

Ispitivanje svojstava čelika nakon dupleks postupaka boriranja s naknadnim kaljenjem

Tahiri, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:235:890825>

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

*Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-28***

Repository / Repozitorij:

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



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dominik Tahiri

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Dominik Tahiri

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na uloženom vremenu, prenesenom znanju i pomoći tijekom izrade rada te asistentu Filipu Žanetiću, mag. ing. mech.

Dominik Tahiri



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite



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

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 22 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student:

Dominik Tahiri

JMBAG: **0035217280**

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Ispitivanje svojstava čelika nakon dupleks postupaka boriranja s
naknadnim kaljenjem**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Steel properties after duplex heat treatment of boronising with
subsequent hardening**

Opis zadatka:

Boriranje je toplinsko-difuzijski postupak kod kojeg se u površinske slojeve čelika pri povišenim temperaturama (800°C - 1000°C) difundira kemijski element bor, koji sa željezom tvori željezne boride koji imaju vrlo visoku tvrdoću (1500-2100 HV) i otpornost na trošenje. Kako je za povećanje otpornosti na trošenje i produljenje životnog ciklusa proizvoda osim površinske tvrdoće jako bitna i debljina postignutog sloja, javlja se potreba za modificiranjem postojećih toplinsko difuzijskih postupaka boriranja. Jedan od načina poboljšanja otpornosti na trošenje je kombiniranje klasičnog postupka boriranja s naknadnim kaljenjem (dupleks postupak) čime bi se postigla puno bolja podloga na kojoj nastaje boridni sloj. U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati postupak boriranja i kaljenja čelika (opis postupka, primjena, postignuta mehanička svojstva), a u eksperimentalnom dijelu potrebno je propisati sami režim toplinske obrade (temperatura i vrijeme boriranja, temperatura kaljenja, sredstvo za gašenje). Zatim je potrebno odabratiti čelik koji bi bio prikladan za već spomenuti dupleks postupak, te je na uzorcima izrađenim od odabranog čelika potrebno provesti toplinsku obradu konvencionalnog i dupleks postupka (boriranja i naknadnog kaljenja), te analizom mikrostrukture i mehaničkih svojstava potvrditi uspješnost provedene toplinske obrade. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Datum predaje rada:

- 1. rok:** 24. 2. 2022.
2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok:** 28. 2. – 4. 3. 2022.
2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD	1
2. BORIRANJE.....	2
2.1. Bor	2
2.2. Općenito o boriranju.....	3
2.3. Postupci boriranja.....	7
2.3.1. Boriranje u plinovitom sredstvu	8
2.3.2. Boriranje u tekućem sredstvu.....	8
2.3.3. Boriranje u krutom sredstvu.....	8
2.4. Prednosti i nedostaci boriranja	10
2.5. Primjena boriranja	11
3. TOPLINSKA OBRADA.....	14
3.1. Kaljenje	16
3.1.1. Sredstva za gašenje.....	18
3.1.2. Zakaljivost i prokaljivost.....	21
4. EKSPERIMENTALNI DIO	23
4.1. Čelik X90CrMoV18	23
4.2. Toplinska obrada uzoraka	24
4.3. Priprema uzorka za analizu	25
4.3.1. Zalijevanje uzorka	25
4.3.2. Brušenje.....	26
4.3.3. Poliranje	26
4.3.4. Nagrizanje uzorka.....	27
4.4. Analiza na svjetlosnom mikroskopu	27
4.5. Ispitivanje tvrdoće po poprečnom presjeku	31
4.6. Otpornost na abrazijsko trošenje	34
5. ZAKLJUČAK	36
LITERATURA.....	37

POPIS SLIKA

Slika 1. Bor-blistavo smeđa ili crna krutina	2
Slika 2. Difuzija gibanja praznina	4
Slika 3. Tipovi boridnih slojeva	5
Slika 4. Slojevi borirane površine	6
Slika 5. Priprema obratka za boriranje u prašku	9
Slika 6. Borirani dio pumpe.....	11
Slika 7. Kuglični ventil.....	12
Slika 8. Borirani dijelovi automobila.....	12
Slika 9. Borirani dijelovi u industriji stakla.....	13
Slika 10. Općeniti dijagram toplinske obrade.....	14
Slika 11. Dijagram postupka kaljenja podeutektoidnog čelika.....	16
Slika 12. TTT dijagram kontinuiranog hlađenja.....	17
Slika 13. Faze ohlađivanja obratka.....	19
Slika 14. Krivulja brzine ohlađivanja.....	20
Slika 15. Burnsov dijagram.....	21
Slika 16. Peć za toplinsku obradu.....	24
Slika 17. Uredaj za rezanje.....	25
Slika 18. Uzorci zaliveni u polimernoj masi.....	26
Slika 19. Uredaj za poliranje.....	27
Slika 20. Svjetlosni mikroskop.....	28
Slika 21. Mikrostruktura uzorka B u nagriženom stanju, rub, povećanje 200x.....	28
Slika 22. Mikrostruktura uzorka B u nagriženom stanju, rub, povećanje 500x.....	29
Slika 23. Mikrostruktura uzorka A u nagriženom stanju, rub, povećanje 200x.....	29
Slika 24. Mikrostruktura uzorka A u nagriženom stanju, rub, povećanje 500x.....	30
Slika 25. Mikrostruktura uzorka A, polirano, rub, povećanje 500x.....	30
Slika 26. Mikrotvrdomjer Wilson – Wolpert Tukon 2100B.....	31
Slika 27. Tvrdoća po poprečnom presjeku.....	32
Slika 28. Uredaj za mjerenje otpornosti na abraziju.....	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva borida FeB i Fe ₂ B.....	4
Tablica 2. Vrste sredstava za boriranje.....	7
Tablica 3. Kemijski sastav čelika X90CrMoV18.....	23
Tablica 4. Tvrdoća jezgre po poprečnom presjeku mjerena HV0,1 metodom.....	31
Tablica 5. Površinska tvrdoća mjerena HRC metodom.....	33
Tablica 6. Površinska tvrdoća mjerena HV1 metodom.....	33
Tablica 7. Debljina boridnog sloja.....	34
Tablica 8. Otpornost na abraziju.....	35

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
c	J/kgK	Specifični toplinski kapacitet
E	kN/mm ²	Modul elastičnosti
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
HRC	-	Tvrdoća po Rockwellu
T	K	Temperatura
v_{kd}	°C/min	Donja kritična brzina gašenja
v_{kg}	°C/min	Gornja kritična brzina gašenja
x	µm	Mjerna debljina i udaljenost
ϑ	°C	Temperatura
ϑ_{TO}	°C	Temperatura toplinske obrade
φ	g/cm ³	Gustoća
λ	W/kgK	Toplinska vodljivost

SAŽETAK

Cilj ovog rada je ispitivanje svojstava čelika oznake X90CrMoV18 (Č4772) nakon dupleks postupka boriranja s naknadnim kaljenjem. Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela. Za povećanje otpornosti na trošenje i produljenje životnog ciklusa proizvoda osim površinske tvrdoće bitna je i debljina postignutog sloja. Zbog toga se javlja potreba za modificiranjem postojećih toplinsko difuzijskih postupaka. Jedan od načina poboljšanja otpornosti na trošenje je kombinacija klasičnog postupka boriranja s naknadnim kaljenjem (dupleks postupak) čime se postiže puno bolja podloga na kojoj nastaje boridni sloj. U teorijskom dijelu rada opisan je postupak boriranja i kaljenja čelika, dok je u eksperimentalnom dijelu provedena toplinska obrada boriranja i naknadnog kaljenja na odabranom čeliku X90CrMoV18.

Ključne riječi: boriranje, kaljenje, čelik X90CrMoV18, mjerjenje tvrdoće

SUMMARY

The aim of this work is to investigate the properties of steel marked X90CrMoV18 (Č4772) after duplex boronizing procedure with subsequent hardening. The paper consists of theoretical and experimental work. In order to increase the wear resistance and prolong the life cycle of the product, in addition to the surface hardness, the thickness of the achieved layer is also important. Therefore, there is a need to modify existing thermal diffusion procedures. One of the ways to improve wear resistance is to combine the classic boronizing process with subsequent hardening (duplex process), which achieves a much better substrate on which the boride layer is formed. In the theoretical part of the paper, the process of boring and hardening of steel is described, while in the experimental part, heat treatment of boring and subsequent hardening was performed on selected steel X90CrMoV18.

Key words: boring, hardening, steel X90CrMoV18, hardness measurement

1. UVOD

Boriranje pripada skupini toplinsko-kemijskih postupaka modificiranja površine i temelji se na difuziji kemijskog elementa bora (B) u površinu metala. Temperature obrade kod modificiranja površine postupkom boriranja iznose od 800 – 1000 °C, a trajanje postupka iznosi nekoliko sati. Kemijski element bor sa željezom tvori željezne boride koji imaju vrlo visoku tvrdoću (1500–2100 HV).

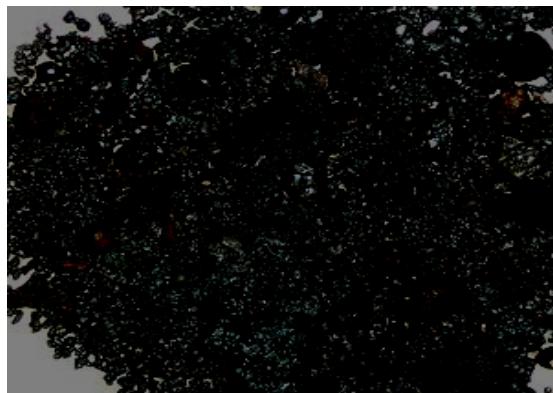
U prvom dijelu rada opisani su postupci boriranja (u plinovitom, tekućem i krutom sredstvu), prednosti i nedostaci boriranja te njegova primjena u raznim granama industrije. Nadalje, navedene su vrste postupaka toplinskih obrada te je opisan postupak kaljenja kao najrašireniji postupak toplinske obrade. U drugom, eksperimentalnom dijelu rada provedeni su postupci kaljenja, konvencionalnog boriranja te dupleks postupak boriranja s naknadnim kaljenjem na izabranom čeliku oznake X90CrMoV18. Zatim je provedeno ispitivanje mehaničkih svojstava i analiza mikrostrukture u cilju potvrde uspješnosti provedenih toplinskih obrada.

2. BORIRANJE

U ovom poglavlju opisat će se postupak boriranja koji pripada skupini toplinsko-kemijskih postupaka modificiranja površina. Prezentirati će se pojам boriranja, vrste i postupci, prednosti i nedostaci te njegova primjena u industriji.

2.1. Bor

Kemijski element bor dobio je ime po arapskoj riječi buraq ili perzijskoj riječi burah, koje označavaju mineral boraks. Spojevi bora poznati su tisućama godina, te su se primjenjivali u proizvodnji glazura i u metalurgiji. Godine 1808. u nečistom stanju izolirali su ga Sir Humphry Davy, Joseph Louis Gay-Lussac i Louis Jacques Thénard redukcijom ortoborne kiseline kalijem. Kao poseban element prepoznao ga je Jöns Jakob Berzelius 1824. godine. Prvi čisti uzorak bora izolirao je američki kemičar W. Weintraub 1909. godine.



Slika 1. Bor - blistavo smeđa ili crna krutina[1]

Elementarni bor može postojati u kristaliziranom i amorfnom obliku:

- Kristalizirani bor izuzetno je tvrd oblik bora. Tvrdoća mu je veća od tvrdoće karborunda. Kemijski je izuzetno inertna tvar, tako da ga od kiselina, mogu otopiti samo vruće i koncentrirane dušična i sumporna kiselina.
- Amorfni bor relativno je reaktiv oblik. Zagrijan u atmosferi zraka, zapali se na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, te gori dajući borov(III) oksid. Otapaju ga koncentrirana sumporna te koncentrirana dušična kiselina. Ako se na zraku tali s alkalijskim hidroksidom, nastaju odgovarajući alkalijski borati.

Bor spada u rijetke elemente koji su široko rasprostranjeni po Zemljinoj površini. U Zemljinoj kori nazočan je u masenom udjelu od oko 0.0003%. Veće količine nalaze se uglavnom u Sjevernoj i Južnoj Americi, te u Indiji [1].

Elementarni bor je vrlo teško dobiti u čistom stanju. Industrijski se dobiva redukcijom oksida,

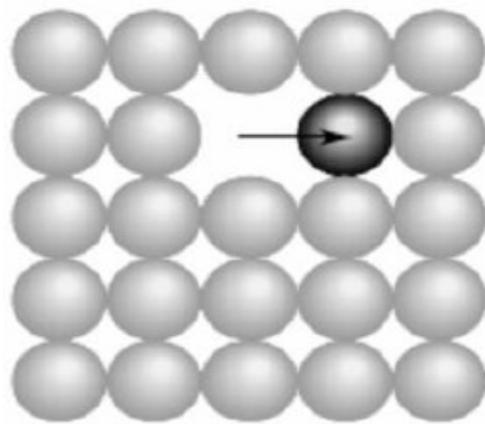
hidrida i halogenida bora. Elementarni bor upotrebljava se najviše u metalurgiji za uklanjanje kisika i dušika iz metala, za dodavanje čelicima radi poboljšanja svojstava termičke obrade, mehaničkih svojstava i otpornosti prema koroziji. Koristi se i za proizvodnju vatrostalnih i kemijski otpornih borida i specijalnih legura. Bor se upotrebljava kao materijal za izradu kontrolnih šipki nuklearnih reaktora kojima se regulira tijek i intenzitet reakcije. Razlog tome je velika moć apsorpcije termalnih neutrona u reaktoru koja je posljedica visokog udarnog presjeka borovih jezgara. Iz istog se razloga koristi za zaštitu od zračenja (poglavitno neutronskog), u detektorima neutrona, a u medicini za otkrivanje i ispitivanje tumora na mozgu. Najvažniji borov spoj je boraks, koji služi za dobivanje gotovo svih drugih borovih spojeva, za proizvodnju optičkog i laboratorijskog (borosilikatnog) stakla, emajla, za glasure, kao taljivo pri lemljenju, dodatak sredstvima za pranje, u kozmetici i u medicini kao antiseptik. Spojevi bora s vodikom, borani, strukturno su zanimljivi zbog manjka valentnih elektrona i zbog pretpostavke o tzv. tricentričnoj vezi u molekulama. Borani, kojih je glavni predstavnik diboran, B_2H_6 , služe za hidroboriranje u organskoj sintezi i kao raketna goriva, a kombinirani hidridi (boranati, borhidridi, npr. $LiBH_4$) kao važna reduksijska sredstva. Borov(III) klorid, BCl_3 , najvažniji borov halogenid, služi u metalurgiji i kao katalizator. Boridi, binarni spojevi bora s metalima, vrlo su tvrdi, kemijski postojani i pokazuju poluvodička svojstva, pa se rabe u elektronici [2].

2.2. Općenito o boriranju

Boriranje kao postupak modificiranja površine temelji se na difuziji kemijskog elementa bora u površinu metala. Ovisno o parametrima postupka boriranja dobiveni sloj sastoji se od jednofaznog ili dvofaznog sloja borida [3].

Difuzija je spontani prijenos tvari između dva ili više medija kroz njihovu dodirnu površinu ili polupropusnu membranu, a temelji se na izjednačavanju koncentracija toplinskim gibanjem čestica u medijima. Mediji mogu biti plinovite, kapljevite i čvrste tvari. Za razliku od plinova i kapljevinama, gdje toplinsko gibanje čestica uzrokuje međusobno miješanje dviju ili više tvari, u čvrstim tvarima atomi i ioni difuzijom mijenjaju mjesta u kristalnoj rešetki.

Difuzija je najbrža u plinovima, sporija u kapljevinama, a najsporija u čvrstim tvarima [4]. Na slici 2 je prikazan jedan od više načina difundiranja stranog elementa u kristalnu rešetku.



Slika 2. Difuzija gibanja praznina [5]

Difuznost nekog elementa predstavlja pokretljivost njegovih čestica u nekom plinovitom, tekućem ili čvrstom mediju, a ovisi o [5] :

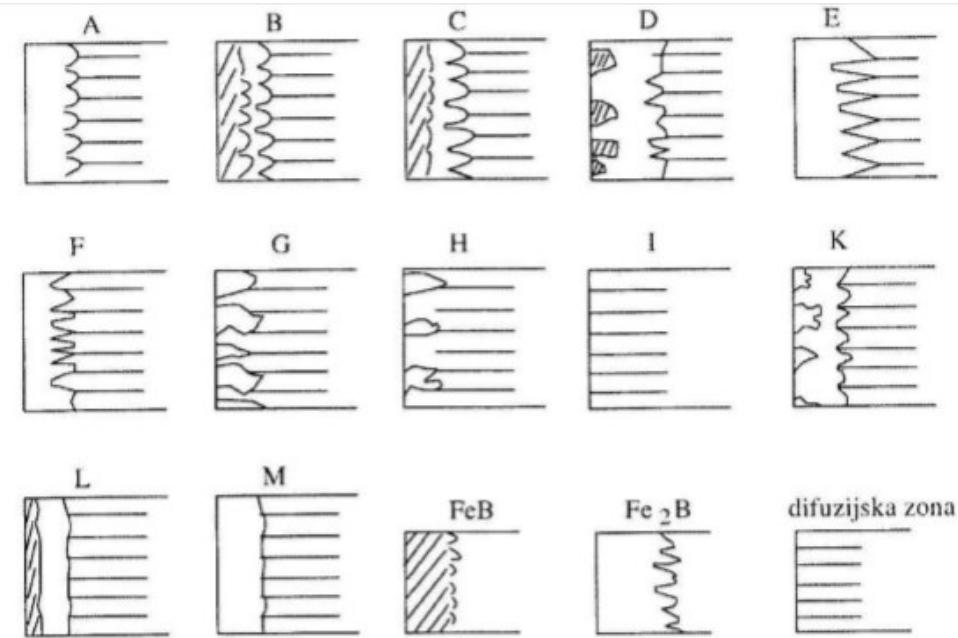
- vrsti medija u dodiru
- mehanizmu difuzije
- kemijskom sastavu osnovnog materijala
- koncentraciji difundirajućeg elementa
- tipu kristalne rešetke osnovnog metala
- uređenosti kristalne rešetke
- magnetskom stanju rešetke
- temperaturi.

Atomi bora su mali naspram kristalne rešetke željeza te lako difundiraju u materijal. Tijekom boriranja, difuzija i apsorpcija borovih atoma u metalnu rešetku formiraju borove spojeve tipa FeB ili Fe₂B koji tvore jednofazne ili višefazne borirane slojeve. Svojstva ovih borida prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva borida FeB i Fe₂B [6]

Tip boridnog sloja	FeB	Fe ₂ B
Postotak mase bora u spoju	16,2	8,83
Vrsta kristalne rešetke	Rompska	FCC
Linearni koficijent toplinskog rastezanja 10-6 m/mK	23	7.85
Tvrdoća HV _{0,1}	1900-2100	1800-2000
Tip napetosti u sloju	Vlačne	Tlačne

U ovisnosti o sastavu sredstva za boriranje i režimu boriranja (temperatura i trajanje procesa), mogu nastati različiti tipovi borida vidljivih na slici 3 [3].



Slika 3. Tipovi boridnih slojeva [3]

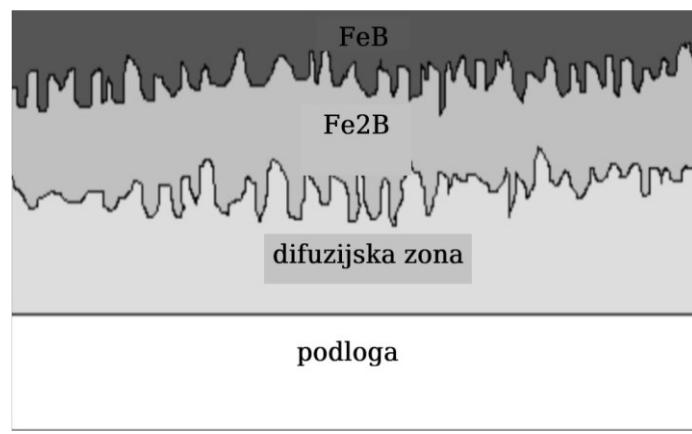
Opis tipova boridnih slojeva:

- Tip A: jednofazni sloj, isključivo FeB.
- Tip B: dvofazni sloj od Fe_2B i FeB, što tvori zatvoreni sloj.
- Tip C: dvofazni sloj; sloj FeB je tanji nego kod tipa B.
- Tip D: dvofazni sloj, ali se FeB zubi pojavljuju mjestimično i pojedinačno.
- Tip E: jednofazni sloj, samo Fe_2B jako "nazubljen".
- Tip F: jednofazni sloj, samo Fe_2B manje "nazubljen".
- Tip G: sloj se sastoji od pojedinačnih Fe_2B "zubi".
- Tip H: sloj od jako odijeljenih Fe_2B "zubi".
- Tip I: difuzijska zona.
- Tip K: nepravilan sloj.
- Tip L: dvofazni sloj od FeB i Fe_2B nalegnut ravno, "nenazubljen".
- Tip M: jednofazni sloj od Fe_2B nalegnut ravno, "nenazubljen".

Najpovoljniji tipovi boridnih slojeva su monofazni sloj Fe_2B , a prema slici to su tipovi E i F, a dopušta se još i tip D. Nije poželjno uobičajeno područje temperatura obrade od 800 do 1000

$^{\circ}\text{C}$ proširivati prema gore (više temperature obrade), jer bi inače došlo do lokalnog pregrijavanja i do stvaranja eutektika. Međutim, iznimno se kod debelih boridnih slojeva (oko 400 μm – za abrazijsko trošenje) dopušta temperatura obrade od 1050 $^{\circ}\text{C}$ [3].

Borirani slojevi radi svoje nazubljene morfologije vrlo dobro prianjaju na površinu osnovnog materijala što neki izvori nazivaju difuzijskom zonom. Uz spomenute spojeve, odnosno kao njihova podloga (u ovom slučaju) stoji difuzijska zona u kojoj je bor otopljen u vidu primarne čvrste otopine u osnovnom materijalu. Na slici 4 je vidljivo kako prvo nastaje Fe_2B sloj, a zatim FeB te njihova nazubljena morfologija [7].



Slika 4. Slojevi borirane površine [7]

Boridni sloj formiran na površini može biti jednofazni ili dvofazni sloj. Jednofazna formacija se sastoji od jednog sloja Fe_2B , dok se dvofazna tvorba osim sloja Fe_2B sastoji od sloja FeB . Nakon provedenog procesa boriranja ispod zone dobivenih boridnih slojeva nalazi se difuzijska zona. U toj zoni kemijski element bor je otopljen u feritu koji je zbog toga očvrsnuo [7].

Boriranjem se postiže postojanost prema višim temperaturama, niska sklonost hladnom zavarivanju te otpornost prema kiselinama i lužinama. Uslijed boriranja dolazi i do sniženja žilavosti i savojne čvrstoće. To znači, da je uz pravilan izbor parametara boriranja te uz pravilan odabir materijala i debljine boridnog sloja ovim postupkom moguće produljiti radni vijek strojnih elemenata za 3 da 10 puta [8]. Borirati se mogu konstrukcijski čelici, čelici za popuštanje, alatni čelici, metali dobiveni metalurgijom praha te tvrdi metali s volumnim udjelom vezivnog materijala (kobalta ili nikla) većim ili jednakim od 6%. Najčešće borirane legure su one na bazi željeza [9].

Nakon boriranja obratci se mogu dodatno zakaliti kako bi se povisila tvrdoća osnovnog materijala, ali treba paziti da se ne prijeđe temperatura boriranja. U tu svrhu potrebno je izabrati odgovarajuću zaštitnu atmosferu radi zaštite obradaka od oksidacije i odgovarajuće sredstvo za gašenje. Zbog tlačnih naprezanja u Fe_2B sloju i vlačnih u FeB sloju, ako on uopće postoji, ne

smije se koristiti voda radi prenaglog hlađenja i potencijalnog pucanja sloja te moguće propagacije loma kroz čitav obradak. Sredstva za gašenje koja su prihvatljiva su: ulje, solne kupke, zrak i inertni plinovi [10].

2.3. Postupci boriranja

Postupak boriranja može se provesti u različitim sredstvima koja sadrže bor, a koja mogu biti u tri agregatna stanja:

- boriranje u plinovitom sredstvu,
- boriranje u tekućem sredstvu,
- boriranje u krutom sredstvu.

U tablici 2 prikazane su vrste boriranja, sastav medija za boriranje te postupak boriranja za svaku vrstu.

Tablica 2. Vrste sredstava za boriranje [3]

Vrste boriranja	Sastav medija za boriranje	Postupak boriranja
Boriranje u plinovitom sredstvu	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3$ čisti ili vodik $\text{B}_3\text{H}_6 + \text{vodik}$ $(\text{CH}_3)_3\text{B} = 3\text{B}/(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{B}$	Plinovito sredstvo za boriranje na temp. obrade struji preko predmeta ugrijanog induksijski ili u cijevnoj peći
Boriranje u tekućem sredstvu	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 (+\text{NaCl/B}_2\text{O}_3)$ $\text{HBO}_2 + \text{NaF}$ Bor ili čvrsti borovi spojevi u Flouridnim taljevinama $\text{B}_4\text{C} (+\text{NaCl/BaCl}_2 + \text{NaBF}_4)$ Vodena otopina $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Elektroliza- predmet je katoda, grafit ili platina su anoda. Elektroliza- predmet je katoda, a sredstvo za boriranje anoda. Kupka je flouridna. Uranja se u rastaljeni sol, bez elektrolize. Indukcijsko ugrijavanje u vodenoj otopini.
Boriranje u krutom sredstvu (prašak ili pasta)	$\text{B}_4\text{C} + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{etilsilikat}$ Ferobor + Na_2AlF_6 + vodeno staklo Amorfni bor (+aktivator) Ferobor (+ aktivator) $\text{B}_4\text{C} + \text{aktivator}$	Indukcijsko ugrijavanje nakon nanošenja paste. Ugrijavanje u komornoj peći Pakovanje u prašak ili premazivanje pastom.

2.3.1. Boriranje u plinovitom sredstvu

Plinovito sredstvo za boriranje na temperaturi obrade struji preko predmeta ugrijanog indukcijski ili u cijevnoj peći. Kao plinovi koji odaju bor mogu se koristiti borovi halogenidi, diboran ili organski spojevi bora poput borovog trimetila i borovog trietila [3,11]. Prednosti ovog postupka su mogućnost preciznog podešavanja temperature, jednolika dobava bora zbog cirkulacije plina, te nema naknadne obrade zbog uklanjanja nepoželjnih produkata na površini [12].

Boriranje u plinu se rijetko koristi u praksi jer su sredstva u kojima se izvodi boriranje vrlo skupa, lako zapaljiva, sklona eksploziji te otrovna.

2.3.2. Boriranje u tekućem sredstvu

Kod ove vrste boriranja dijelovi koji se boriraju uranjuju se u vruće kupke rastaljenih, borom bogatih kapljevinu. Te tekućine obično se sastoje od boraksa i drugih soli (barijevog ili natrijevog). Boriranje u tekućem sredstvu se provodi na temperaturama višim od 850 °C, a karakteristično za ovaj postupak je da nastaje dvofazni sloj (FeB i Fe₂B spojevi) [13].

Postoje tri načina boriranja u tekućem sredstvu:

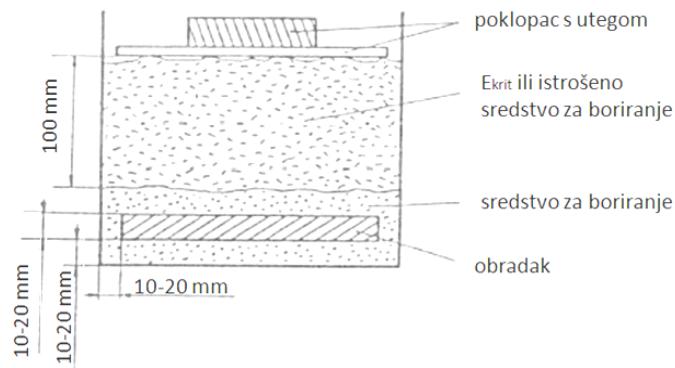
- boriranje u solnim kupkama s elektrolizom (koristi se boraks kao sredstvo za boriranje)
- boriranje u solnim kupkama bez elektrolize (koristi se rastaljena sol NaCl ili KCl s dodatkom natriumborfluorida (NaBF₄) i borkarbida (B₄C))
- boriranje u vodenim otopinama s induksijskim ugrijavanjem [3,11].

Prednost boriranja u tekućem sredstvu je ta što je omogućena cirkulacija rastaljenog sredstva, čime je moguće osigurati jednoliku dobavu bora na svim površinama. Nedostatak je što visoka viskoznost boraksovinih taljevin otežava ovaj postupak te što zbog djelovanja rastaljenog boraksa dolazi do korozije aparature. Na cijenu postupka utječe i velika potrošnja energije te dodatni troškovi koji nastaju zbog potrebe odlaganja potrošenih soli [3,11,13].

2.3.3. Boriranje u krutom sredstvu

Boriranje u krutom sredstvu je najstariji i najčešće korišteni postupak boriranja. Kod ove vrste boriranja koristi se prašak ili pasta. Boriranje u krutom sredstvu odlikuje kratko vrijeme i niska temperatura boriranja te uglavnom nastaje samo Fe₂B sloj, što je bolje jer je FeB sloj krhak i za razliku od Fe₂B sloja, gdje se pojavljuju unutarnja tlačna naprezanja, kod FeB sloja se pojavljuju vlačna. Ako je visoki udio FeB sloja, velika razlika u naprezanjima može dovesti do pucanja cijele boridne prevlake [10].

Boriranje u prašku se provodi na način da se prethodno pripremljeni dijelovi stavlju u kutije izrađene od čeličnog lima i sa svih strana oblažu slojem praška za boriranje debljine 8 do 10 mm [3,11]. Povrh smjese novog praška u kutiju se stavlja 100 mm istrošenog praška za boriranje ili Ekrit (sredstvo za sprječavanje pristupa kisika iz zraka tijekom procesa boriranja). Na kraju se na kutiju stavlja poklopac s utegom, te stavlja u peć zagrijanu na temperaturu boriranja. Na toj temperaturi aktivator će reagirati sa sredstvom bogatim borom te će doći do stvaranja plinovitih spojeva bora. Kada plin dođe u dodir s površinom, disocira se i omogućuje boru difuziju u površinske slojeve obratka [13]. Nakon završetka boriranja, koje se obično kreće u rasponu od 1 do 12 sati, kutije se vade iz peći i hlađe na zraku. U slučaju da trajanje boriranja nije predugo, prašak za boriranje može se koristiti više puta. Prilikom ponovnog boriranja potrebno je u stari prašak dodati 30 do 40 % svježeg praška i dobro ga izmiješati s recikliranim. Takvu smjesu moguće je koristiti 5 do 6 puta. U slučaju dugotrajnog boriranja (20 i više sati) ne može se koristiti reciklirani prašak [14,15]. Na slici 5 je prikazan pripremljen obradak za boriranje u prašku.



Slika 5. Priprema obratka za boriranje u prašku [16]

Prah za boriranje nije monofazan već je smjesa triju komponenata:

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

Kao aktivna sredstva koja su bogata borom koriste se amorfni bor, ferobor ili borov karbid. Amorfni bor i ferobor imaju veći borni potencijal i osiguravaju dobivanje debljih slojeva, ali su skuplji od borovog karbida [14].

Aktivator ubrzava reakciju kojom nastaju boridi te promiče difuziju. Najčešće korišteni aktivatori

su: boraks, KBF₄, KCl, NaCl, AlCl₃.

Inertna ispuna služi da spriječi pretjerane reakcije bora iz aktivnog sredstva sa željezom, sprječava oksidaciju borovih karbida i bora te za lakše odstranjivanje praha sa obratka po završetku procesa. Također smanjuje stupanj poroznosti sloja, a najčešće su u toj primjeni SiC i Al₂O₃ [10].

Boriranje u pasti provodi se kada je klasično boriranje u krutom sredstvu komplizirano, dugotrajno, skupo ili kad se radi o dijelovima velikih dimenzija kojima nije potrebno borirati cijelu površinu. Pasta se nanosi u određenoj debljini (najčešće 3 mm). Zatim slijedi ugrijavanje obratka u plinskoj zaštitnoj atmosferi na temperaturi od 800 do 1000 °C. Prednosti boriranja pomoću paste uključuju manju potrošnju paste od praška, jednostavniju pripremu te manju potrošnju energije ugrijavanja [14].

Prednost boriranja u krutom sredstvu u odnosu na ostale konvencionalne postupke boriranja je prvenstveno u tome što se radi o jednostavnom postupku koji ne zahtijeva posebnu opremu. Za ovaj postupak dovoljno je imati komornu peć s mogućnošću ugrijavanja na temperaturu do 1000 °C. Osim toga, troškovi opreme i korištenih sredstava su manji nego kod ostalih postupaka boriranja, a pri boriranju se ne oslobađaju otrovni plinovi. Nedostatak ovog postupka je u tome što su potrebne visoke temperature da bi se osiguralo kraće vrijeme boriranja [12].

2.4. Prednosti i nedostaci boriranja

Prednosti boriranja u odnosu na druge termokemijske postupke površinske toplinske obrade su [8,13] :

- visoka tvrdoća boridnih površina,
- postojanost tvrdoće na povišenim temperaturama,
- visoka otpornost na trošenje (abraziju, adheziju, eroziju, kavitaciju),
- velika postojanost na djelovanje neoksidirajućih kiselina (klorovodične, sumporne i fosforne kiseline) i lužina,
- mogućnost toplinske obrade nakon boriranja,
- otpornost na oksidaciju na temperaturama do 850 °C,
- otpornost na agresivno djelovanje rastaljenih metala.

Nedostaci boriranja su [13,17]:

- skuplji postupak od cementiranja i nitriranja,
- promjena dimenzija prilikom boriranja,

- zanemarivo povećanje otpornosti na zamor materijala,
- negativan utjecaj na dinamičku izdržljivost.

Tijekom boriranja u površinskim slojevima metala stvaraju se jednofazni ili višefazni boridi. Velike tvrdoće boridnih slojeva osiguravaju dobru otpornost na abrazijsko trošenje. Boridne slojeve također odlikuje i izvrsna otpornost na trošenje na temperaturama iznad 650 °C, budući da se na toj temperaturi stvara tanki oksidni film na površini koji smanjuje faktor trenja [18]. Boriranje također poboljšava i koroziju postojanost čelika. Pokus koji to dokazuje, sastoji se od uranjanja boridnih uzoraka u vruću 18 % otopinu klorovodične kiseline, dolazi do potpunog rastvaranja osnovnog materijala, dok je boridni sloj ostao gotovo netaknut [15]. Kada govorimo o površinskoj hrapavosti, boriranje negativno utječe na površinske hrapavosti finije od 3 µm. Zbog toga se može reći da u velikom broju slučajeva, nakon boriranja nije potrebna naknadna strojna obrada, što je i povoljno jer je naknadna strojna obrada otežana zbog velikih površinskih tvrdoća. Ukoliko ipak postoji potreba za naknadnom strojnom obradom, nužno je koristiti dijamantne alate i brusne ploče od korunda ili silicijevog karbida slične tvrdoće [15].

2.5. Primjena boriranja

Boriranje se primjenjuje za strojne elemente kao što su: čahure, valjci, dijelovi ventila, hidrauličke spojnice, vodilice, vratila, vretena, sapnice, vijčanici, zupčanici s kosim zupcima i dr. Također primjenjuje se za alate i dijelove alata poput: dijelova uređaja za ekstruziju i injekcijsko brizganje, matrica za probijanje, prešanje i duboko vučenje, dijelove kalupa, alate za savijanje, vučenje žice, valjke za oblikovanje, očvršćivanje i gravitiranje, alate za prešanje.

Slika 6 prikazuje borirani dio pumpe.



Slika 6. Borirani dio pumpe [19]

U kemijskoj industriji problem trošenja sapnica za uljne gorionike i sapnica za odlaganje tekućeg otpada riješen je boriranjem. Prolazak ulja, pare i tekućeg otpada pod tlakom od 8 bara uzrokovao je veliko trošenje sapnica.

Boriranjem se radni vijek ovih elemenata izrađenih od čelika produljio 2 do 3 pute [8]. Slika 7 prikazuje kuglični ventil.



Slika 7. Kuglični ventil [19]

U automobilskoj industriji imamo primjer pogonskih zupčanika uljnih pumpi čije su se performanse boriranjem toliko popravile da su postale standardni dio nekih modela Volkswagenovih automobila [13].

Slika 8 prikazuje borirane dijelove automobila.



Slika 8. Borirani dijelovi automobila [19]

Boriranje se prvenstveno primjenjuje u uvjetima kada se želi povećati otpornost prema trošenju, i to abrazijskom, adhezijskom i erozijskom trošenju. Isto tako, za određene eksploatacijske uvjete moguće je, definiranjem parametara postupka i načina boriranja dobiti tražena svojstva.

Boriranjem srednje legiranih čelika moguće je zamijeniti visokolegirani čelik.

Slika 9 prikazuje primjenu boriranja u industriji stakla gdje se boriraju dijelovi za proizvodnju staklenih boca u svrhu lakšeg odvajanja stakla od metala.

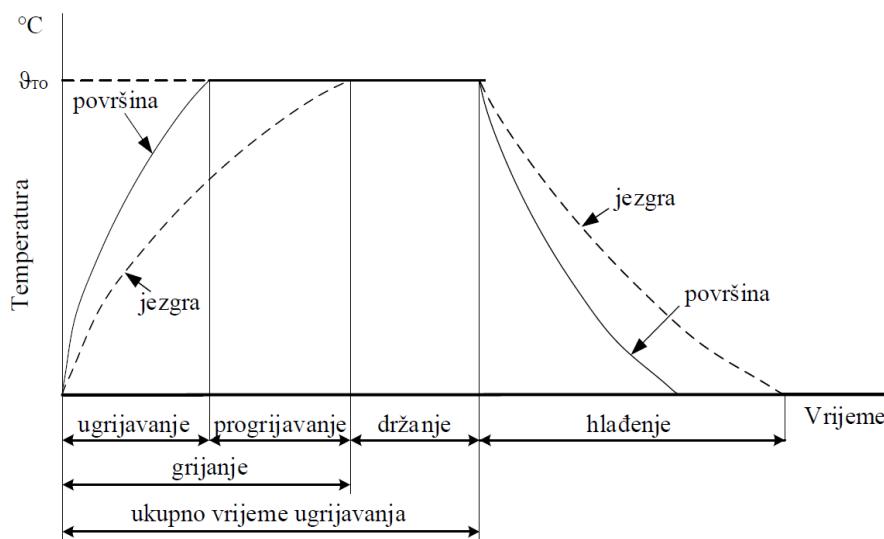


Slika 9. Borirani dijelovi u industriji stakla [19]

3. TOPLINSKA OBRADA

Toplinska obrada je postupak u kojem se materijal namjerno podvrgava temperaturno-vremenskim ciklusima kako bi se postigla željena mikrostruktura, a time i željena svojstva (mehanička, fizička, kemijska) [6]. Toplinskom obradom se materijal zagrijava do određene temperature, drži na toj temperaturi i hlađi određenom brzinom pri čemu dolazi do promjene strukture materijala. Osnovni parametri toplinske obrade su temperatura T (K), ϑ ($^{\circ}\text{C}$) i vrijeme t (s, min, h).

S pomoću osnovnih parametara toplinske obrade: temperature, vremena i izведенog parametra v (brzina ohlađivanja) može se prikazati svaki postupak toplinske obrade u tzv. dijagramu postupka (ϑ - t , dijagram).



Slika 10. Općeniti dijagram toplinske obrade [20]

Navedene veličine na slici 10 znače:

- ϑ_{TO} - temperatura toplinske obrade (općenito)
- ugrijavanje - trajanje zagrijavanja do trenutka kada površinski slojevi postignu ϑ_{TO}
- progrijavanje - odsječak vremena (trajanje) od trenutka ugrijanja površine do trenutka kada i slojevi jezgre postignu ϑ_{TO} , tj. kada je temperatura po presjeku izjednačena ($\vartheta = \text{konst.}$)
- grijanje - suma trajanja ugrijavanja i progrijavanja
- držanje - trajanje držanja predmeta na ϑ_{TO} od trenutka kada je predmet progrijan do trenutka početka ohlađivanja
- hlađenje - trajanje snižavanja temperature predmeta sve dok slojevi jezgre ne dostignu zadanu temperaturu, tj. izjednače je s temperaturom površinskih slojeva i okoliša [21].

Postoji nekoliko vrsta toplinskih obrada:

Toplinske obrade s ciljem promjene strukture:

- Žarenje - sastoji se od zagrijavanja materijala do određene temperature, držanja na toj temperaturi i polaganog hlađenja. Izvodi se nakon hladne ili tople obrade deformiranjem kako bi se metalu homogenizirala (izjednačila) struktura, omogućila daljnja obrada i poboljšala mehanička svojstva.
- Kaljenje - toplinska obrada koja se sastoji od zagrijavanja metala do određene temperature ($750\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), ovisno o vrsti čelika, držanja na toj temperaturi i naglog hlađenja (gašenja).
- Popuštanje - postupak toplinske obrade čelika koji se sastoji od ponovnog zagrijavanja zakaljenog čelika na temperaturu od $200\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ i polaganog hlađenja (na zraku). Popuštanjem se zakaljenom čeliku povećava žilavost, a smanjuje tvrdoća.
- Poboljšavanje ili oplemenjivanje - postupak toplinske obrade čelika koji se sastoji od kaljenja i visokog popuštanja. Ovom toplinskom obradom se dobiva sitnozrnata struktura veće čvrstoće i žilavosti [22].

Toplinske obrade s ciljem promjene kemijskog sastava površine (kemijsko-difuzijski postupci):

- Cementiranje - sastoji se od pougljičavanja, kaljenja i niskotemperaturnog popuštanja. Osnovni cilj cementiranja je obogaćivanje površinskih slojeva čelika ugljikom (njajpovoljnije je sadržaj oko $0,8\%$ C), radi dobivanja tvrdog površinskog sloja otpornog na trošenje, a da pri tom niskougljična jezgra ostane žilava (otporna na udarce).
- Nitriranje - postupak u kojem u površinu čelika difundira dušik pa se stvaraju Fe-nitridi (npr. Fe_4N i Fe_{2-3}N). Nitriranje se može provoditi u prašku, solnim kupkama (npr. postupak TENIFER), plinu i u plazmi ioniziranih plinova. Cilj nitriranja je povišena površinska tvrdoća, povećana otpornost na trošenje, povećana otpornost na koroziju, dobra otpornost trošenju na povišenim temperaturama ($500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$), otpornost toplinskom umoru, povećana dinamička izdržljivost, male ili zanemarive deformacije obratka.
- Boriranje - toplinsko-difuzijski postupak pri kojem u površinske slojeve difundira bor na temperaturama od $800\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od nekoliko sati. Provodi se u krutom, tekućem i plinovitom sredstvu. Borirani dijelovi imat će, uz nešto nižu žilavost i čvrstoću savijanja, vrlo visoku tvrdoću, visoku otpornost na trošenje (abraziju, eroziju, kavitaciju) i postojanost na temperaturama do oko $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, otpornost prema kiselinama

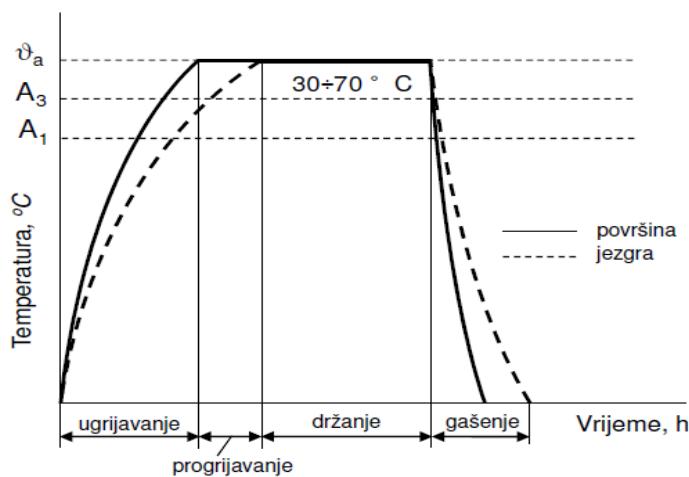
i lužinama. Nakon boriranja obratci se mogu naknadno zakaliti pri čemu se ne smije koristiti "oštro" sredstvo za gašenje zbog mogućeg pucanja bordnog sloja [23].

3.1. Kaljenje

Kaljenje je najrašireniji postupak toplinske obrade u kojem se čelik prvo ugrijava na temperaturu austenitizacije. Na vrijeme austenitizacije (vrijeme grijanja) utječu čimbenici zavisni od samog obradka, izabranih tehnoloških parametara i uređaja u kojem se provodi grijanje. Temperatura na koju se čelik treba zagrijavati ovisi o vrsti čelika. Nakon što se postigne ta temperatura austenitizacije čelik se drži na toj temperaturi te se zatim naglo hlađi, pri čemu od austenita nastaje martenzit (sitnozrnata struktura). U konačnici dobijemo visoku tvrdoću i čvrstoću, ali manju žilavost. Martenzitna struktura se dobiva kao posljedica jako brzog hlađenja. Kada brzina hlađenja nije dovoljno velika, s obzirom na veličinu predmeta, tada se oblikuju međustrukture poput bainita, sorbita, trosita [20].

Kod kaljenja čelika zagrijavanje se provodi na temperaturu austenitizacije, koja ovisi o vrsti čelika. Na niže se temperature ne smije jer se mora dobiti austenitna mikrostruktura koja će otopiti cijelokupni ugljik iz čelika i iz koje će se brzim hlađenjem dobiti martenzit. Više temperature također nisu dobre jer bi u tom slučaju dobili gruba austenitna zrna iz kojih bi brzim hlađenjem nastala gruba martenzitna zrna, a koja bi snizila ionako nisku žilavost. Uz to bi se i nepotrebno trošila dodatna energija.

Na slici 11 prikazan je općeniti dijagram postupka kaljenja jednog podeutektoidnog čelika.



Slika 11. Dijagram postupka kaljenja podeutektoidnog čelika[21]

Iz slike 11 je vidljivo da se postupak kaljenja sastoje od:

- ugrijavanja na temperaturu austenitizacije i progrijavanja na toj temperaturi
- držanja na temperaturi austenitizacije (sa svrhom otapanja ugljika i legirajućih elemenata u austenitu)

- gašenja (sa svrhom postizanja martenzitne mikrostrukture) [21].

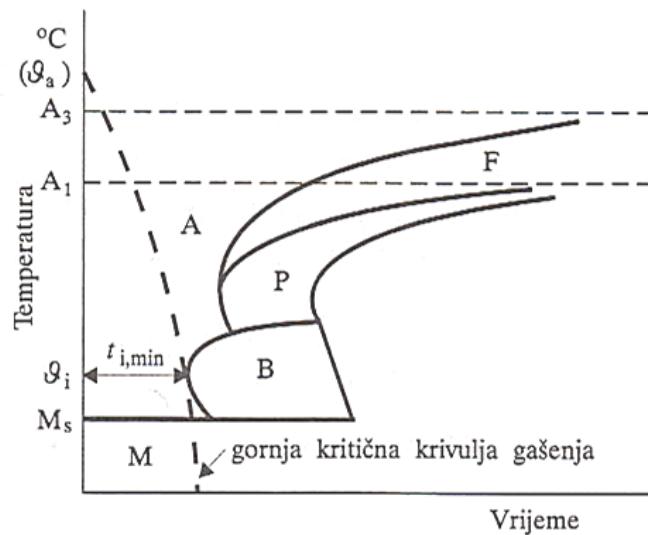
Uspješno izvođenje kaljenja čelika i dobivanje pretežno martenzitne strukture po cijelom poprečnom presjeku obratka ovisi o temperaturi zagrijavanja, vremenu zagrijavanja, okolini u kojoj se izvodi zagrijavanje, brzini hlađenja i prokaljivosti čelika [24]. Da bi se neki obradak mogao zakaliti treba ga ohladiti dovoljno brzo s temperature austenitizacije. Za praćenje kontinuiranog ohlađivanja austenitiziranog čelika primjenjuje se tzv. kontinuirani TTT-dijagram (eng. *Time Temperature Transformation* - vrijeme, temperatura, pretvorba) i u njemu određene gornje (v_{kg}), odnosno donje kritične brzine gašenja (v_{kd}).

Gornja kritična brzina gašenja (v_{kg}) je ona najmanja brzina ohlađivanja kod koje se dobiva potpuno martenzitna mikrostruktura.

Donja kritična brzina gašenja (v_{kd}) je ona najmanja brzina ohlađivanja kod koje tek počinje pretvorba u martenzit.

Na slici 12 prikazan je TTT dijagram koji pokazuje transformacijska zbivanja u zadanom čeliku ako se čelik ohlađuje iz područja austenita različitim brzinama hlađenja. Polja u kontinuiranom TTT dijagramu predstavljaju:

- F - pretvorbu austenita u ferit,
 P – pretvorbu austenita u perlit,
 B - pretvorbu austenita u bainit i
 M - pretvorbu austenita u martenzit [25].



Slika 12. TTT dijagram kontinuiranog hlađenja [21]

Ovaj dijagram (naziva se još i dijagram izotermičke transformacije ili C-krivulja) omogućuje da predvidimo strukture, svojstva i potrebne toplinske obrade za čelik [26].

3.1.1. Sredstva za gašenje

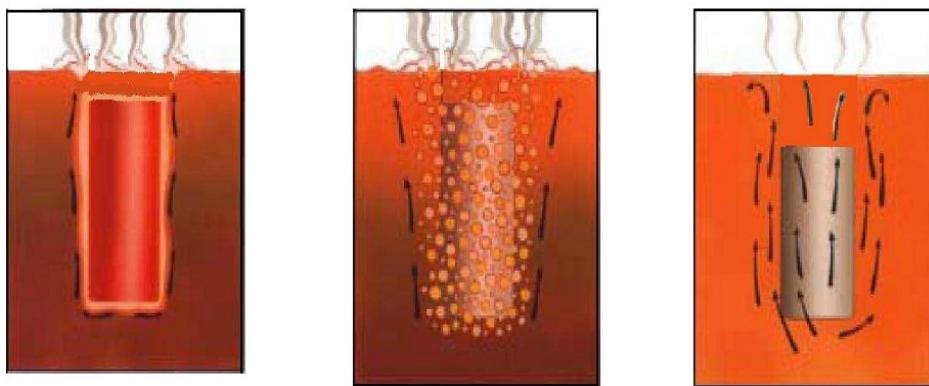
Brzina hlađenja čelika s temperature kaljenja ima veliki utjecaj za postizanje željenih mikrostruktura čelika kao i na krajnji rezultat kaljenja. Jedna od najbitnijih stvari pri kaljenju je odabir sredstva za gašenje. Pravilan izbor sredstva za hlađenje mora osigurati željenu mikrostrukturu po cijelom poprečnom presjeku čeličnog obratka, bez pojave većih unutarnjih naprezanja, prsnuća i deformacija. Zavisno od kvalitete čelika treba odabrati prikladno sredstvo za gašenje kojim će se dobiti 100% mase martenzita. Pri izboru sredstva za gašenje nastoji se odabrati ono "najblaže" koje će još uvijek dati najveći udio martenzita, čime se smanjuje opasnost nastajanja napetosti i eventualnih pukotina. Sredstva se međusobno razlikuju po intenzivnosti i po brzinama ohlađivanja i biraju se zavisno od vrste čelika. Ne možemo reći da brzina hlađenja ovisi samo o sredstvu, ali možemo reći da pravilan odabir sredstva za ohlađivanje stvara ključan korak za uspješno provedeno kaljenje.

Osnovna podjela sredstava za gašenje je prema stvaranju parnog omotača na početku uranjanja vrućeg obratka tzv. Leidenfrostovom fenomenu i dijele se u tri skupine:

- 1) sredstva s vrelištem ispod temperature austenitizacije čelika (sredstva podložna Leidenfrostovom fenomenu, tj. stvaranju parnog filma oko obratka na početku gašenja):
 - voda
 - vodene otopine anorganskih ili organskih tvari (npr. otopine polimera)
 - ulje za kaljenje
 - emulzije (otopine ulja i vode)
- 2) sredstva s vrelištem iznad temperature austenitizacije čelika (sredstva koja ne podliježu Leidenfrostovom fenomenu):
 - rastaljene soli
 - rastaljeni metali
- 3) tehnički plinovi i vakuum (sredstva koja ne podliježu Leidenfrostovom fenomenu):
 - zrak (mirni, komprimirani)
 - inertni plinovi: dušik, helij, argon
 - fluidizirane čestice [25].

Prilikom uranjanja vrućeg obratka u sredstvo koje podliježe stvaranju parnog omotača ohlađivanje se odvija u tri faze kao što je prikazano na slici 13. To su:

- faza parnog omotača,
- faza vrenja i
- faza konvekcije [26].

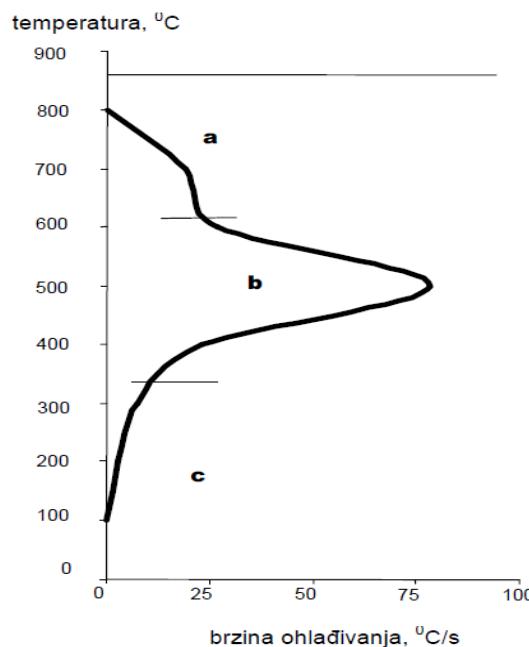


Slika 13. Faze ohladivanja obratka [26]

Faza parnog omotača - nastaje odmah prilikom uranjanja vrućeg obratka u sredstvo. Kod visoke temperature obratka formira se parni omotač koji djeluje kao izolator sprječavajući kontakt sredstva za gašenje i metalne površine. Parni sloj ima niski koeficijent toplinske vodljivosti što dovodi do niske brzine ohlađivanja. Trajanje ove faze ovisi prije svega o sastavu sredstva za gašenje. Padom temperature obratka ovisno o sredstvu za gašenje i geometriji komada parni omotač postaje nestabilan i nestaje dopuštajući sredstvu da dođe u kontakt s površinom obratka. Kod faze vrenja - burno vrenje tekućine brzo odvodi toplinu, a hladnija tekućina dolazi do površine. Toplina se ubrzano odvodi s površine obratka. U ovoj fazi se postiže maksimalna brzina gašenja, a snižavanjem temperature vrenje se smanjuje.

U fazi konvekcije - kada temperatura obratka padne ispod vrelišta sredstva za gašenje, toplina se odvodi samo konvekcijom na sredstvo za gašenje. Zbog toga se ohlađivanje u ovoj fazi može značajno povećati cirkulacijom sredstva za gašenje [26].

Ako je prisutna kratka faza parnog omotača, dobiva se brzo, homogeno ohlađivanje cijele površine obratka. Ako je duga faza vrenja, sredstvo će dati dobro odvođenje topline kod većih presjeka. Krivulja brzine ohlađivanja obratka pojedine faze prikazana je na slici 14.



Slika 14. Krivulja brzine ohlađivanja [26]

Uspoređujući tekućine i plinove kao sredstva za gašenje može se zaključiti da postoji temeljna razlika, a ona je u načinu izmjene topline. Prilikom korištenja tehničkih plinova kao sredstva gašenja način izmjene topoline je samo konvektivan pa je koeficijent prijelaza topoline manje-više jednolik te su razlike između gradijenata temperature na gašenoj površini manji. Ako se za sredstvo gašenja koriste tekućine koeficijent prijelaza topiline više nije uniforman nego uvelike ovisi o kojoj fazi gašenja se radi, također kod gašenja tekućinama postoje veće razlike gradijenata temperature na gašenoj površini zbog istovremenog postojanja različitih faza ohlađivanja.

Prednosti korištenja tehničkih plinova kao sredstva gašenja:

- sigurnost
- ekološka prihvatljivost
- uniformna tvrdoća
- čista i sjajna gašena površina
- kontrola dinamike ohlađivanja
- ekonomičnost (cijena)

Nedostaci korištenja tehničkih plinova kao sredstva gašenja:

- ograničena brzina ohlađivanja (jačina gašenja)
- potreba za specijalnom visokotlačnom komorom (visoki investicijski troškovi)
- visoka razina buke

Prednost ulja kao sredstva za hlađenje [24]:

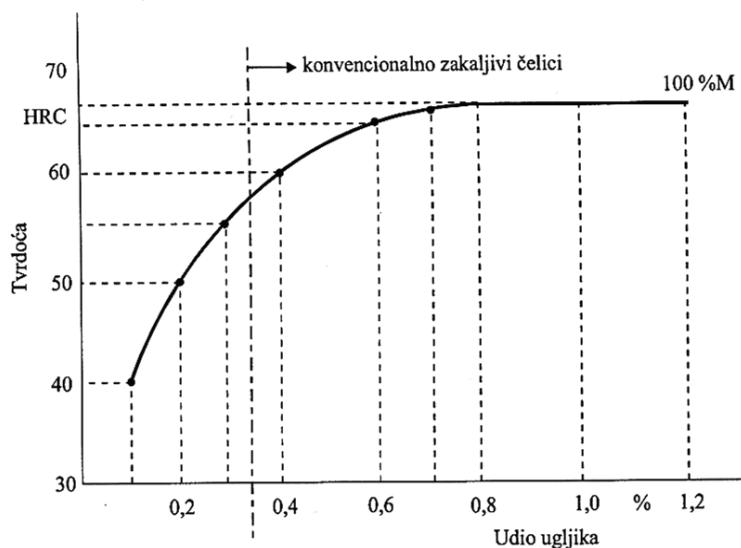
- imaju višu temperaturu isparavanja ($250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- manju brzinu hlađenja u temperaturnom intervalu martenzitne pretvorbe, pa je smanjena mogućnost stvaranja prsnuća;
- ne mijenjaju sposobnost hlađenja s promjenom temperature ulja u širokom intervalu od 20 do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.2. Zakaljivost i prokaljivost

Kaljivost je svojstvo čelika da se gašenjem s temperature austenitizacije zakali (postigne što višu tvrdoću na površini) i prokali (postigne što jednoličniju tvrdoću na poprečnom presjeku).

Zakaljivost je svojstvo čelika da se postigne što viša tvrdoća na površini. Budući da zakaljivost ovisi o udjelu ugljika u čeliku, što je viši sadržaj ugljika otopljenog u austenitu, to će zakaljivost čelika biti bolja. Dakle, radi se o površinskoj tvrdoći uz pretpostavku da je na površini čelika kaljenjem postignut 100% martenzit, tj. da je površinski sloj gašen gornjom kritičnom brzinom. Kritične brzine hlađenja kod ugljičnih čelika s manje od 0,25% C su toliko velike da se u praksi mogu postići samo uz posebnu opremu i visoke troškove, pa se dogovorno, zakaljivim smatraju čelici koji sadrže više od 0,25% C. Prisutnost legirajućih elemenata u čeliku ne utječe na postizivu tvrdoću nakon gašenja, nego samo na iznos gornje kritične brzine gašenja. Zakaljivost znači ovisi samo o količini otopljenog ugljika u austenitu tj. o njegovoj količini u martenzitu nakon brzog hlađenja [27].

U praksi se kontrola kvalitete zakaljenog predmeta izvodi u pravilu mjerenjem tvrdoće nakon gašenja te usporedbom postignute tvrdoće s postizivom tvrdoćom prema Burnsovom dijagramu, koji je prikazan na slici 15.



Slika 15. Burnsov dijagram [21]

Prokaljivost čelika je sposobnost čelika da postigne što je moguće ravnomjerniji raspored tvrdoće po presjeku nakon kaljenja.

Na prokaljivost utječu:

- sastav čelika (C, Mn – svi, osim Co i Al)
- dimenzije predmeta
- sredstvo za gašenje [21].

Prokaljenost će biti tim bolja što je kaljeni predmet manjih dimenzija i što je veća brzina gašenja. Postoji granična brzina gašenja iznad koje tvrdoća više ne raste - "gornja kritična brzina gašenja".

Što je viši % C i veći stupanj legiranosti, to je veća prokaljivost.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada na uzorku od čelika X90CrMoV18 provesti će se različiti postupci toplinskih obrada, odnosno kaljenje, boriranje te boriranje + kaljenje. Isto tako napraviti će se analiza mikrostrukture obrađenog uzorka, mjerena tvrdoće te ispitati otpornost na abraziju.

4.1. Čelik X90CrMoV18

Čelik oznake X90CrMoV18 (Č4772) je martenzitni nehrđajući čelik čije je glavno svojstvo visoka tvrdoća što je temelj za dobru otpornost na abrazijsko trošenje i koroziju. Kemijski sastav čelika prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Kemijski sastav čelika X90CrMoV18 [27]

Oznaka prema DIN standardu	Oznaka prema JUS standardu	C [%]	Cr [%]	Mo [%]	V [%]	Ostalo [%]
X90CrMoV18	Č4772	0.90	18	1.10	0.1	<0.3 Cu

Neka od osnovnih mehaničkih i fizičkih svojstava čelika X90CrMoV18:

- tvrdoća materijala: >55HRC (zakaljeno)
- gustoća: $\rho = 7.70 \text{ g/cm}^3$
- toplinska vodljivost: $\lambda = 29.3 \text{ (W/mK)}$ pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$
- specifični toplinski kapacitet: $c = 460 \text{ (J/kgK)}$ na $0-100 \text{ }^\circ\text{C}$
- modul elastičnosti: $E = 211 \text{ kN/mm}^2$ pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [27]

Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtjeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Da bi se kaljenjem postigla martenzitna mikrostruktura potrebno je rastvoriti ugljik i krom u austenitu na dovoljno visokoj temperaturi. Što je viši % C i % Cr to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).

Čelik X90CrMoV18 uglavnom se koristi pri izradi noževa za meso, skalpela, korozijski postojanih kotrljajućih ležajeva, sapnica, pribora za jelo, britvi, mehaničkih reznih alata i dr.

4.2. Toplinska obrada uzorka

Priprema uzorka kao i samo ispitivanje provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Za ispitivanje je pripremljen uzorak navedenog materijala i prerezan na manje dijelove.

Nakon što su uzorci izrezani dva su uzorka podvrgnuti toplinskoj obradi u komornoj peći, dok je treći ostavljen u osnovnom stanju. Na slici 16 prikazana je komorna peć u Laboratoriju za toplinsku obradu.



Slika 16. Peć za toplinsku obradu

Parametri boriranja i naknadnog kaljenja za sve uzorke:

Uzorak A (1): boriranje (2h na 920 °C), austenitizacija na 1000 °C, hlađenje u granulatu za boriranje.

Uzorak B (2): boriranje (2h na 920 °C), austenitizacija na 1000 °C, kaljen u mirnom ulju.

Uzorak C (3): osnovno stanje.

4.3. Priprema uzorka za analizu

Nakon provedene toplinske obrade pristupa se pripremi uzorka za daljnju analizu. Prvo su uzorci izrezani na manje dijelove na uređaju za rezanje uz hlađenje (slika 17), nakon čega su uzorci zaliveni u polimernu masu radi zaštite uzorka i lakšeg rukovanja pri dalnjem ispitivanju uzorka.



Slika 17. Uredaj za rezanje

4.3.1. Zalijevanje uzorka

Zalijevanje uzorka se izvodi na pneumatskoj preši Pneumet Press proizvođača Buehler na način da se uzorci (A, B i C) stavljuju na čelo klipa preše koji se zatim spušta u kalup koji se puni polimernim prahom, zatim se kalup zatvara, polimerni prah se preša i na kalup se postavlja grijač. Uslijed visokog tlaka i temperature polimerni prah prelazi u polimernu masu u kojoj metalni uzorci ostaju, što omogućava lakše rukovanje uzorcima tijekom dalnje pripreme i analize. Na slici 18 prikazani su uzorci nakon zalijevanja u polimernu masu.



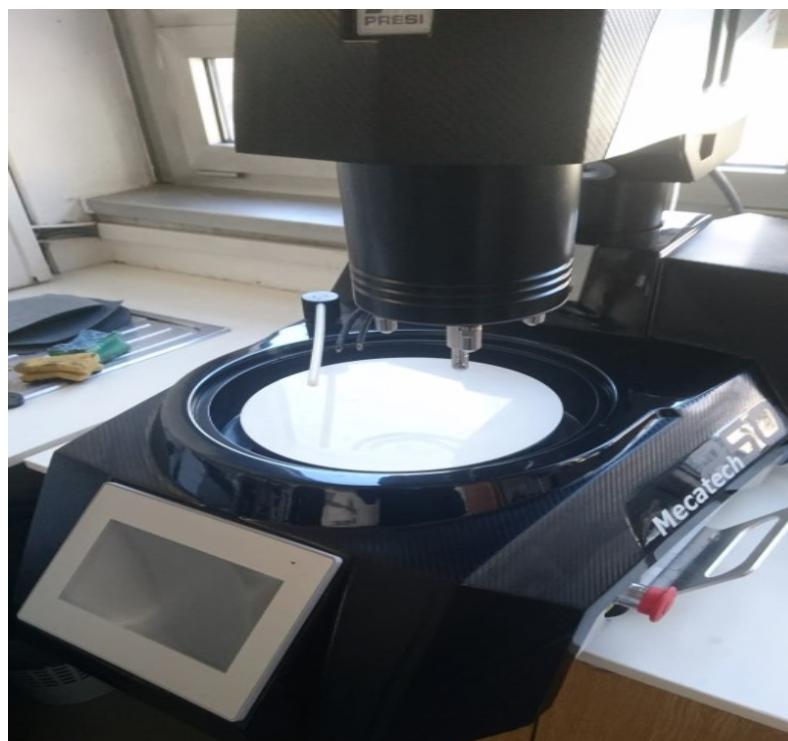
Slika 18. Uzorci zaliveni u polimernoj masi

4.3.2. Brušenje

Nakon što su uzorci zaliveni i ohlađeni pristupa se brušenju i poliranju. Brušenje je gruba obrada odvajanjem čestica kojom se uklanjaju slojevi prašine i oksida s površine materijala u svrhu kvalitetnijeg tumačenja mikrostrukture na mikroskopu. Brušenje je provedeno pri brzini vrtnje od 300 okr/min uz vodeno hlađenje i podmazivanje kako nebi došlo do promjene mikrostrukture uzorka. Primijenjeni su brusni papiri s abrazivnim česticama od silicijevog karbida. Nakon svakog brušenja uzorak je zakrenut za 90° te brušen do nestanka tragova prethodnog brušenja uz ispiranje vodom radi odvođenja odvojenih čestica kako nebi oštetile površinu uzorka.

4.3.3. Poliranje

Poliranje je postupak obrade odvajanjem čestica koji se u metalografiji koristi za stvaranje ravne površine bez defekata, uklanjanje oksidacije i stvaranje reflektirajuće površine. Poliranje je provedeno pri brzini vrtnje od 150 okr/min uz upotrebu lubrikanta kako bi se uzorak zaštitio od mikrostrukturnih promjena uslijed razvijene topoline, te kako bi se uklonile linije brušenja.



Slika 19. Uredaj za poliranje

4.3.4. Nagrizanje uzorka

Površina uzorka nagriza se kako bi se otkrila mikrostruktura - kristalna zrna, njihove granice i ostale karakteristike koje se ne vide u poliranom stanju. Uzorak, čija je površina ispolirana, nagriza se s određenom otopinom ovisno o materijalu. U tu svrhu korištena je 5%-tina otopina HNO_3 - Nital. Trajanje nagrizanja je oko 1 minute. Nakon toga uzorak se ispire u vodi i alkoholu, suši se i spreman je za analizu mikrostrukture u nagriženom stanju.

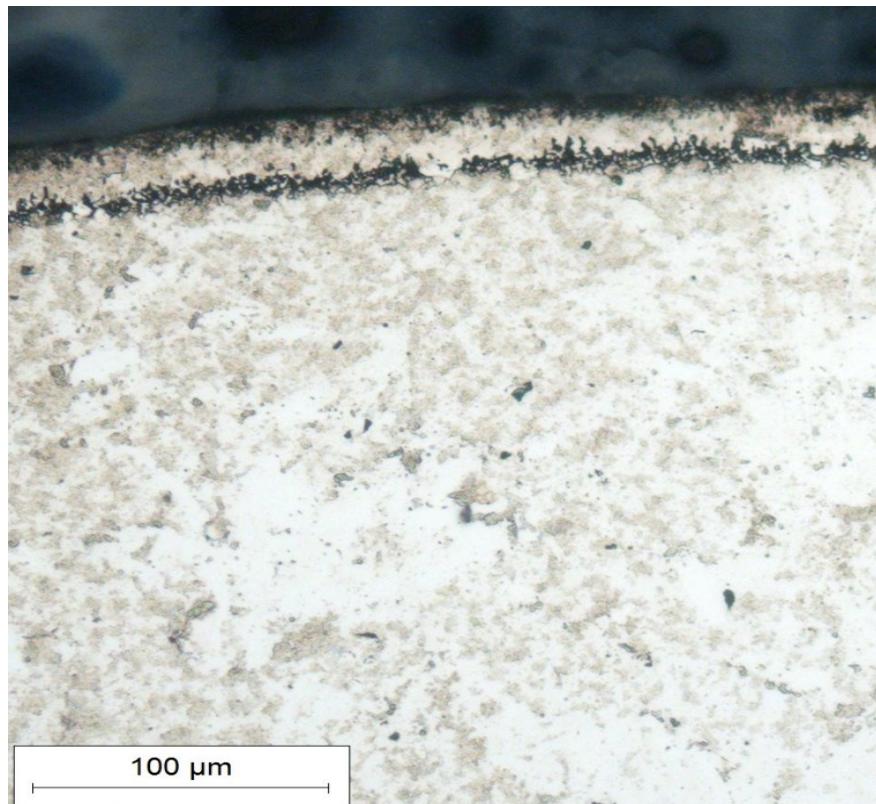
4.4. Analiza na svjetlosnom mikroskopu

U svrhu analize mikrostrukture korišten je svjetlosni mikroskop Olympus GX51 (slika 20) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Mikrostruktura snimljena pri različitim povećanjima prikazana je na slikama od 21 do 25.

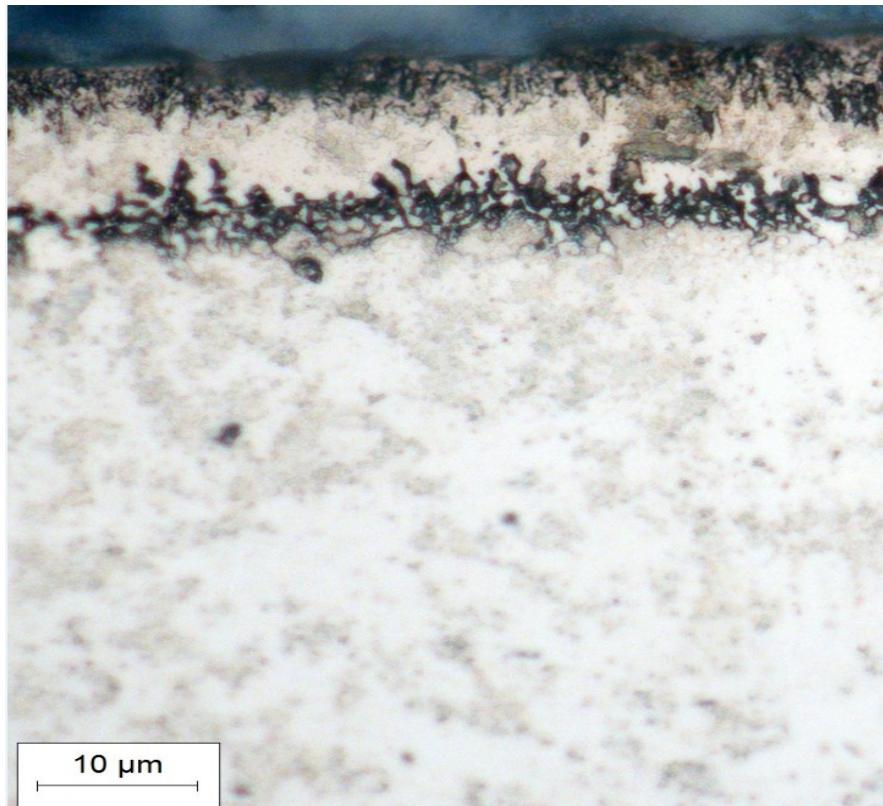


Slika 20. Svjetlosni mikroskop

Na slikama 21 i 22 prikazana je mikrostruktura uzorka B koji je boriran i kaljen u ulju. Jasno je vidljiv rub uzorka u nagriženom stanju pri povećanju 200x i 500x.

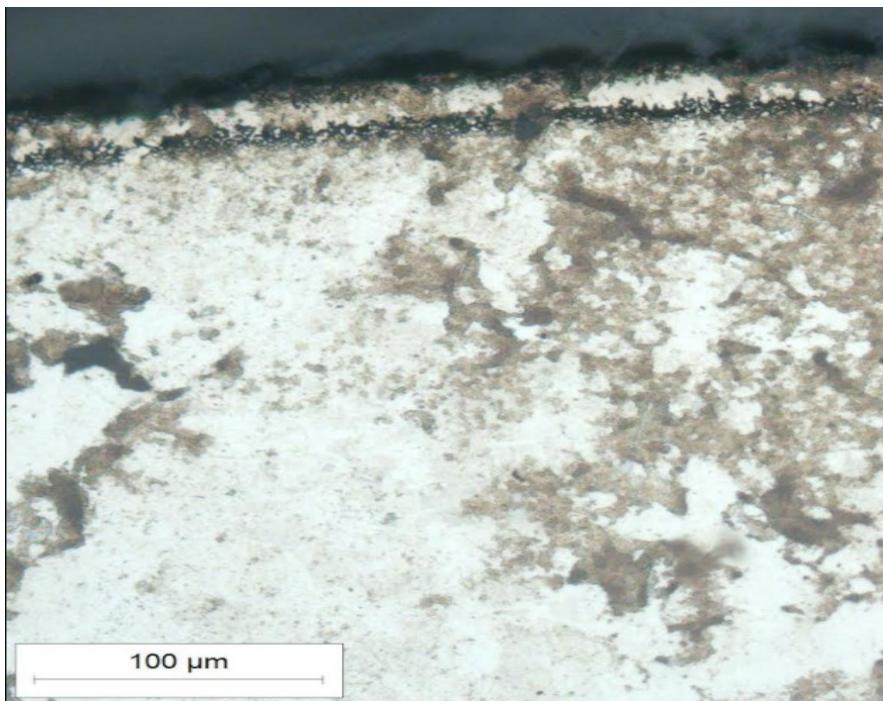


Slika 21. Mikrostruktura uzorka B u nagriženom stanju, rub, povećanje 200x

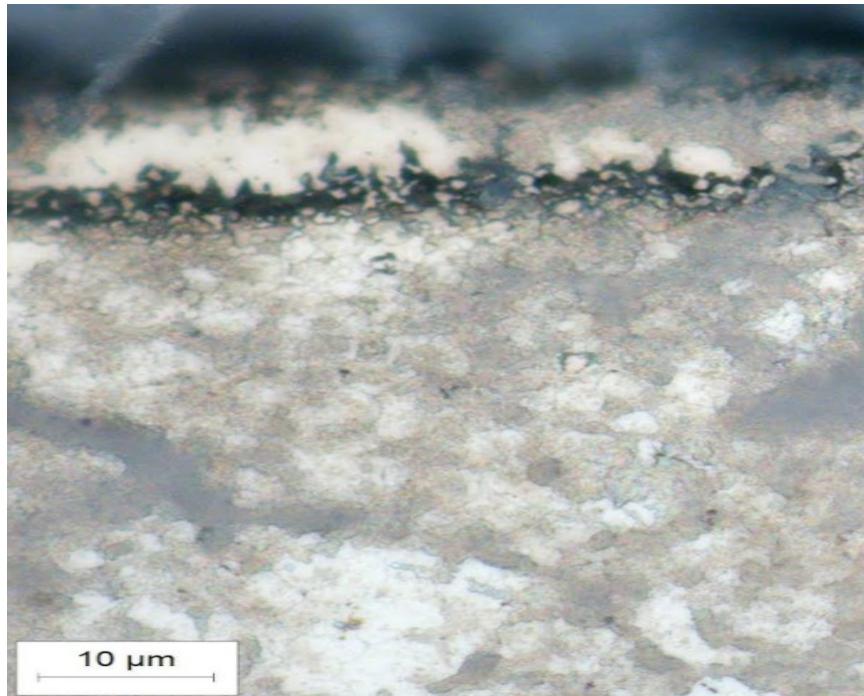


Slika 22. Mikrostruktura uzorka B u nagriženom stanju, rub, povećanje 500x

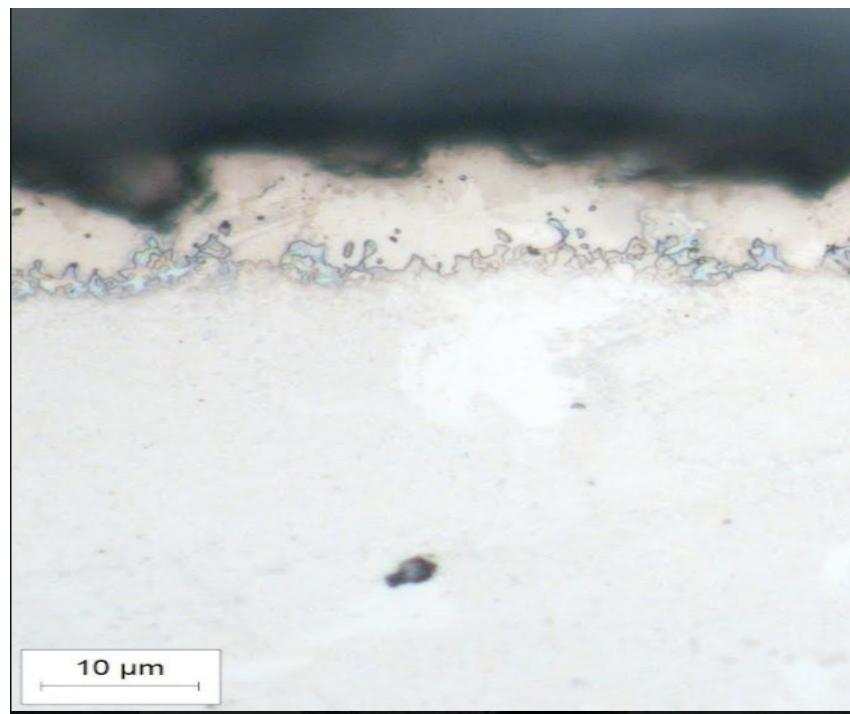
Na slikama 23, 24 i 25 prikazana je mikrostruktura uzorka A koji je boriran i ohlađen u granulatu.



Slika 23. Mikrostruktura uzorka A u nagriženom stanju, rub, povećanje 200x



Slika 24. Mikrostruktura uzorka A u nagriženom stanju, rub, povećanje 500x



Slika 25. Mikrostruktura uzorka A, polirano, rub, povećanje 500x

Kod uzorka A i B dolazi do pojave dva boridna sloja na rubu zbog visokog udjela kroma. Prvi sloj je FeB debljine $10 \mu\text{m}$, a ispod je sloj Fe_2B debljine $15 \mu\text{m}$. Neposredno ispod zone spojeva tj. ispod zubi boridnog sloja dolazi do povećane koncentracije ugljika (crni dio) u odnosu na osnovni materijal. To nastaje zbog toga, jer prilikom difuzije bora on potiskuje ugljik sa površine prema jezgri. Ova pojava je povoljna ako je borirani uzorak predviđen za kaljenje jer će veća koncentracija ugljika rezultirati i većom tvrdoćom. Zona spojeva je visoke tvrdoće – 1600 HV zbog boriranja i kaljenja, dok difuzijska zona ima pad tvrdoće.

4.5. Ispitivanje tvrdoće po poprečnom presjeku

Ispitivanje tvrdoće uzorka po poprečnom presjeku provedeno je na mikrotvrdomjeru Wilson – Wolpert Tukon 2100B koji je prikazan na slici 26.

Mjerena je tvrdoća po poprečnom presjeku na rubu i jezgri za tri uzorka, te debljina boridnog sloja za uzorak A i B.



Slika 26. Mikrotvrdomjer Wilson-Wolpert Tukon 2100B

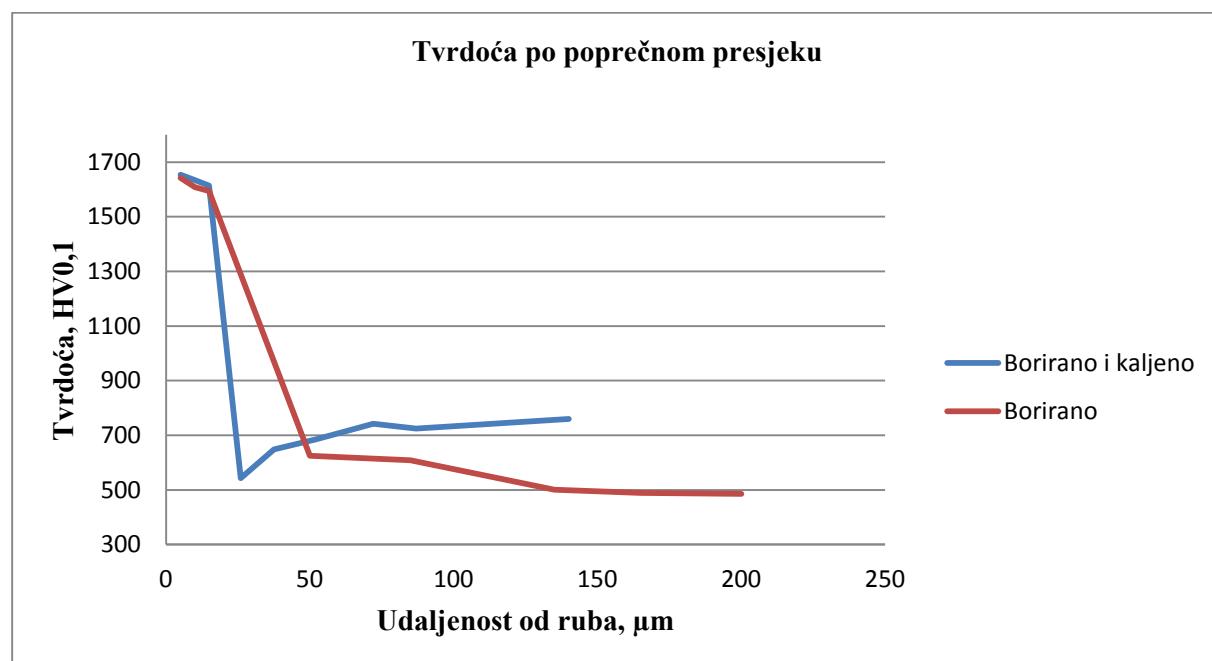
Mjerena je tvrdoća jezgre po poprečnom presjeku na tri uzorka Vickers metodom HV0,1. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Tvrdoća jezgre po poprečnom presjeku mjerena HV0,1 metodom

Redni broj mjerjenja	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak C
	Tvrdoća HV0,1		
1.	438	717	301
2.	478	742	304
3.	551	760	189
Srednja vrijednost tvrdoće	489	740	265

Iz dobivenih podataka je vidljivo da je tvrdoća jezgre po poprečnom presjeku mjerena Vickers metodom (HV0,1) veća kod boriranog i kaljenog uzorka nego kod uzorka boriranog i hlađenog u granulatu, dok je najmanja kod uzorka osnovnog stanja. Prema srednjoj vrijednosti tvrdoća kod boriranog i kaljenog uzorka je 1,5 puta veća od uzorka boriranog i hlađenog u granulatu, a 2,8 puta veća od osnovnog stanja uzorka. Da bi se dobila veća tvrdoća u jezgri bilo je potrebno čelik zakaliti.

Na slici 27 prikazan je graf tvrdoće po poprečnom presjeku mjereno na rubu HV0,1 metodom za uzorke A (borirano i hlađeno u granulatu) i uzorak B (borirano i kaljeno). Plava linija prikazuje podatke za uzorak B, a crvena linija pokazuje podatke za uzorak A.



Slika 27. Tvrdoća po poprečnom presjeku

Iz grafa je vidljivo da je tvrdoća na rubu kod uzorka B (borirano i kaljeno) i uzorka A (borirano i hlađeno u granulatu) podjednaka. Također je vidljivo da zbog zaostalog austenita tvrdoća opada nakon udaljenosti od 30 μm .

Ispitivanje tvrdoće čelika X90CrMoV18 provedeno je i metodom po Rockwellu (HRC), ukupno je provedeno 5 mjerena po uzorku. Za bolju usporedbu rezultata naknadno je dodan još jedan uzorak, uzorak D koji je boriran 2 sata na 920 °C, austenitiziran na 1020 °C i kaljen u ulju.

Tablica 5. Površinska tvrdoća mjerena HRC metodom

Redni broj mjerena	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak C	Uzorak D
	Tvrdoća HRC			
1.	49	55	18	53
2.	50	53	19	52
3.	48	52	20	53
4.	49	54	19	54
5.	50	53	19	54
Srednja vrijednost tvrdoće	49	53	19	53

Nakon provedenih 5 mjerena površinske tvrdoće vidljivo je da su vrijednosti tvrdoće mjerene HRC metodom kod uzorka A (boriran i hlađen u granulatu) manje od tvrdoće kod uzorka B (boriran, austenitizacija 1000 °C i kaljen) i uzorka D (boriran, austenitizacija 1020 °C, kaljen u ulju) dok je najmanja tvrdoća na uzorku C (osnovno stanje). Prema srednjoj vrijednosti tvrdoće boriranog i kaljenog uzorka je 2,8 puta veća od tvrdoće uzorka osnovnog stanja.

Površinska tvrdoća je mjerena i HV1 (Vickers) metodom za uzorke A (borirano i hlađeno u granulatu), B (borirano, austenitizacija 1000 °C i kaljeno) i uzorak D (borirano, austenitizacija 1020 °C i kaljeno). Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 6.

Tablica 6. Površinska tvrdoća mjerena HV1 metodom

Redni broj mjerena	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak D
	Tvrdoća HV1		
1.	1593	1641	1614
2.	1678	1578	1642
3.	1642	1612	1584
4.	1588	1584	1584
Srednja vrijednost tvrdoće	1625	1604	1606

Iz dobivenih rezultata mjerena tvrdoće po HV1 metodi vidljivo je da su vrijednosti tvrdoće za uzorak A (borirano i hlađeno u granulatu), uzorak B (borirano, austenitizacija 1000 °C i kaljeno) i uzorak D (borirano, austenitizacija 1020 °C i kaljeno) podjednake.

Također je mjerena debljina boridnog sloja za uzorak A i B, a rezultati su prikazani u Tablici 7.

Tablica 7. Debljina boridnog sloja

Redni broj mjerena	Uzorak A	Uzorak B
1.	22,8 μm	22,2 μm
2.	23,5 μm	24,1 μm
3.	20,6 μm	22,1 μm
4.	21,5 μm	25,0 μm
5.	22,8 μm	24,4 μm
Srednja vrijednost debljine	22,24 μm	23,56 μm

Iz podataka u tablici vidljivo je da je debljina sloja kod uzorka A (borirano i hlađeno u granulatu) i uzorka B (borirano i kaljeno) podjednaka, tj. prema srednjoj vrijednosti nešto je veća za uzorak B.. Debljina sloja ovisi o udjelu ugljika, tj. što je veći udio ugljika to je sloj manji. Visokolegirani čelici imaju sloj manje debljine oko 20 μm .

4.6. Otpornost na abrazijsko trošenje

Određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje provedeno je u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu i to metodom "suhi pjesak - gumeni kotač".

Metoda "suhi pjesak - gumeni kotač" (eng. "dry sand - rubber wheel") određuje otpornost pojedinih materijala na abraziju, ako je glavni oblik trošenja materijala abrazija. Sama metoda se sastoji od abradiranja površine ispitivanog uzorka pjeskom određene veličine zrna i pod određenim pritiskom na samom mjestu dodira epruvete i gumenog kotača. Svrha i prednost ove metode je da se ispitivanje provodi u točno određenim uvjetima pa su rezultati dobiveni ovom metodom univerzalni i međusobno usporedivi. Svi parametri i oblik samog uređaja za provedbu pokusa se određuju prema metodi ASTM G65. Za bolju usporedbu rezultata naknadno je dodan još jedan uzorak, uzorak E koji je austenitiziran na 1020 °C, gašen u dušiku 5.0 i popušten na 180 °C.



Slika 28. Uređaj za mjerjenje otpornosti na abraziju

Za precizno dobivanje rezultata ispitni uzorak se važe na analitičkoj vagi prije i poslije provođenja pokusa, te se bilježi gubitak mase uzrokovani abrazijom. Ovakav način prikaza rezultata pogodan je kod materijala kod kojih je osjetna razlika u gustoći ispitivanih materijala. Ispitivanje je provedeno za uzorak C (osnovno stanje), D (borirano, austenitizacija 1020 °C i kaljeno) i uzorak E (austenitizacija 1020 °C, gašeno u dušiku 5.0, popuštanje 180 °C) pri opterećenju od 130 N i 500 okretaja. Nakon 500 okretaja za svaki ispitni uzorak izračunata je razlika u masi između početne i konačne mase uzorka. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tablici 8.

Tablica 8. Otpornost na abraziju

Uzorak	Početna masa, g	Konačna masa, g	Razlika mase, g
C	112,8834	112,2726	0,6108
D	98,9110	98,8834	0,0276
E	112,2726	112,0123	0,2603

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da najveći gubitak mase ima uzorak C (osnovno stanje materijala), dok uzorak D koji je boriran i kaljen, ima najmanji gubitak mase. To znači da je uzorak obrađen toplinskom obradom boriranja i kaljenja 22 puta otporniji na abrazijsko trošenje od osnovnog uzorka. Dok je uzorak E (kaljen i popušten, gašen u dušiku) samo 2 puta otporniji na trošenje od osnovnog uzorka.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je analizirati mikrostrukturu, tvrdoću i otpornost na abrazijsko trošenje odabranog čelika X90CrMoV18 nakon provedenih toplinskih obrada. Uzorci koji su toplinski obrađeni podvrgnuti su ispitivanju tvrdoće po poprečnom presjeku i površinske tvrdoće metodama HRC, HV0,1 i HV1, mjerenu debljine boridnog sloja, snimanju mikrostrukture te ispitivanju otpornosti na trošenje.

Analizom mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu ustanovljeno je da su na uzorku koji je boriran i kaljen i na uzorku koji je boriran i hlađen u granulatu nastala dva boridna sloja. Prvi sloj je FeB, a drugi sloj je Fe₂B.

Iz dobivenih rezultata mjerena tvrdoće vidljivo je da je tvrdoća jezgre veća kod uzorka koji je boriran i kaljen nego kod uzorka koji je boriran i hlađen u granulatu, dok je najmanja tvrdoća jezgre osnovnog uzorka. Iz podataka se zaključuje da je za tvrdju jezgru potrebno čelik podvrgnuti kaljenju inače ona ostaje mekša. Mjeranjem tvrdoće na rubu metodom HV0,1 može se zaključiti da je tvrdoća kod uzorka koji je boriran i hlađen u granulatu i kod uzorka koji je boriran i kaljen podjednaka. Također, kod mjerena debljine boridnog sloja je vidljivo da je ta debljina podjednaka za uzorak koji je boriran i kaljen i za uzorak koji je boriran i hlađen u granulatu.

U radu je provedeno i ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje pri opterećenju od 130 N i 500 okretaja. Ispitivanje je provedeno na uzorku u osnovnom stanju, uzorku koji je zakaljen te uzorku koji je boriran i zakaljen. Iz rezultata je vidljivo da uzorak koji je boriran i kaljen ima najmanji gubitak mase, tj. 22 puta se manje troši od uzorka koji je u osnovnom stanju.

LITERATURA

- [1] Bor: <https://amp.hr.depression.pp.ua/16681/1/bor-element.html>. Pristupio 15.12.2021.
- [2] Bor: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/b/spojevi.html#SPOJEVI>. Pristupio 5.1.2022.
- [3] Krumes D., Površinske toplinske obrade i inženjerstvo površina, Strojarski fakultete u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2004.
- [4] Difuzija: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=15048>.Pristupio 15.12.2021.
- [5] Landek D., Termodinamika materijala (3. dio), autorizirane podloge s predavanja, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2011/12.
- [6] Matijević B., Predavanja iz kolegija Toplinska obrada, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [7] Boronizing: <https://www.ibccoatings.com/boriding-boronizing-dhb/> Pristupio 28.12.2021.
- [8] Stewart K., Boronizing: protects metals against wear, Advanced Materials & Processes, 1997, 3.
- [9] Fichtl, W.: Boronizing and its Practical Applications, Materials & Design, Elsevier, New York, 1981.
- [10] Juroš Lj. Istraživanje mogućnosti recikliranja praškastog medija za boriranje. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019
- [11] Krumes D., Utjecaj strukture boridnog sloja na njegova mehanička svojstva, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Zagreb, 1983.
- [12] Milinović A., Doktorski rad „Istraživanje kinetike nastanaka boridnih slojeva na nelegiranim čelicima“, Slavonski Brod, 2010.
- [13] Davis J., Ion implantation boriding of α – iron and M2 steel, magisterski rad, Colorado State University, Fort Collins, 1997.
- [14] Sinha A.K., Boriding (Boronizing) of Steels, ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating, ASM International, 1991.
- [15] Faulkner C.H., Optimizing the boriding process, Advanced Materials & Processes, 1999, 4.
- [16] Landek D., Toplinska obrada, podlege za vježbe, FSB, Sveučilište u Zgrebu, 2016.
- [17] Pantelić I., Tehnologija termičke obrade čelika, 2. knjiga Površinske termičke obrade, Radnički univerzitet „Radivoj Ćiripanov“, Novi Sad, 1974.

- [18] Atik E., Yunker U., Meriç C., The effects of conventional heat treatment and borronizing on abrasive wear and corrosion of SEA 1010, SEA 1040, D2 and 304 steel, *Tribology International*, 36 (2003), 2, 310 – 317.
- [19] Horgas V., Termodifuzijski postupak boriranja čelika, Završni rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2016
- [20] Stupnišek M., Cajner F., Osnove toplinske obrade metala, FSB, Zagreb, 2001.
- [21] Golubić S. Tehnički materijali 1. dio, Veleučilište u Bjelovaru, Bjelovar 2019.
- [22] Kučić-Mirković S. : Toplinska obrada, Tehnička škola Rijeka:
www.ss-tehnicka-ri.skole.hr/dokumenti?dm_document_id=407&dm_dnl=1.Pristupio 4.1.2022.
- [23] Landek D : Toplinska obrada, autorizirane vježbe, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2012/13.
- [24] Toplinska obrada, predavanje 11: <https://ag2019-2020.e-ucenje.unipu.hr>. Pristupio 4.1.2022.
- [25] Landek D.: Toplinska obrada, podloge za vježbe, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2009/10.
- [26] Pedišić Lj., Matijević B., Munić J.: Utjecaj koncentracije vodomješivih tekućina za obradbu metala na sposobnost ohlađivanja., 2008.
- [27] Kemijska i mehanička svojstva X90CrMoV18: <http://m.hr.china-steel-pipes.com/stainless-steel-plate/9cr18mov-90cr18mov-stainless-steel.html>. Pristupio 27.1.2022.