mikrostrukture sa zadovoljavajućom savojnom čvrstoćom i lomnom žilavošću [5]. Veličina zrna karbidne faze također ima velik utjecaj na mehanička svojstva tvrdog metala. Kod sinteriranih materijala kao što su tvrdi metali, velik utjecaj na mehanička svojstva ima i porozitet. Pore su odgovorne za pojavu loma, a obzirom da ih u sinteriranim materijalima ima puno, do loma može doći i kod relativno niskih naprezanja. No, velik udio poroziteta se pojavljuje samo ukoliko se postupak sinteriranja ne provede na odgovarajući način.

#### 2.3.1. Mikrostruktura

Mikrostruktura ima vrlo važan utjecaj na mehanička svojstva materijala i uvelike ovisi o različitim parametrima tokom procesa izrade samog tvrdog metala. Mikrostruktura tvrdog metala (ne uzimajući u obzir mikrostrukturne defekte) sastoji se od sljedećih faza [1]:

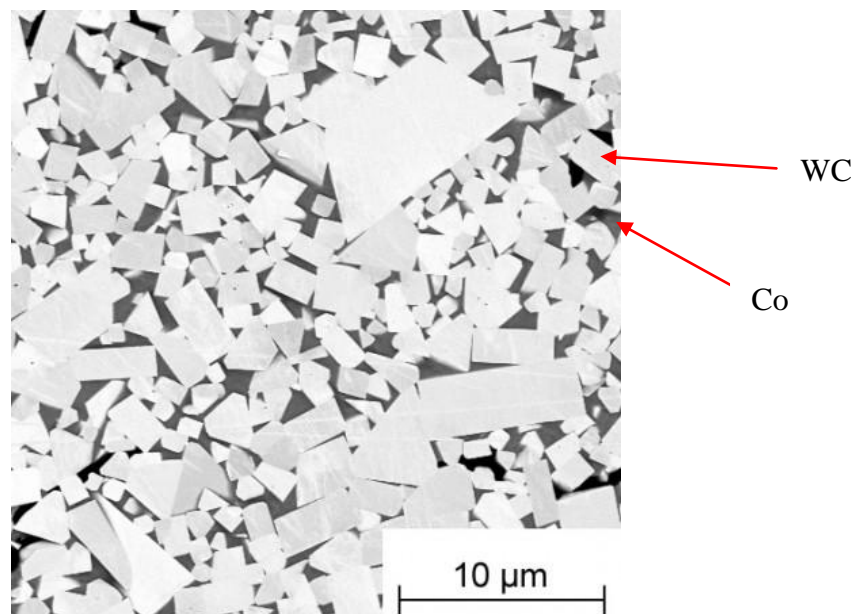
- $\alpha$  faza: WC,
- $\beta$  faza: matrica (najčešće Co, mogu biti i Ni ili Fe),

- $\gamma$  faza: karbidi s kubnom kristalnom rešetkom: TiC ili TaC.

Mikrostrukturne nepoželjne pojave najčešće su u obliku [1]:

- $\eta$  karbida – rezultat razugljičenja tokom sinteriranja,
- slobodnog ugljika ili grafita.

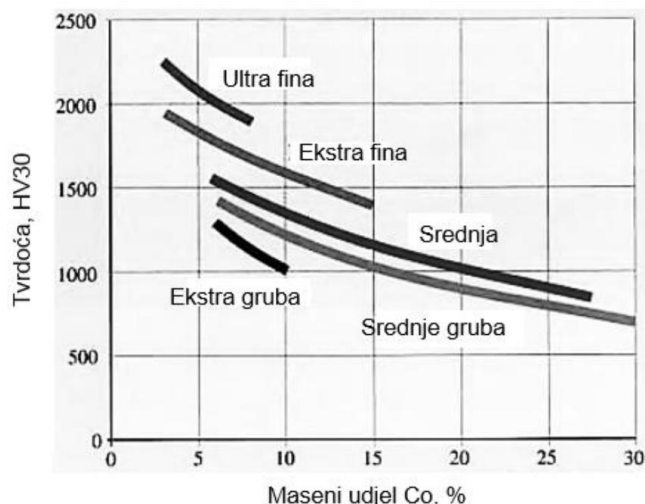
Mikrostruktura je potpuno definirana veličinom karbidne faze (uključujući C ili Co unutar zrna), volumnim udjelom i sastavom matrice. [1]. Slika 2 prikazuje tipičnu mikrostrukturu WC-Co tvrdog metala koja se sastoji od bijelo-sivih poligonalnih zrna što su volframovi karbidi i tamnijih područja oko zrna što je kobaltova matrica koja ih povezuje.



Slika 4. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [6]

### 2.3.2. *Tvrdoća*

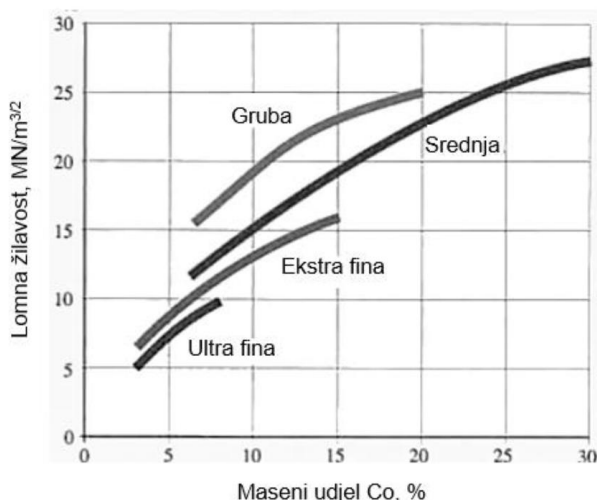
Jedno među najvažnijim svojstvima tvrdog metala se nalazi upravo u njegovom nazivu, a to je tvrdoća. Ona ovisi o sastavu tvrdog metala, razini poroziteta i ukupnom sadržaju kobalta (ili drugog veziva). Povećanje tvrdoće tvrdog metala postiže se smanjenjem udjela kobaltnog veziva kao i smanjenjem veličine zrna WC (Slika 5). Tvrdoća ovisi i o promjeni temperature, pa njenim porastom dolazi do pada tvrdoće [3].



Slika 5. Tvrdća kao funkcija udjela Co za različite veličine zrna WC [3]

### 2.3.3. Lomna žilavost

Obzirom da se tvrdi metali najčešće primjenjuju kao alati za obradu odvajanjem čestica metalnih materijala, važno je spomenuti i lomnu žilavost. Lomna žilavost je definirana kao otpornost materijala širenju pukotine i bitna je za procjenu dugotrajnosti proizvoda izrađenih od tvrdih metala. Iznosi lomne žilavosti tvrdih metala rastu s povećanjem sadržaja kobalta i pogrubljenjem karbidnog zrna. Lomna žilavost obrnuto je proporcionalna tvrdoći materijala. Na slici 6 vidi se lomna žilavost kao funkcija udjela kobalta pri različitim veličinama zrna WC [3].



Slika 6. Lomna žilavost kao funkcija udjela Co za različite veličine zrna WC [3]

#### **2.3.4. Otpornost na trošenje**

Tvrđi metali poznati su po svojim izrazito dobrim svojstvima no malo se govori o njihovim nedostacima. Obzirom da se najčešće primjenjuju, kao što je već spomenuto, kao rezni alati za obradu odvajanjem čestica, želi se poboljšati njihova otpornost na abrazijsko trošenje i na adhezijsko naljepljivanje odvojenih čestica na oštricu alata što posljedično omogućava rad s manjim silama rezanja. To je moguće postići primjenom prevlaka TiC (titanova karbida), TiN (titanova nitrida), TiCN (titanova karbonitrida) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aluminijeva oksida) na tvrdometalnim materijalima [1,7].

#### **2.3.5. Otpornost na koroziju**

Korozija je pojava koja se javlja kao reakcija između čvrste faze i njene okoline. Gravimetrijska metoda je jedna od najpopularnijih metoda za utvrđivanje korozijske postojanosti. Kod nje se kontinuirano mjeri masa uzorka dok on korodira u ispitnom mediju [8].

Otpornost na koroziju uvelike ovisi o porozitetu materijala proizvedenog metalurgijom praha. Razlog je taj što korozivni medij lako ulazi u pore u materijalu i tako izaziva propadanje istoga. Znači da postizanjem veće gustoće materijala prilikom sinteriranja, materijal sadrži manje pora i time je otporniji na koroziju. Načelno, karbidi su oni koji su korozijski postojani, pa na korozijsku postojanost tvrdog metala uvelike utječe vrsta vezivnog materijala. Ako je vezivni materijal osjetljiv na koroziju, vrlo lako će doći do njegova korodiranja čime se on otapa. Obzirom da je vezivo ono koje pridonosi savojnoj čvrstoći i žilavosti, u ovakvom korodiranom stanju, tvrdi metal nije sposoban oduprijeti se raznim naprezanjima [8].

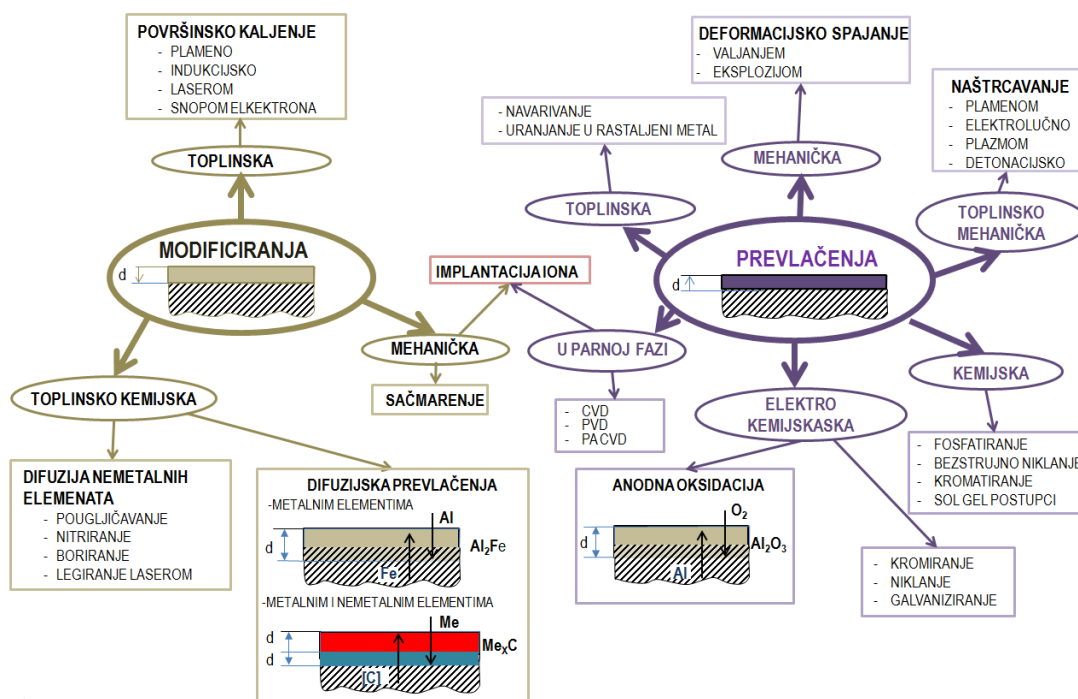
Otpornost na koroziju se može povećati i promjenama u osnovnom materijalu. To se postiže smanjenjem količine veziva (po mogućnosti u vanjskom površinskom sloju), smanjenjem veličine zrna WC, dodavanjem kromova karbida Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ili zamjenom vezivnog metala s Ni i njegovim legurama ili željezom. Zamjenom kobalta niklom ili željezom kao vezivnim materijalom, poboljšava se otpornost na koroziju u agresivnim kiselim vodenim medijima. No s druge strane, nedostatak tvrdoće Ni kao veziva reflektira se na manjak

mehaničke otpornosti legura na bazi Ni uspoređujući ih s onima na bazi Co [8]. Treba spomenuti i kako je kobalt ono vezivo koje tokom faze sinteriranja bolje teče i time bolje popunjava praznine između karbidnih zrna te ih tako lakše veže. To su neki od razloga zašto se kobalt još uvijek ne može tako lako zamijeniti. Suvremena istraživanja velike napore ulažu i u drugi pravac, a to je istraživanje mogućnosti povećanja korozijske postojanosti primjenama različitih metoda inženjerstva površina, čime bi se zadržala primjena Co kao veziva uz istovremeno poboljšanje njegove korozijske postojanosti. Do sada su najčešće primijenjivani postupci prevlačenja u parnoj fazi: kemijsko prevlačenje u parnoj fazi ili CVD (eng. *Chemical Vapor Deposition*), fizikalno prevlačenje u parnoj fazi ili PVD (eng. *Physical Vapor Deposition*) i plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi ili PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*).

### 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina predstavlja primjenu površinskih tehnologija za stvaranje sustava površinski sloj – osnovni materijal sa svojstvima koje ne može dati ni sam osnovni materijal niti sam površinski sloj. Ta svojstva moraju garantirati dobra eksploatacijska svojstva uz prihvatljive proizvodne troškove [9]. Tim postupcima se postižu znatno drugačija svojstva površine materijala u odnosu na njegovo polazno stanje ili stanje jezgre. Takvi se postupci najčešće primjenjuju u svrhu povećanja tvrdoće, otpornosti na trošenje, povećanja otpornosti na koroziju i/ili smanjenja faktora trenja [8].

Postupci inženjerstva površina dijele se u dvije velike grupe, a to su postupci modificiranja i postupci prevlačenja površina. Osnovna razlika između ta dva postupka leži u površini osnovnog materijala nakon provedbe postupaka. Kod prevlačenja, na polaznoj površini osnovnog materijala stvara se novi površinski sloj nanošenjem prevlake, dok se kod modificiranja pak mijenja postojeći površinski sloj. Postupci za promjenu svojstava površinskih slojeva prikazani su i objašnjeni na slici 7.



Slika 7. Postupci za promjenu svojstava površinskih slojeva [9]



U nastavku rada biti će nešto više riječi o postupku difuzijskog prevlačenja obzirom da je to postupak koji je primijenjen u ekperimentalnom dijelu ovog rada.

Difuzijsko prevlačenje specifično je po tome što je to tehnika koja sadrži elemente procesa karakteristične za modificiranje i za prevlačenje, i tu je specifična difuzija koja se odvija u dva smjera. Uobičajeno je da metalni i/ili nemetalni element u određenim uvjetima difundira u površinu obratka. U nešto manjoj mjeri elementi iz površine obratka također difundiraju u isto vrijeme, te s elementima iz okoline ulaze u neke nove spojeve stvarajući tako novi sloj na površini obratka [10, 11]. U slučaju zaštite Co matrice, od korozije, koristi se difuzija metalnih elemenata u osnovni metalni materijal. Pritom nastaje sloj intermetalnog spoja pri čemu se površinski sloj osnovnog materijala troši za stvaranje prevlake na površini. Takvi postupci (poput aluminiziranja, npr.) su već dugo vremena u primjeni u industrijskoj praksi [11].

Kao što je već ranije spomenuto, postupcima prevlačenja u parnoj fazi moguće je postići manju osjetljivost pojedinih metala na koroziju kao i povećanje tribološke otpornosti i trajnosti konstrukcijskih elemenata i alata. Tim postupcima se nanose stabilni i tvrdi slojevi koji spadaju u podskupine [11]:

- neoksidna keramika (TiC, TiN, TiCN, SiC, ...)
- oksidna keramika ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ...)
- metalorganski spojevi ( $W_{97}C_3$ , ...)
- dijamantu slični ugljik ili DLC (eng. *Diamond Like Carbon*)

U nastavku rada prikazana je eksperimentalna provedba postupka toplinsko-kemijskog modificiranja površine difuzijskim prevlačenjem metalnim elementom. Taj metalni element je aluminij, a postupak je aluminiziranje u praškastom mediju.

## 4. ALUMINIZIRANJE

Aluminiziranje je proces u kojem se površina osnovnog metalnog materijala difuzijski prevlači slojem aluminija. Čelik i njegove legure su najčešće korišteni metali u komercijalnoj upotrebi koji se aluminiziraju. Difuzijska prevlaka na bazi aluminija na čelicima, njihovim legurama i ostalim metalnim materijalima povećava njihovu otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama (1050 °C – 1350 °C) kao i otpornost na koroziju u ugljikovodičnim i sumpornim medijima [12].

Prednosti postupka aluminiziranja su [13]:

- povećanje otpornost prema spojevima sumpora ( $H_2S$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$ )
- povećanje oksidacijske otpornosti (spontanom razvojem zaštitnog stabilnog filma  $Al_2O_3$ )
- sprečavanje pougljičenja (sprečava difuziju ugljika u osnovni metal)
- smanjenje prodora vodika (difuzija  $H_2$  u metal)

Kao što je ranije spomenuto, aluminiziranje je postupak kod kojeg aluminij difundira u sloj osnovnog metala pri povišenim temperaturama. Te temperature se kreću od oko 700 °C za postupak aluminiziranja uranjanjem, pa sve do oko 1000 °C kod aluminiziranja u praškastom mediju. Aluminizirani sloj se sastoji od dva dijela, čistog aluminija i intermetalnog sloja koji se nalazi između osnovnog metalnog materijala i sloja aluminija. Na aluminiziranoj površini koja je u doticaju s okolnom atmosferom – zrakom, dolazi do spontanog stvaranja oksidnog sloja  $Al_2O_3$ . Taj sloj pridonosi otpornosti visokotemperaturnoj oksidaciji do 680 °C i otpornosti koroziji na sobnoj temperaturi te služi kao zaštitna barijera osnovnog materijala od agresivnih medija, ali pridonosi i zaštiti od različitih mehanizama trošenja. Sloj aluminijeva oksida je kompaktan i stabilan te ima dobru sposobnost samoobnavljanja [13, 14]. Treba spomenuti da se u sloju intermetalnih spojeva mogu pronaći spojevi aluminija i elemenata od kojih je načinjen osnovni metal, koji bi možda mogli imati povoljniju kristalnu rešetku (od samog osnovnog materijala) koja bi bila kompatibilna za spajanje s kristalnom rešetkom drugog elementa koji bi se naknadno mogao nanijeti u obliku tanke prevlake na taj aluminizirani sloj. To bi bilo zanimljivo za daljnja istraživanja posebice kod postupaka niskotemperaturnog prevlačenja kao što je PACVD metoda.

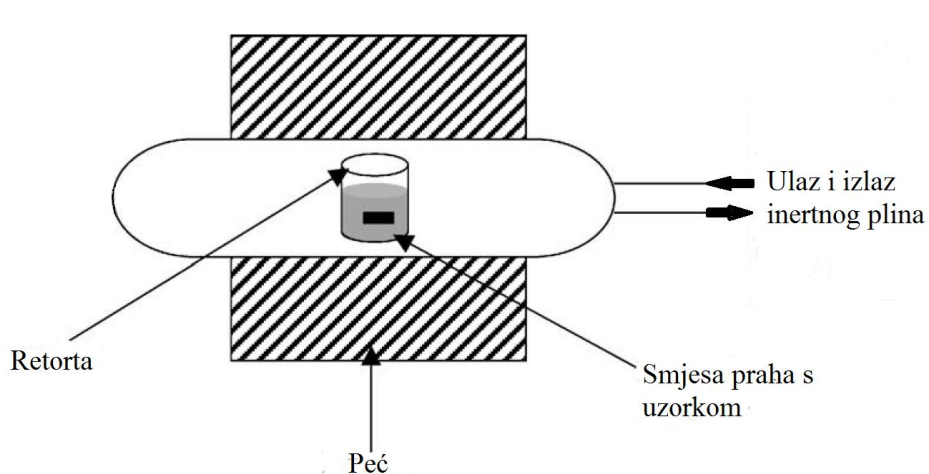
#### 4.1. Aluminiziranje u prahu

Aluminiziranje u prahu je u suštini modificirana CVD metoda prevlačenja. Provođi se u dobro izmiješanoj smjesi prahova koja se sastoji od tri komponente koje su sve u praškastom stanju [10, 15, 16]:

- inertno punilo: aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- aktivator – stabilne ili nestabilne halidne soli: aluminijev klorid ( $\text{AlCl}_3$ ), aluminijev fluorid ( $\text{AlF}_3$ ), amonijev klorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) ili amonijev fluorid ( $\text{NH}_4\text{F}$ )
- izvor aluminija: čisti aluminij ( $\text{Al}$ ) ili feroaluminij ( $\text{FeAl}$ )

U smjesi ovih prahova aktivator služi za lakši prijelaz aluminija iz praha na površinu koja se aluminizira te sprječava rastaljivanje praha aluminija. Dodaje se obično u malim količinama (2 do 5 % masenog udjela). Uzorci koji se aluminiziraju se, u reaktoru u kojem se provodi proces, zasipaju smjesom praha i stavljaju u peć na temperaturu od 700 °C do 1200 °C i drže nekoliko sati, dok se istovremeno u peć upuhuje neki inertni plin kako nebi došlo do spontane oksidacije praha. Na tim temperaturama aktivator reagira s metalnim elementom u smjesi praha – aluminijem i tvori nekoliko vrsta metalnih halidnih para poput:  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  i  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Prevlaka se formira reakcijom redukcije metalnih halidnih para na površini uzorka i pomoću difuzije u čvrstom stanju između aluminija iz praha i uzorka [15, 16, 17].

Slikom 8 shematski je prikazan proces aluminiziranja u prahu.



Slika 8. Shematski prikaz aluminiziranja u prahu [18]

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada je ispitati postoji li mogućnost aluminiziranja tvrdog metala s kobaltom kao vezivom u praškastom mediju. Uzorci tvrdog metala dostavljeni su u predsinteriranom stanju.

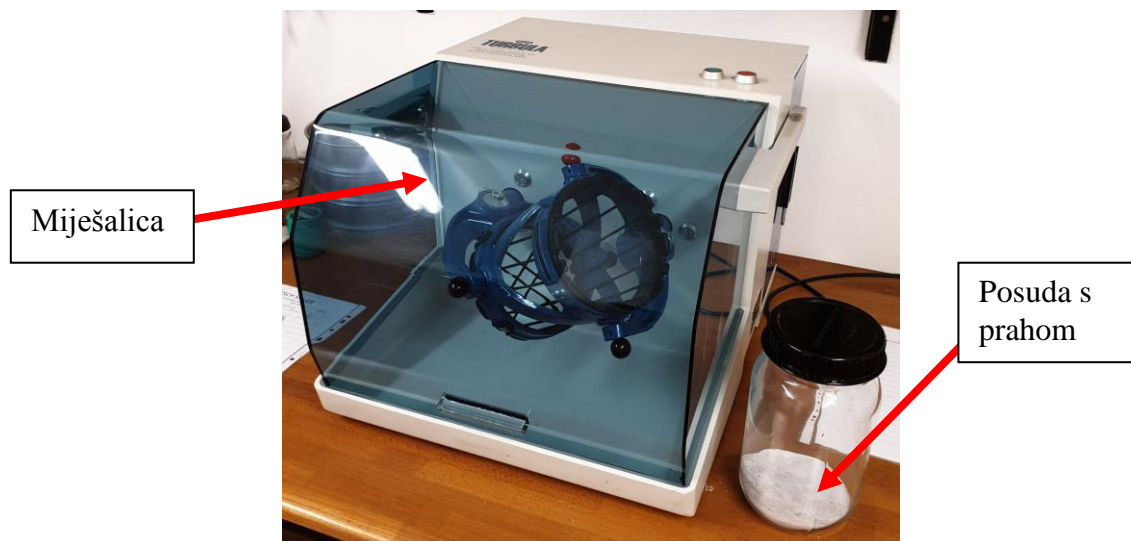
### 5.1. Priprema praha

Smjesa praha za aluminiziranje, kao što je već ranije navedeno, priprema se od tri osnovne komponente. Smjesa za ovaj eksperiment pripremljena je od prahova prikazanih u tablici 4 gdje su i navedeni njihovi maseni udjeli te masa pojedinih komponenti u ukupnoj masi smjese.

**Tablica 4. Komponente smjese praha s masenim udjelima i masom**

|             | Izvor aluminija: Al | Aktivator: AlCl <sub>3</sub> | Inertno punilo: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Σ     |
|-------------|---------------------|------------------------------|--|-------|
| Maseni udio | 13 %                | 3 %                          | 84 %   | 100 % |
| Masa, g     | 46,8                | 10,8                         | 302,4  | 360   |

Komponente smjese su izvagane na laboratorijskoj vagi „Tehtnica ET – 1111“ nakon čega se prah podvrgnuo sljedećem koraku – miješanju. Taj korak je bitan zbog postizanja jednolikog rasporeda komponenata unutar smjese. Zato se za miješanje praha u zatvorenoj posudi koristila miješalica „Turbula T2F“ (slika 9). Kako bi se osigurala dobra izmiješanost svih komponenata, prah je miješan dva sata. Nakon toga, prah je spreman za proces aluminiziranja.



Slika 9. Miješalica „Turbula T2F“ i posuda s prahom

## 5.2. Priprema uzoraka za aluminiziranje

Obzirom da su uzorci koji se aluminiziraju dobiveni u predsinteriranom stanju, preporuka proizvođača je bila da se uzorci toplinski obrade u vakuumskoj peći na temperaturi od 850 °C u trajanju od 30 minuta. Taj postupak, kao i čitav postupak aluminiziranja, proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su hlađeni sporo, u dušiku atmosferskog tlaka u istoj toj peći gdje su toplinski obrađeni. Razlog podvrgavanja uzoraka tom postupku je da se očisti njihova površina od mogućih nečistoća. Pritom se misli na zaostale plinove u površini uzoraka koji se mogu tamo zadržati obzirom da je tvrdi metal u predsinteriranom stanju još uvijek dosta porozan. Na ovaj je način obrađeno šest identičnih uzoraka od tvrdog metala.

Nakon što su uzorci, po preporuci proizvođača, toplinski obrađeni u vakuumu i sporo hlađeni, na površini se mogu uočiti pukotine kojih prije obrade nije bilo (slika 10).



Slika 10. Pukotine na uzorcima

### 5.3. Aluminiziranje

Za postupak aluminiziranja primijenjena je vatrootporna retorta u kojoj je proveden postupak. Uzorci su zasipani i sa svih strana okruženi smjesom prahova kako bi se aluminizirala cijela površina. Nakon toga je reaktor s uzorcima stavljen u prethodno zagrijanu peć. Parametre aluminiziranja bilo je teško odrediti obzirom da taj postupak još nije bio proveden na tvrdim metalima, no po pregledu dostupne literature za druge materijale [18, 19] odabrani su sljedeći parametri: temperatura od 850 °C te trajanje od 6 sati. U retortu peći upuhivao se inertni plin argon kako ne bi došlo do reakcije – oksidacije, gornjeg sloja praha koji je u doticaju s okolnom atmosferom. Nakon što je peć postigla zadanu temperaturu, programirana je da se ugasi nakon zadanog vremena od 6 sati, a uzorci su ostali u peći kako bi se sporo hladili zajedno sa njom.

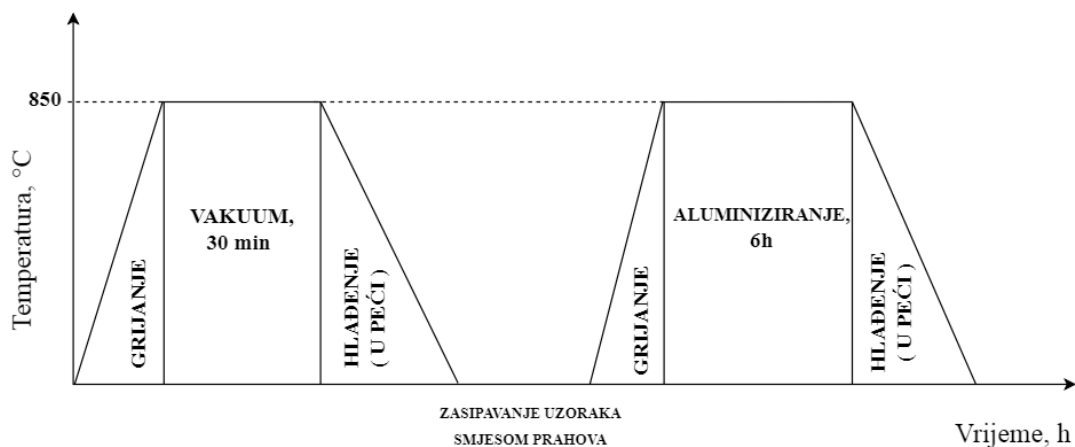
Nakon ohlađivanja slijedilo je vađenje reaktora s uzorcima iz peći te vađenje i čišćenje uzoraka.

Na slici 11 vidi se peć u kojoj je proveden postupak aluminiziranja. To je jamska peć s ugrađenom instalacijom za upuhivanje plinova u retortu.



Slika 11. Jamska peć

U nastavku je dan grafički prikaz postupka toplinske obrade uzoraka u vidu dijagrama postupka (slika 12).



Slika 12. Dijagram postupka toplinske obrade uzoraka

#### 5.4. Analiza uzoraka

Kvalitetnu analizu uzoraka moguće je provesti samo ako su uzroci prethodno dobro pripremljeni. Priprema se može provesti rezanjem uzoraka ili njihovim brušenjem, no obzirom da su uzorci od tvrdog metala u predsinteriranom stanju krhki, nije ih bilo moguće rezati zato što lako pucaju. Iz tog razloga su uzorci brušeni, a njihova se kompletna priprema sastojala se od sljedećih koraka:

- zalijevanje u polimernu masu (radi lakšeg rukovanja uzorcima i boljeg prikaza rubova prilikom analize na svjetlosnom mikroskopu),
- brušenje (radi uklanjanja nečistoća i slojeva materijala),
- poliranje (radi uklanjanja tragova brušenja te postizanja čim veće kvalitete i refleksije površine).

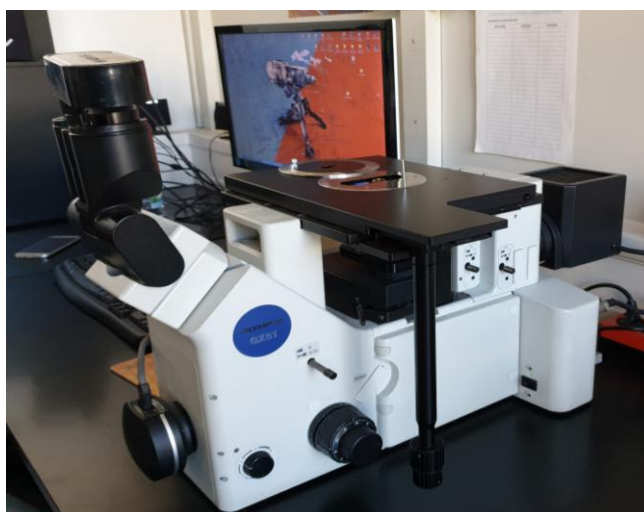
Analiza aluminiziranih uzoraka od tvrdog metala provedena je u dva laboratorija, od toga: priprema uzoraka i analiza rubnog sloja na svjetlosnom optičkom mikroskopu u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu te SEM (skenirajući elektronski mikroskop) i EDS (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*) analiza u Laboratoriju za elektronsku mikroskopiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Priprema uzoraka započela je zalijevanjem istih u polimernu masu kako bi se pripremili za postupke brušenja i poliranja. Brušenje i poliranje provedeno je prema parametrima u tablici 5 u nastavku.

**Tablica 5. Parametri brušenja i poliranja**

| Faze brušenja i poliranja        | I brušenje             | II brušenje | III brušenje | IV brušenje | V brušenje | I poliranje          | II poliranje       |
|----------------------------------|------------------------|-------------|--------------|-------------|------------|----------------------|--------------------|
| Podloga                          | brusni papir           |             |              |             |            | tkanina za poliranje |                    |
| Abraziv                          | silicijev karbid (SiC) |             |              |             |            | dijamantna pasta     |                    |
| Veličina abraziva                | P320                   | P500        | P1000        | P2400       | P4000      | 3 $\mu\text{m}$      | 0,03 $\mu\text{m}$ |
| Brzina o/min                     | 300                    |             |              |             |            | 150                  |                    |
| Medij za hlađenje i podmazivanje | voda                   |             |              |             |            | lubrikant            |                    |
| Trajanje faze                    | po potrebi             |             |              |             |            | 2 min                |                    |

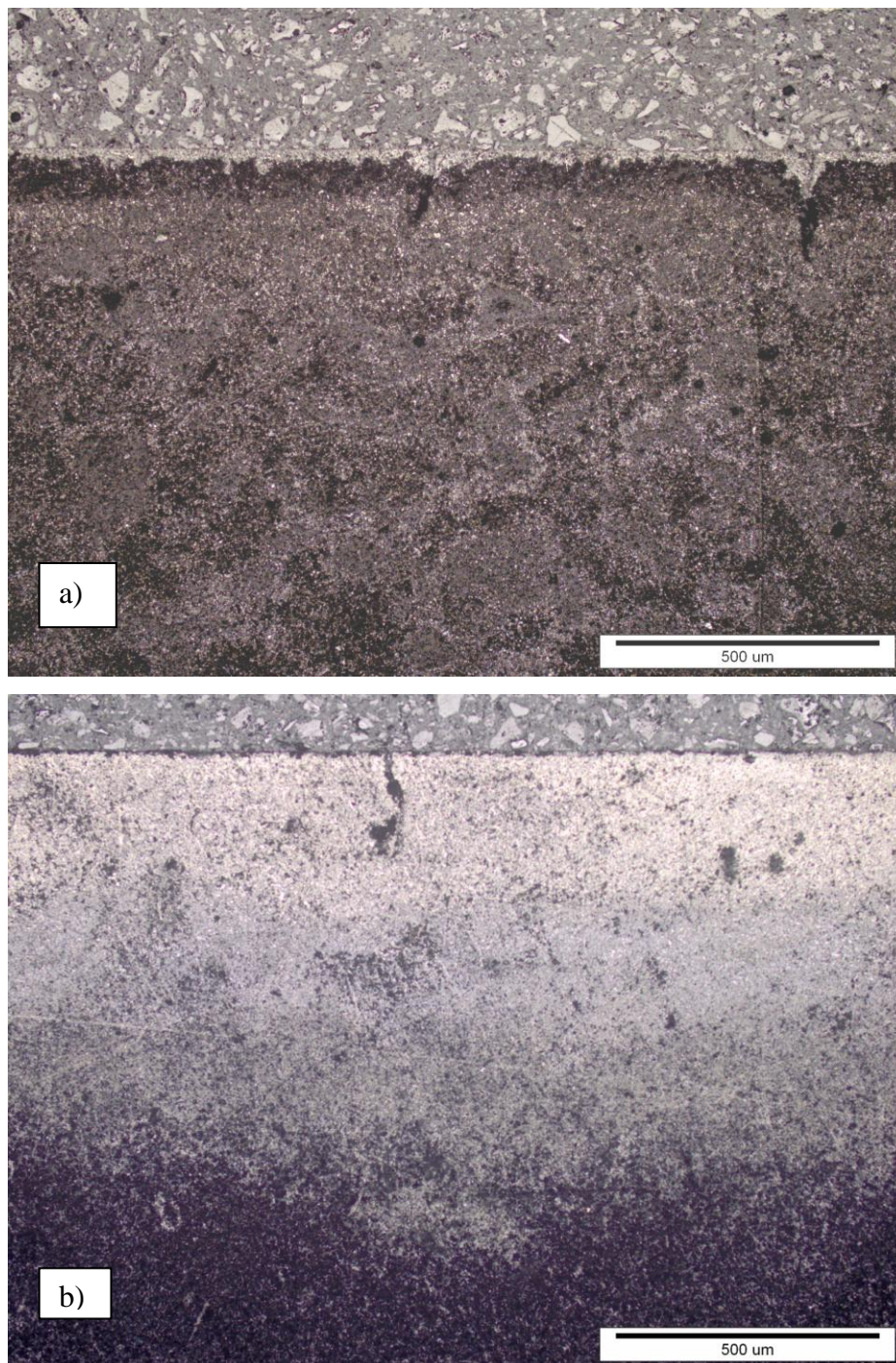
Nakon brušenja i poliranja uzoraka slijedila je njihova analiza na optičkom invertnom mikroskopu „Olympus GX51“ prikazanom na slici 13. To je metalografski mikroskop i koristi se upravo u svrhu ispitivanja mikrostrukture metalnih i nemetalnih materijala [20]. Metalografski mikroskop omogućava pregledavanje neprozirnih uzoraka, poput metala, pri vrlo velikom povećanju. Metalurški mikroskopi u sprezi s odgovarajućim programskim paketom imaju i specijalnu primjenu koja uključuje mjerenje debljine tankih prevlaka, filmova, veličine zrna te nedostataka u materijalu poput uključaka ili pukotina [21].



**Slika 13. Optički mikroskop „Olympus GX51“**

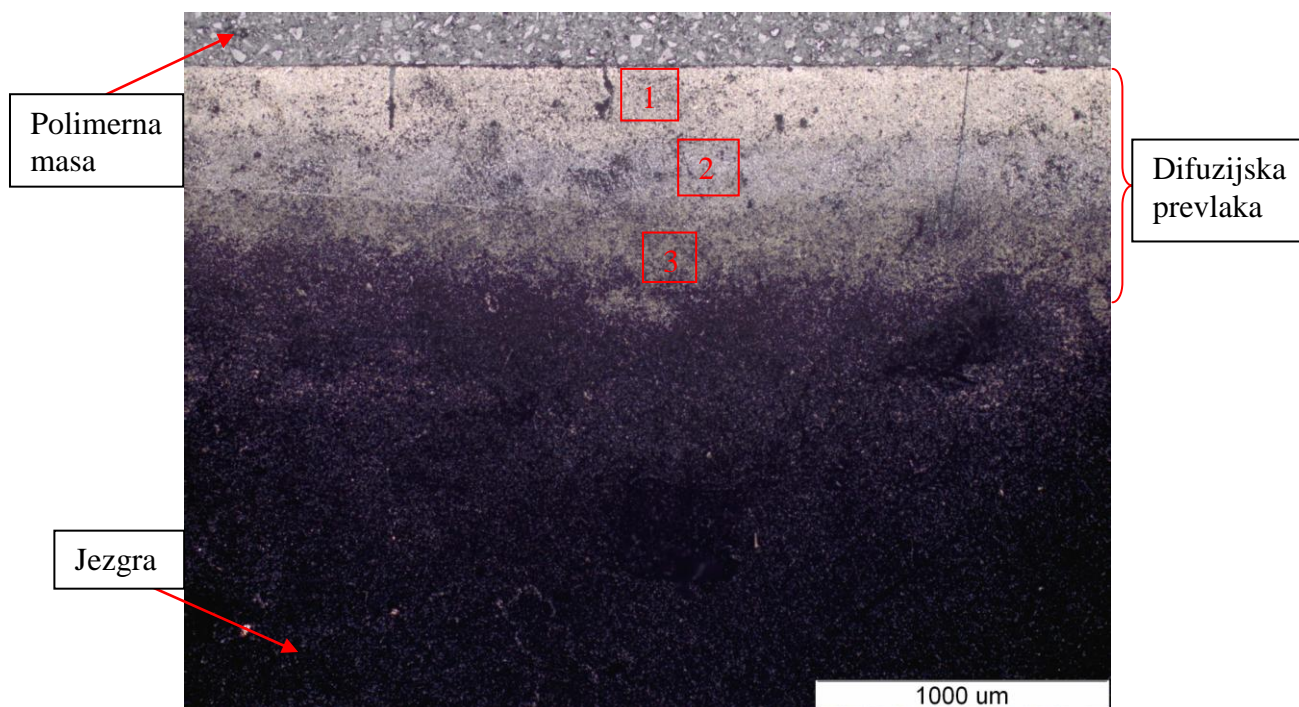


Na slici 14 prikazana je usporedba uzoraka netretiranog tvrdog metala i tvrdog metala podvrgnutog postupku aluminiziranja. Obje snimke su nastale na spomenutom optičkom mikroskopu pri jednakom povećanju od 100x.



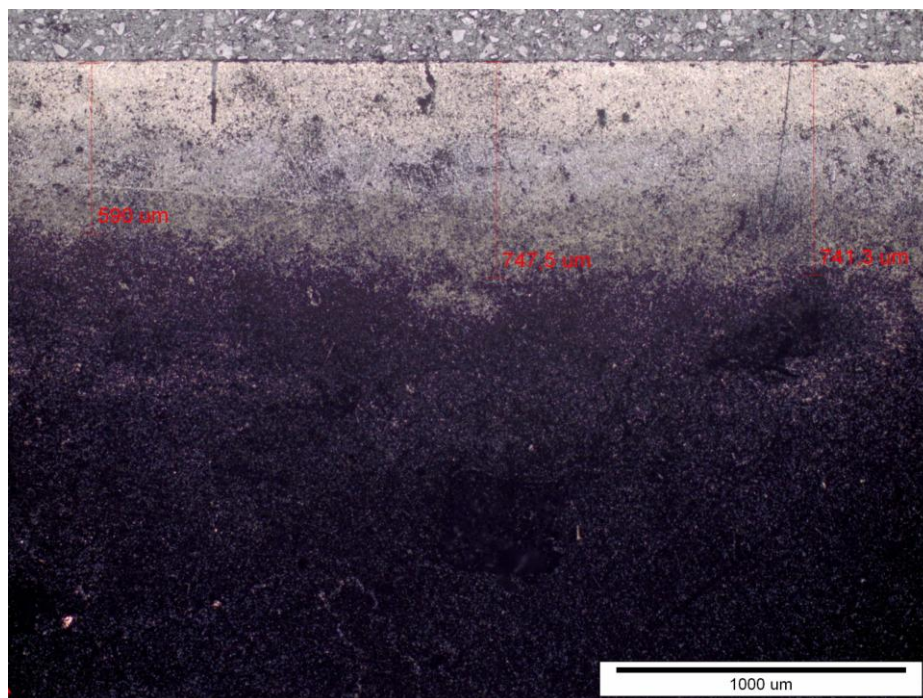
Slika 14. Snimka uzorka: a) prije aluminiziranja, b) poslije aluminiziranja

U nastavku slijede slike 15 – 19 na kojima se jasno uočava karakteristična, vrlo vjerojatno, difuzijska prevlaka. Ta prevlaka se prepoznaje po postepenom prijelazu iz osnovnog materijala u aluminizirani sloj (od jezgre prema površini).

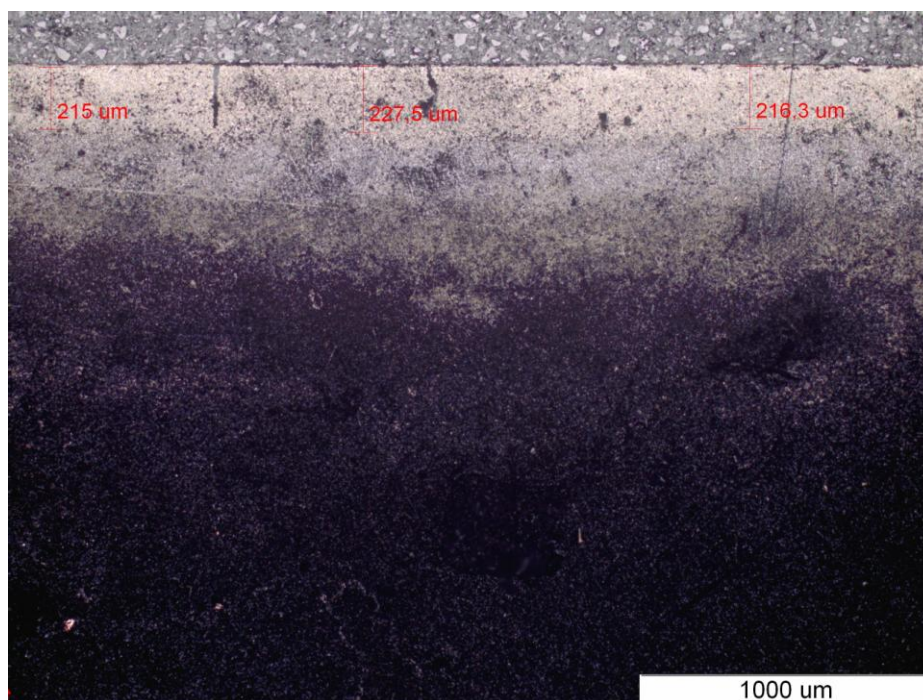


**Slika 15. Prevlaka u poprečnom presjeku od ruba prema jezgri pri povećanju 50x**

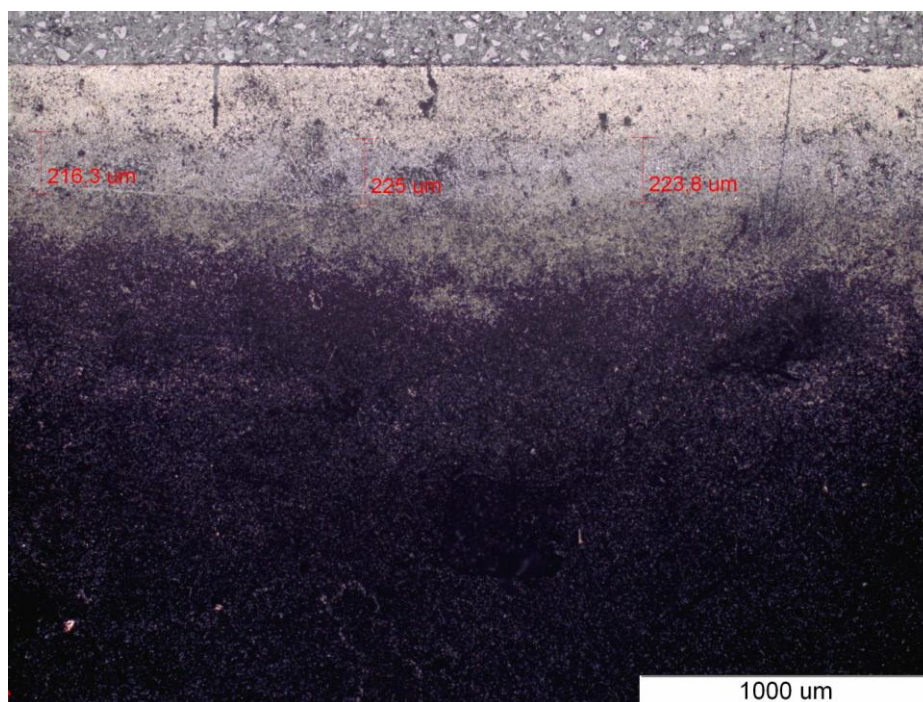
Na slici 15 se u području difuzijske prevlake uočavaju 3 zone u horizontalnom smjeru. Te zone (označene brojevima 1, 2 i 3) se razlikuju u boji i pretpostavka je da se radi o zonama različitih intermetalnih spojeva s različitim udjelima aluminijske aluminija što je analizirano u nastavku rada na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Na dobivenoj snimci je, uz pomoć optičkog mikroskopa, okvirno izmjerena ukupna debljina prevlake (slika 16). Treba napomenuti kako se difuzija aluminijske aluminija u površinu tvrdog metala nije odvila jednoliko, pa je difuzijska prevlaka različite debljine duž uzorka. Upravo iz tog razloga se ne može odrediti točan iznos debljine prevlake već je izračunata srednja vrijednost temeljem nekoliko mjerenja na različitim lokacijama. Spomenuta srednja vrijednost ukupne debljine aluminiziranog sloja iznosi oko 693 μm. Na isti način mjerena je i debljina svakog sloja prevlake zasebno (slike 17, 18, 19), pa je istim principom izračunato da debljina sloja označenog brojem 1 (sa slike 15) približno iznosi 220 μm, sloja 2 približno iznosi 222 μm, te sloja 3 186 μm.



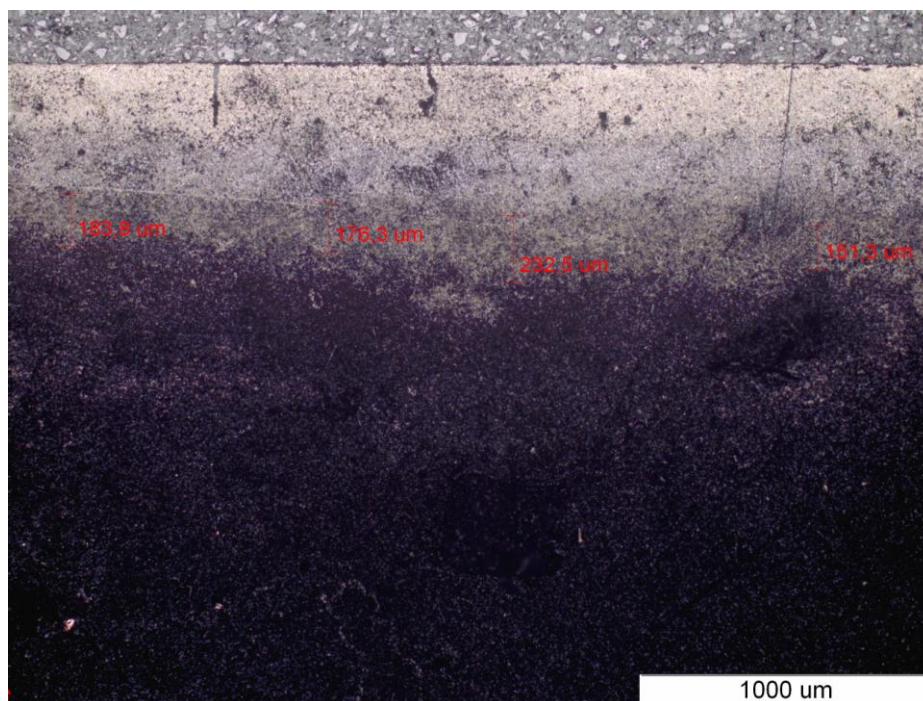
Slika 16. Mjerenje debljine prevlake pri povećanju 50x



Slika 17. Mjerenje debljine sloja 1 pri povećanju 50x



Slika 18. Mjerenje debljine sloja 2 pri povećanju 50x



Slika 19. Mjerenje debljine sloja 3 pri povećanju 50x

Nakon analize na svjetlosnom mikroskopu provedena je analiza na skenirajućem (pretražnom) elektronskom mikroskopu (SEM). Osnova rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa temelji se na pravilnom pomicanju uskog, vrlo precizno fokusiranog snopa elektrona po površini promatranog uzorka kako bi se dobila slika uzorka (povećana do 100 000 puta). Prilikom udara elektrona iz snopa na uzorak, dio se elektrona rasprši unatrag, dio absorbira, a dio transmitira. Osim transmitiranih i unazad raspršenih elektrona mogu se detektirati i sekundarni elektroni, rendgensko zračenje, itd [22]. Elektroni raspršeni s površine uzorka se „sakupljaju“ posebnim detektorima i obrađuju pomoću mikroprocesora kako bi se stvorila slika [23]. SEM koristi tri tipa detektora za sakupljanje izbijenih elektrona:

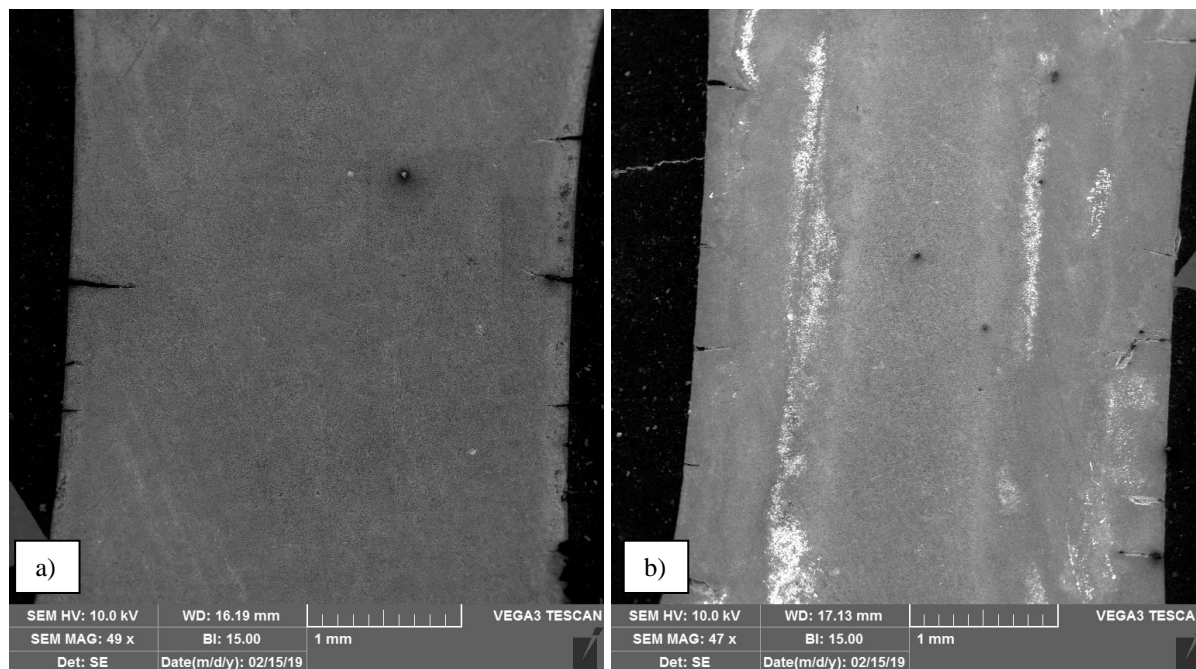
- detektor sekundarnih elektrona ili SE (eng. *Secondary Electron*),
- detektor povratnog raspršenja ili BSE (eng. *Back Scatter Electron*),
- energijsko disperzivni spektrometar ili EDS (eng. *Energy Dispersive Spectrometer*).

Model elektronskog mikroskopa na kojem je provedena analiza je „Tescan Vega III Easyprobe“ (slika 20). U analizi je korišten detektor sekundarnih elektrona (SE) pomoću kojeg su napravljene snimke uzorka te EDS detektor pomoću kojeg je određen elementni sastav uzorka i njihovih prevlaka.



**Slika 20. SEM „Tescan Vega III Easyprobe“**

Slika 21 prikazuje usporedbu elektronskih snimki uzoraka u neobrađenom i aluminiziranom stanju.



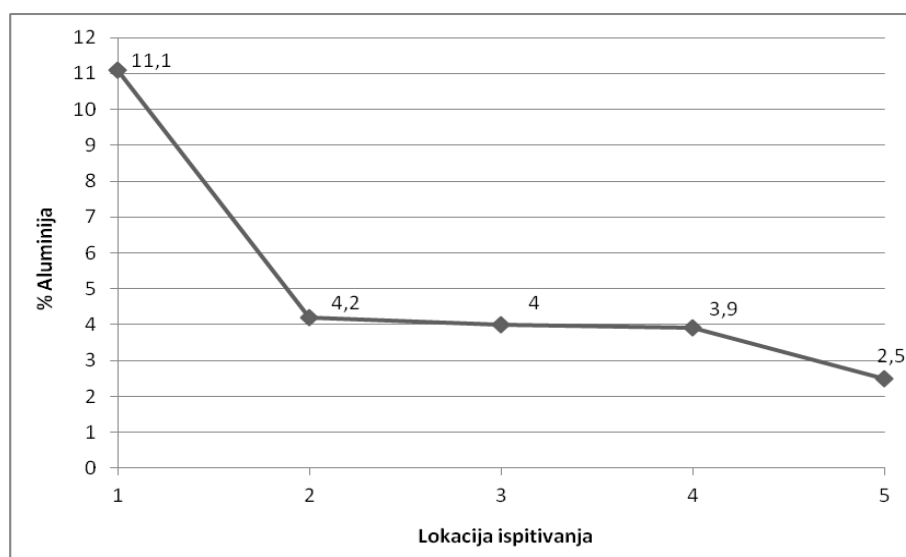
**Slika 21. SEM snimka uzoraka: a) neobrađeni, b) aluminizirani**

Na slici 21 je uočljivo kako na površini uzorka u neobrađenom stanju postoji jedan izraženi sloj ujednačene debljine, za kojega je EDS analizom utvrđeno da je bogat kisikom (masenog udjela oko 10 %). Također, na površini istog uzorka postoje puno veće i jače izražene pukotine nego na površini uzorka koji je aluminiziran. Razlog tomu može biti rast i razvoj novih faza u postupku aluminiziranja koje su zapunile pukotine nastale u prethodnoj toplinskoj obradi. U površinskom sloju aluminiziranog uzorka primjetni su i ranije spomenuti slojevi, jasnije snimljeni optičkom mikroskopijom.

Nadalje, EDS analizom aluminiziranih uzoraka određen je redoslijed elemenata u nekoliko točaka koje su raspoređene od ruba prema jezgri uzorka tako da pokriju područje ranije pretpostavljenih slojeva difuzijske zone (slika 15) te same jezgre uzorka. Na slici 22 grafički je dan prikaz sadržaja aluminija po poprečnom presjeku uzorka. U tablici 6 opisno je pojašnjeno kojoj lokaciji u poprečnom presjeku okvirno odgovara koja analizirana točka.

**Tablica 6. Mjesta ispitivanja EDS analize**

| Lokacija ispitivanja | Objašnjenje                     |
|----------------------|---------------------------------|
| 1                    | Sloj 1 difuzijske prevlake      |
| 2                    | Sloj 2 difuzijske prevlake      |
| 3                    | Sloj 3 difuzijske prevlake      |
| 4                    | Rub sloja 3 prema centru uzorka |
| 5                    | Centar uzorka                   |

**Slika 22. Raspored aluminija od ruba prema jezgri uzorka**

Iz dijagrama na slici 22 primjetno je da u jezgri uzorka (lokacija ispitivanja 5) ima čak 2,5 % aluminija što znači da je aluminij tijekom procesa aluminiziranja difundirao puno dublje kroz uzorak nego što se inicijalnim pregledom optičkih snimki moglo pretpostaviti (slika 15). To znači da se i sama pretpostavljena difuzijska zona proteže puno dublje nego što je to uočljivo na slikama 15 – 19. To dodatno sugerira da uočljivi površinski slojevi sadrže različite spojeve (s aluminijem), te da ispod njih nastupa zona s aluminijem otopljenim u vidu primarne čvrste otopine.

## 6. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja mogućnosti aluminiziranja tvrdih metala taj postupak proveden je na tvrdom metalu na bazi WC-Co u praškastom mediju. Na uzorcima su provedena sljedeća ispitivanja prije i nakon aluminiranja: analiza rubnog sloja primjenom optičke i elektronske mikroskopije te EDS analiza u svrhu ispitivanja sadržaja aluminija po poprečnom presjeku uzoraka. Iz prikupljenih i analiziranih rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- tvrdi metal na bazi WC-Co moguće je aluminizirati
- postupkom aluminiziranja u praškastom mediju, na tvrdom metalu na bazi WC-Co difuzijskim putem nastaju raznovrsni slojevi, različitog sadržaja aluminija, ali i drugih kemijskih elemenata (Prilog II)
- EDS analizom potvrđena je pretpostavka da aluminij difundira u materijal te da njegov udio pada od ruba prema jezgri
- postoje indikacije da se sloj spojeva razvija i na samoj površini obradaka, čemu u prilog govori vidno smanjenje poroziteta po aluminiziranju te neravnina uopće
- aluminij je difundirao kroz cijeli uzorak tvrdog metala u predsinteriranom stanju što govori u prilog postojanja difuzijske zone sastavljene od kristala mješanaca inače neuočljive metalografskom analizom.

Nakon provedenog postupka aluminiziranja u prahu može se reći da su očekivanja ispunjena što se tiče uspješnosti provedbe ovog postupka. Ono što nije bilo očekivano je to da je aluminij difundirao kroz cijeli uzorak, no to ostavlja prostor za modificiranje parametara postupka aluminiziranja (promjenu temperature, trajanja postupka, promjenu udjela konstituenata u smjesi prahova) kako bi se aluminij zadržao samo u rubnom sloju. Također, nastavak istraživanja trebao bi obuhvatiti i druge vrste tvrdih metala te one u potpuno sinteriranom stanju. Također, u narednim istraživanjima vrijedilo bi ispitati mogućnost nanošenja tankih prevlaka, na primjer PACVD metodom, na dobivenom aluminiziranom sloju te ispitati sve bitne karakteristike takvih sustava.



## LITERATURA

- [1] Aleksandrov Fabijanić, T.: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [2] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [3] Ćorić, D.: Posebni metalni materijali – III Dio, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [4] <https://www.plankos.com/proizvodi/alati-za-obradu-metal/plocice-za-tokarenje/> 27.12.2018.
- [5] Slokar, Lj.: Metalurgija praha i sinter materijali, interna skripta, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2015.
- [6] <http://www.hero-m.mse.kth.se/page.php?pid=141> 27.12.2018.
- [7] Burnać, J.: Utjecaj toplinske obrade na svojstva tvrdog metala, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [8] Horgas, V.: Ispitivanje mogućnosti primjene nitriranja tvrdog metala u plazmi, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [9] Matijević, B.: Predavanja iz kolegija Tribologija i inženjerstvo površina, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [10] Kumić, I.: Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [11] Matijević, B., Stupnišek, M.: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [12] Isiko, M. B.: Aluminizing of plain carbon steel – effect of temperature on coating and alloy phase morphology at constant holding time, Norwegian university of science and technology, 2012.
- [13] Tadić, I.: Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [14] Matijević, B., Kumić, I., Belić, T.: The low temperature aluminising kinetics of hot - work tool steels, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, Zagreb.

- [15] Babić, D.: Karakterizacija aluminiziranih slojeva nehrđajućih čelika, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [16] Xiang, Z. D., Burnell – Gray, J. S., Datta, P. K.: Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process, Advanced materials research institute, UK, 2001.
- [17] Munro, T. C., Gleeson, B.: The deposition of aluminide and silicide coatings on  $\gamma$ -TiAl using the halide-activated pack cementation method, School of materials science and engineering, Sydney, 1996.
- [18] Haffed, S. A. A.: Effect of activator percent on mechanical phases properties of a pack-aluminized low alloy steel, Journal of Al-Nahrain University, vol. 14, p. 95-107, 2011.
- [19] Dr. Sporer, D.: Coatings for gas turbine applications – part II: coating processes, The Materials Information Society, 2013.
- [20] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/?action=category&site\\_id=106&category\\_id=1286](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/?action=category&site_id=106&category_id=1286) 13.2.2019.
- [21] <https://www.microscopeworld.com/c-448-metallurgical-microscopes.aspx> 13.2.2019.
- [22] Pavić, D.: Rasterski elektronski mikroskop, Diplomski rad, PMF – Matematički odjel, Zagreb, 2001.
- [23] Mršić, G., Žugaj, S.: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), stručni članak, 2007.

## **PRILOZI**

- I. CD-R disc
- II. Kvalitativni sastavi određeni EDS metodom

**Prilog II: Kvalitativni sastavi određeni EDS metodom**

Tablica 1. Udio elemenata po rubu netretiranog uzorka

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 74.5  |
| O       | 9.9   |
| Co      | 8.6   |
| C       | 7.0   |

Tablica 2. Udio elemenata u centru netretiranog uzorka

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 82.5  |
| O       | 7.4   |
| Co      | 5.6   |
| C       | 4.5   |

Tablica 3. Udio elemenata aluminiziranog uzorka, lokacija ispitivanja 1

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 65.4  |
| Al      | 11.1  |
| Co      | 10.2  |
| O       | 9.2   |
| C       | 4.1   |

Tablica 4. Udio elemenata aluminiziranog uzorka, lokacija ispitivanja 2

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 58.5  |
| O       | 17.8  |
| Co      | 11.9  |
| C       | 7.6   |
| Al      | 4.2   |

Tablica 5. Udio elemenata aluminiziranog uzorka, lokacija ispitivanja 3

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 58.5  |
| O       | 12.4  |
| C       | 8.8   |
| Co      | 8.4   |
| Si      | 7.9   |
| Al      | 4.0   |

Tablica 6. Udio elemenata aluminiziranog uzorka, lokacija ispitivanja 4

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 56.6  |
| O       | 13.5  |
| C       | 10.0  |
| Co      | 8.6   |
| Si      | 7.5   |
| Al      | 3.9   |

Tablica 7. Udio elemenata aluminiziranog uzorka, lokacija ispitivanja 5

| Element | wt. % |
|---------|-------|
| W       | 54.6  |
| O       | 12.4  |
| C       | 12.3  |
| Co      | 9.3   |
| Si      | 9.0   |
| Al      | 2.5   |