

Zaštita delova mašinskih sistema metodama višekomponentnog boriranja

U radu je dat pregled literaturnih podataka o istraživanjima uticaja višekomponentnog boriranja, kao termodifuzionog postupka površinske toplotne obrade, na svojstva nekih vrsta čelika. Problematika višekomponentnog površinskog legiranja, koje se izvodi istovremenom difuzijom više različitih elemenata u površinski sloj uzorka, nije još dovoljno ispitana, te kao takva predstavlja predmet ozbiljnih naučnih istraživanja prevashodno inostranih autora. Višekomponentno boriranje je termohemijski tretman koji uključuje uzastopnu difuziju bora i jednog ili više metalnih elemenata kao što su C, CN, Al, Si, Cr, V, Ti itd. Pored razmatranja nedostataka boridnih slojeva, koji izazivaju potrebu za razvojem i primenom ovih metoda, u radu je prikazan pregled nekih rezultata istraživanja svojstava slojeva nanešenih putem sledećih metoda: borocemetacija, boronitriranje, borokarbo-nitriranje, boroaluminiziranje, borosiliciranje, borohromiranje i borovanadiranje.

Ključne reči: višekomponentno boriranje, toplotna otpornost, habanje, oksidacija, korozija

1. UVOD

Uprkos njihovom prisustvu u našem svakodnevnom životu, trenje, habanje i tribologija nisu pojave koje većina ljudi razmatra na dnevnoj bazi. Ipak, oni su odgovorni za mnoge probleme i velike troškove u savremenoj civilizaciji a inženjeri i dizajneri uvek moraju uzeti ove faktore u obzir kada konstruišu tehničku opremu [1]. Problem trenja, trošenja, i zaštite materijala od trošenja prisutan je u raznim granama privredne delatnosti i presudan za vek trajanja sredstava za rad. Gubici koji nastaju usled raznih mehanizama dotrajavanja, gledano s ekonomskog stajališta, su veliki i aktuelni. Tek organizovanim pristupom njihovom suzbijanju možemo postići znatne uštede [2].

Progresivno propadanje usled korozije i habanja metalnih površina u upotrebi u velikim industrijskim postrojenjima naposljetku dovodi do gubitka efikasnosti postrojenja a u najgorem slučaju do njihovog isključivanja. Korozivna i habajuća oštećenja na materijalima, kako direktno tako i indirektno, koštaju samo Sjedinjene Američke Države stotine milijardi dolara godišnje. Na primer, korozija metala košta ekonomiju SAD skoro 300 milijardi dolara godišnje u tekućim cenama. To iznosi oko 4,2 % bruto nacionalnog proizvoda. Međutim, oko 40 % od ukupne cene može biti izbegnuto odgovarajućim metodama prevencije korozije [3].

Smanjenje trenja i trošenja putem modifikacije površina trenutno je jedno od glavnih pravaca triboloških istraživanja u svetu. Tehnologije modifikovanja površina intenzivno se razvijaju, ali su njihovo vrednovanje i racionalna primena nemogući bez poznavanja hemijskih, strukturnih i triboloških karakteristika površinskih slojeva [4]. Površinski sloj od određenih jedinjenja je jedan

od načina za poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, kao što je tvrdoća. Jedna od tehnika oblaganja je i boriranje, termohemijski difuzioni površinski postupak, u kome atomi bora difunduju kroz površinu radnog predmeta i formiraju tvrde boride sa osnovnim metalom. Boriranje je odličan izbor za široki spektar triboloških aplikacija, gde je kontrola trenja i habanja od primarnog značaja [5]. Borirana metalna površina je visoke tvrdoće, dobre otpornosti na habanje, odlične korozivne otpornosti i idealne otpornosti prema oksidaciji [6]. Međutim, ponekad se gubi iz vida da boridni slojevi i osnovni metal mogu imati različita svojstva što izaziva neke probleme, kao što je problem velikog gradijenta mikro-tvrdoće između osnovnog metala i boridnog sloja. Novi problemi mogu biti bitno prouzrokovani od strane boridnih slojeva kao što je problem krтости boridnih slojeva. Ovi problemi mogu izazvati slabiju atheziju, propadanje ili čak naprsline boriranih uzoraka pod okolnostima kao što su pritisno opterećenje i visok toplotni udar. Proces višekomponentnog boriranja je bio u početku razvijen za rešavanje ovih problema, korišćenjem bora i ostalih metalnih elemenata [7].

Poštujući napred navedeno, autori su postavili ciljeve ovog rada. **Teoretski cilj** ovog rada je razumevanje procesa, kroz objektivno, detaljno, svestrano i potpuno klasifikovanje, opisivanje i analiziranje rezultata naučnih istraživanja najznačajnijih metoda višekomponentnog boriranja, kao i njihovog značaja u metodama površinskih toplotnih obrada. **Praktični cilj** ovog rada bio bi afirmacija navedenih metoda, sa ciljem proširenja njihove primene u industriji radi proizvodnje fabrikata visokog kvaliteta.

2. OSVRT NA KONVENCIONALNO BORIRANJE

2.1. Teorija procesa

Tokom boriranja površinski sloj materijala je zasićen borom. Ovaj proces se sprovodi u čvrstim, tečnim i gasovitim sredstvima i primenjiv je na bilo kojem železnom materijalu, kao i na niklu, kobaltu ili titanijumu. U

Adresa autora: ¹Partizanska 34/e, Elemir, ²Tehnički fakultet „M. Pupin“, Zrenjanin

Primljeno za publikovanje: 12. 06. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 25. 08. 2013.

slučaju čelika, on se izvodi na temperaturama između 840 i 1050 °C u trajanju od maksimalno 10 časova kreirajući boride FeB i Fe₂B koji imaju igličastu strukturu i koji dostižu tvrdoću od 2000 HV. Pored poboljšanja otpornosti prema habanju, boriranje poboljšava takođe otpornost prema koroziji i otpornost prema oksidaciji na temperaturama do maksimalno 850 °C. Glavni nedostatak boriranja je krtost slojeva jedinjenja, posebno FeB faze [8].

2.2. Područije primene

Ipek sa saradnicima [9] u svom radu je istraživao neke mehaničke osobine boriranog visoko ugljeničnog čelika za ležajeve AISI 51100. Boriranje su sprovedeli u čvrstom medijumu koji se sastojao od EkaborII (bor karbid (B₄C), silicijum karbid (SiC), kalujumfluoroborat (KBF₄) itd.) na temperaturama od 850, 900 i 950 °C za 2, 4, 6 i 8 časova. Istraživali su morfologiju i mehanička svojstva boridnog sloja kao i efekat hemijskog sastava na svojstva i kinetiku borida. Rezultati njihovog istraživanja ukazuju da morfologija boridnog sloja ima testastozubnu prirodu, a njegova tvrdoća je preko 1500HV. U zavisnosti od procesa, vremena i temperature, dubina boridnog sloja se kretala od 30 do 106 μm. Istraživanja optičkom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom i analiza rendgenskom difrakcijom su otkrila da boridi formirani na površini čeličnog supstrata imaju dominantno monofaznu Fe₂B boridnu fazu uz dodatak malih količina Cr₂B.

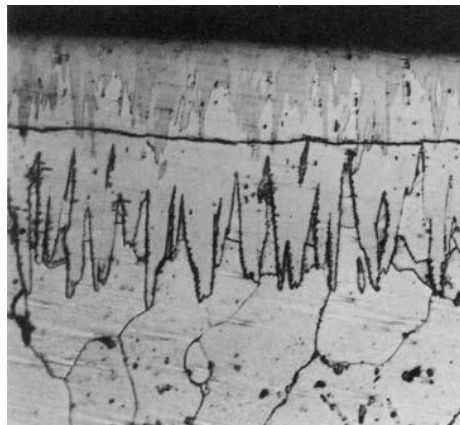
U radu [10] autori izveštavaju o kinetici boriranog AISI M2 brzoreznog čelika. Termohemijska obrada boriranjem je sprovedena u čvrstom sredstvu koje je sadržalo Ekabor prašak na 850, 900 i 950 °C u trajanju od 2, 4, 6 i 8 časova, respektivno. Rezultati njihovog istraživanja ukazuju na to da morfologija boridnog sloja ima glatku i kompaktnu morfologiju, a za njegovu tvrdoću je utvrđeno da je u opsegu od 1600 do 1900 HV. U zavisnosti od vremena procesa i temperature, debljina boridnog sloja, merena digitalnim instrumentom pri optičkom mikroskopu, se kretala od 3 do 141 μm. U [11] autori izveštavaju o boriranju H11 alatnog čelika za rad u toplom stanju. Prema njima, za alatne čelike, visoka tvrdoća udružena sa prisustvom borida izaziva znatno smanjenje udarne žilavosti po Šarpiju.

U okviru istraživanja područija primene konvencionalnog boriranja značajno je pomenuti objašnjenje koje pruža razumevanje pojedinih slučajeva boriranja laserskom tehnologijom. Tako u [12] autor piše o rezultatima primene boriranja na nerđajućem čeliku AISI 304L korišćenjem laserske tehnologije. Boriranje je razvilo FeB, Fe₂B, Cr₂B, Cr₂₃C₆, Fe₃C i B₄C faze sa dostignutom površinskom tvrdoćom od 1490 do 1900 HV. Boriranje je primenjivo na legure titanijuma, a proces u čvrstom sredstvu na 950 °C stvara kompaktni jedinstveni sloj sastavljen od TiB₂ i TiB [8,13,14,15]. Takođe, boriranje čistog nikla u čvrstom sredstvu na 850 do 950 °C za maksimalno 8 časova stvara 237 μm debeo površinski sloj sastavljen od Ni₂B, Ni₅Si₂ i N₂Si faza sa tvrdoćom koja prelazi 980 HV [16].

Sa druge strane u [17] autor je predstavio rezultate istraživanja reakcija volfram i titanijum karbida sa borom. U svojim rezultatima oni navode da je glavni proizvod reakcije volfram karbida i bora bila WB faza sa mikrotvrdoćom 3700 kg/mm². Titanijum karbid je mnogo više inertniji na bor. Slojevi produkata reakcije znatne debljine od 1,5 do 6 μm, pronađeni su tek posle tretmana na temperaturama od 1300 i 1400 °C. Formiran borid je bio TiB₂. Merenja su pokazala da je tvrdoća sloja bila neznatno veća nego ona od osnovnog metala, naime, 3300 kg/mm².

2.3. Problemi koji izazivaju potrebu za višekomponentnim boriranjem

Shodno ranijim navodima u ovom radu, u poglavlju o područijima primene tretmana boriranjem, kao jedan od osnovnih nedostataka termodifuzionog postupka boriranja uočava se mala brzina difuzije, zbog čega je potrebna visoka temperatura procesa i dugo vreme držanja za dobijanje sloja potrebne dubine. Posledica ovakvog režima je u velikom broju slučajeva smanjena žilavost. Pregledom literaturnih podataka o rezultatima naučnih istraživanja, navedenih u prethodnom delu ovog rada, uočljivo je da tvrdoće boridnih slojeva iznose oko 2000 HV što je znatno više od tvrdoće osnovnog metala. Zbog različitih koeficijenata toplotne dilatacije i zbog pojava velikih zaostalih naprezanja, treba izbegavati istovremeno pojavljivanje oba tipa borida u sloju što može uzrokovati pukotine između slojeva i odvajanje sloja FeB, kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1 - Odvajanje dvofaznog boridnog sloja na ugljeničnom čeliku (boriran na 900 °C tokom 4 časa) izazvano brušenjem reznim diskom [18]

Problem krtosti boridnog sloja, takođe je nerazpravljen. Mada, prema navodima nekih autora (H. Kunst i O. Schaaber), za visoke tvrdoće boriranog sloja, krtost je relativno niska, što se smatra najvećom vrednošću boriranja. Mnogi se autori slažu u tome da je krtost boriranog sloja manja nego krtost nitriranog ili cementiranog sloja, ali je ona još uvek nerešen problem boriranja [19]. Problem povećanja trajnosti komponenti i delova u kontaktnom udarnom opterećenju je od velike važnosti zbog povećanja operativne brzine i opterećenja radnih organa mašina.

Da bi smanjili krtost dvofaznog boridnog sloja, istraživano je nekoliko vrsta tretmana pre ili posle boriranja, i to: cementacija, tretman laserom, brzo hlađenje (kvenčovanje), implantacija jona i gasno nitriranje. Boriranjem cementiranog čelika, preko predmeta je dobijeno smanjenje gradijenta mikrotvrdoće. U tretmanu laserom, gruba i stubična struktura boridnog sloja mogla se promeniti u fino-zrnastu strukturu. Brzim hlađenjem, gradijent tvrdoće između boridnog sloja i substrata mogao bi biti smanjen. U implantaciji N jona, poremećen je deo FeB i Fe₂B faza tako da su formirani slojevi: cBN, FeN i Fe₂₃N. U gasnom nitriranju, spoljašnji podsloj FeB može biti transformisan u duktilnu Fe₄N fazu, dok unutrašnji podsloj Fe₂B može biti transformisan u Fe₄N i B₂₅N faze [20]. Jedan od najtežih problema boriranja je njegov nepovoljan uticaj na dinamičku čvrstoću (zamornu izdržljivost), što se smatra glavnom preprekom široj primeni ovog postupka u mašinstvu.

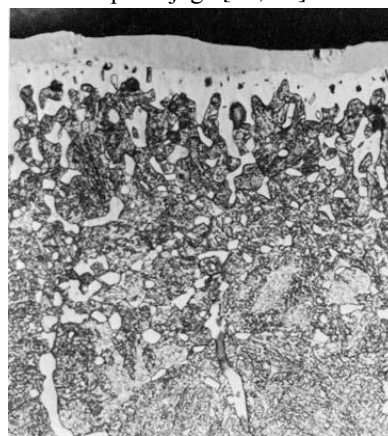
3. VIŠEKOMPONENTNO BORIRANJE

3.1. Teorija procesa

Naruemon [7] definiše višekomponentno boriranje kao boriranje koje „kombinuje difuziju bora i jednog ili više metalnih elemenata, uključujući aluminijum, hrom, vanadijum i silicijum u površinu osnovnog metala“. Prema [7] višekomponentno boriranje može biti klasifikovano u tri tipa: Tip 1: istovremeno boriranje i metalizacija, Tip 2: boriranje praćeno metalizacijom, Tip 3: metalizacija praćena boriranjem. Prema definiciji ASM Handbook [21, 18], ovaj proces se odvija na 850 do 1050 °C i uključuje dva koraka: 1. Boriranje korišćenjem konvencionalne metode posebno metodama boriranja u čvrstom sredstvu, pakovanjem ili pastom. Ovde je prisustvo FeB tolerisano, i, u nekim slučajevima, može da se pokaže korisnim. Među ovim metodama mnogo je rađeno na metodi boriranja prahom koja proizvodi kompaktni sloj, najmanje 30 μm debljine. 2. Difuzija metalnih elemenata kroz mešavinu praha ili rastopine na osnovi boraksa, u boridnu površinu. Ako je korišćen metod boriranja prahom, sinterovanje čestica može biti izbegnuto korišćenjem prolaznog gasa Argona ili H₂ u reakcionoj komori.

Tokom procesa višekomponentnog boriranja, bor i ostali prelazni metali ili refraktorni metali difunduju u osnovni metal, tako da borirani uzorci imaju povećana korozivna i oksidaciona svojstva na visokim temperaturama. Imajmo na umu to da imena procesa višekomponentnog boriranja i sa tim u vezi odgovarajućih slojeva zavise od metalnih elemenata korišćenih u procesu. Npr. višekomponentni proces boriranja borom i ugljenikom naziva se borocementacija, a borom, ugljenikom i azotom se naziva borokarbonitriranje. Metalizacija uključuje difuziju metalnih elemenata u površinu komponenti. Jedan ili nekoliko metalnih elemenata, kao što su: Al, Cr, Ni, Si i V mogu biti difundovani u osnovni metal, a zatim se formiraju supstitucijski čvrsti rastvori ili intermetalni slojevi. U slučaju da metalna površina ima sadržaj ugljenika najmanje 0.45 % može biti formiran karbidni sloj.

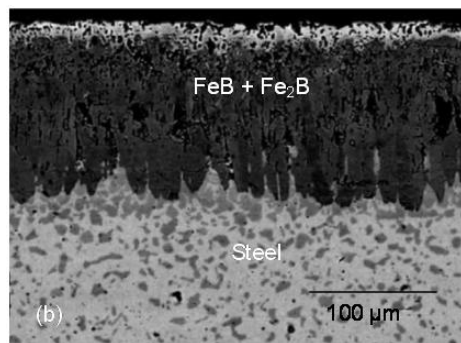
Malo je verovatno da difuziona metalizacija obezbedi različite osobine, kao što to čini boriranje. Metalizacija pruža smišljen površinski tretman za poseban slučaj svojstava: na primer, aluminiziranje poboljšava otpornost prema oksidaciji i koroziji u kiselinama. S toga, formiranje višekomponentnih boridnih slojeva, kao što su borohromiranje, borovanadiranje ili borosiliciranje, korišćenjem tehnika boriranja i metalizacije, poboljšaće osobine boridnih slojeva. U okviru ove diskusije, čini nam se da je zanimljivo skrenuti pažnju na još jedan metod višekomponentnog boriranja čije teorijske osnove nisu mnogo proučene, to je borohromtitaniranje. Naime, radi se o metodi koja kod strukturnih alatnih čelika obezbeđuje otpornost prema abrazivnom habanju i koroziji kao i ekstremno visoku tvrdoću površine od 5000 HV (15 g opterećenje). Slika 2 prikazuje mikrostrukturu slučaja borohromtitaniziranog dela od konstrukcionog legiranog čelika izlažući titanijum borid u spoljašnjem sloju a železohrom borid ispod njega [18, 21].



Slika 2 - Mikrostruktura slučaja borohromtitaniziranog konstrukcionog legiranog čelika [18, 21]

3.2. Borocementacija

Borocementacija je još jedan proces u dva koraka gde je cementacija praćena korišćenjem boriranja stvarajući boronitride. Dokazano je da, prethodeći boriranju, cementacija redukuje krtost boriranih slojeva pošto gradijent između železoborida i cementiranog supstrata postaje plići. Za 17CrNi66 čelik, termički tretiran laserom nakon borocementiranja, razlikuju se tri zone, železo boridi FeB + Fe₂B modifikovane morfologije, otvrdnuta cementirana zona (zona uticaja toplote) i cementirani sloj bez uticaja toplote [22]. Laserski termički tretiran borocementirani sloj se karakteriše višom tvrdoćom nego cementirani sloj, koja se pripisuje prisustvu FeB i Fe₂B faza. Istražujući polje borocementacije nisko ugljeničnih čelika koji sadrže hrom i nikel [23] u svom radu izveštavaju da borocementirani sloj FeB i Fe₂B, sa mikrostrukturom prikazanom na slici 3, dostiže tvrdoću od 1500 do 1800 HV i dubinu od 70 do 125 μm sa zonom podsloja koja je bila u rangu od 700 do 950 HV. Prednost borocementiranog sloja je u većoj otpornosti prema trenju, u odnosu na pojedinačni tretman boriranjem ili cementacijom.



Slika 3 - Poprečni presek mikrostrukture nakon boriranja (čelik sa 0.15 % C, 1.69 % Cr i 1.53 % Ni, 930 °C, tokom 20 časova) [8]

Značajna za napomenuti jesu i istraživanja koje su sprovodili autori [24] proučavajući višekomponentne zaštitne slojeve bora i ugljenika na ARMCO železu. Prema njima, povećana otpornost borocementiranih slojeva prema mehanizmu frikcionog habanja nastaje iz dva razloga. Prvi razlog je opadanje gradijenta mikrotvrdoće između železo borida i osnovnog metala, što izaziva smanjenje krtosti železo borida i poboljšanu raspodelu unutrašnjih napona u difuzionom sloju. Drugi razlog je promenjiva kristalografska orijentacija železo borida, što dovodi do niže teksture i manje poroznosti boridnog sloja.

Objašnjavajući efekte kombinovanog otvrdnjavanja površine sa borom i ugljenikom [25] su primenili metod borocementacije na srednje ugljeničnom čeliku 41Cr4. U mikrostrukuri borocementiranog sloja primetili su dve zone: zonu železo borida ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) i cementirani sloj. U svom radu oni izveštavaju da borocementirani sloj FeB i Fe_2B , dostiže tvrdoću od 1450 do 1900 HV i dubinu od 100 do 125 μm sa zonom podsloja koji je imao vrednost tvrdoće od 950 HV. Gradijent mikrotvrdoće borocementiranog sloja je bio smanjen u odnosu na gradijent samo boridnog sloja. Povećavanje udaljenosti od površine je praćeno smanjenjem sadržaja ugljenika i mikrotvrdoće cementirane zone.

3.3. Borokarbonitriranje i boronitriranje

Kao produžetak borocementacije, karbonitrirane površine mogu biti izložene boriranju, kreirajući s toga kompleksne (B+C+N) difuzione slojeve. Prema navodima [26] nakon kombinovanog otvrdnjavanja površine sa borom, ugljenikom i azotom u mikrostrukuri su bile primećene dve zone: železo boridi ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) i karbonitrirana zona. Iako borokarbonitriranje pokazuje sklonost ka smanjenju dubine zone železo borida i gradijenta mikrotvrdoće kroz površinu, rezultujuća otpornost prema habanju je veća nego ona nakon individualnih procesa. Kako autori ističu [26], još jedna korist borokarbonitriranja je niža temperatura i kraće vreme u poređenju sa borocementacijom.

Prema [7] boronitriranje US371 čelika proučavano je izvođenjem dvostepenog procesa, boriranja u čvrstom sredstvu i gasnog nitriranja. Prvo je bio formiran Fe_2B

sloj kao unutrašnji sloj na osnovnom metalu, praćen drugim slojem Fe_4N i B_{25}N i finalnim spoljašnjim slojem Fe_4N . Značajno mesto u objašnjavanju višekomponentnog boriranja zauzimaju rezultati istraživanja do kojih su došli autori [27] koji su proučavali proces istovremenog borokarbonitriranja u dve temperaturne faze. Prema [7] oni su koristili metodu boriranja u prašku koji je bio sastavljen od mešavine bor karbida, aktiviranog drvenog uglja, vodonik peroksidauree (još nazvan karbamid), kalijum gvožđe cijanida, kalijum bor fluorida i silicijum karbida na 570 °C u trajanju od 5 časova, kako bi podstakli karbonitriranje, a onda na 920 °C u trajanju od 3 časa za boriranje. Borokarbonitrirani uzorci su pokazivali poboljšanje mikrotvrdoće, otpornosti prema habanju i otpornosti prema koroziji u kiselini u odnosu prema osobinama čisto boriranih uzoraka.

3.4. Boroaluminiziranje

Kada boroaluminiziranje uključuje boriranje praćeno aluminiziranjem, kompaktni sloj formiran u čeličnim delovima obezbeđuje dobru otpornost prema habanju i koroziji, naročito u vlažnim sredinama [18, 21]. U [7] autor saopštava da su Petrova i Zakhariev izvodili proces istovremenog boroaluminiziranja na C3, C5XHM, X12, 3X2B8 i X18H9T čelicima korišćenjem različitih mešavina sastavljenih od komercijalne Borozar paste i različitih količina sadržine aluminijuma Al_2O_3 . Za boroaluminiziranje ovih navedenih čelika, ispitivanja su otkrila da je pogodna formula bila mešavina: 55 wt. % B_4C , 45 wt. % Na_3AlF_6 , 30 wt. % Al_2O_3 , i 10 wt. % NaF. Štaviše, proučavani su različiti tipovi aktivatora, i otkriveno je da je $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ pogodan aktivator za nisko ugljenične i nisko legirane čelike [28]. Naruemon [7] u svojoj disertaciji dalje navodi rezultate istraživanja Maragoudakisa sa saradnicima koji su izveli proces istovremenog boroaluminiziranja na 2,25 CrMo čeliku, korišćenjem metode pakovanja praha, sa mešavinom koja se sastojala od 33 wt. % BAl, 65 wt. % Al_2O_3 i 2 wt. % NH_4Cl na 950 °C u trajanju od 6 časova. Proces je formirao tri sloja u osnovnom metalu: spoljašnju fazu bogatu aluminijumom, središnju fazu bogatu aluminijumom i železom i unutrašnju fazu Fe_2B .

U daljoj analizi i razumevanju površinskog legiranja čelika sa borom i aluminijumom, posebno je zanimljiv doprinos Zemskova i Kaidasha [29] koji su u svom radu istraživali efekte sastava mešavine, temperature i trajanja procesa na strukturu i debljinu difuznog sloja tokom boroaluminiziranja čelika. Boriranje su izveli u mešavini bor karbida i boraksa, a aluminiziranje u mešavini 50 % feroaluminijuma i amonijum hlorida. Rezultati su pokazali da su najotporniji na temperaturu oni slojevi formirani u mešavini koja sadrži više od 70 % feroaluminijuma. Isti autori [29] izveštavaju o eksperimentalnim rezultatima merenja mikrotvrdoće aluminiziranog sloja navodeći da ona opada prema jezgru komada, gde iznosi od 450 do 330 kg/mm^2 . Ovu pojavu objašnjavaju smanjenjem koncentracije aluminijuma i bora sa dubinom sloja. Boridne faze imaju mikrotvrdoću od 2200 do 2600 kg/mm^2 .

3.5. Borosiliciranje

Borosiliciranje rezultira formiranjem FeSi u površinskom sloju, koji povećava korozivnozamornu izdržljivost obrađenih delova [18,21]. Proučavajući činioce koji utiču na strukturu i debljinu borosiliciranih slojeva, Zemskov i Kaidash [30] su predstavili rezultate borosiliciranja gvožđa i čelika koristeći prahove. ARMCO železo, čelik 45 i U8A su bili impregnirani borom i silicijumom u peći na 1050 °C u trajanju od 3 časa. Borosiliciranje je bilo izvedeno sa mešavinom prahova bor karbida, boraksa i kristalnog silicijuma sa 5 % amonijum hlorida. Naknadna metalografska istraživanja su pokazala da debljina i struktura borosiliciranog zaštitnog sloja zavisi od sastava mešavine, a najveću dubinu difuzionog zaštitnog sloja dobili su kada su koristili mešavine 2 (93 % B₄C i boraksa sa 7 % Si i amonijum hlorida) i 3 (85 % B₄C i boraksa sa 7 % Si i amonijum hlorida).

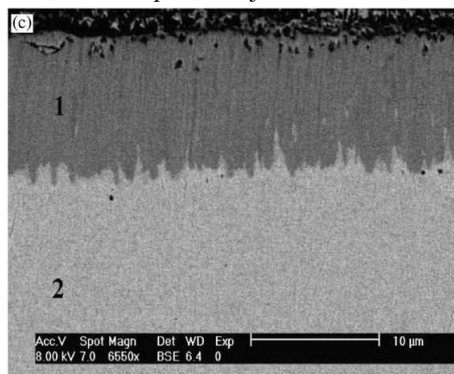
Objašnjavajući efekte primene borosiliciranja na navedene materijale, oni su došli do zaključaka da se debljina zaštitnog sloja povećava sa porastom temperature i vremenom difuzije impregnacije, a smanjuje sa povećanjem sadržaja silicijuma u reakcionoj mešavini i sadržaja ugljenika u metalima koji su impregnirani. Identifikacijom prisutnih faza u sloju, nedvosmisleno su utvrdili da se borosilicirani zaštitni slojevi sastoje od hemijskog jedinjenja bora i silicijuma sa železom, FeB, Fe₂B, FeSi, FeSi₂ i čvrstog rastvora bora i silicijuma u oželezu, i da poseduju visoku tvrdoću i toplotnu otpornost. Razmatrajući uticaj borosiliciranja na povećanje dinamičke čvrstoće čelika 45, Kolesinkov sa saradnicima [31] ističe da borosilicirani slojevi imaju visoku tvrdoću i da zadovoljavaju otpornost prema habanju pod uticajem visokih opterećenja.

Ostajući u istom kontekstu oni navode da siliciranje u peći u odnosu na zapreminsko kaljenje izaziva to da su zaostali naponi nakon kontaktnog udara veći za obe, niske i visoke brzine sudara. Ovo može biti objašnjeno poroznošću strukture difuzionog sloja. Dopunsko boriranje ovog sloja rezultira visokom otpornošću sloja na dejstvo dinamičkih opterećenja tj. nivo zaostalih napona opada za 20 %. Iako je ovaj parametar približno identičan za borirane i borosilicirane površine, mikrotvrdoća ovih drugih je veća nego ona od boriranih površina, i znatno veća nego mikrotvrdoća siliciranih površina. Prema rezultatima analize strukture, silicirana površina se sastojala od silicijum ferita i železo silicida čije prisustvo sprečava rast boridnih igala tokom dopunskog boriranja. Zbog toga, boridni uključci prisvajaju više ili manje kružni oblik, što ima koristan efekat na čvrstoću površine sloja. Povećanje mikrotvrdoće borosiliciranih površina je prouzrokovano rastvaranjem silicijuma u železo boridima što izobličava njihovu kristalnu rešetku. Shodno ranijim navodima, oni dalje zaključuju da formacije relativno duktilnih i tvrdih boridnih uključaka u duktilnoj feritnosilicidnoj osnovi povećava dinamičku čvrstoću površine borosiliciranih slojeva.

3.6. Borohromiranje

Borohromiranje (uključuje hromiranje nakon boriranja) obezbeđuje bolju otpornost prema oksidaciji nego boroaluminiziranje, najujednačeniji sloj (verovatno sadrži čvrsti rastvor bora koji sadrži železo i hrom), poboljšanu otpornost prema habanju u poređenju sa tradicionalnim boriranim čelicima i poboljšanu korozivno zamornu izdržljivost. U ovom slučaju, naknadni postupak termičke obrade može biti bezbedno postignut bez zaštitne atmosfere [18,21]. Zanimljivo istraživanje Bartkowske sa saradnicima [32] predstavlja podatke prema kojima je sloj hroma bio 20 μm deo a njegova srednja vrednost mikrotvrdoće je bila 850 HV. Proces borohromiranja je uključivao platiranje hromom praćeno difuzionim boriranjem i termičkom obradom. Sledeća faza obrade boriranjem je izvedena na 950 °C u trajanju od 4 časa.

Nakon boriranja, uzorci su kaljeni na 850 °C i otpušteni na 580 °C tokom 1 časa. Debljina proizvedenog borohromiranog sloja bila je 70 μm. Mikrotvrdoća borohromiziranih slojeva je pokazala blagi gradijent tvrdoće od površine do jezgra. Ona je bila u okviru ranga železo borida i iznosila je 1400 HV. Konačni rezultati istraživanja su pokazali da je mikrostruktura, debljina i mikrotvrdoća slojeva proizvedenih u procesu borohromiranja slična boridnim slojevima. Dodatna obrada laserom stvara čvrsti rastvor ili boridne eutektikume sa martenzitom, redukujući maksimalnu tvrdoću do 850 HV. Primer rasta boridnog sloja na čistom hromu nakon boriranja u čvrstom sredstvu na 940 °C u trajanju od 8 časova prikazan je na slici 4.



Slika 4 Poprečni presek mikrostrukture nakon boriranja čistog hroma. Prikazana su dva regiona: (1) sloj ima CrB+Cr₂B i (2) osnovni metal [33]

Objašnjavajući mikrotvrdoću, debljinu sloja, korozivne osobine i kinetiku hrom boridne obloge na DIN 1.2714 alatnom čeliku za rad u toplom stanju, autori [34] istovremeno naglašavaju da je teromodifuziono hrom boridno oblaganje po prvi put sprovedeno uranjanjem u dupleks sono kupatilo. Tokom takvog tretmana, hromiranje na 1050 °C u trajanju od 4 časa je praćeno boriranjem na 950 do 1050 °C za 2, 4 i 6 časova (hromoboriranje). Dobijeni zaštitni sloj je bio tvrd 2482 HV, kompaktan (zbijen) i homogen. Za DIN 1.2714 čelik,

obrada dovodi do različitih faza, kao što su: CrB, Cr₂B, FeB i Fe₂B.

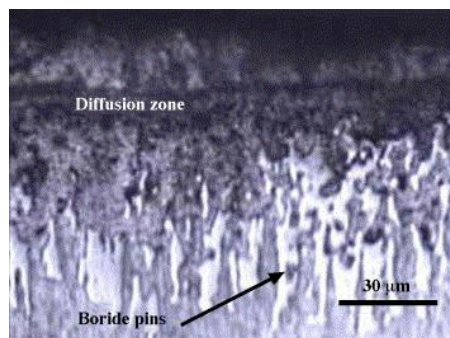
Značajno mesto u razjašnjavanju pojava kod uzastopnog borohromiranja zauzimaju istraživanja Kal'nera sa saradnicima [35] koja su imala za svrhu razvoj metoda uzastopnog borohromiranja eliminišući pri tom mogućnost pojave zone osiromašene borom. Naime, u svojoj studiji Kal'ner navodi da je u difuzionoj impregnaciji boriranih čelika, korišćenjem određenih metala (Hrom, Titanijum, Molibden, Volfram), u velikom broju slučajeva dobijeno osiromašenje difuznog sloja u boru, vodeći formiranju zona čvrstih rastvora bora i železa, što je rezultiralo smanjenjem radnih karakteristika delova. On ističe da je proces osiromašenja borom pri naknadnom zagrevanju čelika prouzrokovan interakcijom borida železa sa kiseonikom iz vazduha ili sa jedinjenjima proizvodnog medijuma (CO₂, H₂O itd) koja sadrže kiseonik. Rezultati studije su utvrdili da originalni borirani predmeti istraživanih čelika sadrže FeB i Fe₂B.

Istraživanja autora [36] navode da se problem povećanja trajnosti komponenti i delova u kontaktnom udarnom opterećenju može rešiti najefikasnije primenom difuzionog borohromiranja. On navodi da se ovo interesovanje za borohromiranjem objašnjava činjenicom da je ovaj tip termohemijske obrade karakterisan formiranjem hrom borida u površinskom sloju koji se odlikuju visokom tvrdoćom (1223 GPa) i visokom otpornošću na pucanja pod dinamičkim opterećenjem.

3.7. Borovanadiranje

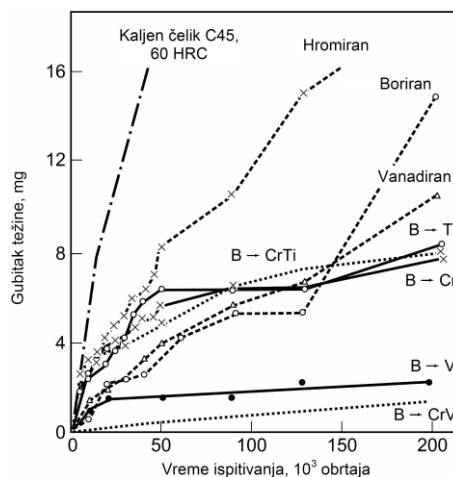
Borovanadiranje i borohromvanadiranje proizvode slojeve koji su izvanredno duktilni sa njihovom tvrdoćom koja prelazi 3000 HV (pri opterećenju od 15 g). Ovo drastično smanjuje opasnost od cepanja pod uslovima udarnih opterećenja [18,21]. Značajan doprinos razumevanju metode borovanadiranja pružila je autorka [37] koja je u svom radu proučavala osobine difuzionih slojeva, tj. mikrostrukturu, mikrotvrdoću i fazni sastav, pored toga još i uticaj temperature i trajanja tretmana sa vanadijumom na čeliku, na debljinu metalizirane legure i na njen fazni sastav. Sa povećanjem temperature i trajanja tretmana sa vanadijumom na čeliku do više od 1200 °C i 11 časova dobijeni su difuzioni slojevi približno 350 µm debljine i strukture sa jasno definisanim pod-slojevima (zonama). Kao rezultat posmatrani su slojevi VC i VB₂ a tvrdoća sloja uzorka je bila 23600 MPa.

Saduman [38] je proučavala proces borovanadiranja na AISI 8620 čeliku. Boriranje sa sastavom boraksa, borne kiseline i ferosilicijuma je izvedeno na 900 °C u trajanju od 4 časa u slanom kupatilu i praćeno korišćenjem vanadiranja sa mešavinom praška sastavljenog od ferovanadjijuma (FeV), amonijum hlorida (NH₄Cl) i aluminijum oksida (Al₂O₃) na temperaturama od 900 do 1000 °C u trajanju od 1 do 6 časova. Formirani su FeB, VB i V₂B₃ slojevi sa debljinom sloja u rangu od 3 do 24 µm i tvrdoćom od 2080 HV (slika 5).

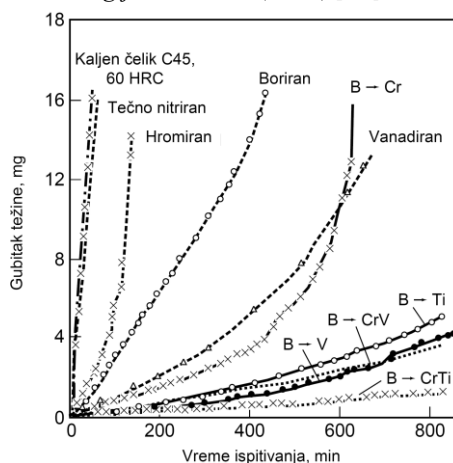


Slika 5 Optička mikrostruktura vanadiranoboriranog AISI 8620 čelika na 1000 °C tokom 4 časa [38]

Procenjivanje performansi pod uslovima habanja metal po metalu izvedeno je Favilleovim ispitivanjem, a podaci karakterističnog uporednog ispitivanja su prikazani na slici 6a.



Slika 6(a) - Otpornost prema habanju različitih površinskih tretmana. Habanje metalom po metalu (Favilleovo ispitivanje). Osnovni metal: srednje ugljenični čelik (C 45) [18]



Slika 6 (b) Abrzivno habanje (ispitivanje brusnim diskom srednje ugljeničnog čelika C 45) [18]

U ovim slučajevima, osnovni metal je bio čelik C 45 (AISI 1043), a oba dela u dodiru imala su istu oblogu. Otpornost prema abrazivnom habanju je merena ispitivanjem

vanjem brusnim diskom na bazi silicijum karbida. Podaci o gubitku težine u odnosu na vreme, za ovo ispitivanje, prikazani su na slici 6 (b).

4. ZAKLJUČCI

Domaći autori se do sada nisu ozbiljnije bavili istraživanjima koja bi za svoj cilj imala proučavanje uticaja sastava mešavine, temperature i trajanja tretmana na ponašanje, strukturu i debljinu difuzionog sloja nastalog metodama višekomponentnog boriranja, tako da su ove metode ostale uglavnom nepoznate našoj široj naučno-stručnoj javnosti. Postupak boriranja je prvobitno bio razvijen posebno da poboljša nekoliko osobina osnovnog materijala kao što su otpornost prema habanju, otpornost prema oksidaciji i korozivnu otpornost, formiranjem tvrdih borida sa osnovnim metalom. Međutim, u nekim sredinama, kako bi podnela ekstremno habanje, visokotemperaturnu oksidaciju i koroziju, svojstva koja imaju čisto boridni slojevi možda neće biti dovoljna.

Glavni nedostatak boriranja je krtost boridnih slojeva, posebno FeB borida, što neminovno dovodi do smanjenja životnog veka boriranih delova. Postoji nekoliko faktora koji prouzrokuju krtost boridnih slojeva, a jedan od njih je veliki gradijent tvrdoće između boridnog sloja i osnovnog metala. Na visokim opterećenjima boridni slojevi su krti ali se dodatkom različitih legirajućih elemenata povećava aktiviranje difuzionih slojeva, i u isto vreme smanjuje tvrdoća. Ovo nas nedvosmisleno dovodi do zaključka da visoka tvrdoća postignuta u boriranom čeliku nije uvek preporučljiva i korisna. Još su Béjar i Moreno pokazali da kombinacija niže tvrdoće i krtosti i veće dubine boridnog sloja rezultuje nižim gubitkom mase pri abrazivnom habanju.

U radu smo dali pregled niza zanimljivih i značajnih istraživanja iz ove oblasti, čime smo postigli teoretski cilj istraživanja. Svakako, ovim pregledom nismo iscrpili i prikazali sve postojeće metode višekomponentnog boriranja o kojima se diskutuje u naučno-stručnim krugovima, ali verujemo da smo načinili značajan korak na putu boljeg razumevanja procesa i njegove afirmacije u industriji, te da ćemo ovim radom motivisati domaće istraživače da se detaljnije bave izučavanjem ove problematike.

LITERATURA

- [1] Olle, W., **Wear Resistant Low Friction Coatings for Machine Elements**, Possibilities and Limitations, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, Uppsala, 2000, 1 p.
- [2] Matanović D., Magdić D., Grozdić V., **Rudar.geološk.naftn. zborn.**, 1, s. 183190, 1989.
- [3] Davis, J.R., **Surface engineering for corrosion and wear resistance**, ASM International, USA, 2001, 3 p.
- [4] Marković R., Milinović A., **Tehn. Vjesn.**, 16, 1, s. 2529, 2009.
- [5] Metin U., **Surf. & Coat. Techn.**, 194, p. 251255, 2004.
- [6] Dong M., Chao Y., Baoluo S., Hong J., **Journ. of Allo. and Compo.**, 479, p. 629633, 2009.
- [7] Naruemon, S., **Multicomponent boron coatings on low carbon steel AISI 1018**, Dissertation, Faculty of New Jersey, Institute of Technology, 2010, 35 p.
- [8] Czerwinski, F., **Thermochemical Treatment of Metals**, CanmetMATERIALS, Natural Resources Canada, Hamilton, Ontario, Canada, 2012, 9899 p.
- [9] Ipek M., Efe CG., Ozbek I., Zeytin S., Bindal C., **Journ. of Mater. Engineer. and Performa.**, 21, 5, p. 733738, 2012.
- [10] Ozbek I., Bindal C., **Vacuum**, 86, 4, p. 391397, 2011.
- [11] Jurči P., Hudáková M., **Journ. of Mater. Engineer. and Perform.**, 20, 7, p. 11801187, 2011.
- [12] Deebasree, J.P., Thirumurugesan, R., Shankar, P., Subba Rao, R.V., Gopalakrishnan, P., Vijayalakshmi, M., **International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering**, India, 2004, 16 s.
- [13] Lei L., Li F., Li J., Yi X., XI Z., Fan Z., **Heat Treat. of Met.**, 37, 2, p. 101105, 2012.
- [14] Çelikkan H., Öztürk M.K., Aydin H., Aksu M.L., **Thin Solid Films**, 515, 13, p. 53485352, 2007.
- [15] Anthymidis K.G., Stergioudis G., Tsipias D.N., **Scien. Technol. Advan. Mater.**, 3, 4, p. 303311, 2002.
- [16] Dong M., Bao S., Chao Y., Xin Z., **Vacuum**, 83, 12, p. 1481–1484, 2009.
- [17] Kolosvetov Y., Navrotskii B., Zhunkovskii G., **Poroshkovaya Metallurgiya**, 12, 120, p. 8486, 1972.
- [18] Davis, J.R., **Surface Hardening of Steels**, ASM International, 2002, 214 p.
- [19] Pantelić, I., Tehnologija termičke obrade čelika 2 površinske termičke obrade, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1974.
- [20] Béjar M.A., Moreno E., **Journ. of Mater. Process. Technol.**, 173, 3, p. 352358, 2006.
- [21] ASM Handbook, **Volume 4 Heat Treating**, ASM International, The Materials Information Company, Unated States of America, 2002, 994995 p.
- [22] Kulka M., Makuch N., Pertek A., Piasecki A., **Opti. & Las. Technol.**, 44, 4, p. 872881, 2011.
- [23] Pertek A., Kulka M., **Appli. Surfa. Scien.**, 202, 34, p. 252260, 2002.
- [24] Kulka M., Pertek A., Klimek L. **Mater. Characteriz.**, 56, 3, p. 232240, 2006.
- [25] Pertek A., Kulka M., **Surf. and Coat. Technol.**, 173, 23, p. 309314, 2003.
- [26] Kulka M., Pertek A., **Appli. Surfa. Scien.**, 218, 14, p. 114123, 2003.
- [27] Yan P.X., Su Y.C., **Mater. Chemis. and Phys.**, 39, 4, p. 304 308, 1995.
- [28] Uzunov N., Ivanov R. **Appli. Surf. Scien.**, 225, 14, p. 7277, 2004.

- [29] Zemskov G.V., Kaidash N.G., **Metallov. i Termiches. Obrabo. Metall.**, 4, p. 5153, 1965.
- [30] Zemskov G.V., Kaidash N.G., **Metallov. i Termiches. Obrabo. Metall.**, 3, p. 5760, 1964.
- [31] Kolesnikov Yu.V., Anan'evskii V.A., Zhostik Yu.V., **Fizi.khimichesk. mekhan. mater.**, 24, 5, p. 516518, 1987.
- [32] Bartkowska A., Pertek A., Jankowiak M., Józwiak K., **Arch. of Metallur. and Mater.**, 57, 1, p. 211214, 2012.
- [33] Metin U., Ibrahim O., Cuma B., Ahmet H.U., Ingoled S., Liangd H., **Vacuum**, 80, p. 13211325, 2006.
- [34] AghaieKhafri M., Mohamadpour M., **Journ. of Meta.**, 64, 6, p. 694701, 2012.
- [35] Kal'ner V.D., Karpman M.G., Kulazhenkov S.D., **Fizi.khimichesk. mekhan. mater.**, 22, 6, p. 561564, 1986.
- [36] Kolesnikov Yu.V., Anan'evskii V.A.,
- [37] Govorov I.V., **Fizi.khimichesk. mekhan. mater.**, 25, 1, p. 9194, 1989.
- [38] Gidikova N., **Mater. Scien. and Engineer.: A**, 278, 12, p. 181186, 2000.
- [39] Saduman S., **Surf. and Coatin. Technol.**, 190, 1, p. 16, 2005.

ABSTRACT

PROTECTION OF PARTS OF MECHANICAL SYSTEMS BY MULTICOMPONENT BORONIZING METHODS

In this paper is given a review of literature data about research of influence of multicomponent boronizing, as thermo diffusion process of surface heat treatment, on the properties of some types of steel. Problems of multicomponent surface alloying, which are performed by simultaneous diffusion of several different elements into the surface layer of the sample, are not yet sufficiently investigated, and as such represent the subject of serious scientific researches, primarily foreign authors. Multicomponent boronizing is thermochemical treatment which includes successive diffusion of boron and one or more metallic elements such as C, CN, Al, Si, Cr, V, Ti, etc. In addition to considering the disadvantages of boride layers, which cause the need for the development and application of these methods, in this paper is shown an overview of some results of studies properties of layers inflicted using the following methods: borocarburizing, boronitriding, borocarbonitriding, boroaluminizing, borosiliconizing, borochromizing and borovanadizing.

Key words: multicomponent boronizing, heat resistance, wear, oxidation, corrosion

Scientific paper

Received for Publication: 12. 06. 2013.

Accepted for Publication: 25. 08. 2013.