

# Utjecaj temperature i vremena boriranja čelika 42CrMo4 na svojstva boridnog sloja

---

Vukić, Igor

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:235:608058>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Igor Vukić**

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing

Student:

Igor Vukić

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku, asistentu Filipu Žanetiću, mag. ing. i Ivanu Vovku na savjetima i pomoći.

Igor Vukić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite

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



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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Igor Vukić** JMBAG: **0035217623**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj temperature i vremena boriranja čelika 42CrMo4 na svojstva boridnog sloja**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of temperature and boriding time of 42CrMo4 steel on the properties of boride layer**

### Opis zadatka:

Boriranjem u prašku ili pastu se proizvode površinski slojevi dobrih triboloških, korozivskih i eksploatacijskih svojstava. Vrsta borida i debljina boridnog sloja ovise o vrsti čelika i parametrima boriranja te naknadnoj toplinskoj obradi. U radu treba usporediti svojstva i mikrostrukturu borida na konstrukcijskim čelicima proizvedenih na različitim temperaturama i trajanjima boriranja te navesti tipične primjere primjene boriranja.

U eksperimentalnom dijelu radu treba postaviti plan pokusa i matematički model kojim će se odrediti konstanta brzine rasta boridnog sloja na čeliku 42CrMo4. Prema predloženom planu pokusa provesti boriranja u prašku, odrediti debljina, mikrotvrdoću i mikrostrukturu boridnog sloja.

Primjenom statističke analize postaviti matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja ovisno o temperaturi i vremenu boriranja ispitivanog čelika.

U radu je potrebno navesti korišteni literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadane

9. 5. 2022.

Zadatak zadane

Prof. dr. sc. Đurko Landek

Datum predaje rada:

1. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.

3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.

3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

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. Općenito o boriranju [4].....                                   | 2   |
| 2.2. Boridni sloj.....   | 3   |
| 2.2.1. Mehanizam rasta boridnog sloja .....                          | 3   |
| 2.2.2. Kinetika rasta boridnih slojeva [7].....                      | 5   |
| 2.2.3. Željezni boridi.....  | 6   |
| 2.2.3.1 Metode sprječavanja nastanka FeB faze.....                   | 8   |
| 2.2.4. Utjecaj legirnih elemenata .....                              | 9   |
| 2.2.5. Boriranje u prašku .....                                      | 11  |
| 2.2.5.1. Utjecaj debljine sloja boridnog praha na svojstva .....     | 14  |
| 2.2.6. Svojstva boridnih slojeva.....                                | 16  |
| 2.2.6.1. Tvrdća .....  | 16  |
| 2.2.6.2. Otpornost na trošenje .....                                 | 16  |
| 2.2.6.3. Otpornost visokim temperaturama.....                        | 18  |
| 2.2.6.4. Vlačno ispitivanje i udarni rad loma.....                   | 19  |
| 2.2.6.5. Otpornost na eroziju.....                                   | 21  |
| 2.2.6.6. Kemijska otpornost.....                                     | 22  |
| 2.2.7. Primjena boridnih slojeva.....                                | 23  |
| 3. ISPITIVANJE TVRDOĆE VICKERS METODOM .....                         | 25  |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 27  |
| 4.1. Metalografska analiza .....                                     | 28  |
| 4.1.1. Priprema za metalografsku analizu .....                       | 28  |
| 4.1.2. Mjerenje debljine boridnih slojeva .....                      | 29  |
| 4.1.3. Mjerenje mikrotvrdoće Vickers metodom.....                    | 30  |
| 4.1.4. Mikrostruktura boridnih slojeva .....                         | 31  |
| 4.1.4. Matematičko modeliranje porasta debljine boridnog sloja ..... | 35  |
| 4.1.4.1. Provjera ispravnosti matematičkog modela .....              | 38  |
| 5. ZAKLJUČAK.....  | 40  |

**POPIS SLIKA**

|  |    |
|--|----|
| Slika 1. Dijagram stanja Fe-B [6].....   | 3  |
| Slika 2. Rast boridnog sloja određen brzinom kemijskih reakcijama [5].....   | 4  |
| Slika 3. Rast boridnog sloja u uvjetima kontrole difuzijom [5].....  | 5  |
| Slika 4. Kristalne rešetke željeznih borida [9] .....  | 6  |
| Slika 5. Odvajanje boridnog sloja [4].....   | 7  |
| Slika 6. Dvoslojni boridni sloj [10].....  | 7  |
| Slika 7. Jednofazni boridni sloj [10].....   | 8  |
| Slika 8. Otkrhuće boridnog sloja na oštrm rubu [4] .....   | 8  |
| Slika 9. Nastajanje FeB faze na vrhu oštrice [4].....  | 9  |
| Slika 10. Utjecaj legirnih elemenata na debljinu boridnog sloja [4].....   | 10 |
| Slika 11. Boridni sloj X200CrMoV12 [12] .....  | 10 |
| Slika 12. Utjecaj boridnog sredstva na udio faza u boridnom sloju [4] .....  | 12 |
| Slika 13. Ovisnost debljine boridnog sloja o debljini sloja praha [14] .....   | 14 |
| Slika 14. Ovisnost nastajanja faza o debljini sloja praha [14] .....   | 14 |
| Slika 15. Mikrotvrdoća boridnih slojeva [14].....  | 15 |
| Slika 16. Abrzivno trošenje uzoraka [14] .....   | 15 |
| Slika 17. Koeficijent trenja neobrađenog i boriranog čelika [15].....  | 16 |
| Slika 18. Brzina trošenja neobrađenog i boriranog nehrđajućeg čelika [15].....   | 17 |
| Slika 19. Gubitak mase u ovisnosti o opterećenju (duljina klizanja 1500m) [16] .....   | 17 |
| Slika 20. Gubitak mase u ovisnosti o duljini klizanja (opterećenje 100N) [16] .....  | 18 |
| Slika 21. Tvrdoća u ovisnosti o temperaturi [17].....  | 18 |
| Slika 22. Boridni sloj nakon izlaganja povišenim temperaturama: a) sobna temperatura b) 865 °C c) 1000 °C d) 1040 °C [17]..... | 19 |
| Slika 23. Dijagram naprezanje-istezanje za epruvetu sa utorom od X5CrNiMo17-12-2 (AISI 316) čelika [18].....                   | 20 |
| Slika 24. Erozijsko ispitivanje neobrađenog i boriranog ugljičnog EN- 21Mn5 (AISI L80) čelika [19].....                        | 21 |
| Slika 25. Erozijsko ispitivanje neobrađenog i boriranog C 22 (AISI J55) čelika [19].....                                       | 22 |
| Slika 26. Utjecaj kiselina na C45 čelik [4] .....  | 22 |
| Slika 27. Gubitak mase kuke pri vrućem cinčanju[10] .....  | 23 |
| Slika 28. Mjerenje tvrdoće metodom Vickers i izgled otiska [21].....   | 25 |
| Slika 29. Vanjski izgled peći.....   | 27 |
| Slika 30. Izgled unutrašnjosti peći prije vađenja uzoraka .....  | 28 |
| Slika 32. Mjerenje debljine boridnog sloja na uzorku 9.....  | 29 |
| Slika 31. Prikaz mjerenja debljina boridnih slojeva [23] .....   | 29 |
| Slika 33. Tvrdoća boridnog sloja .....   | 31 |
| Slika 34. Jezgra uzorka 2 (200x uvećanje) .....  | 31 |
| Slika 35. Uzorak 3 (500 uvećanje) .....  | 32 |
| Slika 36. Uzorak 6 (200x uvećanje) .....   | 32 |
| Slika 37. Uzorak 7 (200x uvećanje) .....   | 33 |
| Slika 38. Uzorak 8 (500x uvećanje) .....   | 33 |
| Slika 39. Uzorak 9 (200x uvećanje) .....   | 34 |
| Slika 40. Jednadžbe pravca konačne debljine slojeva .....  | 35 |
| Slika 41. Linearna ovisnost prirodnog logaritma o recipročnoj vrijednosti temperature .....                                    | 37 |

---

**POPIS TABLICA**

|   |    |
|---|----|
| Tablica 1. Svojstva željeznih borida [8] .....                      | 6  |
| Tablica 2. Kemijski sastav boridnih sredstva [13] .....             | 13 |
| Tablica 3. Svojstva uzoraka [13].....                               | 13 |
| Tablica 4. Tvrdoće čelika [4] .....                                 | 16 |
| Tablica 5. Rezultati vlačnog ispitivanja i udarni rad loma[18]..... | 20 |
| Tablica 6. 42CrMo4 čelik [22].....                                  | 27 |
| Tablica 7. Izmjerene debljine boridnih slojeva .....                | 30 |
| Tablica 8. Mikrotvrdoća uzorka 9 .....                              | 30 |
| Tablica 9. Debljine sloja .....                                     | 35 |
| Tablica 10. Debljina boridnog sloja na uzorcima 10 i 11 .....       | 38 |



---

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b>         | <b>Jedinica</b>    | <b>Opis</b>                                 |
|-----------------------|--------------------|---|
| <i>A</i>              | mm <sup>2</sup> /s | konstanta kemijskog procesa                 |
| <i>d</i>              | mm                 | debljina boridnog sloja                     |
| <i>d</i>              | mm                 | srednja vrijednost dijagonala baze piramide |
| <i>F</i>              | N                  | primijenjena sila                           |
| HV                    | -                  | tvrdoća po Vickersu                         |
| HV 0,5                | -                  | mikrotvrdoća po Vickersu                    |
| <i>R</i>              | J/molK             | univerzalna plinska konstanta               |
| <i>R</i> <sup>2</sup> | -                  | koeficijent korelacije                      |
| <i>T</i>              | K                  | apsolutna temperatura                       |
| <i>t</i>              | s                  | vrijeme                                     |
| <i>Q</i>              | J/mol              | aktivacijska energija                       |

**SAŽETAK**

U teoretskom dijelu rada opisan je nastanak i rast boridnog sloja, te su navedeni i objašnjeni faktori koji utječu na debljinu, mikrostrukturu i svojstva boridnog sloja. Navedeni su primjeri primjene boriranja, te je opisano mjerenje tvrdoće metodom Vickers.

U eksperimentalnom dijelu rada, provedeno je boriranje u prašku čelika 42CrMo4 pri različitim temperaturama i vremenima boriranja te je određena debljina, mikrostruktura i mikrotvrdoća boridnog sloja. Postavljen je matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja u ovisnosti o temperaturi i trajanju boriranja.

Ključne riječi: boriranje, kinetika boriranja, boridni sloj

**SUMMARY**

---

In the theoretical part of the work, formation and growth of boride layers is described and the factors influencing the thickness, microstructure and properties of boride layers are listed and explained. Examples of boriding applications are given and Vickers hardness testing was described.

In the experimental part of the work, powder-pack boriding of 42CrMo4 was conducted at different temperatures and duration of boriding and the thickness, microstructure and microhardness of boride layers was determined. Mathematical model was set up to predict growth kinetics of boride layers depending on the temperature and duration of boriding.

Key words: boriding, boriding kinetics, boride layer

## 1. UVOD

Istraživanje njemačke vlade iz 1975. pokazalo je da zbog abrazije i trošenja, ekonomski gubitci Njemačke iznose 10 milijardi DM što je činilo 1% BDP-a. [1]

Britanski inženjer strojarstva Peter Jost 1966. objavio je kako zbog korozije i trošenja britanska ekonomija gubi oko 1.1-1,4 % BDP-a. U svrhu smanjenja ekonomskih gubitaka, industrije diljem svijeta traže moguća rješenja u vidu produljenja radnog vijeka materijala i poboljšavanja eksploatacijskih svojstava što dovodi do razvijanja mnogih znanstvenih disciplina. Jedna od takvih znanstvenih disciplina je inženjerstvo površina. [2]

Inženjerstvo površina je znanstvena disciplina koja se bavi modificiranjem i prevlačenjem površinskih dijelova konstrukcijskih elemenata i alata od metala, slitina, tehničke keramike, polimera i kompozita radi poboljšavanja njihovih eksploatacijskih svojstava. Postupcima modificiranja površinski sloj nastaje ispod obrađivane površine, a postupcima prevlačenja na obrađivanoj površini. Inženjerstvo površina se kao interdisciplinarno područje počelo razvijati 1980-ih, čemu su znatno pridonijeli velik broj inovativnih toplinsko-površinskih postupaka, nagli razvoj suvremenih metoda i opreme za ispitivanje površinskih slojeva te spoznaja o tome kako degradacija strojnih dijelova i komponenti polazi isključivo ili najčešće od površine (trošenje, korozija, umor materijala). Danas se primjenjuje veliki broj različitih površinskih postupaka obrade materijala koji se mogu podijeliti u nekoliko skupina: toplinsko-kemijski postupci, postupci u ioniziranom plinu, postupci taloženja iz parne faze, postupci elektrolitskoga nanošenja, postupci dobivanja karbidnih slojeva u solnoj ili fluidiziranoj kupki te kratkotrajni postupci visoke gustoće energije. Mogu se proizvesti površinski slojevi velike tvrdoće, čvrstoće, otpornosti na tlak i dinamičke izdržljivosti te velike otpornosti na djelovanje različitih mehanizama trošenja i tipova korozije, kao i oksidacije pri visokim temperaturama. Inženjerstvo površina nalazi primjenu u automobilskoj, svemirskoj, vojnoj, elektroničkoj, biomedicinskoj, tekstilnoj, naftnoj, petrokemijskoj industriji i dr.[3]

Jedan od mnogobrojnih postupaka koji se primjenjuju u cilju povećanja eksploatacijskih svojstava je boriranje koje je i tema ovog rada.

## 2. BORIRANJE

### 2.1. Općenito o boriranju [4]

Boriranje je toplinsko-difuzijski postupak koji se sastoji od zagrijavanja metala na temperature između 700 i 1000 °C pri čemu je površina metala izložena mediju bogatom borom. Provodi se na željeznim i neželjeznim metalima s ciljem povećanja vijeka trajanja materijala u uvjetima velikog trošenja. Upotreba boriranja je često povećala radni vijek materijala za duplo i čak do deset puta u usporedbi s drugim toplinsko-difuzijskim postupcima.

Medij bogat borom može biti

- plin,
- tekuće sredstvo
- prašak
- pasta

U industrijskim uvjetima najčešće se provodi boriranje u prašku. Boriranje u pasti se provodi u slučajevima kada je boriranje u prašku skuplje, složenije ili kad je potrebno lokalno boriranje površine materijala. Provodi se u konvencionalnim ili indukcijskim pećima u zaštitnoj atmosferi. Boriranje u tekućem sredstvu provodi se u solnim kupkama sa ili bez elektrolize, ali se zbog niza nedostataka rijetko koristi (visoka cijena soli, visoke troškovi održavanja, itd.) Boriranje u plinu se također rijetko koristi jer je postupak skup, a plin kao medij je zapaljiv i otrovan.

Boriranjem na površini materijala nastaje boridni sloj. Debljina, mikrostruktura i svojstva boridnog sloja ovise o sljedećim utjecajnim faktorima :

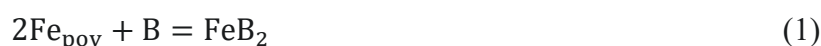
- temperaturi boriranja
- trajanju boriranja,
- vrsti materijala
- mediju za boriranje
- udjelu legiranih elemenata
- naknadnoj obradi

## 2.2. Boridni sloj

### 2.2.1. Mehanizam rasta boridnog sloja

Proces boriranja sastoji se od dvije reakcije: nukleacija borida i rasta boridnog sloja. Prva reakcija događa se između površine materijala i tvari bogate borom. Stopa nukleacija čestica na površini materijala ovisi o trajanju i temperaturi boriranja. Druga reakcija je kontrolirana difuzijom i određuje konačnu debljinu sloja. [4]

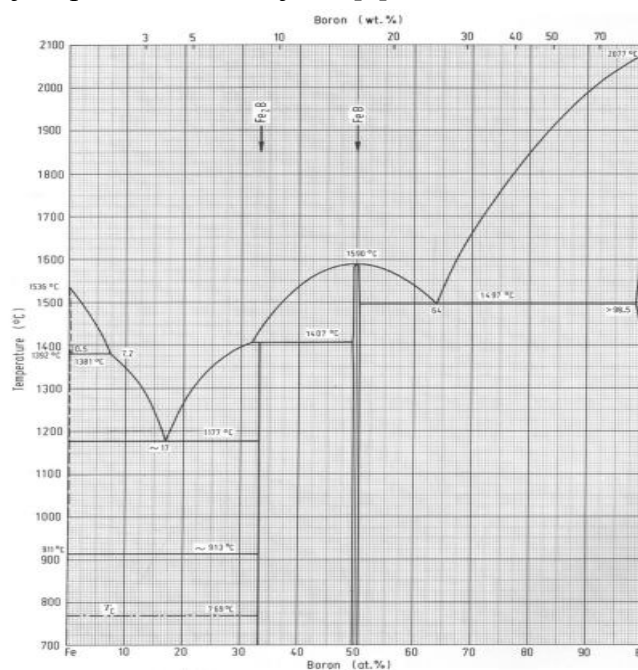
Početna kemijska reakcija događa se na površini difuzijom i apsorpcijom atoma bora u kristalnu rešetku metala tvoreći intersticijske kristale mješance. Atomi bora koncentriraju se na površini materijala te u trenutku kad dostignu 33% atomskog udjela, dovoljno atoma bora je prisutno za stvaranje početnog  $\text{FeB}_2$  sloja. [4]



Ovaj neprekinuti sloj razdvaja površinu od okoline bogate borom. Daljnji rast  $\text{FeB}_2$  sloja događa se difuzijom atoma željeza iz jezgre i atoma bora iz okoline bogate borom čime nastaju dva podsloja. [5]



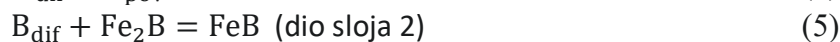
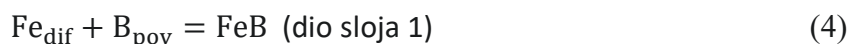
S vremenom može doći do stvaranja  $\text{FeB}$  sloja. To se događa u trenutku kada koncentracija atoma bora dostigne 50%.  $\text{FeB}$  sloj nastaje na površini materijala, gdje su koncentracije atoma bora najveće. Formirat će se lokalno i ispod površine materijala gdje su koncentracije preko 50% atomskog udjela.  $\text{FeB}_2$  sloj nastaje na atomskim udjelima bora između 33% i 50%, a ispod 33% neće biti prisute komponente željeznih borida. U nastavku je prikazan binarni Fe-B dijagram koji prikazuje topivost bora u željezu. [5]



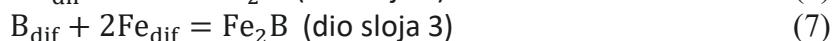
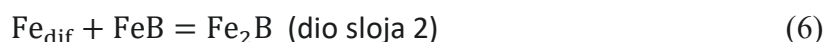
Slika 1. Dijagram stanja Fe-B [6]

Kada brzina difuzije reaktanata bude veća od brzine kemijskih reakcija, rast FeB i Fe<sub>2</sub>B događa se sljedećim kemijskim reakcijama. [5]

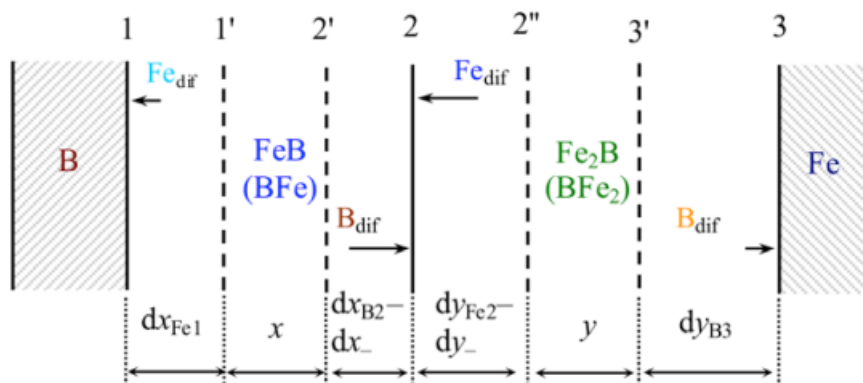
Sloj FeB:



Sloj Fe<sub>2</sub>B:



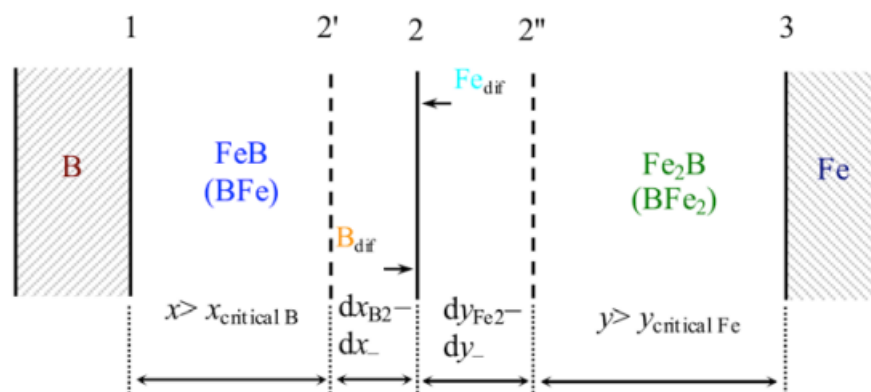
Na slici 2. je prikaz rasta boridnog sloja kontroliran brzinom kemijskih reakcija. [5]



Slika 2. Rast boridnog sloja određen brzinom kemijskih reakcija [5]

Strelicama je prikazan smjer difuzije atoma, a duljinama smanjenje broja difundiranih atoma s povećanjem udaljenosti od jezgri. Atomi bora koji nisu reagirali sa Fe<sub>2</sub>B na dijelu boridnog sloja 2, difundiraju na dio sloja 3 i reagiraju sa površinskim atomima željeza. Slično vrijedi i sa atomima željeza. Atomi željeza koji nisu ušli u kemijsku reakciju sa FeB na dijelu sloja 2, difundiraju do sloja 1 i ulaze u kemijske reakcije sa površinskim atomima bora. [5]

S povećanjem debljine FeB i Fe<sub>2</sub>B slojeva, javlja se promjena mehanizma rasta. Proces više nije kontroliran kemijskim reakcijama, već difuzijom. Takva promjena nastupa u trenutku kada brzina kemijskih reakcija bude veća od brzine difundiranih atoma na mjestu reakcija. Takva promjena nastupa pri kritičnim debljinama slojeva FeB i Fe<sub>2</sub>B. U trenutku kada FeB sloj dosegne kritičnu vrijednost, Fe<sub>2</sub>B sloj gubi izvor atoma bora i prestaje rasti. Isto vrijedi i kada Fe<sub>2</sub>B dosegne određenu kritičnu vrijednost pri kojem FeB sloj gubi izvor atoma željeza. Na slici 3. je prikaz rasta u uvjetima kontrole procesa difuzijom bora. [5]



Slika 3. Rast boridnog sloja u uvjetima kontrole difuzijom [5]

### 2.2.2. Kinetika rasta boridnih slojeva [7]

Debljina boridnog sloja uvjetovana je difuzijom i funkcija je trajanja i temperature provedbe postupka boriranja. Kinetika rasta opisana je Fickovim zakonima difuzije. Konačna debljina sloja opisuje se parabolnom funkcijom:

$$d^2 = Kt \quad (8)$$

gdje je:

- $d$ - debljina sloja, mm
- $K$ - konstanta rasta boridnog sloja,  $\text{mm}^2/\text{s}$
- $t$ - vrijeme, s

Konstanta rasta ovisi o temperaturi, a računa se preko Arrheniusovog zakona:

$$K = A \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9)$$

gdje je:

- $A$ - konstanta kemijskog procesa koja je neovisna o temperaturi
- $Q$ - aktivacijska energija kemijske reakcije, J/mol
- $R$ - univerzalna plinska konstanta, J/molK

Množenjem jednadžbe (5) sa prirodnim logaritmom, jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} \quad (10)$$



Jednadžba (10) poprima oblik pravca i pomoću ove jednadžbe može se odrediti aktivacijska energija kemijskog procesa kao i konstante rasta boridnog sloja pri određenim temperaturama.

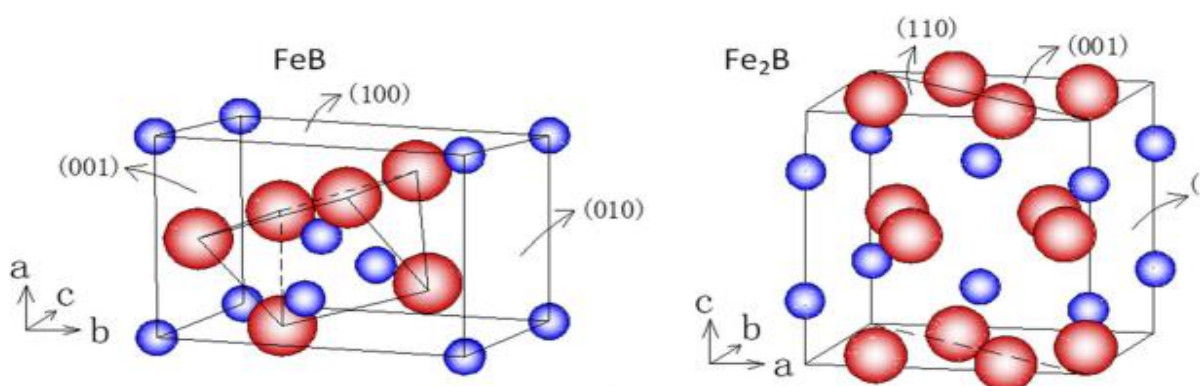
### 2.2.3. Željezni boridi

U boridnom sloju mogu nastati dvije faze FeB i Fe<sub>2</sub>B. Svojstva boridnih slojeva uveliko ovise u prisutnosti i udjelima ovih faza. U tablici 1. prikazane su neke od temeljenih razlika u strukturi i svojstvima ovih faza.

**Tablica 1. Svojstva željeznih borida [8]**

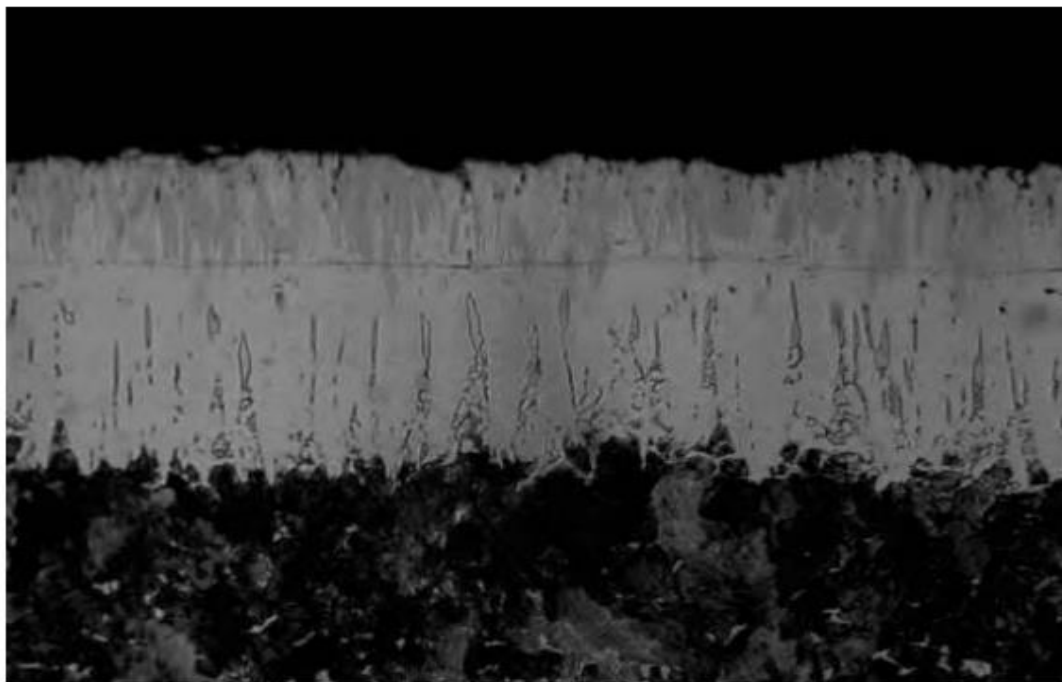
|  | FeB       | Fe <sub>2</sub> B. |
|--|-----------|--------------------|
| % bora   | 16,23     | 8,83               |
| Kristalna rešetka  | rompska   | tetragonska        |
| Naprezanja nakon hlađenja                                      | vlačna    | tlačna             |
| Toplinska rastezljivost<br>(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 23        | 7,9-9,2            |
| Tvrdoća (HV 0,1)   | 1900-2100 | 1650-2000          |
| Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 6,75      | 7,43               |
| Modul elastičnosti (GPa)                                       | 343       | 284                |
| Toplinska vodljivost(W/mK)                                     | 12        | 30                 |

Sljedeća slika prikazuje kristalne rešetke željeznih borida. Crvenom bojom označeni su atomi željeza, plavom atomi bora.



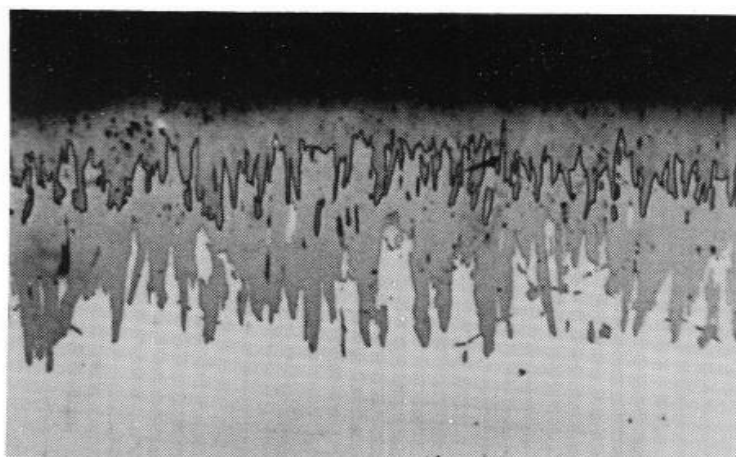
**Slika 4. Kristalne rešetke željeznih borida [9]**

Najpoželjnija mikrostruktura boridnog sloja je monofazni  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Dvosloj  $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$  je nepoželjan zbog  $\text{FeB}$  faze koja je krhkija od  $\text{Fe}_2\text{B}$  faze. Zbog različitih koeficijenata toplinske rastezljivosti  $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$ , nakon hlađenja dolazi do zaostalih vlačnih i tlačnih naprezanja, koje često dovode do formiranja pukotina u susjednoj zoni, te pri opterećenjima dolazi do širenja pukotina, pa čak i odvajanja slojeva. Slika 5. prikazuje odvajanje slojeva kod C45 (AISI 1045) čelika boriranog pri  $927^\circ\text{C}/6\text{ h}$ . [4]

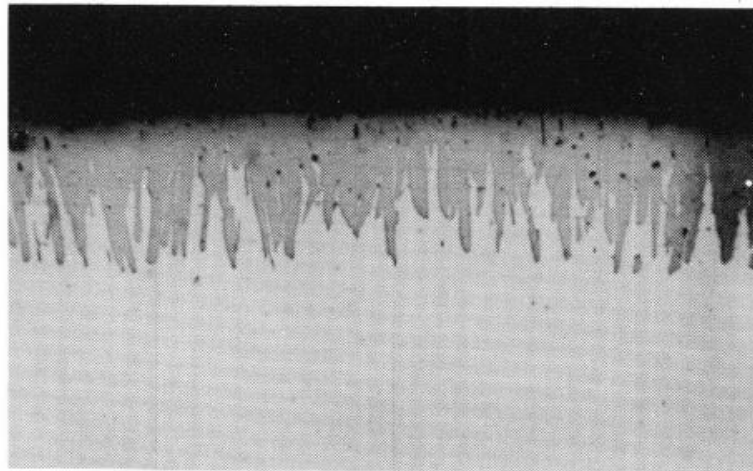


Slika 5. Odvajanje boridnog sloja [4]

Na slici 6. i 7. prikazana je morfologija boriranog mekog čelika s različitim parametrima. Morfologija dvosloja karakteristična je za veće temperature i trajanja boriranja.



Slika 6. Dvoslojni boridni sloj [10]

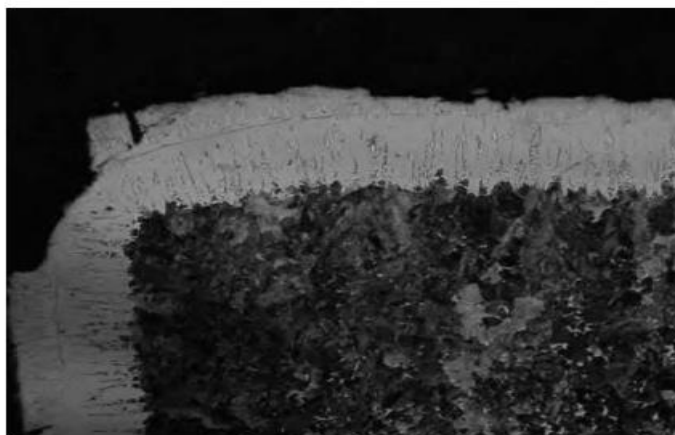


**Slika 7. Jednofazni boridni sloj [10]**

### 2.2.3.1 Metode sprječavanja nastanka FeB faze

Nastanak FeB faze može se spriječiti:

- Upotrebom boridnog sredstva s manje izvora bora., Time se smanjuje mogućnost da atmoski udio bora dosegne 50 % koji je potreban za nastajanje FeB faze
- Smanjenjem temperature i trajanja boriranja.
- Upotrebom čelika s manjim udjelom legirnih elemenata. Legirni elementi usporavaju difuziju bora u čelik što dovodi do koncentriranja bora na površini i stvaranja FeB faze
- Konstrukcijskim oblikovanjem, to jest izbjegavanjem oštih rubova i tankih površina. Takvi dijelovi su izloženi velikim koncentracijama bora zbog difuzije bora iz više uglova. Slike 8. i 9. prikazuju takve slučajeve. [4]



**Slika 8. Otkrhuće boridnog sloja na oštrom rubu [4]**



Slika 9. Nastajanje FeB faze na vrhu oštrice [4]

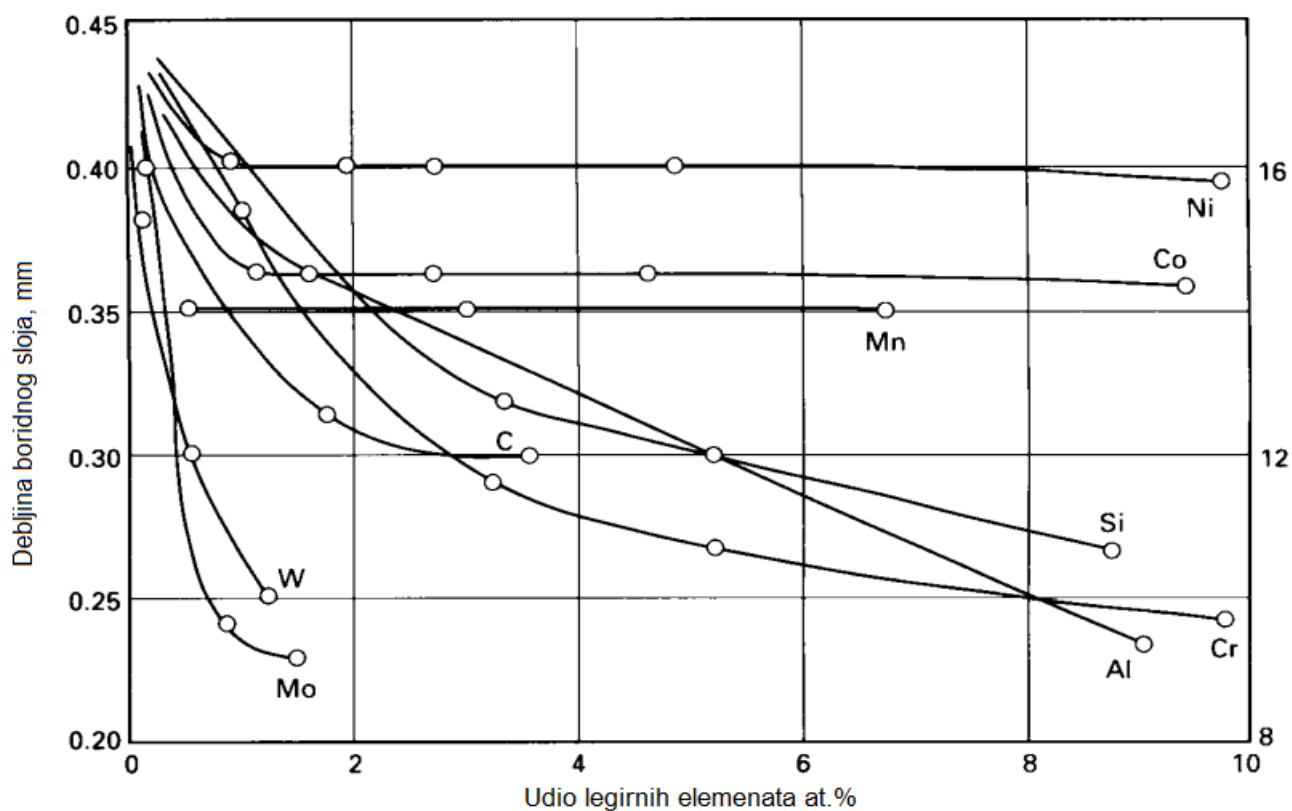
#### 2.2.4. Utjecaj legirnih elemenata

Legirni elementi imaju značajan utjecaj na morfologiju, mikrostrukturu i debljinu boridnog sloja na slijedeće načine:

- Ulaze u boridni sloj, supstituirajući atome željeza u FeB i Fe<sub>2</sub>B kristalnim rešetkama
- Formiraju čestice unutar boridnog sloja
- Utječu na raspored i količinu željeznih borida
- Formiraju zasebni dio boridnog sloja [11]

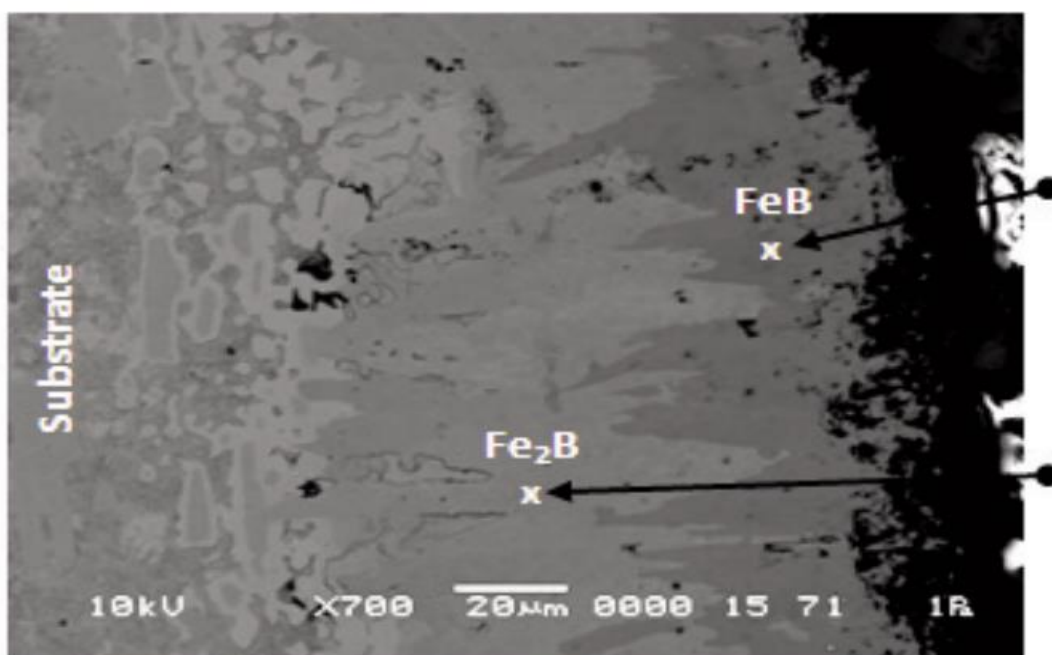
To će sve ovisiti o utjecaju legirnog elementa na reaktivnost osnovnog metala prema boru, sposobnosti legirnog elementa da uđe u kristalnu rešetku željeznih borida i sposobnosti da formira stabilne spojeve s borom. [11]

Nazubljena mikrostruktura karakteristična je kod čistog željeza, nelegiranih niskougljičnih čelika i niskolegiranih čelika. Povećanjem udjela legirnih elemenata i ugljika, potiskuje se razvoj „zubi”, te se pojavljuje nagli prijelaz između boridnog sloja i osnovnog materijala. Legirni elementi smanjuju difuznost bora u čelik, što za posljedicu ima manje debljine boridnog sloja. Slika 10. prikazuje utjecaj legirnih elemenata na debljine boridnog sloja. [11]



Slika 10. Utjecaj legirnih elemenata na debljinu boridnog sloja [4]

Slika 11. je primjer mikrostrukture boridnog sloja na visokolegiranom čeliku X200CrMoV12 boriranom na 1000 °C/6 h.



Slika 11. Boridni sloj X200CrMoV12 [12]

### 2.2.5. Boriranje u prašku

Boriranje u prašku je postupak koji se najčešće koristi zbog jednostavnog rukovanja i opreme, a postupak je siguran i ekonomičan. Materijal se položi u čeličnu toplinsko otpornu kutiju na način da je prah u kontaktu sa površinama na kojima se želi postići boridni sloj. Postupak se provodi u pećima. Nakon određenog vremena uzorak se vadi iz peći i hladi pri sobnoj temperaturi. [4]

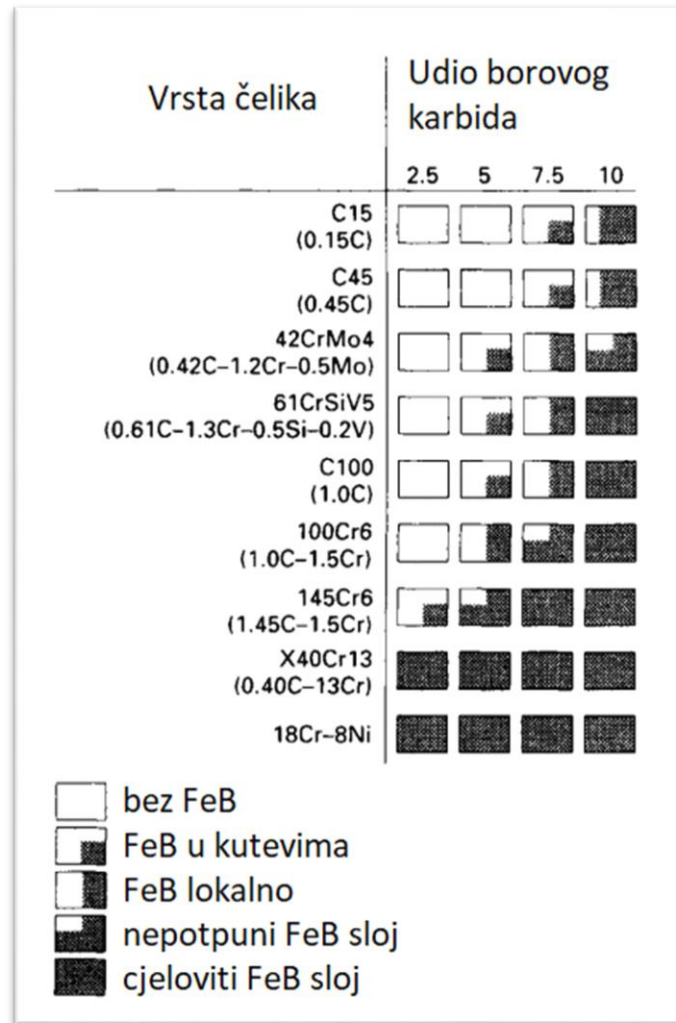
Sredstva za boriranje se sastoje od aktivatora, punila i tvari bogatom borom. Tvari bogatom borom su borov karbid ( $B_4C$ ), željezni bor ( $FeB$ ) i amorfni bor. Željezni bor i amorfni bor stvaraju deblji sloj, ali su skuplji. Silicijev karbid ( $SiC$ ) i aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ) su punila i ne sudjeluju u reakciji. Silicijev karbid sprječava naljepljivanja sredstva za boriranja na površinu i time omogućava lakše odvajanje sredstva za boriranje od površine materijala.  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $BaF_2$ ,  $Na_2CO_3$  i mnogi drugi spojevi služe kao aktivatori. [4]

Tipični komercijalno dostupni sastavi sredstva za boriranje:

- 5%  $B_4C$ , 90%  $SiC$ , 5%  $KBF_4$
- 50%  $B_4C$ , 45%  $SiC$ , 5%  $KBF_4$
- 85%  $B_4C$ , 15%  $Na_2CO_3$
- 95%  $B_4C$ , 5%,  $Na_2B_4O_7$
- 84%  $B_4C$ , 16%  $Na_2B_4O_7$
- Amorfni bor (sadrži 95 to 97% B)
- 95% amorfni bor, 5%  $KBF_4$  [4]

Kemijski sastav sredstva za boriranje značajno utječe na sastav boridnog sloja. Na slici 12. prikazani su različiti sastavi sredstva za boriranje i utjecaj na stvaranje faze  $FeB$  kod različitih vrsta čelika.





Slika 12. Utjecaj boridnog sredstva na udio faza u boridnom sloju [4]

Slika 12. prikazuje važnost korištenja sredstva za boriranje ispravnog kemijskog sastava. Na primjeru čelika C15, pri niskim udjelima borovog karbida ne dolazi do stvaranja nepoželjne faze FeB. Povećanjem udjela borovog karbida dolazi do stvaranja faze FeB, koja ima negativan utjecaj na svojstva boridnog sloja.

Na primjeru čelika 42CrMo4 (AISI 4140) razmotrit će se utjecaj tri različita sredstva za boriranje na mikrostrukturu, tribološka i mehanička svojstva. Uzorci su stavljeni u peć na 2 h, pri temperaturi od 900 °C te su zatim ohlađeni na zraku. Sredstva koja su korištena prikazana su u tablici 2., te je posebno izražen maseni udio atoma bora u sredstvima.

**Tablica 2. Kemijski sastav boridnih sredstva [13]**

| Uzorci   | $B_4C$ | $KBF_4$ | SiC | B%   |
|----------|--------|---------|-----|------|
| Uzorak 1 | 1      | 5       | 95  | 1,21 |
| Uzorak 2 | 5      | 5       | 90  | 4,35 |
| Uzorak 3 | 10     | 5       | 85  | 8,26 |

Boriranjem s istim parametrima boriranja, svojstva boridnih slojeva se razlikuju.

**Tablica 3. Svojstva uzoraka [13]**

| Uzorci   | Faze          | Debljina sloja( $\mu m$ )                        | Tvrdoća(HV) | Reducirani modul elastičnosti(GPa) |
|----------|---------------|--|-------------|------------------------------------|
| Uzorak 1 | $FeB_2$       | $39 \pm 2$                                       | 1282        | $318 \pm 3$                        |
| Uzorak 2 | $FeB + FeB_2$ | $52 \pm 2$                                       | 1395        | $319 \pm 4$                        |
| Uzorak 3 | $FeB + FeB_2$ | $11 \pm 2$ (FeB)<br>$62 \pm 2$ ( $FeB + FeB_2$ ) | 1705        | $344 \pm 6$                        |

Jednofazni  $FeB_2$  dobiven je korištenjem sredstva s najmanjim udjelom bora, dok se FeB pojavljuje kod uzoraka 2 i 3, s time da kod uzorka 2 ne čini homogenu fazu. Time se i očituje porast u tvrdoći s obzirom da FeB ima veću tvrdoću, S povećanjem udjela bora, povećava se debljina sloja. [13]

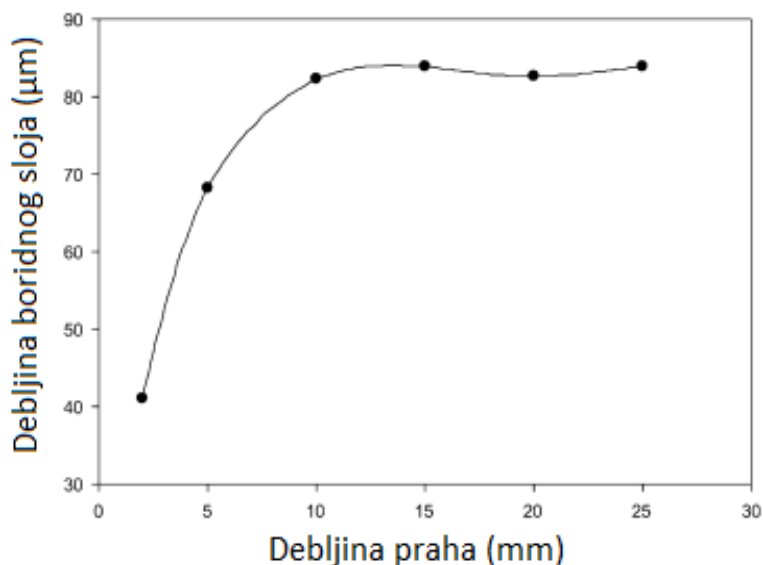
Ispitivanjem adhezije zabilježeni su isti načini otvaranja pukotina i mehanizmi loma, ali pod različitim kritičnim silama. Uzorak boriran s najvećim masenim udjelom bora je najkrhkiji. [13]

Ispitivanjem otpornosti na trošenje Uzorak 3 ima najmanji gubitak volumena zahvaljujući najvećoj tvrdoći. [13]

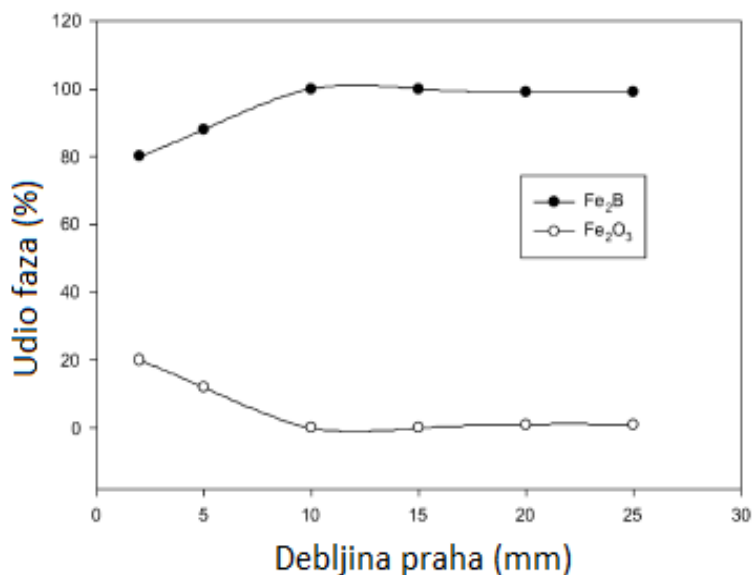


### 2.2.5.1. Utjecaj debljine sloja boridnog praha na svojstva

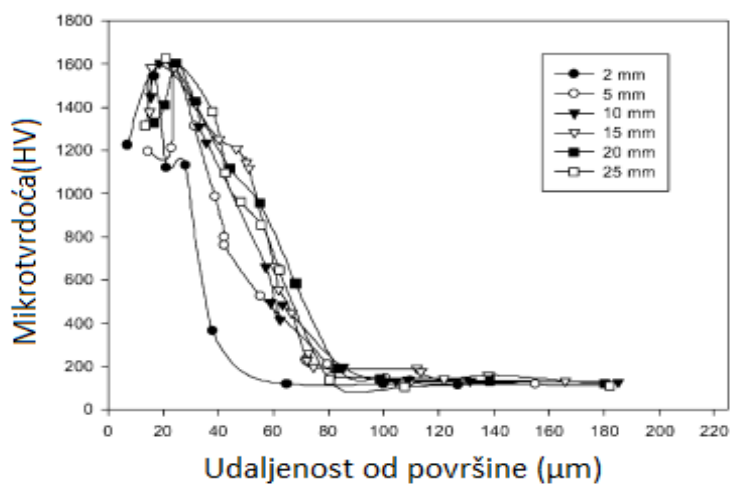
Boriranje nadmašuje nitriranje i karburiranje u dobivenim svojstvima zahvaljujući formiranjem željeznih borida koji posjeduju tvrdoću od 1600-2000 HV koja je veća od tvrdoće nitriranih i karburiranih čelika (650-900 HV). Postupak boriranja je skuplji od navedenih postupaka, te je primjena ograničena na posebne slučajeve koji zahtijevaju iznimna svojstva materijala. Stoga je ključno smanjiti troškove postupka, a jedan on načina jest minimizirati korištenje boridnog sredstva. Boriranjem niskougličnog čelika koristeći debljine sloja praha od 2, 5, 10, 15, 20 i 25 mm i analizom uzoraka može se ustvrditi minimalna potrebna debljina sloja praha. Slike 13.,14.,15. i 16. prikazuju svojstva boridnog sloja u ovisnosti o debljini sloja praha. [14]



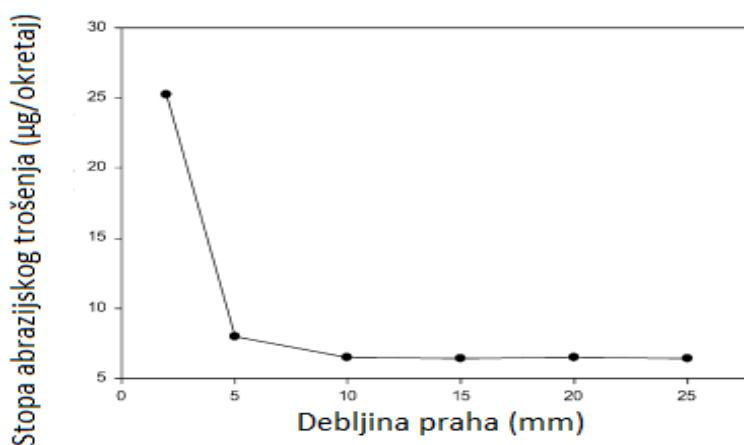
Slika 13. Ovisnost debljine boridnog sloja o debljini sloja praha [14]



Slika 14. Ovisnost nastajanja faza o debljini sloja praha [14]



Slika 15. Mikrotvrdoća boridnih slojeva [14]



Slika 16. Abrazivno trošenje uzoraka [14]

Navedeni podatci upućuju da minimalna potrebna debljina sloja praha od 10 mm daje optimalnu debljinu boridnog sloja, mikrostrukturu i otpornost na abraziju pri navedenim parametrima boriranja (940 °C i 2 h). Pretpostavlja se da pri nižim debljinama sloja praha kvantitativno nema dovoljno izvora bora što je razlog manjim debljinama boridnog sloja. Formiranje značajne količine željeznih oksida pri debljinama 2 i 5 mm utjecalo je na manje stope abrazivnog trošenja u odnosu na ostale. [14]

## 2.2.6. Svojstva boridnih slojeva

### 2.2.6.1. Tvrdoća

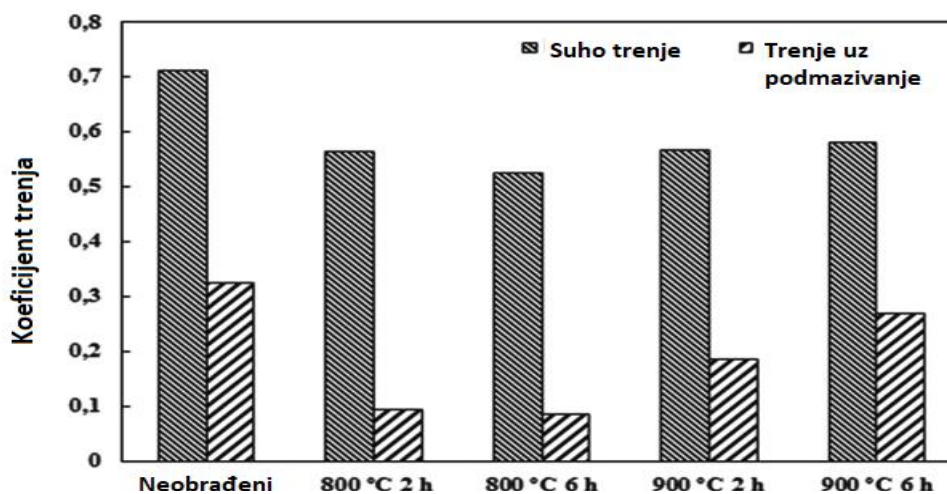
Boriranjem se postižu mnoga poboljšana svojstva materijala. Najveća prednost boridnih slojeva u odnosu na površine dobivene drugim konvencionalnim postupcima modificiranja površine jest tvrdoća. U tablici 4. prikazane su tvrdoće čelika postignute boriranjem i drugim toplinskim postupcima.

**Tablica 4. Tvrdoće čelika [4]**

| Materijal                        | Tvrdoća (HV) |
|----------------------------------|--------------|
| Borirani meki čelik              | 1600         |
| Borirani H13 čelik               | 1800         |
| Borirani A2 čelik                | 1900         |
| Poboljšani H13 čelik             | 540-600      |
| Poboljšani A2 čelik              | 630-700      |
| Brzorezni čelik BM42             | 900-910      |
| Nitrirani čelici                 | 650-1700     |
| Karburirani niskolegirani čelici | 650-900      |

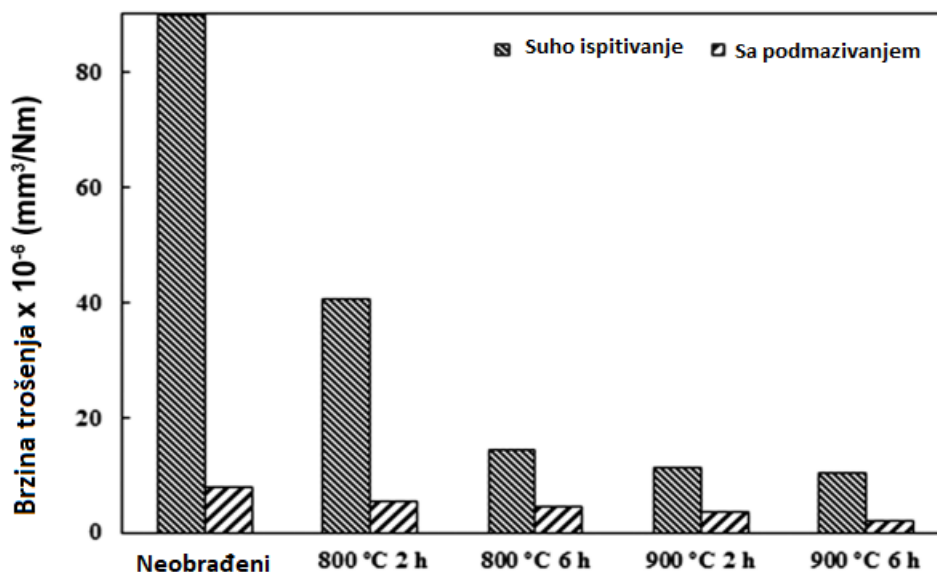
### 2.2.6.2. Otpornost na trošenje

Zbog visoke tvrdoće i niskog koeficijenta trenja, boridni slojevi pokazuju visoku otpornost prema glavnim mehanizmima trošenja (abrazija, adhezija, tribooksidacija, umor površine). Slika 17. prikazuje koeficijent trenja boriranih i neobrađenih uzoraka od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L).



**Slika 17. Koeficijent trenja neobrađenog i boriranog čelika [15]**

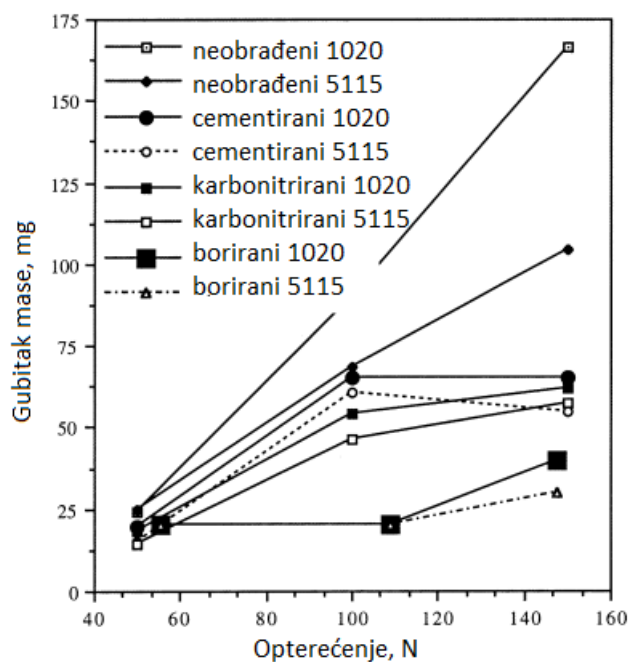
Slika 18. prikazuje rezultate ispitivanja trošenja.



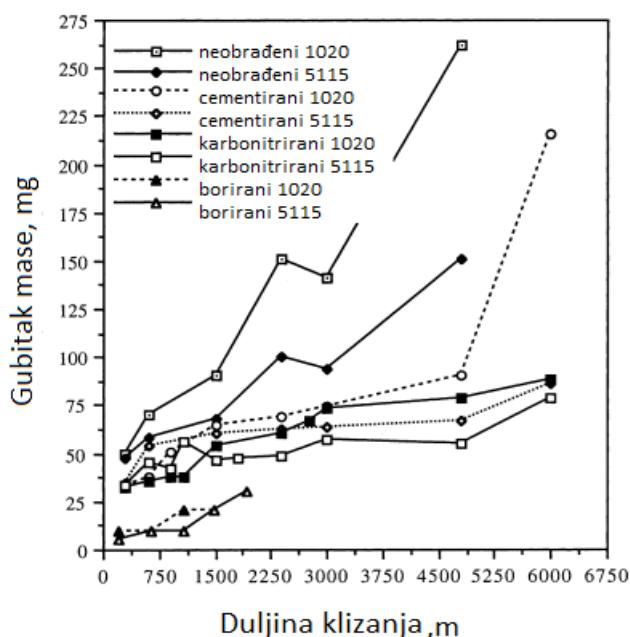
Slika 18. Brzina trošenja neobrađenog i boriranog nehrđajućeg čelika[15]

Uočljiva je znatno veća razlika između trošenja neobrađenog i boriranog čelika. Čelici borirani prvi većim temperaturama i trajanjima boriranja imaju veće debljine boridnog sloja, veći udio tvrde FeB i CrB faze što za posljedicu ima manje brzine trošenja. [15]

Na sljedeće dvije slike su prikazani rezultati ispitivanja trošenja metodom klizanja trna po disku (*pin on disk*) niskougličnog čelika C22E (AISI 1020) i legirnog čelika 16MnCr5 (AISI 5115) koji se inače često tretiraju cementiranjem, nitriranjem i indukcijskim kaljenjem, te se najčešće koriste kao dijelovi strojeva.



Slika 19. Gubitak mase u ovisnosti o opterećenju (duljina klizanja 1500m) [16]

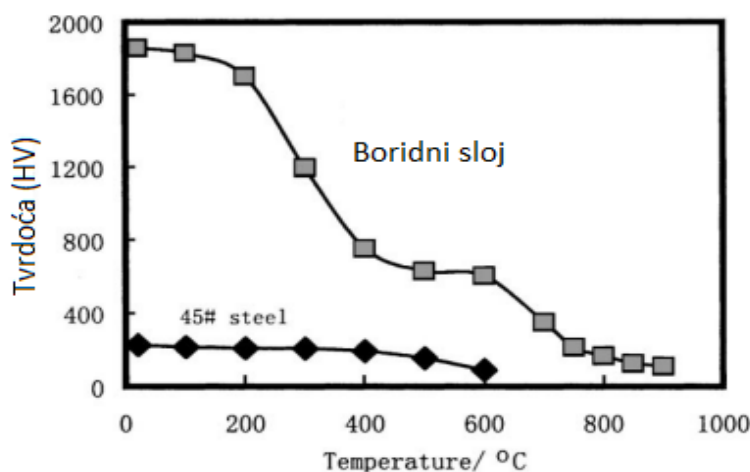


Slika 20. Gubitak mase u ovisnosti o duljini klizanja (opterećenje 100N) [16]

Borirani uzorci pokazuju bolju otpornost trošenju u usporedbi s drugim konvencionalnim postupcima. Zbog visoke tvrdoće imaju visoku otpornost abraziji i adheziji. Zbog visoke tvrdoće pri većim opterećenjima dolazi do pucanja boridnog sloja, pa bi se trebali koristiti pri manjim opterećenjima. [16]

### 2.2.6.3. Otpornost visokim temperaturama.

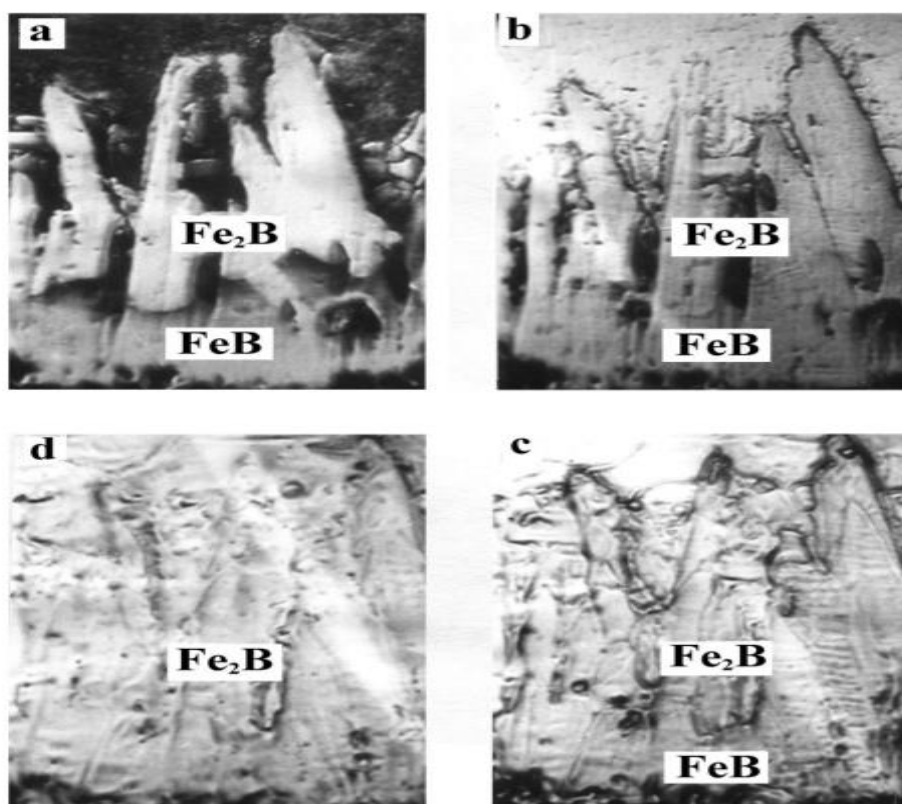
Cementiranim čelicima se smanjuju mehanička svojstva, to jest mekšaju ako su podvrgnuti temperaturama višim od temperatura popuštanja, već pri 200 °C. Kod nitriranih slojeva pri temperaturama iznad 540 °C atomi dušika difundiraju iz površinskog sloja. Borirani slojevi mogu izdržati temperature do 650 °C sa zadržavanjem visoke tvrdoće i stabilnosti sloja. Slika 21. prikazuje promjenu tvrdoće boridnog sloja s povećanjem temperature kod ugljičnog čelika C45. [4]



Slika 21. Tvrdoća u ovisnosti o temperaturi [17]

Pri temperaturi od 600 °C, boridni sloj zadržava visoku tvrdoću od 605 HV. Pri temperaturi od 700 °C dolazi do značajnog pada tvrdoće (HV350), Do 730 °C nema oksidacije, dok između 730 °C i 930 °C je zabilježena blaga oksidacija boridnog sloja. Transformacijska temperatura FeB u Fe<sub>2</sub>B je oko 860 °C. Nema nikakve znatnije promjene u morfologiji boridnog sloja ispod 860 °C. Zbog ovakvih karakteristika moguća je naknadna toplinska obrada nakon boriranja. Naknadna toplinska obrada uključuje poboljšavanje i žarenje u cilju smanjenja FeB faze. [17]

Slika 22. prikazuje boridni sloj pri sobnoj i povišenoj temperaturi.[17]



Slika 22. Boridni sloj nakon izlaganja povišenim temperaturama: a) sobna temperatura b) 865 °C c) 1000 °C d) 1040 °C [17]

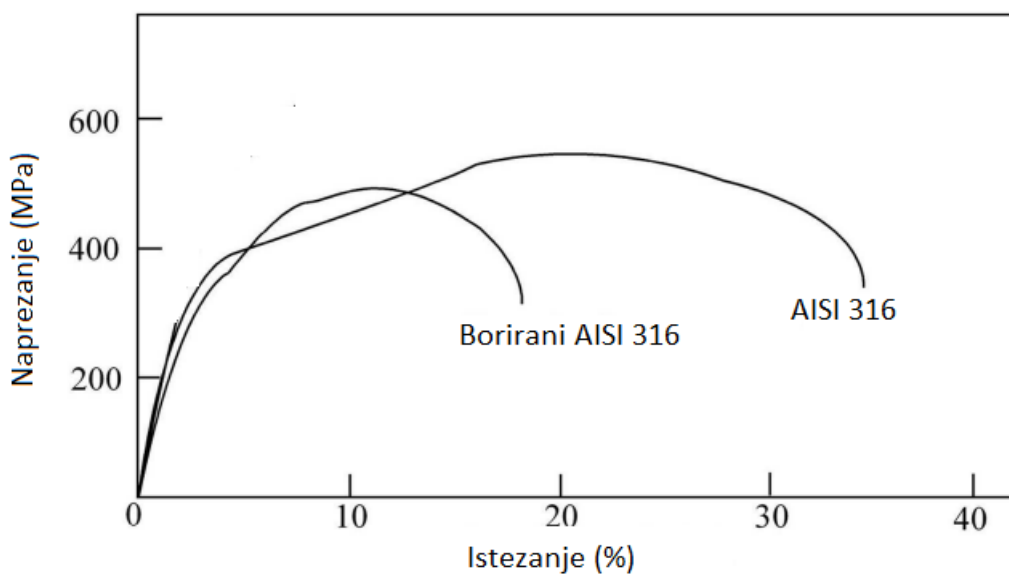
#### 2.2.6.4. Vlačno ispitivanje i udarni rad loma

U tablici 5. prikazani su rezultati vlačnog ispitivanja i ispitivanja udarnog rada loma četiri različita čelika prije i nakon boriranja. Rezultati u zagradi odnose se na borirane čelike.

**Tablica 5. Rezultati vlačnog ispitivanja i udarni rad loma[18]**

| Čelik                      | Vlačna čvrstoća(MPa) | Granica razvlačenja (MPa) | Charpy udarni rad loma (J) | Istezanje (%) |
|----------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|---------------|
| X5CrNiMo17-12-2 (AISI 316) | 570 (520)            | 390 (400)                 | 155 (140)                  | 51 (28)       |
| C40 (AISI 1040)            | 700 (610)            | 420 (440)                 | 27 (19)                    | 17 (15)       |
| 42CrMo4 (AISI 4140)        | 735 (610)            | 460 (500)                 | 23 (10)                    | 19 (22)       |
| C45 (AISI 1045)            | 770 (740)            | 510 (620)                 | 23 (18)                    | 17 (13)       |

Slika 23. prikazuje dijagram naprezanje-istezanje za epruvetu sa utorom X5CrNiMo17-12-2 (AISI 316) čelika prije i nakon boriranja.



**Slika 23. Dijagram naprezanje-istezanje za epruvetu sa utorom od X5CrNiMo17-12-2 (AISI 316) čelika [18]**

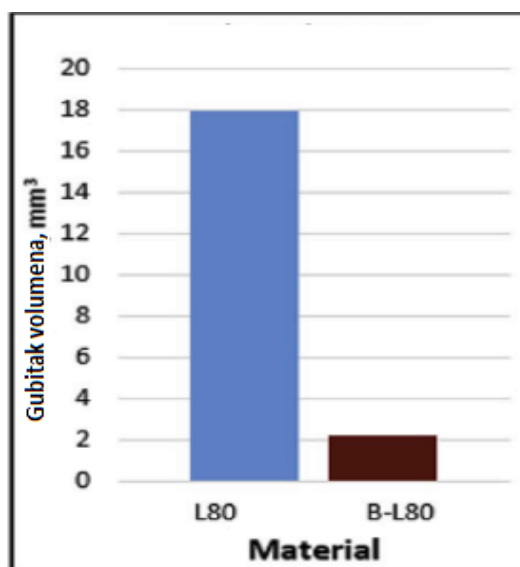
Iz slike 23. i tablice 5. uočljiva je značajna razlika u rezultatima vlačnog ispitivanja i ispitivanja udarnog rada loma prije i nakon boriranja. Boriranjem dolazi do pada žilavosti, duktilnosti i vlačne čvrstoće te do porasta granice razvlačenja.

### 2.2.6.5. Otpornost na eroziju

Erozija je česta pojava u proizvodnji nafte, naftnog pijeska, rudarenju i obradi minerala i uzrokuje velike ekonomske gubitke. Cjevovodi, ventili, prigušnice, difuzori, mlaznice, sapnice i mnoge druge komponente se najčešće izrađuju od ugljičnih i niskolegiranih čelika te zbog teških uvjeta rada često dolazi do kvara. Upotrebom skupih Ni i Co korozijski otpornih legura smanjuje opasnost od korozijskih oštećenja, ali i dalje ostaje opasnost od oštećenja uzrokovanih abrazijom i erozijom jer ti materijali imaju manju tvrdoću od npr. silicijevog karbida. Modificiranje površina može biti efektivni način zaštite komponenti u ovakvim industrijama. Modificirani slojevi moraju biti:

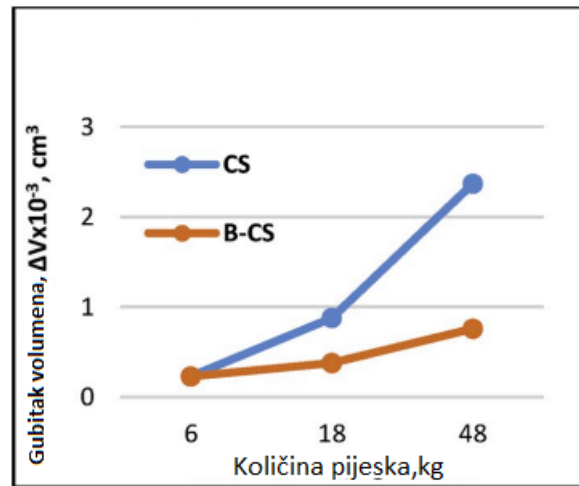
- visoke tvrdoće, znatno veće od agresivnih medija
- kemijski inertni
- dovoljne debljine [19]

Boriranje ima veliki potencijal kao način zaštite komponenti u ovakvim radnim uvjetima. Boriranjem ugljičnih čelika C 22 (AISI J55) i 21Mn5 (AISI L80) koji se koriste za izradu cijevi u industriji nafte i obradi minerala dolazi do značajnog porasta otpornosti eroziji. Slike 24. i 25. prikazuje erozijsko ispitivanje C 22 (J55) i 21Mn5 (L80) čelika. [19]



Slika 24. Erozijsko ispitivanje neobrađenog i boriranog ugljičnog EN-21Mn5 (AISI L80) čelika [19]

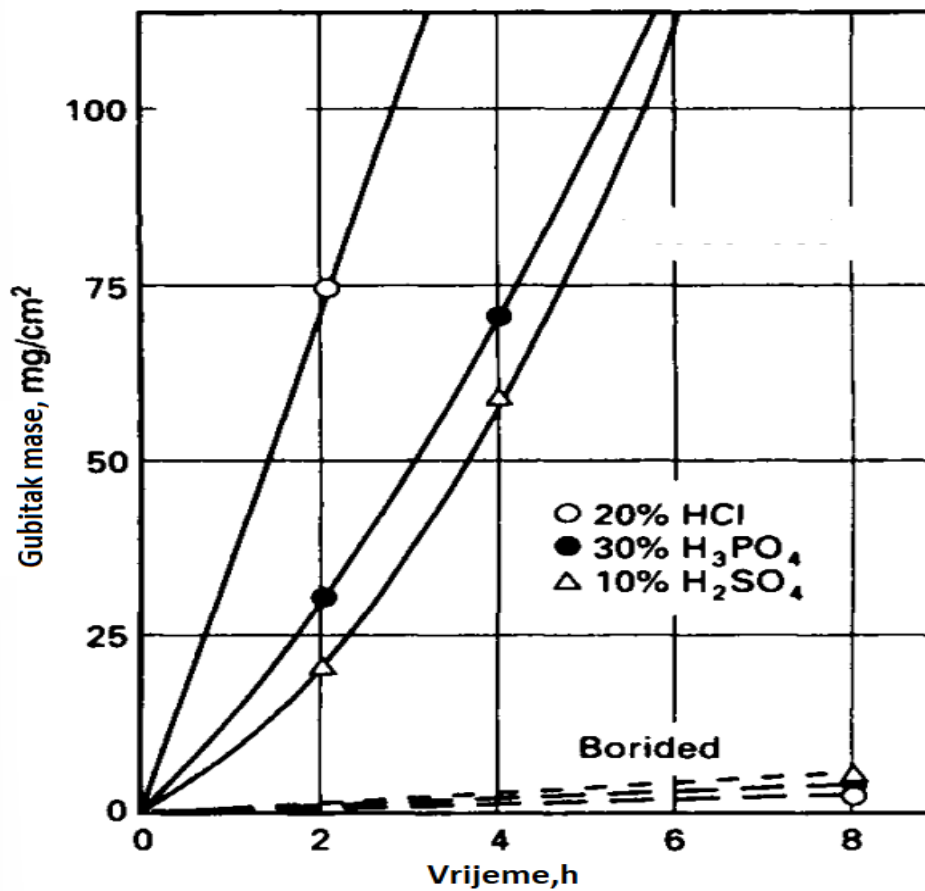




Slika 25. Erozijsko ispitivanje neobrađenog i boriranog C 22 (AISI J55) čelika [19]

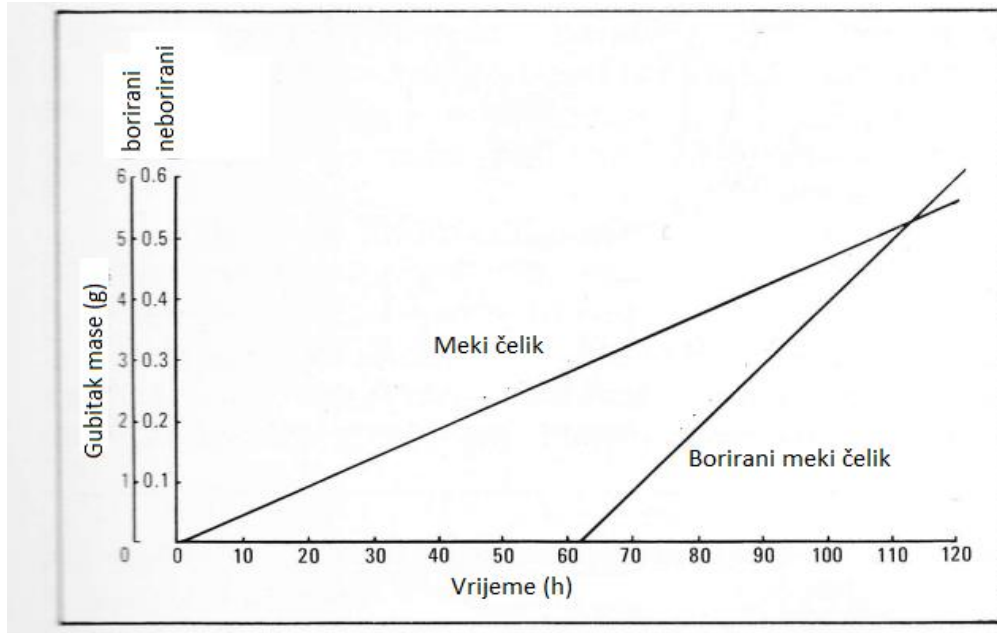
#### 2.2.6.6. Kemijska otpornost

Boriranjem se poboljšava otpornost materijala prema klorovodičnoj, fluorovodičnoj, fosfornoj i sumpornoj kiselini, kao i prema mnogim lužinama. Sljedeća slika prikazuje utjecaj 3 različite kiseline na borirani i neborirani C 45 čelik. [4]



Slika 26. Utjecaj kiselina na C45 čelik [4]

Boriranjem mekog čelika koji se koristi kao materijal kuke koja drži ovjes pri vrućem cinčanju, povećalo je radni vijek za 10 puta u odnosu na neborirane s duplo manjim troškovima u odnosu na kuke izrađene od titanija sa sličnim radnim vijekom. [10]



Slika 27. Gubitak mase kuke pri vrućem cinčanju [10]

### 2.2.7. Primjena boridnih slojeva

Najprikladniji materijali za boriranje uključuju ugljične čelike, niskolegirane čelike i željezne ljeveve. Moguće je boriranje nehrđajućih čelika, alatnih čelika i brzoreznih čelika. Željene debljine boridnih slojeva ovise o primjeni, primjerice kod erozijskog razaranja poželjniji su deblji slojevi, dok kod adhezijskog djelovanja najbolju otpornost pokazuju visokolegirani čelici s 15-20 µm boridnog sloja. [1]

Zbog visoke tvrdoće, otpornosti na trošenje i dobre kemijske otpornosti boriranje ima široku primjenu. Boriraju se alati za:

- Toplo kovanje
- Provlačenje žice
- Ekstrudiranje
- Valjci za ravnanje
- Kalupi za ingote
- Kalupi za oblikovanje betona

Komponente u proizvodnji nafte i plina:

- Cijevi:
- Dijelovi ventila
- Spojnice ventila

- Pečati, žigovi
- Mlaznice plamenika

Strojni dijelovi kao::

- Mlaznice
- Klipovi
- Zupčanici
- Osovine
- Valjci

Razni dijelovi kao:

- Komponente turbina
- Impeleri pumpi
- Ventili i sjedišta ventila
- Čahure za zaštitu osovina
- Vodilice [8]

U nastavku su navedeni neki od primjera uspješnog boriranja.

Perforirane trake izrađene od nehrđajućeg čelika zbog izloženosti teškim uvjetima erozije, morale su se mijenjati svaka 4 tjedna. Boriranjem radni vijek traka produžio se na 2 godine.

Boriranjem niskougličnog čelika koji se koristi kao materijal oštrice za mljevenje kave, radni vijek se produžio 5 puta.

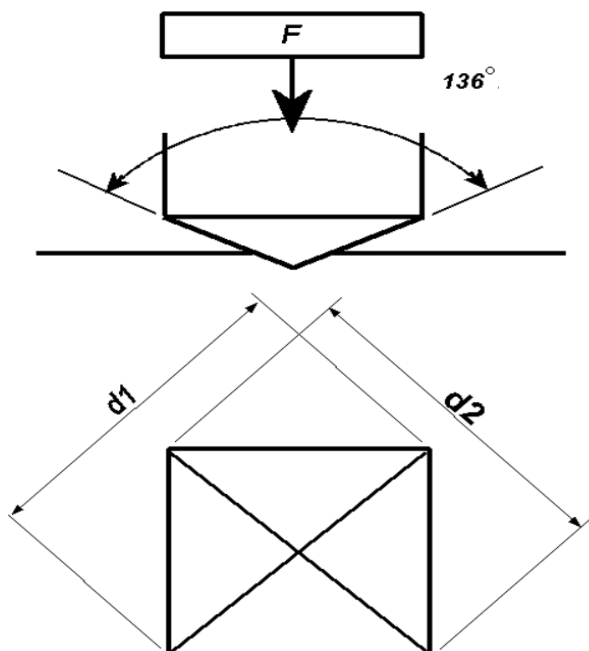
Boriranjem niskougličnog čelika koji se koristi kao materijal mlaznica plamenika i brizgaljki, koji se koriste u kemijskoj industriji i industriji nafte i plina postiže se produljenje radnog vijeka za 2-3 puta.

Boriranjem alata za kovanje, te naknadnim poboljšavanjem CrMoV čelika prosječni radni vijek produljio se 6 puta.

Boriranjem regulacijskog ventila napravljenog od 18% Cr, 10% NiMoTi čelika, radni vijek povećao se s 2000 na 8000 radnih sati. [1]

### 3. ISPITIVANJE TVRDOĆE VICKERS METODOM

Utiskivanjem dijamantnog penetratora geometrije istostrane četverostrane piramide s kutem  $136^\circ$  između stranica, u materijalu ostaje otisak oblika piramide. [20]



Slika 28. Mjerenje tvrdoće metodom Vickers i izgled otiska [21]

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale baze piramide otisnute u materijalu. Tvrdoća se određuje iz sljedeće jednadžbe:

$$HV = \frac{F \times 0,189}{d^2} \quad (11)$$

Gdje je:

$F$  - primijenjena sila, N

$d$  – srednja vrijednost dijagonala baze piramide, mm

Prednosti metode Vickers su slijedeće:

- Tvrdoća je neovisna o primijenjenoj sili
- Moguće je mjerenje i najtvrdih materijala
- Moguće je mjerenje vrlo tankih uzoraka te čak tvrdoće pojedinih zrna
- Otisak je vrlo malen pa ne oštećuje površinu

Nedostaci metode jesu slijedeći:

- Potrebna je brižljiva priprema površine uzorka na kojoj se obavlja mjerenje
- Za mjerenje veličine otiska potreban je mjerni mikroskop [20]

#### 4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je boriranje u prašku čelika 42CrMo4 kako bi se odredila debljina, mikrostruktura i mikrotvrdoća boridnog sloja te kako bi se postavio matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja. U tablici 6. je prikazan kemijski sastav boriranog čelika.

**Tablica 6. 42CrMo4 čelik [22]**

| C         | Si        | Mn        | P      | S      | Cr        | Mo        | Cu    |
|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|-------|
| 0.38-0.45 | 0.10-0.40 | 0.60-0.90 | ≤0.025 | ≤0.035 | 0.90-1.20 | 0.15-0.30 | ≤0.40 |

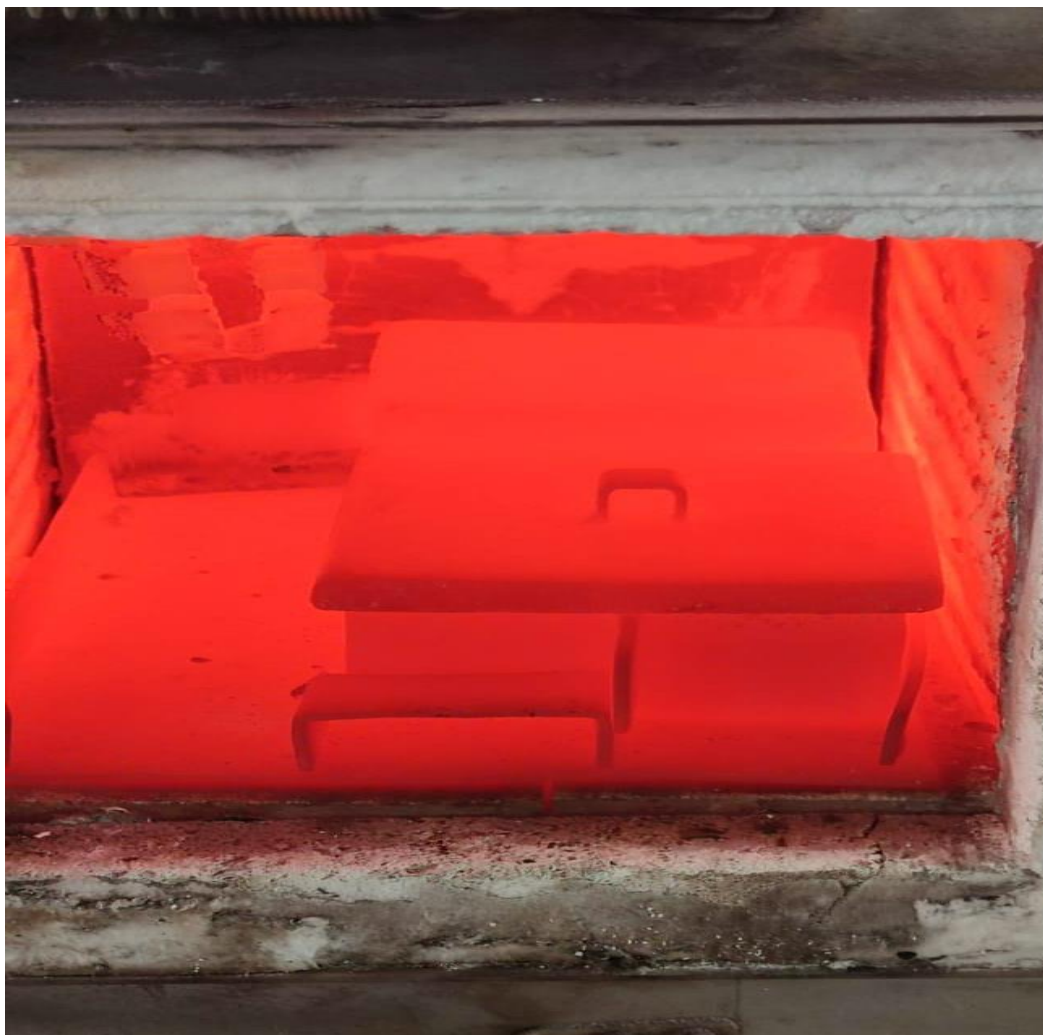
Čelik 42CrMo4 je čelik za poboljšavanje, Nakon poboljšavanja ima visoku čvrstoću i žilavost te se koristi pri izradi kompresora, turbina, radnih dijelova strojeva pri obradi zemlje itd. [22]

Devet uzoraka promjera 25 mm i debljine 5 mm borirani su pri 850, 900 i 950 °C u trajanjima od 2, 3 i 5 h. Korišteno boridno sredstvo je prašak trgovačkog naziva Durborid G. Uzorci su položeni u čeličnu kutiju te je zatim kutija popunjena boridnim praškom na način da su površine uzoraka okružene sa 10 mm praška. Boriranje je provedeno u komornoj peći bez zaštitne atmosfere s automatskom regulacijom temperature.



**Slika 29. Vanjski izgled peći**

Nakon provedenog postupka, uzorci su izvađeni iz peći te sporo hlađeni na zraku. Slika 30. prikazuje unutrašnji izgled peći neposredno prije vađenja uzoraka.



Slika 30. Izgled unutrašnjosti peći prije vađenja uzoraka

## 4.1. Metalografska analiza

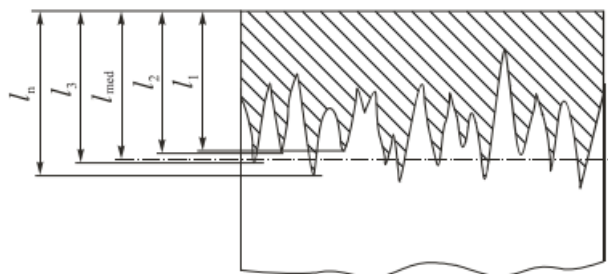
### 4.1.1. Priprema za metalografsku analizu

Nakon boriranja, uzorci su poprečno izrezani kako bi se mogla odrediti tvrdoća, debljina i mikrostruktura boridnog sloja. Nakon izrezivanja, provedeno je zalijevanje uzoraka u polimernu masu kako bi se uzorcima lakše rukovalo i kako bi se zaštitili. Zatim je provedeno brušenje uzoraka brusnim papirima P320, P500, P1000, P2400 i P4000 sa silicijev karbidom kao abrazivnom česticom, brzinama vrtnje od 300 okr/min uz podmazivanje vodom kako ne bi došlo do promjene mikrostrukture uzoraka. Nakon brušenja uzorci su polirani dijamantom pastom u 2 koraka. Prvo, uz korištenje podmazivanja kako bi se zaštitio uzorak od povišenih temperatura sa abrazivnim česticama od 3  $\mu\text{m}$ , te zatim uz korištenje abrazivnih čestica sa veličinom zrna od 0,03  $\mu\text{m}$ . Nagrizanje uzoraka je provedeno u otopini s 3% NITAL-a.

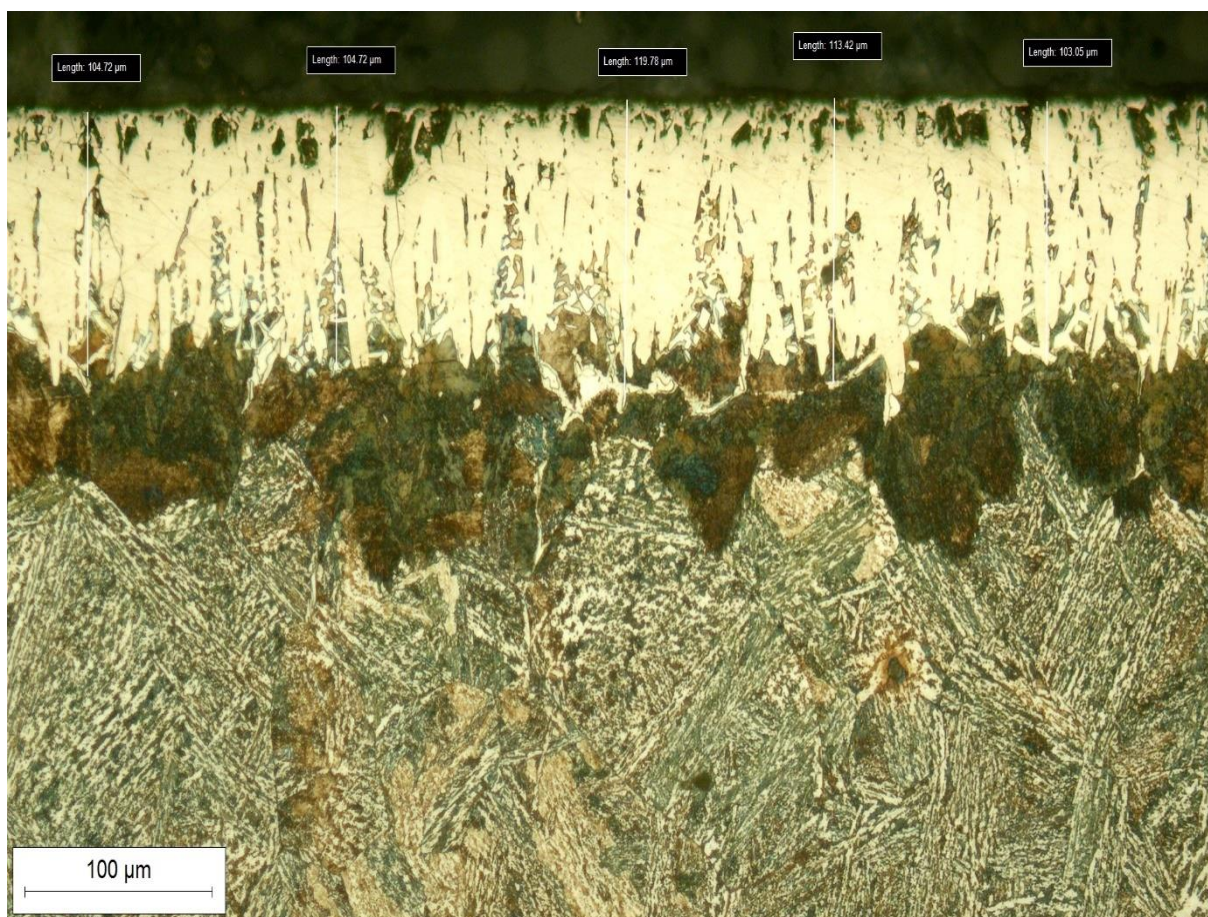


#### 4.1.2. Mjerenje debljine boridnih slojeva

Debljine boridnih slojeva izmjerene su na svjetlosnom mikroskopu. Slika 31. prikazuje mjerenje debljina boridnih slojeva, a slika 32. mjerenje debljine boridnog sloja uzorka 9 s pripadajućim mjerama.



Slika 32. Prikaz mjerenja debljina boridnih slojeva [23]



Slika 31. Mjerenje debljine boridnog sloja na uzorku 9

Ukoliko je postignuta nazubljena morfološka morfologija boridnog sloja određivanje debljine boridnog je subjektivno, jer debljina boridnog sloja nije jednolika. Za svaki uzorak, debljina boridnog sloja mjerila se 5 puta. U tablici 7. su izmjerene vrijednosti debljina boridnih slojeva.



Tablica 7. Izmjerene debljine boridnih slojeva

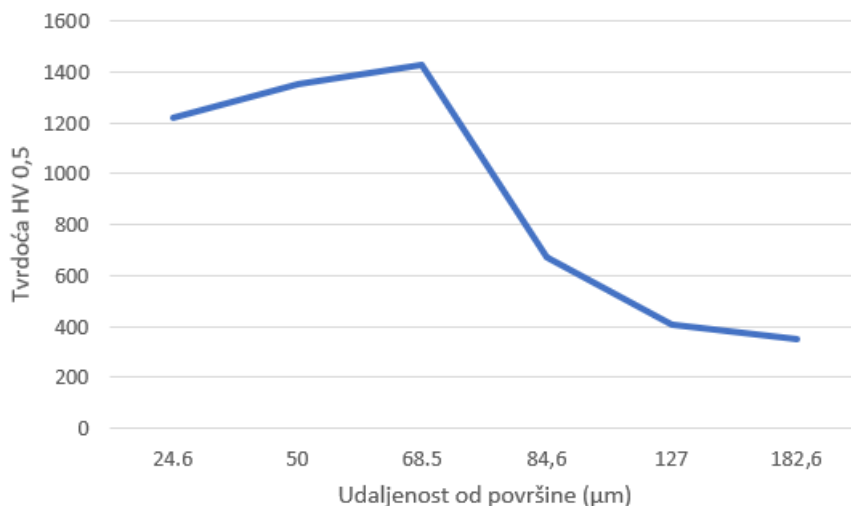
| Temperatura boriranja (°C) | Vrijeme boriranja(h) | Redni broj mjerenja debljine boridnog sloja (µm) |       |       |       |       | Arit.sredina (µm) | Stand.devijacija (µm) |
|----------------------------|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------------------|-----------------------|
|                            |                      | 1  | 2     | 3     | 4     | 5     |                   |                       |
| 850                        | 1                    | 26.9   | 26    | 17.1  | 23    | 23.5  | 23.3              | 3.429868802           |
|                            | 3                    | 32.7   | 31.4  | 45.6  | 37.5  | 43.4  | 38.12             | 5.63467834            |
|                            | 5                    | 48.9   | 44.3  | 45    | 54.1  | 51.3  | 48.72             | 3.715050471           |
| 900                        | 1                    | 47.4   | 41    | 46.5  | 37    | 38    | 41.98             | 4.275698773           |
|                            | 3                    | 48.3   | 57.3  | 65.9  | 56.8  | 70.6  | 59.78             | 7.763349792           |
|                            | 5                    | 76.3   | 78.1  | 92.8  | 79.8  | 79.6  | 81.32             | 5.875848875           |
| 950                        | 1                    | 49.3   | 60.1  | 58.3  | 59.6  | 63.6  | 58.18             | 4.77384541            |
|                            | 3                    | 100.9  | 105.5 | 68.4  | 83.5  | 105.9 | 92.84             | 14.69933332           |
|                            | 5                    | 94.4   | 104.3 | 110.5 | 100.7 | 103.5 | 102.68            | 5.233125261           |

#### 4.1.3. Mjerenje mikrotvrdoće Vickers metodom

Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je na tvrdomjeru "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" . Opterećenje je iznosilo 4,905 N što odgovara mjernoj metodi HV 0,5. Mjerna nesigurnost mjerenja dijagonale otiska iznosi +/- 2 %, a temperatura prostorije 20±2 °C. Razmak između svakog otiska iznosio je 2,5 dijagonale.

Tablica 8. Mikrotvrdoća uzorka 9

| Udaljenost od površine (µm) | Mikrotvrdoća (HV 0,5) |
|-----------------------------|-----------------------|
| 24,6                        | 1218                  |
| 50                          | 1353                  |
| 68,5                        | 1429                  |
| 84,6                        | 672                   |
| 127                         | 407                   |
| 182,6                       | 352                   |
| Jezgra                      | 338                   |
| Jezgra                      | 357                   |
| Jezgra                      | 389                   |

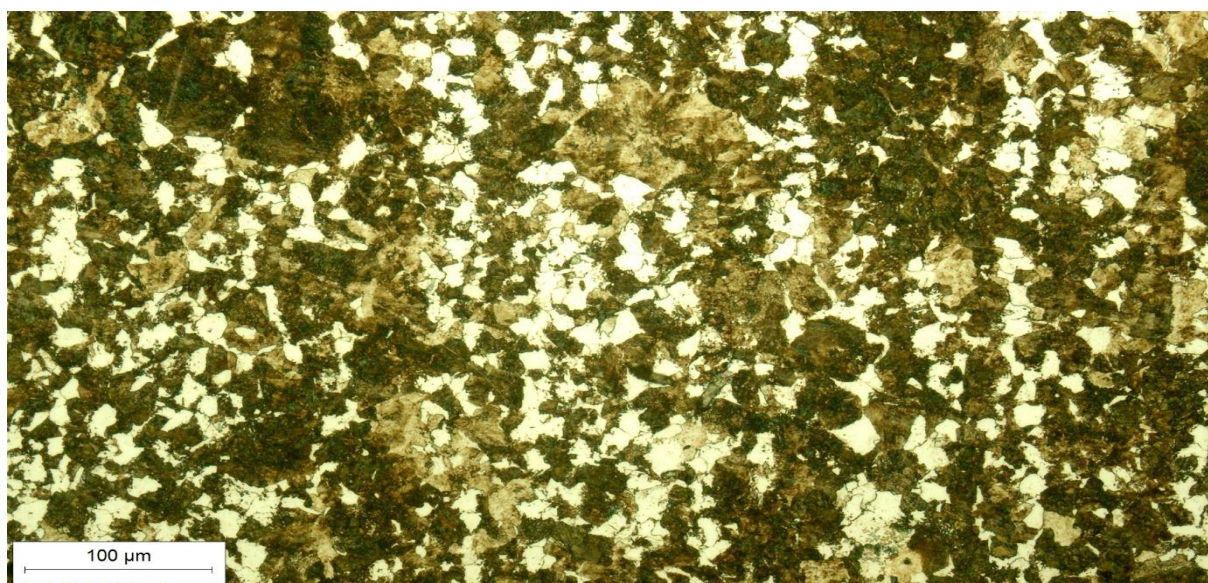


**Slika 33. Tvrdoća boridnog sloja**

Vrijednosti tvrdoće se mijenjaju u ovisnosti o sili utiskivanja, a zbog relativno male debljine sloja i zbog interakcije boridnog sloja i osnovnog materijala. Na samoj površini materijala izmjerene vrijednosti tvrdoće karakteristične su za boridni sloj. S udaljavanjem od površine, tvrdoća pada. Na 84,6 µm izmjerena vrijednost tvrdoće je više od duplo manja od vrijednosti izmjerenoj na 68,5 µm. Na udaljenosti od 127 µm vrijednost tvrdoće poprima približnu vrijednost tvrdoće jezgre. Boridni sloj ima najveće vrijednosti tvrdoće, a zatim dolazi do pada tvrdoće u tranzicijskoj zoni. Na ostalim uzorcima mogu se očekivati slične vrijednosti tvrdoće površine.

#### **4.1.4. Mikrostruktura boridnih slojeva**

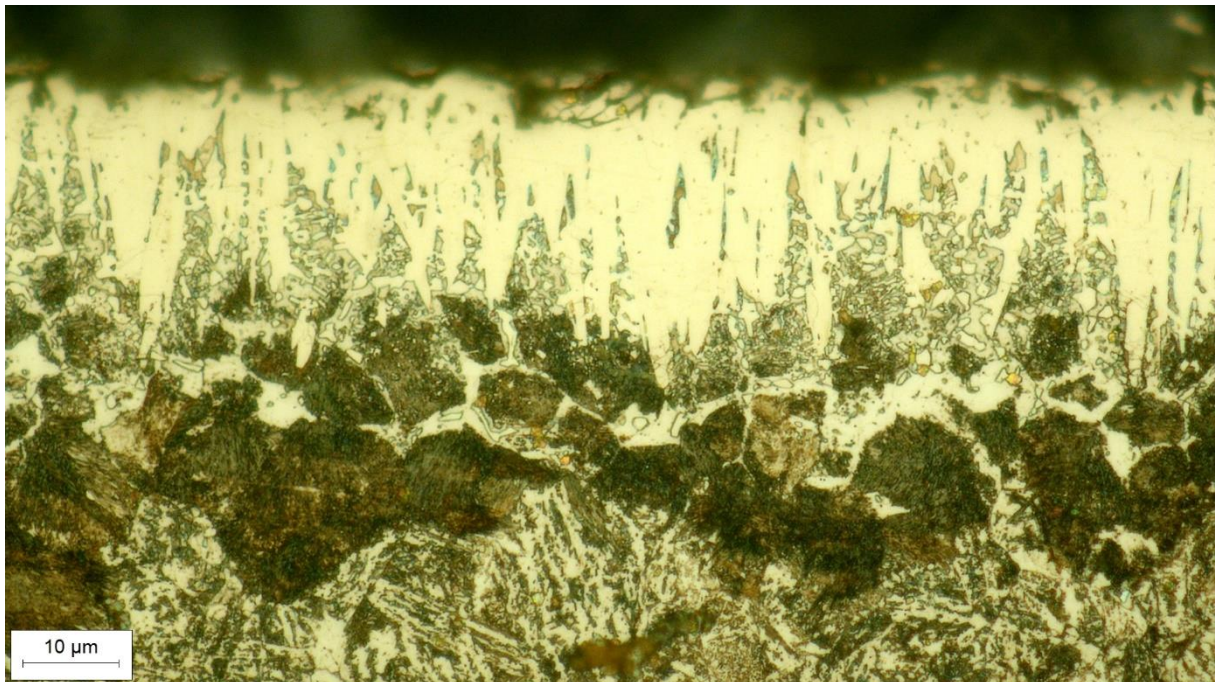
Nakon boriranja uzorci su hlađeni na zraku, tako da je jezgra kod svih uzoraka ista kao i što je bila prije boriranja, perlitno-feritna. Mikrostruktura je analizirana na svjetlosnom mikroskopu.



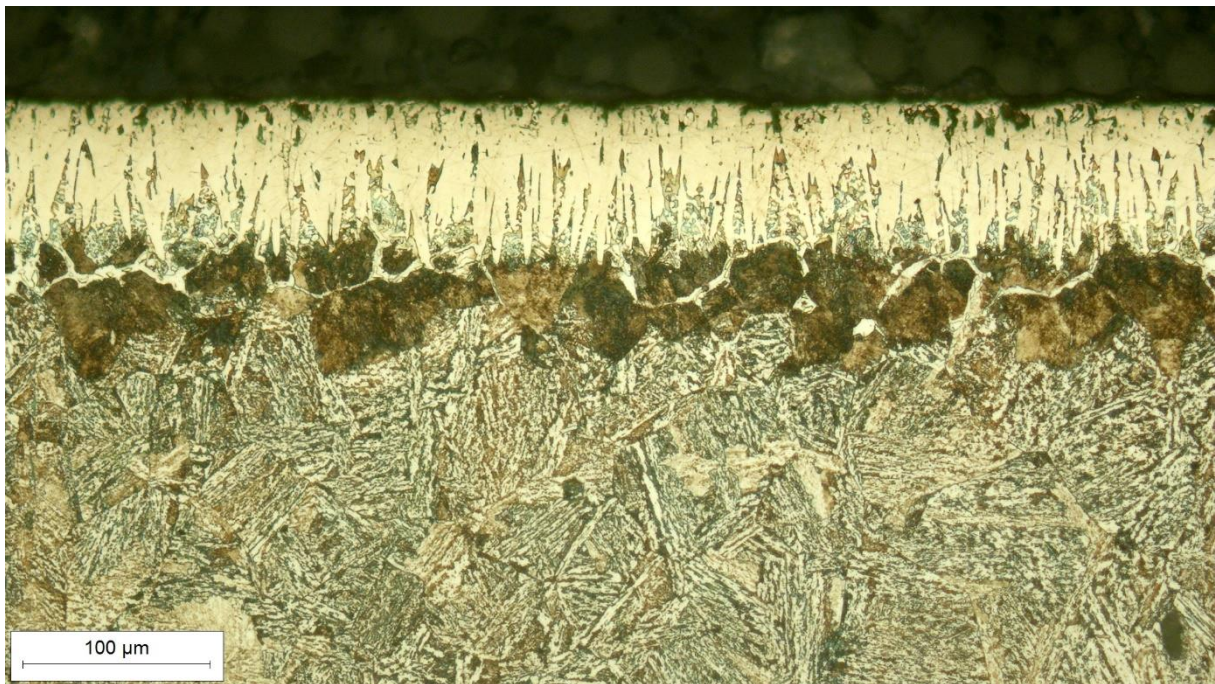
**Slika 34. Jezgra uzorka 2 (200x uvećanje)**



Na slikama 35.,36.,37.,38., prikazani su boridni slojevi uzoraka.

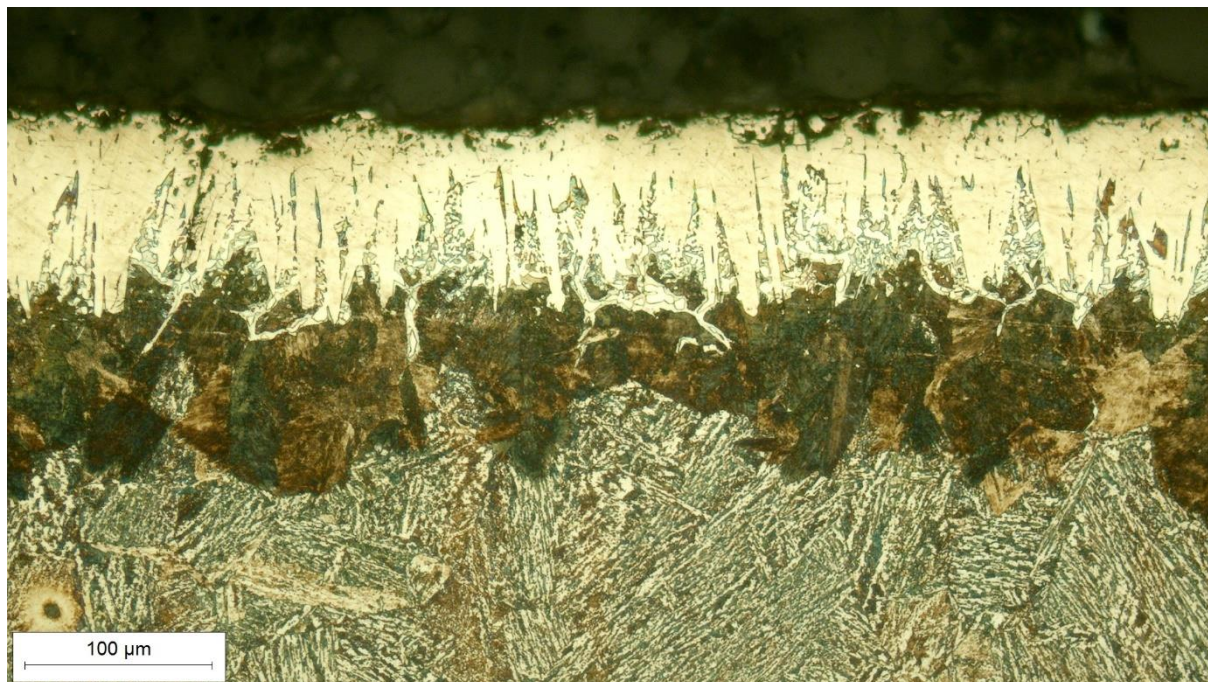


Slika 35. Uzorak 3 (500 uvećanje)

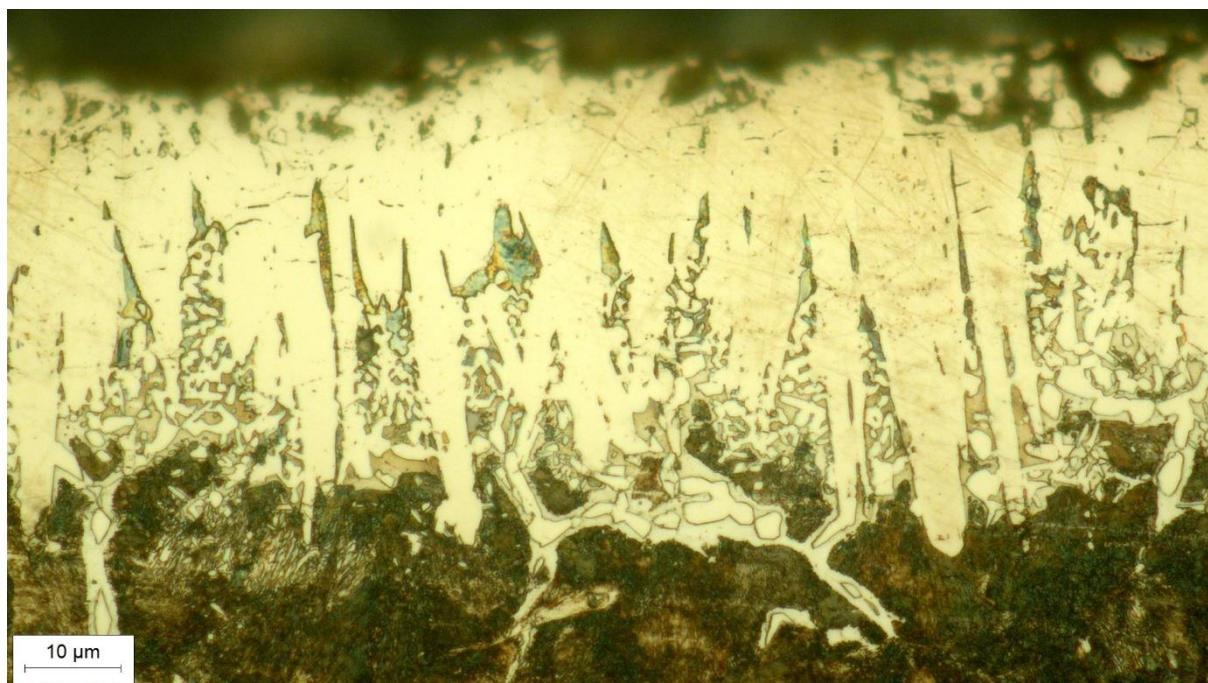


Slika 36. Uzorak 6 (200x uvećanje)



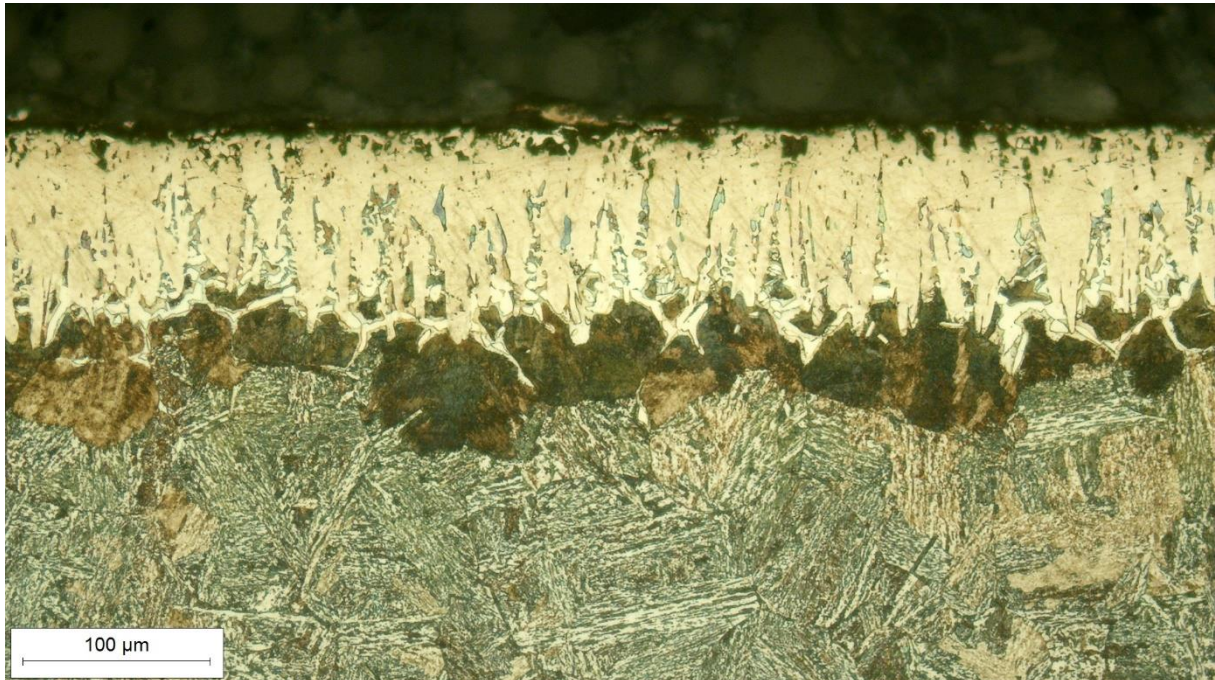


Slika 37. Uzorak 7 (200x uvećanje)



Slika 38. Uzorak 8 (500x uvećanje)





**Slika 39. Uzorak 9 (200x uvećanje)**

Kod svih uzorak nastala je monofazna nazubljena  $\text{FeB}_2$  struktura. Također, kod svih uzoraka, između jezgre i boridnog sloja nastao je sloj ugljika. S obzirom na udio legirnih elemenata mogu se očekivat precipitati unutar boridnog sloja.

#### 4.1.4. Matematičko modeliranje porasta debljine boridnog sloja

Za izradu matematičkog modela izračunate su aritmetičke sredine debljine boridnih slojeva prikazane u sljedećoj tablici.

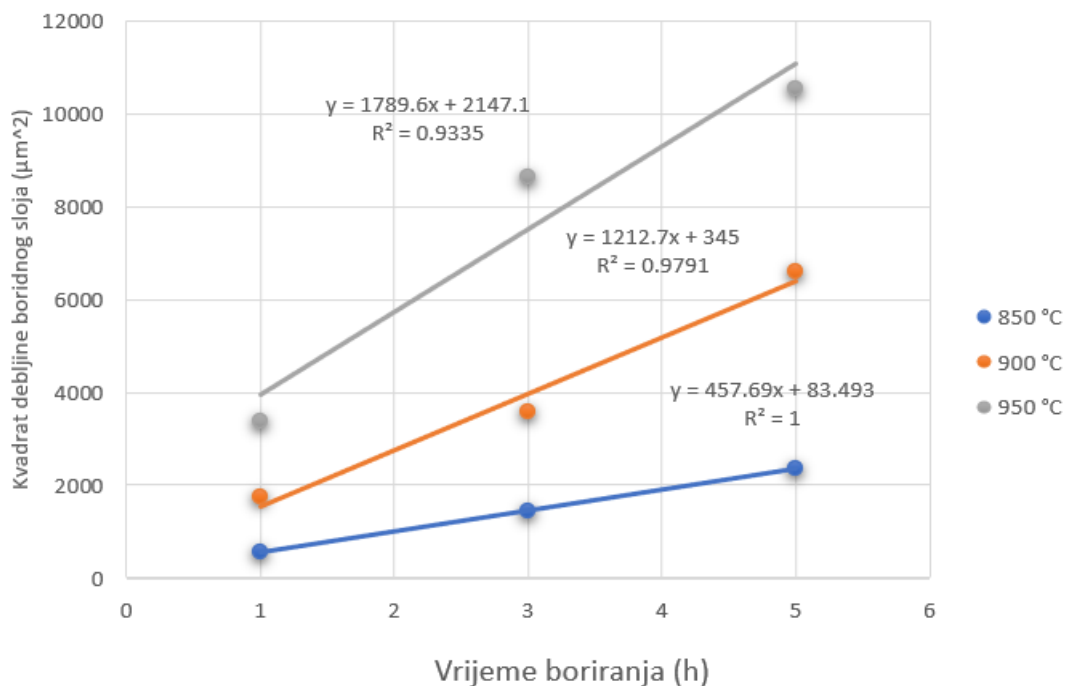
Tablica 9. Debljine sloja

| Uzorak | Arit. sredina( $\mu\text{m}$ ) | Vrijeme(h) |
|--------|--------------------------------|------------|
| 1      | 23.3                           | 1          |
| 2      | 38.12                          | 3          |
| 3      | 48.72                          | 5          |
| 4      | 41.98                          | 1          |
| 5      | 59.78                          | 3          |
| 6      | 81.32                          | 5          |
| 7      | 58.18                          | 1          |
| 8      | 92.84                          | 3          |
| 9      | 102.68                         | 5          |

Kako bi se odredila konstanta rasta za svaku temperaturu korištena je jednadžba:

$$d^2 = Kt. \quad (8)$$

Kvadrat debljine boridnog sloja na ordinati i trajanja boriranja na apscisi dijagrama, gornja jednadžba predstavlja pravac. Linearnom regresijom točaka mogu se dobiti jednadžbe pravca za svaku temperaturu.



Slika 40. Jednadžbe pravca konačne debljine slojeva

Na slici 40.  $R^2$  predstavlja korelacijski koeficijent.

U eksplicitnom obliku jednadžbe pravca:

$$y = ax + b \quad (12)$$

koeficijent  $a$  predstavlja konstantu rasta boridnog sloja.

Linearnom regresijom dobivene jednadžbe te pripadajući korelacijski faktor prikazani su sljedećim jednadžbama

$$y_{850} = 457,69x + 84,493, \quad R^2 = 1 \quad (13)$$

$$y_{900} = 1212,7x + 345, \quad R^2 = 0,9791 \quad (14)$$

$$y_{950} = 1789,6x + 2147,1 \quad R^2 = 0,9335 \quad (15)$$

Izračunate vrijednosti konstanti rasta boridnog sloja navedne su sljedećim jednadžbama:

$$K_{850} = 1,27 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (16)$$

$$K_{900} = 3,37 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (17)$$

$$K_{950} = 4,97 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (18)$$

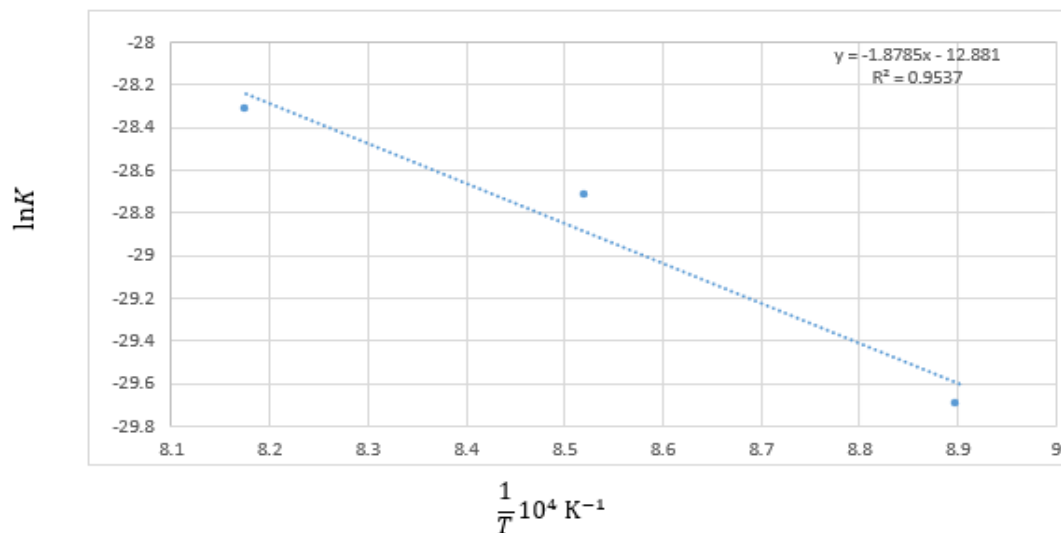
Sa izračunatim konstantama rasta može se izračunati aktivacijska energija iz Arrheniusovog zakona:

$$K = A \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9)$$

Koji će se množenjem s prirodnim logaritmom svesti na drugačiji oblik:

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + \ln A \quad (10)$$

Iz jednadžbe (20) vidljiva je linearna ovisnosti prirodnog logaritma konstante rasta o recipročnoj vrijednosti temperature. U dijagram su ucrtane izračunate vrijednost prirodnog logaritma konstanti rasta na osi ordinati pri pripadajućim recipročnim vrijednostima temperature na apcisi. Linearnom regresijom dobiva se jednadžba pravca koja predstavlja jednadžbu (20).



Slika 41. Linearna ovisnost prirodnog logaritma o recipročnoj vrijednosti temperature

Iz jednadžbe pravca:

$$y = -1,8785x - 12,881 \quad (19)$$

može se izračunati aktivacijska energija:

$$\frac{Q}{R} = 1,8785 \times 10^4 \quad (20)$$

$$Q = 156,17849 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (21)$$



## 4.1.4.1. Provjera ispravnosti matematičkog modela

U svrhu provjere ispravnosti provedena su dva boriranja s različitim parametrima. Nakon boriranja napravljeno je 5 mjerenja debljina boridnog sloja. Parametri boriranja i aritmetička sredina debljine boridnog sloja navedeni su u tablici 10.

**Tablica 10. Debljina boridnog sloja na uzorcima 10 i 11**

|           | Temperatura(°C) | Vrijeme(h) | Aritmetička sredina(μm) |
|-----------|-----------------|------------|-------------------------|
| Uzorak 10 | 875             | 2          | 38                      |
| Uzorak 11 | 925             | 4          | 81                      |

Iz jednadžbe (14) izračunate su konstante rasta. Debljine boridnih slojeva izračunate su iz jednadžbe (8).

### Uzorak 10:

Izračunata konstanta rasta:

$$K = 2,0016 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (22)$$

Izračunata debljina sloja:

$$d = 37,9 \mu\text{m} \quad (23)$$

Greška matematičkog modela:

$$R = \frac{d_{izr} - d_{izm}}{d_{izm}} \times 100\% = -0,26\% \quad (24)$$

### Uzorak 11:

Izračunata konstanta rasta:

$$K = 3,9783 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (25)$$

Izračunata debljina sloja:

$$d = 75,689 \mu\text{m} \quad (26)$$

Greška matematičkog modela:

$$R = \frac{d_{izr} - d_{izm}}{d_{izm}} \times 100\% = -6,55\% \quad (27)$$

---

## 5. ZAKLJUČAK

Provedeno je boriranje 42CrMo4 čelika u prašku pri različitim parametrima boriranja kako bi se odredio utjecaj temperature i vremena boriranja na debljinu i mikrostrukturu boridnog sloja te kako bi se postavio matematički model za predviđanje brzine rasta boridnog sloja.

Povećanjem temperature i vremena boriranja dolazi do povećanja debljine boridnog sloja. Na svim uzorcima postignuta je monofazna nazubljena FeB<sub>2</sub> struktura boridnog sloja i feritno-perlitna jezgra. Između boridnog sloja i jezgre na svim uzorcima nastao je sloj ugljika.

Postavljanjem matematičkog modela za predviđanje brzine rasta boridnog sloja te naknadnim boriranjem dva uzorka pri različitim parametrima boriranja, može se zaključiti kako postavljeni matematički model zadovoljavajuće predviđa brzine rasta boridnog sloja.

**LITERATURA**

- [1] Fichtl W.; Boronizing and its practical applications, Materials in engineering, 1981., 276.-286. str.
- [2] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20485>
- [3] [inženjerstvo površina | Hrvatska tehnička enciklopedija \(lzmk.hr\)](http://inzenjerstvo.povrsina.hr)
- [4] Zimmerman C.; ASM Handbook, Steel heat treating fundamentals and processes, 2013., 710.-722. str.
- [5] Dybkov V.I.; Basics of formation of iron boride coatings, Journal of mineral metal and material engineering, 2016, 30-46 str.
- [6] von Goldbeck O.K., Iron-Boron Fe-B. Springer, Berlin, 1982.
- [7] Genel K; Boriding kinetic of H13 steel, 2005.
- [8] Matijević B.; Predavanja iz kolegija “Tribologija i inženjerstvo površina“, dio Inženjerstvo površina, FSB
- [9] Zhong J., Qin W., Wang X., Medvedovski E., Szpunar J.A., Guan K.; Mechanism of Texture Formation in Iron Boride Coatings on Low-Carbon Steel
- [10] Biddup R.H.; Boronising, Heat treatment of metals, 1974., 95-97 str.
- [11] Tsipas D.N., Rus J.; Boronizing of alloy steels, Journal of materials science letters 6, 1987., 118-120 str.
- [12] Azouani O., Keddou M., Brahim A., Sehisheh A.; Diffusion kinetics of boron in the X200CrMoV12 high-alloy steel, Journal of mining and metallurgy, 2015., 49-54 str.
- [13] Silveira L.C., Pukasiewicz A.G.M., de Souza G.B., Soares P., Torres R.D.; Effects of boron concentration on the microstructure, mechanical and tribological properties of powder-pack borided AISI 4140 steel, 2022.
- [14] Jain V., Sundararajan G., Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel, Surface and Coatings technology 149, 2002., 21-26 str.
- [15] Kayali Y., Buyuksagis A., Yalcin., Yilmaz.; Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel, Metals and materials international, 2013. 1053.-1061. str.
- [16] Selcuk B., Ipek R., Karmis M.B.; A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels, Journal of Materials Processing Technology 141, 2003. 189.-196. str.
- [17] Yan P.X., Zhang X.M., Xu J.W., Wu Z.G., Song Q.M.; High-temperature behavior of the boride layer of 45# carbon steel, Materials chemistry and physics 71, 2001. 107.-110 .str.

- 
- [18] Calik A., Sahin O., Ucar N.; Mechanical properties of boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 steels, *Acta physica polonica a*, 2009.
- [19] Medvedovski E., Antonov M.; Erosion studies of the iron boride coatings for protection of tubing components in oil production, mineral processing and engineering applications, *Wear*, 2020.,452.-453. str.
- [20] V. Ivušić, M. Franz, Đ. Španiček i L. Ćurković, *Materijali 1*, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 2014.
- [21] <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>
- [22] <https://metinvestholding.com/en/products/steel-grades/42crmo4>
- [23] Milinović A., Krumes D., Marković R.; An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels, University in Osijek, Mechanical faculty in Slavonski Brod