

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Antonio Stepić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI BORIRANJA POVRŠINA
TVRDIH METALA

Mentori:

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

Dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing.

Student:

Antonio Stepić

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svojim roditeljima Ivki i Mili i svome bratu Tomislavu na konstantoj potpori, stpljenju i povjerenju tijekom studija.

Posebno se zahvaljujem komentoru dr.sc. Ivanu Kumiću za pomoć pri izradi teorijskog dijela rada, organizaciju eksperimentalnog dijela rada te ispravljanje pogrešaka tijekom cijelog procesa izrade završnog rada.

U pripremi eksperimentalnog dijela rada sudjelovali su i tehnički suradnici Željko Kostanjki (Laboratorij za toplinsku obradu, FSB) i Ivan Vovk (Laboratorij za materijalografiju, FSB) te doc.dr.sc. Anamarija Rogina (Laboratorij za elektronsku mikroskopiju, FKIT). Ovim putem im zahvaljujem na stručnoj pomoći.

Zahvaljujem se i kolegici Ljerki Juroš i kolegi Mateu Careviću za podršku i sugestije pri izradi završnog rada. Hvala i kolegi Robertu Matečiću na lektoriranju.

Također, zahvaljujem se svoj rodbini, svim prijateljima, profesorima i ljudima dobre volje koji su na neki način imali doprinos tijekom mog obrazovanja.

Antonio Stepić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Antonio Stepić** Mat. br.: 0035204072

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Istraživanje mogućnosti boriranja površina tvrdih metala**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation of hard metals' surfaces boriding potential**

Opis zadatka:

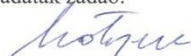
U području istraživanja tvrdih metala sve su intenzivnija istraživanja u domeni inženjerstva površina. Dok mehanička svojstva tvrdih metala mogu biti relativno dobro mijenjati promjenom kemijskog sastava i mikrostrukture, površinska svojstva tvrdog metala nije jednostavno mijenjati. Suvremeni postupci inženjerstva površina, poput postupaka u plazmi te prevlačenja tankim funkcionalnim slojevima, u primjeni na tvrdim metalima nerijetko nailaze na probleme poput izostanka difuzije željenih elemenata i/ili neadekvatne adhezivnosti.

U ovom radu će se kao potencijalni odgovor na te i slične probleme istražiti mogućnost obogaćivanja površina tvrdih metala termodifuzijskim postupkom boriranja u praškastom mediju. Postupak će se provesti na uzorcima tvrdih metala u predsinteriranom stanju, s mogućnošću naknadnog sinteriranja. Uspješnost provedbe procesa boriranja pratit će se analizom mikrostrukture te kemijskog sastava (sadržaja bora) u poprečnom presjeku uzoraka.

Zadatak zadan:
29. studenog 2018.

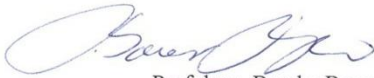
Rok predaje rada:
1. rok: 22. veljače 2019.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.
3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.
3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Božidar Matijević


Dr.sc. Ivan Kumić

Predsjednik Povjerenstva:


Prof.dr.sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK	V
SUMMARY	VI
1. TVRDI METALI	1
1.1. Mehanička svojstva tvrdih metala	1
1.1.1. Tvrdća tvrdih metala	3
1.1.2. Lomna žilavost tvrdih metala	3
1.1.3. Savojna čvrstoća tvrdih metala	4
1.1.4. Tlačna čvrstoća tvrdih metala	5
1.1.5. Dinamička izdržljivost tvrdih metala	5
1.1.6. Modul elastičnosti i Poissonov koeficijent kod tvrdih metala	6
1.2. Kemijska postojanost tvrdih metala	6
2. INŽENJERSTVO POVRŠINA	8
2.1. Prevlačenje tvrdih metala	9
2.1.1. Zahtjevi na prevlake tvrdih metala	9
2.1.2. Postupci prevlačenja	9
2.2. Modificiranje površine tvrdih metala	13
3. BORIRANJE	15
3.1. Postupci boriranja	16
3.1.1. Boriranje pomoću paste	16
3.1.2. Boriranje u plinu	16
3.1.3. Boriranje u tekućem sredstvu	16
3.1.4. Boriranje u praškastom mediju	17
3.2. Boriranje tvrdih metala	17
4. EKSPERIMENTALNI DIO	19
4.1. Toplinska obrada	19
4.2. Priprema uzoraka za metalografsku analizu	22
4.3. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom	24
4.4. SEM - EDS analiza	26
4.4.1. Analiza mikrostrukture elektronskim mikroskopom	26
4.4.2. EDS analiza kemijskog sastava	28
5. ZAKLJUČAK	30
LITERATURA	31
PRILOZI	33

POPIS SLIKA

Slika 1. Tvrdoća tvrdih metala	3
Slika 2. Lomna žilavost tvrdih metala	4
Slika 3. Savojna čvrstoća tvrdih metala.....	4
Slika 4. Tlačna čvrstoća tvrdih metala.....	5
Slika 5. Dinamička izdržljivost tvrdih metala.....	5
Slika 6. Ovisnost modula elastičnosti i Poissonova koeficijenta o masenom udjelu kobalta ciklusa.....	6
Slika 7. Pourbaixov dijagram za kobalt	7
Slika 8. Podjela postupaka oplemenjivanja površina	8
Slika 9: Načini povezivanja prevlake i podloge.....	12
Slika 10: Delaminacija i plastična deformacija prevlake uslijed loše adhezivnosti.....	13
Slika 11: Priprema obratka za boriranje u prašku	17
Slika 12. Dijagram toplinske obrade pokusa boriranja.....	19
Slika 13. Vakuumska peć Laboratorija za toplinsku obradu	20
Slika 14. Primjer položaja uzorka u posudi od nehrđajućeg čelika	20
Slika 15. Peć u kojoj se vršilo boriranje	21
Slika 16. Razlika u boji unutarnje i vanjske strane uzorka nakon boriranja.....	21
Slika 17. Uzorci uliveni u polimernu masu	22
Slika 18. DAP-V Struers.....	23
Slika 19. Olympus GX51	24
Slika 20. Usporedni prikaz polaznog i boriranog stanja snimljen svjetlosnim mikroskopom .	25
Slika 21. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega III Easyprobe s EDS detektorom [31].....	26
Slika 22. Usporedni prikaz SEM pri povećanju 52x	27

POPIS TABLICA

Tablica 1: Osnovne karakteristike tvrdih metala u primjeni.....	1
Tablica 2: Primjer ovisnosti mehaničkih svojstava tvrdih metala o sastavu pojedinih faza	2
Tablica 3: Usporedba svojstava PVD, CVD i PACVD postupka na tvrdim metalima	11
Tablica 4: Osnovne karakteristike željeznih borida	15
Tablica 5. Parametri brušenja.....	23
Tablica 6. Parametri poliranja	23
Tablica 7. Usporedba kemijskog sastava u rubnom sloju površina neobrađenog i boriranog uzorka	28
Tablica 8. Usporedba kemijskog sastava u jezgri neobrađenog i boriranog uzorka	29
Tablica 9. Kemijski sastav pukotine neobrađenog uzorka	29

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	N/mm^2	modul elastičnosti
E_h	V	elektrodni potencijal
t	h	vrijeme
β	K^{-1}	koeficijent toplinskog širenja
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
λ	W/mk	toplinska vodljivost
ν		Poissonov koeficijent
ρ	g/cm^3	gustoća

SAŽETAK

U radu su opisana mehanička svojstva i kemijska postojanost tvrdih metala. Prikazan je detaljan pregled inženjerstva površina tvrdih metala. Navedene su prednosti i nedostaci najučestalijih postupaka prevlačenja tvrdih metala. Dan je i prikaz dosad istraženih radova u području modificiranja površine tvrdih metala. Opisan je postupak boriranja s naglaskom na boriranje u praškastom mediju.

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su uzorci WC-Co tvrdih metala koji su podvrgnuti toplinskoj obradi otplinjavanja, a zatim i boriranja u praškastom mediju u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Priprema uzoraka za metalografsku analizu i analiza mikrostrukture pod svjetlosnim mikroskopom izvršena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Kemijska analiza uzoraka izvršena je u Laboratoriju za elektronsku mikroskopiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Ispitivanjem je utvrđena neznatna promjena mikrostrukture nakon boriranja u odnosu na početno stanje te na površini nije potvrđen nastanak boridnog sloja.

Ključne riječi: tvrdi metali, WC-Co, inženjerstvo površina, modificiranje površina, bor, boridni sloj

SUMMARY

This paper describes mechanical properties and chemical resistance of cemented carbides. A detailed overview of surface engineering of cemented carbides is given. The paper also lists the advantages and disadvantages of the most common coating technologies. A review of previous research on the modification of cemented carbides is provided. The boriding process with emphasis on boriding in powder is described.

In the experimental part of the paper samples of WC-CO cemented carbide were used. They were subjected to heat treatment containing degasification and boriding at the Heat Treatment Laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. Surface preparation for metallographic analysis and microstructure analysis using light microscope were performed at the Metallography Laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. Chemical composition analysis of the samples was performed at the Electron Microscopy Laboratory of the Faculty of Chemical Engineering and Technology of the University of Zagreb. The examinations of the samples revealed insignificant microstructure modification after boriding compared to the initial state and no boriding layer was created on surface.

Key words: cemented carbide, WC-Co, surface engineering, surface modification, boron, boriding layer

1. TVRDI METALI

Tvrđi metali su uvriježeni naziv za skupinu neoksidne keramike u čijoj su osnovi volframovi, titanovi, tantalovi i/ili niobijevi karbidi u spoju s vezivnim elementima poput kobalta, nikla ili željeza. Zbog izvrsnih mehaničkih i kemijskih svojstava primjenjuju se najčešće za rezne alate, alate za duboko vučenje te alate za provlačenje žice [1, 2, 3].

1.1. Mehanička svojstva tvrdih metala

Tvrđi metali se proizvode sinteriranjem smjese prahova karbida (najčešće volframovog, titanovog i tantalovog) i vezivnog metala. Kobalt je najčešće korišten vezivni materijal zbog visoke temperature tališta i zadržavanja čvrstoće na visokim temperaturama. Također, kobalt se može oblikovati u sitni prah koji se lako miješa s česticama karbida. Tijekom izrade tvrdih metala postupkom sinteriranja već pri 700 °C dolazi do tekuće faze volframovog karbida i kobalta. Budući da se izotermičko sinteriranje provodi na znatno višim temperaturama (1275 °C - 1500 °C), tekuća faza postaje zasićena što dovodi do ubrzanja procesa zgušnjavanja te izrazito niskog poroziteta (manje od 1%). Sitnozrnata struktura dobivena prilikom izrade tvrdog metala omogućuje zadovoljavajuću tvrdoću i čvrstoću. Široka primjena tvrdih metala rezultat je kombinacije svojstava poput: visoke temperatura taljenja, visoke tvrdoće (koja se održava i na povišenim temperaturama), otpornosti na abraziju i trošenje, visokog modula elastičnosti, visoke tlačne čvrstoće, visoke čvrstoće na povišenim temperaturama, visoke kemijske postojanosti te zadovoljavajuće toplinske i električne vodljivosti [4, 5].

Tablica 1: Osnovne karakteristike tvrdih metala u primjeni [4]

OSNOVNE KARAKTERISTIKE TVRDIH METALA	
Gustoća, g/cm ³	8,5 - 15,2
Tvrdoća, HV	1300 - 1900
Savojna čvrstoća, MPa	1000 - 2000
Tlačna čvrstoća, MPa	4100 - 5800
Modul elastičnosti, GPa	450 - 660
Toplinska vodljivost, W/(mK)	17 - 90
Koeficijent toplinskog širenja, K ⁻¹	4,5 · 10 ⁻⁶ - 7,5 · 10 ⁻⁶

Tablica 1 prikazuje osnovne karakteristike tvrdih metala. U usporedbi s brzoreznim čelicima koji imaju sličnu primjenu, tvrdi metali imaju veću tvrdoću, gustoću, tlačnu čvrstoću i modul elastičnosti [6 - 8].

Mehanička svojstva tvrdih metala uvelike ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturi. Tablica 2 prikazuje ovisnost mehaničkih svojstava o udjelu konstituenata u mikrostrukturi. Budući da su karbidi tvrde faze od vezivnog metala, udio karbida determinira tvrdoću i gustoću. Međutim, udio vezivnog metala je od izrazite važnosti jer povećava savojnu čvrstoću i žilavost. Kako bi se smanjila sklonost navarivanju i erozijskom trošenju, uz volframov karbid kao matricu i kobalt kao vezivo često se dodaju titanovi i tantalovi karbidi. Tantalov karbid se također koristi kako bi se smanjila unutarnja čvrstoća vezivanja te tako povisila žilavost i čvrstoća bridova, dok se titanovim karbidom povisuje čvrstoća na povišenim temperaturama, tvrdoća te otpornost na oksidaciju [1, 9].

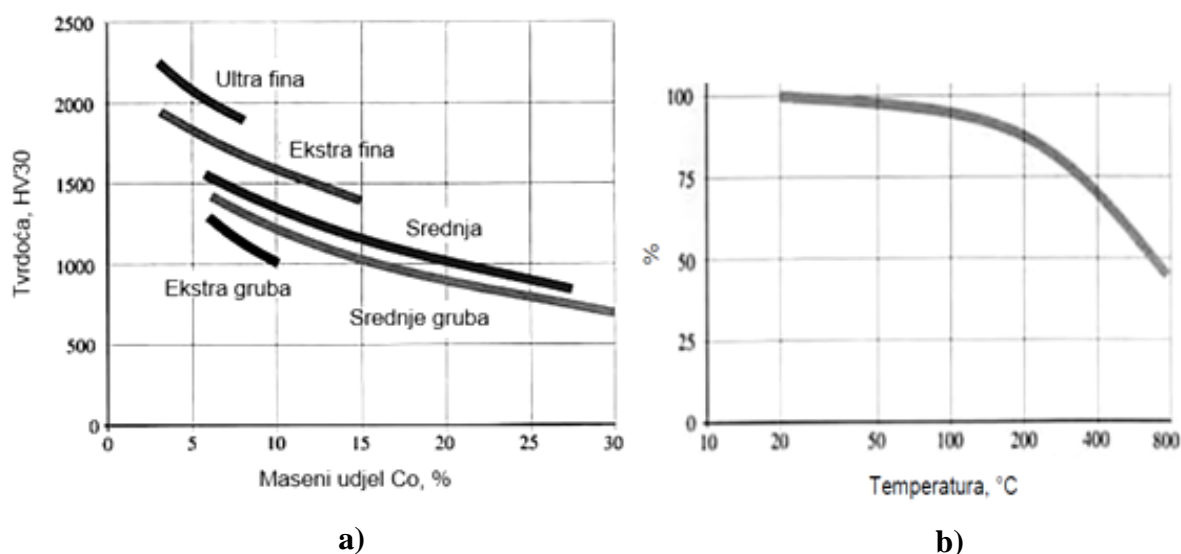
Tablica 2: Primjer ovisnosti mehaničkih svojstava tvrdih metala o sastavu pojedinih faza [1]

Srednji sastav, %				Gustoća, kg/m ³	Tvrdoća, HV	Savojna čvrstoća, N/mm ²	Tlačna čvrstoća, N/mm ²
WC	TiC	TaC	Co				
94	-	-	6	14900	1600	200	5500
85	-	-	15	14000	1200	2400	4100
92	-	2	6	14800	1650	1900	5700
70	12	8	10	12400	1430	1750	5000
75	4	8	13	12700	1350	1900	4700

Veličina zrna i udio vezivnog materijala su od iznimne važnosti za mehanička svojstva materijala. Na slikama 1-5 prikazana je ovisnost mehaničkih svojstava o veličini zrna karbidne faze i udjelu kobalta. Obzirom na veličinu zrna karbidne faze mikrostruktura je podijeljena u sedam kategorija: nano (manje od 0,2 μm), ultra fina (0,2 - 0,5 μm), submikron (0,5 - 0,8 μm), fina (0,8 - 1,3 μm), srednja (1,3 - 2,5 μm), gruba (2,5 - 6,0 μm) te ekstra gruba (veća od 6 μm).

1.1.1. Tvrdoća tvrdih metala

Na slici 1 vidljivo je kako tvrdoća opada povećanjem veličine zrna i masenog udjela kobalta. Također, tvrdoća se smanjuje porastom temperature. Na temperaturama od oko 800 °C vrijednost tvrdoće pada na pola nominalne vrijednosti pri sobnoj temperaturi. Tvrdoća se ispituje Vickers metodom u poliranom stanju [9].



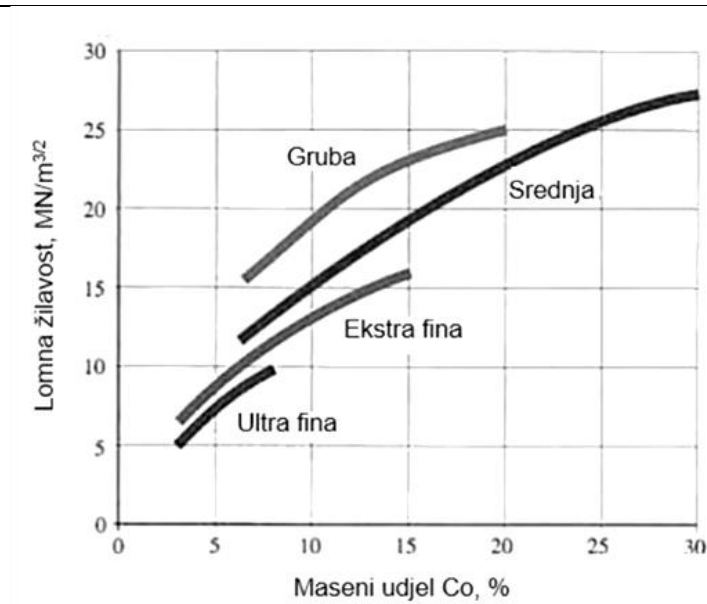
Slika 1. Tvrdoća tvrdih metala [9]

a) Tvrdoća tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna i masenom udjelu kobalta

b) Relativna tvrdoća tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi

1.1.2. Lomna žilavost tvrdih metala

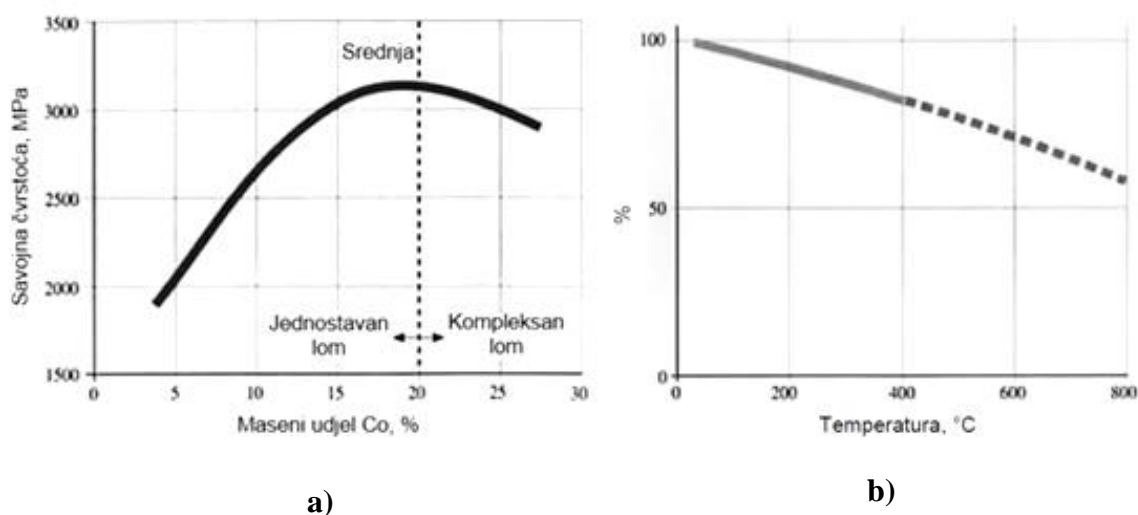
Tvrđi metali su u primjeni izloženi grubim režimima obrade odvajanjem čestica te se pritom razvijaju pukotine koje dovode do loma. U svrhu procjene dugotrajnosti tvrdih metala od izrazite je važnosti procijeniti vrijednost lomne žilavosti. Lomna žilavost tvrdih metala raste povećanjem veličine zrna i udjela kobalta u mikrostrukturi te je obrnuto proporcionalna tvrdoći (slika 2) [9].



Slika 2. Lomna žilavost tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna i masenom udjelu kobalta [9]

1.1.3. Savojna čvrstoća tvrdih metala

Ispitivanja savojne čvrstoće su pokazala maksimalne vrijednosti pri 15 do 20% kobalta i srednjom do grubom veličinom karbidnih zrna (slika 3). Savojna čvrstoća se smanjuje povišenjem temperature, a pri dugotrajnom izlaganju visokim temperaturama tvrdi metali pokazuju efekt puzanja [9].



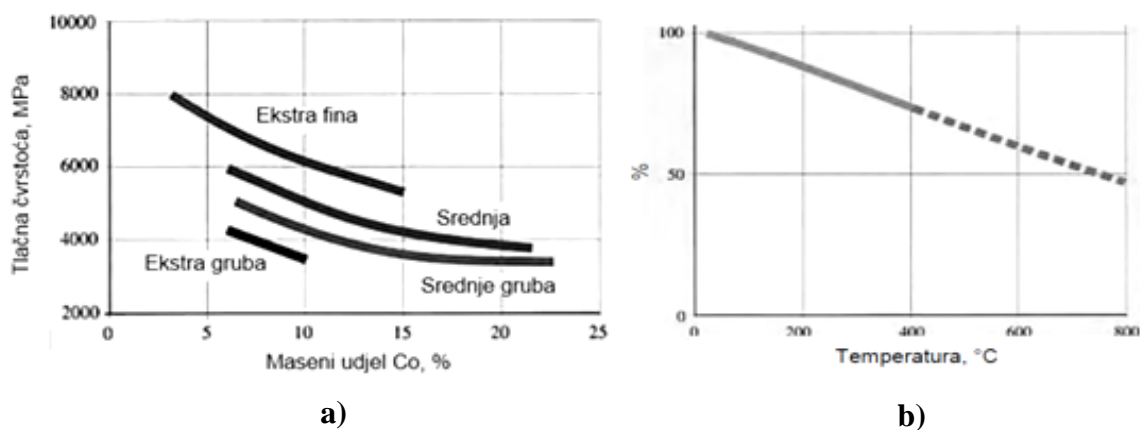
Slika 3. Savojna čvrstoća tvrdih metala [9]

a) Savojna čvrstoća tvrdih metala u ovisnosti o masenom udjelu kobalta

b) Relativna savojna čvrstoća tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi

1.1.4. Tlačna čvrstoća tvrdih metala

Tvrđi metali imaju visoke vrijednosti tlačne čvrstoće koje su pogotovo izražene kod onih s ultra finim karbidima sa što manjim udjelom kobalta (slika 4). Tlačna čvrstoća također opada s povišenjem temperature [9].

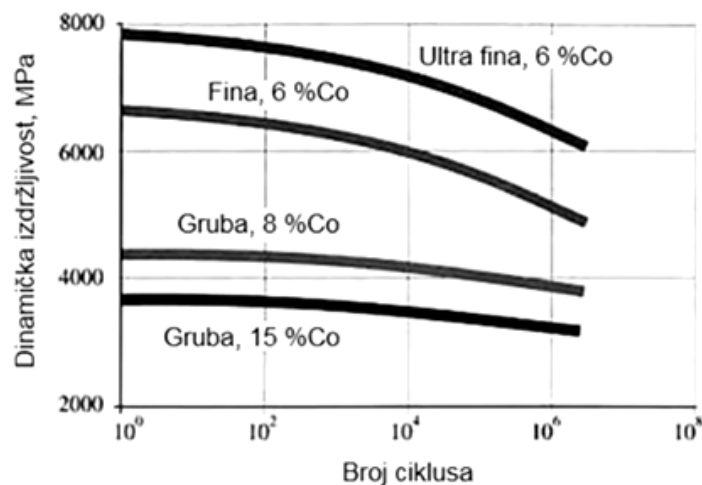


Slika 4. Tlačna čvrstoća tvrdih metala [9]

- a) Tlačna čvrstoća tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna i masenom udjelu kobalta
 b) Relativna tlačna čvrstoća tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi

1.1.5. Dinamička izdržljivost tvrdih metala

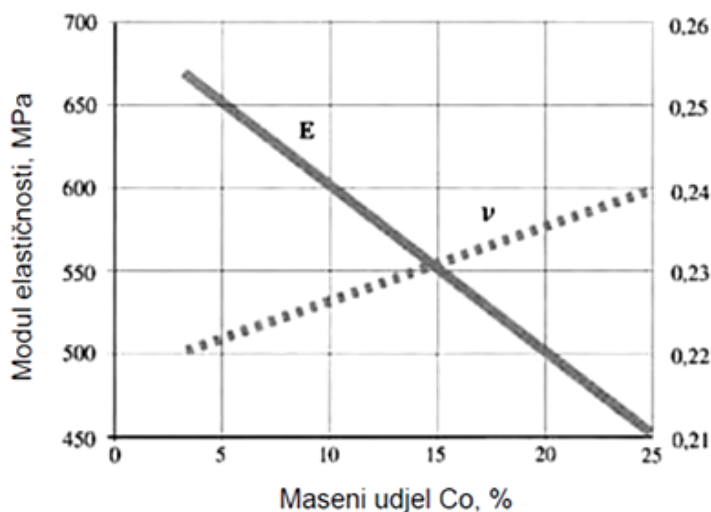
Budući da se tvrdi metali često koriste kao alatni materijali, potrebna im je visoka dinamička izdržljivost. Tvrđi metali s povećanim udjelom karbida i sitnozrnatom strukturom pokazuju više vrijednosti dinamičke izdržljivosti (slika 5) [9].



Slika 5. Dinamička izdržljivost tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna, udjelu kobalta i broju ciklusa [9]

1.1.6. Modul elastičnosti i Poissonov koeficijent kod tvrdih metala

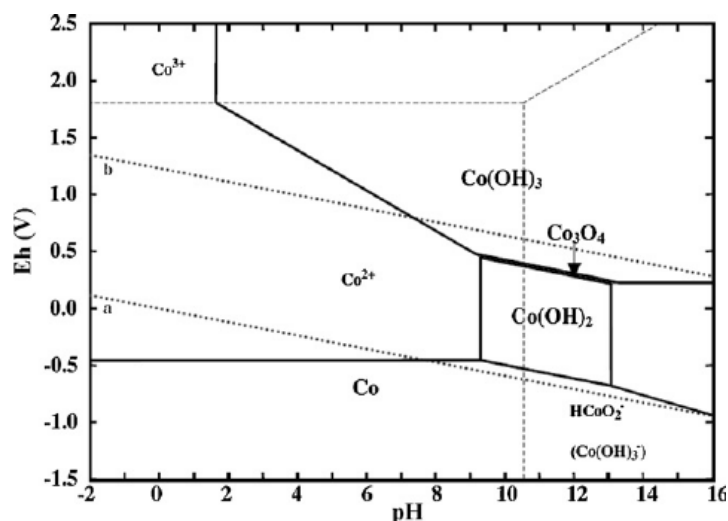
Na slici 6 je prikazana ovisnost modula elastičnosti i Poissonova koeficijenta o masenom udjelu kobalta. Porastom masenog udjela kobalta modul elastičnosti linearno opada, a Poissonov koeficijent linearno raste [9].



Slika 6. Ovisnost modula elastičnosti i Poissonova koeficijenta o masenom udjelu kobalta ciklusa [9]

1.2. Kemijska postojanost tvrdih metala

Osim dobrih mehaničkih svojstava tvrdi metali moraju biti otporni na koroziju. Tvrdi metali su podložni galvanskoj koroziji zbog nehomogene kompozitne strukture. U agresivnom mediju s niskom pH vrijednosti dolazi do otapanja kobalta pa ono što ostaje jest mreža karbida koja nije u stanju više podnositi radna naprezanja. Slika 7 prikazuje Pourbaixov dijagram za kobalt. Pri niskim pH vrijednostima i pozitivnom povišenom elektrodnom potencijalu dolazi do korozije što je vidljivo u stvaranju otopljenih iona Co^{2+} i Co^{3+} . U lužnatom mediju kobalt stvara stabilne spojeve s kisikom i vodikom [10, 11].



Slika 7. Pourbaixov dijagram za kobalt [11]

Korištenjem nikla kao vezivnog materijala umjesto kobalta poboljšalo bi otpornost na koroziju. Međutim, tvrdi metali na bazi nikla imaju niže vrijednosti tvrdoće od onih na bazi kobalta.

Obzirom na veliki broj ranije navedenih prednosti kobalta spram drugih vezivnih elemenata, postoji značajna motivacija za rješavanje problema njegove smanjene koruzijske postojanosti, stoga i razni postupci idu upravo za time. Neki od njih se temelje na smanjenju količine kobalta (barem u površinskim slojevima), kontroliranju veličine zrna WC-a te dodavanju Cr_3C_2 . Iako se tim postupcima može donekle udovoljiti zahtjevu povećane koruzijske postojanosti, primjenom istih se javlja opasnost od promjene mehaničkih svojstava tvrdih metala (osobito u pogledu smanjenja žilavosti).

Navedeni nedostaci razlog su pribjegavanju postupcima inženjerstva površina: modificiranju i/ili prevlačenju tvrdih metala, a sve u cilju povećanja životnog vijeka dijelova koji se od njih proizvode [10].

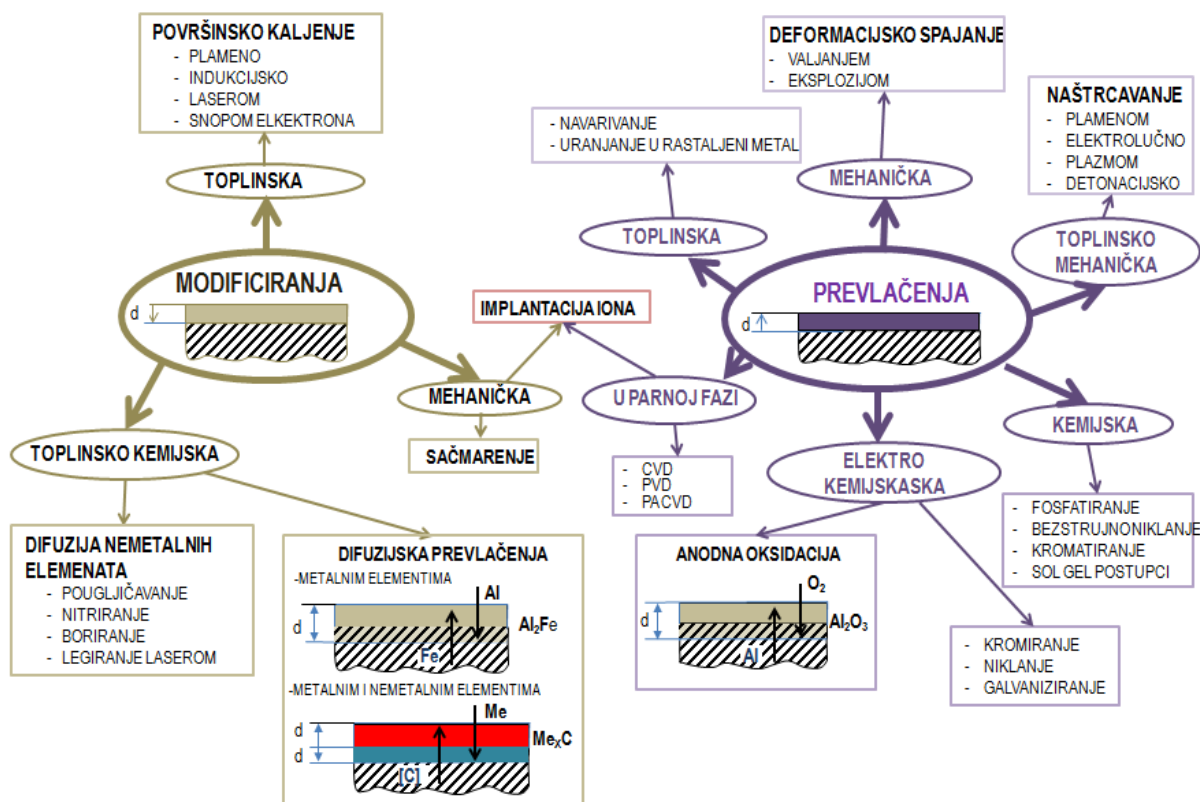
2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstvena disciplina koja istražuje postupke oplemenjivanja površina s ciljem poboljšanja njenih svojstava poput otpornosti na trošenje i kemijske postojanosti.

Inženjerstvo površina dijeli se na postupke modificiranja i postupke prevlačenja. Postupci modificiranja podrazumijevaju promjenu svojstava postojećeg površinskog sloja, dok postupci prevlačenja podrazumijevaju stvaranje novog površinskog sloja povrhu polazne površine (slika 8).

Također postoje i granične vrste postupaka koje mogu pripadati u obje skupine. To su postupci implantacije iona, anodne oksidacije te postupci difuzijskog prevlačenja [12].

U nastavku rada će se analizirati pregled inženjerstva površina tvrdih metala.



Slika 8. Podjela postupaka oplemenjivanja površina [13]

2.1. Prevlačenje tvrdih metala

Budući da se tvrdi metali najčešće koriste kao rezni alati, postavljaju se visoki zahtjevi na tribološka svojstva. Prilikom obrade odvajanjem čestica dolazi do smanjenja volumena obratka. Unatoč porastu zastupljenosti novih metoda oblikovanja i proizvodnje poput aditivne tehnologije, obrada odvajanjem čestica je i dalje najzastupljeniji postupak oblikovanja. Tribološka svojstva alata za obradu odvajanjem čestica određuju ukupne proizvodne troškove te ograničavaju parametre obrade kao što je brzina odvajanja materijala. Kako bi se smanjilo trošenje reznih oštrica, na tvrde metale se nanose tanke tvrde prevlake zbog izvanrednih mehaničkih i triboloških karakteristika [14].

2.1.1. Zahtjevi na prevlake tvrdih metala

Primarni zahtjevi tvrdih prevlaka kod materijala reznih alata su: dobra adhezivnost prevlake na osnovni materijal (dobra adhezivnost između slojeva u slučaju višeslojnih prevlaka), visoka tvrdoća na povišenim temperaturama te kemijska postojanost pri radnim temperaturama.

Sekundarni zahtjevi uključuju sitnozrnatu kristalnu mikrostrukturu, zaostala tlačna naprezanja te glatku površinu otpornu na pukotine [15].

2.1.2. Postupci prevlačenja

Najpoznatiji postupci prevlačenja su:

- kemijsko prevlačenje iz parne faze ili CVD (eng. *Chemical Vapor Deposition*),
- fizikalno prevlačenje iz parne faze ili PVD (eng. *Physical Vapor Deposition*) te
- plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze ili PACVD (eng. *Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition*).

CVD postupkom se nanose prevlake koje uglavnom sadrže titanove (TiC, TiCN, TiN) i aluminijske (Al_2O_3) spojeve. Prednost prevlačenja ovim postupkom je znatno povećanje radnog vijeka tvrdih metala koje je rezultat povišene otpornosti na adheziju i abraziju nanosenih slojeva. Također, postiže se dobra adhezivnost između prevlake i podloge. Međutim, visoke temperature CVD postupaka (iznad 1000 °C) uzrokuju osiromašenje tvrdih metala ugljikom. U slučaju znatnog osiromašenja dolazi do sniženja žilavosti i savojne čvrstoće što ograničava uporabu tvrdih metala prevučениh ovim postupkom.

Prevlake dobivene na ovaj način sadrže zaostala vlačna naprezanja u obliku pukotina koje ne utječu na adhezivnost prevlake, ali mogu uzrokovati lom tijekom strojne obrade [16, 17].

Budući da se PVD postupak provodi pri nižim temperaturama (do oko 500 °C), onemogućeno je razugličenje karbida u matrici tvrdih metala pa je očuvana žilavost i savojna čvrstoća. Iako je time uklonjen glavni nedostatak prevlačenja CVD postupkom, PVD postupak se rjeđe koristi jer je radni vijek tvrdih metala znatno kraći, nego u slučaju prevlačenja CVD postupkom. Kraći radni vijek je uzrokovan relativno slabom adhezijom između prevlake i osnovnog materijala te visokim vrijednostima unutarnjih naprezanja u PVD prevlakama [16, 17].

Kako bi se prevladali nedostaci CVD i PVD postupaka, osmišljeno je plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Tim postupkom se u potpunosti eliminira sniženje savojne čvrstoće pri nanošenju prevlake. PACVD se izvodi pri relativno niskim temperaturama pa izostaje difuzija ugljika tijekom nanošenja prevlake. Daljnje prednosti ovog postupka su: visoka kontrola na sastav, debljinu i slaganje prevlaka (višeslojne prevlake, gradijentne prevlake) te mogućnost prevlačenja dijelova komplicirane geometrije (provrti, utori, zarezi...). Najveći nedostatak ovog postupka je slaba adhezivnost prevlake na tvrdim metalima. Također, nedostaci su i zahtjev za specijalnom opremom što postupak čini skupljim od CVD postupka te mogućnost oštećenja osnovnog materijala prilikom korištenja plazme visoke ionske energije [16, 17].

Tablica 3 prikazuje kvalitativnu usporedbu svojstava CVD, PVD i PACVD postupaka pri prevlačenju tvrdih metala. Najbolju kemijsku postojanost u eksploatacijskim uvjetima postižu prevlake dobivene CVD postupkom (posebice Al_2O_3). PVD prevlake lakše tvore spojeve te se brže troše pri radnim temperaturama.

S povišenjem tvrdoće raste i otpornost na trošenje prevlaka. Tvrdoća slojeva dobivenih PVD postupkom je viša od one dobivene CVD postupkom zbog tlačnih zaostalih naprezanja prisutnih u PVD prevlakama.

Zaostala naprezanja u CVD slojevima se pojavljuju u obliku pukotina koje mogu propagirati prilikom eksploatacije. Kod PVD postupka ne dolazi do pojave mikropukotina zbog stvaranja debljih prevlaka, nižih temperatura obrade i tlačnih naprezanja unutar prevlake.

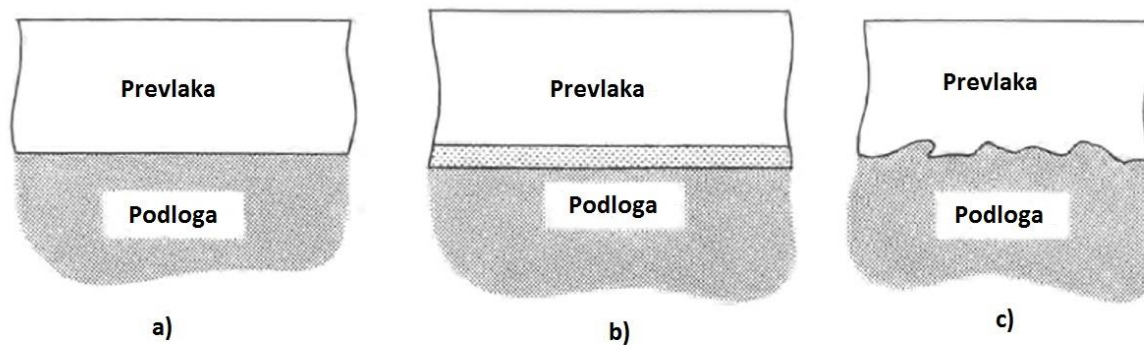
Korištenjem PVD postupka dobiva se mikrostruktura sitnijeg zrna te se dobiva glađa površina od slojeva dobivenih CVD postupkom.

Prionjivost prevlake ili adhezivnost je stanje u kojem se dvije površine drže zajedno uslijed kemijskih, fizikalnih ili mehaničkih veza. Prilikom prevlačenja tvrdih metala svojstvo adhezivnosti ima ključnu ulogu jer loša prionjivost prevlake poništava dobra mehanička, kemijska i tribološka svojstva koje nosi prevlaka. Pri visokim temperaturama se događa difuzija atoma prevlake i površine što je osnovni preduvjet za dobru adhezivnost prevlake. Budući da se CVD postupak provodi na visokim temperaturama, stvaraju se prevlake s boljom adhezivnosti od onih nanesenih PVD i PACVD postupkom [15, 17]

Tablica 3: Usporedba svojstava PVD, CVD i PACVD postupka na tvrdim metalima [15]

	<i>CVD</i>	<i>PVD</i>	<i>PACVD</i>
Adhezivnost	++	+	-
Mikrotvrdoća	+	++	+++
Zaostala naprezanja	-	+	?
Kvaliteta površine	-	++	--
Kemijska postojanost	+	-	+

Postoje razni načini povezivanja prevlake i podloge. Na slici 9 su shematski prikazani najčešći načini. Način povezivanja ovisi o morfologiji površine osnovnog materijala, nečistoćama, kemijskoj interakciji te energiji i toku čestica prilikom izrade sloja.



Slika 9: Načini povezivanja prevlake i podloge [18]

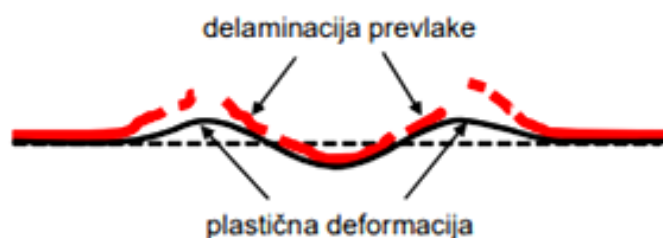
- a) Monosloj prevlake na podlozi**
- b) Stvaranje međusloja**
- c) Mehaničko sidrenje**

Na slici 9 a) je prikazan monosloj prevlake na podlozi. To se može dogoditi pri niskim temperaturama prevlačenja te izostanku bombardiranja ionima. Pritom postoji mala ili nikakva difuzija između elemenata prevlake i podloge. U ovom slučaju adhezija je vrlo slaba te je prevlaka osjetljiva na male nepravilnosti i naprezanja.

Slika 9 b) prikazuje način povezivanja prevlake i podloge pri kojem nastaje međusloj. Takvi slojevi nastaju pri visokim temperaturama prevlačenja te su nužni ukoliko se materijal koristi pri visokim temperaturama. Pri visokim temperaturama prevlačenja ne moraju nužno nastati međuslojevi sastavljeni od spojeva, već može nastati difuzijska zona u kojoj se postepeno mijenja kemijski sastav uslijed migracije elemenata u jednom i/ili drugom smjeru te zaostala naprezanja.

Treći najčešći način povezivanja prevlake i podloge je mehaničko povezivanje (sidrenje) koje se može postići povećanjem hrapavosti površine podloge (slika 9 c). Povećanjem kontaktne površine poboljšava se adhezija uslijed fizikalnih veza. Međutim, rijetko su među materijalima prevlake i podloge isključivo fizikalne veze pa najčešće postoji određeni broj kemijskih veza u spoju. Iako se povećanjem kontaktne površine generalno postiže bolja adhezija, visoka hrapavost površine može oštetiti materijal prevlake što posljedično može čak i sniziti adheziju [18].

Loša adhezivnost prevlake može rezultirati pukotinama i mjehurićima koji mogu dovesti do ljuštenja (delaminacije) prevlake (slika 10). Ljuštenje prevlake je postupno pucanje veza između prevlake i podloge. Loša prionjivost prevlake uzrokuje čak i kraći radni vijek i lošija mehanička svojstva u odnosu na alate bez prevlake. Na lošu adhezivnost posebno su osjetljivi koncentratori naprezanja, odnosno područja s najvećim zaostalim naprezanjima poput provrta, rubova i kutova. Poboljšanje adhezivnosti se može postići odgovarajućom pripremom površine prije nanošenja prevlake, uspostavljanjem vezivnog sloja (međusloja) između prevlake i podloge te primjenom gradijentnih prevlaka s postupnim prijelazom svojstava između površine osnovnog materijala prema krajnje željenoj kombinaciji svojstava završnog sloja [19].



Slika 10: Delaminacija i plastična deformacija prevlake uslijed loše adhezivnosti [19]

2.2. Modificiranje površine tvrdih metala

Prevlačenje tvrdih metala se najčešće izvodi CVD postupkom radi postizanja bolje adhezivnosti. Budući da pri visokim temperaturama nanošenja prevlake CVD postupkom dolazi do difuzije i razugljičenja matrice osnovnog materijala, javila se potreba za daljnjim istraživanjem inženjerstva površina tvrdih metala. Osim problema adhezivnosti, prevlačenje tvrdih metala nije primjenjivo na određene dijelove zbog rezne geometrije, dimenzija te ekstremnih radnih uvjeta. Prevlačenje zahtjevnije geometrije ne predstavlja problem primjenom PACVD postupka, ali zbog prethodno navedenih nedostataka tim postupkom nije lako ostvariva dobra adhezivnost nanesenih slojeva. Iz navedenih razloga počelo se pribjegavati postupcima modificiranja površina koji se već dulje vrijeme primjenjuju na željeznim legurama. Postupcima modificiranja površina bi se eventualno uspjela postići adhezivnost prevlake na tvrdim metalima jer bi spojevi poput nitrida i borida mogli djelovati kao međusloj [15].

S obzirom da je modificiranje površina tvrdih metala još u procesu intenzivnog istraživanja, teško je donijeti generalne zaključke o djelovanju pojedinih elemenata i spojeva na površini tvrdih metala. U daljnjoj analizi korišteni su pojedini znanstveni radovi kako bi se došlo do zaključaka o djelovanju dušika i bora.

Nitriranje tvrdih metala u plinu istraživali su C.F. Barbatti i suradnici u znanstvenom radu *Influence of binder metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals* gdje se pri temperaturi između 1150 °C i 1350 °C i tlaku od 65 bara koristio čisti dušik u vremenskom trajanju od tri sata. Tvrdi metal se sastojao od volframovih, titanovih, tantalovih i niobijevih karbida te kobalta i nikla kao veziva. Nitiranjem se postigao sloj sa FCC rešetkom koji uz dušik sadrži titan, tantal i niobij. Otpornost na koroziju tvrdih metala na bazi volframovog i titanovog karbida se znatno povećala [10].

U znanstvenom radu grupe autora [20] uspješno je provedeno boriranje WC-Co u prašku te je zatim nanesen dijamantni sloj. Boriranje se izvodilo pomoću predgrijavanja kako bi se mogla kontrolirati debljina krhkog sloja. Predgrijavanje se izvodilo na 1000 °C u trajanju od 15 minuta. Zatim je uslijedio standardni proces boriranja na 1000°C u trajanju od 5 sati. Borirani sloj je djelovao kao prepreka reakciji kobalta i ugljika i posljedičnog smanjenja žilavosti. Također, adhezivnost prevlake se poboljšala što je dokazano indentacijskim testom.

3. BORIRANJE

Boriranje je termodifuzijska obrada uvođenja bora u površinu materijala. Provodi se na temperaturama 800-1100 °C i traje od 15 minuta do nekoliko sati.

Boriranjem se postiže vrlo visoka tvrdoća, visoka otpornost prema trošenju (abrazija, erozija, kavitacija), postojanost prema višim temperaturama, niska sklonost hladnom zavarivanju te otpornost prema kiselinama i lužinama. Uslijed boriranja dolazi i do sniženja žilavosti i savojne čvrstoće.

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. Prilikom boriranja željeznih legura nastaju dva tipa borida: FeB i Fe₂B. Tablica 4 prikazuje usporedbu karakteristika boridnih slojeva. Iako FeB boridni sloj pokazuje nešto više vrijednosti tvrdoće, teži se dobivanju monofaznog Fe₂B sloja jer su zaostala naprezanja u sloju tlačna što je povoljnije od vlačnih zaostalih naprezanja kod FeB sloja [21, 22].

Tablica 4: Osnovne karakteristike željeznih borida [22, 23]

	FeB	Fe ₂ B
Postotak mase B u spoju	16,23	8,83
Vrsta kristalne rešetke	rombska	FCC
Linearni koeficijent toplinskog rastezanja, 10⁻⁶ m/mK	23	7,85
Tvrdoća, HV0,01	1900-2100	1800-2000
Modul elastičnosti, Gpa	343	284
Toplinska vodljivost, W/mK	12	30
Zaostala naprezanja	vlačna	tlačna

3.1. Postupci boriranja

Postupak boriranja se može izvoditi u različitim sredstvima pa stoga boriranje dijelimo na:

- boriranje pomoću paste,
- boriranje u plinu,
- boriranje u tekućem sredstvu te
- boriranje u prašku (granulatu) [21].

3.1.1. Boriranje pomoću paste

Boriranje pomoću paste se koristi za lokalno boriranje određenih površina što pridonosi manjem utrošku skupog sredstva za boriranje. Pasta se nanosi u određenoj debljini (najčešće 3 mm). Zatim slijedi ugrijavanje obratka u plinskoj zaštitnoj atmosferi (npr. Ar, He, N, smjesa zaštitnog plina). Prednosti boriranja pomoću paste uključuju manju potrošnju paste od praška, jednostavniju pripremu te manju potrošnju energije ugrijavanja. Nedostatak je obavezno posjedovanje odgovarajuće peći sa zaštitnom atmosferom [21].

3.1.2. Boriranje u plinu

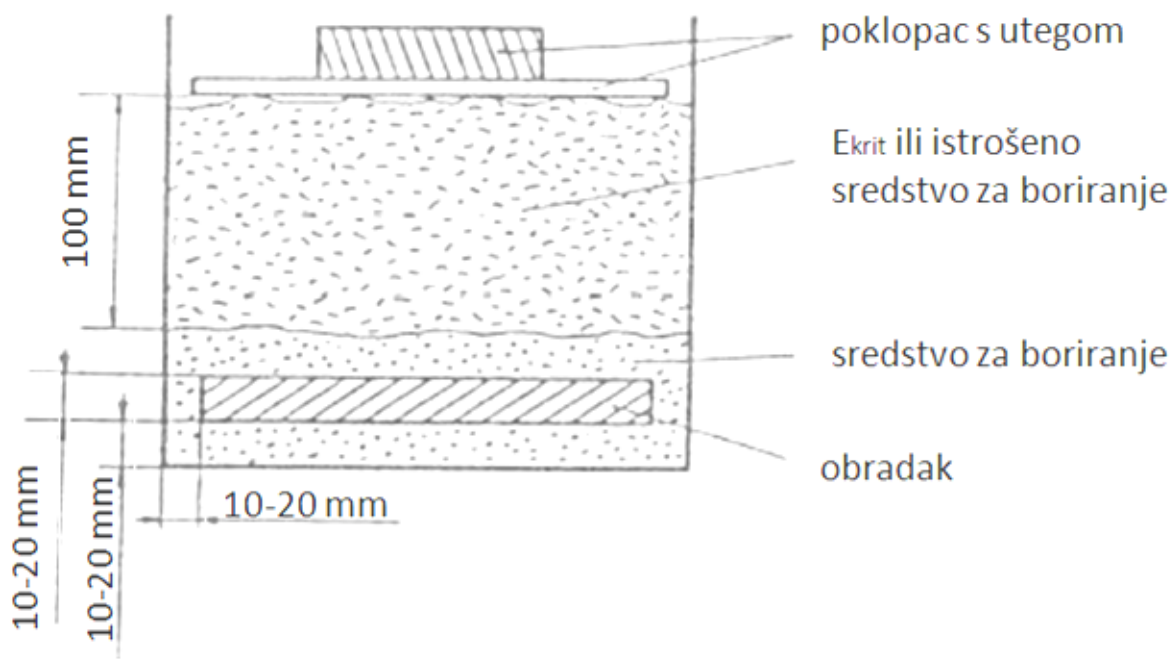
Boriranje u plinu se rijetko koristi u praksi jer su sredstva u kojima se izvodi boriranje vrlo skupa, lako zapaljiva, sklona eksploziji te otrovna [21].

3.1.3. Boriranje u tekućem sredstvu

Boriranje u tekućem sredstvu se može provoditi u solnoj kupki s ili bez elektrolize i u tekućoj otopini s visoko frekventnim ugrijavanjem. Postupak u solnoj kupki s elektrolizom koristi boraks kao sredstvo za boriranje. Glavni nedostatak postupka s elektrolizom je prijanjanje kore od soli na obratku. Solna kupka bez elektrolize se sastoji od NaCl ili KCl s dodatkom natriumborfluorida (NaBF_4) i borkarbida (B_4C) [21].

3.1.4. Boriranje u praškastom mediju

Boriranje u praškastom mediju je vrlo jednostavan postupak koji koristi granulat/prašak za boriranje najčešće sastavljen od borkarbida (B_4C), boraksa i aktivatora kaliumfluoroborata (KBF_4). Slika 11 prikazuje način pripreme obratka za boriranje u prašku. Obradak se stavlja u kutiju od vatrootpornog lima debljine 3-5 mm te je potrebno osigurati da sa svake strane obratka bude 10-20 mm praška. Povrh smjese novog praška u kutiju se stavlja 100 mm istrošenog praška za boriranje ili E_{krit} (sredstvo za sprječavanje pristupa kisika iz zraka tijekom procesa boriranja). Na kraju se na kutiju stavlja poklopac s utegom te se kutija ugrijava na temperaturu boriranja u običnoj komornoj peći bez zaštitne atmosfere [21].



Slika 11: Priprema obratka za boriranje u prašku [21]

3.2. Boriranje tvrdih metala

U svrhu zadovoljenja sve intenzivnijih uvjeta rada koji se postavljaju na rezne alate u obradi odvajanjem čestica pojavila se potreba za modificiranjem površine tvrdih metala. Kako bi se povećala tvrdoća tvrdih metala, a istovremeno izbjeglo smanjenje žilavosti razvila se ideja o uvođenju bora u površinu materijala.

Najveći problem kod boriranih tvrdih metala je gubitak svih njihovih dobrih svojstava tvrdih metala (uključujući tvrdoću) u trenutku kada se tanki sloj borida istroši. Također, problem je i različito toplinsko istežanje boridnog sloja u odnosu na osnovni materijal [24].

U znanstvenom radu grupe autora [25] utvrđeno je da je za boriranje WC-Co tvrdog metala u praškastom mediju potrebna reakcija KBF_4 i B_4C na određenoj temperaturi kako bi se proizveo bor te difuzijom u fazu kobalta stvorio spojeve. Prisustvo vodikove atmosfere i SiC pospješuju reakciju dobivanja bora pa se otpornost na abrazivno trošenje nakon boriranja znatno povećala.

U znanstvenom radu S. Köksal [26] izvršeno je boriranje u solnoj kupki s elektrolizom. Korišteni spojevi u solnoj kupki bili su boraks, borna kiselina i ferosilicij. Nakon boriranja dobiveni su spojevi W_2B_5 , W_2CoB_2 , CoB, WCoB, W_3CoB_3 . Boridne faze registrirane su čak i unutar osnovnog materijala (ne samo na površini) što je velika prednost pred postupcima prevlačenja površine iz parne faze gdje može nastupiti delaminacija prevlake od podloge. Ispitana je i tvrdoća tvrdog metala prije i poslije boriranja te je uočeno da su vrijednosti tvrdoće znatno više nakon provedenog eksperimenta.

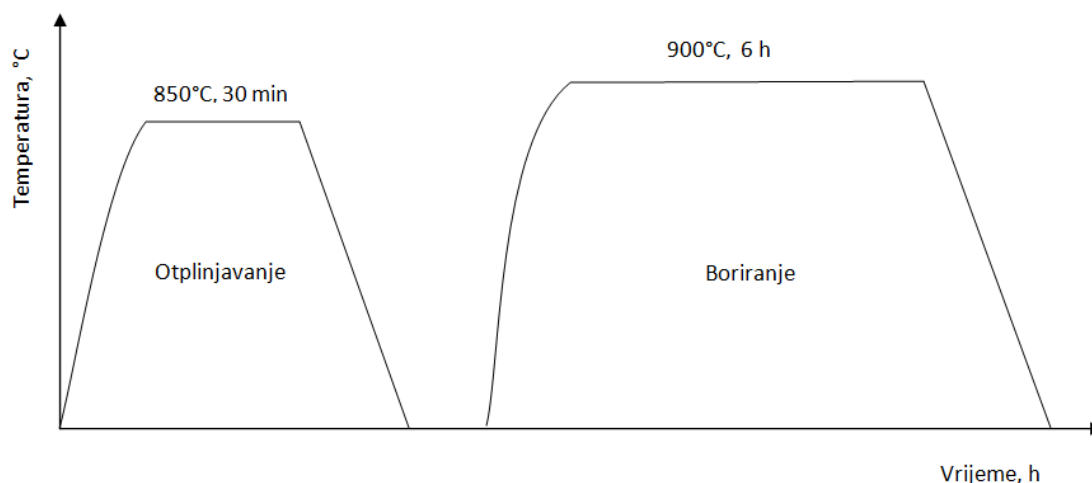
Obzirom na dani pregled stanja u području istraživanja, u nastavku rada provedeno je boriranje u praškastom mediju u uvjetima uobičajeno primjenjivih za željezne materijale.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je istražiti mogućnost boriranja uzoraka načinjenih od tvrdog metala u praškastom mediju. Uzorci tvrdog metala isporučeni su u predsinteriranom stanju nepoznatog kemijskog sastava. Pokus se sastojao od toplinske obrade koja sadrži otplinjavanje i boriranje, pripreme uzoraka za metalografsku analizu, analize uzoraka svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom te analize kemijskog sastava EDS detektorom.

4.1. Toplinska obrada

Slika 12 prikazuje dijagram provedenog postupka toplinske obrade za uzorke tvrdog metala. Toplinska obrada uzoraka je izvedena u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Pokus se sastojao od otplinjavanja na 850 °C u trajanju od 30 minuta. Otplinjavanje je provedeno u vakuumskoj peći (slika 13). Cilj inicijalne toplinske obrade u vakuumskoj peći bio je ukloniti elemente koji unose onečišćenje. Za hlađenje obradaka u vakuumskoj peći korišten je dušik. Prednosti korištenja vakuumske peći su brojne, a neke od njih su: postizanje značajno manjih deformacija, čista površina (nema potrebe za naknadnim čišćenjem), pogodne su za automatizaciju procesa i sl. [27].



Slika 12. Dijagram toplinske obrade pokusa boriranja



Slika 13. Vakuumska peć Laboratorija za toplinsku obradu [28]

Nakon otplinjavanja i hlađenja uzorci su podvrgnuti postupku boriranja. Najprije se u posudu od nehrđajućeg čelika stavio komercijalni prah za boriranje tvrtke Durferrit GmbH sastavljen od borkarbida (B_4C), boraksa i aktivatora kaliumfluoroborata (KBF_4). Zatim su u posudu smješteni uzorci (slika 14) te su zasuti ostatkom praha za boriranje do vrha posude. Posuda je zatim zatvorena poklopcem od vatrootpornog čelika. Boriranje uzoraka provedeno je na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 6 sati u peći bez zaštitne atmosfere (slika 15).

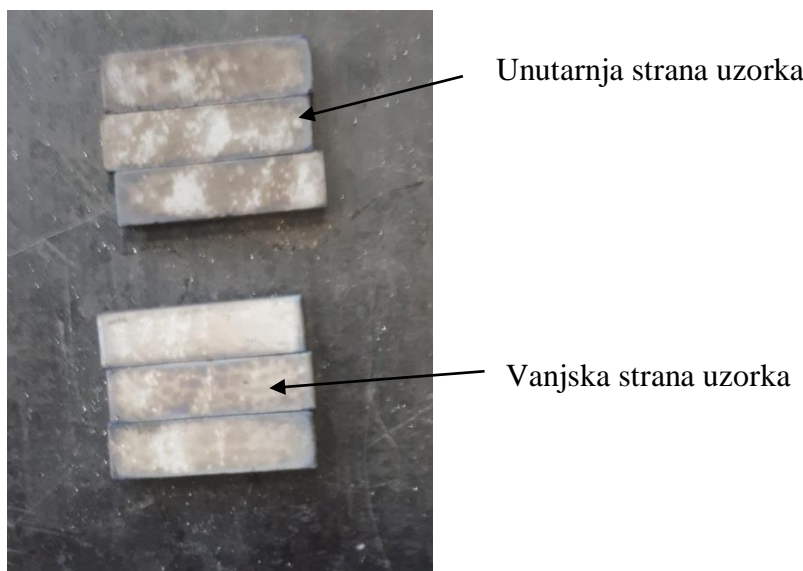


Slika 14. Primjer položaja uzorka u posudi od nehrđajućeg čelika



Slika 15. Peć u kojoj se vršilo boriranje

Nakon provedenog postupka boriranja posuda s prahom za boriranje i uzorcima se hladila u peći. Prilikom vađenja uzoraka uočena je promjena u boji na unutarnjoj strani uzorka u odnosu na vanjsku (slika 16).



Slika 16. Razlika u boji unutarnje i vanjske strane uzorka nakon boriranja

4.2. Priprema uzoraka za metalografsku analizu

Kako bi se omogućila što bolja analiza mikrostrukture, bilo je potrebno izvršiti metalografsku pripremu uzoraka. Priprema uzoraka izvršena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Za potrebe ovog završnog rada izvršeno je ulijevanje uzoraka u vodljivu polimernu masu, brušenje i poliranje.

Ulijevanje uzoraka u polimernu masu vrši se kako bi se lakše rukovalo manjim uzorcima te kako bi se zaštitili krhki materijali i tanki slojevi i prevlake na površini [29]. Za potrebe završnog rada izvršeno je ulijevanje četiriju uzoraka tvrdih metala u polimernu masu od čega su tri prethodno bila podvrgnuta postupku boriranja (horizontalni uzorci na slici 17), dok je jedan uzorak u neobrađenom stanju (vertikalni uzorak na slici 17).



Slika 17. Uzorci uliveni u polimernu masu

Brušenje je gruba obrada odvajanjem čestica kojom se uklanjaju slojevi prašine i oksida s površine materijala u svrhu kvalitetnijeg tumačenja mikrostrukture na mikroskopu. Rezultat brušenja uvelike ovisi o parametrima: abrazivu, veličini zrna, brzini brušenja, hlađenju i primijenjenoj sili [30]. Tablica 5 prikazuje primijenjene parametre brušenja.

Tablica 5. Parametri brušenja

Abraziv	SiC (brusni papiri)
Veličina zrna	P320, P500, P1000, P2400, P4000
Brzina rotacije	300 okretaja u minuti
Hlađenje	Vodeno hlađenje i podmazivanje
Vrijeme	Po potrebi

Poliranje je postupak obrade odvajanjem čestica koji se u metalografiji koristi za stvaranje ravne površine bez defekata, uklanjanje oksidacije i stvaranje reflektirajuće površine [30]. Poliranje je izvršeno na uređaju DAP-V Struers (slika 18) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. U tablici 6 prikazani su primijenjeni parametri poliranja.

Tablica 6. Parametri poliranja

Dijamantna pasta za poliranje	3 μm (prvi korak) i 0,03 μm (drugi korak)
Brzina rotacije	150 okretaja u minuti
Hlađenje	Sredstvo za hlađenje i podmazivanje
Vrijeme	2 minute po koraku



Slika 18. DAP-V Struers

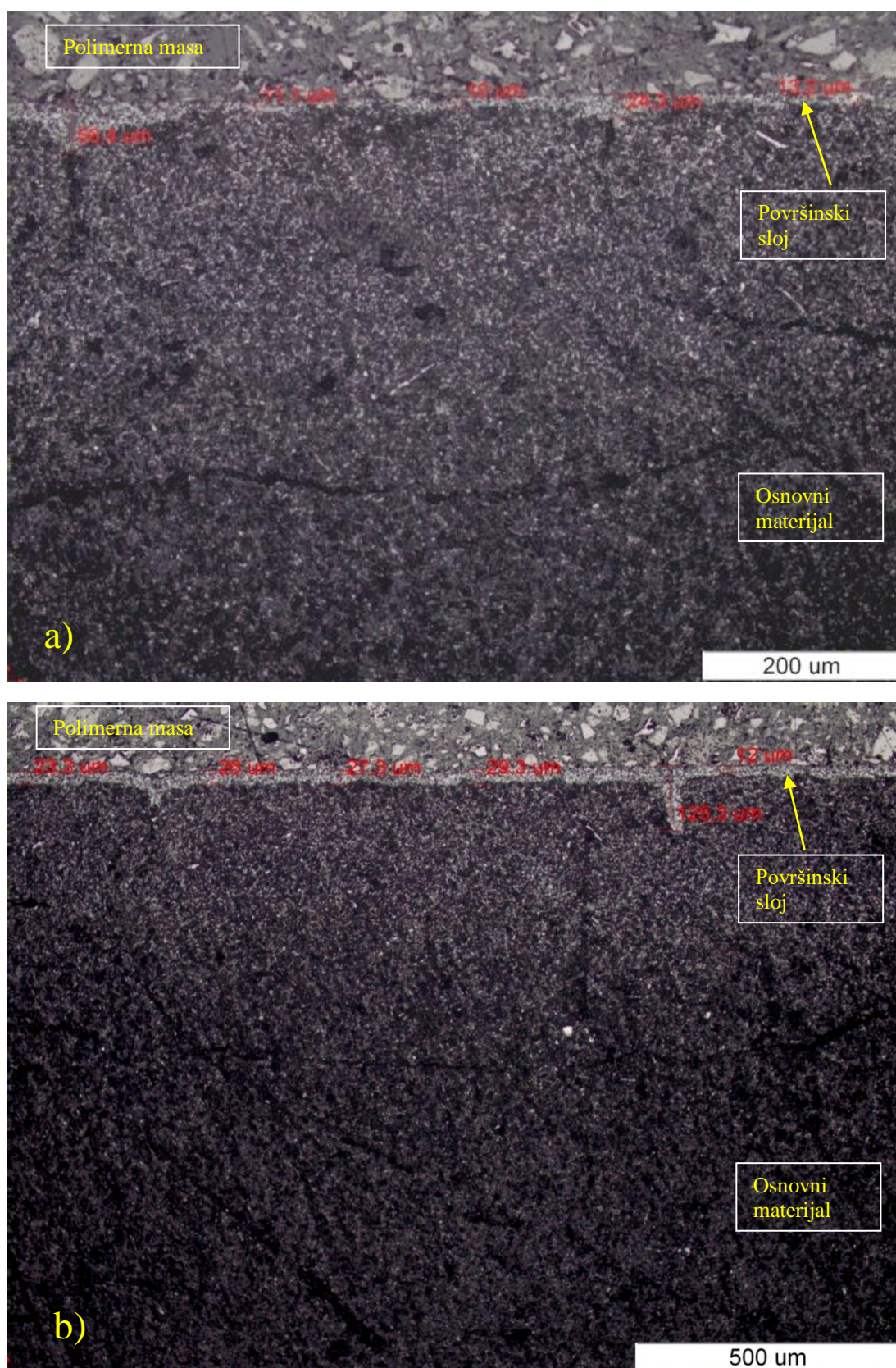
4.3. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom

U svrhu analize mikrostrukture korišten je svjetlosni mikroskop Olympus GX51 (slika 19) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Pomoću odgovarajućeg software-a na istom uređaju moguće je mjeriti veličine pukotina, slojeva, mikrostrukturnih faza i sl.



Slika 19. Olympus GX51

Slika 20 predstavlja usporedni prikaz poprečnih presjeka uzoraka u polaznom i boriranom stanju. U polaznom stanju (slika 20 a) vidljiv je površinski sloj debljine u rasponu 10-24 μm . Na slici 20 b) prikazan je poprečni presjek uzorka podvrgnutog procesu boriranja snimljen svjetlosnim mikroskopom pri povećanju od 200x. Borirani uzorak ispod površinskog sloja sličnih karakteristika ima nešto kompaktniju površinu smanjenog poroziteta u odnosu na osnovni materijal u dubljim slojevima. Slika prikazuje nehomogenu strukturu tvrdog metala s ponekim pukotinama uzrok kojih je inicijalna toplinska obrada u vakuumu polaznog nesinteriranog stanja. Također, na slici se vidi površinski sloj kojemu debljina varira od otprilike 12 μm do najviše 27 μm . Budući da su na površini uzorka nastale pukotine, dubina sloja na tim mjestima je veća za dubinu pukotine (na slici 125,3 μm). Ispod opisanog površinskog sloja ostatak materijala značajnim udjelom poroziteta dobro odgovara očekivanoj morfologiji predsinteriranog stanja.



Slika 20. Usporedni prikaz polaznog i boriranog stanja snimljen svjetlosnim mikroskopom:
a) polazno stanje pri povećanju 200x, b) borirano stanje pri povećanju 100x

4.4. SEM - EDS analiza

Analiza kemijskog sastava promatrana je EDS detektorom integriranim u pretražni elektronski mikroskop ili SEM (eng. *Scanning Electron Microscope*) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (slika 21).

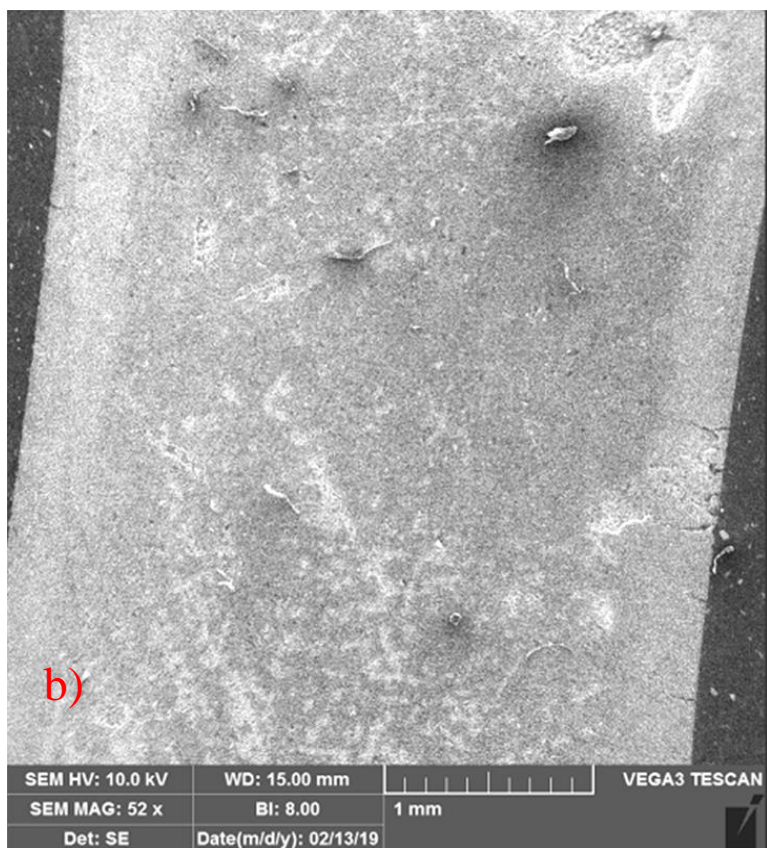
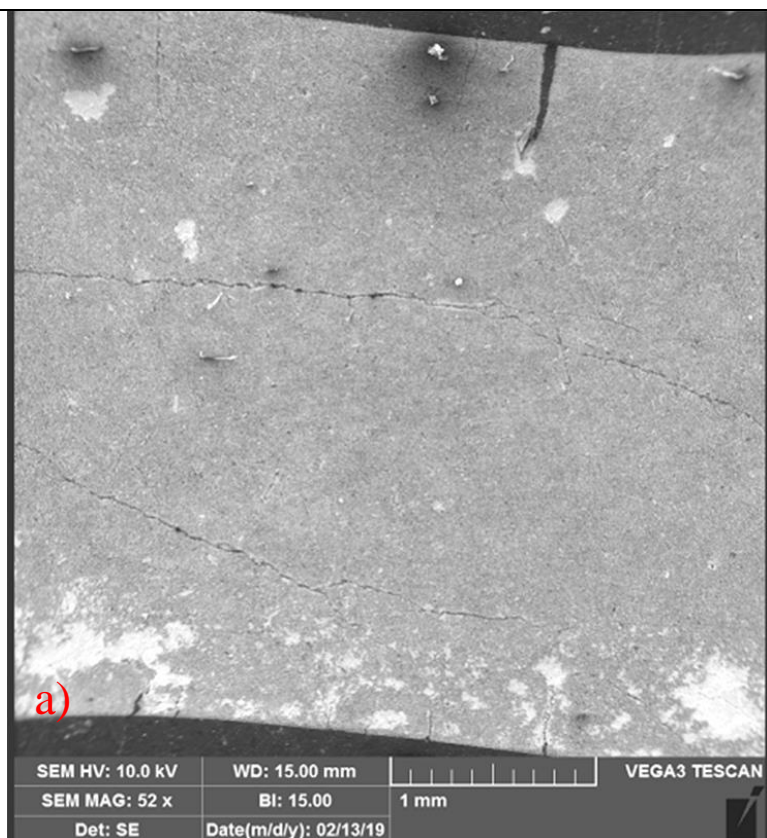


Slika 21. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega III Easyprobe s EDS detektorom [31]

4.4.1. Analiza mikrostrukture elektronskim mikroskopom

Pretražnim elektronskim mikroskopom dobiva se povećanje do 100 000 puta zahvaljujući prelasku snopa elektrona po površini uzorka [30].

Kako bi se utvrdile prethodno ustanovljene mikrostrukturne karakteristike, napravljene su i snimke pretražnim elektronskim mikroskopom. Na slici 22 prikazana je usporedba neobrađenog i boriranog uzorka snimljenih pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 52x. Obradeni uzorak pokazuje izostanak pukotina potencijalno uzrokovanih inicijalnom toplinskom obradom. Na slici boriranog uzorka se jasno vidi kako nije došlo do stvaranja novog površinskog sloja.



**Slika 22. Usporedni prikaz SEM pri povećanju 52x:
a) neobrađeni uzorak, b) obrađeni uzorak**

4.4.2. EDS analiza kemijskog sastava

Energijsko disperzijski spektrometar ili EDS (eng. *Energy-dispersive Spectrometer*) omogućuje detekciju pojedinih kemijskih elemenata analizom njihovih valnih duljina. Služi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskog sastava [30].

Kemijska analiza izvršena je u rubnom sloju površina neobrađenog i boriranog uzorka, u jezgri neobrađenog i boriranog uzorka te unutar pukotine neobrađenog uzorka. Tablica 7 prikazuje usporedbu kemijskog sastava u rubnom sloju površina neobrađenog i boriranog uzorka.

Kao što je vidljivo iz tablice, u rubnom sloju površine uzorka nije došlo do stvaranja boridnog sloja. Tvrdi metal se sastoji isključivo od volframovog karbida i kobalta. Pojava kisika u kemijskom sastavu je potencijalno posljedica predsinteriranog stanja tvrdih metala. U analiziranom uzorku po provedenom postupku boriranja maseni udio volframa i ugljika se naizgled smanjio, dok se udio kobalta neznatno povećao. U istom uzorku maseni udio kisika poprimio je naizgled dvostruko veću vrijednost. Promjene u kemijskom sastavu najvjerojatnije su uzrok nehomogene strukture tvrdih metala, a ne posljedica provedenih obrada.

Tablica 7. Usporedba kemijskog sastava u rubnom sloju površina neobrađenog i boriranog uzorka

NEOBRAĐENI UZORAK		BORIRANI UZORAK	
Kemijski element	Maseni udio, %	Kemijski element	Maseni udio, %
W	67,2	W	63,3
C	20,0	C	19,3
Co	8,8	Co	9,1
O	4,0	O	8,3

U tablici 8 prikazana je usporedba kemijskog sastava neobrađenih i boriranih uzoraka u jezgri. Neobrađeni uzorci imaju naizgled veći maseni udio volframa i kobalta, dok borirani uzorci sadrže naizgled veći udio ugljika i kisika. U usporedbi s rubnim slojem površine, uzorci u jezgri su imali niže vrijednosti masenog udjela volframa i više vrijednosti masenih udjela ugljika i kisika. Udio kobalta na rubu površine je viši u neobrađenom uzorku, dok je u središtu površine viši udio u boriranom. Obzirom da kemijski sastav između neobrađenog i boriranog uzorka varira i u jezgri uzoraka bez neke očite pravilnosti između ta dva stanja, potvrđuje se prethodno iznesena pretpostavka da su varijacije posljedica nehomogene strukture tvrdih metala.

Tablica 8. Usporedba kemijskog sastava u jezgri neobrađenog i boriranog uzorka

NEOBRAĐENI UZORAK		BORIRANI UZORAK	
Kemijski element	Maseni udio, %	Kemijski element	Maseni udio, %
W	57,7	W	51,3
C	21,1	C	26,9
Co	9,8	Co	8,0
O	11,4	O	13,8

Kako bi se dobio još jasniji uvid u ovisnost strukture ispitivanog materijala o kemijskom sastavu, ispitan je i kemijski sastav jedne od pukotina unutar uzorka u neobrađenom stanju. U tablici 9 dan je kemijski sastav utvrđen na stijenkama ispitane pukotine. Ovime je, povrh nehomogene strukture tvrdih metala, potvrđen i značajan utjecaj djelovanja kisika na pojavu pukotina, rupa, pora i sl.

Tablica 9. Kemijski sastav pukotine neobrađenog uzorka

Kemijski element	Maseni udio, %
O	40,7
W	29,5
C	21,2
Co	5,2
In	2,6
K	0,8

5. ZAKLJUČAK

U svrhu dobivanja uvida u trenutno stanje u području istraživanja mogućnosti boriranja tvrdih metala u praškastom mediju proučena su mehanička svojstva, kemijska postojanost te mogućnosti prevlačenja i modificiranja površina tvrdih metala. U eksperimentalnom dijelu rada izvedena je toplinska obrada boriranja uz prethodno otplinjavanje te je obavljena priprema uzoraka za metalografsku analizu. Uzorci su snimljeni svjetlosnim i elektronskim mikroskopom, dok je kemijski sastav analiziran pomoću EDS detektora. Iz obrađenih rezultata ispitivanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- provođenjem postupka boriranja u praškastom mediju na uzorcima WC-Co tvrdih metala nije uočena značajna promjena mikrostrukture te nije uočen nastanak novih slojeva na površini uzoraka
- uzorci podvrgnuti postupku boriranja pokazuju kompaktniju strukturu neposredno ispod površinskog sloja s manje pukotina te je postojeći površinski sloj deblji u odnosu na površinski sloj neobrađenih uzoraka
- u površinskom sloju nije uočena pojava bora kao kemijskog elementa, već se kemijski sastav sastoji isključivo od volframa, ugljika, kobalta i kisika

Cilj pokušaja boriranja bio je dobivanje kompaktnog površinskog sloja koji bi služio kao međusloj između osnovnog materijala i CVD prevlake. Do nastanka boridnog sloja u mikrostrukтури nije došlo, a potencijalni uzrok tome su odabrani parametri boriranja. U svrhu dobivanja daljnjih zaključaka o boriranju tvrdih metala potrebno je izvršiti ispitivanja s različitim parametrima i različitim kemijskim sastavom osnovnog materijala.

LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [2] Childs, T., Maekawa, K., Obikawa, T., Yamane, Y.: Metal machining theory and applications, Elsevier, New York, 2004.
- [3] Waldorf, D., Liu, S., Stender, M., Norgan, D.: Alternative binder carbide tools for machining superalloys, Proceedings of the International Conference on Manufacturing Science and Engineering, Evanston, 2008.
- [4] Slokar, Lj.: Metalurgija praha i sinter materijali, Metalurški fakultet, interna skripta Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2015.
- [5] <https://www.cobaltinstitute.org/hard-metal.html>, 5.1.2019.
- [6] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&LN=CN&NM=57>, 17.12.2018.
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Hardness_comparison, 17.12.2018.
- [8] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6174>, 17.12.2018.
- [9] Ćorić, D.: Posebni metalni materijali, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [10] Horgas, V.: Ispitivanje mogućnosti primjene nitriranja tvrdog metala u plazmi, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [11] https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-for-Cobalt-H-2-O-system_fig1_257223563, 12.2.2019.
- [12] Grilec, K., Jakovljević, S.: Tribologija, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [13] Matijević, B.: Predavanja iz kolegija Tribologija i inženjerstvo površina, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [14] Delić, K.: Tribološka svojstva prevučenih i neprevučenih tvrdih metala, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [15] Quinto, D.T.: Technology Perspective on CVD and PVD Coated Metal-Cutting Tools, Elsevier, New York, 1996.
- [16] Konyashin, I.Y.: PVD/CVD technology for coating cemented carbides, Surface and Coatings Technology, Elsevier, New York, 1995.

- [17] Botić, S.: Utjecaj hrapavosti površine na prionjivost PACVD prevlake na tvrdim metalima, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [18] Bull, S.J.: Interfaces and adhesion, Advanced Techniques for Surface Engineering, Ispira, 1992.
- [19] Kovačić, S.: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [20] Campos, R.A., Contin, A., Trava-Airoldi, V.J., Barquete, D.M., Moro, J.R., Corat, E.J.: Influence of Boriding Process in Adhesion of CVD Diamond Films on Tungsten Carbide Substrates, Materials Research, Sao Carlos, 2015.
- [21] Landek, D.: Podloge za vježbe iz kolegija Toplinska obrada, FSB, Zagreb, 2016.
- [22] Fichtl, W.: Boronizing and its Practical Applications, Materials & Design, Elsevier, New York, 1981.
- [23] Matijević, B.: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada, FSB, Zagreb, 2016.
- [24] Pennington, D.C.: Boron-treated hard metal, Vermont American Corp, 1989.
- [25] Lin, G., Zhang, Z., Qiu, Z., Luo, X., Wang, J., Zhao, F.: Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Elsevier, New York, 2012.
- [26] Köksal, S.: The Characterization of WC-Co Based Materials Boronized within Molten Salt Bath, Solid State Phenomena, 2008.
- [27] Faltis, K.: Vakuumske peći za toplinsku obradu, Završni rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [28] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/?action=category&site_id=141&category_id=1771, 16.2.2019.
- [29] Alam, S.N., Kumar, L. Sharma, N., Bhuyan, P., Chinnam, S.: Sample Preparation Techniques for Electron Microscopy 50 Years of SEM and Beyond!, Microscopy and imaging science: practical approaches to applied research and education, Badajoz, 2017.
- [30] Schauerl, Z.: Predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, FSB, 2016.
- [31] https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema#SEM%20Tescan%20Vega%203, 16.2.2019.

PRILOZI

I. CD-R disc