

Izbor postupaka modificiranja površina za alate za tlačni lijev aluminija

Vorel, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2009

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:235:858074>

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

DIPLOMSKI RAD

Ivan Vorel

Zagreb, 2009.
Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Ivan Vorel

Zagreb, 2009.

SAŽETAK

Tlačni lijev vrlo je raširen proces koji se koristi za visokoserijsku proizvodnju preciznih odljevaka legura nižeg tališta. U tijeku lijevanja na alat djeluje čitav niz kompleksnih mehanizama trošenja koji skraćuju njegov radni vijek, a dominantni mehanizam trošenja je reakcijsko nataljenje radne površine dijelova kalupa.

Primjenom odgovarajućih metoda modificiranja i prevlačenja površina moguće je značajno produljiti radni vijek alata za tlačni lijev aluminijski i time spriječiti skupe zastoje i obustavu proizvodnje.

Odluka o primjeni određenog postupka modificiranja i prevlačenja površina dijelova kalupa za tlačni lijev ovisi o nizu utjecajnih čimbenika i proizlazi iz razmatranja uvjeta naprezanja kalupa tijekom rada. U industriji je do sada najčešće bio primjenjivan postupak toplinske obrade poboljšavanjem i modificiranjem površine kalupa nitriranjem u solnoj kupci postupkom TENIFER.

No, zbog dobrih svojstava karbidnih slojeva sve češće se primjenjuje difuzijsko prevlačenje karbidnog sloja postupkom vanadiranja zbog dobrih kemijskih i triboloških svojstava vanadijevog karbida u svrhu produljenja vijeka trajanja pojedinih dijelova alata.

Isto tako je za izradu dijelova alata za tlačni lijev aluminijski moguća primjena čelika sa povećanim udjelom aluminijski koji imaju sposobnost stvaranja oksidnog sloja (npr. Al_2O_3 - sloja) na samoj površini alata. Oksidacija čelika s povećanim udjelom aluminijski se provodi žarenjem u zračnoj atmosferi ili u odgovarajućoj plinskoj atmosferi pri povišenoj temperaturi (od 700°C do 1000°C), te oksidacijom u solnoj kupci AB1. Jedan od čelika koji bi se mogao primijeniti za izradu dijelova alata za tlačno lijevanje sa povećanim udjelom aluminijski je KANTHAL - A1 (s oko 5%Al).

Eksperimentalni dio rada proveden je na uzorcima od čelika KANTHAL – A1, te su na istima provedeni postupci oksidacije površine. Nastali oksidni slojevi su ispitani suvremenim standardiziranim metodama kvantifikacije i karakterizacije.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ivan Vorel**

Mat. br.: 0035146999

Naslov: **IZBOR POSTUPKA MODIFICIRANJA POVRŠINA ZA ALATE ZA
TLAČNI LIJEV ALUMINIJA**

Opis zadatka:

Prilikom tlačnog lijevanja aluminijskih legura oštećenja dijelova kalupa su pored toplinskog umora uzrokovana reaktivnim nataljivanjem aluminijske površine kalupa te im je trajnost ograničena. Dominantni mehanizam trošenja je reakcijsko nataljenje radne površine dijelova kalupa, što ima za posljedicu česte zastoje i povećane troškove održavanja kalupa. U cilju produljenja vijeka trajanja kalupa za tlačno lijevanje aluminijskih dijelova primjenjuju se različiti postupci modificiranja i prevlačenja površina dijelova kalupa. Aluminijski oksid zbog kemijske i tribološke otpornosti ima dobra svojstva za primjenu kod alata za tlačni lijev aluminijskih dijelova. Dobivanje aluminijskog oksida na površini alata moguće je primjenom postupaka prevlačenja ili oksidacijom površine čelika koji sadrže aluminij.

U radu je potrebno:

- Navesti postupke modificiranja i prevlačenja površina te vrste slojeva koji su primjenjivi kod alata za tlačno lijevanje aluminijskih dijelova.
- U eksperimentalnom dijelu rada odabrati odgovarajući čelik, provesti izradu uzoraka te odrediti tehnološke parametre oksidacije površine za dobivanje aluminijskog oksidnog sloja.
- Primjenom suvremenih standardiziranih metoda kvantifikacije slojeva provesti karakterizaciju istih.

Zadatak zadan:

07. svibnja 2009.

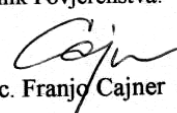
Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Rok predaje rada:

Svibanj 2010.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

Referada za diplomske i završne ispite

Obrazac DS - 3B/PDS - 3B

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	10
2. TEORISJKI DIO.....	12
2.1 MEHANIZMI I INTENZITET TROŠENJA KALUPA ZA TLAČNI LIJEV	
ALUMINIJA.....	12
2.1.1 NATALJENJE.....	13
2.1.1.1 REAKCIJSKO NATALJENJE.....	13
2.1.1.1.1 MEHANIZAM REAKCIJSKOG NATALJENJA.....	14
2.1.1.2 NATALJENJE BEZ REAKCIJE.....	15
2.1.2 TOPLINSKI UMOR POVRŠINE.....	16
2.1.3 TROŠENJE EROZIJOM TALINE.....	20
2.1.4 ABRAZIJSKO TROŠENJE.....	22
2.1.5 ADHEZIJSKI MEHANIZAM TROŠENJA.....	24
2.1.6 TRIBOKOROZIJA (OKSIDACIJA PRI VISOKOJ TEMPERATURI).....	25
2.1.7 KAVITACIJSKI MEHANIZAM TROŠENJA.....	27
2.2 MATERIJAL KALUPA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA.....	28
2.2.1 ALATNI ČELICI ZA KALUPE ZA RAD U TOPLOM STANJU.....	29
2.2.1.1 SUPERLEGURA KANTHAL A1	33
2.2.2 TEHNIČKI PROCES IZRADE ALATA ZA TLAČNI LIJEV	
ALUMINIJA.....	34
2.3 POSTUPCI MODIFICIRANJA POVRŠINA ALATA ZA TLAČNI LIJEV	
ALUMINIJA.....	36
2.3.1 UVOD.....	36
2.3.2 VISOKOTEMPERATURNNA OKSIDACIJA POVRŠINE ALATA ZA	
TLAČNI LIJEV ALUMINIJA.....	37
2.3.2.1 STVARANJE I NASTANAK OKSIDA.....	40
2.3.2.2 VISOKOTEMPERATURNNA OKSIDACIJA LEGURE NA BAZI	
ŽELJEZA KOJA SADRŽI ALUMINIJ.....	41
2.3.2.3 VISOKOTEMPERATURNNA OKSIDACIJA LEGURE NA BAZI	
ŽELJEZA KOJA SADRŽI KROM.....	43
2.3.3 POSTUPAK OKSIDIRANJA U SOLNOJ KUPKI.....	44

2.3.4 POSTUPCI DIFUZIJE METALNIH I/ILI NEMETALNIH LEGIRNIH ELEMENATA.....	45
2.3.4.1 POSTUPAK NITRIRANJA I NITROKARBURIRANJA.....	45
2.3.4.1.1 NITRIRANJE.....	46
2.3.4.1.1.1 POSTUPAK NITRIRANJA U SOLNOJ KUPCI (TENIFER-postupak).....	46
2.3.4.1.2 NITROKARBURIRANJE.....	47
2.3.5 POSTUPAK VANADIRANJA.....	48
2.3.6 POSTUPCI TOPLINSKOG PREVLAČENJA POVRŠINA ALATA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA.....	50
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	53
3.1 POSTUPCI I PARAMETRI OKSIDACIJE ČELIKA KANTHAL - A1.....	53
3.2 METALOGRAFSKA PRIPREMA UZORAKA.....	54
3.3 ANALIZA MIKROSTRUKTURE U RUBNOM DIJELU UZORAKA.....	57
3.3.1 ANALIZA OKSIDNIH SLOJEVA OPTIČKIM SVJETLOSNIM MIKROSKOPOM (OSM).....	58
3.3.2 ANALIZA OKSIDNIH SLOJEVA SKENIRAJUĆIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM).....	62
3.3.2.1 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 1.....	62
3.3.2.2 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 2.....	65
3.3.2.3 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 3.....	70
3.3.4 ANALIZA REZULTATA.....	72
4. ZAKLJUČAK.....	74
5. LITERATURA.....	76

POPIS SLIKA

- Slika 1. Promjena temperature površine alata za vrijeme radnog ciklusa, [2]
- Slika 2. Prikaz različitih intermetalnih faza na presjeku čelika H13 (Č4753), [5]
- Slika 3. Prikaz principa nastanka nataljenja zbog gubitka sloja premaza, [5]
- Slika 4. Nataljenje Al bez reakcije na alatu za tlačni lijev aluminijski, [5]
- Slika 5. Toplinski umor površine na čepu udarne ploče, [6]
- Slika 6. Shematski prikaz promjene naprezanja elemenata površine alata za vrijeme ugrijavanja i hlađenja po Mickelu, [7]
- Slika 7. Erozijsko trošenje mekožarenog alatnog čelika za topli rad Č4753 (Utop Mo2) različitim talinama, [5]
- Slika 8. Prikaz jediničnog događaja abrazije u dvije faze, [4]
- Slika 9. "Nulta" abrazija, [4]
- Slika 10. Jedinični događaj adhezije, [4]
- Slika 11. Jedinični događaj tribokorozije, [4]
- Slika 13. Formiranje oksidnog sloja na osnovnom metalu, [14]
- Slika 14. Richardson-Ellinghamov dijagram – slobodna energija za nastanak oksida u ovisnosti od temperature, [15]
- Slika 15. Visokotemperaturna oksidacija željezne legure na bazi kroma (od 2% do 12%Cr) na temperaturi $\approx 600^{\circ}\text{C}$, [14]
- Slika 16. Nitiranje i nitrokarburiranje - radilica motora u solnoj kupci postupkom TENIFER, [18]
- Slika 17. Primjer prevlaka nastalih toplinskim napanjanjem, [13]
- Slika 18. Mikrorezalica [20]
- Slika 19. Shematski prikaz tehnike hladnog zalijeivanja plastičnom masom DuraFix [20]
- Slika 20. Uređaj za strojno brušenje i poliranje [20]
- Slika 21. Elektrolitsko nagrizanje
- Slika 22. Pripremljeni ispitni uzorci od čelika kantal A1 za analizu mikrostrukture:
a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3
- Slika 23. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.1
- Slika 24. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.2
- Slika 25. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.1

- Slika 26. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.2
- Slika 27. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.1
- Slika 28. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.2
- Slika 29. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.3
- Slika 30. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.1
- Slika 31. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.1
- Slika 32. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.2
- Slika 33. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.2
- Slika 34. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.1
- Slika 35. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.1
- Slika 36. Slika uzorka 2.1 s prosječnom debljinom oksidnog sloja Al_2O_3 ($d_{\text{sr}} = 1.5 \mu\text{m}$)
- Slika 37. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 2.2
- Slika 38. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.2
- Slika 39. Slika uzorka 2.2 s prosječnom debljinom oksidnog sloja Al_2O_3 ($d_{\text{sr}} = 1.7 \mu\text{m}$)
- Slika 40. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 3.2
- Slika 41. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 3.2
- Slika 42. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 3.3
- Slika 43. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 3.3

POPIS TABLICA

- Tablica 1.** Čimbenici koji utječu na toplinski umor [7]
- Tablica 3.** Svojstva i područja primjene alatnog čelika [2, 9]
- Tablica 2.** Preporuka za izbor čelika za izradu alata za tlačni lijev [2, 9]
- Tablica 4.** Pregled legirnih elemenata i njihovih udjela u superleguri kantal A1
- Tablica 5.** Tipovi oksidnih faza nastali tijekom visokotemperaturne oksidacije Fe-Cr-Al Superlegure [14]
- Tablica 6.** Pregled postupaka difuzije metalnih i/ili nemetalnih elemenata [17]
- Tablica 7.** Tvrdća i debljina difuzijske zone dobivene različitim postupcima na čeliku X38CrMoV51 (H11) [13]
- Tablica 8.** Eksploatacijski vijek gravura i jezgri alata za tlačni lijev aluminija od AISI H11 X 38 CrMoV 51 (Č4751) [13]
- Tablica 9.** Postupci i parametri oksidacije
- Tablica 10.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 1.1
- Tablica 11.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 1.2
- Tablica 12.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 2.1
- Tablica 13.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 2.2
- Tablica 14.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 3.2
- Tablica 15.** Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju uzorka 3.3

POPIS OZNAKA

NAZIV	OZNAKA	MJERNA JEDINICA
Tvrdoća po Vickersu	HV	
Tvrdoća po Rockwellu	HRC	
Sadržaj elementa	wt. – težinski udio	%
Temperatura	T	°C
Trajanje oksidacije (držanje)	t	h
Normalna komponenta rezanja	F_N	N
Tangencijalna komponenta rezanja	F_T	N
Duljina uzorka	l	mm
Gustoća	ρ	g/cm ³
Jungov modul elastičnosti	E	N/mm ²
Toplinska provodljivost	λ	W/mK
Temperatura tališta	T_t	°C
Vlačna čvrstoća R _m	R _m	N/mm ²
Promjena slobodne energije pri standardnim uvjetima	ΔG_0	kJ/mol
Univerzalna plinska konstanta	R	kJ/Kmol
Konstanta ravnoteže	K	
Prosječna (srednja) debljina Al ₂ O ₃ sloja	d_{sr}	μm
Maksimalna debljina Al ₂ O ₃ sloja	d_{max}	μm
Ukupan zbroj izmjerenih debljina	N_i	μm
Broj provedenih mjerenja	N_{uk}	μm

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj Diplomski rad izradio samostalno, koristeći navedenu literaturu i stečeno znanje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, uz stručno vodstvo Prof. dr. sc. **Božidara Matijevića** i tehničku potporu osoblja iz Laboratorija za materijalografiju FSB, te im se ovim putem zahvaljujem na susretljivosti i pruženoj pomoći.

Student:

Ivan Vorel

1. UVOD

Tlačni lijev se zbog visoke cijene alata za lijevanje (kalupa) obično upotrebljava za izradu odljevaka u velikim serijama od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna komada, debljine stjenke od 0.5 do 15 mm, i može biti potpuno automatiziran. Legure za tlačni lijev se baziraju na aluminiju, magneziju i cinku. Kalupi za tlačni lijev aluminijskih legura podvrgnuti su višim radnim temperaturama i mehaničkim opterećenjima u ciklusima od 15 do 80 sekundi [1]. Izrađuju se od alatnih čelika za topli rad koji moraju biti otporni na različite mehanizme trošenja, te trebaju imati veću dinamičku izdržljivost. Oni su složen i vrlo skup alat od kojih se uz što veću izdržljivost zahtijeva što dulji radni vijek uz zadovoljavajući izgled površine.

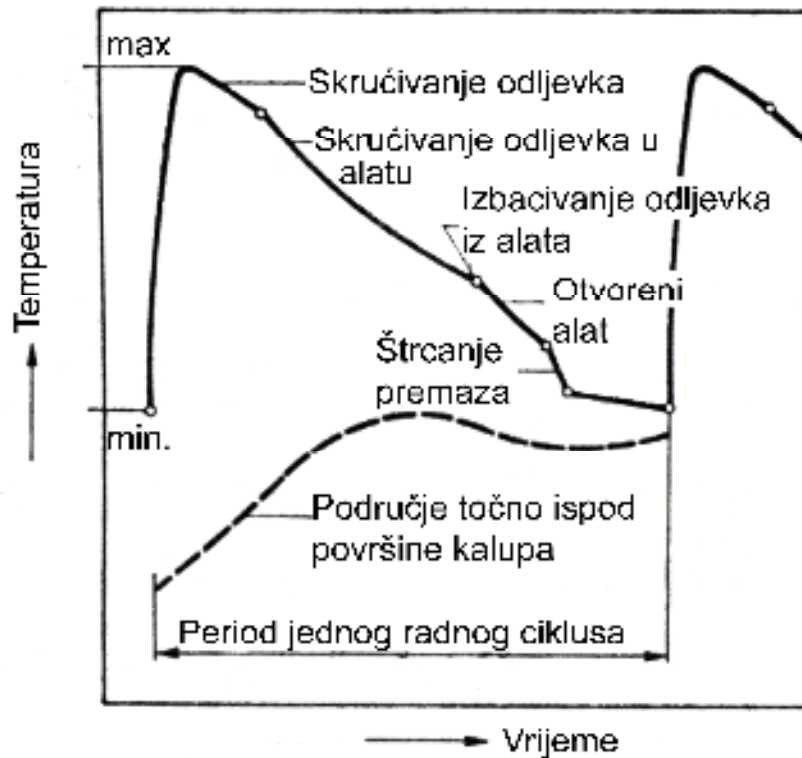
Tlačnim lijevom mogu se lijevati slitine s rasponom temperatura lijevanja od 100°C do 900°C. Za legure s niskim talištem (oko 420°C) upotrebljavaju se toplo komorni tlačni strojevi s metalnom pumpom potopljenom u talinu. Toplo komorni strojevi nisu primjenjivi za lijevanje slitina na bazi aluminija i bakra zbog jake toplinske erozije kojom slitina djeluje na željezo. Slitine magnezija premda s visokim talištem (oko 650°C) zbog kemijske pasivnosti prema željezu mogu se lijevati s toplom komorom, ali ipak se najveći dio odljevaka na bazi magnezija proizvodi strojevima s hladnom komorom.

Tlačnim postupkom izrade odljevaka omogućuje se dobivanje dovoljno glatke površine i primjenjiv je za velik broj slitina, a omogućuje i postizanje dobrih mehaničkih svojstava odljevaka. Mogu se lijevati odljevci mase od dijela grama do više od 40 kg. Tlačni lijev ekonomičan je tek za velike serije odljevaka, jer su instalirano postrojenje, izrada alata i usvajanje proizvodnje u usporedbi s klasičnim pješčanim lijevom vrlo skupi i zahtijevaju visok stupanj stručnog znanja [2].

Površina kalupa koja je u dodiru s talinom ima znatno višu temperaturu od područja ispod površine. Tijekom radnog ciklusa temperatura površine kalupa se mijenja što uzrokuje njeno stalno skupljanje i istežanje. Mjerenjima u procesu lijevanja utvrđena je promjena temperature površine od 190-240°C (najniže temperature) pa do 600-650°C (najviše temperature) [3].

Temperature pojedinih dijelova kalupa mogu iznositi i do 1200°C, i to uglavnom na ušću zbog velikih brzina taline i trenja između kalupa i taline.

Razlika u temperaturi površine i unutrašnjosti alata prikazana je na slici 1. Temperatura na površini se mijenja skokovito dok promjena temperature u unutrašnjosti alata nije toliko izražena.



Slika 1. Promjena temperature površine alata za vrijeme jednog radnog ciklusa [2]

Zbog nagomilavanja napreznja tijekom eksploatacije, kalupi se moraju nakon određenog broja ciklusa podvrgnuti toplinskoj obradi u svrhu redukcije zaostalih napreznja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 MEHANIZMI I INTENZITET TROŠENJA KALUPA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

Glavnih uzroci skraćenja vijeka trajanja alata i skupih zastoja su reakcijsko nataljenje i toplinski umor površine, pa se ovim problemima pridaje veliki značaj. Kada se jave problemi vezani za alat i prijevremeni kvarovi alata troškovi proizvodnje i uklanjanja kvarova postaju problem. Vrijeme utrošeno za zamjenu ili popravak alata umjesto za proizvodnju odljevaka još dodatno povećava troškove same proizvodnje odljevaka.

Produljenje vijeka alata je jedan od glavnih ciljeva u industriji tlačnog lijeva. Da bi se to postiglo, potrebno je razumjeti mehanizme i principe trošenja koji dovode do prijevremenog propadanja alata.

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama. Četiri osnovna mehanizma trošenja kod alata za tlačni lijev aluminijski prema izvoru [4] su:

- abrazija,
- adhezija,
- umor površine,
- tribokorozija.

Tokom procesa tlačnog lijeva, alat (kalup) je izložen brojnim toplinskim i mehaničkim utjecajima koji skraćuju vijek trajanja alata. Mehanizmi trošenja mogu se pojaviti pojedinačno ili kombinirano.

Glavni mehanizmi trošenja koji utječu na vijek trajanja alata za tlačni lijev aluminijski su:

- nataljenje, koje dijelimo na:
 - reakcijsko nataljenje,
 - nataljenje bez reakcije (mehaničko nataljenje),
- toplinski umor površine,
- trošenje erozijom taline,
- abrazija,
- adhezija,
- tribokorozija (oksidacija pri visokoj temperaturi),
- kavitacija.

2.1.1 NATALJENJE

Nataljenje se može podijeliti na dva tipa:

- reakcijsko nataljenje,
- nataljenje bez reakcije.

2.1.1.1 REAKCIJSKO NATALJENJE

Jedan od značajnijih uzročnika grešaka u procesu tlačnog lijeva aluminijske legure je nataljenje (adhezija) taline na dijelove kalupa. Ovaj fenomen se naziva reakcijsko nataljenje i lako može prouzročiti zastoj proizvodnje tlačnog lijeva i povećanje troškova proizvodnje, a ujedno skraćuje vijek trajanja alata. Javlja se kada rastaljena legura kemijski reagira s materijalom alata.

Princip reakcijskog nataljenja kod tlačnog lijevanja aluminijske legure moguće je objasniti afinitetom željeza i aluminijske legure. Oni su nekompatibilan tribološki par s velikom topljivosti u krutom stanju. Atomi željeza difundiraju iz površine alata, a atomi aluminijske legure difundiraju u površinu i njihovom reakcijom dolazi do stvaranja intermetalnih faza.

Reakcijsko nataljenje izgledom je isto kao i mehaničko nataljenje ali ga je puno teže odstraniti, a da se ne uništi cjelovitost alata. Može biti ozbiljan problem kad se pojavi i uzrokuju ga brojni faktori kao što su:

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

Reakcijskim nataljenjem najviše stradavaju:

- ušća zbog povećanja temperature i brzine strujanja taline veće od 50m/s (rješenje povećanje ušća ili smanjenje brzine taline),
- jezgrice zbog slabog odvođenja topline,
- klizni elementi,
- razni umetci malih dimenzija,
- izbacivači,
- površine alata na koji direktno udara mlaz taline.

Reakcijsko nataljenje također uzrokuje povećanje trenja koje ima utjecaja na silu izbacivanja odljevka iz alata.

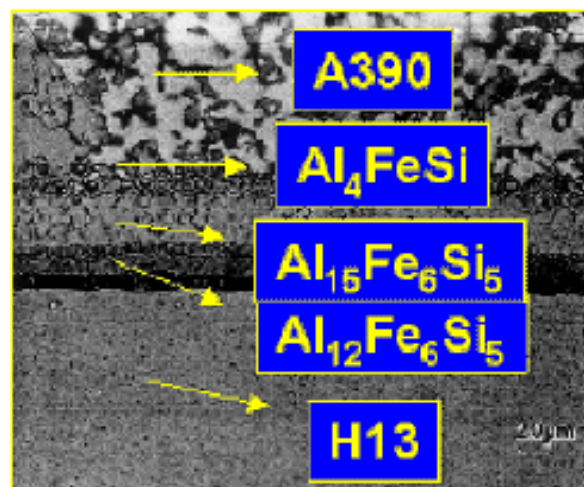
Povećanje sile izbacivanja može prouzročiti:

- savijanje izbacivača,
- pojavu tragova na površini odljevka zbog izvlačenja,
- deformaciju odljevka,
- promjene dimenzija odljevka.

Također je vrlo važno da se premaz koji se šprica po površini kalupa prije svakog ciklusa zadrži na površini. On stvara zaštitni sloj između površine alata i rastaljene ljevačke legure sprječavajući njezino naljepljivanje na površinu kalupa, a ujedno smanjuje silu izbacivanja odljevka.

2.1.1.1.1 MEHANIZAM REAKCIJSKOG NATALJENJA

Reakcijsko nataljenje nastaje zbog kemijskog afiniteta ljevačke legure prema materijalu kalupa. Uobičajeno obilježje reakcijskog nataljenja je pojava srebrnih (aluminiziranih) područja na površini alata. Reakcijsko nataljenje s pojavom intermetalnih faza javlja se zbog reakcija u krutom stanju između ljevačke legure i alatnog čelika za vrijeme ljevačkih ciklusa. Između alatnog čelika i legure formiraju se različite intermetalne faze kao što su Al-Fe-Si, Al-Fe i Al-Cu. Najčešća intermetalna faza koja se javlja u procesu reakcijskog nataljenja je Al-Fe-Si faza, slika 2.



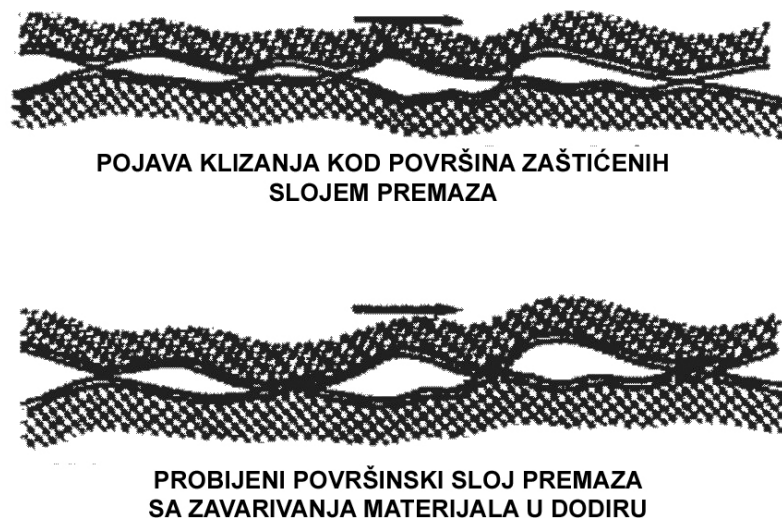
Slika 2. Prikaz različitih intermetalnih faza na presjeku čelika H13 (Č4753) [5]

Postoji nekoliko klasifikacija nataljenih slojeva:

- ovisno o udaljenosti od ušća kalupa,
- ovisno o izgledu nataljenja na površini kalupa,
- ovisno o načinu stvaranja nataljenja,
- ovisno o tribološkim mehanizmima koji uzrokuju nataljenje.

2.1.1.2 NATALJENJE BEZ REAKCIJE

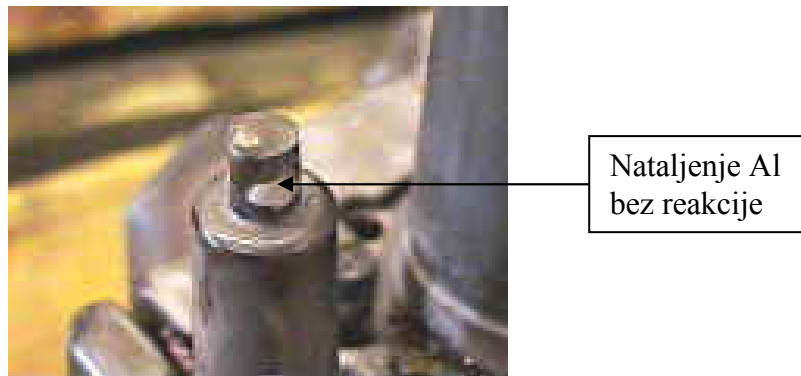
Reakcijsko nataljenje može biti i mehaničko sljepljivanje bez stvaranja intermetalnih faza. Ovaj stadij nataljenja naziva se **nataljenje bez reakcije** ili naslagivanje taljevine i obično prethodi reakcijskom nataljenju. Kod nataljenja bez reakcije karakteristično je to što aluminijska legura ne reagira s materijalom kalupa i ne stvara intermetalne spojeve već se adhezijom naljepi na površinu alata. Javlja se zbog gubitka premaza na pojedinim mjestima koja su početak stvaranja nataljenja. Gubitak premaza stvara uvjete u kojima se aluminij brzo naljepljuje na površinu alata (slika 3).



Slika 3. Prikaz principa nastanka nataljenja zbog gubitka sloja premaza [5]

Mehaničko nataljenje se jednostavno može odstraniti ako se uoči na vrijeme i ako nije došlo do stvaranja intermetalnih faza. Da bi se ono spriječilo važno je osigurati dobro zadržavanje premaza. Ovaj model nataljenja javlja se na dijelovima alata koji tokom rada nisu izloženi visokim temperaturama.

Nataljenje bez reakcije prikazano je na slici 4.



Slika 4. Nataljenje Al bez reakcije na alatu za tlačni lijev aluminija [5]

Nataljenje bez reakcija pojavljuje se postepeno i u vrlo tankom sloju na dijelovima jezgri koje su dijametralno postavljene od ušća kalupa. Ovo nataljenje uglavnom nastaje zbog adhezije koja se javlja zbog pojave lokalnog tlačnog naprezanja uslijed izbacivanja odljevka.

2.1.2 TOPLINSKI UMOR POVRŠINE

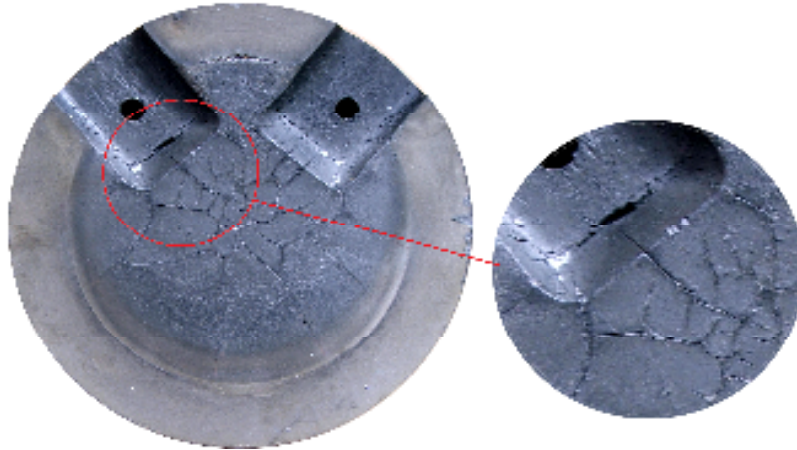
Alatni materijal je uslijed zagrijavanja i hlađenja (u toku radnog ciklusa) izložen visokim cikličkim promjenama temperature i toplinskim šokovima što uzrokuje toplinski umor materijala. Toplinski umor materijala odražava se nastankom mreža pukotina na površini alata koje dodatno pospješuju mehaničke vidove trošenja.

Tokom rada povećava se broj pukotina i njihova dubina, pa alat nakon određenog vremena postaje neupotrebljiv za daljnju proizvodnju jer:

- se odljevak teško izbacuje iz alata, te se deformira ili puca,
- više ne zadovoljava kvaliteta površine odljevka.

Nakon određenog broja ciklusa lijevanja nastale pukotine se sve više šire nakon čega dolazi do odlamanja dijelova kalupa.

Na slici 5 prikazan je izgled dotrajale površine dijela kalupa za izradu radijatora u ljevaonici tlačnog lijeva Lipovica na kojem se vide pukotine nastale uslijed toplinskog umora materijala.



Slika 5. Toplinski umor površine na čepu udarne ploče [6]

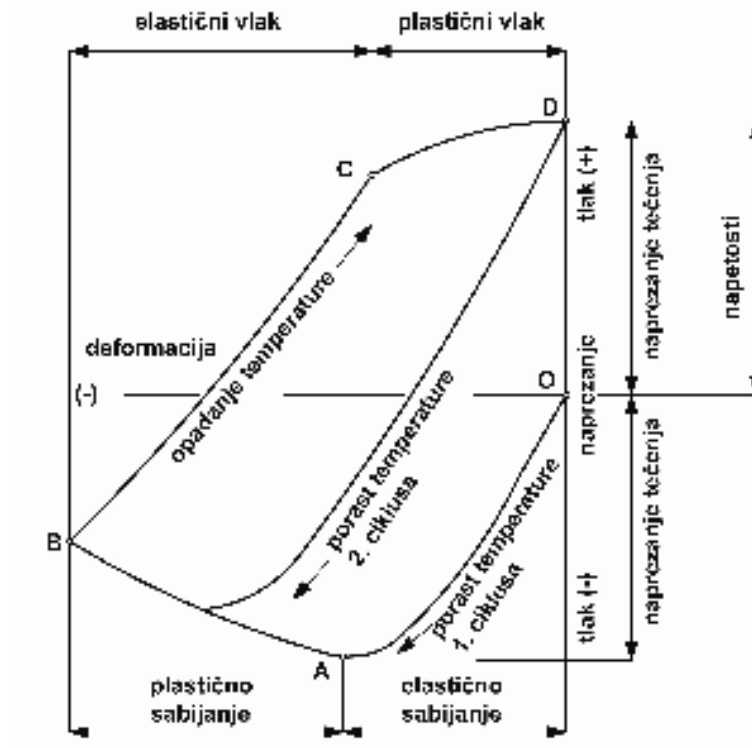
Toplinski umor materijala najčešće se javlja:

- na područjima promjena debljine presjeka,
- na mjestima gdje su zaobljeni prijelazi,
- oko provrta gdje se nalaze izbacivači, jer su takva mjesta značajni koncentrotori naprezanja,
- na ušćima pošto zbog suženja dolazi do povećanja brzine i temperature taline,
- na uljevnim kanalima zbog velike mase i visoke temperature taline.

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

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

Mehanizam toplinskog umora materijala kalupa moguće je objasniti hipotetičkim dijagramom po Mickelu koji je prikazan na slici 6. Dijagram shematski prikazuje ponašanje elemenata u rubnom sloju alata za vrijeme ciklusa ugrijavanja i hlađenja [7].



Slika 6. Shematski prikaz promjene napreznja elemenata površine alata za vrijeme ugrijavanja i hlađenja po Mickelu [7]

Sve dok je površina toplija od ostalog dijela kalupa, dakle u fazi tlačnih napetosti, neće nastupiti pucanje materijala. Opasnost se javlja nakon ohlađivanja površinskog sloja (površina se skuplja) kad nastupaju vlačne napetosti koje su neposredan uzročnik nastanku pukotina. Velike toplinske promjene događaju se u uskom dijelu uz radnu površinu, debljine svega nekoliko milimetara.

Vlačne napetosti će se pojaviti jedino ako su tlačne napetosti koje su nastale u fazi ugrijavanja prekoračile napreznje tečenja u tlačnom stanju tj. ako su izazvale trajne deformacije stlačivanjem. Na mjestima gdje nastaju plastične deformacije dolazi do stvaranja inicijalnih pukotina koje zbog cikličkih ugrijavanja i hlađenja napreduju u dubinu i tako dovode do oštećenja površine. Ovim procesom nastaje gusta mreža pukotina na površini kalupa. Može se zaključiti da su vlačne napetosti neposredan uzročnik pojavi pukotina [7]. U novije vrijeme kalupi se hlade termostabilnim uljima pa je moguće regulirati temperaturu

kalupa tako da ne padne ispod 220°C, zbog čega je manja razlika temperatura površine i unutrašnjosti, čime se znatno produžuje radni vijek alata.

Čimbenici koji utječu na toplinski umor navedeni su u tablici 1, a to su sljedeći:

- čimbenici ovisni o alatu,
- čimbenici ovisni o ljevačkoj leguri,
- čimbenici ovisni o tehnologiji obrade [7].

Tablica 1. Čimbenici koji utječu na toplinski umor [7]

Čimbenici ovisni o alatu	Čimbenici ovisni o ljevačkoj leguri	Čimbenici ovisni o tehnologiji obrade
-sastav -mikrostruktura alatnog čelika -tvrdoća -čvrstoća -naprezanje tečenja -duktilnost-žilavost -napetosti -modul elastičnosti -koeficijent temperaturnog rastezanja -koeficijent toplinske vodljivosti -oblik i masa -stanje površine -sklonost oksidaciji	-sastav -masa -gustoća -specifična toplina -dinamička žilavost -koeficijent toplinske vodljivosti -koeficijent prijelaza topline -oksidacija -temperatura	-vrsta postupka -brzina i pritisak ulijevanja -učestalost ciklusa ulijevanja i kod hlađenja -hlađenje kalupa -predgrijavanje kalupa

Da bi se postigla veća produktivnost, kalupi za tlačni lijev se hlade vodom što izaziva još veća toplinska opterećenja kalupa. Dodatne šokove alata izaziva špricanje vodotopivim premazom (početna temperatura premaza je od 10-25°C , a alata od 200-240°C) nakon svakog ljevačkog ciklusa. Temperatura površine se time snizi za oko 10 °C.

Ove cikličke promjene ugrijavanja i hlađenja dovode do stvaranja naprezanja koja se nakupljaju u alatu. U cilju produljenja vijeka trajanja alata potrebno je periodički provoditi popuštanje u svrhu redukcije tih zaostalih naprezanja.

Popuštanje se obično provodi na temperaturi koja je za 10°C niža od temperature zadnjeg popuštanja alata. To su obično temperature između 540°C i 570°C [6]. Preventivne metode kao što su redukcija zaostalih naprezanja i sprječavanje sniženja tvrdoće površine alata pridonose boljoj otpornosti na toplinski umor.

2.1.3 TROŠENJE EROZIJOM TALINE

Erozija česticama je gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice [4].

Erozija talinom pojavljuje se u prvoj fazi lijevanja zbog prisutnosti onečišćenja i neotopljenih konstituenata. Trajanja udaraca su općenito vrlo kratka, pa se u površinu kalupa unose intenzivni i vrlo oštri tlačni udarci koji kod tvrdih metala stvaraju kružne pukotine, a kod žilavih materijala nastaje udubljenje površine uslijed plastične deformacije.

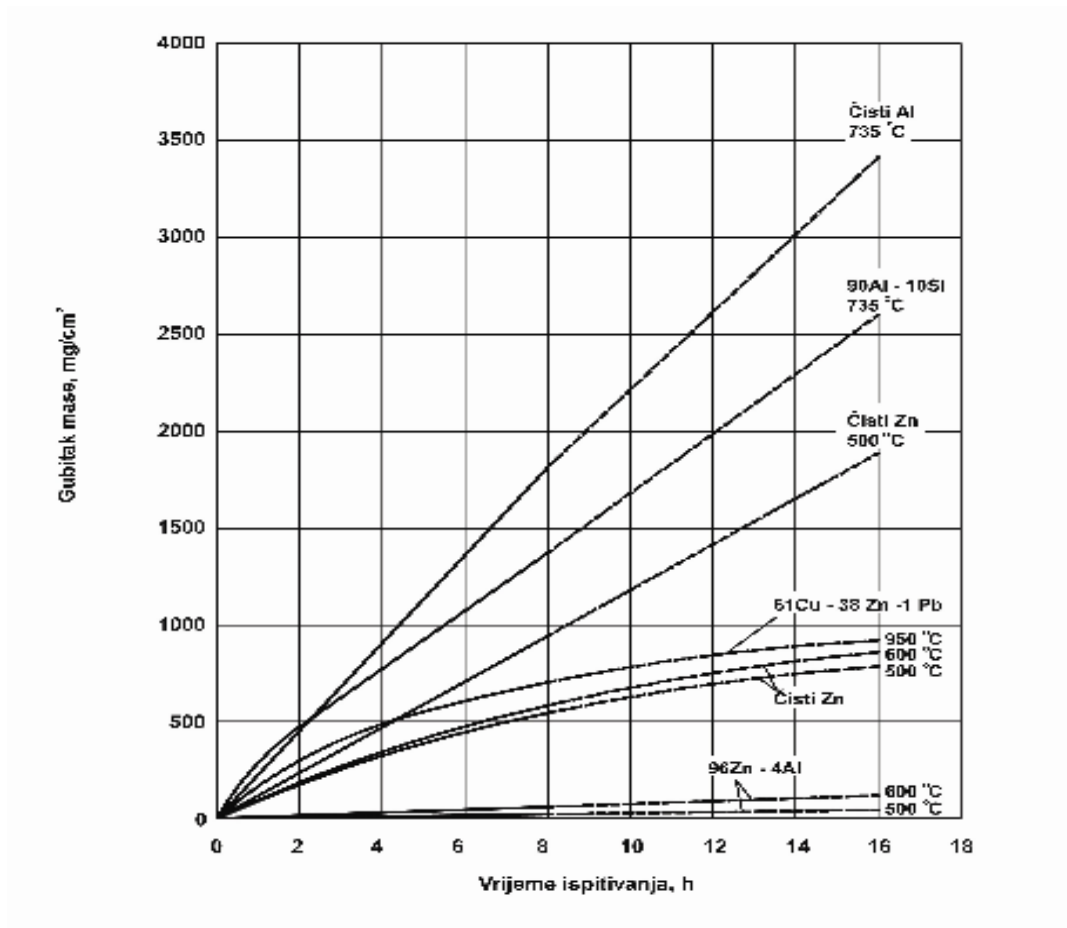
Strujanje taline pod visokim tlakom preko deformirane zone uzrokuje jaka smična naprezanja i deformacije površinskih slojeva gravure kalupa. Uzastopnim ponavljanjem ovakvih deformacija dolazi do oštećenja umorom površine koje rezultira pittingom i ohrapljivanjem površine kalupa. Tvrdi zrnaca nečistoća i uključaka dovode do dodatnog abrazivnog trošenja kombinacijom mehanizama odrezivanja, dubljenja, otkidanja i brazdanja.

Erozija kod koje je strujanje pod malim kutem u odnosu na površinu naziva se **abrazivna erozija**, a kad čestice udaraju o površinu gotovo okomito to je **udarna erozija** [4].

Kod erozijskog trošenja dolazi do odnošenja površinskog sloja materijala zbog upadnog kuta taline. Veličina upadnog kuta mlaza i ulazna brzina rastaljenog materijala direktno utječu na erozijsko trošenje. Konstrukcija uljevnog sustava ima važnu ulogu prilikom smanjenja erozije talinom. Pravilnim oblikovanjem uljevnog sustava može se smanjiti upadni

kut taline i time smanjiti erozijsko trošenje kalupa. Najveća erozija se javlja kod kutova upada taline na jezgre i umetke koji su između 70° i 90°.

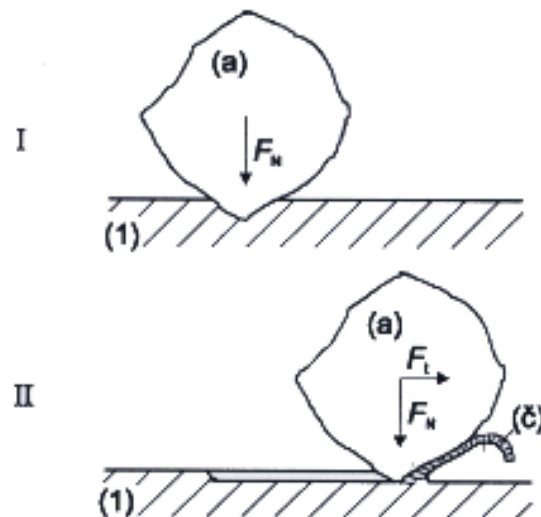
Erozijsko trošenje alata od mekožarenog čelika u aluminijskim talinama značajno je veće nego trošenje alata od poboljšanih čelika. Ustanovljeno je da se erozijsko trošenje bitno smanjuje ako se oplemenjeni sloj (nitridni i karbonitridni) uspije očuvati kompaktnim tijekom radnog ciklusa, jer se time izbjegava direktni kontakt taline s površinom osnovnog materijala kalupa. Erozijsko trošenje kalupa u aluminijskim talinama puno je intenzivnije nego trošenje talinama drugih obojenih metala, što se može vidjeti na slici 7. Erozijsko trošenje može se smanjiti lijevanjem na nižim temperaturama, a kod aluminija to je ispod 735°C.



Slika 7. Erozijsko trošenje mekožarenog alatnog čelika za topli rad Č4753 (Utop Mo2) različitim talinama [5]

2.1.4 ABRAZIJSKO TROŠENJE

Abrazija je trošenje istiskivanjem materijala, uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama [4]. Abraziju je moguće opisati kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice, koje se može opisati s dvije faze jediničnog događaja koje su prikazane na slici 8.



Slika 8. Prikaz jediničnog događaja abrazije u dvije faze [4]

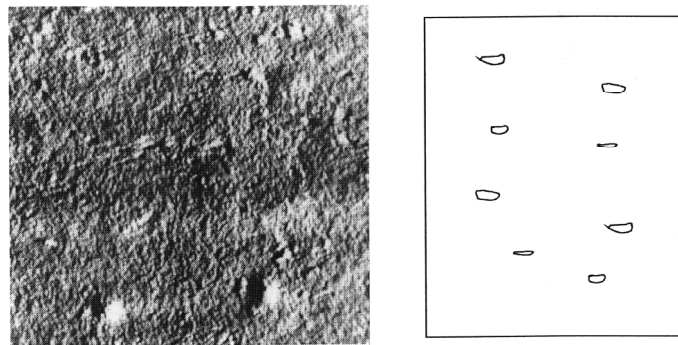
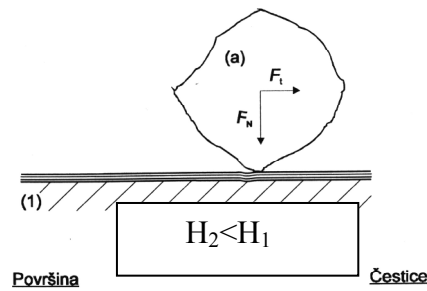
Jedinični događaj abrazije sastoji se od dvije faze od kojih je prva prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente naprezanja F_N . Druga je faza istiskivanje materijala u obliku čestice trošenja (č) pod utjecajem tangencijalne komponente naprezanja F_T .

Tri su osnovna oblika abrazije [4]:

- "čista" abrazija,
- selektivna abrazija,
- "nulta" abrazija.

Za tlačni lijev najznačajnija je "nulta" abrazija. Nastaje kada je cijela površina koja je izložena abrazivnom djelovanju mekša od samog abraziva. Najčešće se javlja na površinama koje su oplemenjene različitim toplinsko kemijskim postupcima, kao što su boriranje, vanadiranje, nitriranje, te kemijsko prevlačenje iz parne faze (Chemical Vapour Deposition-CVD) i fizikalno prevlačenje iz parne faze (Physical Vapour Deposition-PVD).

Nulta abrazija prikazana je na slici 9.



Slika 9. "Nulta" abrazija [4]

Za vrijeme lijevanja po površini kalupa velikom brzinom klizi abrazivna poluskirutnuta talina i pomaže pri trošenju površine. Abrazija je naročito izražena u fazi lijevanja u kojoj dolazi do udarnog potiskivanja taljevine.

Kao abraziv na površinu kalupa djeluju:

- uključci i onečišćenja,
- skrutnuti polukristali,
- nataljenja i tvrdi intermetalni spojevi aluminijske legure otkinuti s površine kalupa.

Abrazija se javlja i prilikom izbacivanja odljevka iz kalupa. Tada dolazi do klizanja tvrdih čestica po površini koje grebu na mjestima koja su već oslabljena toplinskim umorom. Osim što prilikom udaranja čestica "abraziva" u površinu materijala dolazi do odnošenja čestica kalupa ujedno dolazi i do unošenja trajnih plastičnih deformacija u površinu kalupa.

Na otpornost abraziji utječe mnogo čimbenika, a neki od tih čimbenika su prema izvoru [4]:

- tvrdoća i žilavost materijala kalupa,

- modul elastičnosti,
- mikrostruktura,
- vrsta, raspored, udio i veličina zrna karbida,
- oblik zrna abraziva,
- odnos tvrdoće abraziv/materijal kalupa.

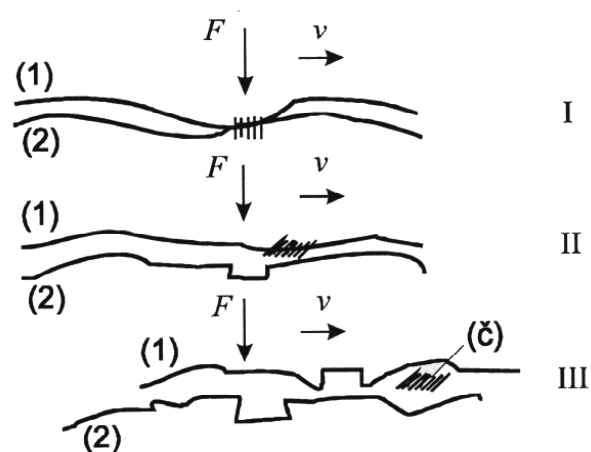
Otpornost na abraziju povezana je s odnosom tvrdoće abraziva i materijala trošene površine odnosno njegovih strukturnih konstituenata, pošto je taj odnos važan za prvu fazu jediničnog događaja abrazije tj. prodiranje koji je preduvjet za nastanak početne pukotine.

2.1.5 ADHEZIJSKI MEHANIZAM TROŠENJA

Adhezijsko trošenje karakterizira prijelaz materijala s jedne tarne plohe na drugu pri relativnom gibanju, a zbog procesa hladnog zavarivanja krutih faza [4].

Jedinični događaj adhezije može se opisati u tri faze, što je shematski prikazano na slici 10:

- a) faza I – nastajanje adhezijskog spoja,
- b) faza II – raskidanje adhezijskog spoja,
- c) faza III – otkidanje čestice.



Slika 10. Jedinični događaj adhezije [4]

Iščupane čestice mogu ostati privremeno ili trajno nalijepljene na drugu tarnu površinu. Osnovni kriterij za ocjenu otpornosti na adhezijsko trošenje dva materijala koja su u međusobnom dodiru je tribološka kompatibilnost.

Željezo i aluminij su nekompatibilni tribopar kod kojeg je adhezija najjača prema ROBINOVITZ-ovoj karti tribološke kompatibilnosti [4]. Topljivost u krutom stanju je preko 1%. Aluminij i željezo imaju FCC rešetku, pa im je kompatibilnost najlošija.

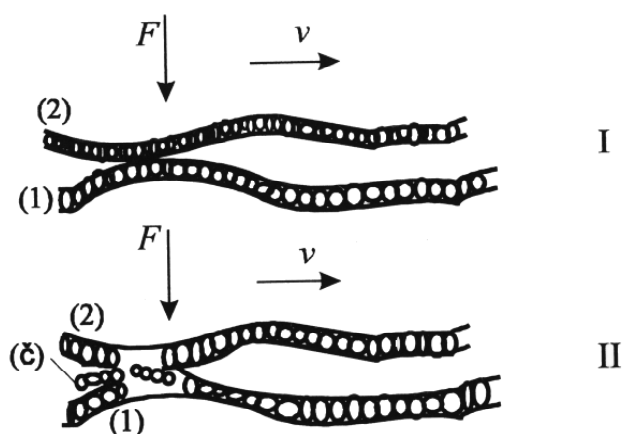
Adhezijskim trošenjem uglavnom stradavaju izbacivači odljevaka i jezgrice alata. Kalupi za tlačni lijev špricaju se vodotopivim premazima koji pomažu sprječavanju naljepljivanja Al-legure na materijal kalupa. Na nekim mjestima film odjeljivača može biti probijen i dolazi do hladnog zavarivanja, neravnina i raskidanja adhezijskog spoja uslijed relativnog gibanja taline. Ove odvojene čestice ostaju nalijepljene na jednom članu kliznog para.

2.1.6 TRIBOKOROZIJA (OKSIDACIJA PRI VISOKOJ TEMPERATURI)

Tribokorozija ili tribokemijsko trošenje je mehanizam trošenja pri kojem prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem [9].

Jedinični događaj tribokorozije u dvije faze prikazuje slika 11.:

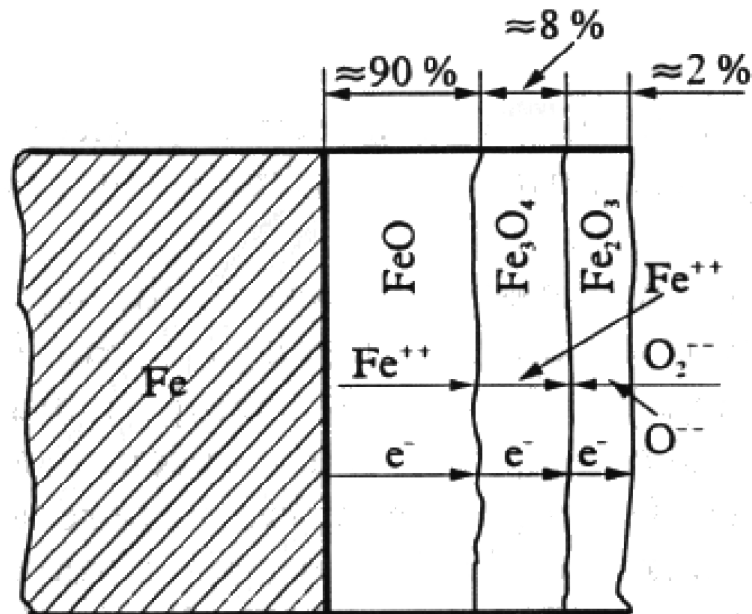
- faza I. – Stvaranje sloja produkta korozije
- faza II.– Mjestimično razaranje sloja produkta korozije



Slika 11. Jedinični događaj tribokorozije [4]

Od kemijskih promjena koje mogu oštećivati alat za tlačni lijev treba spomenuti oksidaciju pri visokoj temperaturi (iznad 600°C), nazvanu i plinskom korozijom. Njen uzročnik je kisik iz vlage (iz vodotopivog premaza) ili iz zraka. Shematski prikaz odvijanja

visokotemperaturne oksidacije prikazuje slika 12 (FeO - wüstit, Fe₃O₄ - magnetit, Fe₂O₃ - hematit) [8].



Slika 12. Shematski prikaz stvaranja sloja oksida na površini čelika [8]

Oksidacija pri povišenoj temperaturi odvija se u tri koraka:

- apsorpcija kisika iz medija, kisik ionizira,
- metalni ioni (Fe⁺⁺) difundiraju kroz stvorenu kožicu,
- stvaranje oksida FeO, Fe₃O₄ i konačno Fe₂O₃.

Oksidi zauzimaju veći volumen nego što ga je zauzimao prethodno prisutan čisti metal i uzrokuju početak stvaranja nataljenja što dovodi do zaglavljenja odljevka u alatu. Oksidi popunjavaju pukotine nastale uslijed toplinskog umora i pridonose njihovom daljnjem širenju, a ujedno oslabljuju površinu čelika smanjujući udio ugljika. Potrebno je voditi računa o premazu koji se upotrebljava jer ne bi smio kemijski reagirati s čelikom alata.

Čelici koji su legirani sa silicijem, aluminijem i kromom oksidiraju pri povišenim temperaturama, pa novi nadolazeći ioni ne mogu dalje difundirati u čelik. Tribokorozija je vrlo slabi mehanizam trošenja i uglavnom se javlja u kombinaciji s abrazijom, adhezijom i umorom površine, a zbog svoje učestalosti ubrojena je u osnovne mehanizme trošenja [6].

2.1.7 KAVITACIJSKI MEHANIZAM TROŠENJA

Nastaje kad se mjehurići plina koji su zarobljeni u rastaljenom metalu naglo "uruše" na površinu alata i zbog pojave turbulencija na mjestima promjene debljine stijenke (prijelaz tanke stijenke na deblju stijenku). Često se javlja u kombinaciji s oksidacijom.

Dakle, za što bolju otpornost alata (kalupa) ovim do sada navedenim mehanizmima trošenja potrebno je odabrati materijal kalupa za tlačni lijev aluminijske legure, te postupke modificiranja i prevlačenja površina alata kojima se dobiva adekvatna kvaliteta površine alata kako bi alat bio spreman za eksploataciju. O tome će biti govora u sljedećim poglavljima.

2.2 MATERIJAL KALUPA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

Alatni čelici za rad u toplom stanju namijenjeni su za izradu alata koji se u radu zagrijavaju na temperature iznad 200°C. Za vrijeme eksploatacije kalupi za tlačni lijev aluminijskih legura izloženi su brojnim toplinskim i mehaničkim utjecajima koji smanjuju vijek trajanja alata i dovode do skupih zastoja i popravaka. Da bi se ti utjecaji smanjili na alatni materijal se postavljaju brojni zahtjevi kako bi se produljio vijek trajanja kalupa. Budući da se tlačni lijev uglavnom primjenjuje u velikoserijskoj proizvodnji kalupi moraju biti u stanju izdržati i do 150 000 ciklusa.

Neki od čimbenika kojima su kalupi izloženi za vrijeme eksploatacije su:

- visoki radni tlakovi taline u kalupu (do 700 bara),
- toplinski šokovi zbog velike razlike u temperaturi između površine (koja se trenutno zagrije na temperaturu ljevačke legure) i unutrašnjosti kalupa. Alati se još dodatno hlade vodom što pridonosi toplinskim šokovima,
- površina alata se prije ulijevanja dodatno šprica vodotopivim premazima koji imaju temperaturu 10-20°C (ovisno o uvjetima okoliša) što uzrokuje dodatno ohlađivanje površine kalupa,
- visoka radna temperatura (najmanje 190°C, najviše 650°C, a na pojedinim dijelovima kalupa u trenutku ulijevanja zbog trenja i tlakova ubrizgavanja legure i do 1200°C),
- abrazivno djelovanje taline zbog sadržaja neotopljenih konstituenata Si ili već poluskrutnutog tjestastog stanja Al legure,
- adhezija koja se javlja zbog procesa zavarivanja krutih faza materijala kalupa i legure (stvaraju se intermetalni spojevi) što dovodi do odnošenja čestica kalupa s površine ili stvaranju nataljenog sloja na površini kalupa,
- toplinski umor površine i pojava mreže pukotina koji utječu na izgled odljevka ili dovode do zaglavljenja odljevka u kalupu,
- kalupi se prije pokretanja proizvodnje griju plamenicima kako bi se doveli na početnu radnu temperaturu, pa moraju biti vatrootporni,
- zbog stalne izloženosti visokim temperaturama alatni materijali moraju biti otporni na oksidaciju (tribokoroziju),
- kalupi moraju osigurati i postojanost dimenzija zbog naglih toplinskih promjena.

Zbog prije navedenog materijal za izradu kalupa za tlačni lijev mora zadovoljiti sljedeće zahtjeve [9, 10]:

1. visok stupanj homogenosti i sposobnost poliranja,
2. sposobnost za kovanje i mehaničku obradu,
3. neosjetljivost prema ogrebotinama i minimalno mijenjanje dimenzija pri toplinskoj obradi,
4. otpornost prema toplinskim šokovima,
5. otpornost prema reakcijskom nataljenju i trošenju,
6. otpornost prema kemijskim i fizikalnim utjecajima mlaza taline,
7. otpornost na oksidaciju pri povišenim temperaturama (tribokorozija),
8. otpornost na popuštanje pri visokim radnim temperaturama koje uključuje malu promjena dimenzija pri toplinskoj obradi.

Većinu gore spomenutih zahtjeva na alat u radu može se obuhvatiti jednim pojmom:

- otpornošću na popuštanje, što je ujedno i najvažnije svojstvo čelika za topli rad.

Otpornost na popuštanje obuhvaća:

- otpornost prema strukturnim promjenama pri povišenoj temperaturi
- visoku tvrdoću pri povišenoj temperaturi (malu sklonost omekšavanju)
- otpornost prema toplinskom umoru [9].

2.2.1 ALATNI ČELICI ZA KALUPE ZA RAD U TOPLOM STANJU

Gore spomenutim uvjetima zadovoljit će alatni čelici za kalupe za rad u toplom stanju i to ove dvije grupe:

- visokolegirani čelici za kalupe za tlačno lijevanje s oko 5 % Cr i do 3 % Mo,
- visokolegirani W-Cr-V čelici za kalupe za tlačno lijevanje.

Ove skupine čelika se koriste za izradu kalupa za tlačni ljev i spadaju u visokolegirane alatne čelike s udjelom legiranih elemenata > 5 %. Legirni elementi imaju velik utjecaj na svojstvo alatnog čelika. Zbog toga treba prilikom izbora čelika za izradu dijelova kalupa voditi računa o toplinskim i mehaničkim utjecajima kojima je dio izložen u radu.

Karbidotvorci W, Mo, V, Cr povišuju otpornost na trošenje i popuštanje. V ima utjecaja na povišenje tvrdoće u toplom stanju, a Mo, Cr i Ni povišuju prokaljivost čelika.

Co povećava otpornost na popuštanje jer usporava difuziju C iz martenzitne rešetke prilikom povišenja temperature. Ni povisuje žilavost i prokaljivost, a Si i Cr pogoduju otpornosti na oksidaciju pri povišenim temperaturama.

Zbog nižeg udjela C ovi čelici imaju dobru žilavost i otpornost na toplinski umor.

Pri izboru adekvatnog alatnog čelika potrebno je voditi računa o toplinskoj vodljivosti čelika ako se kalup dodatno hladi vodom, jer se prokaljivost snižava povišenjem udjela legiranih elemenata.

Alati koji se hlade vodom trebaju biti napravljeni od Cr-Mo-V čelika, jer su oni otporniji na toplinski umor za razliku od W čelika.

Čelici legirani s 5 % Cr, te s Mo i V vrlo su otporni na promjenu oblika i imaju visoku žilavost pri povišenim temperaturama.

Svojstva koje mora imati čelik za izradu kalupa za tlačni lijev:

- minimalno omekšavanje pri povišenim temperaturama,
- visoka otpornost na pucanje u toplom stanju (toplinski umor),
- mogućnost redukcije zaostalih naprezanja,
- otpornost na stvaranje nataljenja,
- otpornost na tribološke mehanizme (korozijska, abrazivna, oksidativna, erozivna).

Da bi čelik bio otporan na toplinski umor mora imati svojstvo dobrog provođenja topline i mali koeficijent dilatacije. Ove osobine imaju čelici s 0,9-1,85% Mo.

Pregled čelika za izradu kalupa za tlačni lijev i usporedni pregled s inozemnim oznakama prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Preporuka za izbor čelika za izradu alata za tlačni lijev [2, 9]

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

Čelici za topli rad obično se upotrebljavaju u poboljšanom stanju pri vlačnoj čvrstoći od 1200 do 1800 N/mm². Vrlo su otporni na popuštanje i otpornost raste s udjelom legiranih elemenata, a ujedno pokazuju i više iznose mehaničkih svojstava pri povišenim temperaturama.

Osnovna svojstva i područja primjene čelika za topli rad navedena su u tablici 3.

Tablica 3. Svojstva i područja primjene alatnog čelika [2, 9]

Oznaka prema HRN	Svojstva	Područje primjene
Č4751 Utop Mo1	<ul style="list-style-type: none"> - visoka žilavost - vrlo dobra svojstva čvrstoće u toplom stanju i zakaljivosti na zraku 	<ul style="list-style-type: none"> - kalupi za tlačni lijev Al, Mg i Zn - za vodom hladene alate - matrice i trnovi za vruće prešanje čelika
Č4753 Utop Mo2	<ul style="list-style-type: none"> - vrlo dobra svojstva čvrstoće u toplom stanju - visoka otpornost na trošenje u toplom stanju - visoka žilavost 	<ul style="list-style-type: none"> - isto kao Utop Mo1, a naročito u slučaju povećanih zahtjeva za izdržljivost alata protiv habanja - kod alata za tlačni lijev lakih metala i sve načine prešanja lakih i teških metala
Č9750 Utop Co2	<ul style="list-style-type: none"> - visoka otpornost na popuštanje - izvrsna svojstva čvrstoće u toplom stanju - otporni na promjenu oblika - otpornost na trošenje 	<ul style="list-style-type: none"> - uljevne komore - prikladan za obradu legura teških metala
Č6450 Utop 1	<ul style="list-style-type: none"> - neosjetljiv na toplinske šokove - visoka tvrdoća i visoka otpornost na trošenje u toplom stanju - povišena otpornost na popuštanje 	<ul style="list-style-type: none"> - alati za tlačni lijev - alati za vruće prešanje teških i lakih metala i njihovih legura - primjenjiv do radnih temperatura od 800°C
Č6451 Utop 2	<ul style="list-style-type: none"> - visoka otpornost na popuštanje - vrlo dobra svojstva čvrstoće i otpornosti na trošenje pri povišenim temperaturama - osjetljiv na toplinske šokove - dobra obradljivost odvajanjem čestica 	<ul style="list-style-type: none"> - alati za tlačni lijev - matrice i trnove za vruće prešanje kod najvećih toplinskih opterećenja - kalupi za gravitacijski lijev bakra i bakrenih legura
Č4752 Utop 3	<ul style="list-style-type: none"> - otpornost na popuštanje - otpornost na trošenje 	<ul style="list-style-type: none"> - isto kao Utop Mo2
Č5742 Utop ex.2	<ul style="list-style-type: none"> - visoka žilavost i vrlo dobra svojstva čvrstoće pri povišenim temperaturama 	<ul style="list-style-type: none"> - alati za tlačni lijev niskotaljivih legura na bazi Pb, Zn, Sn - matrice i trnovi s plitkim ili dubokim gravurama - za dinamički opterećene dijelove pri radu u vrućem stanju

2.2.1.1 SUPERLEGURA KANTHAL - A1

KANTHAL – A1 je feritna Fe-Al-Cr legura koja je namijenjena za upotrebu elemenata koji su podvrgnuti uvjetima rada do maksimalno 1400°C. Tipična upotreba superlegure KANTHAL - A1 je kod električnih grijača u industrijskim pećima, no može se koristiti i za izradu dijelova alata za tlačni lijev aluminijske legure na kojima se tokom procesa lijevanja javljaju vrlo visoke temperature do 1200°C. Dijelovi alata na kojima se javljaju tako visoke temperature su uglavnom ušća za ulijevanje taline u kalup.

Mehanička svojstva superlegure KANTHAL - A1 [11]:

- gustoća $\rho = 7.10 \text{ g/cm}^3$
- tvrdoća je 225 HV,
- Jungov modul elastičnosti $E = 130000 \text{ [N/mm}^2\text{]}$ (pri $T = 1000^\circ\text{C}$),
- vlačna čvrstoća $R_m = 670 \text{ [N/mm}^2\text{]}$,
- toplinska provodljivost $\lambda = 11 \text{ [W/mK]}$ (na 50°C) i $\lambda = 27 \text{ [W/mK]}$ (na 1200°C),
- temperatura tališta $T_t = 1500^\circ\text{C}$.

U usporedbi spram čelika za topli rad (H13 ili H11) koji se koriste za izradu alata za tlačni lijev aluminijske legure, mehanička svojstva superlegure A1 su nešto manjih iznosa, no pošto ova legura ima sposobnost lakog formiranja oksidnih slojeva (Al_2O_3) jednostavnim postupcima oksidacije (žarenjem u zračnoj atmosferi, ili oksidacija u soli AB1) kao takva se može primjeniti za izradu dijelova alata za tlačni lijev aluminijske legure.

Kemijski sastav superlegure KANTHAL - A1 [11]:

Tablica 4. Pregled legiranih elemenata i njihovih udjela u superleguri KANTHAL - A1

Naziv elementa i simbol	Težinski udio elementa [%]
Aluminij Al	5.80 %
Ugljik C	ispod 0.08 %
Krom Cr	20.5 – 23.5 %
Željezo Fe	69.52 %
Mangan Mn	ispod 0.40%
Silicij Si	ispod 0.70%
Kobalt Co	do 3 %

2.2.2 TEHNIČKI PROCES IZRADE ALATA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

Izrada alata za tlačni lijev aluminijske legure je tehnički zahtjevan i složen proces, te se sastoji od sljedećih tehnoloških postupaka izrade [12]:

➤ *Ulazna kontrola materijala*

Sastoji se od tri vrste ispitivanja materijala, a to su:

- atest po određenoj normi materijala kalupa za tlačni lijev aluminijske legure,
- ispitivanje tvrdoće materijala za tlačni lijev aluminijske legure (HRC),
- ispitivanje šupljikavosti materijala za tlačni lijev aluminijske legure (ultrazvuk).

➤ *Gruba strojna obrada materijala*

Obrada alata (materijala) za tlačni lijev aluminijske legure na vanjske mjere.

➤ *Žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja*

Nakon grube strojne obrade alata za tlačni lijev aluminijske legure provodi se žarenje za redukciju zaostalih naprezanja i uklanjanje napetosti u materijalu na temperaturi od 600 °C .

➤ *Fina strojna obrada*

Nakon grube strojne obrade i žarenja slijedi strojna obrada alata (kalupa) na željeni oblik kalupne šupljine i određene dimenzije sa dodatkom materijala koji se skida u fazi završne strojne obrade.

➤ *Kaljenje alata*

Pri kaljenju alata za tlačni lijev aluminijske legure potrebno je zadovoljiti određen zahtjev tvrdoće od 50 do 55 HRC, što je moguće postići:

- polaganim zagrijavanjem i progrijavanjem alata na temperaturi od 600 °C,
- zatim zagrijavanjem i progrijavanjem alata na temperaturi od 800 °C,
- pa zagrijavanjem i progrijavanjem alata na temperaturi od 1030 °C,
- te hlađenje na 20 °C u mirnom zraku za manje alate ili struji zraka za veće alate.

Trajanje (vrijeme) progrijavanja ovisi o veličini i debljini materijala kalupa.

➤ *Popuštanje alata*

Proces popuštanja slijedi odmah nakon ohlađivanja alata, a odvija se u peći za popuštanje. Obavezno se provode dva popuštanja alata:

- prvo popuštanje je na temperaturi do ≈ 610 °C,
- a drugo popuštanje je na nešto nižoj temperaturi od ≈ 545 °C.

Vrijeme popuštanja se kreće u vremenskom periodu od 1.5 do 6 sati ovisno o debljini komada ili stijenke alata. Tvrdoća alata nakon popuštanja se kreće od 42 do 44 HRC.

➤ *Završna obrada*

Završna strojna obrada alata na konačne dimenzije se provodi u tvrdom stanju alata postupcima brušenja, elektroerozijom i poliranjem.

➤ *Proba alata i dotjerivanje*

Proba alata i dotjerivanje se sastoji od testiranja i ispitivanja mjera alata, funkcionalnosti, te točnosti zatvaranja alata. Ukoliko nisu ispunjeni određeni zahtjevi svojstava alata kao što su npr. potrebna tvrdoća, te otpornost na popuštanje itd. potrebno je provesti postupke modificiranja i prevlačenja površina alata.

2.3 POSTUPCI MODIFICIRANJA POVRŠINA ALATA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

2.3.1 UVOD

Dijelovi kalupa za tlačno lijevanje aluminijski su izloženi kompleksnom mehanizmu trošenja, te im je trajnost ograničena. Dominantni mehanizam trošenja je reakcijsko nataljenje radne površine dijelova kalupa, što ima za posljedicu česte zastoje i povećane troškove održavanja kalupa.

U cilju produljenja vijeka trajanja kalupa za tlačno lijevanje aluminijski primjenjuju se različiti postupci modificiranja i prevlačenja površina. Do sada često primjenjivani postupak modificiranja površina bio je postupak nitriranja u solnoj kupci (TENIFER), međutim literaturni podaci ukazuju i na djelotvornost primjene postupaka difuzijskog prevlačenja karbidnim slojem, posebice postupkom vanadiranja, zbog velike kemijske i tribološke otpornosti vanadijeva karbida [13].

Kako bi se izbjegli skupi i relativno komplicirani procesi modificiranja i prevlačenja površina alata (alatnih čelika za topli rad) za tlačni lijev aluminijski, u praksi su se za izradu dijelova alata (kalupa) počeli primjenjivati materijali odnosno čelici koji imaju povišen udio aluminijski i sposobnost jednostavnog formiranja sloja oksida (npr.) na površini alata (kalupa). Stvoreni oksidni sloj (npr. Al_2O_3) ima vrlo dobra tribološka svojstva i otpornost utjecaju visokih temperatura koje se javljaju tokom ciklusa tlačnog lijevanja aluminijski.

2.3.2 VISOKOTEMPERATURNI OKSIDACIJA POVRŠINE ALATA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

Visokotemperaturna oksidacija je modificiranje površine alata za tlačni lijev aluminijski koja se provodi postupkom žarenja na povišenim temperaturama (od oko 600°C do 1000°C) u zračnoj ili parnoj atmosferi, gdje ovisno o kemijskom sastavu materijala kalupa (alata) nastaju sljedeće vrste oksida, odnosno oksidnih slojeva kao što su:

- aluminijski oksid (Al_2O_3),
- željezni oksidi (wüstit FeO , hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4),
- kromov oksid (Cr_2O_3),

- željezo – krom oksid (FeCrO_4),
- silicijev oksid (SiO_2),
- željezo – silicij oksid, tzv. željezoviti silikat (Fe_2SiO_4).

Nastali oksidni slojevi koji se stvaraju na površini alata za tlačni lijev aluminiija imaju sposobnost sprječavanja nataljenja (naljepljivanja) legure koju lijevamo u alat (kalup), a isto tako imaju vrlo dobra tribološka svojstva kao što je otpornost na abrazijsko i adhezijsko trošenje, te vrlo dobru otpornost utjecaju visoke temperature kao i visoku kemijsku postojanost zbog stabilnog oksidnog sloja.

Čelici za topli rad kao npr. H13 (X40CrMoV53) ili H11 (X38CrMoV51) su metalne legure bazirane na legirnim elementima kao što su krom (Cr) i silicij (Si). Na alatima za tlačni lijev aluminiija od takvih čelika se postupkom žarenja može provesti visokotemperaturna oksidacija površine alata, pri čemu će doći do stvaranja oksida kao što su krom oksidi (Cr_2O_3) i silicij oksidi (SiO_2) [14].

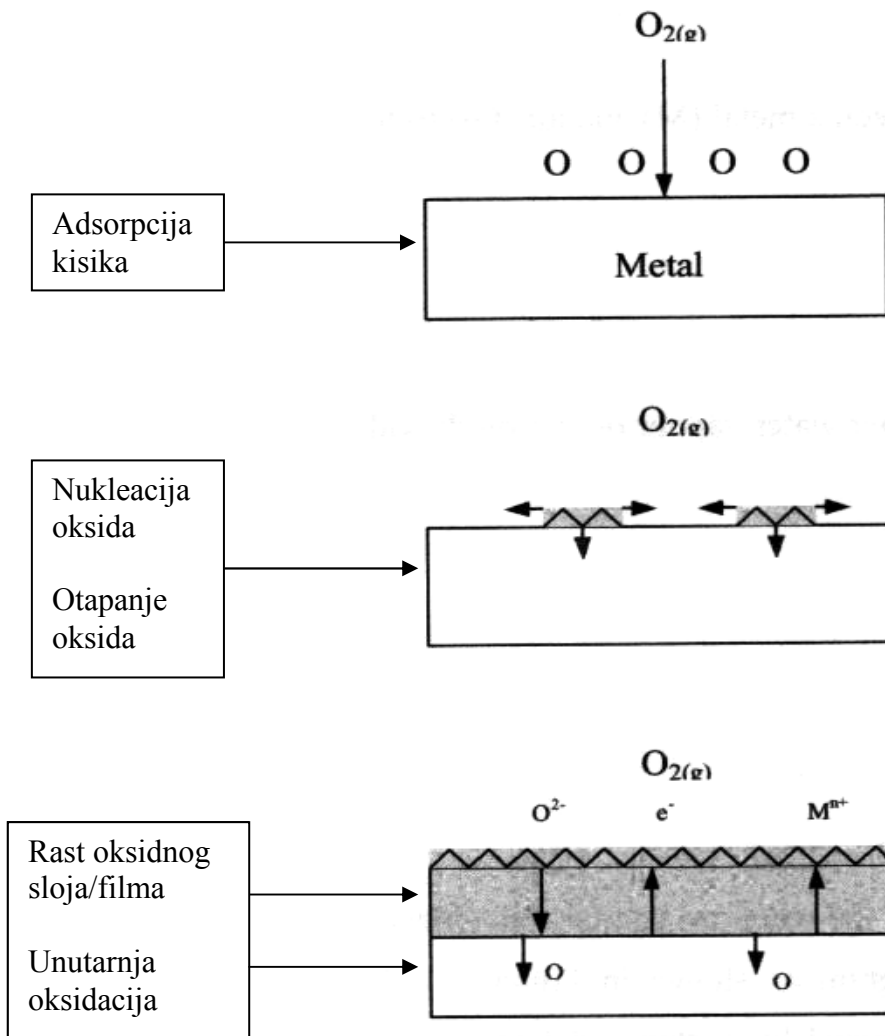
Žarenjem (na temperaturi od 700°C do 1000°C) u svrhu visokotemperaturne oksidacije čelika koji imaju povišen postotak kroma (Cr) i aluminiija (Al) kao što je npr. superlegura KANTHAL - A1 (kemijskog sastava: 72%Fe, 20%Cr, 5%Al, 3%Co) moguće je na površini alata od takvog čelika stvoriti oksidni sloj od kromovog oksida (Cr_2O_3), i/ili aluminijevog oksida (Al_2O_3).

2.3.2.1 STVARANJE I NASTANAK OKSIDA

Na visokim temperaturama (od $\approx 600^\circ\text{C}$ do 1000°C) metal počinje reagirati s kisikom. Reakcija metala s kisikom se odvija u tri stupnja [14]:

1. adsorpcija kisika,
2. nukleacija,
3. rast oksida u kontinuirani film (sloj).

Nastanak oksidnog sloja na materijalu koji je podvrgnut procesu oksidacije shematski je prikazan na slici 13.



Slika 13. Stvaranje oksidnog sloja na osnovnom metalu [14]

Kemijska i mehanička svojstva oksidnog filma su važna u određivanju stupnja oksidacije. Oksidni film (sloj) može štiti osnovni metal (supstrat) od daljnje oksidacije, ili može biti ne-zaštitni film sa raznim pukotinama i porama. Ako se stvori ne-zaštitni porozni film (sloj) stupanj oksidacije je linearno kinetička reakcija i on neće biti u mogućnosti štiti alat od raznih mehanizama trošenja tokom eksploatacije.

Kako bi se oksidni sloj ponašao kao zaštitni film (sloj) stupanj oksidacije je kontroliran postupkom difuzije iona preko osnovnog metala paraboličnom kinetičkom reakcijom [14]. Ukoliko debljina oksida raste, difuzija se povećava i oksidacija se usporava. Varijacije u stupnju rasta zrna različitih oksida tvore grubi sloj po površini alata, što se naziva parabolični rast zrna. Parabolični rast zrna se povećava s temperaturom.

U općem obliku, reakcija između metala (M) i kisika (O₂) formira metalne okside (MO) koji mogu biti prikazani kao [14]:



➤ oksidacija metala u reakciji sa vodenom parom:



➤ oksidacija metala u reakciji s ugljičnim dioksidom [16]:



Pokretačka snaga za oksidaciju je promjena slobodne energije pri stvaranju oksida.

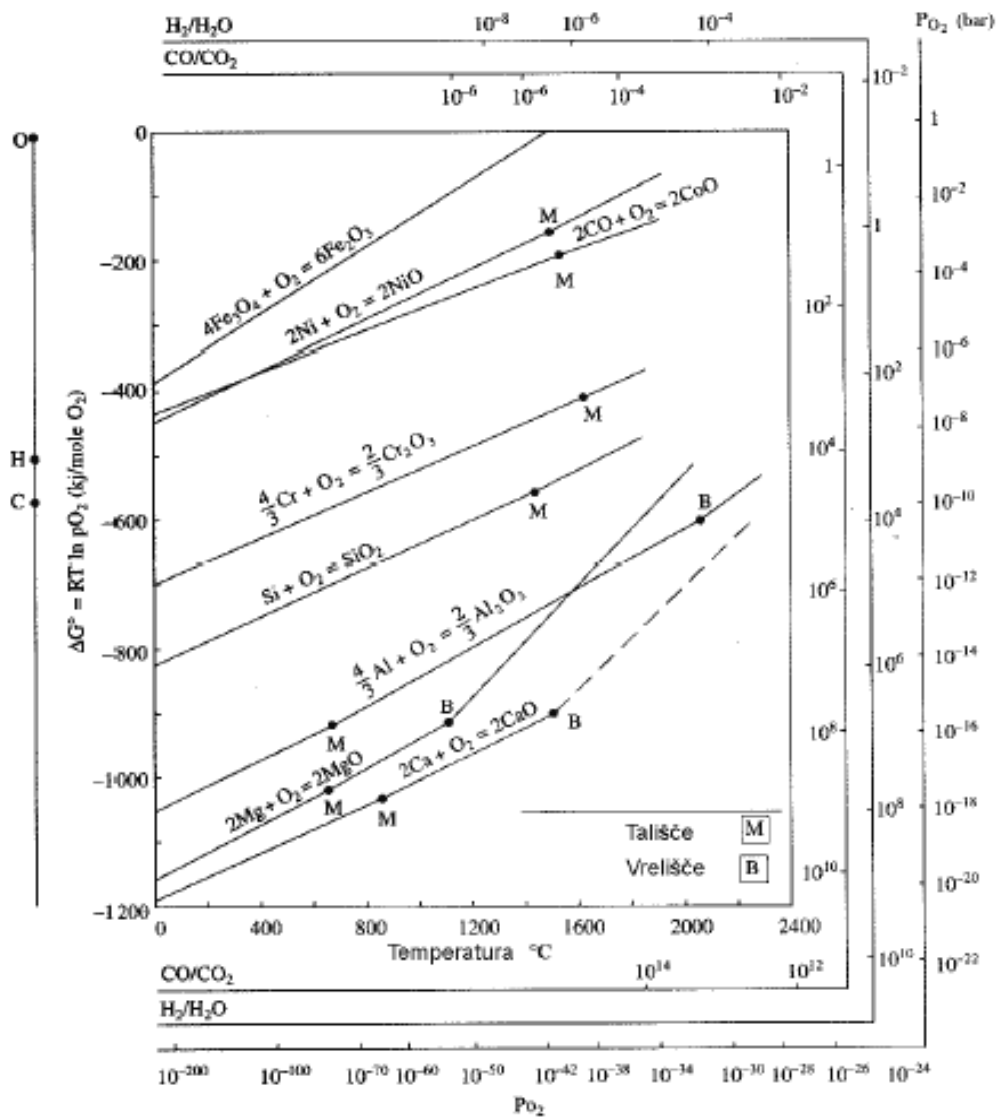
Izraz za računanje slobodne energije je:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \quad (4),$$

gdje je:

- ΔG_0 – promjena slobodne energije pri standardnim uvjetima [kJ/mol],
- R – univerzalna plinska konstanta [kJ/Kmol],
- K – konstanta ravnoteže.

Oksidacija počinje spontano i promjena slobodne energije je negativna. Stabilnost pojedinih oksida pokazuje Richardson–Ellinghamov dijagram na kojem je prikazana ovisnost standardne slobodne energije za nastanak oksida (npr. $\frac{4}{3}Al + O_2 = \frac{2}{3}Al_2O_3$) u ovisnosti od temperature (slika 14).



Slika 14. Richardson-Ellinghamov dijagram – slobodna energija za nastanak oksida u ovisnosti od temperature [15]

Što je promjena slobodne energije za oksidaciju pojedinog elementa negativnija (ili manja u Richardson – Ellinghamovom dijagramu) to je stabilnost oksida veća. Što su oksidi niže u Richardson – Ellinghamovom dijagramu, tako reduciraju niže metalne okside.

Npr. kada je $\Delta G > 0$ neće doći do oksidacije, nego bi se oksid sveo na metal. Ako je $\Delta G = 0$ sistem bi tada bio u ravnoteži. Iz podataka u Richardson–Ellinghamovom dijagramu se lako može vidjeti koji će od određenih elemenata legure oksidirati kod niskih parcijalnih tlakova kisika.

2.3.2.2 VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA LEGURE NA BAZI ŽELJEZA KOJA SADRŽI ALUMINIJ

Stvaranje zaštitnog aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) na površini čelika legiranog aluminijem ili površina čelika koje su obogaćene aluminijem moguće je na temperaturi iznad 650°C . Aluminijevi oksidi imaju prednost pred željezo ili krom oksidima zbog svoje termodinamičke stabilnosti sa višom energijom oblikovanja (slika 14).

Opasna (kritična) koncentracija aluminijska potrebna u binarnoj Fe–Al leguri da bi se stvorio zaštitni sloj ovisi o temperaturi. Na temperaturi od 1000°C potrebno je 5% težinskog udjela aluminijska za stvaranje aluminijevog oksida, dok je na temperaturi od 800°C i 600°C potrebno 10 - 12% težinskog udjela aluminijska kako bi se formirao zaštitni površinski sloj aluminijev oksid (Al_2O_3) [14].

Kod manje koncentracije aluminijska kada je postotak težinskog udjela 4 do 5% Al na temperaturi od 570°C , sloj koji nastane je mješavina vanjskog sloja hematita (Fe_2O_3), središnjeg sloja magnetita (Fe_3O_4), i unutarnjeg sloja željezo-aluminij oksida (tzv. eng. hercynite FeAl_2O_4). Na 700°C legura istog sastava pri visokotemperaturnoj oksidaciji tvori vanjski sloj hematita (Fe_2O_3) na aluminiju (Al_2O_3), a na 850°C ta ista legura stvara velike čvoriće (kvržice) željezom bogatog oksida kroz aluminijski sloj (Al_2O_3).

Trostruka Fe–Cr–Al legura smanjuje količinu aluminijska koja je potrebna da se stabilizira zaštitni aluminijski sloj (Al_2O_3). Za Fe–Cr–Al leguru sa 5% težinskog udjela kroma, samo je 3 - 4% težinskog udjela aluminijska potrebno kako bi se stabiliziralo stvaranje aluminijevog oksida (Al_2O_3) na 800°C [14].

Ovakav utjecaj kroma na formiranje aluminijevog oksida (Al_2O_3) tijekom visokotemperaturne oksidacije je nazvan efektom trećeg elementa, gdje je moguća pojava velikog broja mehanizama difuzije u stvaranju oksida.

Prianjanje aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) stvorenog na visokim temperaturama kod Fe–Cr–Al legure poboljšano je dodavanjem rijetkih (zemljanih) legiranih elemenata poput itrija ili lantanija koji su vrlo skupi (npr. cijena itrija u obliku ingota mase 50g i čistoće 99.9% je $\approx 250\$$). Prianjanje Al_2O_3 posebice se poboljšava kada su navedeni legirani elementi dodani

kao disperzija oksida, primjerice itrijevog oksida (Y_2O_3). Ovi dodaci trebaju biti samo mali dio (oko 0.03%) za značajno poboljšano prijanjanje aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) na Fe-Cr-Al leguru. Taj postupak poboljšavanja prijanjanja oksidnog sloja je nazvan „rijetki zemljani efekt“ – „(eng. Rear Eart Effect (REE))“ [14].

Dodavanje tih rijetkih legiranih elemenata eliminira stvaranje međustrukturalnih praznina u aluminijskom oksidnom sloju i naboravanje oksidne površine. Struktura aluminijskog oksidnog zrna se također mijenja od jednolikog oblika zrna do stupačastog (ili kolona) zrna s dodatkom rijetkih legiranih elemenata kao što su itrij i lantanij. Mehanički legirana, disperzijom oksida (itrija ili lantanija) ojačana Fe-Cr-Al naziva se superlegura i ona je primjer legure koja ima dobru visokotemperaturnu korozivnu otpornost zbog stvaranja (oblikovanja) ravnomjerne aluminijske oksidne (Al_2O_3) ljuske odnosno zaštitnog sloja po svojoj površini [14]. Superlegure imaju dobru visokotemperaturnu otpornost zbog jednoliko raspršenih (dispergiranih) tzv. „rijetkih zemljanih“ oksidnih čestica (čestice itrija i/ili lantanija) koje se ponašaju kao barijere dislokacijama, odnosno da zaustave difuziju elemenata.

Temperatura postupka visokotemperaturne oksidacije postupkom žarenja je najvažniji parametar u određivanju strukture aluminijevog oksidnog (Al_2O_3) sloja kod superlegura s nekoliko slojevitih (prijelaznih) struktura koje se stvaraju na temperaturama prikazanim u tablici 5. Najstabilnija termodinamička faza je α -aluminijev oksid (αAl_2O_3) koji je moguće stvoriti pomoću visokotemperaturne oksidacije postupkom žarenja Fe-Cr-Al superlegure iznad $1000^\circ C$ ($\approx 1200^\circ C$).

Tablica 5. Tipovi oksidnih faza nastali tijekom visokotemperaturne oksidacije Fe-Cr-Al superlegure [14]

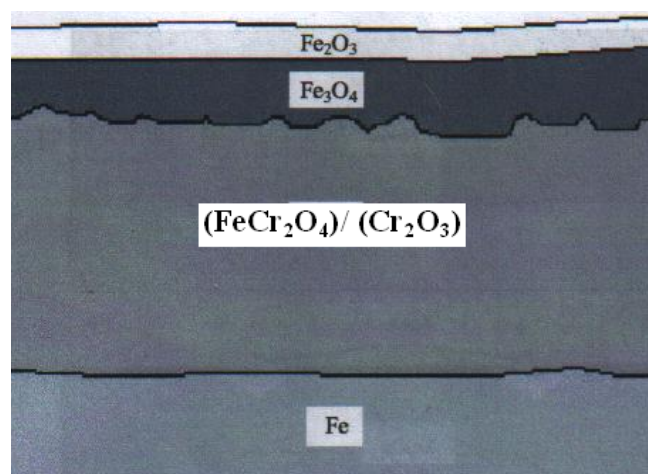
Vrsta aluminijskog oksida	Temperatura oksidacije $t [^\circ C]$
$\gamma AlO (OH)$	<500
γAl_2O_3	500 – 750
δAl_2O_3	750 - 900
θAl_2O_3	900 - 1000
αAl_2O_3	>1000

2.3.2.3 VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA LEGURE NA BAZI ŽELJEZA KOJA SADRŽI KROM

Oksidacija željezne legure koja sadrži visok postotak kroma (%Cr) se provodi na vrlo visokim temperaturama, a istraživanja su pokazala da se stvara zaštitni sloj kromovih oksida (npr. Cr_2O_3). Dakle, željeznu leguru koja sadrži oko 12% težinskog udjela kroma potrebno je zagrijati na temperaturu od 1200°C da bi se stvorio zaštitni sloj kromovih oksida (Cr_2O_3) na površini alata za tlačni lijev aluminija.

Međutim oksidacija razrijeđene željezne leugure sa ispod 5%Cr na temperaturi ispod 600°C je ograničena. Za leguru koja ima ispod 5%Cr utvrđeno je da kod visokotemperaturne oksidacije na zraku nastaje oksidni sloj sastavljen od magnetita (Fe_3O_4) i hematita (Fe_2O_3) u međusobno jednakom omjeru.

Visokotemperaturna oksidacija čelika sa niskim udjelom kroma (od 2% Cr do 12%Cr) na temperaturi ispod 600°C ili manje u parnoj atmosferi uglavnom rezultira stvaranjem duplog oksidnog sloja. Vanjski sloj je stvoren od čistog magnetita (Fe_3O_4), dok je unutarnji sloj sastavljen od magnetita (Fe_3O_4) koji sadrži određeni postotak kroma [14]. Ponekad je u unutarnjem sloju moguće pronaći sadržaj od željezo–krom konstituenata odnosno tzv. željezo krom oksida (npr. FeCr_2O_4) ili kromovih oksida (Cr_2O_3). Postoje slučajevi gdje je trećina sloja od željezo-krom oksida (FeCr_2O_4) ili kromovih oksida (Cr_2O_3), zatim je srednji sloj od magnetita (Fe_3O_4), te je završni vanjski sloj od hematita (Fe_2O_3) što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Visokotemperaturna oksidacija željezne legure na bazi kroma (od 2% do 12%Cr) na temperaturi $\approx 600^\circ\text{C}$ [14]

Ponekad dolazi do smanjenja debljine oksidnog sloja pošto su unutarnji slojevi kromovih konstituenata obogaćeni silicijem (Si), te se procesom visokotemperaturne oksidacije stvaraju u unutrašnjosti silicij oksidi (tzv. slikati - SiO_2) ili željezo-silicij oksidi (tzv. fajeliti - Fe_2SiO_4).

2.3.3 POSTUPAK OKSIDACIJE U SOLNOJ KUPKI AB1

Oksidacija metalnih materijala legiranih s aluminijem kao što je superlegura KANTHAL - A1 moguća je podvrgavanjem ispitnog materijala oksidaciji u solnoj kupki AB1 u svrhu stvaranja zaštitnog oksidnog sloja (Al_2O_3) na površini materijala. Solna kupka se nalazi u kadi, a načinjena je od vodene otopine soli AB1.

Temperatura solne kupke AB1 je u rasponu od 200 - 400°C, a proces oksidacije se provodi uranjanjem materijala legiranih s aluminijem (Al) u temperiranu solnu kupku AB1 koja je bogata kisikom (O_2) [16]. Nakon dužeg držanja (od 1 do nekoliko sati) u solnoj kupci trebalo bi doći do reakcije kisika (O_2) iz solne kupke sa aluminijem (Al) iz legure i stvaranja aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) na površini ispitnog materijala.

Debljina stvorenog aluminijevog oksidnog (Al_2O_3) sloja raste sa parametrima oksidacije, a to su:

- trajanje oksidacije u satima - t[h] (duže vrijeme oksida = veća debljina sloja),
- koncentracija otopljene soli AB1 u vodi (viši postotak soli AB1 = veća debljina sloja),
- temperatura solne kupke AB1.

2.3.4 POSTUPCI DIFUZIJE METALNIH I/ILI NEMETALNIH LEGIRNIH ELEMENATA

Postupci difuzije metalnih i/ili nemetalnih legirnih elemenata su jedan od mogućih načina stvaranja tvrdih slojeva na površini alata za tlačni lijev aluminija koji se provode u plinskoj atmosferi ili solnim kupkama. Orijehtacijske usporedbe postupaka termokemijske obrade difuzijom su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Pregled postupaka difuzije metalnih i/ili nemetalnih elemenata [17]

Termokemijski postupci	Difundirajući elementi	Postupak		Površinski slojevi		
		Sredstvo	Temp. [°C]	Faza	Debljina zone spojeva [μm]	Tvrdoća HV 0.05
Nitriranje Nitro – karburiranje	N, N, C	Plin Plazma Solna kupka	600 do 900	Fe _x (C, N) martenzit	≤ 15	750 do 1000
Kromiranje	Cr	Plin Prašak Solna kupka	900 do 1200	Mješoviti karbidi Fe-Cr	≤ 50	1400 do 2000
Vanadiranje	V	Prašak Solna kupka	1000 do 1050	VC V ₂ C	≤ 20	2500 1800
Titaniranje	Ti	Plin	980 do 1050	TiC TiN	5 do 8	3800 1800
Niobiranje	Nb	Prašak	1000 do 1100	NbC	15 do 20	≈ 2400

2.3.4.1 POSTUPAK NITRIRANJA I NITROKARBURIRANJA

Nitriranje i nitrokarburiranje su postupci koji su uobičajeni kod izrade tvrdih slojeva na alatima za tlačni lijev aluminija [9]. Nitriranje je toplinsko – kemijski postupak, koji se sastoji od zagrijavanja željeznih materijala na temperaturu između 500 i 580°C (ispod temperaturne granice pretvorbe A 1), pri čemu je površina metala izložena djelovanju sredstva koje površinu obogaćuje dušikom. Difuzijom dušika u površini čelika, ovisno o njegovoj koncentraciji, dolazi do stvaranja različitih tipova nitrida: γ, ε, ξ – nitrida. Za tehniku nitriranja od bitnog značenja su γ (Fe₄N) i ε (Fe₂₋₃N) nitridi.

2.3.4.1.1 NITRIRANJE

Nitriranje alata za tlačni lijev se primjenjuje kad se želi postići jedno od svojstava ili njihova kombinacija, bez strukturnih promjena u jezgri:

- otpornost trošenju (prvenstveno adhezijskom trošenju),
- povećana dinamička izdržljivost,
- povišena površinska tvrdoća i određena dubina sloja radi otpornosti visokim kontaktnim pritiscima,
- korozijska postojanost,
- otpornost trošenju na povišenim temperaturama,
- male ili nikakve deformacije,
- otpornost toplinskom umoru.

Ovim postupkom se postižu slojevi debljine oko 0,6 mm, koji se sastoji od:

1. **zone spojeva (ZS)** na samoj površini,
2. **difuzijske zone (DZ)** debljine do nekoliko desetaka mikrometara.

Zona spojeva nosilac je otpornosti trošenju, a difuzijska zona povećava dinamičku izdržljivost. Izbor postupaka nitriranja i oblika nitriranog sloja zavisi od funkcije predmeta i od vrste opterećenja u eksploataciji [17]. Nitrirani kalupi mogu izdržati nekoliko puta veći broj ciklusa ulijevanja nego nenitrirani [9]. Temperatura nitriranja mora biti 20 – 50°C ispod temperature popuštanja.

2.3.4.1.1.1 POSTUPAK NITRIRANJA U SOLNOJ KUPCI (TENIFER - postupak)

Tenifer postupak je postupak nitriranja vrlo tankog sloja same površine alata kojim se dobije tvrda i vrlo otporna površina na trošenje i koroziju, dok unutrašnjost alata ostaje relativno žilava. Postupak nitriranja se odvija na temperaturi od ≈ 570 °C. Radne površine alata mogu biti izrađene na konačnu mjeru i poliraju se prije nitriranja, a nakon nitriranja i dalje ostaju sjajnog izgleda. Bitno je napomenuti da temperatura drugog popuštanja mora biti viša od temperature nitriranja kako ne bi došlo do popuštanja materijala alata, te promjene mjera i oblika samog alata.

Dakle, temperatura drugog popuštanja ne bi smjela biti niža od 580 °C. Postupak nitiranja u solnoj kupci sa naknadnim oksidiranjem se odvija u solnoj kupki koja je prikazana na slici 16.



Slika 16. Nitiranje i nitrokarburiranje - radilica motora u solnoj kupci postupkom TENIFER [18]

2.3.4.1.2 NITROKARBURIRANJE

Nitrokarburiranje je toplinsko – kemijski postupak obogaćivanja površinskih slojeva čelika dušikom i ugljikom na temperaturama između 500 i 580°C. Nastaju površinski slojevi otporni abrazijskom i adhezijskom trošenju.

Otpornost abrazijskom trošenju ostvarena je postizanjem visoke tvrdoće površinskog sloja i prisutnošću karbida i nitrida.

Otpornost adhezijskom trošenju uvjetovana je stvaranjem zone spojeva koja je inkompatibilna željeznoj rešetci u tribo paru. Osim toga, prisutnost zone spojeva snizuje koeficijent trenja i povećava korozivsku postojanost željeznih materijala. Prisustvo dušika u površinskom sloju povećava otpornost popuštanju [17].

Nitiranje i nitrokarburiranje mogu zamijeniti treće ili posljednje popuštanje koje se provodi na alatu za tlačni lijev. Nitiranje i nitrokarburiranje alata za tlačni lijev obično se koristi kada se želi povećati otpornost abraziji i naljepljivanju aluminijske legure na površinu

alata [13]. Podaci o tvrdoći i debljini slojeva koji se mogu postići ovim postupcima kod čelika X38CrMoV51(H11) u usporedbi sa kaljenim i popuštenim stanjem prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Tvrdoća i debljina difuzijske zone dobivene različitim postupcima na čeliku X38CrMoV51 (H11) [13]

Postupak	Parametri postupka	Debljina sloja [μm]	Površinska tvrdoća HV 0.1	Tvrdoća jezgre HV 0.1	Faze prisutne u površinskom sloja
Kaljeno	1050 °C 40 min	--	580	580	(M) Martenzit
Nitrirano u plazmi	510 °C 10 h	200	1020	520	ϵ , γ , M, Cr_2N
Nitrokarburirano u plazmi (18h)	540 °C 18 h	120	830	550	M, ϵ
Nitrokarburirano u plazmi (36h)	530 °C 36 h	180	830	560	M, ϵ

2.3.5 POSTUPAK VANADIRANJA

Vanadiranje je termokemijska obrada difuzijom vanadija u površinu čelika u svrhu stvaranja vanadijevih karbida na temperaturama između 850 i 1200°C (ovisno o vrsti čelika). Proces se odvija u solnoj kupki koja uz boraks sadrži vanadij u obliku ferolegure i odgovarajuće aktivatore. Vanadiranje se provodi u loncima bez zaštitne atmosfere koji su izrađeni od vatrootpornog čelika. Mehanizam nastanka sloja odvija se tako što ugljik iz površinskog sloja čelika difundira ka površini i spaja se s vanadijem iz kupke te se tako povećava debljina karbidnog sloja (VC – karbidotvorac). Nakon toga provodi se kaljenje (direktno ili naknadno) radi postizanja tvrde podloge ispod tankog i vrlo tvrdog karbidnog sloja [19].

Nastali sloj sastoji se od vanadija i ugljika, praktično bez željeza. Ispod karbidnog sloja stvara se zona djelomične difuzije vanadija osiromašena ugljikom, koji je difundirao prema površini. Na debljinu karbidnog sloja značajan utjecaj imaju vrsta kupke, temperatura i

vrijeme trajanja procesa. Značajan utjecaj na odvijanje procesa ima sastav čelika, pošto ugljik izravno sudjeluje u stvaranju karbidnog sloja, a posredno je i legirni element u čeliku [19].

Svojstva vanadiranog sloja:

- posebno su otporni na abrazijsko trošenje,
- visoka tvrdoća (3200-3800 HV) [6]
- visoka kemijska postojanost.

Kalupi za tlačni lijev koji su vanadirani pokazali su bolju otpornost reakcijskom nataljenju u odnosu na nitriranje i nitro-karburiranje. Vanadij karbid predstavlja barijeru za difuziju željeza iz alatnog čelika u svrhu stvaranja intermetalnih spojeva. Zbog svoje visoke tvrdoće otporni su na abraziju neotopljenih čestica Si u aluminijskoj leguri i drugih nečistoća kao što su čestice oksida Al_2O_3 .

Postupak vanadiranja također ima svoje prednosti i nedostatke.

➤ ***Prednost postupka vanadiranja***

Standardne metode modificiranja površina stvaranjem karbidnog sloja zahtijevaju velike investicije, uzrokuju nastanak štetnih plinova i zahtijevaju višestruku toplinsku obradu. Alati za tlačni lijev oplemenjeni slojevima karbida ovim metodama imaju ograničenu otpornost na trošenje koje dovodi do prijevremenog kvara, čestih zastoja i visokih troškova izmjene alata i dijelova.

Postupak vanadiranja primjenjiv je u proizvodnji alata za industriju tlačnog lijeva aluminijska, za industriju proizvodnje stakla, polimera ili gume.

Primjenom ovog postupka toplinske obradbe može se postići sljedeće [6]:

- smanjenje utroška energije od 35-50%,
- smanjenje utroška vode za 20-50%,
- smanjenje emisije stakleničkih plinova za 20-40%,
- smanjenje troškova toplinske obrade za 5-15%,
- povećati produktivnost za 10-30%,
- povećanje dimenzijske točnosti,
- obradba dijelova komplicirane geometrije.

Proces vanadiranja sastoji se od:

- čišćenja nauljenih dijelova,
- predgrijavanja,
- procesa difuzije u solnoj kupki,
- ohlađivanja (u ulju, vodi, zraku),
- čišćenja i popuštanja.

Ovim postupkom smanjuju se višestruka toplinska obrada koja povećava utrošak energije i mogućnost nastanka grešaka, a osigurava se stvaranje vanadijevog karbida debljine od 5 do 15 μm unutar 1 do 12 sati obrade. Pri dužem vanadiranju ispod karbidnog sloja nastaje zona osiromašena ugljikom, što snižava tvrdoću nosive podloge.

➤ ***Nedostatak postupka vanadiranja***

Nedostatak ovog postupka su dimenzijske promjene koje nastaju nakon obrade. Njih je moguće izbjeći pravilnim definiranjem tehnološkog procesa izrade dijelova, pa je ovaj proces difuzijskog stvaranja karbidnog sloja primjenjiv i kod dijelova s visokim zahtjevima na dimenzijsku točnost. Metoda kaljenja je najpraktičnija metoda za redukciju dimenzijskih promjena nakon vanadiranja.

Visokotemperaturnim popuštanjem ili pothlađivanjem može se djelotvorno riješiti problem zaostalog austenita, pa će dimenzijska odstupanja poslije ove obrade biti minimalna [17]. Drugi način kompenzacije porasta dimenzija obratka uslijed stvaranja karbidnog sloja je izrada dijela na podmjeru.

2.3.6 POSTUPCI TOPLINSKOG PREVLAČENJA POVRŠINA ALATA ZA TLAČNI LIJEV ALUMINIJA

Ova skupina postupaka se temelji na procesima toplinskog prevlačenja sloja. Površinski sloj se stvara na površini završno obrađenog alata. Sam materijal supstrata izravno ne sudjeluje u nastajanju sloja, ali ima značajan utjecaj na praktičnu primjenjivost postupka. Postupci toplinskog prevlačenja mogu se izvoditi iz plinske faze kemijskim taloženjem (Chemical Vapour Deposititon - CVD postupci), ili fizikalnim taloženjem (Physical Vapour Deposition - PVD postupci).

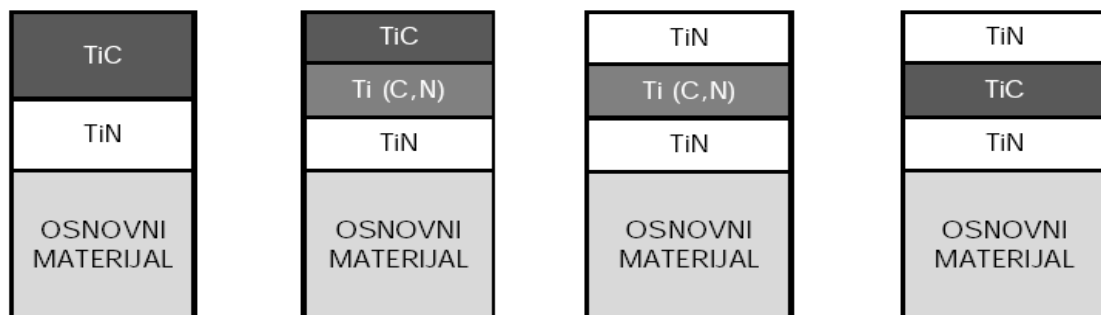
Temperature izvođenja CVD postupka su oko 1000°C, stoga je ovaj postupak primjenjiv na alatima od tvrdih metala. Alati izrađeni od alatnih čelika moraju se naknadno kaliti u vakuumskim pećima. PVD postupci imaju nižu temperaturu izvođenja, oko 500°C, što ih čini prikladnim za primjenu na alatnim čelicima za topli rad (imaju visoku otpornost popuštanju). Dodatnim ioniziranjem atmosfere (Plasma Added Physical Vapour Deposition - PAPVD tehnologija) moguće je procese taloženja provoditi na znatno nižim temperaturama. Time se omogućava stvaranje tvrdog sloja bez promjene svojstava materijala supstrata postignutih prethodnim obradama [13].

Postoje tri koraka izvođenja plinskog neparivanja, a to su:

1. isparavanje materijala prevlake,
2. transport plinovitog materijala prevlake od izvora do supstrata na koji se nanosi,
3. rast prevlake na supstratu.

Mekše prevlake nanešene ovim postupcima imaju široku primjenu tamo gdje se od prevlake traži mali koeficijent trenja, dok tvrde prevlake imaju dobru otpornost abrazijskom i adhezijskom trošenju, korozijsku postojanost i dobru otpornost na udarno opterećenje [13].

Dok se kod procesa difuzije metala u supstrat mijenjaju svojstva postojećeg površinskog sloja, procesom neparivanja nastaju novi površinski slojevi koji mogu biti homogeni kao što su npr. TiC i VC, te heterogeni slojevi kao što su npr. $B_4C + Al_2O_3$. Dakle ovim postupkom prevlačenja je moguće nanošenje jednog ili više različitih slojeva što je prikazano na slici 17.



Slika 17. Primjer prevlaka nastalih toplinskim neparivanjem [13]

Do 1985. je godine fizikalno prevlačenje titan - nitridnom (TiN) prevlakom bio jedini način prevlačenja alata za tlačni lijev, no tada je istraživanjima otkriven krom - nitrid (CrN) koji se također naporivao fizikalnim putem (PVD). Krom - nitridni (CrN) sloj pokazao je značajno povećanje eksploatacijskog vijeka trajanja alata u odnosu na TiN prevlaku odnosno sloj, što je prikazano u tablici 8.

Prilikom rada alata sa površinom modificiranom objema tehnologijama važno je efikasno hlađenje gravure kalupa, jer različiti koeficijenti toplinske dilatacije prevlake i supstrata uzrokuju velika smična naprezanja prelazne zone. Krom - nitridna (CrN) prevlaka, (obično debljine nekoliko mikrometara) ima manja unutrašnja naprezanja i toplinski je postojana do 800°C.

Tablia 8. Eksploatacijski vijek gravura i jezgri alata za tlačni lijev aluminiija od AISI H11 X 38 CrMoV 51 (Č4751) [13].

Obradak i ljevana legura	EKSPLOATACIJSKI VIJEK (broj ciklusa)		
	Bez prevlake	Prevlaka TiN	Prevlaka CrN
Odljevak od AlSi11	Max. 10000	Max. 25000	Max. 30000
Kućište uljnog plamenika AlSi9Cu3	3000 – 10000	--	Više od 25000
Lijevani poklopac alternatora AlSi8Cu3	Alat: 150000 Površina: 10000	-- Površina: 25000	Alat: 250000 Površina: 40000
Lijevani aluminijski provlakači AlSi9Cu3	100%	--	250 – 1500%
Remenica perilice rublja AlSi9Cu3	Ne koristi se zbog naljepljivanja Al	Više od 68000	Više od 92000
Ležajni poklopac elektrogeneratora AlSi7Mg	Alat: 150000 Površina: 10000	Alat: 250000 Površina: 40000	Znatno ekonomičnija nego prevlaka od TiN

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 POSTUPCI I PARAMETRI OKSIDACIJE ČELIKA KANTHAL - A1

Za provođenje eksperimenta izabran je čelik KANTHAL-A1. Kemijski sastav KANTHALA - A1 je sljedeći [11]: od 69.5 – 72 %Fe, od 20.5 - 23.5 %Cr, 0.08 %C, 5.8 %Al, 0.4 %Mn, 0.7 %Si, i 3 %Co.

Na uzorcima je provedena oksidacija postupkom žarenja pri različitim temperaturama i različitim trajanjima, kao i oksidacija u solnoj kupki AB1. Dimenzije uzoraka su bile: promjer 5 [mm] i dužina od 15 - 30 [mm].

Uzorci oznaka 1.1 i 1.2 su bili podvrgnuti visokotemperaturnoj oksidaciji postupkom žarenja u zračnoj atmosferi na temperaturi od 700°C u trajanju od:

- 10 sati za uzorak 1.1 (kraći),
- 20 sati za uzorak 1.2 (duži).

Uzorci oznaka 2.1 i 2.2 su bili podvrgnuti visokotemperaturnoj oksidaciji postupkom žarenja u zračnoj atmosferi na temperaturi od 1000°C u trajanju od:

- 10 sati za uzorak 2.1 (kraći),
- 20 sati za uzorak 2.2 (duži).

Uzorci oznaka 3.1, 3.2 i 3.3 su bili podvrgnuti oksidaciji u solnoj kupki AB1 u trajanju od:

- 4 sata za uzorak 3.1 (kraći),
- 1 sat za uzorak 3.2 (najkraći),
- 2 sata za uzorak 3.3 (najduži).

Pregled provedenih postupaka oksidacije, te parametri oksidacije za pojedini uzorak su dani u tablici 9.

Tablica 9. Postupci i parametri oksidacije

VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA (ŽARENJE U ZRAČNOJ ATMOSFERI)			
Oznaka uzorka	Duljina uzorka zalijanog u masu DuraFix	Trajanje oksidacije (držanje) [h]	Temperatura TO (žarenjem) [°C]
Uzorak 1			
1.1	Kraći uzorak	10 h	700°C
1.2	Duži uzorak	20 h	
Uzorak 2			
2.1	Kraći uzorak	10 h	1000°C
2.2	Duži uzorak	20 h	
OKSIDACIJA U SOLI AB1			
Oznaka uzorka	Duljina uzorka zalijanog u masu DuraFix	Trajanje oksidacije [h]	Temperatura solne kupke [°C]
Uzorak 3			
3.1	Srednji uzorak	4 h	340°C
3.2	Najkraći uzorak	1 h	
3.3	Najduži uzorak	2 h	

Nakon provedene oksidacije provedena su sljedeća ispitivanja uzoraka:

- metalografska ispitivanja,
- mikroanaliza oksidnog sloja skenirajućim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron Microscopy – SEM).

3.2 METALOGRAFSKA PRIPREMA UZORAKA

Cilj metalografske pripreme uzoraka je postizanje idealne ravne površine uzoraka, što znači da na površini ne smije biti ogrebotina ili bilo kojih drugih prostim okom uočljivih oštećenja. Korištenjem mehaničkih metoda pripreme gotovo je nemoguće postići idealno

glatku površinu, te će uvijek postojati neka minimalna oštećenja uočljiva uz pomoć optičkog mikroskopa. Metalografska priprema uzoraka zahtijeva određenu pažnju i vrijeme, a isto tako i specijaliziranu opremu.

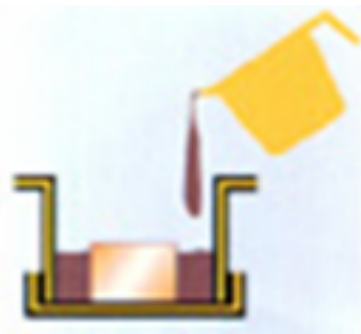
Postupak metalografske pripreme uzoraka se sastoji od nekoliko faza.

Prva faza metalografske pripreme bila je rezanje okomito na oksidni sloj koje se provodilo na mikrozalici uz konstantno hlađenje. Na slici 18. je prikazana mikrozalica.



Slika 18. Mikrozalica [20]

Druga faza metalografske pripreme je zalijevanje uzoraka u plastičnu masu (duromer ili plastomer). Postoji vruća i hladna tehnika zalijevanja u plastičnu masu. Vrste plastičnih masa za zalijevanje su: fenolne, akrilne i epoksidne. U ovom slučaju se koristila hladna tehnika zalijevanja sa brzo sušećom fenolnom masom DuraFix, (slika 19).



Slika 19. Shematski prikaz tehnike hladnog zalijevanja
plastičnom masom DuraFix [20]

Treća faza metalografske pripreme je brušenje i poliranje uzoraka. Ova faza se provodi 15 do 20 minuta nakon što se plastična masa za zalijevanje skrutne. Postupci brušenja i poliranja se provode na posebnim uređajima uz pomoć određenih brusnih papira i dijamantnih pasta, te isto tako određenih sredstava za podmazivanje (npr. obična voda).

Svi uzorci su redom bili podvrgnuti postupku:

1. ručnog brušenja sa brusnim papirom veličine abrazivnog zrna 220 [μm] i brzinom vrtnje 300 o/min,
2. strojnog brušenja brusnim papirom veličine abrazivnog zrna 6 [μm] i brzinom vrtnje 125 o/min,
3. strojnog poliranja sa dijamantnom pastom veličine abrazivnog zrna 6 [μm] i nakon toga 1 [μm] brzinom vrtnje 125 o/min.



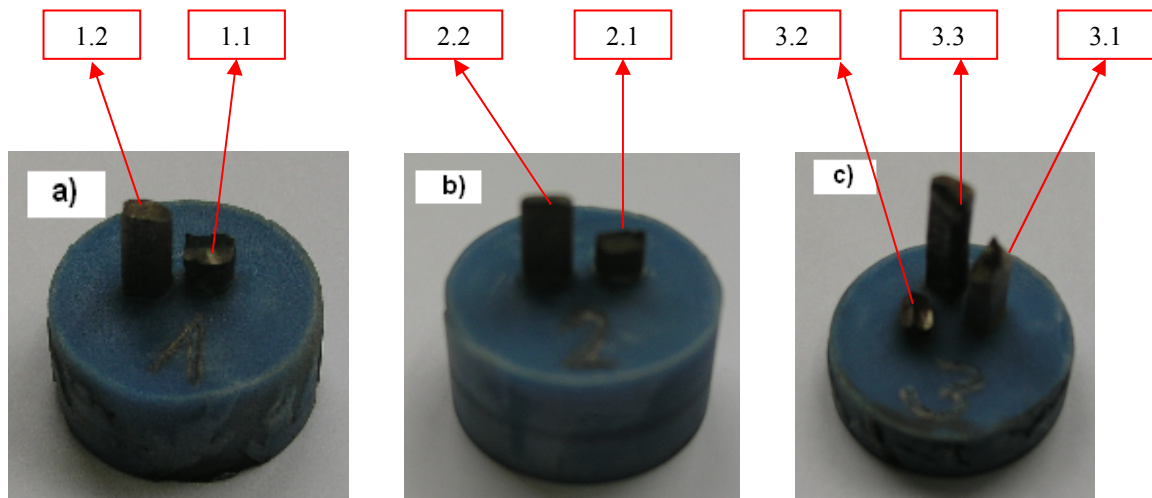
Slika 20. Uređaj za strojno brušenje i poliranje [20]

Četvrta faza metalografske pripreme je nagrivanje uzorka postupkom elektrolitskog nagrivanja zbog visokog udjela kroma (Cr) u leguri KANTHAL – A1 pod djelovanjem struje jakosti $I = 100$ [mA] u određenom vremenu $t = 30$ [s], gdje je pozitivna elektroda (anoda) bio uzorak, dok je negativna elektroda (katoda) bila posuda od austenitnog čelika (CrNi čelik) u kojoj se nalazio elektrolit (10% otopina anhidrid kromove kiseline u vodi) što je prikazano na slici 21.



Slika 21. Elektrolitsko nagrivanje

Metalografski pripremljeni uzorci označeni brojevima spremni za analizu mikrostrukture rubnog dijela poprečnog presjeka čelika KANTHAL - A1 su prikazani na slici 22.



Slika 22. Pripremljeni ispitni uzorci od čelika KANTHAL - A1 za analizu mikrostrukture:
a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3

3.3 ANALIZA MIKROSTRUKTURE U RUBNOM DIJELU UZORAKA

Jednostavnim postupcima kao što su oksidacija žarenjem (u zračnoj atmosferi na temperaturama od 700°C i 1000°C) i oksidacija u solnoj kupki AB1 željelo se na vanjskoj površini uzoraka kod čelika KANTHAL - A1 (legiranog aluminijem, 5.8%Al) postići stvaranje aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3), koji zbog dobre kemijske (otpornost na koroziju) i tribološke (otpornost na mehanizme trošenja) otpornosti ima dobra svojstva za primjenu alata za tlačni lijev aluminija.

Svrha provođenja analize mikrostrukture rubnog dijela poprečnog presjeka uzoraka suvremenim metodama karakterizacije materijala bila je utvrđivanje nastanka aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) postupkom oksidacije.

Analiza mikrostrukture se vršila uz pomoć:

- optičkog svjetlosnog mikroskopa (OSM) tipa OLYMPUS GX51 sa povećanjem 200x,
- skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM – Scanning Electron Microscopy).

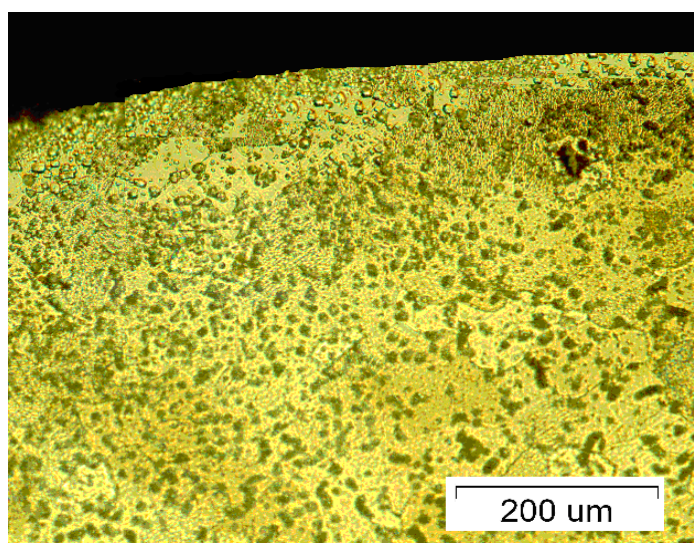
3.3.1 ANALIZA OKSIDNIH SLOJEVA OPTIČKIM SVJETLOSIM MIKROSKOPOM (OSM)

Analizom mikrostrukture materijala KANTHAL–A1 optičkim svjetlosnim mikroskopom se nakon provođenja postupaka oksidacije nije uspjelo utvrditi da li je došlo do stvaranja aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) na rubnom dijelu poprečnog presjeka uzoraka.

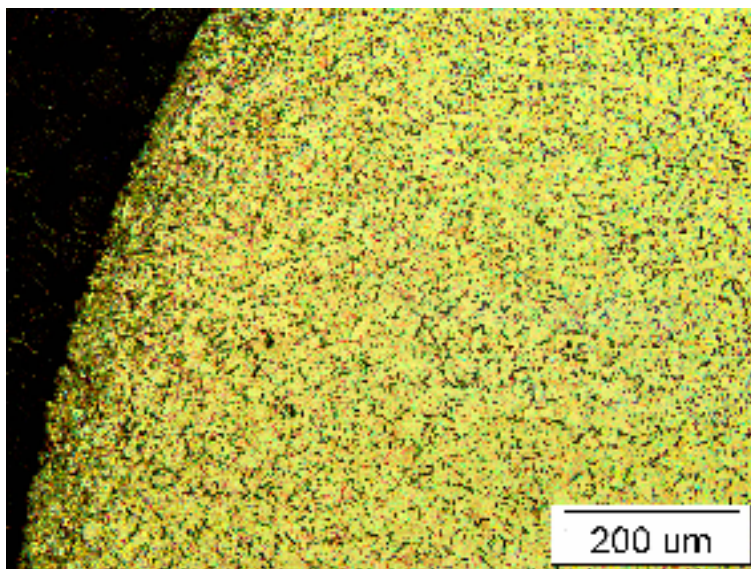
Uzrok tome bio je postupak elektrolitskog nagrivanja uzoraka, što dovodi do pojave poroznosti materijala po čitavoj površini poprečnog presjeka, a samim tim i do uništenja stvorenog oksidnog sloja. To je bio slučaj kod uzoraka oznaka 1.1 i 1.2 koji su bili podvrgnuti postupku oksidacije žarenjem na temperaturi od 700°C u trajanju od 10 i 20 sati (slike 23. i 24.).

Na analizom mikrostrukture pomoću optičkog svjetlosnog mikroskopa (OSM–a) moglo se uočiti da je kod provođenja postupaka oksidacije žarenjem u zračnoj atmosferi na temperaturi od 1000°C kod uzoraka oznaka 2.1 i 2.2 u trajanju od 10 i 20 sati došlo do rasta zrna, formiranja kromovih karbida duž granica zrna (pošto KANTHAL - A1 ima od 20.5 – 23.5 %Cr), te gomilanja nakupina kromovih karbida u obliku mjehurića (slike 25. i 26.). U unutrašnjosti uzoraka nalazila se nepromijenjena faza od netemperiranog martenzita.

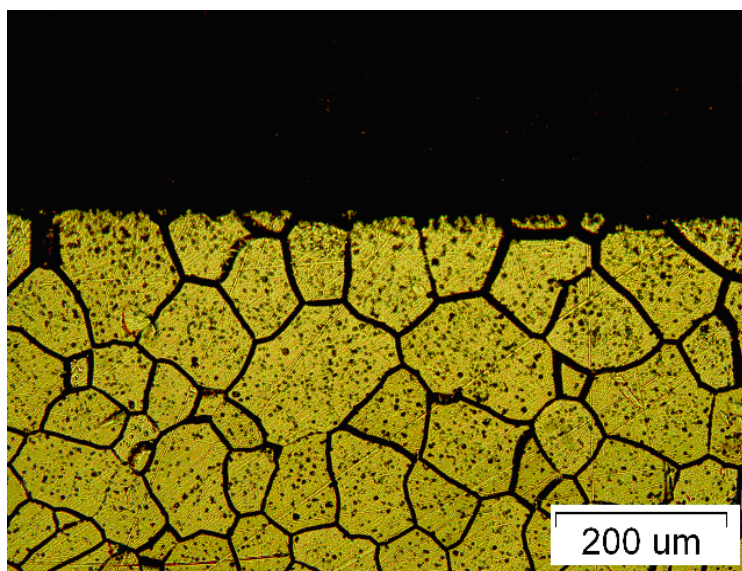
Na slikama 23. - 26. prikazane su mikrostrukture uzoraka oznaka 1.1 i 1.2, te mikrostrukture uzoraka oznaka 2.1 i 2.2 s povećanjem 200x.



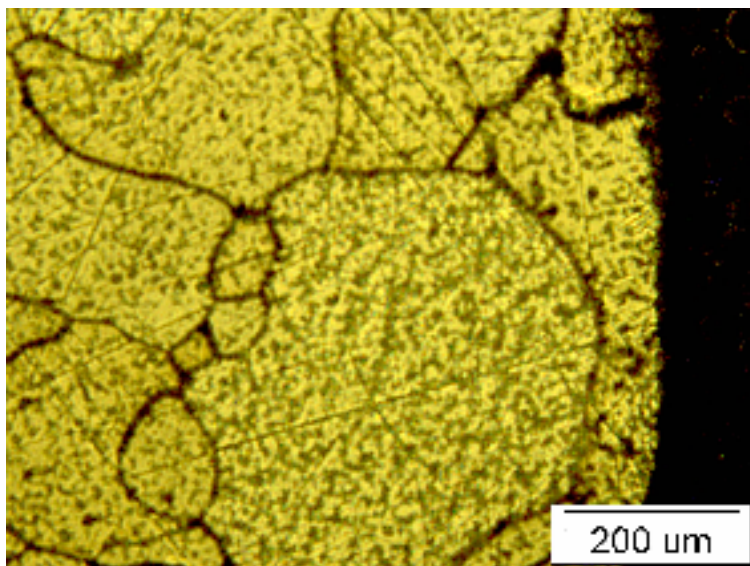
Slika 23. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.1



Slika 24. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 1.2



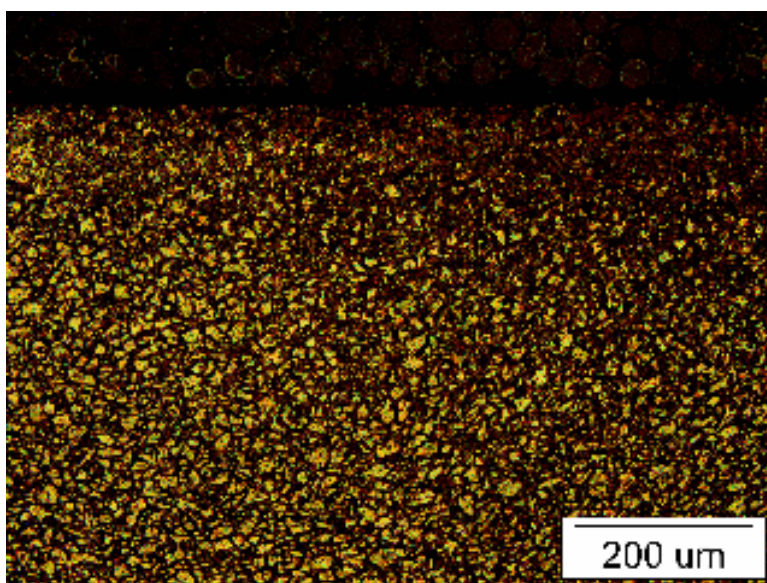
Slika 25. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.1



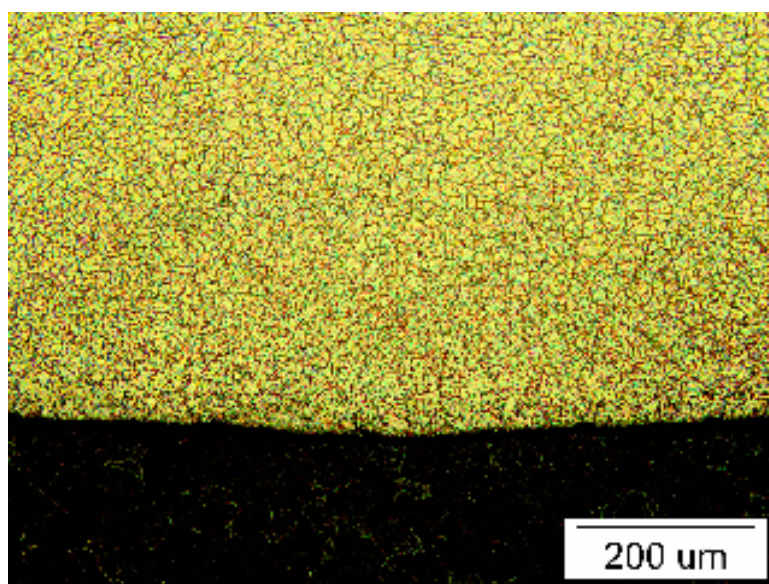
Slika 26. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.2

Kod postupka oksidacije u solnoj kupki AB1 pri temperaturi 340°C na uzorcima oznaka 3.1, 3.2 i 3.3 nije došlo do rasta zrna, no po granicama zrna mogu se uočiti kromovi karbidi. Temperatura od 340°C nije toliko visoka da bi moglo doći do znatnijih promjena u mikrostrukturi, te je oblik zrna ostao vrlo sitan u čitavom presjeku kod svih uzoraka.

Na slikama 27. – 29. može se primijetiti da je u rubnom dijelu uzoraka došlo do promjene u mikrostrukturi odnosno smanjenja zrna, najvjerojatnije zbog prethodne mehaničke obrade kovanjem.

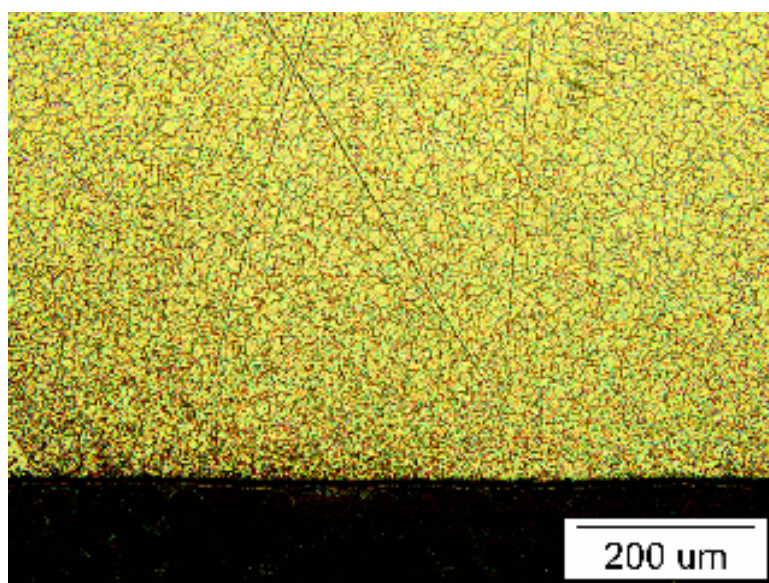


Slika 27. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.1



Slika 28. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.2

Na slici 29. prikazana je mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka oznake 3.3 na kojoj su kod provedbe postupka brušenja nastale ogrebotine (risevi) uslijed ispadanja (otkidanja) abrazivnog zrna iz brusnog papira, te se one nisu mogle potpuno ukloniti postupkom poliranja.



Slika 29. Mikrostruktura rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 3.3

3.3.2 ANALIZA OKSIDNIH SLOJEVA SKENIRAJUĆIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM)

Ispitivanje mikrostrukture provodilo se pomoću SEM-a uz povećanje 1800x na rubnom dijelu poprečnog presjeka uzoraka od čelika KANTHAL–A1 kod kojeg se postupcima oksidacije na površini željelo stvoriti oksidni sloj Al_2O_3 . Točkastom analizom utvrdio se kemijski sastav, a linijskom analizom raspodjela elemenata u poprečnom presjeku uzoraka na mikroanalizatoru kemijskog sastava.

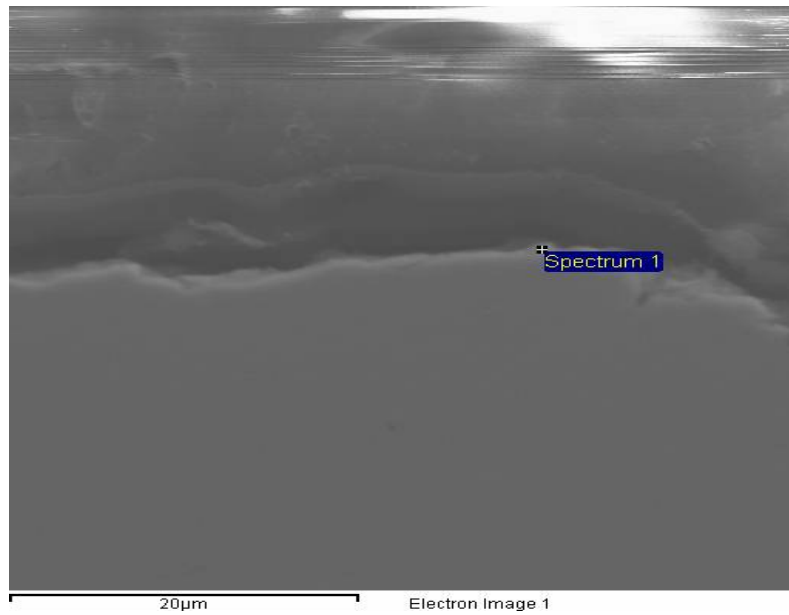
Analizom pomoću SEM-a utvrđeno je da je došlo do stvaranja tankog oksidnog sloja Al_2O_3 kod provođenja postupka oksidacije žarenjem, a isto tako i kod postupka oksidacije u solnoj kupki AB1.

3.3.2.1 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 1

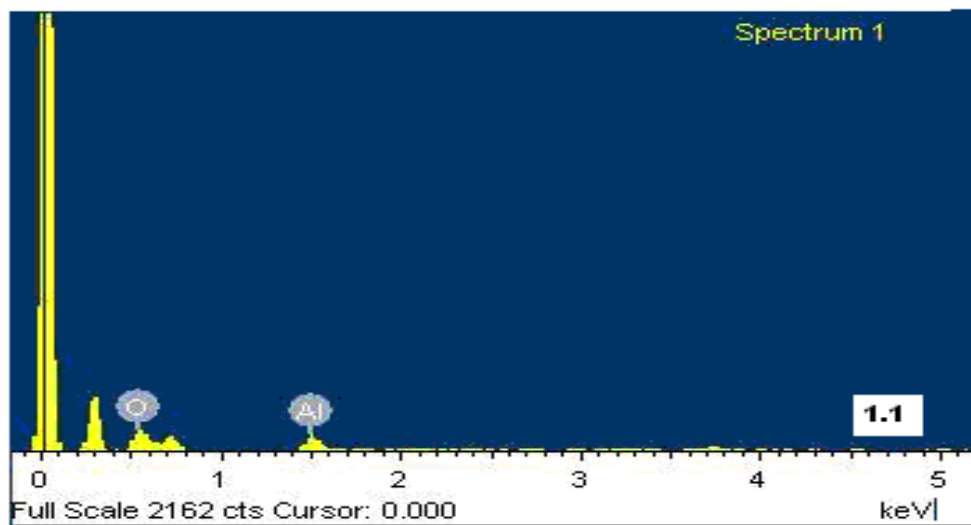
➤ *Uzorak oznake 1.1*

Analizom pomoću SEM-a utvrdilo se da je na uzorku oznake 1.1 koji je bio podvrgnut postupku oksidacije žarenjem u zračnoj atmosferi na temperaturi od $700^{\circ}C$ u trajanju od 10 sati došlo do nastanka aluminijevog oksidnog sloja (Al_2O_3) debljine $d_{sr} = 0.3 \mu m$.

Nakon što se uz pomoć SEM-a skenirao rubni dio uzorka 1.1 pod povećanjem od 1800x željelo se utvrditi koji je oksidni sloj nastao i kakva je raspodjela elemenata u sloju. Točkastom analizom u oksidnom sloju, točka „spektrum 1“ (slika 30.), utvrdio se kemijski sastav oksidnog sloja, a rezultati su prikazani u tablici 10. Također se linijskom analizom okomito na rub uzorka uz pomoć mikranalizatora kemijskog sastava ustanovio raspored elemenata u oksidnom sloju i vrsta oksidnog sloja.



Slika 30. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.1



Slika 31. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.1

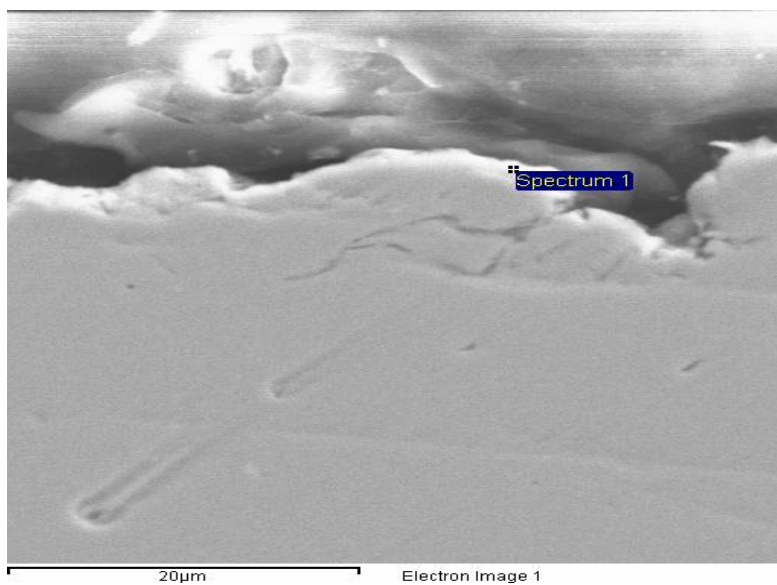
Tablica 10. Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju Al_2O_3 uzorka 1.1

Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	73.21	82.17
Aluminij	26.79	17.83
Ukupno	100	100

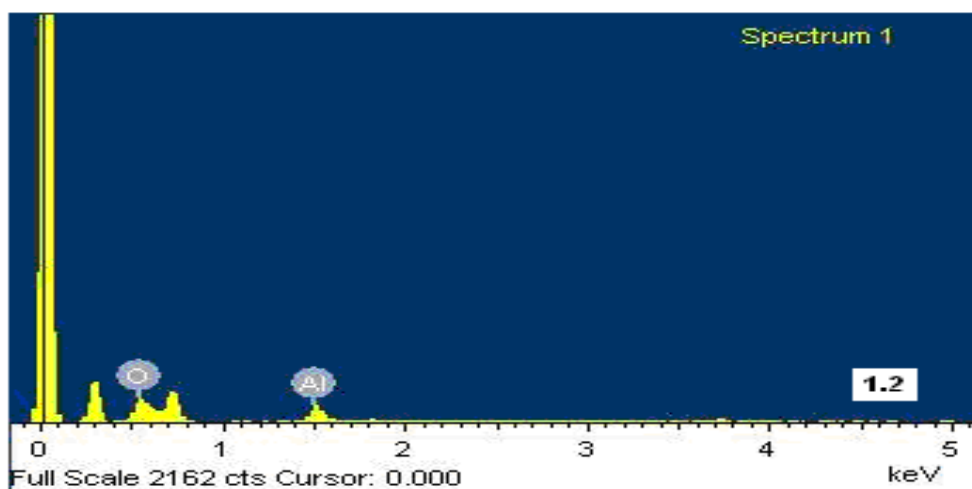
Metoda analize oksidnog sloja na ostalim uzorcima provodila se na isti način kao što je objašnjen postupak za uzorak oznake 1.1.

➤ *Uzorak oznake 1.2*

Utvrđeno je da je postupkom oksidacije žarenjem na temperaturi od 1000°C u zračnoj atmosferi u trajanju od 20 sati nastao aluminijev oksidni sloj (slika 32) debljine $d_{sr} = 0.4 \mu\text{m}$. U tablici 11. prikazan je raspored elemenata u nastalom oksidnom sloju Al_2O_3 .



Slika 32. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.2



Slika 33. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 1.2

Tablica 11. Težinski i atomski udio aluminijsa i kisika u oksidnom sloju Al₂O₃ uzorka 1.2

Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	72.31	81.49
Aluminij	27.69	18.51
Ukupno	100	100

3.3.2.2 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 2

Način provedbe analize oksidnog sloja provodio se isto kao i kod prethodnih uzoraka, gdje je uz pomoć SEM-a također utvrđeno da je postupkom oksidacije žarenjem na temperaturi od 1000°C u trajanjima od 10 i 20 sati stvoren aluminijev oksidni (Al₂O₃) sloj.

Udio elemenata kisika (O) i aluminijsa (Al) prikazan je u tablicama 12. i 13. Slike sa izmjerenom debljinom (na 6 mjesta za uzorak 2.1 i 7 mjesta za uzorak 2.2) stvorenog oksidnog sloja Al₂O₃ duž čitavog rubnog dijela poprečnog prejeka snimljene pomoću SEM-a prikazane su na slikama 36. i 39.

Jednadžba za izračun prosječne (srednje) debljine oksidnog sloja Al₂O₃ je sljedeća:

$$d_{sr} = \sum N_i / N_{uk} [\mu m],$$

gdje je:

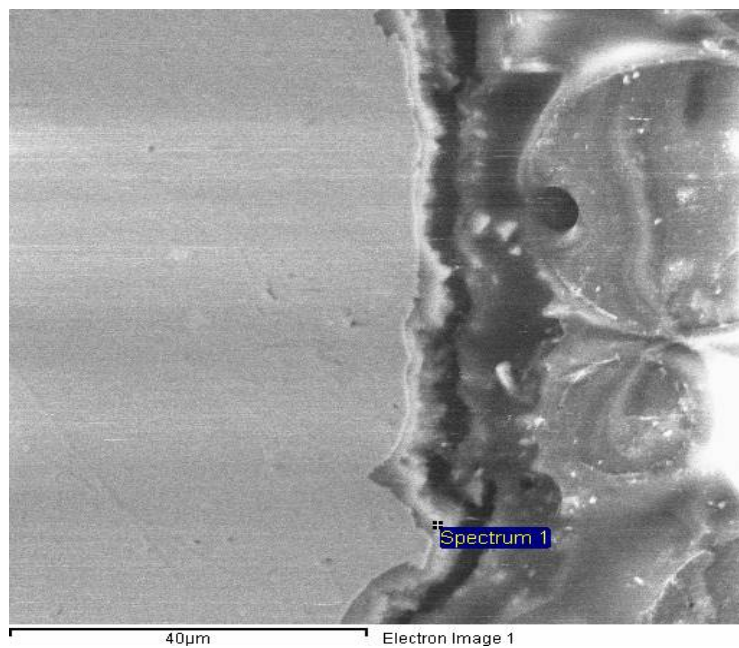
- d_{sr} – prosječna (srednja) debljina Al₂O₃ sloja
- N_i – ukupan zbroj izmjerenih debljina Al₂O₃ sloja,
- N_{uk} – broj provedenih mjerenja.

Kod uzoraka 2.1 i 2.2 obrađenih visokotemperaturnom oksidacijom postupkom žarenja na temperaturi od 1000°C nastao je sloj aluminijevog oksida (Al₂O₃) po vanjskoj površini uzoraka, što se nije moglo utvrditi na svjetlosnom optičkom mikroskopu zbog problema sa elektrolitskim nagrivanjem čelika KANTHAL - A1.

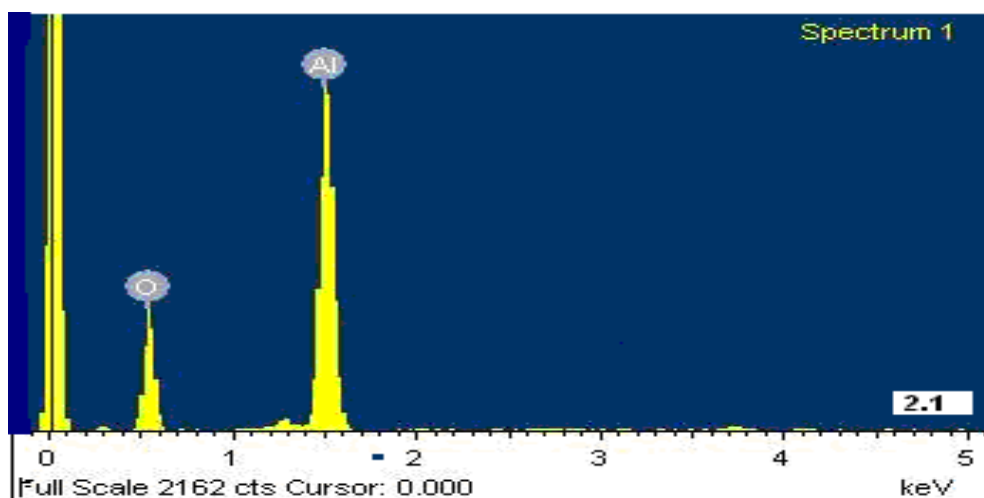
➤ *Uzorak oznake 2.1*

Prvo se isto kao i kod analize oksidnog sloja uzoraka oznaka 1.1 i 1.2 željelo pomoću SEM-a i mikroanalizatora kemijskog sastava ustanoviti je li došlo do stvaranja oksidnog sloja Al_2O_3 i kakva je raspodjela elemenata kisika (O), te aluminijska (Al) unutar sloja.

Na slici 34. može se vidjeti da je došlo do stvaranja oksidnog sloja Al_2O_3 , a raspodjela elemenata unutar sloja prikazana je u tablici 12.



Slika 34. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.1

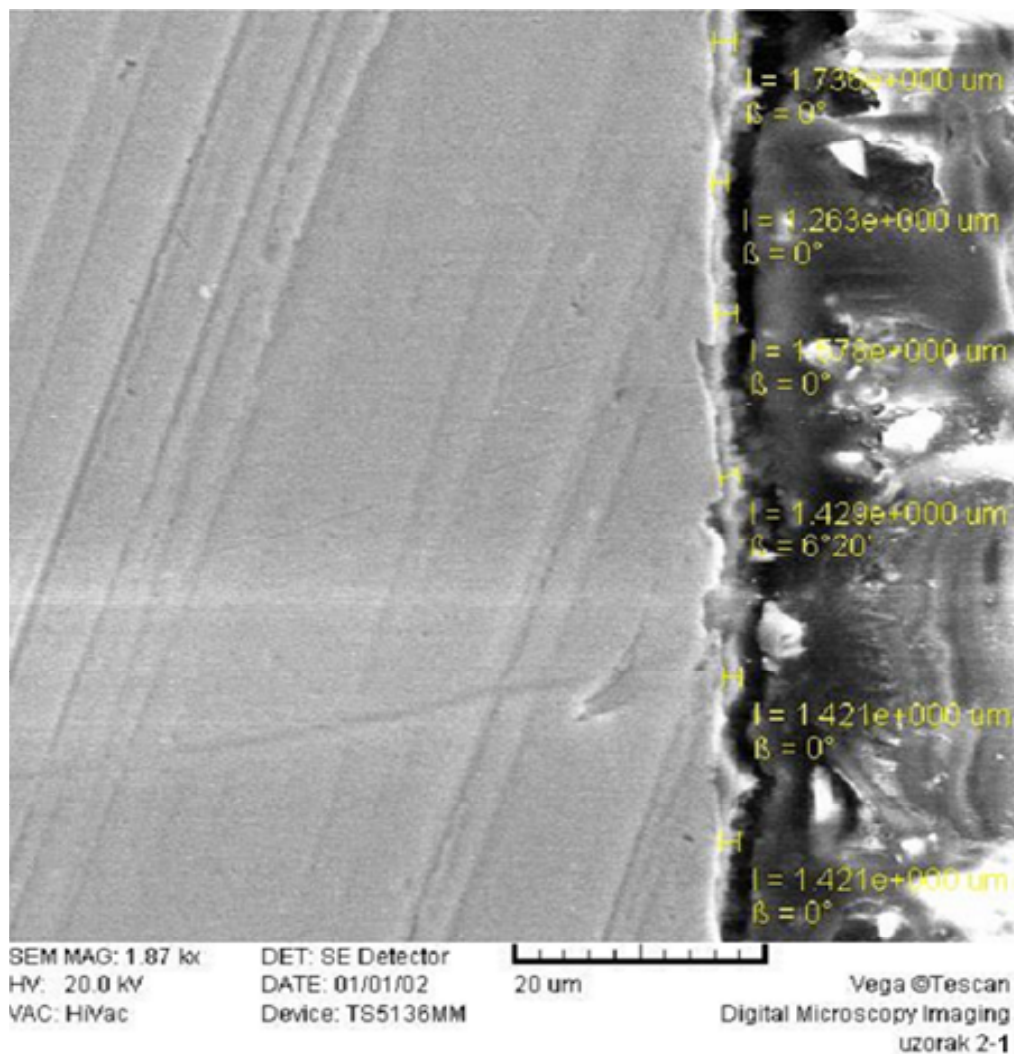


Slika 35. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.1

Tablica 12. Težinski i atomski udio aluminija i kisika u Al_2O_3 sloju uzorka 2.1

Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	50.18	662.95
Aluminij	49.82	37.05
Ukupno	100	100

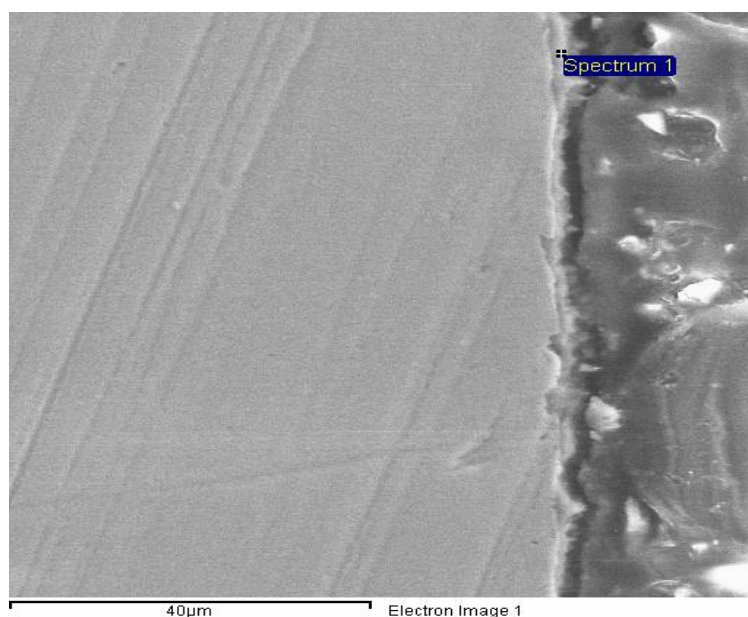
Na slici 36. može se uočiti da je postupkom oksidacije žarenjem na 1000°C i u trajanju od 10 sati došlo do stvaranja jednolikog oksidnog sloja Al_2O_3 duž čitavog rubnog dijela poprečnog presjeka uzorka 2.1 prosječne debljine $d_{\text{sr}} = 1.5 \mu\text{m}$.



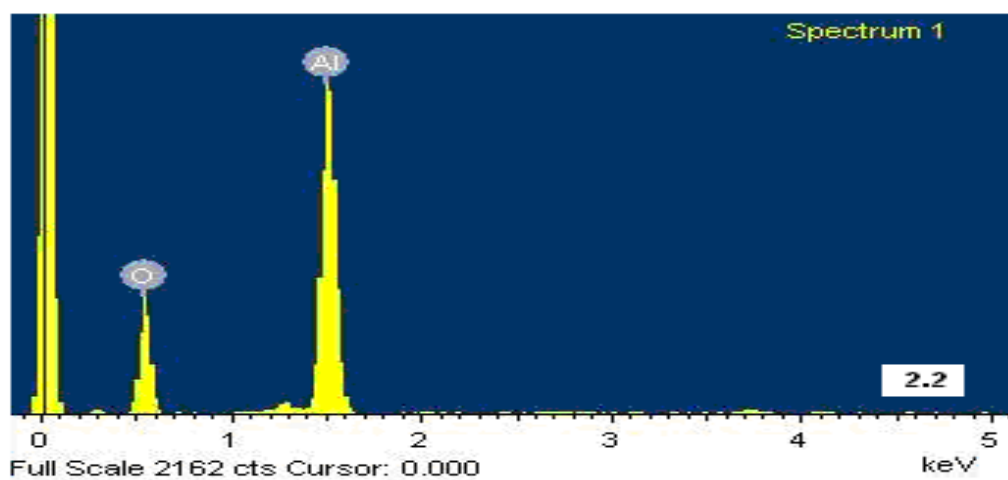
Slika 36. Slika uzorka 2.1 s prosječnom debljinom oksidnog sloja Al_2O_3 ($d_{\text{sr}} = 1.5 \mu\text{m}$)

➤ **Uzorak oznake 2.2**

Uzorak oznake 2.2 bio je podvrgnut postupku oksidacije žarenjem na temperaturi od 1000°C u trajanju od 20 sati.



Slika 37. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 2.2

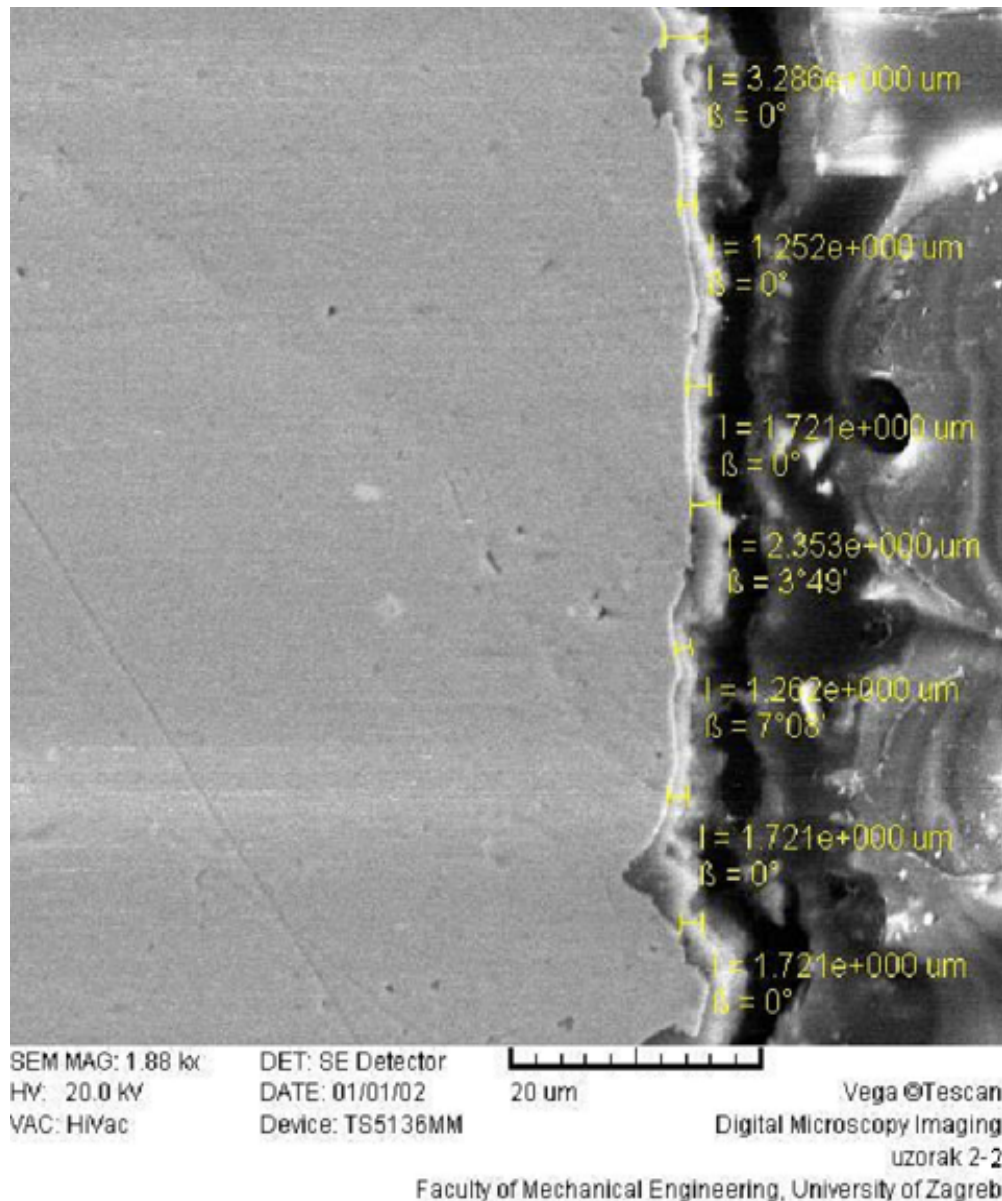


Slika 38. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 2.2

Tablica 13. Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju Al_2O_3 uzorka 2.2

Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	51.35	64.03
Aluminij	48.69	35.37
Ukupno	100	100

Ispitivanjem mikrostrukture pomoću SEM-a utvrđeno je da je nastao nešto deblji sloj Al_2O_3 nego što je to bilo kod oksidacije žarenjem u trajanju od 10 sati. Pri računanju srednje vrijednosti debljine oksidnog sloja za uzorak oznake 2.2 provedena su mjerenja na 7 mjesta kao što se vidi na slici 39., no mjerenje kojim se izmjerio najdeblji sloj Al_2O_3 ($d_{\text{max}} = 3.3 \mu\text{m}$) nije se koristilo za računanje prosječne (srednje) debljine sloja „ d_{sr} “.



Slika 39. Slika uzorka 2.2 s prosječnom debljinom oksidnog sloja Al_2O_3 ($d_{\text{sr}} = 1.7 \mu\text{m}$)

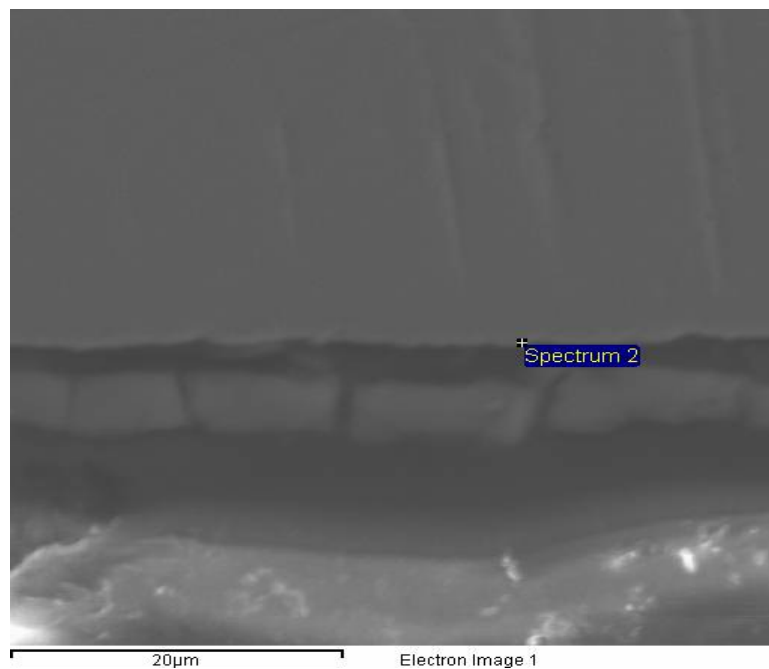
3.3.2.3 ANALIZA OKSIDNOG SLOJA UZORKA 3

Kod uzoraka 3.2 i 3.3 koji su bili podvrgnuti postupku oksidacije u solnoj kupki AB1 na 340°C analizom na SEM-u utvrđeno je da je došlo do stvaranja vrlo tankog aluminijskog oksidnog sloja (Al_2O_3) na površini čelika KANTHAL-A1. Uzorak 3.1 se nije moglo analizirati, jer je pri postupku elektrolitskog nagrizanja došlo do oštećenja (poroznosti) čitavog poprečnog presjeka, a isto tako i do uništenja vjerojatno stvorenog Al_2O_3 sloja.

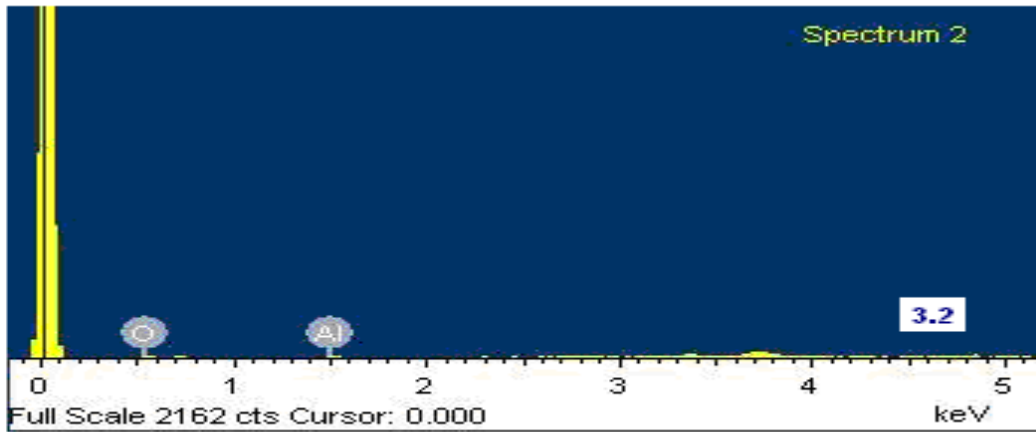
Najkompaktniji sloj nastao je na uzorku oznake 3.3 pri provođenju postupka oksidacije u solnoj kupki AB1 na 340°C u trajanju od 2sata.

➤ **Uzorak 3.2**

Postupkom oksidacije u solnoj kupki AB1 u trajanju od 1 sat na površini je nastao oksidni sloj Al_2O_3 male debljine $d_{sr} \approx 0.7 \mu\text{m}$, a udio elemenata određen linijskom analizom u odabranoj točki je prikazan u tablici 14.



Slika 40. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 3.2



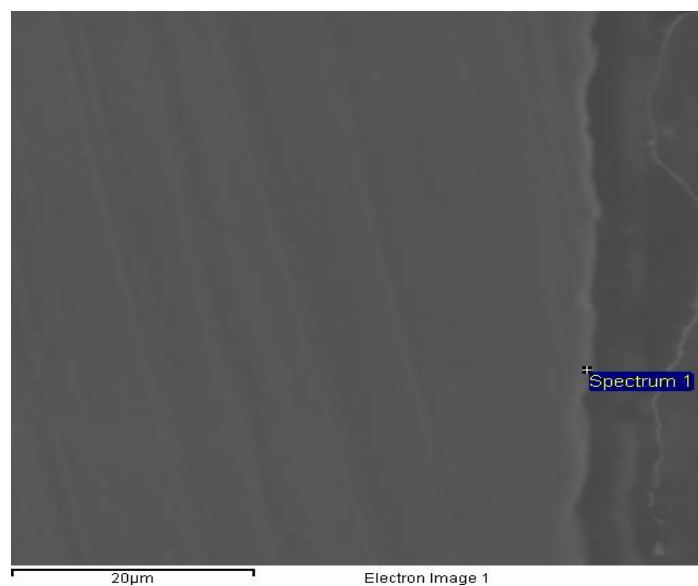
Slika 41. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 3.2

Tablica 14. Težinski i atomski udio aluminijsa i kisika u oksidnom sloju Al_2O_3 uzorka 3.2

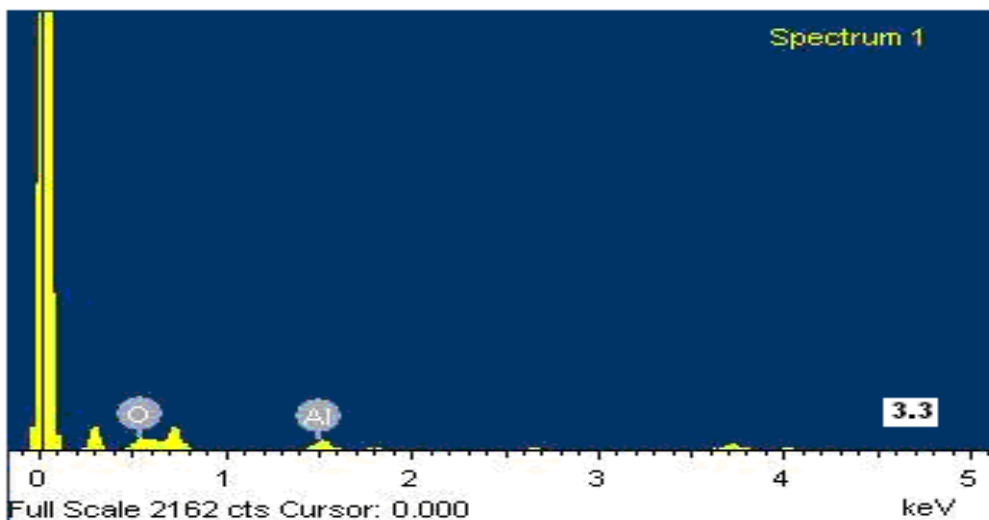
Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	74.04	82.79
Aluminij	25.96	17.21
Ukupno	100	100

➤ **Uzorak 3.3**

Kod oksidacije u solnoj kupki AB1 u trajanju od 2 sata na uzorku 3.3 također se stvorio Al_2O_3 sloj nešto veće debljine $d_{sr} = 0.9 \mu\text{m}$, a raspodjela elemenata određena je linijskom analizom (tablica 15).



Slika 42. Slika oksidnog sloja Al_2O_3 na uzorku 3.3



Slika 43. Linijska mikroanaliza elemenata oksidnog sloja Al_2O_3 uzorka 3.3

Tablica 15. Težinski i atomski udio aluminija i kisika u oksidnom sloju Al_2O_3 uzorka 3.3

Element	Težinski udio %	Atomski udio %
Kisik	68.02	78.20
Aluminij	31.98	21.80
Ukupno	100	100

Debljina sloja Al_2O_3 na uzorku 3.3 izmjerena uz pomoć SEM-a i mikroanalizatora slike iznosila je $\approx 1 \mu\text{m}$, a iz linijske analize može se uočiti da je ovaj sloj puno boljeg kemijskog sastava nego sloj kod uzorka 3.2. Bolja raspodjela elemenata znači da se više kisika vezalo na aluminij čime se postiže kemijski postojaniji i tribološki otporniji sloj raznim mehanizmima trošenja koji su predhodno navedeni u teorijskom dijelu rada.

3.3.4 ANALIZA REZULTATA

Postupkom oksidacije žarenjem na temperaturi od 700°C pri trajanju od 10 sati kod uzorka 1.1 i trajanju od 20 sati kod uzorka 1.2 došlo je do stvaranja tankog sloja Al_2O_3 sa podjednakim kemijskim sastavom i podjednake debljine $d_{\text{sr}} \approx 0.3 \mu\text{m}$, što upućuje na prenisku temperaturu oksidacije.

Kod oksidacije postupkom žarenja na temperaturi 1000°C u trajanju od 10 sati (uzorak 2.1) stvoren je oksidni sloj (Al_2O_3) sa manjim udjelom kisika i manjom prosječnom (srednjom) debljinom $d_{\text{sr}} = 1.5 \text{ } [\mu\text{m}]$, nego što je to bilo kod oksidacije žarenjem na temperaturi od 1000°C u trajanju od 20 sati (uzorak 2.2) gdje je stvoren Al_2O_3 sloj sa većim udjelom kisika i većom srednjom debljinom $d_{\text{sr}} = 1.7 \text{ } [\mu\text{m}]$.

Također se najdeblji sloj postigao na uzorku oznake 2.2 kod oksidacije postupkom žarenja na temperaturi 1000°C u trajanju od 20 sati, a iznosio je $d_{\text{max}} = 3.3 \text{ } [\mu\text{m}]$.

Dakle, što je veća temperatura i duže trajanje kod provođenja oksidacije postupkom žarenja dolazi do:

- bolje adsorpcije kisika u površinu osnovnog materijala (čelik KANTHAL – A1),
- bolje nukleacije i otapanja oksida u površini osnovnog materijala,
- boljeg rasta oksidnog sloja i unutarnje oksidacije (difuzije oksida u osnovni materijal),

što omogućuje stvaranje debljeg i kompaktnijeg aluminijevog oksidnog (Al_2O_3) sloja na površini čelika KANTHAL – A1 sa boljim kemijskim i mehaničkim svojstvima.

Postupkom oksidacije žarenjem u solnoj kupki AB1 kod uzorka oznake 3.2 u trajanju od 1 sata i kod uzorka oznake 3.3 u trajanju od 2 sata također se stvorio Al_2O_3 sloj.

Pri međusobnoj usporedbi dobivenih rezultata uzoraka oznaka 3.2 i 3.3 može se zaključiti da je sa dužim trajanjem oksidacije kod uzorka 3.3 nastao sloj sa većim udjelom kisika (O) i većom debljinom $d_{\text{sr}} \approx 0.8 \text{ } \mu\text{m}$, a posljedica toga su odmah i bolja mehanička otpornost, toplinska i kemijska postojanost u odnosu na uzorak 3.2.

Dakle i kod ovog postupka oksidacije vrijedi: što je trajanje oksidacije dulje postići će se Al_2O_3 sloj boljih kemijskih i mehaničkih svojstava.

4.ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada navedeni su osnovni mehanizmi trošenja alata za tlačni lijev aluminijski. Također su navedeni čelici koji se primjenjuju u izradi alata za tlačni lijev aluminijski kao i postupci modificiranja i prevlačenja površina u svrhu produljenja eksploatacijskog vijeka trajanja alata.

Posebno je obrađena mogućnost primjene čelika s povišenim udjelom aluminijski kod izrade alata za tlačni lijev aluminijski. Kod alata izrađenih od takvog čelika se postupcima oksidacije površine stvara zaštitni oksidni sloj aluminijski oksid (Al_2O_3). Al_2O_3 sloj ima visoku otpornost nataljivanju zbog visoke kemijske postojanosti, te visoku toplinsku stabilnost kao i otpornost na trošenje.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je oksidacija čelika KANTHAL – A1 kemijskog sastava: od 69.5 – 72 %Fe, od 20.5 - 23.5 %Cr, 0.08 %C, 5.8 %Al, 0.4 %Mn, 0.7 %Si, i 3 %Co. Oksidacija se vršila postupkom žarenja u zračnoj atmosferi pri temperaturama 700°C i 1000°C kao i postupkom oksidacije u solnoj kupki AB1 na temperaturi od 340°C.

Na uzorcima su provedena metalografska ispitivanja uz pomoć optičkog svjetlosnog mikroskopa (OSM - a) i skenirajućeg (SCANNING) elektronskog mikroskopa (SEM – a). Dobiveni rezultati pomoću SEM-a ukazuju na to da je žarenjem na temperaturi od 1000°C nastao Al_2O_3 sloj srednje debljine u granicama od 1.5 μm do 1.7 μm .

Kod uzoraka koji su bili podvrgnuti oksidaciji postupkom žarenja na temperaturi od 700°C nastao je Al_2O_3 lošijeg kemijskog sastava i manje debljine ($d_{sr} \approx 0.35 \mu m$) u odnosu na uzorke kod kojih se provodila oksidacija žarenjem na temperaturi od 1000°C, što se vidi po raspodjeli udjela elemenata aluminijski (Al) i kisika (O) unutar stvorenog sloja (tablica 10. i 11.) To upućuje na to da je temperatura od 700°C preniska za provedbu oksidacije čelika KANTHAL - A1 u svrhu stvaranja Al_2O_3 sloja kako dobre kemijske postojanosti tako i dobre otpornosti na mehanizme trošenja i dotrajavanja alata (npr. otpornost nataljivanju).

Kod uzoraka na kojima se provodila oksidacija postupkom žarenja na 1000°C stvorio se Al_2O_3 najboljih kemijskih svojstava, u odnosu na ostale postupke koji su bili provedeni u okviru ovog rada. To ukazuje na to da se promjenom odnosno povećanjem parametara kao što

su temperatura i dužina trajanja oksidacije postupkom žarenja može znatno utjecati na kemijska i mehanička svojstva stvorenog Al_2O_3 .

Kod provedbe oksidacije čelika KANTHAL - A1 u solnoj kupki AB1 na temperaturi od 340°C došlo je do stvaranja vrlo tankog Al_2O_3 sloja ($d_{\text{sr}} \approx 0.8 \mu\text{m}$) što upućuje na to da je potrebno provesti dodatno variranje parametara oksidacije kako bi dobili jednoličan dovoljno debeo oksidni sloj za primjenu.

Dakle, bilo bi korisno provesti i nastaviti daljnja ispitivanja, jer se oksidacija u solnoj kupki AB1 provodi pri niskoj temperaturi čime se ne utječe na strukturu osnovnog materijala, kao što je to slučaj kod oksidacije žarenjem na temperaturi 1000°C kod uzorka oznake 2.2 (slika 26.).

Daljnjim ispitivanjima testom uranjanja u rastaljeni aluminij potrebno je provesti analizu dobivenog aluminijskog sloja što u ovako kratkom roku nije bilo moguće provesti. Također bi se trebalo istražiti mogućnosti primjene oksidacije u vodenoj pari što se navodi u literaturi [14].

5. LITERATURA

- [1] Internet stranica:
➤ <http://crosbi.znanstvenici.hr>
- [2] Katavić I., "Ljevarstvo", Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet Rijeka, Rijeka, 1993.
- [3] Babić S., "Primjena tvrdih slojeva i toplinske obrade kod alata za tlačni lijev " SeminarSKI rad, 2004.
- [4] Ivušić V., "Tribologija", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogranje, Zagreb, 1998.
- [5] Brejčak I., Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1999.
- [6] Uzun Nikola, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [7] Cajner F., "Daljnji prilozi istraživanju toplinskog umora čelika za rad na povišenim temperaturama", Disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1988.
- [8] Inženjerski priručnik, IP4, Proizvodno strojarstvo, Materijali, Školska knjiga Zagreb, 1998.
- [9] Novosel M., Cajner F., Krumes D., "Alatni materijali", Slavonski Brod, 1996.
- [10] Borštner J., Letonja A., Rodić J., Černe F., "Alatni čelici", Metabiro, Zagreb, 1963.
- [11] Internet stranica:
➤ <http://www.matweb.com>
- [12] Internet stranica:
➤ <http://www.ss-industrijska-strojarska-zg.skole.hr>
- [13] Aljoša Vujnović, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [14] Darren T. Fraser, „Soldering in High Pressure Die Casting and Prevention by Lubricant and Oxide Layers“, Doktorski rad, Listopad 2000.
- [15] Internet stranica:
➤ http://mafia.fmf.uni-lj.si/seminar/fiks/2005_2006/
- [16] Engelmann R., „Salzbadtechnik“, Wiesbaden, 1998.

- [17] Stupnišek M., „Termokemijski posupci“, Metalbiro, Zagreb.
- [18] Laboratorij za toplinsku obradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [19] Stupnišek M., Matijević B., „Oplemenjivanje alata tvrdim karbidnim slojem, Savjetovanje, Suvremene tehnologije toplinske obrade čelika“, Zagreb 11. lipnja 1998.
- [20] Ivan Vorel, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2008.