

# Istraživanje mogućnosti recikliranja praškastog medija za boriranje

---

Juroš, Ljerka

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:235:567664>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-04**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Ljerka Juroš**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

## ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI RECIKLIRANJA PRAŠKASTOG MEDIJA ZA BORIRANJE

Mentori:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.  
Dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing.

Student:

Ljerka Juroš

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svojim mentorima, dr.sc. Ivanu Kumiću za strpljenje, pomoć i požrtvovnost koju mi je ukazao tokom pisanja ovog rada i prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću.

Zahvaljujem se Željku Kostanjskom (Laboratorij za toplinsku obradu, FSB), Ivanu Vovku (Laboratorij za materijalografiju, FSB), doc.dr.sc. Gorani Baršić (Laboratorij za precizna mjerenja dužina, FSB) te doc. dr. sc. Anamariji Rogini (Laboratorij za elektronsku mikroskopiju, FKIT) koji su omogućili provedbu eksperimentalnog dijela ovoga rada.

Također se zahvaljujem kolegici Martini Kesner i kolegama Antoniju Stepiću i Mateu Careviću za pomoć, savjete i potporu.

Naposlijetku, zahvaljujem se obitelji i svim meni bliskim ljudima na moralnoj potpori.

Ljerka Juroš



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 Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ljerka Juroš** Mat. br.: 0035205321

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Istraživanje mogućnosti recikliranja praškastog medija za boriranje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation of recycling capacity of pack-cementation boriding media**

Opis zadatka:

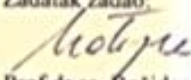
U nastojanjima za maksimalnim iskorištavanjem pozitivnih strana različitih postupaka inženjerstva površina, suvremeni pravci istraživanja u tom području idu za kombiniranjem tradicionalnijih postupaka s onim suvremenima. Nerijetko, upravo postupci poput modificiranja površina unapređuju efekte suvremenih postupaka poput postupaka u plazmi. Iz ovih i inih razloga postupci inženjerstva površina koji se provode u praškastom mediju (poput boriranja ili aluminiziranja) ponovno su u žarištu interesa istraživača.

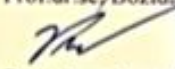
Obzirom na značajnije (potencijalno štetno) opterećenje okoliša komponentama prisutnim u praškastim medijima i/ili cijena istih, aktualizirao se interes za njihovim boljim iskorištavanjem ili oporabom. Cilj ovoga rada jest dati uvid u trenutno stanje u području interesa te pojasniti mehanizme kojima se odvija boriranje površina metalnih materijala. Eksperimentalno će se odabrani uzorci podvrgnuti boriranju u smjesi prahova s različitim udjelima reciklata. Efekti postupaka boriranja u ovisnosti o udjelima reciklata u smjesi prahova utvrđivat će se posredno analizom mikrostrukture i sastava u 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. BORIRANJE .....	2
2.1. Difuzija i zakoni difuzije.....	4
2.1.1. Arrheniusov zakon .....	7
2.1.2. Fickov zakon .....	8
2.2. Mehanizam i kinetika boriranja .....	11
2.3. Postupak boriranja.....	16
2.3.1. Mediji za boriranje .....	16
2.3.2. Uvjeti za boriranje.....	18
2.3.3. Uvjeti za boriranje.....	19
2.3.4. Uvjeti za boriranje.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Metalografska analiza .....	21
3.1.1. Metalografska priprema uzoraka .....	21
3.1.2. Inicijalna metalografska analiza.....	22
3.1.3. Metalografska analiza uzoraka u nagriženom stanju .....	24
3.2. Mjerenje hrapavosti.....	27
3.3. Analiza kemijskog sastava boridnih slojeva .....	30
4. ZAKLJUČAK.....	34
LITERATURA.....	35
PRILOZI.....	36

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina.....	1
Slika 2.	Trošenje površina u ovisnosti o obradi ispitivane površine .....	2
Slika 3.	Ovisnost gubitka mase o vremenu pri djelovanju različitih kiselina na boriranu i neobrađenu površinu .....	3
Slika 4.	Mehanizmi difuzije.....	4
Slika 5.	Slojevi borirane površine.....	5
Slika 6.	Slojevi borirane površine.....	6
Slika 7.	Utjecaj kemijskog sastava čelika na morfologiju i debljinu boridnog sloja.....	6
Slika 8.	Utjecaj legirnih elemenata na debljinu boridnog sloja.....	7
Slika 9.	Koncentracija bora na granici podloge i boriranog sloja .....	9
Slika 10.	Prikaz sučelja rasta boridnog sloja kontrolirano kemijskim reakcijama.....	12
Slika 11.	Prikaz sučelja rasta boridnog sloja kontrolirano difuzijom.....	13
Slika 12.	Ovisnost nastanka FeB sloja o kemijskom sastavu podloge i praha za boriranje .	17
Slika 13.	Ovisnost debljine boriranog sloja o temperaturi boriranja .....	18
Slika 14.	Peć za toplinsku obradu.....	20
Slika 15.	Uzroci: a) prije boriranja , b) skupine 1, c) skupine 2, d) skupine 3 .....	21
Slika 16.	Mikrostruktura uzorka 1 u poliranom stanju pri povećanju od 200x .....	22
Slika 17.	Mikrostruktura uzorka 2 u poliranom stanju pri povećanju od 200x .....	23
Slika 18.	Mikrostruktura uzorka 3 u poliranom stanju pri povećanju od 200x .....	23
Slika 19.	Mikrostruktura osnovnog materijala u nagriženom stanju pri povećanju od 200x25	
Slika 20.	Mikrostruktura uzorka 1 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x.....	25
Slika 21.	Mikrostruktura uzorka 2 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x.....	26
Slika 22.	Mikrostruktura uzorka 3 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x.....	26
Slika 23.	Srednje aritmetičko odstupanje hrapavosti $R_a$ .....	27
Slika 24.	Amplitudni parametri hrapavosti $R_p$ , $R_v$ i $R_z$ .....	28
Slika 25.	Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 1 .....	29
Slika 26.	Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 2 .....	29
Slika 27.	Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 3 .....	30
Slika 28.	SEM snimka a) uzorka 1, b) uzorka 2, c) uzorka 3 .....	31
Slika 29.	Kemijski sastav uzorka 0.....	31
Slika 30.	Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 1 .....	32
Slika 31.	Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 2 .....	32
Slika 32.	Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 3 .....	33

**POPIS TABLICA**

Tablica 1.	Svojstva borida .....	5
Tablica 2.	Omjer novog i korištenog praha za boriranje za svaku skupinu uzoraka.....	20
Tablica 3.	Dubine boridnih slojeva .....	24
Tablica 4.	Parametri hrapavosti prije boriranja .....	28
Tablica 5.	Parametri hrapavosti nakon boriranja.....	29



**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
d	m/mm/ $\mu$ m	debljina sloja
D	$m^2/s$	konstanta rasta sloja
$D_0$	$m^2/s$	faktor učestalosti
Q	kJ/kmol	energija aktivacije
R	kJ/kmolK	plinska konstanta
$\rho$	$g/cm^2$	gustoća
$R_a$	$\mu$ m	srednje aritmetičko odstupanje profila
$R_p$	$\mu$ m	najveća visina profila hrapavosti
$R_v$	$\mu$ m	najveća dubina dola hrapavosti
$R_z$	$\mu$ m	suma najveće visine vrha i dubine dola hrapavosti
$\vartheta$	$^{\circ}C$	temperatura
t	h	vrijeme
T	K	temperatura

## SAŽETAK

Današnje težnje uštedama i ekološka osviještenost dovele su do recikliranja mnogo toga, tako i praha za boriranje. Kako bi se u potpunosti shvatio mehanizam i kinetika nastanka boriranih slojeva, odgovor je potrebno potražiti u fizikalnim zakonima i matematičkim modelima.

Cilj ovoga rada je proučiti morfologiju, hrapavost i kemijski sastav boridnih slojeva koji su nastajali korištenjem smjesa novog i recikliranog praha za boriranje u različitim omjerima. Korištene su tri različite kombinacije praha: novi prah, stari prah te kombinacija novog i starog praha

Uzorci su analizirani na svjetlosnom mikroskopu i skenirajućem elektronskom mikroskopu s ugrađenim EDS (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*) detektorom.

Primjećeno je kako različite smjese daju različite dubine, hrapavosti i morfologije boridnih slojeva.

Ključne riječi: boriranje, boridni sloj, difuzija, morfologija, hrapavost

## **SUMMARY**

Today's savings aspirations and ecological awareness have brought recycling in many aspects in our lives, as in recycling boriding powder. In order to completely understand mechanism and kinetics of occurrence of boride layers, use of physical laws and mathematical models is needed.

In this paper morphology, roughness and chemical composition of boriding layers will be considered. There were used 3 different combinations of powder; new, old and mixture of new and old one.

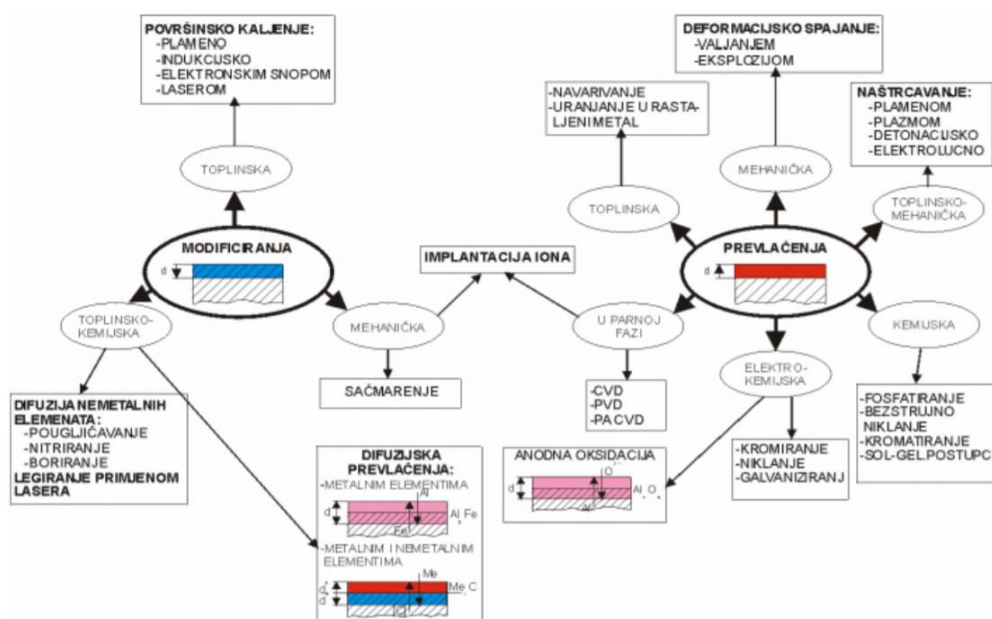
Borided samples are analyzed on a light microscope and scanning electron microscope with implanted EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) detector.

It is noticed how various powder mixtures result in different depth, roughness and morphology of borided layers.

Key words: boriding, boride layers, diffusion, morphology, roughness

## 1. UVOD

Današnji neizostavni eksploatacijski zahtjevi koji se postavljaju prema industriji odnose se na povišenu tvrdoću i otpornost na koroziju konstrukcijskih dijelova. Povišenom tvrdoćom postiže se bolja otpornost trošenju, smanjeno trenje u dodiru s drugim materijalom i povećanje trajne dinamičke i konstrukcijske čvrstoće. Otvrduće je najčešće poželjno na samoj površini materijala, a ono se može postići modificiranjem ili prevlačenjem površine, pregled kojih postupaka je dan na slici 1.

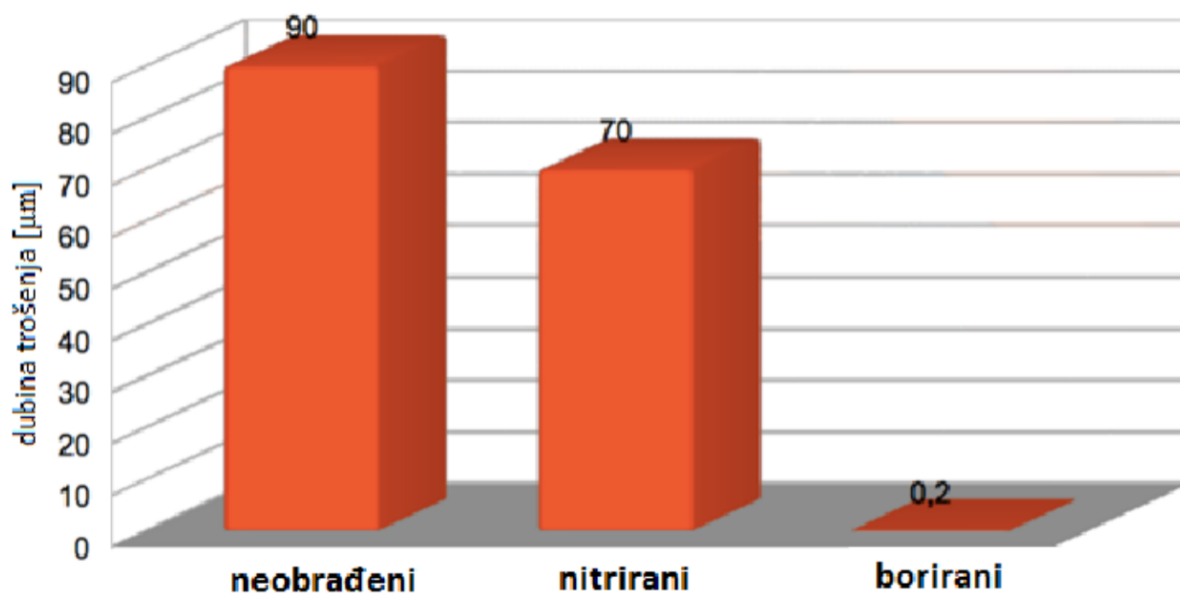


Slika 1. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1]

Svaki od ovih načina otvrdnjavanja površine ima svojih prednosti i nedostataka, a sam izbor ovisi o zahtjevima vrijednosti tvrdoće na određenoj dubini predmeta, kombinaciji s drugim potrebnim svojstvima te eksploatacijskoj namjeni. Danas se često koriste difuzijska prevlačenja površine koja uključuju unošenje toplinske energije i oplemenjivanje površinskog sloja jednim ili većim brojem kemijskih elemenata što rezultira promjenom kemijskog sastava površinskog sloja i mikrostrukture čime se direktno utječe na promjenu svojstava. Najčešće toplinsko-kemijske obrade su cementiranje, nitiranje, karbonitriranje i boriranje. U ovom radu, naglasak i istraživanje usmjereno je na toplinsko-kemijsku obradu boriranjem koje se ostvaruje obogaćivanjem površinskih slojeva kemijskim elementom borom pri čemu nastaje željezni boridi  $Fe_2B$  i/ili  $FeB$ .

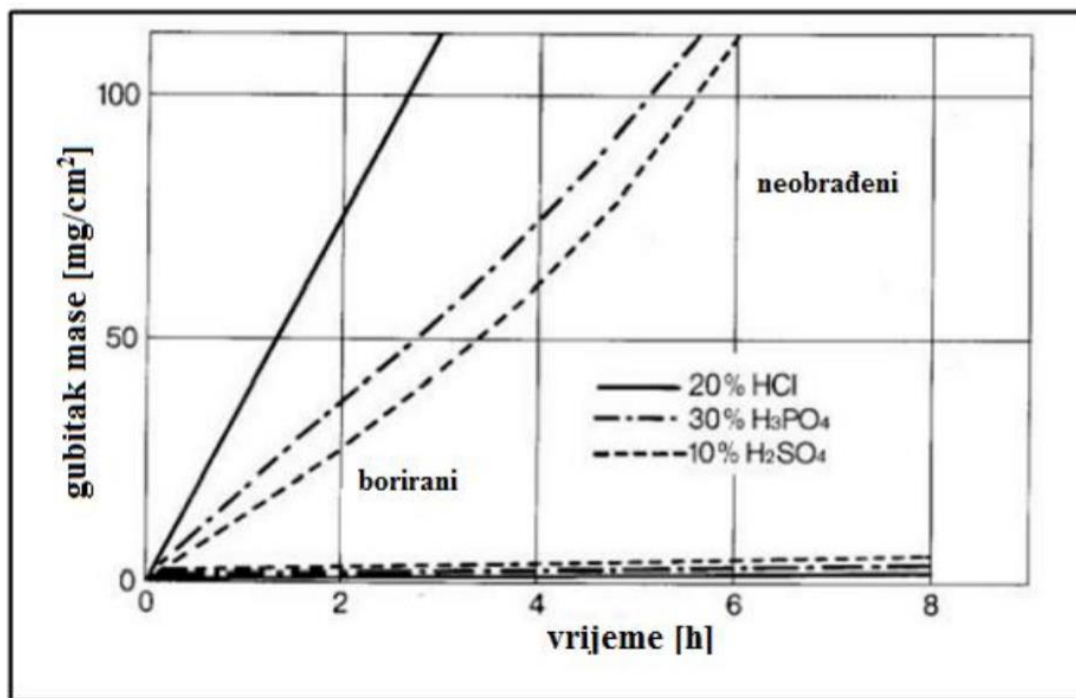
## 2. BORIRANJE

Boriranje je toplinsko-kemijski difuzijski postupak koji se temelji na difuziji bora u površinu metala i stvaranju FeB i/ili Fe<sub>2</sub>B borida. Provodi se na temperaturama između 800 i 1100 °C, u vremenskom okviru od par sati, a dubine slojeva sežu od par desetaka μm pa do 0,3 mm. Borirane slojeve odlikuju visoka tvrdoća, oko 2000 HV, što ima za posljedicu i visoku otpornost na abrazijsko, adhezijsko i erozijsko trošenje te kavitaciju. Kao što je prikazano na slici 2, u uvjetima eksploatacije borirane površine su se pokazale znatno otpornijima i od neobrađenih i od nitriranih površina.



Slika 2. Trošenje površina u ovisnosti o obradi ispitivane površine [2]

Borirani slojevi su otporni na djelovanje neoksidirajućih kiselina (sumporne, fosforne i klorovodične) te na djelovanje lužina. Slika 3 prikazuje usporedbu gubitaka mase neobrađene i borirane površine pri djelovanju neoksidirajućih kiselina [2].



Slika 3. Ovisnost gubitka mase o vremenu pri djelovanju različitih kiselina na boriranu i neobrađenu površinu [2]

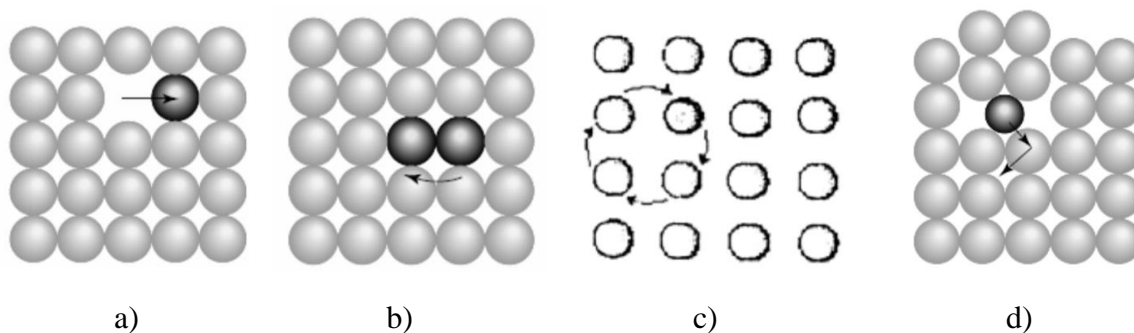
Borirani dijelovi se primjenjuju kao:

1. Alati za: toplo kovanje, provlačenje žice, ekstrudiranje, valjke za ravnanje, kalupe za ingote, kalupe za oblikovanje betona
2. Komponente u proizvodnji nafte i plina: proizvodnja cijevi, dijelovi ventila, spojnice ventila, pečate, žigove, mlaznice plamenika
3. Ostali dijelovi: mlaznice, zupčanicu, klipovi, osovine, valjci, komponente turbina, impeleri pumpi, ventili i sjedišta ventila, čahure za zaštitu osovina, vodilice [1].

## 2.1. Difuzija i zakoni difuzije

Difuzija je spontani prijenos tvari između dva ili više medija kroz njihovu dodirnu površinu ili polupropusnu membranu, a temelji se na izjednačavanju koncentracija toplinskim gibanjem čestica u medijima. Mediji mogu biti plinovite, kapljevite i čvrste tvari. Kod plinova i kapljevina toplinsko gibanje čestica dovodi do međusobnog gibanja dviju ili više tvari, dok u čvrstim tvarima difuziju uzrokuje mijenjanje mjesta atoma i iona u kristalnoj rešetki. Brzina difuzije najveća je u plinovima, manja u kapljevinama, a najmanja u čvrstim tvarima. Brzina difuzije neke tvari u danom smjeru proporcionalna je njenom koncentracijskom gradijentu (1. Fickov zakon difuzije), a općenito se povećava s porastom temperature (raste kinetička energija čestica) i smanjuje se s porastom gustoće [3].

Na slici 4 je prikazana podjela difuzije prema načinu difundiranja stranog elementa u kristalnu rešetku.



**Slika 4. Mehanizmi difuzije: a) difuzija gibanjem praznina, b) difuzija direktnom zamjenom atoma, c) difuzija kružnom zamjenom atoma, d) intersticijska difuzija [4]**

Difuznost nekog elementa predstavlja pokretljivost njegovih čestica u nekom plinovitom, tekućem ili čvrstom mediju, a ovisi o:

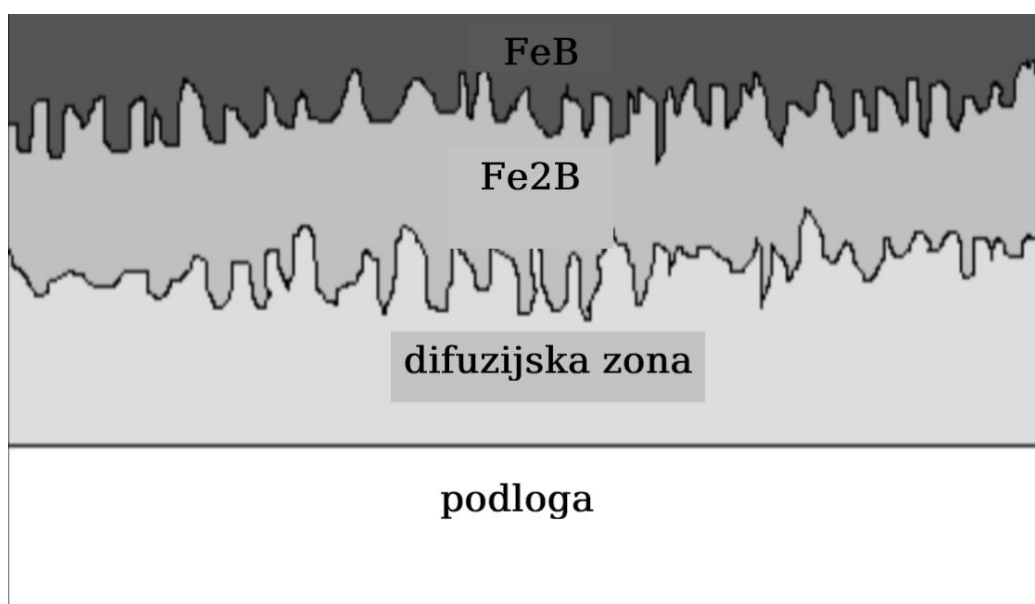
- vrsti medija u dodiru
- mehanizmu difuzije
- kemijskom sastavu osnovnog materijala
- koncentraciji difundirajućeg elementa
- tipu kristalne rešetke osnovnog metala
- uređenosti kristalne rešetke
- magnetskom stanju rešetke
- temperaturi [4].

Atomi bora su mali naspram kristalne rešetke željeza te lako difundiraju u materijal. Tijekom boriranja, difuzija i apsorpcija borovih atoma u metalnu rešetku formiraju borove spojeve tipa FeB ili Fe<sub>2</sub>B koji tvore jednofazne ili višefazne borirane slojeve. U tablici 1 su prikazane razlike FeB i Fe<sub>2</sub>B sloja.

**Tablica 1. Svojstva borida [5]**

Tip boridnog sloja	FeB	Fe <sub>2</sub> B
Postotak mase B u spoju	16.2	8.83
Vrste kristalne rešetke	rompska	FCC
Linearni koeficijent toplinskog rastezanja, 10 <sup>-6</sup> m/mK	23	7.85
Tvrdoća HV0,1	1900-2100	1800-2000
Tip napetosti u sloju	vlačne	tlačne

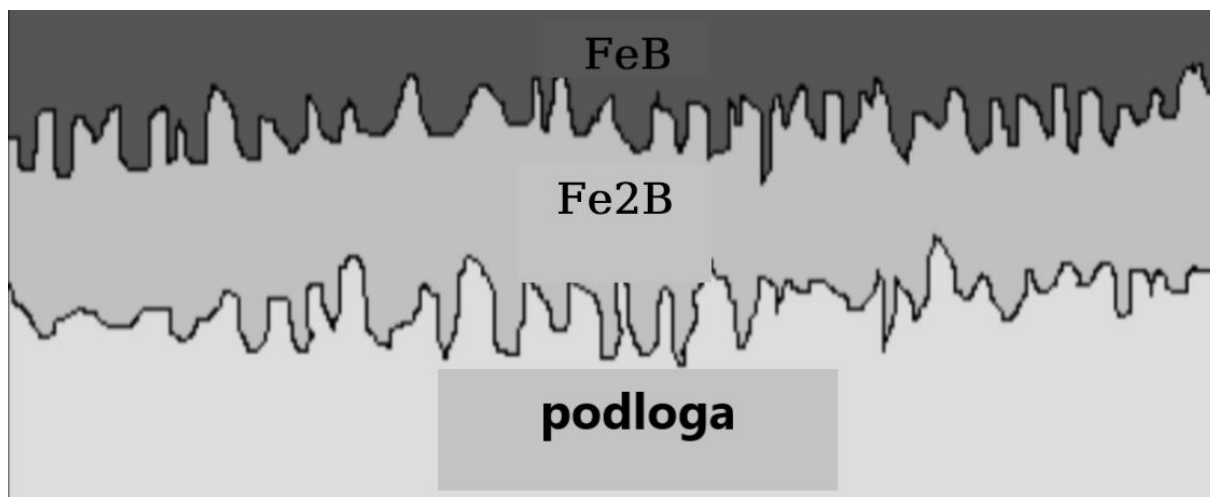
Borirani slojevi radi svoje nazubljene morfologije vrlo dobro prijanjaju na površinu osnovnog materijala što neki izvori nazivaju difuzijskom zonom. Na slici 5 je vidljivo kako prvo nastaje Fe<sub>2</sub>B sloj, a zatim FeB te njihova nazubljena morfologija. Uz spomenute spojeve, odnosno kao njihova podloga (u ovom slučaju) stoji difuzijska zona u kojoj je bor otopljen u vidu primarne čvrste otopine u osnovnom materijalu.



**Slika 5. Slojevi borirane površine [6]**

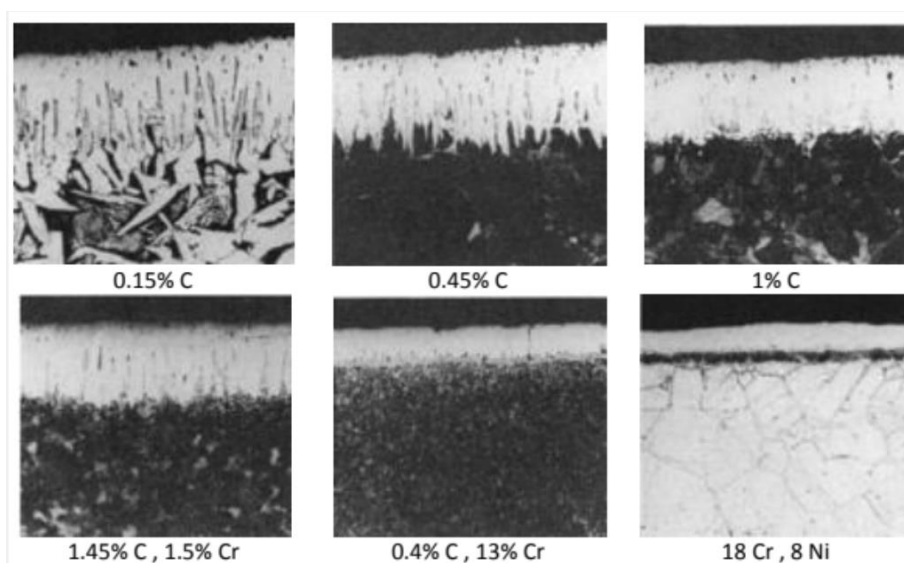


Izvor [6] tumači nastanak difuzijske zone kao reakciju koja slijedi nakon polaganog stvaranja prvotnog tankog sloja borida na površini, dok ostali izvori korišteni u ovom radu ne spominju nastanak difuzijske zone. U tom slučaju površinski slojevi izgledaju prikazani kao na slici 6.



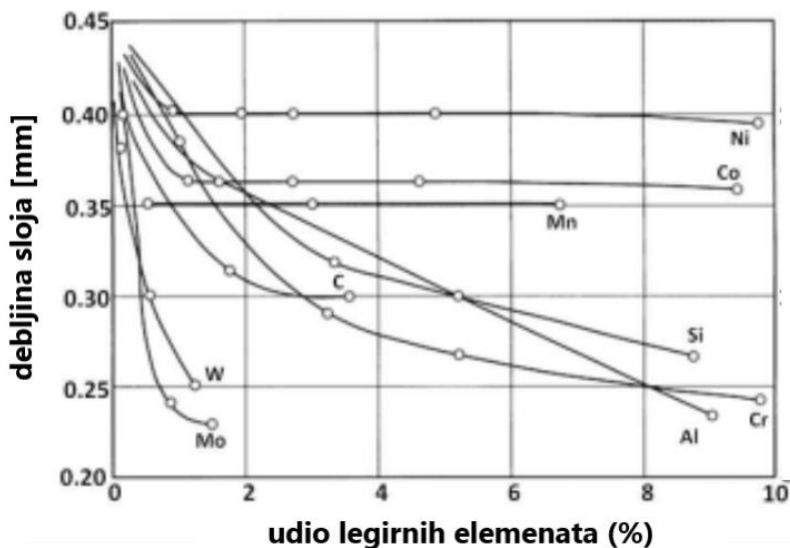
**Slika 6.** Slojevi borirane površine

S povećanjem udjela legirnih elemenata nastaje difuzijska barijera između površine materijala i boridnog sloja koja sprječava dublju difuziju bora u površinu čelika. Na slici 7 je prikazano kako rastom postotka ugljika i legirnih elemenata u čeliku boridni sloj ne samo da postaje tanji nego nestaje i nazubljena morfologija.



**Slika 7.** Utjecaj kemijskog sastava čelika na morfologiju i debljinu boridnog sloja [7]

Nikal i krom najviše utječu na uzubuljenost boridnog sloja, a utjecaj svih legirnih elemenata je prikazan na slici 8.



Slika 8. Utjecaj legirnih elemenata na debljinu boridnog sloja [7]

### 2.1.1. Arrheniusov zakon

Ovisnost temperature i pokretljivosti atoma bora opisuje Arrheniusov zakon [8]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (1)$$

gdje je:

$D$  – konstanta rasta sloja [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_0$  – faktor učestalosti [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$Q$  – energija aktivacije [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]

$R$  – plinska konstanta [ $\text{kJ}/\text{kmolK}$ ]

$T$  – temperatura [K]

Umnožak plinske konstante i temperature jednak je iznosu prosječne kinetičke energije, iz čega slijedi da eksponent nije ništa drugo nego omjer energije aktivacije i prosječne kinetičke energije. Što je omjer veći, konstanta rasta sloja je manja.

Kada se jednačba (1) pomnoži s prirodnim logaritmom, dobije se:

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \left(\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Iz jednačbe (2) vidi se linearna ovisnost prirodnog logaritma konstante rasta sloja o recipročnoj temperaturi. Upravo ta zakonitost teoretski omogućava da se pri poznatoj temperaturi boriranja može izračunati brzina rasta sloja što se u praksi nije pokazalo dovoljno točnim.. Debljinu sloja u ovisnosti o konstanti rasta sloja pokazuje jednačba (3) [5]:

$$d^2 = D \cdot t \quad (3)$$

gdje je:

$d$  – debljina sloja [m]

$D$  – konstanta rasta sloja [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$t$  – vrijeme difuzije [s]

### 2.1.2. Fickov zakon

Jedan od mnogih predloženih matematičkih modela za opis rasta boridnog sloja temelji se na Fickovom zakonu, tj. termodinamičkoj jednakosti na mjestu dodira boridnog sloja i površine i linearne koncentracije bora u sloju. Smatra se da povećanje debljine boridnog sloja prati parabolani zakon [9]:

$$u = k \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

gdje je:

$u$  – debljina sloja [m]

$k$  – konstanta rasta sloja [ $\text{m}/\text{s}^{1/2}$ ]

$t$  – vrijeme [s].

Ovaj matematički model se odnosi na podlogu zasićenu borovim atomima, a početna jednadžba je derivacija koncentracije:

$$\frac{dC(x(t))}{dx} = \frac{\partial C(x(t))}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dx} = \frac{\partial C(x(t))}{\partial x} \quad (5)$$

$C(x(t))$  – koncentracija bora u  $Fe_2B$  fazi

$x$  – dubina

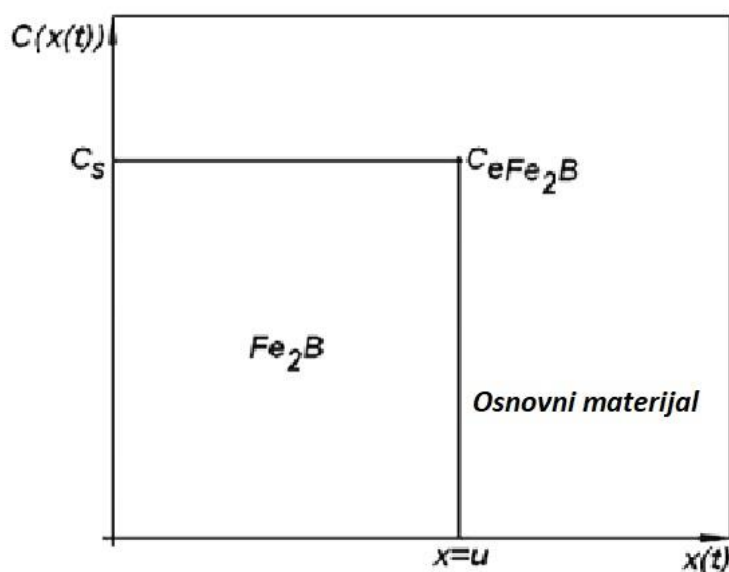
$t$  – vrijeme

Ravnoteža masa na rastu sučelja opisana je jednadžbom:

$$(C_S - C_{eFe_2B}) \cdot \frac{dx}{dt} \Big|_{x=u} = -D_{Fe_2B} \cdot \frac{\partial C_{eFe_2B}(x(t))}{\partial x} \Big|_{x=u} \quad (6)$$

$C_S$ ,  $C_{eFe_2B}$  – koncentracije bora u granicama topljivosti odgovarajuće ravnoteži intersticijskog spoja  $Fe_2B$  i površine materijala

Na slici 9 je vidljivo da je  $C_S$  koncentracija bora na površini sloja, a  $C_{eFe_2B}$  koncentracija bora na granici boriranog sloja i osnovnog materijala.



Slika 9. Koncentracija bora na granici podloge i boriranog sloja [9]

Kada se jednačba (5) uvrsti u jednačbu (6) dobije se:

$$(C_S - C_{eFe_2B}) \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \Big|_{x=u} = -D_{Fe_2B} \cdot \frac{dC_{eFe_2B}(x(t))}{dt} \Big|_{x=u} \quad (7)$$

Pod pretpostavkom da se rast boridnog sloja odvija prema parabolnom zakonu (jednačba (4)) i uvrštavanjem jednačbe (4) u jednačbu (7) dobije se:

$$(C_S - C_{eFe_2B}) \cdot \frac{k^2}{4} \cdot \int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{t} = -D_{eFe_2B} \cdot \int_{C_S}^{C_{eFe_2B}} dC_{eFe_2B}(x(t)) \Big|_{x=u} \quad (8)$$

Pretpostavljajući da koncentracija bora u boridnom sloju ostaje konstantna tijekom postupka boriranja, vrijednost  $D_{Fe_2B}$  određena je relacijom:

$$D_{Fe_2B} = \frac{k^2}{4} \cdot \ln\left(\frac{t_1}{t_0}\right) \quad (9)$$

$t_0$  – vrijeme inkubacije bora

$t_1$  – vrijeme trajanja postupka

Kada se jednačba (9) pomnoži s  $t$  i korjenuje dobije se:

$$\frac{k}{2} \cdot \sqrt{\ln \cdot \left(\frac{t_1}{t_0}\right)} \cdot t^{\frac{1}{2}} = \sqrt{D_{Fe_2B}} \cdot t^{\frac{1}{2}} / \rho \cdot (C_S - C_{eFe_2B}) \quad (10)$$

$\rho$  – gustoća željeza [g/cm<sup>2</sup>]

Množeći jednačbu (10) s  $\rho \cdot (C_S - C_{eFe_2B})$  dobije se prirast mase  $G$  u ovisnosti o vremenu:

$$G(t) = \rho(C_S - C_{eFe_2B}) \cdot \sqrt{D_{Fe_2B} \cdot t} \quad (11)$$

Iz jednadžbe (11), ako su poznati svi traženi podaci, može se izračunati prirast mase na površini kao funkcija gustoće, koncentracije bora i vremena.

Jednadžba (11) vrijedi pod uvjetom  $t \geq t_0$  iz jednadžbe (9)

## 2.2. Mehanizam i kinetika boriranja

Mehanizam boriranja je sekvencijalan, a ne istodoban. Prvo se formira  $Fe_2B$  sloj, a zatim  $FeB$  sloj.  $Fe_2B$  sloj se formira čim bor dođe do površine [10]:

$$2Fe_{površ.} + B_{površ.} = Fe_2B \quad (12)$$

gdje indeks *površ.* označava reaktivne atome s površine. Nastali  $Fe_2B$  sloj razdvaja površinu od borovih atoma u okolnoj atmosferi te se daljnji rast sloja odvija na račun difuzije *uzbrdo*, obrnuto od zakona difuzije gdje iz područja veće koncentracije tvar migrira na mjesto niže koncentracije. Nadalje,  $Fe_2B$  sloj kontinuirano nastaje povrhu već nastalog sloja, što se može opisati s dvije parcijalne jednadžbe:

$$2Fe_{dif.} + B_{površ.} = Fe_2B \quad (13)$$

$$B_{dif.} + 2Fe_{površ.} = Fe_2B \quad (14)$$

gdje indeks *dif.* označava borove atome koji difundiraju preko već nastalog sloja čime nastaju dva sučelja;  $B-Fe_2B$  i  $Fe_2B-Fe$ . Nakon nekog vremena počinje rasti i  $FeB$  sloj te se daljnji rast sloja može opisati s četiri parcijalne jednadžbe. Na sučelju 1 (slika 10)  $FeB$  sloj nastaje:

$$Fe_{dif.} + B_{površ.} = FeB \quad (15)$$

Na sučelju 2 (slika 10):

$$B_{dif.} + Fe_2B = 2FeB \quad (16)$$

Rast sloja tijekom vremena  $dt$  je označen s  $dx_{Fe1}$  za jednadžbu (15) i  $dx_{B2}$  za jednadžbu (16).

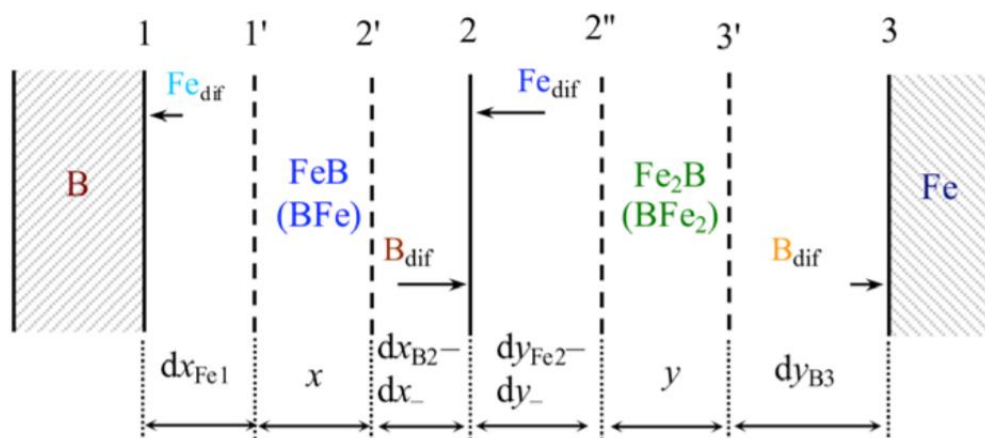
S druge strane sučelja 2 (slika 9) nastaje  $Fe_2B$  sloj:

$$Fe_{dif.} + FeB = Fe_2B \quad (17)$$

Na sučelju 3 (slika 9) također nastaje  $Fe_2B$  sloj:

$$B_{dif.} + 2Fe_{surf.} = Fe_2B \quad (18)$$

Rast sloja tokom vremena  $dt$  označeni je s  $dy_{Fe_2B}$  za jednadžbu (17) i  $dy_{B_3}$  za jednadžbu (18).

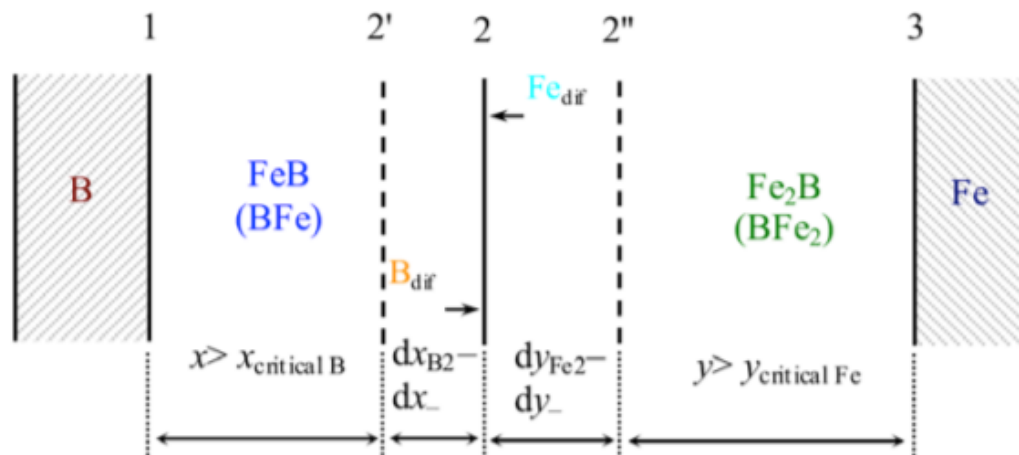


**Slika 10.** Prikaz sučelja rasta boridnog sloja kontrolirano kemijskim reakcijama [10]

Na slici 9. su prikazana sučelja i gibanja Fe i B atoma uslijed nastanka FeB i  $Fe_2B$  spojeva. Strelice različite duljine prikazuju različite količine određenog elementa u određenom području.

Bor kreće s površine te na sučelju 2 dio bora reagira sa željezom stvarajući FeB, a ostatak difundira do površine osnovnog materijala. Isti princip vrijedi i za željezo, ali u suprotnom smjeru.

S vremenom, što slojevi više rastu, njihov rast više neće biti uvjetovan kemijskim reakcijama nego uvjetovan difuzijom. Kada FeB sloj dosegne kritičnu debljinu  $x_{kritično B}$ ,  $Fe_2B$  sloj gubi izvor bora i prestaje rasti. Slično, nakon što  $Fe_2B$  sloj dosegne svoju kritičnu debljinu  $y_{kritično Fe}$ , FeB sloj gubi izvor željeza i ne može više rasti, što znači da FeB i  $Fe_2B$  slojevi mogu dalje rasti jedino uvjetovano difuzijom preko sučelja 2, što je prikazano shemom na slici 11.



Slika 11. Prikaz sučelja rasta boridnog sloja kontrolirano difuzijom [10]

Daljnji rast slojeva odvija se difuzijom. FeB sloj raste difuzijom borovih atoma preko površine, a Fe<sub>2</sub>B difuzijom željezovih atoma preko površine osnovnog materijala.

Kinetika rasta boridnih slojeva može se opisati idućom jednačbom:

$$x^2 = 2 \cdot k_1 \cdot t \quad (19)$$

$x$ - debljina sloja

$k_1$ - konstanta rasta sloja

$t$ - vrijeme

Kada sloj dosegne određenu debljinu, rast se može približno opisati Fickovim zakonom:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{0Fe1}}{1 + \frac{k_{0Fe1} \cdot x}{k_{1Fe1}}} + \frac{k_{0B2}}{1 + \frac{k_{0B2} \cdot x}{k_{1B2}}} - \frac{r \cdot g}{p} \cdot \frac{k_{0Fe2}}{1 + \frac{k_{0Fe2} \cdot y}{k_{1Fe2}}} \quad (20)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{0Fe2}}{1 + \frac{k_{0Fe2} \cdot y}{k_{1Fe2}}} + \frac{k_{0B3}}{1 + \frac{k_{0B3} \cdot y}{k_{1B3}}} - \frac{q}{s \cdot g} \cdot \frac{k_{0B2}}{1 + \frac{k_{0B2} \cdot x}{k_{1B2}}} \quad (21)$$



gdje su:

$x$  - debljina FeB sloja

$y$  – debljina Fe<sub>2</sub>B sloja

$k_{0Fe1}$ ,  $k_{0B2}$  – kemijske konstante rasta FeB sloja difuzijom Fe i B atoma

$k_{1Fe1}$ ,  $k_{1B2}$  – difuzijske konstante rasta FeB sloja difuzijom Fe i B atoma

$k_{0Fe2}$ ,  $k_{0B3}$  – kemijske konstante rasta Fe<sub>2</sub>B sloja difuzijom Fe i B atoma

$k_{1Fe2}$ ,  $k_{1B3}$  – difuzijske konstante rasta Fe<sub>2</sub>B sloja difuzijom Fe i B atoma

$g$  – omjer molarnih volumena FeB i Fe<sub>2</sub>B spojeva

$p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$  – indeksi kemijskih formula FeB i Fe<sub>2</sub>B spojeva

$$B_pFe_q, B_rFe_s \rightarrow p, q, r=1, s=2$$

Početni rast slojeva mora biti linearan jer pri kratkom vremenu boriranja članovi tipa  $k_{0x}/k_1$  i  $k_{0y}/k_1$  se mogu zanemariti u usporedbi s ostatkom izraza, što znači da jednačbe (20) i (21) postaju linearne:

$$\frac{dx}{dt} = k_{0Fe1} + k_{0B2} - \frac{r \cdot g}{p} \cdot k_{0Fe2} \quad (22)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{0Fe2} + k_{0B3} - \frac{q}{s \cdot g} \cdot k_{0B2} \quad (23)$$

Jednačbe (22) i (23) opisuju reakciju kontroliranu difuzijom kada je stvaranje željezovih borida kemijskim reakcijama zanemarivo malo u usporedbi s onima stvorenim difuzijom.

Kako bi FeB i Fe<sub>2</sub>B slojevi počeli rasti simultano moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti:

1. 
$$\frac{dx}{dt} > 0$$

2. 
$$\frac{dy}{dt} > 0$$

3. 
$$k_{0Fe1} + k_{0B2} > \frac{r \cdot g}{p} \cdot k_{0Fe2}$$

$$4. \quad k_{0Fe2} + k_{0B3} > \frac{q}{s \cdot g} \cdot k_{0B2}$$

FeB sloj se ne može formirati sve dok se ne ispuni 1. uvjet, što znači da nastaje samo Fe<sub>2</sub>B sloj. Čak da se i umjetno prvo prevuče FeB slojem, on bi nestao zbog kinetičke neravnoteže. Vjerojatnije je da će se prvo krenuti formirati Fe<sub>2</sub>B sloj pa FeB tek kada se ispuni 1. uvjet iz čega slijedi:

$$k_{0Fe1} + k_{0B2} \geq \frac{r \cdot g}{p} \cdot \frac{k_{0Fe2}}{1 + \frac{k_{0Fe2} \cdot y_{min}}{k_{1Fe2}}} \quad (24)$$

gdje je:

$y_{min}$  – minimalna potrebna debljina Fe<sub>2</sub>B sloja da bi se krenuo stvarati FeB sloj.

To zapravo znači da, kada debljina Fe<sub>2</sub>B sloja dosegne debljinu  $y_{min}$ , stopa potrošnje FeB sloja postane jednaka njenoj stopi rasta i stopa rasta počne premašivati stopu potrošnje.

Konačno, kinetika rasta boridnih slojeva difuzijom Fe i B atoma se može opisati idućim sustavom jednadžbi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_B}{x} - \frac{r \cdot g}{p} \cdot \frac{k_{Fe}}{y} \quad (25)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{Fe}}{y} - \frac{q}{s \cdot g} \cdot \frac{k_B}{x} \quad (26)$$

gdje je:

$x$  – debljina vanjskog FeB sloja

$y$  – debljina unutarnjeg Fe<sub>2</sub>B sloja

$k_B$  – konstanta rasta FeB sloja

$k_{Fe}$  – konstanta rasta Fe<sub>2</sub>B sloja.

Ovaj sustav jednadžbi se eksperimentalnim putem pokazao približno točnim.

## 2.3. Postupak boriranja

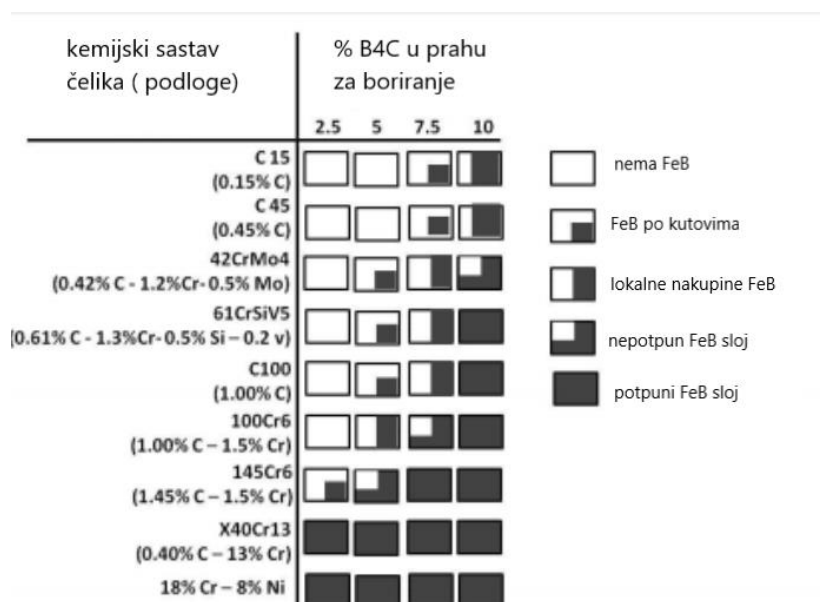
### 2.3.1. Mediji za boriranje

Boriranje se može provesti u plinovitom, kapljevitom ili čvrstom mediju. Sredstvo kojim se provodi boriranje u plinu je diboran ( $B_2H_6$ ), bezbojan plin slatkastog mirisa koji reagirajući sa zrakom tvori eksplozivnu smjesu. Diboran je vrlo otrovan (čak 10 puta otrovniji od cijanida) i vrlo skup. Prednost boriranja u plinu je jednostavnost procesa i jednoliko borirana površina zbog cirkulacije plina oko obratka, ali je proces vrlo skup i medij je korozivan, eksplozivan i otrovan [2,7].

Boriranje u kapljevitom mediju se provodi na oko  $850\text{ }^\circ\text{C}$  u rastaljenim solima bogatim boraksom, a karakteristično za ovaj postupak je da nastaje dvofazni sloj (i FeB i  $Fe_2B$  spojevi). Prednost ovog postupka je cirkulacija kapljevine što omogućava jednoliku dobavu bora po površinama, a nedostaci su nemogućnost primjene u serijskoj proizvodnji i odlaganje otrovnih soli [2,7].

Boriranje u čvrstom mediju je najstariji postupak boriranja. Boriranje u čvrstom mediju odlikuje kratko vrijeme i niska temperatura boriranja te uglavnom nastaje samo  $Fe_2B$  sloj, što je bolje jer je FeB sloj krhak i za razliku od  $Fe_2B$  sloja, gdje se pojavljuju unutarnja vlačna naprezanja, kod FeB sloja se pojavljuju tlačna. Ako je visoki udio FeB sloja, velika razlika u naprezanjima može dovesti do pucanja cijele boridne prevlake. FeB sloj se nikada ne može potpuno eliminirati, ali može se reducirati na prihvatljivu količinu na više načina [7]:

- izbjegavanjem polaganog zagrijavanja između  $700$  i  $800\text{ }^\circ\text{C}$  jer se tako stvara ireverzibilan FeB sloj
- naknadnom toplinskom obradom u inertoj atmosferi ili vakuumu na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 sata čime se transformira FeB u  $Fe_2B$  sloj
- kombiniranjem kemijskog sastava podloge i aktivnog sredstva kao što je vidljivo na slici 12.



Slika 12. Ovisnost nastanka FeB sloja o kemijskom sastavu podloge i praha za boriranje [7]

Čvrsti medij može biti pasta ili prah. Pasta se uglavnom primjenjuje kada je konvencionalni postupak boriranja prahom kompliciran, skup ili se radi o obratku velikih dimenzija kojeg nije potrebno cijelog borirati, nego samo određenu površinu.

Pasta za boriranje je smjesa koja se sastoji od 45% B<sub>3</sub>C i 55% kriolita. Pasta se nanosi na dijelove koje je potrebno borirati, nanosi se do debljine od 1-2 mm te se stavlja u peć na temperaturu od oko 1000 °C pod zaštitnom atmosferom [2].

Boriranje prahom se provodi tako da se u čeličnu posudu stavi obradak koji želimo borirati i obloži se prahom sa svih strana u debljini od minimalno 8-10 mm kako bi se osiguralo jednolično i potpuno boriranje svih površina. Posuda se zatvara, stavlja u peć na željenu temperaturu te aktivator iz praha reagira s ostalim komponentama i stvara atmosferu bogatu borom koja difuzijom i kemijskim reakcijama stvara boride na površini obratka [2].

Prah za boriranje nije monofazan već je smjesa triju komponenata [7]:

- aktivnog sredstva bogatog borom
- aktivatora koji ubrzava stvaranje borida
- inertne ispunje postojane na visokim temperaturama.

Kao aktivna sredstva bogata borom primjenjuju se amorfni bor, ferobor i borov karbid. Najčešće se koristi borov karbid zbog najniže cijene i širokog raspona kvalitete prahova.

Ferobor nije lako proizvesti u masovnoj proizvodnji i teško je predvidjeti kvalitetu praha, a amorfni bor osigurava najveće debljine slojeva, ali je i najskuplji [2,7].

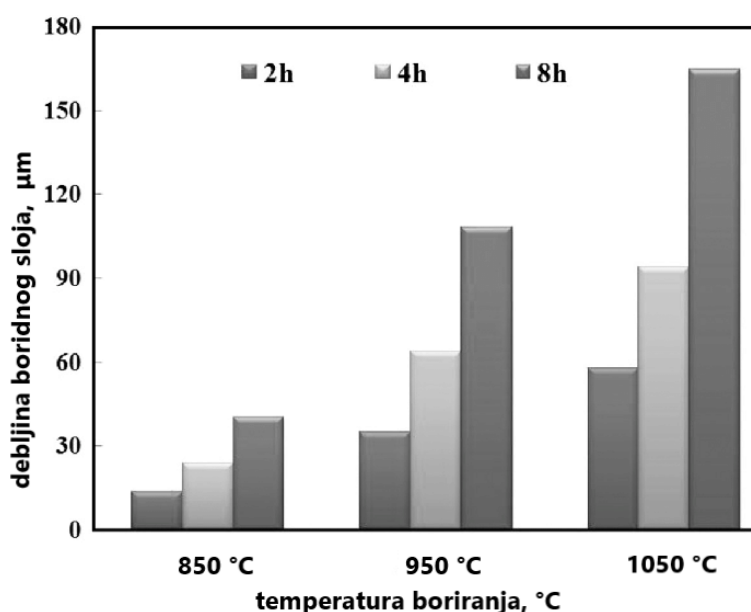
Aktivator ubrzava reakciju kojom nastaju boridi te promiče difuziju. Najčešće korišteni aktivatori su: boraks,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

Inertna ispuna služi da spriječi pretjerane reakcije bora iz aktivnog sredstva sa željezom, sprječava oksidaciju borovih karbida i bora te za lakše odstranjivanje praha sa obratka po završetku procesa. Također smanjuje stupanj poroznosti sloja, a najčešće su u toj primjeni  $\text{SiC}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7].

### 2.3.2. Uvjeti za boriranje

Temperature boriranja se kreću između 800 i 1100 °C ovisno o materijalu koji se borira, mediju kojim se borira i željenoj debljini boridnog sloja, dok se vrijeme boriranja kreće od 15 minuta, sve do 30 sati, ali najčešće između 1 i 8 sati. Slika 13 prikazuje relaciju između temperature boriranja i debljine boridnog sloja.

Boriranje se odvija u električnoj peći sa ili bez zaštitne atmosfere, gdje najbolje rezultate daje zaštitna atmosfera čistog argona [7].



Slika 13. Ovisnost debljine boriranog sloja o temperaturi boriranja [11]

### **2.3.3. Uvjeti za boriranje**

Nakon boriranja obratci se mogu dodatno zakaliti kako bi se povisila tvrdoća osnovnog materijala, ali treba paziti da se ne prijeđe temperatura boriranja. U tu svrhu potrebno je izabrati odgovarajuću zaštitnu atmosferu radi zaštite obradaka od oksidacije i odgovarajuće sredstvo za gašenje. Zbog vlačnih naprezanja u Fe<sub>2</sub>B sloju i tlačnih u FeB sloju, ako on uopće postoji, ne smije se koristiti voda radi prenaplog hlađenja i potencijalnog pucanja sloja te moguće propagacije loma kroz čitav obradak. Sredstva za gašenje koja su prihvatljiva su: ulje, solne kupke, zrak, inertni plinovi [7].

### **2.3.4. Uvjeti za boriranje**

Debljina boridnog sloja može se utvrditi mjerenjem tvrdoće u poprečnom presjeku (od površine prema jezgri) ili mjerenjem na mikroskopskoj snimci metalografski pripremljenog izbruska. Osim mjerenja tvrdoće po poprečnom presjeku moguće ju je mjeriti i na samoj površini koja za potrebe Vickersove metode mora biti polirana.

Ne preporučuje se korištenje Rockwellove i Brinellove metode zbog deformacije i pucanja boridnog sloja, također treba paziti da opterećenje pri mjerenju ne bude preveliko kako ne bi došlo do pucanja boridnog sloja [7].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela bio je utvrditi efikasnost boriranja čelika C45 u ovisnosti o postotku već korištenog praha u smjesi praha za boriranje. Borirane su 3 skupine uzoraka, svaka s različitim sastavom praha za boriranje prikazanim u tablici 2.

**Tablica 2. Omjer novog i korištenog praha za boriranje za svaku skupinu uzoraka**

Skupina uzorka	Udio novog praha	Udio korištenog praha
	[%]	
<b>1</b>	100	0
<b>2</b>	50	50
<b>3</b>	0	100

U daljnjem tekstu skupine uzoraka će se nazivati po rednim brojevima u tablici 2.

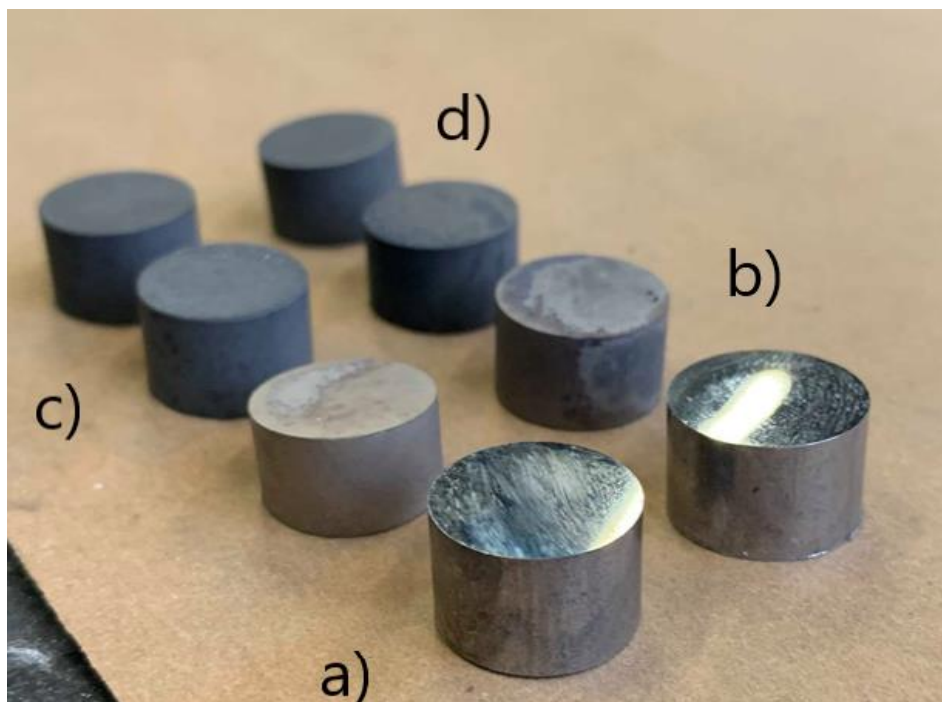
Uzorci su borirani u električnoj komornoj peći za toplinsku obradu u Laboratoriju za toplinsku obradu, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu prikazanoj na slici 14.



**Slika 14. Peć za toplinsku obradu**

Uzorci su borirani 6 sati na 900 °C, a potom sporo hladjeni u peći. Kao medij za boriranje korišteni je komercijalni prah za boriranje imena *Borax*, tvrtke *Durferrit GmbH*, koji se sastoji od borokarbida ( $B_4C$ ), boraksa i aktivatora kaliumfluoroborata ( $KBF_4$ ).

Uzorci prije i poslije obrade prikazani su na slici 15.



**Slika 15. Uzorci: a) prije boriranja, b) skupine 1, c) skupine 2, d) skupine 3**

### 3.1. Metalografska analiza

Nakon izrezivanja uzoraka metalografska analiza je provedena u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

#### 3.1.1. Metalografska priprema uzoraka

Nakon izrezivanja, uzorci su zaliveni u vodljivu polimernu masu radi lakšeg rukovanja u daljnjoj pripremi te očuvanja i lakše analize rubnih slojeva. Zalijevanje je provedeno u pneumatskoj preši marke Buehler, u kojoj do polimerizacije polimernog praha dolazi uslijed djelovanja povišenog tlaka i temperature te se prah pretvara u talinu koja obuhvaća uzorke te se sve skupa hladi [2]. Uzorci su zaliveni u vodljivu polimernu masu radi naknadne analize elektronskim mikroskopom za koju je potreban medij koji omogućava provodnost elektrona.

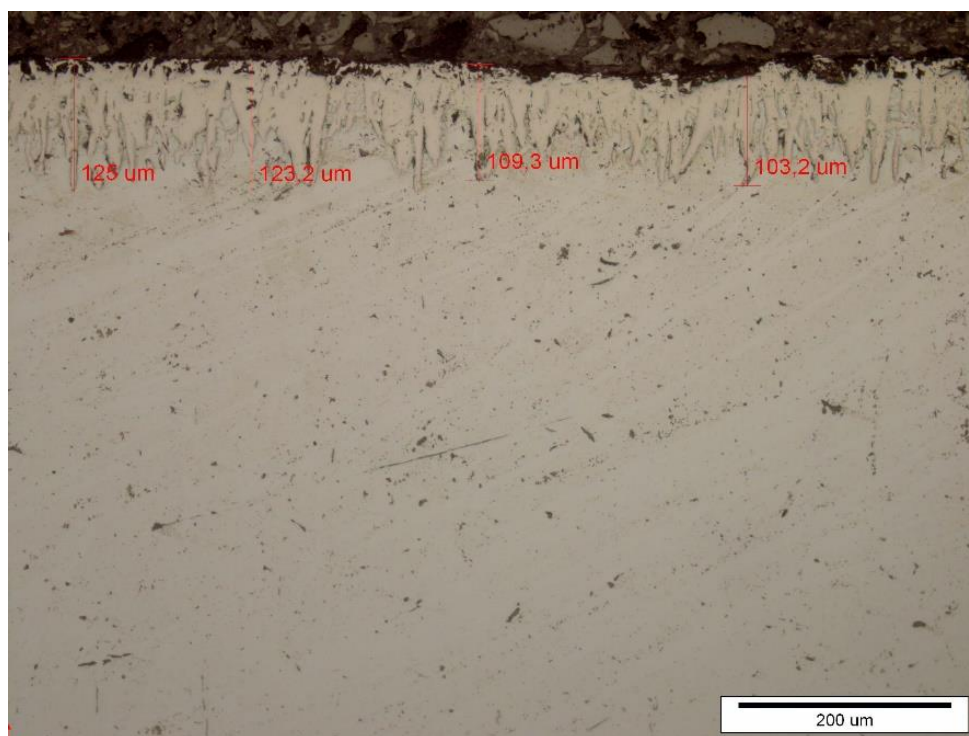


Brušenje je provedeno na uređaju *Buehler: Phoenix Alpha* pri brzini vrtnje od 300 okr/min uz vodeno hlađenje i podmazivanje kako nebi došlo do promjene mikrostrukture uzoraka. Primijenjeni su brusni papiri s abrazivnim česticama od silicijevog karbida. Nakon svakog brušenja uzorak je zakrenut za 90° te brušen do nestanka tragova prethodnog brušenja uz ispiranje vodom radi odvođenja odvojenih čestica kako nebi oštetile površinu uzorka. Korišteni su brusni papiri, sukcesivno, gradacija P320, P500, P1000, P2400 i naposljetku P4000.

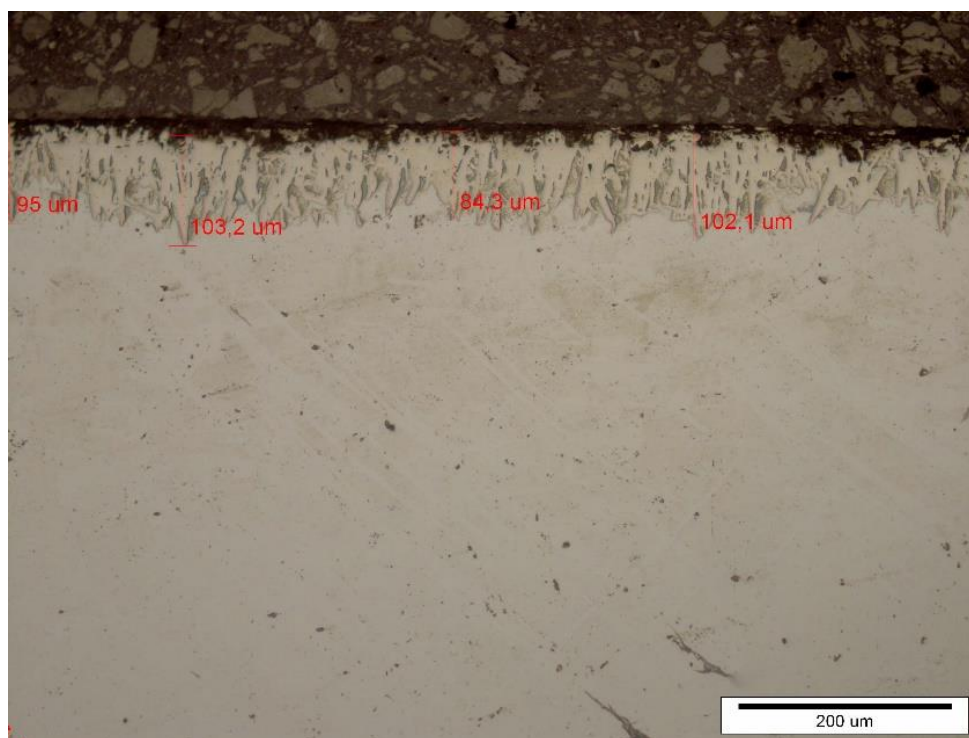
Poliranje je provedeno na uređaju *Struers DAP-V* pri brzini vrtnje od 150 okr/min uz upotrebu lubrikanta kako bi se uzorak zaštitio od mikrostrukturnih promjena uslijed razvijene topline. Poliranje se izvodilo tkaninom u 2 koraka, prvo dijamantnom pastom s abrazivnim česticama veličine 3  $\mu\text{m}$ , a zatim dijamantnom pastom s abrazivnim česticama veličine 0,003 $\mu\text{m}$ . Svaki korak je trajao po 2 minute, nakon čega je uslijedilo ispiranje vodom.

### 3.1.2. Inicijalna metalografska analiza

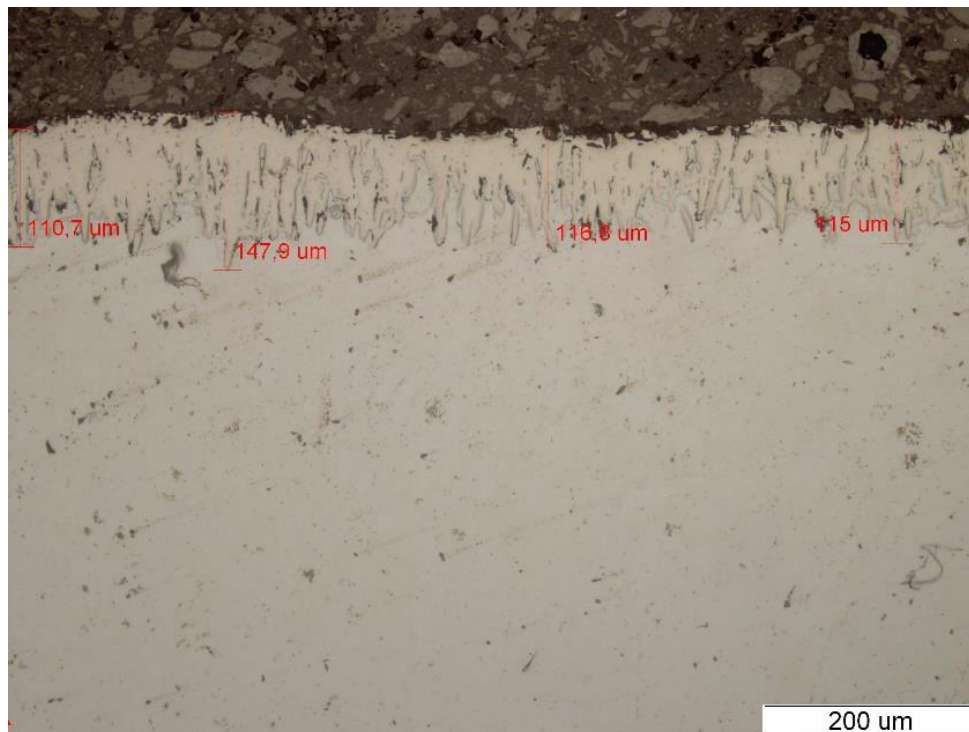
Mikrostruktura je analizirana na svjetlosnom mikroskopu *OLYMPUS GX51*.



**Slika 16.** Mikrostruktura uzorka 1 u poliranom stanju pri povećanju od 200x



Slika 17. Mikrostruktura uzorka 2 u poliranom stanju pri povećanju od 200x



Slika 18. Mikrostruktura uzorka 3 u poliranom stanju pri povećanju od 200x

Slike 16, 17 i 18 prikazuju mikrostrukture boriranog čelika s različitim udjelima novog i starog praha u smjesi za boriranje. Na slikama je vidljiv monofazni sloj, a po opisanoj kinetici nastajanja boridnih slojeva u poglavljima 2.1. i 2.2. ovoga rada, nameće se zaključak kako je nastali sloj sastavljen isključivo od Fe<sub>2</sub>B borida. Vrijednosti dubina boridnih slojeva za različite sastave praha za boriranje prikazane u tablici 3.

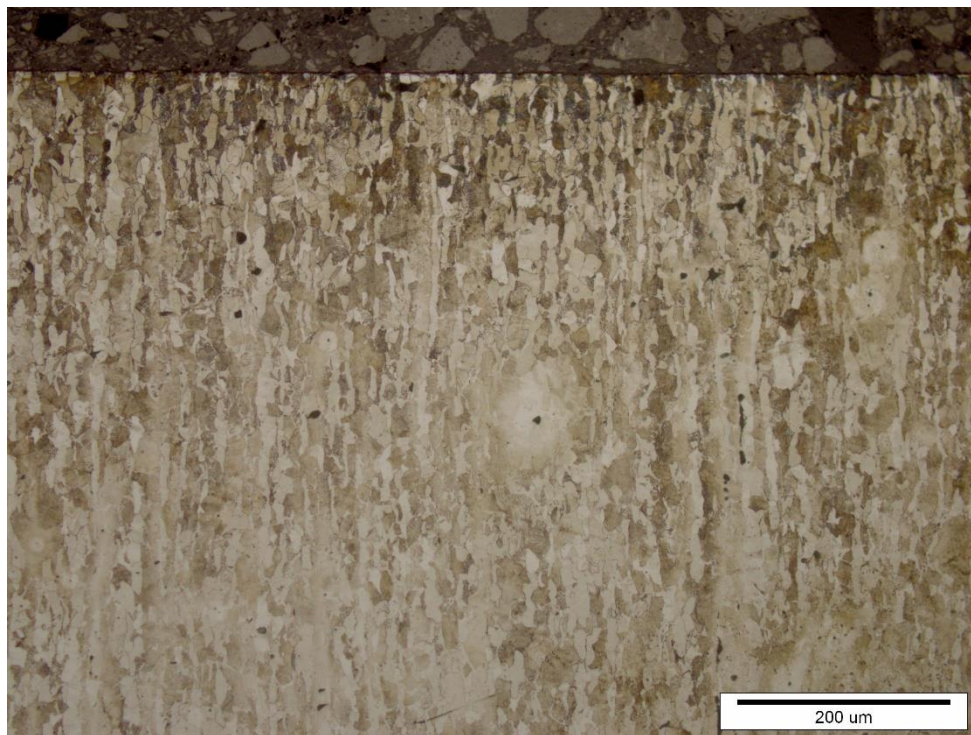
**Tablica 3. Dubine boridnih slojeva**

	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
Dubina boridnog sloja, d <sub>B</sub> [μm]	125	95	110,7
	123,2	103,2	147,9
	109,3	84,3	116,6
	103,2	102,1	115
$\overline{d_B}$ [μm]	115,2	96,2	122,3

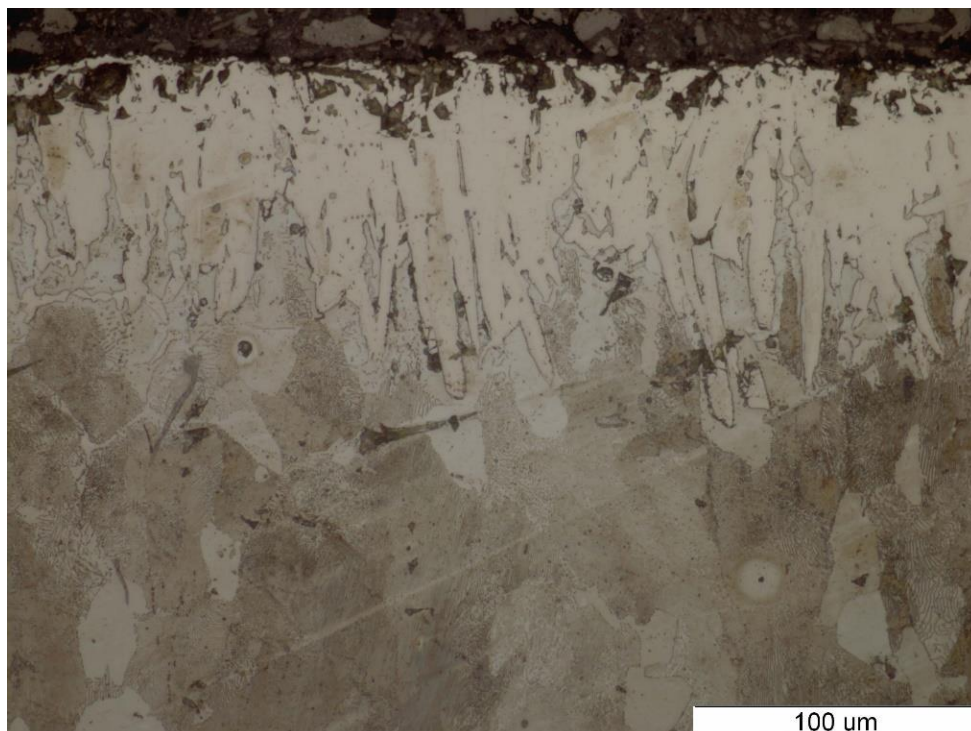
Iz tablice 3 je vidljivo kako smjesa za boriranje sastavljena samo od recikliranog praha daje najveće dubine, dok smjesa novog i recikliranog praha (u omjerima 50-50) daje najmanje dubine boriranja.

### 3.1.3. Metalografska analiza uzoraka u nagrženom stanju

Nakon inicijalne metalografske analize uzorci su nagrizeni u *Nitalu*, 3%-totnoj vodenoj otopini HNO<sub>3</sub>, svega par sekundi, a potom isprani vodom radi zaustavljanja kemijske reakcije. Nakon nagrizenja uzorci su ponovno snimljeni već spomenutim svjetlosnim mikroskopom.



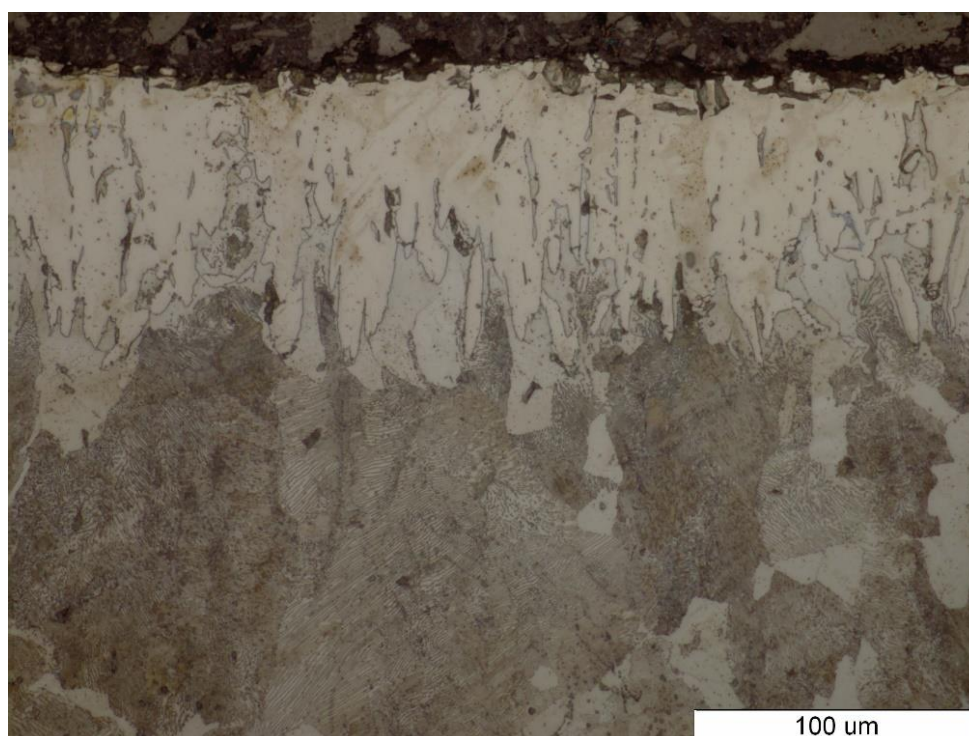
**Slika 19.** Mikrostruktura osnovnog materijala u nagriženom stanju pri povećanju od 200x



**Slika 20.** Mikrostruktura uzorka 1 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x



**Slika 21. Mikrostruktura uzorka 2 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x**



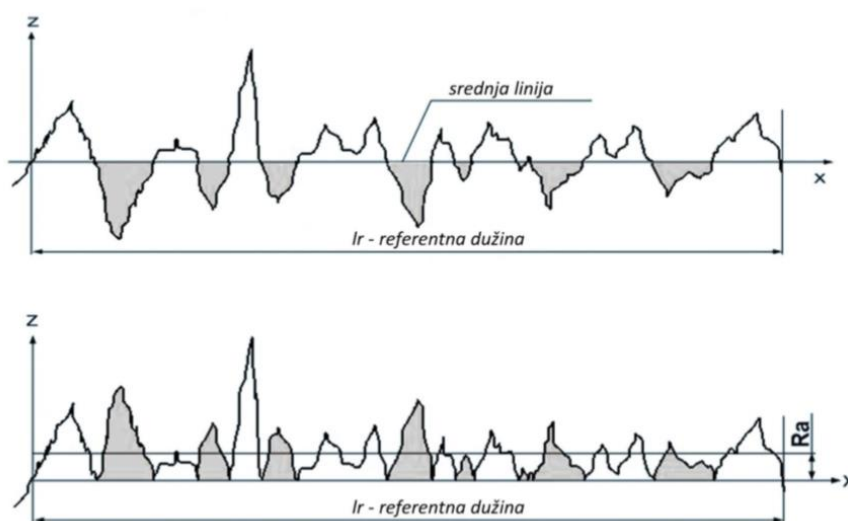
**Slika 22. Mikrostruktura uzorka 3 u nagriženom stanju pri povećanju od 500x**

Na mikrografiskim snimkama (slike 20 – 22) nagriženih uzoraka u poprečnom presjeku izražena je razlika slojeva borida u odnosu na osnovni materijal u koji su isti uzubljeni, dok slika 19 predstavlja osnovno stanje. Niti na jednoj slici ne nazire se išta što bi se moglo tumačiti kao difuzijska zona. Razlike su jasno vidljive i usporedbom svih boriranih uzoraka međusobno. U slučaju uzorka 1, boridni sloj, iako nije očekivano kompaktan u površinskom sloju, ima izraženu nazubljenost koja uslijed velike dodirne površine s osnovnim materijalom tvori izrazito čvrsti spoj. U slučaju uzorka 2 postignuti boridni sloj uz najmanju debljinu od svih analiziranih, nije kompaktan gotovo niti u jednom svom dijelu. Snimka uzorka 3 ukazuje na sloj najveće debljine, ali bez (dovoljno) izražene nazubljenosti što u kombinaciji govori u prilog da će takav sloj lako pucati te delaminirati.

### 3.2. Mjerenje hrapavosti

Hrapavost uzoraka mjerena je kontaktnom metodom koristeći uređaj s ticalom *Time TR220* u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. U literaturi se najčešće kao referentna veličina hrapavosti koristi  $R_a$ , srednje aritmetičko odstupanje apsolutne vrijednosti ordinate na profilu hrapavosti unutar referentne dužine  $l_r$ , iako nam ono zapravo ne daje nikakvu informaciju o veličini brijegova i dolova nego samo njihovu srednju vrijednost [12].

Shematski prikaz  $R_a$  nalazi se na slici 23.

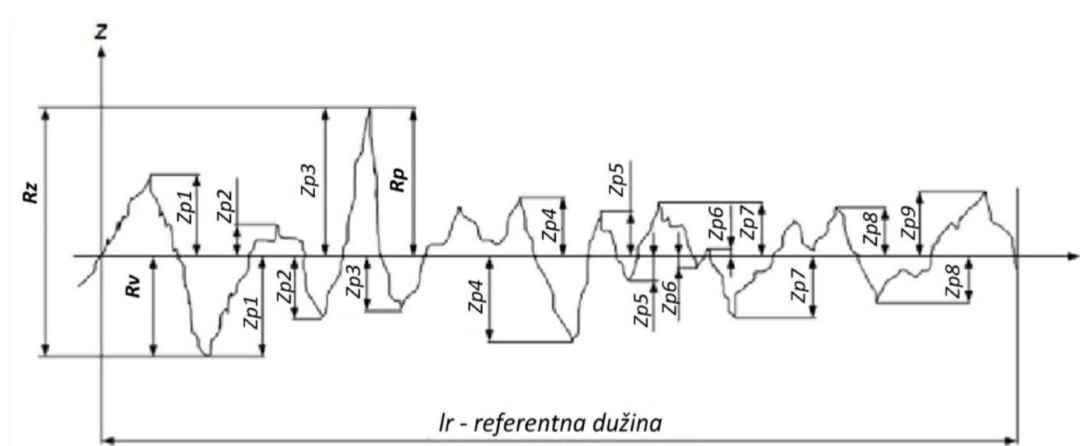


Slika 23. Srednje aritmetičko odstupanje hrapavosti  $R_a$  [12]

Zbog nedovoljno informacija koje  $R_a$  odaje razmatrani su i idući parametri hrapavosti prikazani na slici 24 [12]:

- $R_p$ , najveća visina vrha profila hrapavosti unutar referentne dužine  $l_r$
- $R_v$ , najveća dubina dola profila hrapavosti unutar referentne dužine  $l_r$
- $R_z$ , suma najveće visine vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti unutar referentne dužine  $l_r$

$$R_z = R_p + R_v \quad (27)$$



Slika 24. Amplitudni parametri hrapavosti  $R_p$ ,  $R_v$  i  $R_z$  [12]

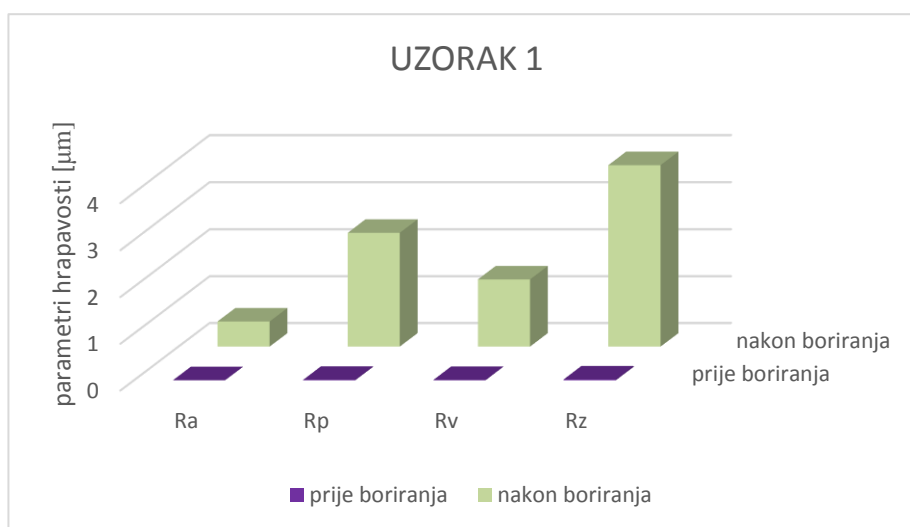
U sljedećim tablicama i dijagramima bit će prikazani spomenuti parametri hrapavosti prije i nakon boriranja.

Tablica 4. Parametri hrapavosti prije boriranja

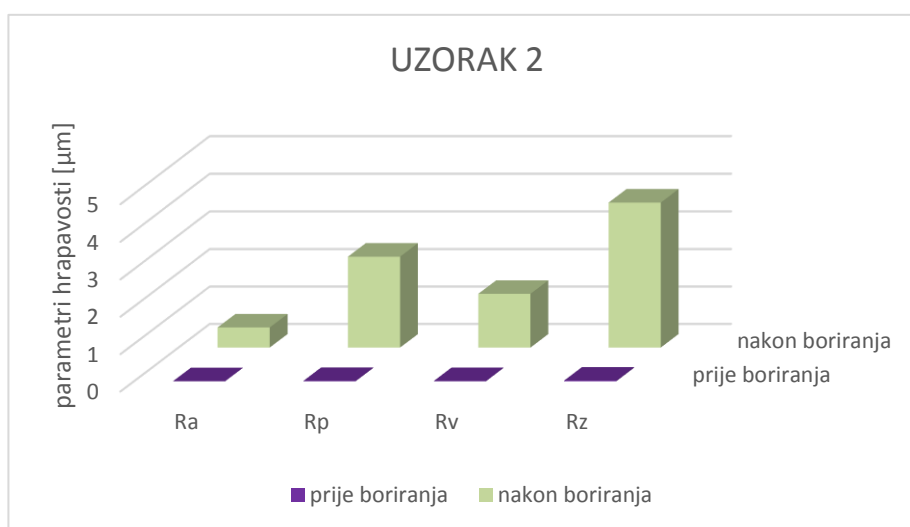
	uzorak 1	uzorak 2	uzorak 3
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,003	0,004	0,003
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,011	0,013	0,011
$R_v$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,008	0,012	0,008
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,019	0,025	0,019

Tablica 5. Parametri hrapavosti nakon boriranja

	uzorak 1	uzorak 2	uzorak 3
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,835	0,647	0,537
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	3,538	2,568	2,429
$R_v$ [ $\mu\text{m}$ ]	2,031	1,830	1,437
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	5,569	4,398	3,866

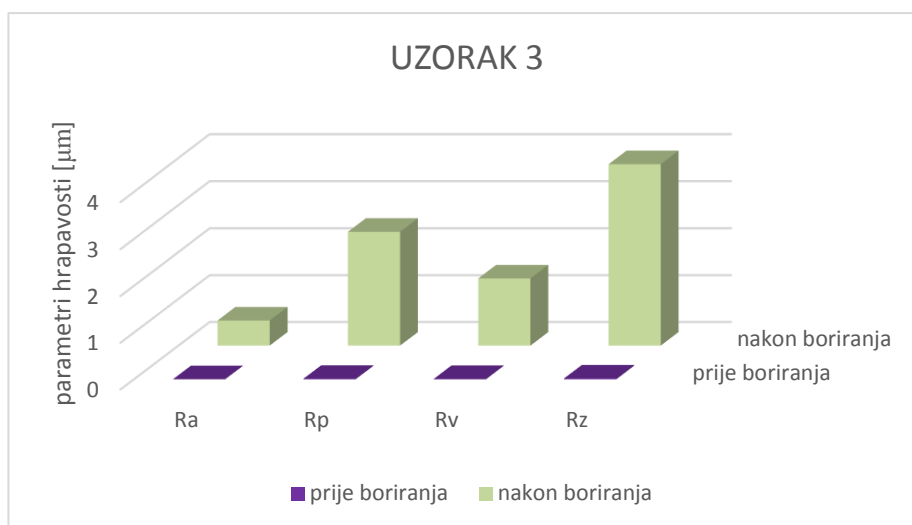


Slika 25. Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 1



Slika 26. Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 2





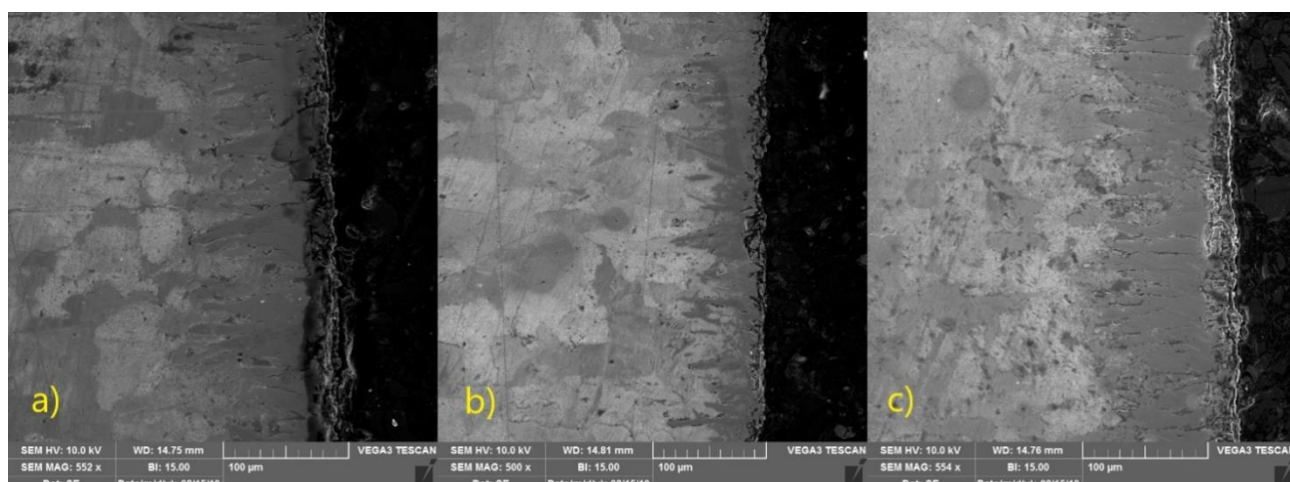
Slika 27. Grafički prikaz parametara hrapavosti za uzorak 3

Iz dobivenih rezultata parametara hrapavosti evidentno je višestruko povećanje svih mjerenih veličina. Kod uzorka 1 najveći je zabilježen porast svih analiziranih parametara hrapavosti. Ne uzimajući u obzir parametar  $R_z$ , zasebno najveći prirast po završetku boriranja u svim istraživanim slučajevima ima parametar  $R_p$ . To zapravo ukazuje na razvoj sekundarnih čvrstih otopina, odnosno željeznih borida u samom rubnom sloju. Najveći prirast vrijednosti  $R_p$  zabilježen je također u slučaju uzorka 1 što bi mogao biti pokazatelj i najveće reaktivnosti praha za boriranje na površini osnovnog materijala. S padom udjela novog praha u smjesi za boriranje, zabilježen je i pad svih mjerenih parametara hrapavosti.

### 3.3. Analiza kemijskog sastava boridnih slojeva

Analiza kemijskog sastava boriranih uzoraka je provedena na *TESCAN VEGA3* skenirajućem elektronskom mikroskopu s integriranim EDS (eng. *Energy Dispersive Detector*) detektorom u Laboratoriju za elektronsku mikroskopiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

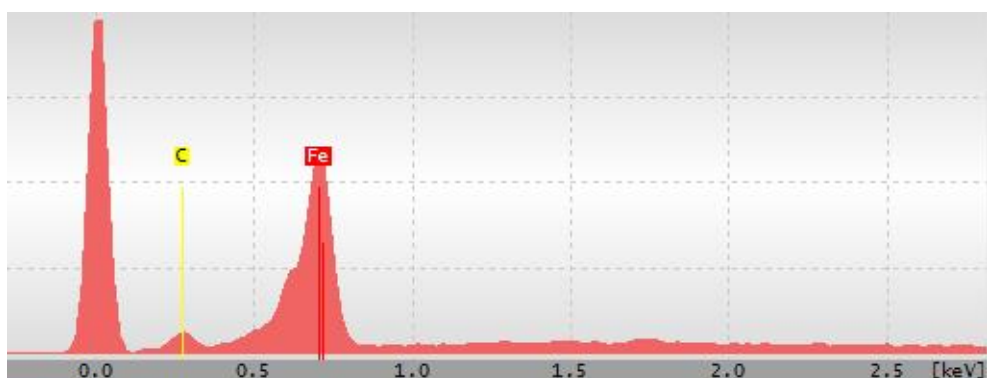
Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) snimljeni su borirani uzorci što je prikazano slikom 28.



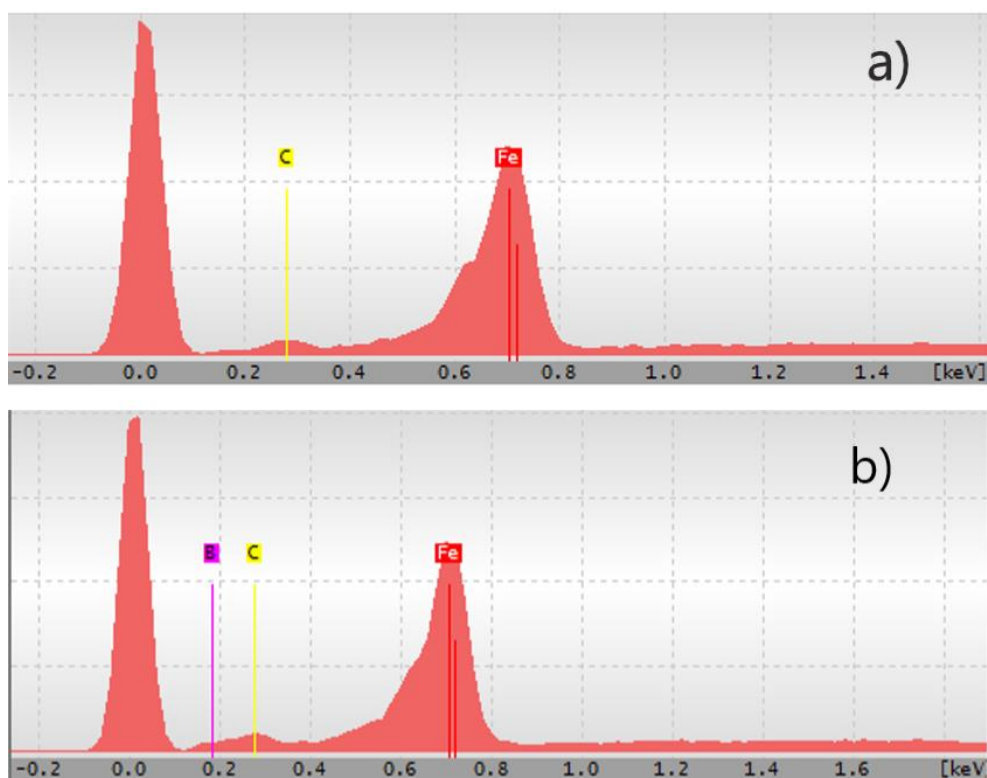
Slika 28. SEM snimka a) uzorka 1, b) uzorka 2, c) uzorka 3

SEM snimka prikazana slikom 28 ne otkriva ništa novo u odnosu na snimke dobivene svjetlosnom mikroskopijom.

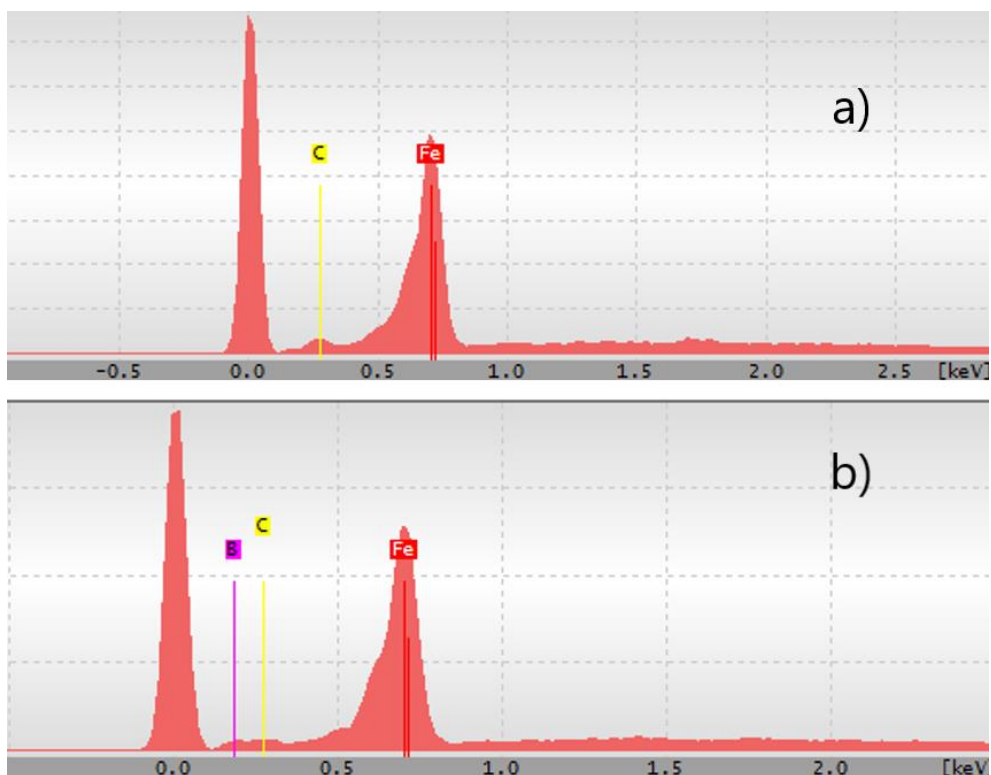
Kemijska mikroanaliza uzoraka izvršena je na samoj površini uzoraka i u njihovoj jezgri. Iako je na metalografskoj analizi već bilo očito postojanje boridnih slojeva na površini svakog uzorka, EDS analiza zbog ograničenja sustava nije dozvolila kvantifikaciju elemenata bora u sastavu. Stoga se pribjeglo analizi snimljenih spektara koji su prikazani na slikama 30, 31 i 32. Indikacija postojanja bora bila je pojava naglašenog brijega netom lijevo od brijega koji odgovara elementu ugljiku, što je i označeno na svim slikama.



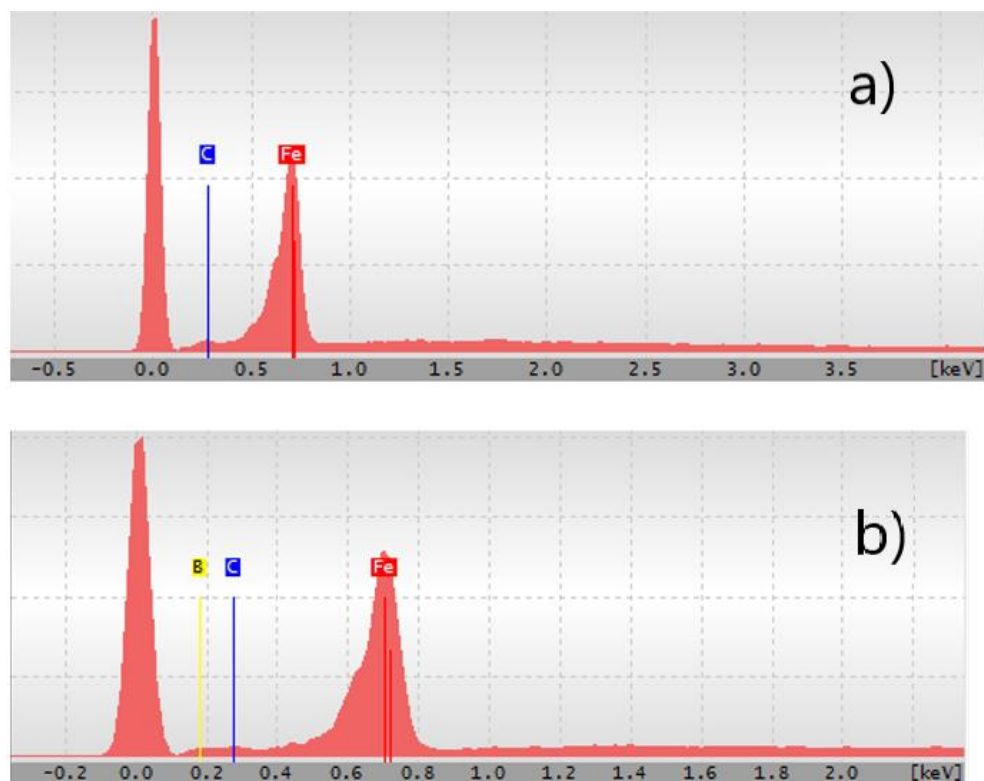
Slika 29. Kemijski sastav uzorka 0



Slika 30. Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 1



Slika 31. Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 2



Slika 32. Kemijski sastav: a) jezgre i b) ruba uzorka 3

Na opisani način detektirani sadržaj bora poklapa se sa snimljenim mikrostrukturnim pojavama, ali ne dozvoljava dublju analizu zbog izostanka podatka o točnom sadržaju analiziranog elementa.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Eksperimentom je pokazano kako količina novog ili recikliranog praha ne mora utjecati direktno na debljinu boridnog sloja, ali ipak da korištenje potpuno novog praha za boriranje daje najveću kompaktnu zonu s manjom zonom nazubljene morfologije. Također, promjena hrapavosti prije i nakon boriranja je tim veća što je veći udio novog praha u smjesi za boriranje, što bi moglo navesti na zaključak kako je površina najbolje prihvatila bor iz nekorištenog praha te je najveća promjena u parametrima hrapavosti uzrokovana najvećom aktivnošću praha za boriranje, a možda i količinom nastalih željeznih borida. Snimke SEM-a nisu otkrile ništa što nije analizirao i svjetlosni mikroskop, a EDS analiza, iako nam je uspjela potvrditi sa sigurnošću postojanje bora u površini materijala, nije uspjela pokazati kvalitativno njegovu vrijednost.

## LITERATURA

- [1] Matijević, B.: Modificiranje i prevlačenje površinskih slojeva, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- [2] Horgas, V.: Termodifuzijski postupak boriranja čelika, Završni rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [3] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=15048>
- [4] Landek, D.: Termodinamika materijala (III dio), autorizirane podloge s predavanja, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2011/12.
- [5] Matijević, B.: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada, FSB, Zagreb, 2016.
- [6] <https://www.ibccoatings.com/boriding-boronizing-dhb>
- [7] <http://www.surface-heat.com/boronizing>
- [8] Milinović, A., Krumes, D., Marković, R.: Research into boride layers growth kinetics on C45 carbon steel, 2012.
- [9] Campos-Silva, I., Lopez-Perrusquia, N., Ortiz-Dominguez, M., Figueroa-Lopez, U.: Characterization of boride layers formed at the surface of grey cast irons, 2009.
- [10] Dybkov, V. I.: Basics of formation of iron boride coatings, 2016.
- [11] Gunes, I., Ozcatal, M.: Diffusion kinetics and characterization od borided AISI H10 steel, 2014.
- [12] Kumić, I.: Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implatante, Doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc