

# Karakterizacija MARAGING čelika dobivenih aditivnim postupkom selektivnog laserskog taljenja

---

Županić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:597183>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**

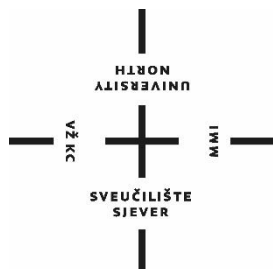


Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)



**SVEUČILIŠTE SJEVER**  
**SVEUČILIŠNI CENTAR VARAŽDIN**



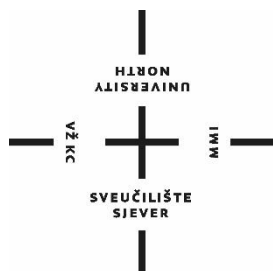
DIPLOMSKI RAD br. 045/STR/2021

**KARAKTERIZACIJA MARAGING ČELIKA**  
**DOBIVENIH ADITIVNIM POSTUPKOM**  
**SELEKTIVNOG LASERSKOG TALJENJA**

Valentina Županić

Varaždin, rujan 2021.

**SVEUČILIŠTE SJEVER**  
**SVEUČILIŠNI CENTAR VARAŽDIN**  
**Studij Strojtarstvo**



DIPLOMSKI RAD br. 045/STR/2021

**KARAKTERIZACIJA MARAGING ČELIKA**  
**DOBIVENIH ADITIVNIM POSTUPKOM**  
**SELEKTIVNOG LASERSKOG TALJENJA**

Studentica:  
Valentina Županić, 1389/336D

Mentorica:  
izv. prof. dr. sc. Sanja Šolić

Varaždin, rujan 2021.

## SAŽETAK

Ovaj diplomski rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela. U teorijskom dijelu opisani su alatni čelici, njihova mikrostruktura, svojstva te podjela. Detaljnije su opisani alatni čelici za topli rad i MARAGING čelici. Dan je kratak pregled konvencionalnih postupaka proizvodnje, a zatim je detaljnije opisano selektivno lasersko taljenje ili SLM postupak proizvodnje koji spada u aditivne tehnologije. Ovim se postupkom izravno proizvode prototipi, alati i funkcionalni dijelovi, a za njihovu proizvodnju se koristi laserska zraka visokog intenziteta koja tali i spaja čestice metalnog praha. SLM postupkom moguće je proizvesti geometrijski vrlo zahtjevne dijelove skoro 100 %-tne gustoće čija su mehanička svojstva usporedna konvencionalno proizvedenim dijelovima.

U eksperimentalnom dijelu napravljeni su uzorci od MARAGING 300 alatnog čelika SLM postupkom s dvije različite debljine sloja taljenja praha laserskim snopom. Na ispitnim uzorcima provedena je toplinska obrada dozrijevanja (precipitacije) sa i bez rastvornog žarenja te je pomoću svjetlosnog mikroskopa ispitana mikrostruktura, a također je ispitana i mikrotvrdoća uzoraka.

**KLJUČNE RIJEČI:** mikrostruktura, alatni čelik za topli rad, MARAGING čelik, aditivna proizvodnja, SLM, metalurgija praha, toplinska obrada

## **ABSTRACT**

This thesis consists of a theoretical and an experimental part. The theoretical part describes tool steels, their microstructure, properties and classification. Hot work tool steels and maraging steels are described in more detail. A brief overview of conventional production processes for tool steels is given, followed by a more detailed description of Selective Laser Melting (SLM) production process, which belongs to additive technologies. With this process, prototypes, tools, and functional parts are directly produced via high-intensity laser beam which melts and connects particles of metal powder. By SLM process it is possible to produce geometrically complex parts of almost 100 % density whose mechanical properties are comparable to conventionally produced parts.

In the experimental part, samples were made of MARAGING 300 tool steel by SLM process with two different depths of powder bed melting. One set of samples was heat treated by direct aging and another set was heat treated by solution treatment and then aging. Heat treated samples were compared to the as-built samples by analysing microstructure and microhardness.

**KEYWORDS:** microstructure, hot work tool steel, MARAGING steel, additive manufacturing, SLM, powder metallurgy, heat treatment

# Prijava diplomskog rada

## Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL	Odjel za strojarstvo		
STUDIJE	diplomski sveučilišni studij Strojarstvo		
PRISTUPNIK	Valentina Županić	JMBAG	1389/336D
DATUM	9.9.2021	KOLEGIJ	Novi inženjerski materijali
NASLOV RADA	Karakterizacija MARAGING čelika dobivenih aditivnim postupkom selektivnog laserskog taljenja		
NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU	Characterization of MARAGING steel additively manufactured by selective laser melting		
MENTOR	izv.prof.dr.sc. Sanja Šolić	ZVANJE	izvanredna profesorica
ČLANOVI POVJERENSTVA	1. doc.dr.sc. Matija Bušić, predsjednik povjerenstva		
	2. izv.prof.dr.sc. Sanja Šolić, mentorica		
	3. doc.dr.sc. Tomislav Veliki, član		
	4. doc.dr.sc. Zlatko Botak, rezervni član		
	5. _____		

## Zadatak diplomskog rada

BROJ	045/STR/2021
OPIS	

Cilj diplomskog rada je prikazati nove aditivne postupke proizvodnje alatnih čelika vrste MARAGING i to postupak selektivnog laserskog taljenja (SLM) te uzorke dobivenim SLM aditivnim postupkom toplinski obraditi varijantama toplinskih obrada za MARAGING čelike te analizirati strukturu i mikrotvrdoću.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati svojstva i mikrostrukтуру alatnih čelika te detaljnije opisati i usporediti najčešće korišteni alatni čelik za topli rad H13 te MARAGING čelike koji se, iako spadaju u konstrukcijske čelike, radi svojih izuzetnih svojstava koriste i za izradu alata. Potrebno je također opisati klasični postupak proizvodnje čelika te nove aditivne postupke s naglaskom na postupak selektivnog laserskog taljenja (SLM).

U eksperimentalnom dijelu potrebno je uzorke čelika MARAGING 300 izrađenih SLM postupkom s dvije debljine taljenja slojeva, toplinski obraditi s dvije različite toplinske obrade (starenje te rastvorno žarenje i starenje) te napraviti analizu mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom i ispitati mikrotvrdoću Vickersovom metodom. Dobivene rezultate je potrebno analizirati i opisati.

ZADATAK URUČEN

09.09.2021.



POTPIS MENTORA

Sanja Šolić

SVEUČILIŠTE  
SJEVER

IZJAVA O AUTORSTVU  
I  
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjige, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim privlačenjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjave o autorstvu rada.

Ja, VALENTINA ŽUPANIĆ (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom MR. NARASJMS G. DRUGIH RDM. D. SEL. L. TALJ (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:  
(upisati ime i prezime)

Valentina Županić  
(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi izvornih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, VALENTINA ŽUPANIĆ (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom MR. NARASJMS G. DRUGIH RDM. D. SEL. L. TALJ (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:  
(upisati ime i prezime)

Valentina Županić  
(vlastoručni potpis)

## IZJAVA

*Izjavljujem da sam ovaj diplomski rad izradila samostalno, uz vodstvo izv. prof. dr. sc. Sanje Šolić, koristeći se znanjem stečenim na diplomskom studiju Strojarsstva na Sveučilištu Sjever te navedenom literaturom.*

V. Ž.

## ZAHVALA

*Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Šolić na pruženoj prilici, stručnom vodstvu i korisnim sugestijama tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem gosp. Zoranu Mareniću na uzorcima korištenima u eksperimentalnom dijelu ovog rada te zahvaljujem prof. dr. sc. Darku Landeku i Laboratoriju za toplinsku obradu te prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu, dipl. ing. i stručnom suradniku Ivanu Vovku sa Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na korisnim savjetima, toplinskoj obradi uzoraka i opremi za ispitivanje.*

*Također, zahvaljujem svim profesorima i asistentima sa Odjela za strojarstvo na suradnji, ugodnom boravku i stečenim znanjima.*

*Na kraju zahvaljujem svojoj obitelji i dečku Goranu na moralnoj podršci.*

V. Ž.



## POPIS OZNAKA

AM	Aditivni procesi proizvodnje
BCT	Body Centered Tetragonal
CAD	Computer Aided Design
CVD	Chemical Vapour Deposition
FCC	Face Centered Cubic
GPa	Gigapaskali
HV	Tvrdoća po Vickersu
MPa	Megapaskali
$M_s$	Temperatura početka martenzitne transformacije
NASA	National Aeronautics and Space Administration
p.n.e.	Prije nove ere
PVD	Physical Vapour Deposition
$R_a$	Srednje aritmetičko odstupanje mjenog profila
$R_{p0,2}$	Konvencionalna granica razvlačenja
SLM	Selektivno lasersko taljenje
UV	Ultraljubičasto zračenje
$\lambda$	Valna duljina

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ALATNI ČELICI.....	3
2.1. Mikrostruktura alatnih čelika.....	3
2.1.1. Martenzit.....	5
2.2. Svojstva alatnih čelika.....	7
2.3. Podjela alatnih čelika .....	8
2.3.1. Alatni čelici za topli rad .....	9
3. MARAGING ČELICI.....	12
3.1. Čelik MARAGING 300.....	13
3.2. Toplinska obrada MARAGING čelika.....	15
4. EVOLUCIJA PROIZVODNJE ALATNIH ČELIKA.....	17
4.1. Konvencionalni postupci proizvodnje alatnih čelika .....	17
4.2. Metalurgija praha .....	19
4.2.1. Proizvodnja praha.....	20
4.2.2. Osnovne tehnološke operacije metalurgije praha.....	22
4.3. Aditivne tehnologije .....	25
5. SELEKTIVNO LASERSKO TALJENJE.....	29
5.1. Opis SLM postupka.....	30
5.2. Fizički fenomeni u SLM-u.....	31
5.2.1. Interakcija metala i laserske zrake.....	32
5.2.2. Balling.....	33
5.2.3. Promjene temperature.....	34
5.3. Parametri postupka .....	35
5.4. Svojstva metalnih komponenata proizvedenih SLM postupkom .....	38

5.5.	Formiranje mikrostrukture MARAGING čelika kod SLM postupka ..	40
5.5.1.	Svojstva čelika MARAGING 300 dobivenog SLM postupkom ..	42
6.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	44
6.1.	Materijali i provedeni postupci .....	44
6.2.	Rezultati i diskusija .....	51
7.	ZAKLJUČAK .....	59
	LITERATURA .....	61
	POPIS SLIKA .....	66
	POPIS TABLICA .....	68

# 1. UVOD

Svake se godine u svijetu proizvede više od 1500 milijuna tona čelika te je on najviše korišteni metal. Mnogi predmeti kojima smo svakodnevno okruženi sadrže čelik, na primjer automobili, mostovi i zgrade. Čelici su najvažniji tehnički materijali u strojogradnji, a njihovom se potrošnjom po glavi stanovnika mjeri stupanj industrijskog razvoja zemlje. [1]

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika, gdje je udio ugljika do max. 2,03 %, uz uvijek prisutne elemente pratioce silicij i mangan, nečistoće sumpor i fosfor te eventualni dodatak jednog ili više legiranih elemenata.

Prema kemijskom sastavu čelici se dijele na ugljične, legirane, korozijski postojane i alatne čelike. Od alatnih čelika proizvode se rezni alati kao i gravure, kokile ili matrice kojima se tehnički materijali oblikuju tehnologijama obrade kao što su kovanje, prešanje, lijevanje, istiskivanje, provlačenje i drugo, te su gotovo svi predmeti kojima smo okruženi i s kojima se svakodnevno susrećemo proizvedeni raznim tehnologijama oblikovanja i preoblikovanja materijala koje za tu namjenu koriste razne alate izrađene od alatnih čelika, stoga alatni čelici igraju vrlo važnu ulogu u dosadašnjem i daljnjem industrijskom razvoju.

Međutim, kako bi se od alatnih čelika proizveli alati kao što su gravure, kokile ili ukovnji potrebno je koristiti konvencionalne postupke proizvodnje alatnog čelika. Osim konvencionalnih postupaka, moguće je koristiti i metalurgiju praha, a danas se sve češće primjenjuju aditivne tehnologije. U početku su se aditivne tehnologije koristile za izradu proizvoda samo od polimera, a sada se koriste ugljična vlakna, grafit pa i metalni prahovi za izradu proizvoda, te se ova tehnologija danas može upotrijebiti i za brzu izradu gravura alata od alatnih čelika. Pomoću aditivnih tehnologija proizvod se gradi direktno, najčešće iz praškastog materijala upotrebom nekog izvora energije. Svaki od navedenih postupaka proizvodnje alatnih čelika rezultira određenim

promjenama u strukturi, koje onda direktno utječu na mehanička svojstva. Stoga se izborom materijala i tehnoloških postupaka može postići ili „skrojiti“ struktura materijala koja će dati željena mehanička svojstva te utjecati na tehničke karakteristike, ali i troškove izrade proizvoda. Mehanička svojstva se, zbog prisutnih nepravilnosti koje se ne mogu obuhvatiti proračunom kod realnih materijala, utvrđuju eksperimentom, dok se struktura, raznim tehnikama, može istraživati i opisati na četiri razine: makrostruktura, mikrostruktura, nanostruktura te struktura na razini atoma.

Cilj ovog diplomskog rada je opisati aditivni postupak selektivnog laserskog taljenja dobivanja alatnih čelika te u eksperimentalnom dijelu ispitati utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i mikrotvrdoću MARAGING 300 alatnog čelika dobivenog tim postupkom s dvije različite debljine sloja taljenja praha.

## 2. ALATNI ČELICI

Metal s najširokom tehničkom primjenom je željezo, a najčešće se koristi kao legura s ugljikom budući da legure postižu znatno bolja mehanička svojstva zbog promjena u mikrostrukturi, odnosno mehanizama očvrnuća koji se temelje na otežanom gibanju dislokacija. Mehanizmi očvrnuća su: kristali mješanci (legiranje), martenzitna transformacija, hladna deformacija, usitnjenje zrna i precipitacija. [2]

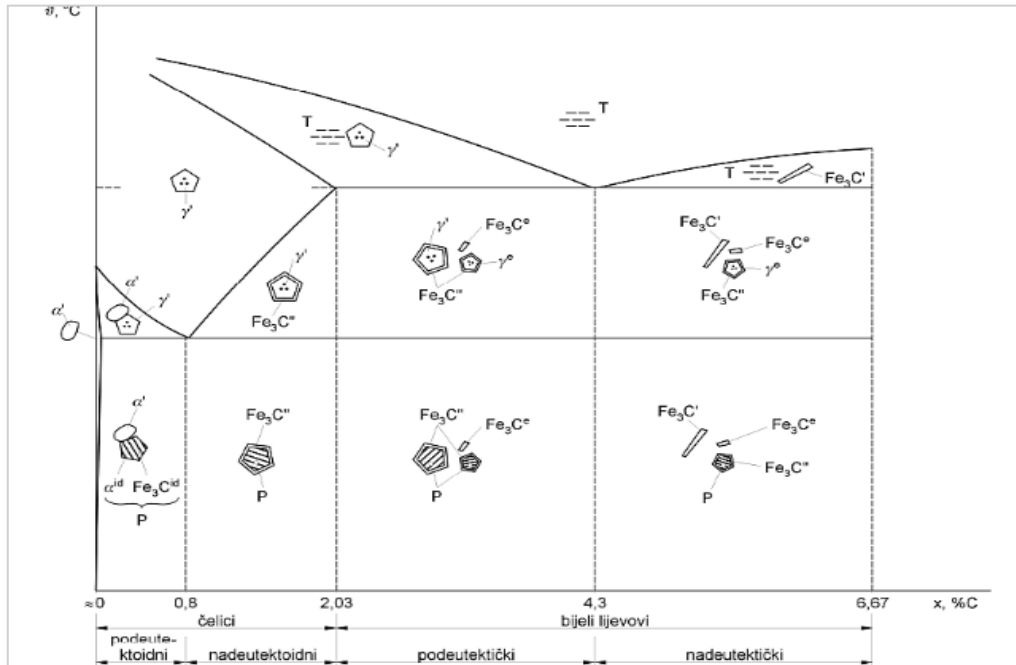
Mikrostruktura alatnih čelika sastoji se od martenzita s visokim udjelom karbida te upravo zbog svoje mikrostrukture ti čelici posjeduju izuzetna svojstva kao što su visoka otpornost na trošenje i otpornost na popuštanje te se sukladno tome, kako im i ime govori, koriste za izradu pet skupina alata kojima se oblikuju metalni i nemetalni materijali, a to su: alati za obradu odvajanjem čestica, alati za rezanje i hladno oblikovanje metala, alati za toplo oblikovanje metala, alati za oblikovanje nemetala te mjerni alati.

Prvi alatni čelik razvio je Robert Mushet u Engleskoj oko 1868. godine kada je otkrio da se dodatkom volframa i mangana poboljšala zakaljivost čelika do te mjere da se izbjeglo stvaranje perlita te se stvorila martenzitna mikrostruktura hlađenjem na zraku. Nakon daljnjeg istraživanja razvio je „Specijalni čelik Roberta Musheta“ koji je sadržavao 2 %C, 2,5 %Mn i 7 %W te se koristio idućih 25 godina. Kasnije je otkriveno da se smanjenjem udjela ugljika i povećanjem udjela volframa poboljšavaju svojstva te je razvijen alatni čelik bliskog sastava kakvi se i danas koriste. [3]

### 2.1. Mikrostruktura alatnih čelika

Na slici 1 prikazan je Fe-C dijagram stanja za metastabilnu kristalizaciju sa shematskim prikazom mikrostrukture. Čelici se uobičajeno dijele na

podeutektoidne koji prema slici 1 imaju udio ugljika do 0,8 %, eutektoidne koji imaju udio ugljika točno 0,8 % i nadeutektoidne koji imaju udio ugljika od 0,8% do 2,03 %.



Slika 1. Shematski prikaz mikrostruktura u Fe-C dijagramu za metastabilnu kristalizaciju. [4]

Konstruktivski čelici su uglavnom podeutektoidnog sastava, a alatni čelici većinom su eutektoidnog i nadeutektoidnog sastava. Iz samog dijagrama može se zaključiti da će se kod eutektoidnih i nadeutektoidnih legura koje pri hlađenju dolaze na liniju likvidusa početi izlučivati kristali mješanci primarnog austenita. Daljnjim hlađenjem prelazi se linija solidusa te je struktura legure monokristalna, odnosno sastoji se samo od primarnog austenita. Spuštanjem temperature započinje sekundarna kristalizacija zbog smanjenja topljivosti ugljika u austenitu te se na granicama zrna počinje izlučivati sekundarni cementit pa se u ovom dijelu mikrostruktura sastoji od primarnog austenita i sekundarnog cementita. Maseni udio sekundarnog cementita povećava se do 723 °C kada preostali austenit doživljava eutektoidnu pretvorbu u perlit pa se tako na sobnoj temperaturi mikrostruktura eutektoidnih legura sastoji od perlita, a nadeutektoidnih legura od perlita i sekundarnog cementita.

Naravno, dijagram na slici 1 vrijedi za binarni sustav legura, a realne legure uvijek imaju prisutne pratioce poput silicija i mangana te legirne elemente koji utječu na izgled dijagrama. Na primjer, legirni elementi kao što su mangan, nikal, kobalt i bakar proširuju gama područje u smjeru ordinate, dok elementi kao što su krom, volfram, molibden i vanadij sužavaju to područje porastom udjela legirnog elementa. Osim toga, svi legirni elementi snizuju eutektoidnu koncentraciju ugljika stoga Fe – Fe<sub>3</sub>C dijagrami imaju određena izobličjenja kada se uzmu u obzir legirni elementi.

Dakle, mikrostruktura alatnog čelika na sobnoj temperaturi sastoji se teoretski od perlita i sekundarnog cementita kao što je prikazano na slici 1, međutim oni se isporučuju najčešće u meko žarenom stanju u kojem imaju strukturu koja se sastoji od feritne osnove i nakupina karbida. Alatni čelici se radi postizanja najboljih svojstava primjenjuju u zakaljenom i popuštenom stanju čime se postiže martenzitna mikrostruktura.

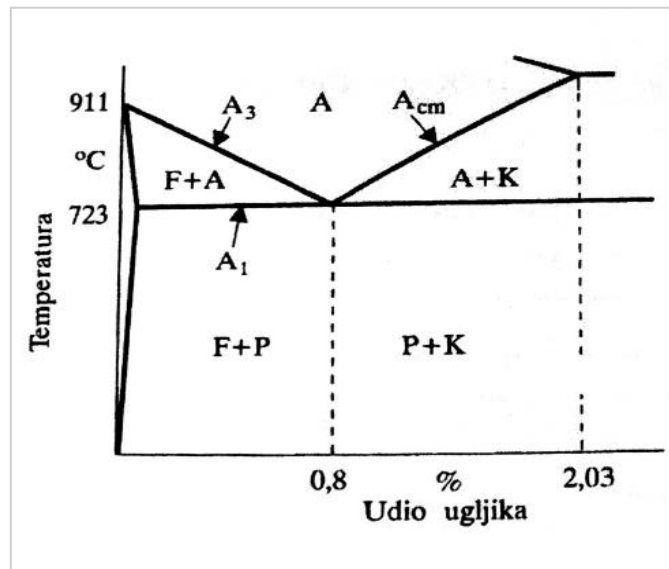
### **2.1.1. Martenzit**

Martenzit se u čelicima pojavljuje pri neravnotežnim promjenama mikrostrukture, odnosno vrlo brzim hlađenjem koje se naziva i nadkrično gašenje. Brzo hlađenje omogućuje zadržavanje austenitne strukture s velikim udjelom rastopljenog ugljika ispod temperature  $A_1$ , koji na temperaturi  $M_s$  bezdifuzijskom pretvorbom prelazi u novi fazu s BCT rešetkom, a naziva se martenzit. Postupak toplinske obrade kojim se postiže martenzitna struktura, a time i značajno povećanje tvrdoće i otpornosti na trošenje naziva se kaljenje i to je najrašireniji i jedan od najstarijih postupaka toplinske obrade metala. Kaljenjem se naziva toplinska obrada koja obuhvaća ugrijavanje čelika na dovoljno visoku temperaturu gdje je prisutan austenit, otapanje dovoljne količine ugljika u austenitu, te naglog hlađenja, pri čemu nastaje vrlo tvrda, krhka i metastabilna martenzitna struktura, a povećava se tvrdoća (i čvrstoća) čelika. Svrha postupka kaljenja je postizanje što više tvrdoće koja ovisi o udjelu ugljika u čeliku. Naime, čelik mora sadržavati barem 0,35 %C kako bi dovoljno



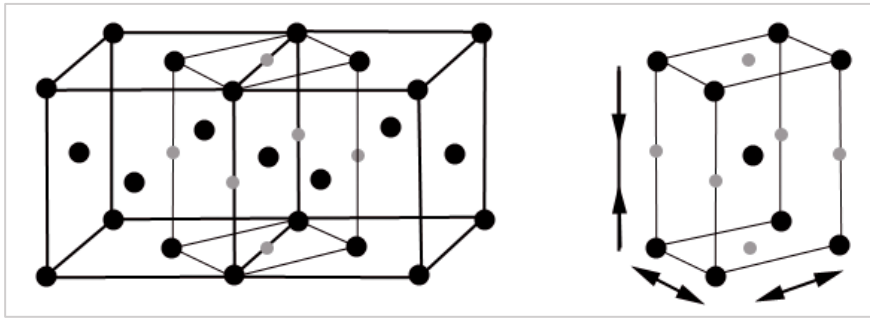
FCC rešetaka primilo po jedan atom ugljika i da bi se čelik smatrao konvencionalno zakaljivim.

Nakon kaljenja provodi se postupak popuštanja na temperaturama između 20 °C i temperature  $A_1$ , slika 2, u svrhu povišenja žilavosti dobivenog martenzita te smanjenja zaostalih naprezanja u materijalu.



Slika 2. Dio dijagrama Fe – Fe<sub>3</sub>C. [2]

Temeljni parametri kaljenja su temperatura  $T$  (K) ili  $\vartheta$  (°C) i vrijeme hlađenja  $t$  (s, min, h), koje nije beskonačno kao kod ravnotežnih Fe – Fe<sub>3</sub>C dijagrama stoga je mikrostruktura postignuta ovom toplinskom obradom drugačija od one postignute ravnotežnim uvjetima. Vrijeme hlađenja diktira difuziju atoma željeza i ugljika pa kraće trajanje hlađenja zapravo koči difuziju te se dobivaju strukture koje nastaju bezdifuzijskom transformacijom kao što je martenzit. To je metastabilna  $\alpha$  faza koja nastaje iz austenitne FCC rešetke u kojoj je intersticijski otopljen ugljikov atom, a koji nakon brzog hlađenja ostaje zarobljen dok se rešetka mijenja u tetragonalno prostorno centriranu BCT rešetku, kako je prikazano na slici 3.



Slika 3. Bainova deformacija rešetke. Atomi željeza prikazani su crno, a atomi ugljika sivo. [5]

Ta brza bezdifuzijska pretvorba uzrokuje distorziju rešetke, a posljedica je visoka tvrdoća uz nisku duktilnost i žilavost. Martenzit podeutektoidnih čelika je pločastog izgleda, a kod nadeutektoidnih čelika je igličast, dok eutektoidni sastav ima prisutna oba oblika.

## 2.2. Svojstva alatnih čelika

Primarna svojstva alatnih čelika su:

- otpornost na trošenje
- otpornost na popuštanje
- žilavost.

Alatni čelik mora imati dobru otpornost na trošenje i to: otpornost na abrazijsko trošenje i otpornost na adhezijsko trošenje. Otpornost na abrazijsko trošenje postiže se martenzitnom mikrostrukturom uz visok udio kvalitetnih karbida stoga su skoro svi alatni čelici nadeutektoidnog ili podeutektičkog sastava jer to omogućuje slobodne eutektičke i sekundarne karbide u mikrostrukтури. Otpornost na adhezijsko trošenje postiže se različitim toplinsko kemijskim obradama i nanošenjem tankih tvrdih pervlaka PVD ili CVD postupcima. Za alatne čelike traži se i dobra otpornost na popuštanje budući da su često

izloženi povišenim temperaturama koje uzrokuju veći ili manji pad tvrdoće i otpornosti na trošenje, ovisno o tome o kojoj se vrsti čelika radi.

Kod čelika za topli rad mjera za otpornost na popuštanje je vrijednost tvrdoće pri definiranoj temperaturi te oni, uz brzorezne čelike, imaju najveću otpornost na popuštanje, a to svojstvo je rezultat legiranja s volframom, molibdenom, kobaltom i vanadijem. Trenutno ne postoji alatni čelik koji posjeduje sva tri svojstva na visokoj razini, a osim nabrojanih svojstava poželjna je i što veća zakaljivost i prokaljivost, što manja sklonost pogrubljenju zrna prilikom austenitiziranja, što manje deformacije pri kaljenju, što manja sklonost razugljičenju tijekom toplinske obrade, prikladnost za poliranje, otpornost na koroziju i otpornost na oksidaciju. [6]

### **2.3. Podjela alatnih čelika**

Uobičajena je podjela alatnih čelika prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene na:

- alatne čelike za hladni rad koji se koriste kod temperatura do 200 °C
- alatne čelike za topli rad koji se koriste kod temperatura većih od 200°C
- brzorezne čelike.

Alatni čelici za hladni rad dalje se mogu podijeliti na nelegirane, niskolegirane i visokolegirane od kojih se prvi koriste za izradu alata jednostavnog oblika i malog presjeka kao što su dijetla, kliješta, sjekire, pile za drvo i drugo, a sadrže od 0,5 do 1,3 %C, lako se obrađuju odvajanjem čestica te imaju bolju žilavost jer su slabo prokaljivi zbog nelegiranosti. Niskolegirani alatni čelici za hladni rad se koriste za ukovnje za hladno kovanje novca, spiralna svrdla, mikrometarske vijke, alat za valjanje nareza i drugo, a imaju osrednju žilavost i otpornost na trošenje te malu otpornost na popuštanje. Visokolegiranim čelicima za hladni rad glavni legirni element je krom, a primjenjuju se za izradu

kirurških instrumenata, noževa za jelo, matrica za vučenje žice, škara za lim, alata za recikliranje itd. Imaju visoku otpornost na trošenje, a u slučaju visokog udjela kroma, i otpornost na koroziju. [6]

Brzorezni čelici imaju visoku otpornost na trošenje i otpornost na popuštanje, ali malu žilavost jer su visoko legirani jakim karbidotvorcima: kromom, volframom, vanadijem i molibdenom, a imaju i povišen udio ugljika. Prema sastavu se razvrstavaju na čelike s 18 %W, čelike s 12 %W, čelike s 10 %W, W-Mo čelike i Mo čelike. Primjenjuju se za sve vrste reznih alata kao što su tokarski noževi, glodala, alati za hladno sječenje, razvrtala, alati za obradu vatrootpornih čelika i drugo. [6]

Osim navedene podjele, u literaturi [7] podjela alatnih čelika mnogo je šira tj. alatni čelici dijele se na:

- nelegirane (uglične) alatne čelike
- niskolegirane alatne čelike za hladni rad
- visokolegirane alatne čelike za hladni rad
- alatne čelike za topli rad
- brzorezne čelike
- alatne čelike MARAGING
- korozijski postojane precipitacijski očvrsnute alatne čelike
- sinterirane alatne čelike.

Ova je podjela mnogo detaljnija budući da se MARAGING čelici često koriste i kao alatni čelici, a nisu kao takvi navedeni u konvencionalnoj podjeli. Dalje su detaljnije opisani alatni čelici za topli rad te alatni čelici MARAGING jer su relevantni za temu ovog diplomskog rada.

### **2.3.1. Alatni čelici za topli rad**

Alatni čelici za topli rad primjenjuju se za alate čija radna temperatura je iznad 200 °C, udarno opterećene alate, ukovnje za željezne i obojene metale,

noževe za rad u toplom stanju, alate za toplo valjanje i tlačno lijevanje lakih metala i njihovih legura, škare za topli rad, alate za prešanje s dubokim gravurama ili kokile za tlačno lijevanje.

Prema američkom sustavu označavanja AISI (engl. – American Iron and Steel Institute) se alatni čelici za topli rad dijele s obzirom na kemijski sastav prema legirnim elementima koji su najzastupljeniji u leguri na tri podskupine: H1 – H19 koji su primarno legirani kromom, H20 – H39 koji su primarno legirani volframom i H40 – H59 koji su primarno legirani molibdenom. U skupini čelika H1 – H19 najviše se koristi H13 (DIN 1.2344, EN X40 CrMoV 5-1) čiji je kemijski sastav dan u tablici 1. Čelik H13 posjeduje izvrsnu žilavost, visoku otpornost na trošenje te je otporan na toplinski umor, dobro je obradljiv i može se polirati. Talište mu je 1427 °C, tvrdoća između 400 i 600 HV, a glavna prednost postojanost na temperaturama do 540 °C. [8]

Tablica 1. Kemijski sastav čelika H13. [8]

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Ni (%)	Cu (%)
0,32-0,45	0,80-1,20	0,20-0,50	≤0,03	≤0,03	4,75-5,50	1,10-1,75	0,80-1,20	≤0,3	≤0,25

Budući da se alatni čelici za topli rad koriste na temperaturama iznad 200 °C gdje mogu nastupiti mehanička i toplinska naprezanja te trošenje uslijed povišenih temperatura, njihovo najvažnije primarno svojstvo je otpornost na popuštanje upravo zbog neželjenih pojava uslijed dugotrajne izloženosti povišenim temperaturama kao što su sniženje tvrdoće površine ili promjene mikrostrukture površinskog sloja što dovodi do smanjenja otpornosti na trošenje.

Osim otpornosti na popuštanje, otpornosti na trošenje i dobre žilavosti kod alatnih čelika za topli rad može se zahtijevati i otpornost na visokotemperaturnu koroziju, otpornost na pojavu plastičnih deformacija, a sva ta svojstva postižu se legiranjem, ili češće postupcima prevlačenja površina. Četiri glavna legirna elementa koji tvore karbide u alatnom čeliku su volfram, krom, vanadij i molibden, a brzina otapanja različitih karbida u austenitnu

rešetku određuje visokotemperaturne performanse čelika. Pri tome je sporije otapanje bolje jer čini čelik otpornijim na toplinu. [6]

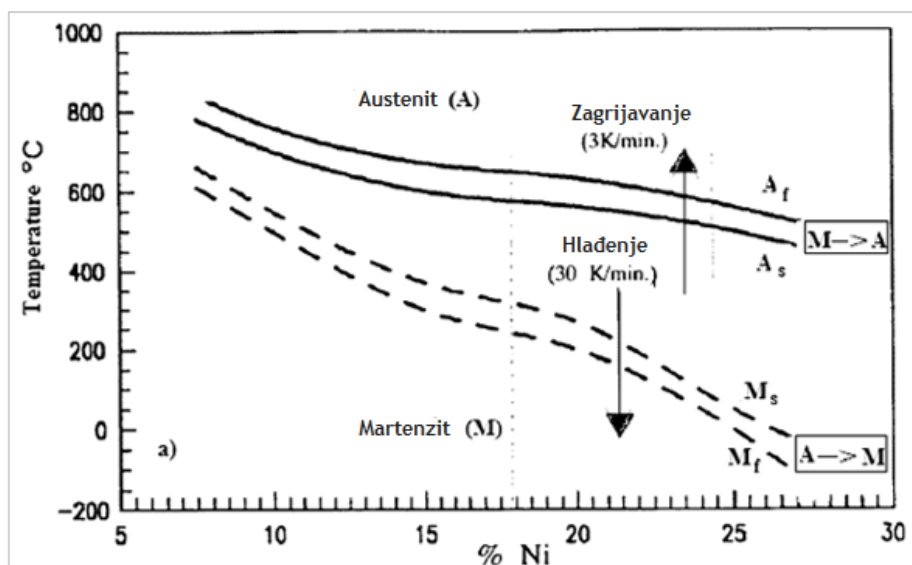
Legiranjem karbidotvorcima dobivaju se karbidi popuštanja što osigurava dobru otpornost na popuštanje, otpornost na trošenje i slabu toplinsku vodljivost, a relativno nizak udio ugljika osigurava dobru žilavost i otpornost na toplinski umor. Uz to, krom i molibden povišuju prokaljivost dok vanadij povišuje čvrstoću i tvrdoću u toplom stanju. Toplinska vodljivost ovih čelika je slaba, odnosno povišeni udio legirnih elemenata dovodi do povećanja osjetljivosti na nagle promjene temperature, pa su potrebna predgrijavanja alata kako ne bi došlo do velikih temperaturnih razlika između toplije površine i hladnije jezgre jer to može rezultirati visokim toplinskim napreznjima koja izazivaju deformacije i napuknuća.

Kako bi se karbidi otopili i legirni elementi ušli u austenit te zrno ne bi previše naraslo (i tako snizilo žilavost) potrebno je odabrati temperaturu i vrijeme austenitizacije, a zbog transformacije zaostalog austenita te postizanja sekundarnog očvrnuća čelici za topli rad popuštaju se dva, najčešće tri puta čime se postiže visoka otpornost na popuštanje i trošenje. [6]

### 3. MARAGING ČELICI

MARAGING čelik razvijen je 1960-ih godina u International Nickey Company kada se javila potreba za čelikom visoke čvrstoće i duktilnosti, a koji se može koristiti u širokom rasponu radnih temperatura.

MARAGING čelici naziv su dobili od engleskog pojma „martensite aging“ koji se može prevesti kao dozrijevanje martenzita, a opisuje postupak njihove toplinske obrade. Spadaju u konstrukcijske visokočvrste čelike, a imaju i alatnu primjenu za izradu kokila i ukovnja, odnosno kao zamjena alatnih čelika za topli rad kao što je već navedeno u 2.3. Ovi čelici su niskougljični jer sadrže manje od 0,03 %C i visokolegirani, a obično sadrže oko 18 %Ni, 7 – 14 %Co, 3 – 6 %Mo, 0,15 – 2 %Ti te 0,05 – 0,2 %Al. Zbog visokog udjela nikla klasificiraju se kao Fe-Ni sustav legura čiji je fazni dijagram prikazan na slici 4.[6]



Slika 4. Realni fazni dijagram Fe-Ni legura. [9]

Općenito MARAGING čelici su visoke čvrstoće, duktilnosti i žilavosti, a također su i dobro zavarljivi, obradljivi odvajanjem čestica, podnose povišene radne temperature te zbog niskog udjela ugljika prilikom toplinske obrade ne

dolazi do razugljičenja stoga ih se može rastvorno žariti, meko žariti i dozrijevati u peći bez zaštitne atmosfere. Zbog kombinacije navedenih svojstava koriste se u zrakoplovstvu za izradu stajnih trapova, u automobilskoj industriji za koljenaste osovine trkaćih automobila, u nuklearnim elektranama te u vojne svrhe, a kao što je već navedeno imaju i alatnu primjenu. Međutim, nisu prikladni za izradu alata za obradu odvajanjem čestica jer imaju relativno nisku tvrdoću (oko 505 HV) pa i otpornost na trošenje, a zbog toga se u slučaju primjene kao alata za oblikovanje, npr. kalupa, nitiraju na oko 500 °C.

Prema [10] alatni čelici MARAGING mogu se podijeliti na sljedeće skupine:

- čelici za rad do 425 °C kao što je X3 NiCoMo 18-9-5
- čelici za rad do 625 °C kao što je X2 NiCoMo (Ti) 12-8-8
- čelici povišene postojanosti na koroziju kao što je X2 CrNiCoMo 12-8-5

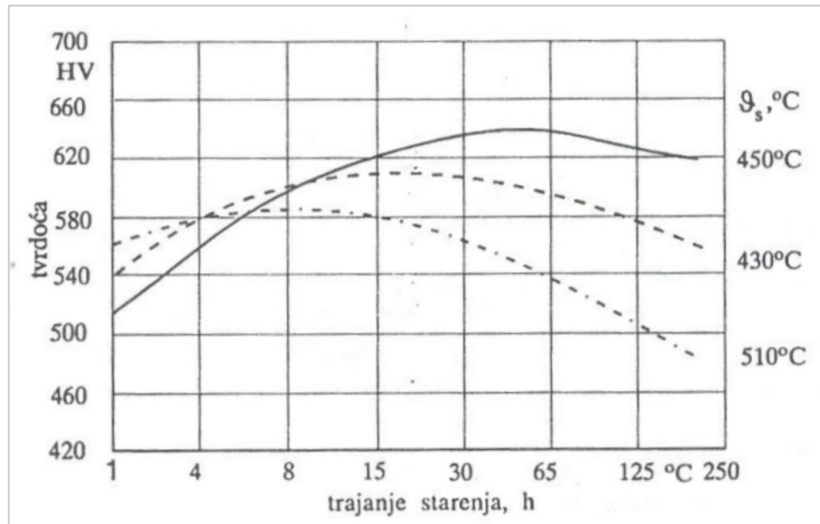
### **3.1. Čelik MARAGING 300**

Čelik MARAGING 300 često se koristi za izradu kalupa za preradu polimera, kalupe za tlačni lijev cinkovih legura, žigove za ekstrudiranje olovnih kabela, alate za hladno ekstrudiranje aluminijevih legura, matrice i žigove za hladno kovanje tijela i glava vijaka i drugo. Koristi se većinom za izradu alata za hladni rad, radi austenitne pretvorbe već pri temperaturi od 500 °C, slika 4, što dovodi do sniženja tvrdoće i čvrstoće. [9]

Kemijskim sastavom čelik MARAGING 300 ekvivalentan je čeliku oznake DIN 1.2709 ili čeliku X3 NiCoMo 18-9-5. Toplinska obrada ovog čelika sastoji se od rastvornog žarenja na 800 do 840 °C, a zatim gašenja. Time se u mikrostrukturi dobiva niki-martenzit. U gašenom stanju radi se mehanička obrada, a nakon toga se provodi dozrijevanje (starenje) na 480 do 510 °C oko 4 sata. Mikrostruktura nakon obrade dozrijevanja sastoji se od ravnomjerno raspršenih precipitata visoke tvrdoće po martenzitnoj matrici. Ovisnost

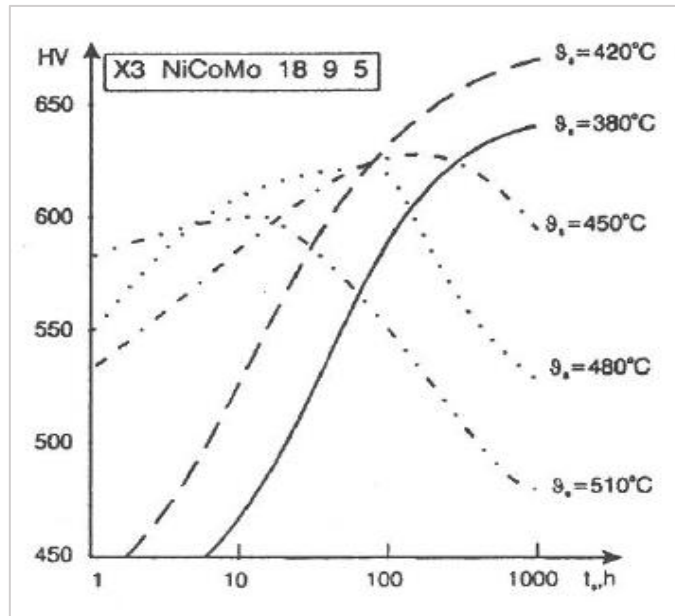


postizive tvrdoće o temperaturi i vremenu trajanja dozrijevanja prikazana je na slici 5. Kao što je vidljivo sa slike 5 za trajanje dozrijevanja od 4 sata, postiziva tvrdoća je približno jednaka za prikazane temperature.



Slika 5. Ovisnost postizive tvrdoće o temperaturi i vremenu trajanja dozrijevanja. [10]

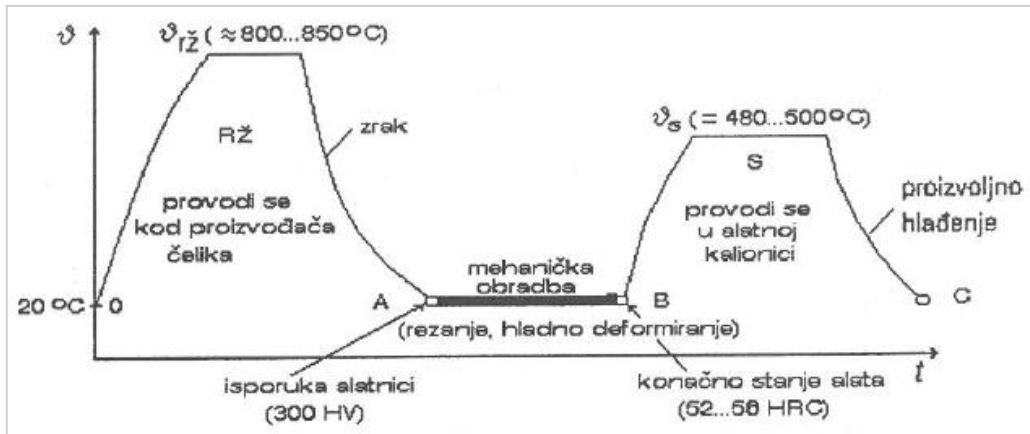
Na slici 6 prikazan je dijagram dozrijevanja čelika MARAGING 300 te je vidljivo da se za vrijeme dozrijevanja od 4 sata dobivaju tvrdoće do 600 HV za temperature od 480 i 510 °C, dok se uz niže temperature i dulje vrijeme dozrijevanja postižu tvrdoće oko 650 HV.



Slika 6. Dijagram dozrijevanja čelika MARAGING 300. [10]

### 3.2. Toplinska obrada MARAGING čelika

Toplinska obrada MARAGING čelika sastoji se od rastvornog žarenja na oko 820 °C, gašenja i dozrijevanja (starenja) na oko 480 °C kako je prikazano na slici 7. Rastvornim žarenjem se dobiva austenit u mikrostrukturi, a sa slike 4 vidi se da se za čelik s 18 %Ni austenitna mikrostruktura postiže već sa 650 °C. Gašenjem se dobiva nikel-martenzit čija tvrdoća iznosi 280 – 320 HV za čelike s 18 %Ni, odnosno on je mekši od ugljičnog martenzita, što je u ovom slučaju prednost jer se u takvom gašenom stanju oblikuju u konačni željeni oblik jer su zavarljivi i lako obradljivi odvajanjem čestica ili deformacijom. Transformacija austenita u nikel-martenzit je završena na temperaturi od približno 200 °C (za čelik s 18 %Ni) kao što je vidljivo na slici 4 i na ovoj temperaturi mikrostruktura je bez zaostalog austenita.



Slika 7. Dijagram postupka toplinske obrade MARAGING čelika. RŽ – rastvorno žarenje, S – dozrijevanje. [10]

Slijedi faza dozrijevanja gdje dolazi do precipitacije intermetalnih spojeva kao što su  $Ni_3Mo$  ili  $Ni_3Ti$ , veličine od 0,5 do 2  $\mu m$  dispergiranih po cijelom volumenu u međusobnoj udaljenosti od oko 10  $\mu m$ , a što doprinosi značajno mehaničkoj otpornosti MARAGING čelika jer povećavaju tvrdoću na oko 500 – 650 HV. Što su precipitati manji, tvrdoća materijala je veća budući da je između čestica manje prostora, a djeluju i kao prepreke kretanju dislokacija. Precipitati su visoke tvrdoće i povišuju granicu razvlačenja te vlačnu čvrstoću, i pridonose žilavosti, a volumenski udio im iznosi od 2 do 6 %. [9,10]

Predugo dozrijevanje dovodi do smanjenja čvrstoće zbog pogrubljenja precipitata i reverzije martenzita u austenit. Intenzivnost hlađenja je proizvoljna što omogućava postizanje stanja bez zaostalih naprezanja, odnosno bez deformacija zbog temperaturnih razlika po presjeku. Karbidi se ne precipitiraju zbog niskog udjela ugljika.

## **4. EVOLUCIJA PROIZVODNJE ALATNIH ČELIKA**

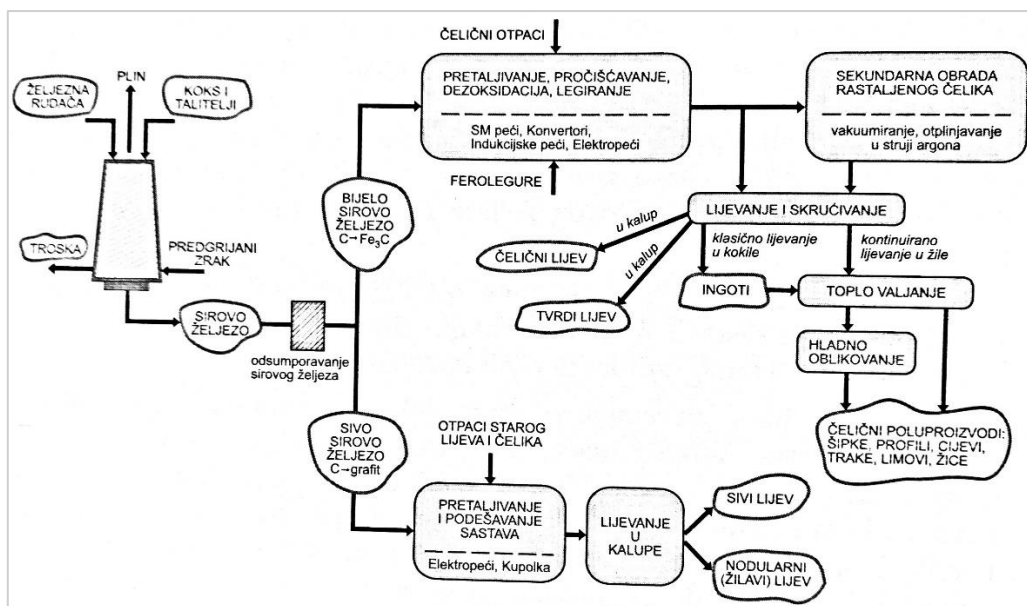
Povijest proizvodnje čelika započinje u željeznom dobu kada su alati i oružja načinjeni od željeza zamijenili alate i oružja od bronce. Idućih 4000 godina predmeti od željeza činili su osnovu ljudske civilizacije sve do 19. stoljeća kada je količina željeza koja se trošila na izgradnju željeznica stvorila financijski poticaj za pronalazak rješenja lomljivosti i neefikasne proizvodnje željeza. Iako je čelik proizveden oko 400. godine p.n.e. u Indiji, do 19. stoljeća još uvijek nije bio prvi izbor kao konstrukcijski materijal jer je njegova proizvodnja bila spora i skupa. To se promijenilo 1856. godine kada je Henry Bessemer osmislio učinkovitiji način uvođenja kisika u rastaljeno željezo što je smanjilo sadržaj ugljika te je tada rođena moderna industrija čelika. [11,12]

Danas se alatni čelici mogu proizvesti konvencionalnim postupcima proizvodnje pretaljivanjem u elektropečima i konvektorima ili novim postupcima koji uključuju metalurgiju praha i aditivne tehnologije.

### **4.1. Konvencionalni postupci proizvodnje alatnih čelika**

Konvencionalni postupak proizvodnje alatnog čelika započinje dobivanjem sirovog bijelog željeza od željezne rudače, u kojoj dominiraju oksidi i sulfidi. Ona se reducira u visokim pećima pomoću koksa na bijelo sirovo željezo koje ima udio ugljika od 2 do 4 %, a ostalih primjesa 6 do 10 % te je krhko. Bijelo sirovo željezo osnovna je sirovina za proizvodnju svih čelika te se čak 90 % od ukupne proizvodnje sirovog željeza koristi za proizvodnju čelika koji se u čeličanicama lijevaju u različite poluproizvode namijenjene za daljnju preradu plastičnom deformacijom, a ostalih 10 % za proizvodnju ljevova, odnosno čelike od kojih se u ljevaonicama lijevaju odljevci različitih oblika i veličina.

Nakon proizvodnje bijelog sirovog željeza, njegova se talina ulijeva u peći za dobivanje čelika te se ono dalje prerađuje oksidacijskim pročišćavanjem, pretaljivanjem i legiranjem kao što je prikazano na slici 8. Ovdje se još dodaju i čelični otpaci, koji moraju biti sličnog kemijskog sastava koji se želi postići, a oni čine i do 75 % ukupne mase u peći. [6]



Slika 8. Shema dobivanja čelika i ljevova. [6]

Kemijski sastav alatnih čelika karakterizira visok udio različitih elemenata pa tako ugljika ima 0,4 – 2,1 %, kroma do 12 %, molibdena do 12 %, volframa do 18 % i vanadija do 4 %. Metalurgija alatnih čelika je kompleksna jer su u taljevini prisutni i oksidi, sulfidi i druge nemetalne faze koje nastaju reakcijom taljevine s atmosferom, a nepovoljno utječu na svojstva čelika. Sadržaj ugljika se smanjuje propuhivanjem taline kisikom koji se upuhuje kroz vodom hladenu cijev. Najprije izgara ugljik zbog većeg afiniteta prema kisiku, zatim silicij i mangan, koji tvore trosku što isplivava na površinu. Talinu zagrijava električni luk između elektroda u poklopcu peći.

Kada je postignuti željeni kemijski sastav i dostignuta pogodna temperatura, taljevina se lijeva u kokile i dobivaju se ingoti ili se alatni čelični ljev lijeva u kalupe te se dobivaju odljevci alata. Obično se alatni čelici ne

lijevaju kontinuirano u žile zbog pojave površinskih i unutarnjih defekata. Ako propisi kvalitete zahtijevaju, rastaljeni čelik se prije lijevanja može podvrgnuti sekundarnoj obradi koja se sastoji od vakuumiranja, a cilj je smanjiti sadržaj plinova dušika i vodika tako da se rastaljeni metal podvrgne atmosferi niskog tlaka koja olakšava isparavanje tih plinova. Osim vakuumiranja moguće je i otplinjavanje u struji argona, međutim rijetko se koristi u proizvodnji alatnih čelika. [13]

Nakon ove obrade izvornog oblikovanja lijevanjem u kalupe ili kokile, alatni se čelik dalje obrađuje tehnologijama deformiranja, obrade odvajanjem čestica, obrade spajanja, obrade zaštite materijala te obrade promjenom svojstava te se dobivaju krajnji proizvodi.

## **4.2. Metalurgija praha**

Metalurgija praha ili PM (engl. Powder Metallurgy) doprinijela je proizvodnji alatnih čelika visoke kvalitete zbog vrlo homogene mikrostrukture s pravilnom ravnomjernom raspodjelom mikrostrukturnih faza po cijelom volumenu koja se može postići tim postupkom. Alatni čelici proizvedeni metalurgijom praha imaju značajno bolju otpornost na trošenje u usporedbi s konvencionalno proizvedenom alatnim čelikom. Također, u metalurgiji praha veća je fleksibilnost kod legiranja stoga se mogu proizvesti i čelici sastava kakvi se ne mogu dobiti lijevanjem u kokile zbog problema segregacije. Osim toga, puno je lakše oblikovanje metala visokog tališta, proizvodnja kompozitnih materijala, proizvodnja konstrukcijskih dijelova, oblikovanje poroznih materijala, proizvodnja visokočvrstih materijala, a velika prednost je i bolja iskoristivost skupih materijala te proizvodnja dijelova gotovog oblika bez potrebe za naknadnom mehaničkom obradom. [13,14]

Metalurgija praha definira se kao tehnologija proizvodnje praha i gotovih dijelova zagrijavanjem prethodno kompaktiranog praha nešto ispod

temperature taljenja glavnog konstituenta procesom koji se naziva sinteriranje, a na taj se način sjedinjavanjem čestica praha jednog ili više metala proizvode čvrsta metalna tijela. Postupci metalurgije praha općenito se koriste u proizvodnji visokokvalitetnih dijelova, složenog oblika s visokom dimenzijskom točnošću na ekonomičan način.

Iako su metali u obliku praha bili poznati i starim civilizacijama, na primjer Egipćanima koji su prahom zlata ukrašavali grobnice i Inkama koje su od praha metala izrađivali nakit, prava metalurgija praha započela je početkom 19. stoljeća kada je britanski znanstvenik William Hyde Wollaston pokušao proizvesti platinu u obliku pogodnom za kovanje. Nakon nekoliko godina istraživanja uspio je usavršiti kemijski postupak za pretvaranje tada jeftine zrnate rude platine u prah platine visoke čistoće, a zatim i konsolidirati prah u ingote koji su se mogli dalje kovati. [15]

Daljnji korak u metalurgiji praha dogodio se 1920-ih godina kada je razvijena porozna bronca koja se koristila za samopodmazujuće ležajeve. Smjesa čestica za proizvodnju porozne bronce kompaktirana je i sinterirana s poroznošću od 35 %, a zatim je proizvod impregniran uljem. Prvi sinterirani željezni proizvod nastao je 1930-ih, nakon što su usavršeni postupci sinteriranja tvrdih metala, a glavni razlog kasnijeg razvoja željeznih proizvoda metalurgijom praha bio je problem proizvodnje osnovne sirovine – željeznog, odnosno čeličnog praha. Prvi alatni čelik proizveden je metalurgijom praha 1970-ih. [13,15]

#### **4.2.1. Proizvodnja praha**

Glavna sirovina metalurgije praha je prah. Prema kemijskom sastavu to može biti prah metala, legure, metalnih spojeva ili nemetala, a može biti i različitog oblika (sferni, pahuljice, ljuskice, iglice). Prema veličini čestica praha on se u literaturi [16] dijeli na:

- vrlo grubi prah, veličine čestica do 1 mm

- grubi prah, veličine čestica oko 0,1 mm
- sitan prah, veličine čestica oko 0,01 mm
- vrlo sitan prah, veličine čestica 0,0001 do 0,001 mm.

Prah se može proizvesti mehaničkim, elektrolitičkim ili kemijskim tehnikama te postupcima atomizacije praha. Kod mehaničkih postupaka prahovi se dobivaju usitnjavanjem polaznog materijala djelovanjem vanjskih sila kao što su trenje, sječenje ili tlačenje. Ovdje nema jednakog pritiska na svaku česticu te su one zbog toga nepravilnog i nejednolikog oblika, a kao rješenje provodi se prosijavanje. Ovim se postupkom proizvode prahovi mangana, magnezija, kroma, antimona, bizmuta, kobalta, željeza, titana i mnogih drugih, a veličina čestica iznosi od 0,5 do 400  $\mu\text{m}$ .

Elektrolitički postupak proizvodnje praha je fizikalna metoda dobivanja praha gdje se uz pomoć elektrolize prahovi metala talože na katodi. Pravilno prilagođavanje parametara procesa omogućuje taloženje metala na katodu u obliku grudica ili pahuljica koje se kasnije usitnjavaju u prah. Dobivaju se reaktivni i krhki prahovi metala kao što su paladij, bakar, nikal, kobalt, željezo, cink, mangan i srebra koji su visoke čistoće i izvrsnih svojstava. Veličina čestica iznosi od 0,1 do 30  $\mu\text{m}$  te su one nepravilnog oblika zbog čega je potrebno mljevenje.

Kemijski postupci uključuju redukciju metalnih smjesa, poput oksida, karbonata, nitrata ili halogenida pomoću plinova, a najčešće vodikom ili krutinama kao što je ugljik ili visokotaljivi materijali. Prednost ovih postupaka je što se njima mogu proizvesti prahovi gotovo svih metala, veličine i oblika čestica.

Atomizacija praha je najzastupljenija metoda proizvodnje prahova metala i predlegiranih prahova aluminija, željeza, bronce, niskolegiranih čelika, nehrđajućih čelika, legura titana, superlegura i alatnih čelika. Atomizacija omogućuje dobivanje prahova visoke čistoće izravno iz taline, čime je znatno smanjena cijena daljnje obrade prahova. Postupak se sastoji od taljenja, atomizacije (pretvaranja taline u kapljice), te skrućivanja i hlađenja. Prednost



postupka je da se može kontrolirati oblik čestice promjenom parametara pa se mogu dobiti gotovo savršeno sferične čestice praha.

Atomizacija se može provesti na nekoliko različitih načina pa tako postoji dvo-fluidna atomizacija, atomizacija u vakuumu i centrifugalna atomizacija. Kod dvo-fluidne atomizacije koristi se voda ili plin te je to najčešći postupak za dobivanje praha metala, odnosno koristi se za dobivanje do 95 % svih prahova pa tako i prahova alatnih čelika. Konkretno za proizvodnju alatnih čelika koristi se atomizacija plinom. Rastaljena legura dovodi se u komoru za naštrcavanje gdje se pomoću turbulentnog strujanja plina brzine 250 – 350 m/s pod tlakom 6 – 10 bara ona atomizira. Koriste se plinovi zrak, dušik ili argon, a dobivaju se prahovi čije su čestice veličine oko 150  $\mu\text{m}$  i sve čestice imaju isti sastav te su zaobljene.

#### **4.2.2. Osnovne tehnološke operacije metalurgije praha**

Osnovne tehnološke operacije metalurgije praha su:

- proizvodnja praha
- miješanje prahova
- kompaktiranje praha
- sinteriranje.

Proizvodnja prahova je opisana ranije, a za alatne čelike koristi se postupak plinske atomizacije za dobivanje praha. Iduća tehnološka operacija je miješanje prahova gdje je cilj formiranje homogene mješavine čestica praha, odnosno postizanje pogodne raspodjele veličina čestica. Nakon miješanja prah se kompaktira što znači da se čestice povezuju u željenu formu, postižu se željene konačne dimenzije i željeni stupanj poroziteta.

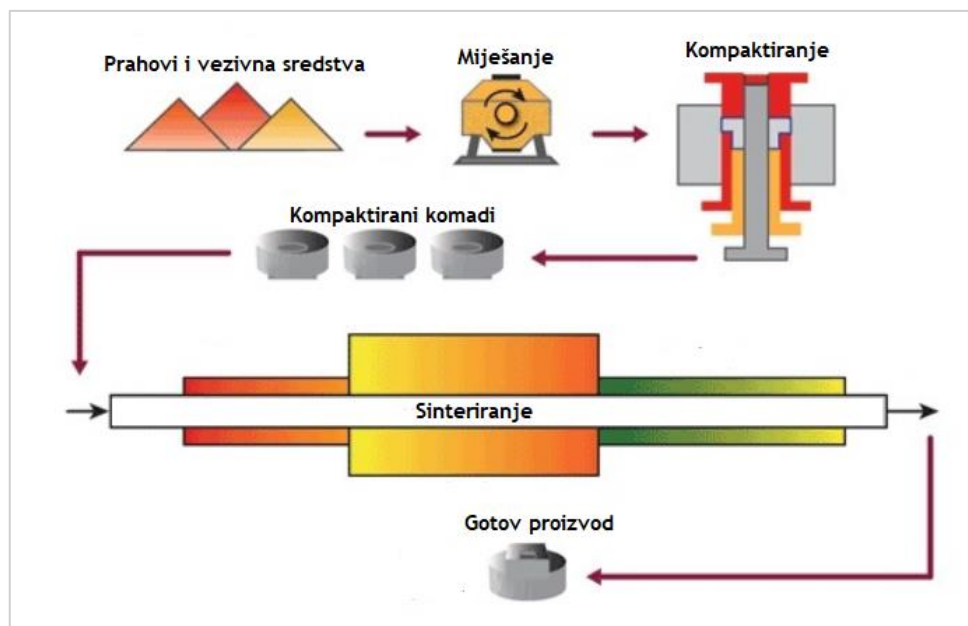
Kompaktiranje se može ostvariti na okolišnoj temperaturi primjenom visokog pritiska ili primjenom pritiska na visokoj temperaturi. Također, pritisak se može primijeniti u jednom smjeru (jednoosno), u dva smjera (dvoosno) ili

izostatički (sa svih smjerova). Općenito se postupci kompaktiranja dijele na konvencionalne postupke kompaktiranja kao što su hladno prešanje te hladno izostatičko prešanje i na postupke kojima se postižu teorijske gustoće kao što su vruće izostatičko prešanje, kovanje ili valjanje. Alatni se čelici kompaktiraju hladnim (CIP – engl. Cold Isostatic Pressing) ili vrućim (HIP – engl. Hot Isostatic Pressing) izostatičkim prešanjem gdje se kod hladnog izostatičkog prešanja tlak od 100 do 400 MPa primjenjuje kroz tekući medij (voda, ulje) pri sobnoj temperaturi. Kod vrućeg izostatičkog prešanja tlak od najčešće 100 MPa se primjenjuje pomoću inertnog plina (argona, helija) pri visokoj temperaturi koja ovisi o vrsti legure. Koristi se za male izratke 100 % teorijske gustoće, odnosno bez pora, koji su homogene mikrostrukture i izotropnih svojstava. [14]

Konačno, posljednja i najznačajnija tehnološka operacija je sinteriranje, a provodi se s ciljem povećanja čvrstoće i tvrdoće kompaktiranog komada kroz spajanje čestica pri visokoj temperaturi opisanoj jednadžbom (1) gdje mehaničke veze postaju metalne veze. U jednadžbi (1)  $T_s$  je temperatura sinteriranja, a  $T_t$  je temperatura tališta.

$$T_s = 0,8 \cdot T_t \quad (1)$$

Sam proces sinteriranja ostvaruje se kroz mehanizme densifikacije, difuzije te rekristalizacije i rasta zrna. Densifikacijom se povećava kontaktna površina između čestica, a difuzijom na kontaktnoj površini atomi iz jedne čestice prelaze u drugu. Osnovni parametri sinteriranja su temperatura, vrijeme i atmosfera u peći te brzina zagrijavanja ili hlađenja i nečistoće.



Slika 9. Slijed tehnoloških operacija metalurgije praha. [17]

Slijed tehnoloških operacija prikazan je na slici 9, a započinje miješanjem prahova i vezivnih sredstava. Nakon miješanja slijedi kompaktiranje, odnosno čestice se sabijaju u željene dimenzije i oblik kako je prikazano na slici 10, a nakon toga se sinteriranjem i spajaju kroz mehanizme stvaranja „vrata“ na mjestu kontakta dvije čestice i zatim smanjenja poroznosti te se dobiva konačni proizvod željenog poroziteta o čemu ovisi dinamička izdržljivost.

Za proces sinteriranja se upotrebljavaju električne prolazne peći, većinom vakuumske ili sa zaštitnom atmosferom radi zaštite od oksidacije, gdje se kompaktirani komadi umeću u peć, prolaze kroz nju, a na izlazu se nalazi komora za hlađenje.



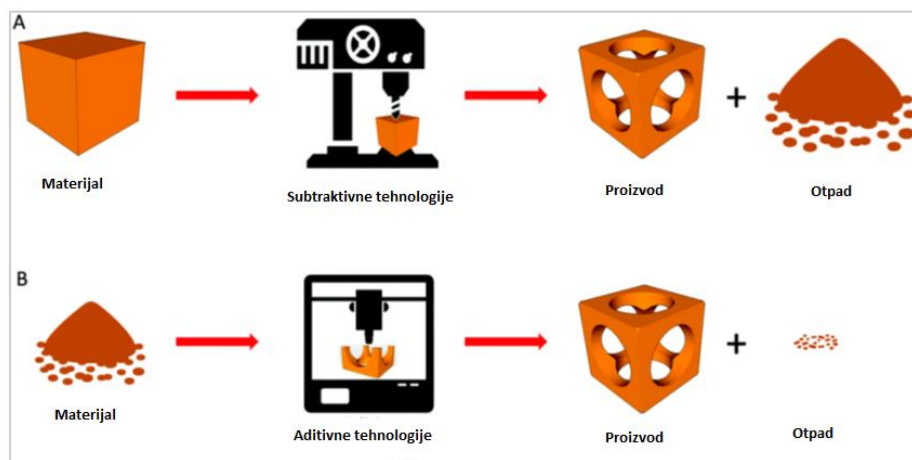
Slika 10. Kompaktiranje i sinteriranje praha. [18]

Najnoviji korak u proizvodnji alatnih čelika su aditivne tehnologije, odnosno 3D tisak gotovih proizvoda iz praha.

### 4.3. Aditivne tehnologije

Sve tehnologije proizvodnje mogu se podijeliti, kako je prikazano na slici 11 na:

- subtraktivne - kojima se odvaja materijal
- aditivne - kojima se dodaje materijal.



Slika 11. Podjela tehnologija proizvodnje. [19]

Aditivni procesi proizvodnje ili AM (engl. Additive Manufacturing) su digitalni proizvodni postupci koji koriste podatke iz 3D računalnog modela te nanošenjem materijala sloj po sloj grade proizvod. Aditivne tehnologije donijele su revoluciju u dizajnu, inženjerstvu i proizvodnim procesima budući da omogućuju izradu kompleksnih i unikatnih dijelova direktno iz konstrukcijskog računalnog modela bez potrebe izrade skupih alata i dijelova kao što su kalupi, ukovnji ili gravure, čime se smanjuje potreba za velikim brojem koraka u proizvodnom procesu. Stoga se aditivni procesi proizvodnje koriste za proizvodnju visoko učinkovitih dijelova za zrakoplovnu, automobilsku i energetska industriju te u medicinske svrhe.

Razvoj postupaka aditivne proizvodnje počinje 1980-ih kada je japanski znanstvenik Hideo Kodama polimerizirao fotoosjetljivu smolu UV zračenjem, a ta se tehnika danas naziva stereolitografija (engl. Stereolithography - SLA). Godine 1986. SLA tehniku je komercijalizirala tvrtka 3D Systems. [20]

U početku su se postupci aditivne proizvodnje koristili za brzu izradu prototipa, a danas se dijele na:

- postupke brze izrade prototipa ili RP (engl. Rapid Prototyping)
- postupke brze izrade alata i kalupa ili RT (engl. Rapid Tooling)
- postupke izravne proizvodnje ili RM (engl. Rapid Manufacturing).

Od 1980-ih do danas razvijen je cijeli niz aditivnih postupaka koji koriste različite materijale, energiju, strojeve i tehnologije te se imenuju kraticama kao što je to slučaj sa SLA, a neki od njih su: postupak taložnog srašćivanja (engl. Fused Deposition Modelling - FDM), selektivno lasersko sinteriranje (engl. Selective Laser Sintering - SLS), selektivno lasersko taljenje (engl. Selective Laser Melting - SLM), umrežavanje polimera iz tekuće faze u trodimenzionalni proizvod (3DP) i mnogi drugi, a ima ih više od osamdeset. Neovisno o postupku, aditivna proizvodnja uvijek ima iste korake:

- izrada 3D CAD modela
- pretvaranje u STL datoteku (engl. Standard Tessellation Language)

- prebacivanje STL datoteke na stroj za aditivnu proizvodnju
- podešavanje parametara stroja
- gradnja proizvoda
- vađenje gotovog proizvoda
- naknadna obrada (ako je potrebna)
- uporaba.

Postupci aditivne proizvodnje različito su klasificirani u literaturi zbog njihovog brzog razvoja i kontinuiranog napretka, na primjer u literaturi [21] se klasificiraju prema vrsti materijala koji se koristi, u literaturi [22] se klasificiraju prema transformaciji materijala, a u literaturi [18] prema agregatnom stanju materijala. Prema ASTM F42 (engl. American Society for Testing and Materials) postupci aditivne proizvodnje se svrstavaju u sljedećih sedam kategorija:

- postupci foto-polimerizacije u komori (engl. VAT photo-polymerization- VP)
- postupci raspršivanja materijala (engl. Material Jetting – MJ)
- postupci raspršivanja veziva (engl. Binder Jetting – BJ)
- postupci ekstrudiranja materijala (engl. Material Extrusion - ME)
- postupci srašćivanja praškastog materijala u komori (engl. Powder Bed Fusion - PBF)
- postupci laminiranja listova (engl. Sheet Lamination - SL)
- postupci taloženja usmjerenim izvorom energije (engl. Directed Energy Deposition – DED).

Jedno od glavnih ograničenja AM postupaka još uvijek je ograničeni broj materijala pogodnih za dobivanje kvalitetnih proizvoda, a danas se koriste metalni, polimerni i keramički materijali. Aditivna proizvodnja metalnih proizvoda najviše se koristi za brzu izradu prototipa namijenjenih složenim ispitivanjima u avionskoj, automobilskoj i vojnoj industriji ili u biomedicini.

Metali se u aditivnim tehnologijama koriste u obliku praha ili žice koji se tale najčešće laserskim ili elektronskim snopom. Najvažniji parametri kod

aditivne proizvodnje metalnih proizvoda su porozitet i mikrostruktura jer porozitet predstavlja potencijalne inicijatore pukotina, a kod premale količine energije u postupku proizvodnje dolazi do formiranja šupljina nepravilnog oblika u materijalu, dok kod prevelike količine energije dolazi do formiranja pora kuglastog oblika. Mikrostruktura metalnih proizvoda izrađenih aditivnim tehnologijama je finija nego kod proizvoda izrađenih klasičnim postupcima. Međutim, struktura je usmjerena i određena smjerom nanošenja slojeva materijala te su zbog toga mehanička svojstva anizotropna. [23]

Postupcima srašćivanja praškastog materijala u komori djelovanjem izvora energije mogu se obrađivati metali kao što su nehrđajući i alatni čelici, MARAGING čelici, neke aluminijske legure, titan i legure te legure na bazi nikla. Od alatnih čelika najviše se koristi ranije opisani čelik H13, a od MARAGING čelika najviše se koristi čelik MARAGING 300. Postupci srašćivanja praškastog materijala u komori djelovanjem izvora energije uključuju direktno lasersko sinteriranje metala (engl. Direct Metal Laser Sintering - DMLS), taljenje elektronskim snopom (engl. Electron Beam Melting - EBM), selektivno toplinsko sinteriranje (engl. Selective Heat Sintering - SHS), selektivno lasersko sinteriranje (engl. Selective Laser Sintering - SLS) i selektivno lasersko taljenje (engl. Selective Laser Melting - SLM), koje će u nastavku biti detaljnije opisano.

Postupcima srašćivanja praškastog materijala u komori djelovanjem izvora energije moguće je dobiti proizvode kompleksne geometrije i visoke točnosti dimenzija do  $\pm 0,02$  mm, međutim postupci su još uvijek relativno spori (do  $105 \text{ cm}^3/\text{h}$  s četiri laserska izvora energije) te se koriste uglavnom za izradu manjih dijelova. [23]

## 5. SELEKTIVNO LASERSKO TALJENJE

Selektivno lasersko taljenje ili SLM jedna je od najpoznatijih metoda aditivne proizvodnje, a razvili su je Matthias Fockele i Dieter Schwarze iz F&S Stereolithographietechnik GmbH za proizvodnju metalnih komponenta od metalnih prahova. To je aditivni postupak izravne proizvodnje prototipa, alata i funkcionalnih dijelova gdje se koristi laserska zraka visokog intenziteta koja tali i spaja sitne čestice metalnog praha sloj po sloj, a prema računalnom programu. Tako je moguće proizvesti geometrijski vrlo zahtjevne dijelove skoro 100 %-tne gustoće čija su mehanička svojstva usporedna konvencionalno proizvedenim dijelovima.

Najčešće se koriste metalni prahovi aluminijevih legura, titanovih legura ili niklovi superlegura, a koriste se i prahovi čelika, najčešće H13 te MARAGING 300, koji se koristio za eksperimentalni dio ovog diplomskog rada. Za SLM postupak MARAGING čelik je pogodan zbog svoje izvrsne zavarljivosti. Glavna prednost obrade metala SLM-om leži u mogućnosti proizvodnje komponenta sa strukturiranom poroznošću što omogućava proizvodnju komponenta manje težine. Također, mogu se proizvesti i komponente gotovo 100 % teorijske gustoće, odnosno gotovo bez poroziteta. SLM postupak proizvodnje najviše se koristi u medicini, zrakoplovnoj i automobilskoj industriji.

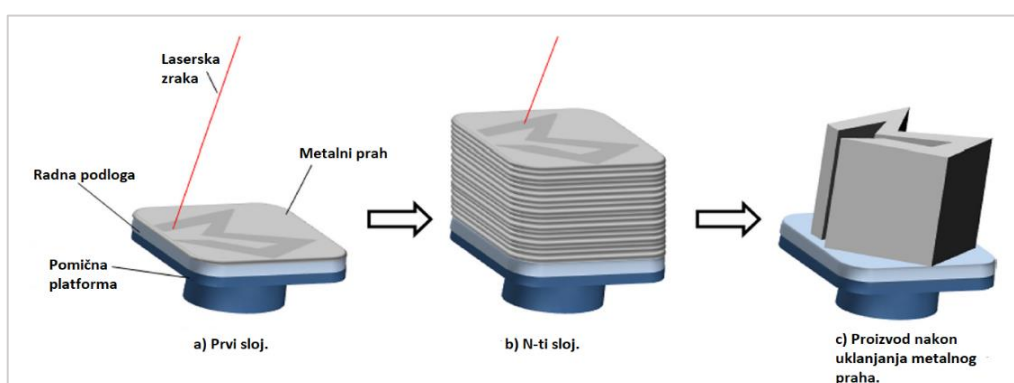
Na primjer, NASA je 2013. godine koristila SLM postupak za proizvodnju poklopca ispušnog otvora motora te je njegova performansa bila zadovoljavajuća tijekom ispitivanja paljenja motora, a nakon još sličnih ispitivanja 2017. godine NASA je koristila dijelove proizvedene SLM postupkom na raketnom motoru RS-25. Jedan od tako proizvedenih dijelova omogućava smanjenje potencijalno silovitih vibracija motora tijekom leta. Za proizvodnju tradicionalnim postupcima bilo je potrebno oko devet mjeseci dok je pomoću SLM postupka ista komponenta napravljena za devet dana. [24]



Aditivne tehnologije znatno će ubrzati proizvodnju proizvoda od metala tako smanjujući vrijeme zastoja tvrtki dok čekaju izradu zamjenskih metalnih dijelova u slučaju kvara dijela opreme te bi tako SLM postupak mogao imati domino efekt smanjenja kašnjenja u mnogim različitim industrijama koje koriste metalne alate i strojeve. Daljnji razvoj laserske tehnologije, poput uvođenja femtosekundnog lasera, koji može isporučiti vrlo kratki impuls laserskog svjetla visoke energije što mu omogućuje spajanje metalnih prahova s većom preciznošću, mogao bi proširiti upotrebu tehnika aditivne proizvodnje.

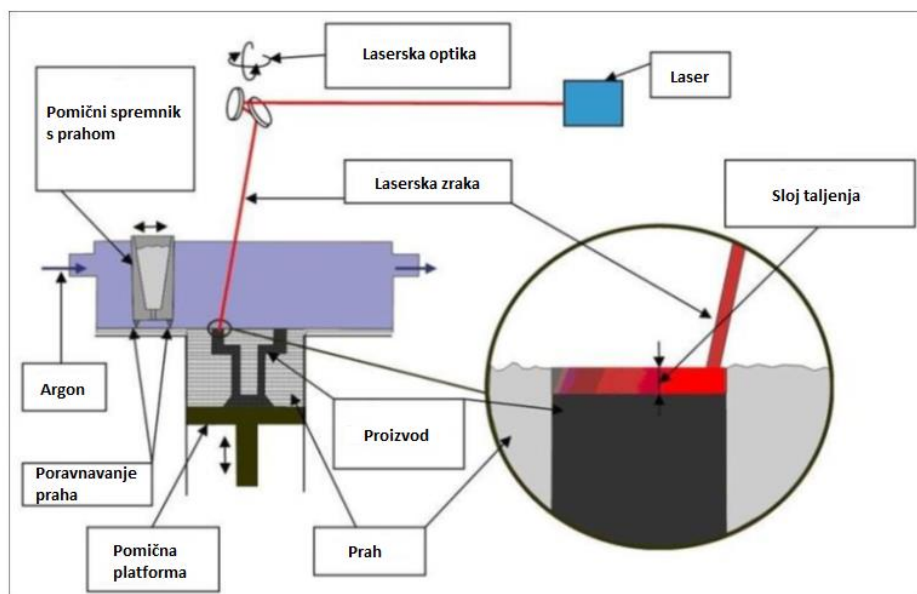
## 5.1. Opis SLM postupka

Postupak započinje pripremom na računalu, a zatim se radna komora 3D printera ispuni inertnim plinom, većinom argonom ili dušikom, kako bi se spriječila oksidacija taline. Metalni se prah nanosi u vrlo tankom sloju, od 20 do 150  $\mu\text{m}$ , a preko sloja prolazi laserska zraka, skenira i tali odabrane regije metalnog praha. Nakon što se rastaljene regije skrute, radna se podloga spušta te se na nju nanosi novi sloj metalnog praha kako je prikazano na slici 12. Postupak se tako ponavlja za sve sljedeće slojeve metalnog praha dok se proizvod ne izgradi. [25]



Slika 12. SLM postupak proizvodnje. [25]

Po završetku postupka, proizvod se nalazi okružen nerastaljenim metalnim prahom koji se uklanja kada se temperatura u komori spusti na sobnu temperaturu, a gotov se proizvod, ako je to potrebno, dodatno toplinski obrađuje. Detaljniji prikaz postupka je na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz SLM postupka. [26]

SLM postupak vrlo je energetski zahtjevan budući da se svaki sloj metalnog praha mora zagrijati iznad točke taljenja metala što znači da se javljaju veliki temperaturni gradijenti koji mogu dovesti do naprezanja i dislokacija unutar krajnjeg proizvoda, a to naravno utječe na njegova mehanička svojstva.

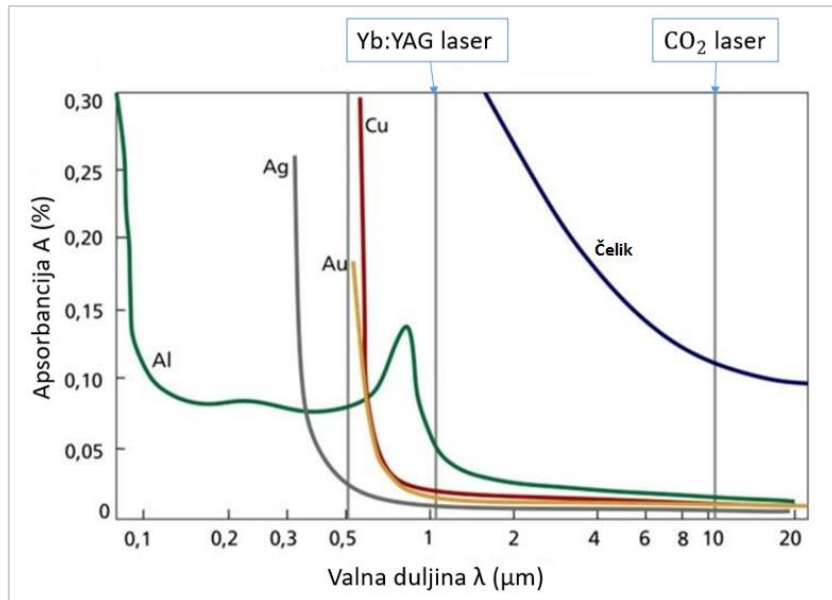
## 5.2. Fizički fenomeni u SLM-u

SLM uključuje zagrijavanje i taljenje metalnog praha laserskom zrakom i brzo skrućivanje rastopljenog metala kako bi se stvorila željena komponenta. Postoji nekoliko fizičkih pojava koje su važne za SLM postupak, kao što su

apsorpcija laserskog zračenja od strane metalnog praha, fenomen balling (engl. balling – stvaranje „grudica“) koji remeti stvaranje kontinuiranih linija taljenja, te toplinske oscilacije koje metal doživljava tijekom procesa, a koje mogu dovesti do stvaranja pukotina. [25]

### 5.2.1. Interakcija metala i laserske zrake

SLM postupak dizajniran je s namjerom da se metalni prahovi zagriju i rastale, a u tu se svrhu koriste laseri koji daju kontinuirane ili pulsirajuće zrake laserske svjetlosti. U početku se koristio CO<sub>2</sub> laser (radne valne duljine  $\lambda \approx 10,6 \mu\text{m}$ ), a kasnije Nd:YAG laser (radne valne duljine  $\lambda \approx 1,06 \mu\text{m}$ ) dok se sada većinom koriste Yb:YAG laseri (radne valne duljine  $\lambda \approx 1,07 \mu\text{m}$ ) koji omogućavaju metalnom prahu bolju apsorpciju valnih duljina u infracrvenom području kako je prikazano na slici 14. [27]

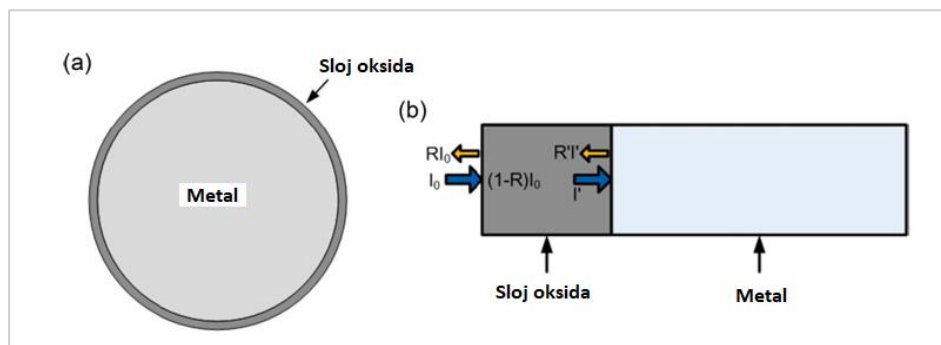


Slika 14. Apsorbancija nekih metala. [28]

Laser osigurava koherentnu monokromatsku zraku, odnosno fotone koji prenose svoju energiju na metal, a prijenos te energije ovisi o mogućnosti apsorpcije metala stoga je glavni aspekt interakcije laserske zrake i metala

apsorpcija energije zračenja ili apsorbancija, a definira se kao omjer metalom apsorbiranog toka energije i upadnog toka energije na metal.

Čestice metalnog praha obložene su slojem oksida kako je prikazano na slici 15 (a). Kada lasersko zračenje upada na metalni prah, jedan dio se reflektira, jedan dio apsorpira sloj oksida, a ostatak reflektira ili apsorpira metalna matrica kako je prikazano na slici 15 (b). Prema [29] sloj oksida povećava mogućnost apsorbancije metalnog praha. Zapravo je apsorbancija metalnih prahova puno veća od metalnih materijala. Na primjer, za valnu duljinu od  $1,06 \mu\text{m}$  apsorbancija titana je 30 % dok je za titanov prah 77 %.[25]



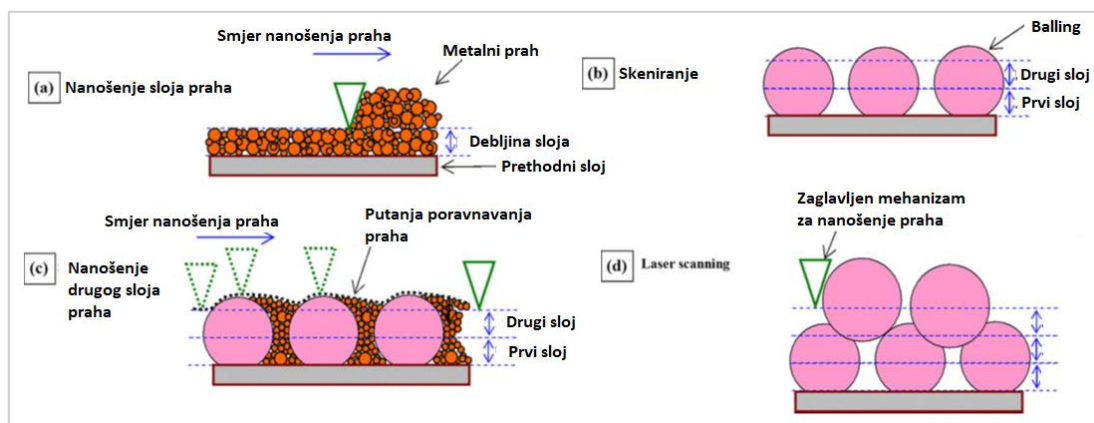
Slika 15. (a) Shematski prikaz sloja oksida na čestici metalnog praha. (b) Apсорbancija čestice metalnog praha. [29]

Parametri SLM postupka kao što su snaga lasera i brzina skeniranja lasera zajedno sa mogućnosti metalnog praha da apsorpira zračenje utječu na volumetrijsku gustoću energije koja je potrebna za zagrijavanje i taljenje metalnog praha.

### 5.2.2. Balling

Balling je pojava kod SLM postupka gdje rastaljeni metal formira sferoidne čestice zbog površinske napetosti metala u rastaljenom stanju te tako ometa stvaranje kontinuiranih linija taljenja. Površinska napetost sprječava da se talina ravnomjerno širi i tako se stvaraju sferoidne čestice - balling. U nekim

slučajevima akumuliraju se i u gornjim slojevima što može zaglaviti mehanizam za nanošenje metalnog praha. Ova pojava utječe na postizivu gustoću komponente i tako direktno na mehanička svojstva, ali i na kvalitetu površine, a prikazana je na slici 16. [25]



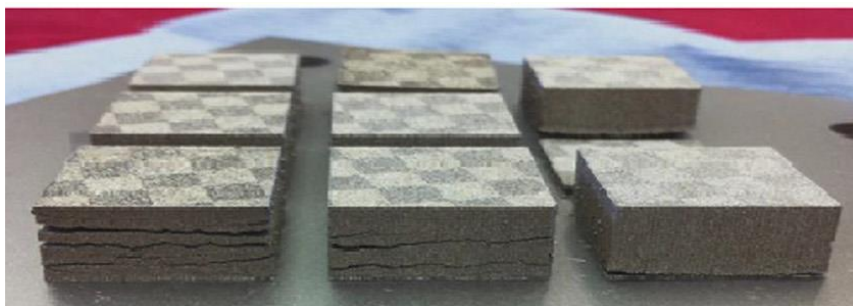
Slika 16. Prikaz efekta balling. [30]

Prema [30] pojava ballinga se može izbjeći spuštanjem razine kisika u radnoj komori na 0,1 % te primjenom kombinacije visoke snage lasera i male brzine skeniranja budući da oksidni sloj na prethodnom, rastaljenom i skrućenom sloju sprječava lijepljenje slojeva i dovodi do pojave ballinga. Osim toga, balling je povezan i sa svojstvima samog materijala kao što su talište i toplinska vodljivost.

### 5.2.3. Promjene temperature

Tijekom SLM postupka materijal je izložen velikim toplinskim gradijentima koji uzrokuju zaostala naprezanja te mogu dovesti do stvaranja pukotina ili raslojavanja kako je prikazano na slici 17. Na zaostala naprezanja može se utjecati strategijom skeniranja. Strategija sektorskog skeniranja sloj metalnog praha dijeli na sektore gdje se onda susjedni sektori skeniraju okomito jedan na drugog što se naziva strategija šahovnice. Postoji još nekoliko strategija skeniranja, primjerice da se svaki sloj skenira u ravnini zakrenutoj za 45° ili za

90° u odnosu na ravninu prethodnog sloja. Prema [31] naknadna toplinska obrada smanjuje zaostala naprezanja za 70 %, dok ih zagrijavanje komore na optimalnu temperaturu smanjuje za 40 %.



Slika 17. Raslojavanje uslijed zaostalih naprezanja. [25]

### 5.3. Parametri postupka

Mehanička svojstva komponenata proizvedenih aditivnim procesima ovise o materijalu te parametrima procesa. Nepravilna kombinacija parametara rezultira manjom relativnom gustoćom, odnosno većom poroznošću. Pore u blizini površine su nepoželjne jer su one koncentrotori naprezanja te mogu dovesti do pukotina i loma. Stoga dobro razumijevanje parametara znači i proizvodnju boljih komponenata.

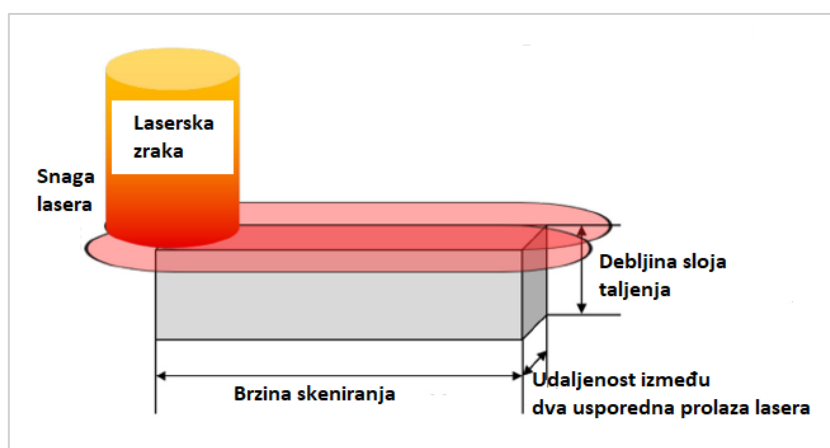
Četiri glavna parametra SLM postupka su: [32]

- snaga lasera  $P$ , W
- brzina skeniranja  $v$ , mm/s
- udaljenost između dva usporedna prolaska lasera  $h$ , mm
- debljina sloja  $d$ , mm.

Ovi se parametri mogu spojiti u jedan, pomoću jednadžbe (2), koji se naziva volumetrijska gustoća energije,  $E_d$  (engl. Volumetric Energy Density), a mjerna jedinica mu je  $J/mm^3$

$$E_d = \frac{P}{vhd} \quad (2)$$

Gornja jednadžba povezuje dovedenu toplinu na lokalni volumen sa snagom lasera, brzinom skeniranja, debljinom sloja taljenja i pomakom između staza taljenja. Iz jednadžbe (2) slijedi da će relativna gustoća komponente biti veća ako je veća snaga lasera i manja brzina skeniranja, međutim potreban je oprez jer to može dovesti do pojave ballinga. Osim volumetrijske gustoće energije, može se promatrati i deponirana gustoća energije (engl. Deposited Energy Density) kao što je to slučaj u literaturi [33].



Slika 18. Prikaz glavnih parametara SLM postupka. [33]

Još jedan vrlo bitan parametar je predgrijavanje radne podloge, koje osigurava zgušnjavanje materijala komponente u slučaju nedovoljne energije dobivene iz lasera te doprinosi smanjenju zaostalih napreznja po završetku postupka. Predugo zadržavanje komponente na grijanoj radnoj podlozi može dovesti do pogrubljenja zrna, stoga se temperatura i vrijeme predgrijavanja moraju optimizirati. Prema literaturi [34] predgrijavanje radne podloge do 200 °C za alatni čelik za topli rad rezultira mekšim materijalom, dok temperature predgrijavanja od oko 400 °C daju čvršći materijal i osiguravaju homogeniju mikrostrukturu te bolja mehanička svojstva.

U tablici 2 navedeni su parametri SLM postupka, moguće vrijednosti parametara i njihov učinak.

Tablica 2. Parametri SLM postupka. [35]

Parametar	Vrijednost	Učinak
Snaga lasera	20 – 400 w	12-16 J/mm <sup>2</sup>
Brzina skeniranja	20 – 1500 mm/s	Brzina procesa, balling
Strategija skeniranja	Razne strategije	Gustoća, kvaliteta površine
Pomak između staza taljenja	0,1 ; 0,15 ; 0,2 mm	Brzina procesa, stapanje rastaljenog materijala
Debljina sloja taljenja	20-150 µm	Veća debljina rezultira manjom adhezijom slojeva
Veličina čestica praha	20-75 µm	Veličina pora
Svojstva praha	Apsorpcija laserske zrake, kemijska svojstva, površinska napetost, viskoznost, toplinska vodljivost	Pore, mehanička svojstva
Atmosfera u komori	Argon, dušik	Oksidacija
Predgrijavanje radne podloge	Oko 400 °C	Smanjenje zaostalih naprezanja, bolja mehanička svojstva
Postprocesiranje	Toplinska obrada	Manja zaostala naprezanja, povećanje relativne gustoće, bolja mehanička svojstva

Prema literaturi [36] pri ispitivanju optimalnih parametara SLM postupka za MARAGING čelike, pri snazi lasera od 100 W, relativna gustoća uzoraka iznosila je 97,9 %, a kako se snaga povećavala, relativna gustoća se također postupno povećavala te je njezina maksimalna vrijednost dobivena za snagu od 300 W i iznosila je 99,8 %. Kada se snaga povećala na 400 W, relativna se gustoća smanjila. Osim snage lasera, varirala se i brzina skeniranja te je dobivena maksimalna relativna gustoća od 99,8 % za brzinu skeniranja od 700 mm/s. Zaključeno je da veća volumetrijska gustoća energije rezultira boljom



relativnom gustoćom komponenti, a maksimalna relativna gustoća od 99,8 % dobivena je za volumetrijsku gustoću energije od 71,43 J/mm<sup>3</sup>. Ova volumetrijska gustoća energije odgovara brzini skeniranja od 700 mm/s i snazi lasera od 300 W te su ti parametri optimalni za dobivanje najviše relativne gustoće komponenta proizvedenih SLM postupkom.

#### **5.4. Svojstva metalnih komponenta proizvedenih SLM postupkom**

Različitim proizvodnim tehnologijama proizvode se komponente različitih mehaničkih svojstava. Komponente proizvedene pomoću lasera razlikovat će se od onih proizvedenih od istog materijala, ali drugačijom proizvodnom tehnologijom. Često metalne komponente proizvedene aditivnim tehnologijama imaju mnogo sitniju zrnatu strukturu od lijevanih komponenta. Takva struktura nastaje zbog vrlo brzog skrućivanja taline uslijed kondukcije topline kroz metal i primjenom optimalnih parametara, a osigurava općenito bolja mehanička svojstva. Metalne komponente proizvedene SLM postupkom imaju višu granicu razvlačenja, vlačnu čvrstoću i tvrdoću od komponenta proizvedenih konvencionalnim postupcima. Stoga su prednosti SLM komponenta visoka čvrstoća i tvrdoća, smanjen broj proizvodnih koraka, kompleksnije geometrije i veća konstrukcijska sloboda, dok su nedostaci smanjena duktilnost, anizotropija i lošija svojstva u uvjetima dinamičkog opterećenja. [23, 37]

Čelici dobiveni SLM postupkom veće su čvrstoće, što se općenito pripisuje prirodi SLM postupka jer se vrlo mala količina materijala tali odjednom i brzo dolazi do skrućivanja što rezultira ujednačenijom mikrostrukturom po presjeku. Osim toga, sa svakim novim slojem koji se tali, dolazi do popuštanja prethodnih slojeva, slično kao i kod višeslojnog zavarivanja. Također, segregacija legiranih elemenata odvija se u znatno manjem mjerilu te je kemijski

sastav ujednačeniji i to rezultira većom čvrstoćom od lijevanih komponenata. [25]

Hrapavost površine i dimenzijska točnost komponenata proizvedenih SLM-om odgovaraju komponentama proizvedenim preciznim lijevom, ali su niže od strojno obrađenih komponenata. Trenutno hrapavost površine ( $R_a$ ) koju je moguće postići iznosi 10 – 15  $\mu\text{m}$ , a ona se kontrolira manjom udaljenosti između dva prolaza lasera i manjom brzinom skeniranja te se može smanjiti pretaljivanjem površine pomoću lasera (engl. laser surface remelting) u radnoj komori. Nakon pretaljivanja površine hrapavost površine pada na oko 1,5  $\mu\text{m}$ . Dimenzijska točnost komponenata proizvedenih SLM postupkom određena je promjerom točke koju čini laserska zraka, a ona iznosi od 50 do 100  $\mu\text{m}$ . Stoga dimenzijska točnost iznosi do 0,1 mm, a na nju još utječu i parametri postupka te svojstva praha. [37-39]

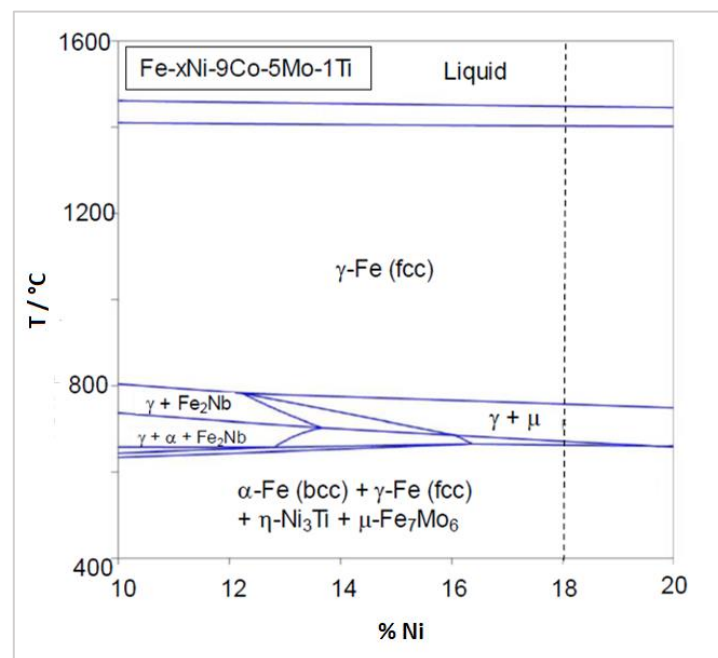
Najznačajniji defekti komponenata oblikovanih SLM-om su pore, zaostala naprezanja i pukotine jer oni utječu na mehanička svojstva, posebno u uvjetima dinamičkog opterećenja te posljedično na eksploataciju. Vrlo je bitno osigurati dobru gustoću proizvedenih komponenata, odnosno minimizirati porozitet. Pore koje nastaju kod SLM postupka su sferičnog ili nepravilnog oblika. Sferični oblik nastaje uslijed zarobljenog mjehurića plina, dok nepravilni oblik nastaje zbog sporijeg toka taline i nepravilnog stapanja rastaljenih regija te su pore nepravilnog oblika u pravilu veće od sferičnih. Komponente s manjim porozitetom imat će bolju otpornost na umor i otpornost na trošenje. [39]

Zaostala naprezanja nastaju, kao što je već navedeno, zbog velikih toplinskih gradijenata. Laserska zraka vrlo brzo zagrijava i tali ozračenu površinu, dok je kondukcija topline kroz metal relativno sporija. Nagli porast temperature uzrokuje pad čvrstoće, a širenje sloja taline je ograničeno prethodnim slojevima te se tako uvode tlačna naprezanja u prethodne slojeve. Pri hlađenju se sloj taline skuplja što je opet ograničeno prethodnim slojevima te se tako uvode vlačna naprezanja u novi sloj. Zbog toga su zaostala naprezanja općenito viša i vlačna na vrhu izgrađenih komponenata. Zaostala

naprezanja mogu inicirati pukotine, a ona utječu i na anizotropiju komponenata. Zaostala naprezanja i anizotropija smanjuju se naknadnom toplinskom obradom.

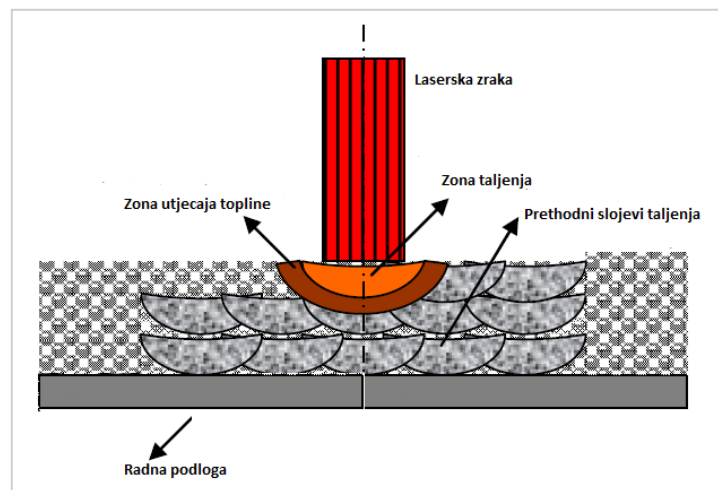
### 5.5. Formiranje mikrostrukture MARAGING čelika kod SLM postupka

Na slici 19 prikazan je fazni dijagram za čelik MARAGING 300. Prema dijagramu, iz taline se najprije počinje izlučivati austenit ( $\gamma$ -faza) te je nakon solidus temperature koja iznosi 1400 °C mikrostruktura monofazna. Takva mikrostruktura opstaje do 800 °C kada se izlučuju intermetalni spojevi ili  $\mu$ -faze. Daljnjim spuštanjem temperature na 650 °C pojavljuje se martenzit ( $\alpha$ -faza) te intermetalni spojevi  $\eta$ -faze.



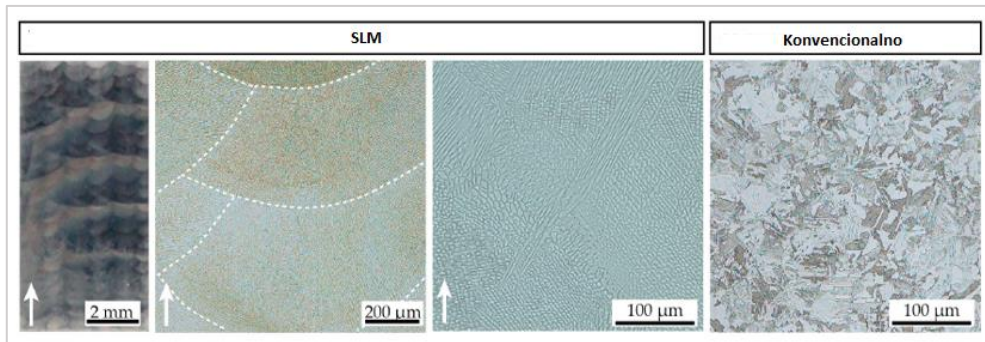
Slika 19. Fe-Ni-Co-Mo-Ti fazni dijagram. [40]

Tijek SLM postupka je kako je opisano u 5.1. laserska zraka zagrijava i tali odabrane regije metalnog praha te se tako stvaraju zone taljenja (engl. melt pools) prikazane na slici 20 koje se zatim vrlo brzo skrućuju, od  $10^3$  do  $10^8$  K/s. Na granicama zona taljenja izlučuje se austenit koji raste prema središtu zone taljenja. Na temperaturama nižim od temperature  $M_s$  austenit se transformira u martenzit, dok na granicama zona taljenja ostaju zrna zaostalog austenita koji ne opstaje kod konvencionalno proizvedenih čelika, a smatra se da doprinosi duktilnosti MARAGING čelika. [38, 40-41]



Slika 20. Prikaz zona taljenja, poprečni presjek. [37]

Takvo izrazito brzo hlađenje MARAGING čelika zapravo koči rast zrna te se dobivaju izdužena i ćelijasta zrna u martenzitnoj mikrostrukturi, a karakterizira ih epitaksijalni rast te se sprječava nastanak martenzitnih letvica (engl. lath martensite) karakterističnih za konvencionalno proizvedene MARAGING čelike. Razlika u mikrostrukturi MARAGING čelika dobivenog konvencionalnim postupcima i SLM-om vidljiva je na slici 21. [41]



Slika 21. Mikrostruktura MARAGING čelika proizvedenog SLM postupkom i konvencionalnim postupcima. [41]

Prema [42] disipacija topline i brzina hlađenja dovode do stupnja pothlađivanja dovoljnog za sinkronu nukleaciju te nastaju ćelijasta zrna uslijed jednake brzine rasta u svim smjerovima. Izdužena zrna nastaju uslijed brzog rasta u smjeru toplinskog toka. Razvoj zrna je određen omjerom gradijenta temperature ( $G$ ) i brzine skrućivanja ( $R$ ). Na dnu zone taljenja temperaturni gradijent je najveći stoga je omjer  $G/R$  veći te nastaju izdužena zrna. Od dna zone taljenja prema sredini brzina skrućivanja postupno raste stoga se omjer  $G/R$  postupno smanjuje te nastaje ćelijasti oblik kristalnog zrna.

Brzina hlađenja se smanjuje akumulacijom slojeva jer se toplina akumulira u nižim slojevima što uzrokuje grublju mikrostrukturu viših slojeva. Smatra se da glavna razlika u čvrstoći između „as built“ SLM komponenata i konvencionalno proizvedenih komponenata dolazi upravo od karakteristične ćelijaste mikrostrukture. Naknadnom toplinskom obradom dozrijevanja SLM komponenata izlučuju se intermetalni precipitati, dok mikrostruktura ostaje nepromijenjena. Toplinskom obradom rastvornog žarenja pojavljuju se letvice martenzita. [37, 39, 43-44]

### 5.5.1. Svojstva čelika MARAGING 300 dobivenog SLM postupkom

U ovom diplomskom radu za eksperimentalni dio korišten je prah čelika MARAGING 300 proizvođača EOS GmbH - Electro Optical Systems, oznake EOS MaragingSteel MS1. Prema proizvođaču praha komponente izgrađene

od MS1 praha lako se obrađuju u „as built“ stanju te u je u tom stanju prisutna određena anizotropija. Viša tvrdoća komponenata može se postići toplinskom obradom dozrijevanja na 490 °C kroz 6 sati kojom se postižu tvrdoće oko 505 HV te se smanjuje ili potpuno uklanja anizotropija.

Dimenzijska točnost komponenata iznosi približno  $\pm 20 \mu\text{m}$  za manje dijelove, a hrapavost površine  $R_a$  u „as built“ stanju iznosi  $5 \mu\text{m}$ , dok srednja visina neravnina  $R_z$  iznosi  $28 \mu\text{m}$ , a nakon poliranja  $< 0,5 \mu\text{m}$ . Relativna gustoća komponenata iznosi približno 100 %. Vlačna čvrstoća komponenata na 20 °C iznosi  $1100 \pm 100 \text{ MPa}$ , a nakon toplinske obrade dozrijevanja  $2050 \pm 100 \text{ MPa}$ . Konvencionalna granica razvlačenja ( $R_{p0,2}$ ) iznosi  $1050 \pm 100 \text{ MPa}$  u horizontalnom smjeru te  $1000 \pm 100 \text{ MPa}$  u vertikalnom smjeru (vertikalni smjer podudara se sa smjerom gradnje), a nakon dozrijevanja  $1990 \pm 100 \text{ MPa}$ . Modul elastičnosti u horizontalnom smjeru iznosi  $160 \pm 25 \text{ GPa}$ , a u vertikalnom smjeru  $150 \pm 20 \text{ GPa}$ , dok nakon dozrijevanja iznosi  $180 \pm 20 \text{ GPa}$  neovisno o promatranom smjeru. Duktilnost u „as built“ stanju iznosi  $45 \pm 10 \text{ J}$ , a nakon dozrijevanja  $11 \pm 4 \text{ J}$ . Također, navodi se da se komponente nakon dozrijevanja mogu primjenjivati na temperaturama do 400 °C. [45]

Tvrdoća komponenata u „as built“ stanju iznosi 305 – 352 HV, a nakon dozrijevanja 505 – 649 HV. Za MARAGING 300 čelik proizveden postupcima lijevanja ili kovanja, nužna je toplinska obrada rastvornog žarenja prije dozrijevanja kako bi se pripremila martenzitna matrica za očvrstnuće precipitatima koji umanjuju gibanje dislokacija. Međutim značajna razlika postoji za MARAGING 300 čelik dobiven SLM postupkom koji stječe martenzitnu matricu tijekom postupka te se naknadnom toplinskom obradom koja se sastoji samo od dozrijevanja postižu visoke tvrdoće. [45-46]

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

### 6.1. Materijali i provedeni postupci

Uzorci MARAGING 300 čelika građeni su SLM postupkom na uređaju EOSINT M 270, slika 22, u Razvojno-edukacijskom centru za metalsku industriju – Metalska jezgra Čakovec.



*Slika 22. EOSINT M 270. [47]*

Uzorci su građeni s dvije različite debljine sloja taljenja praha, 40 i 50  $\mu\text{m}$ , a proizvedeni su od metalnog praha čelika MARAGING 300, oznake EOS MaragingSteel MS1 čiji je kemijski sastav prikazan u tablici 3. Korištena je unaprijed definirana parametrizacija za MS1 prah, odnosno parametri taljenja programirani od strane proizvođača uređaja kojima garantiraju potpunu gustoću dobivenih dijelova.

Tablica 3. Kemijski sastav čelika MARAGING 300.

Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)	Cr (%)	Cu (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
17-19	8,5-9,5	4,5-5,2	0,6-0,8	0,05-0,15	≤0,5	≤0,5	≤0,03	≤0,1	≤0,1	≤0,01	≤0,01

Izgrađeni su uzorci oblika pravokutne prizme veličine 30 x 30 x 5 mm, slika 23. Jedan set uzoraka s debljinama sloja taljenja od 40 i 50 μm podvrgnut je toplinskoj obradi dozrijevanja, a drugi set je podvrgnut klasičnoj toplinskoj obradi za MARAGING čelike koja se sastoji od rastvornog žarenja i dozrijevanja, tablica 4. Toplinski obrađeni uzorci uspoređeni su sa uzorcima u „as built“ stanju analizom mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu i mjerenjem mikrotvrdoće HV 0,2.



Slika 23. Uzorak MARAGING čelika dobivenog SLM postupkom.

Tablica 4. Oznake uzoraka.

Debljina sloja taljenja praha (μm)	„as built“	510 °C / 4 h / gašenje u vodi	840 °C / 1 h / gašenje u vodi / 510 °C / 4 h / zrak
40	<b>A</b>	<b>Uz 1</b>	<b>Uz 2</b>
50	<b>B</b>	<b>Uz 3</b>	<b>Uz 4</b>



Toplinska obrada radila se u klasičnoj električnoj peći s grijačima s bočne strane bez zaštitne atmosfere, slika 24. U unutrašnjosti peći nalazi se termoelement kojim se regulira temperatura u peći.



*Slika 24. Peć za toplinsku obradu.*

Toplinski obrađeni uzorci i u „as-built“ stanju rezani su na rezalici proizvođača Struers tip Accutom-2, slika 25.



*Slika 25. Rezalica Struers Accutom-2.*

Uzorci su razrezani s ciljem analize u uzdužnom i poprečnom smjeru na smjer građenja, slika 26. Za analizu mikrostrukture i mikrotvrdoće uzorci su pripremljeni standardnom metalografskom pripremom koja obuhvaća oblaganje uzoraka, brušenje i poliranje površine uzoraka te nagrivanje površine.



Slika 26. Razrezani uzorak MARAGING čelika.

Nakon rezanja, uzorci su hladno obloženi duromerom DuroCit-3 Kit, slika 27 desno, u kalupima kako bi se zaštitili, dobili uniformni oblik za automatsku primjenu i kako bi se njima lakše rukovalo. U svaki kalup položen je po jedan uzorak, orijentiran kako je prikazano na slici 27 lijevo.



Slika 27. Lijevo - Uzorci položeni u kalup. Desno - Duromer kojim se oblažu.

Nakon oblaganja uzorci su brušeni i polirani kako bi se uklonili slojevi prljavštine, adsorbiranih plinova i oksida. Brušenje i poliranje provodilo se na uređaju Struers Pedemin prikazanom na slici 28.



*Slika 28. Uređaj za brušenje i poliranje Struers Pedemin.*

Brušenje se provodilo brusnim papirima gradacije od veće granulacije abraziva prema manjoj uz obilato zalijevanje vodom. Nakon faze brušenja slijedilo je poliranje dijamantnom pastom granulacije abraziva od 9  $\mu\text{m}$  uz lubrikant, a nakon toga dijamantnom pastom granulacije abraziva od 3  $\mu\text{m}$  uz lubrikant. U međukoracima uzorci su ispirani vodom. Cilj ove pripreme je dobivanje čiste zrcalne površine, bez brazdi i oštećenja kako je prikazano na slici 29.



Slika 29. Uzorci nakon metalografske pripreme.

S ciljem razvijanja mikrostrukture za daljnje analize se nagriza 3% nitalom (otopinom  $HNO_3$  i etanola) koji nagriza granice  $\alpha$ -faze. Analiza mikrostruktura napravljena je pomoću svjetlosnog mikroskopa tipa Olympus prikazanog na slici 30 te računalnog programa IC Measure 2.0.0.245.

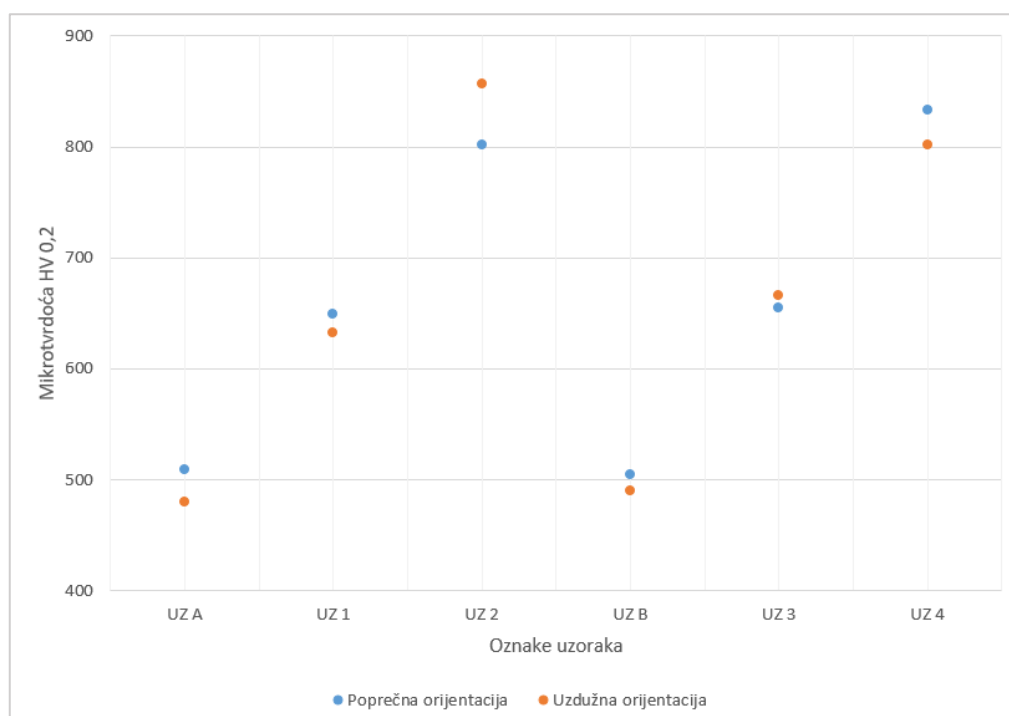


Slika 30. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51 (lijevo) i mikrotvrdomjer PMT3 (desno).

Mikrotvrdoća uzoraka ispitana je Vickersovom metodom na uređaju PMT3, slika 30, a korišten je uteg mase 200 g. Na svakom uzorku napravljena su tri mjerenja, a prikazani rezultati u tablici 5 predstavljaju srednje vrijednosti izmjerenih vrijednosti tvrdoće. Radi preglednosti, srednje vrijednosti mikrotvrdoće prikazane su i grafički, slika 32.

Tablica 5. Srednje vrijednosti mikrotvrdoće.

Debljina sloja taljenja praha ( $\mu\text{m}$ )	Oznaka uzorka	Mikrotvrdoća za poprečnu orijentaciju (HV)	Mikrotvrdoća za uzdužnu orijentaciju (HV)
40	UZ A	509	480
	UZ 1	649	633
	UZ 2	802	857
50	UZ B	505	490
	UZ 3	655	666
	UZ 4	833	802



Slika 31. Grafički prikaz srednjih vrijednosti mikrotvrdoće.

## 6.2. Rezultati i diskusija

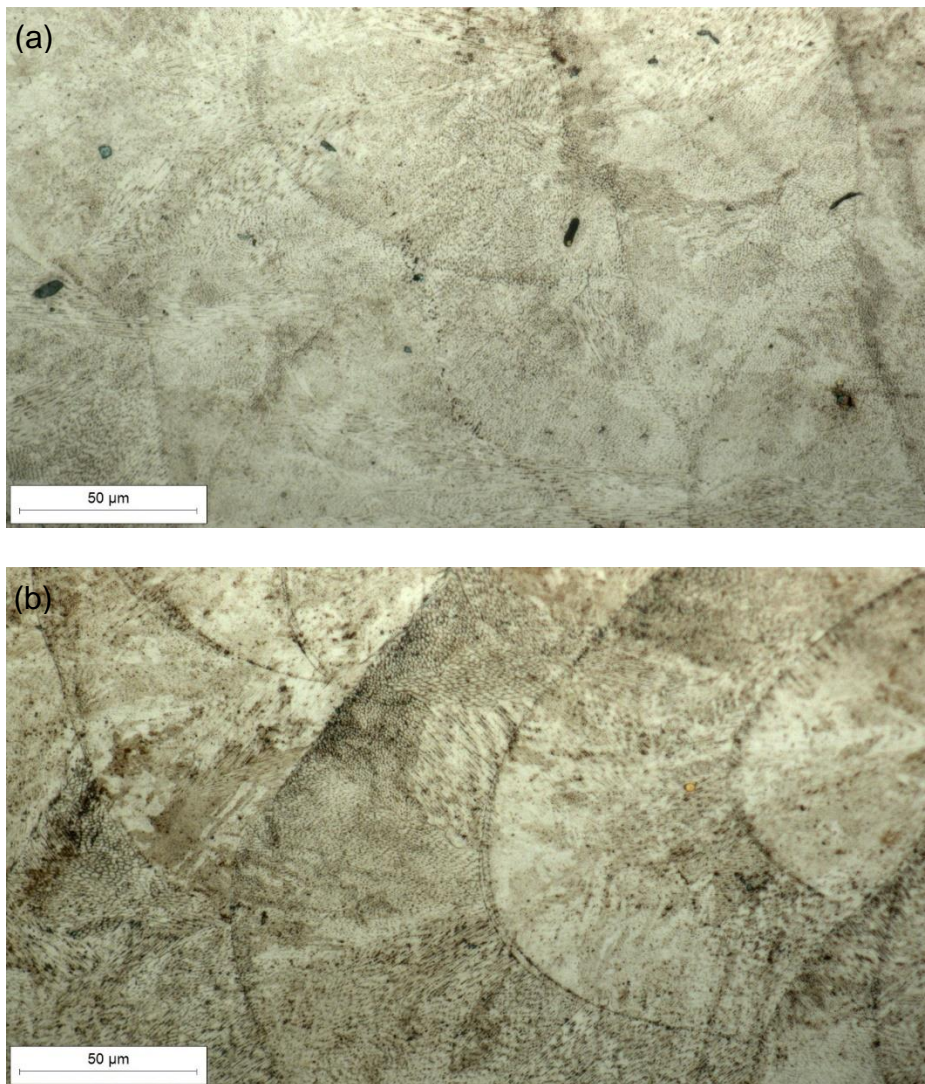
Na slici 32 su prikazani poprečni i uzdužni presjeci uzoraka u „as built“ stanju s odgovarajućim debljinama sloja taljenja i povećanjem od 200 x. Vidljivi su slojevi taljenja praha, odnosno zone taljenja praha, koje su tipičnog paraboloidnog oblika, te granice staljivanja. U ovom stanju nema precipitata.



Slika 32. Povećanje 200 x. (a) Poprečni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 40 μm. (b) Uzdužni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 50 μm.

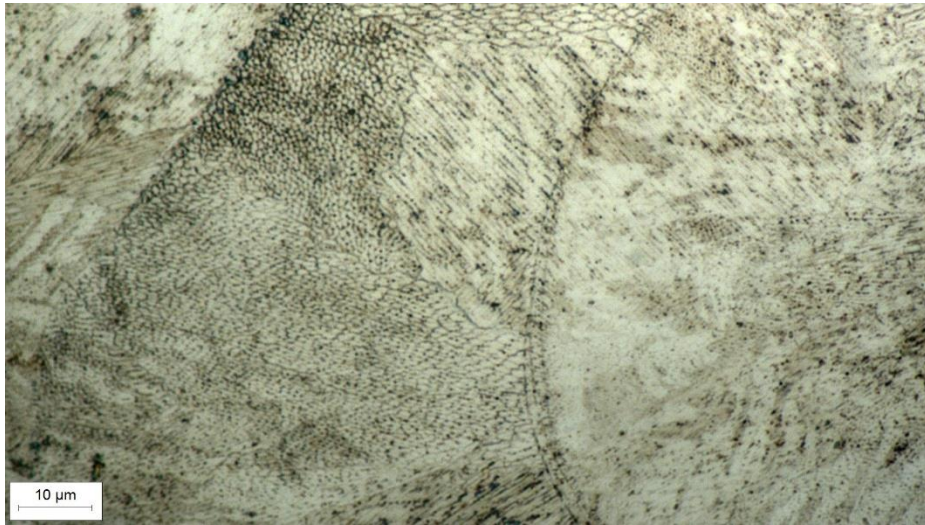
Na slici 33 prikazani su isti uzorci s povećanjem od 500 x. Jasno je vidljiva heterogena dendritična mikrostruktura kao što je opisano u literaturi

[41-44, 46]. Mikrostruktura se sastoji od ćelijastih dendrita s izraženijom uniformnosti kristalnih ćelija, te od izduženih dendrita koji se većinom nalaze na krajevima zone taljenja, a posljedica su velikih temperaturnih gradijenata te je takva mikrostruktura svojom morfologijom vrlo slična mikrostrukturi zavarenih spojeva kod MARAGING čelika. Također, pore su vrlo rijetko prisutne što znači da je postignuta gotovo 100 %-tna gustoća.



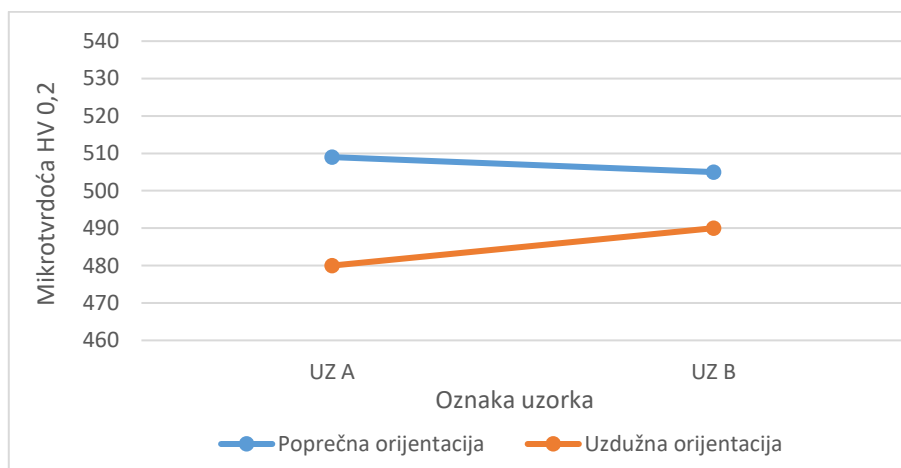
Slika 33. Povećanje 500 x. (a) Poprečni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 40 μm. (b) Uzdužni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 50 μm.

Jedan od uzoraka u „as built“ stanju povećan 1000 x prikazan je na slici 34. Ovdje se jasnije vide ćelijasti i izduženi dendriti koji često prelaze granice zone taljenja indicirajući epitaksijalni rast zrna opisan u literaturi [42].



Slika 34. Uzorak u "as built" stanju povećan 1000 x.

Mikrotvrdoće uzoraka u „as built“ stanju prikazane su grafički, slika 35. Vidljivo je da su mikrotvrdoće uzoraka približno jednake iako je uzorak A imao manju debljinu sloja taljenja praha nego uzorak B, stoga ovdje debljina sloja taljenja nije utjecala na postizivu tvrdoću. Tvrdoće u poprečnom smjeru nešto više od tvrdoća u uzdužnom smjeru.



Slika 35. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u „as built“ stanju.

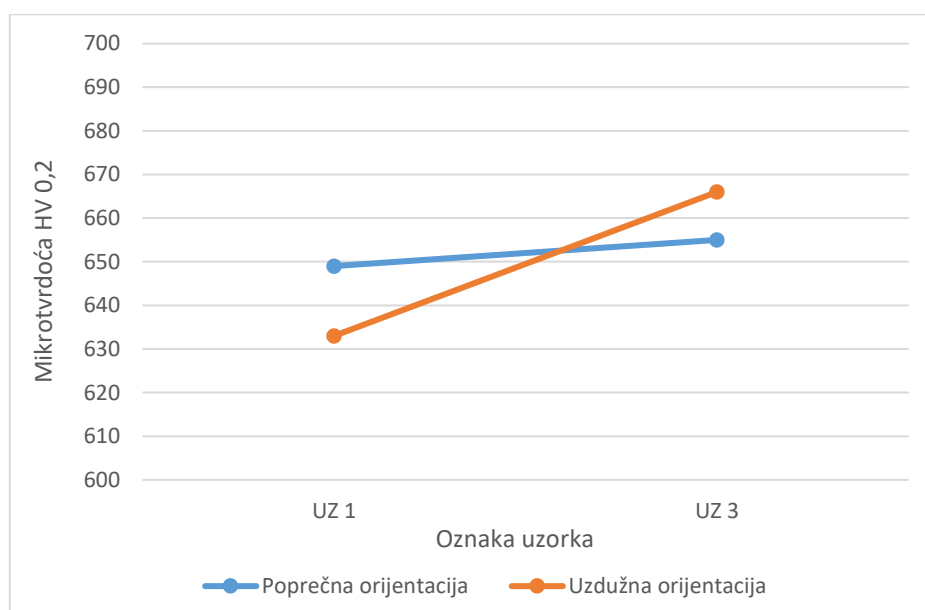


Uzdužni i poprečni presjeci uzoraka koji su podvrgnuti toplinskoj obradi dozrijevanja prikazani su na slici 36 s odgovarajućim debljinama sloja taljenja i povećanjem od 500 x. Na slici 36 su i dalje jasno vidljive linije staljivanja i ćelijasta morfologija mikrostrukture je i dalje prisutna budući da uzorci nisu ušli u područje prekrystalizacije, već je provedenom toplinskom obradom došlo do izlučivanja precipitata, prvenstveno  $\text{Ni}_3\text{X}$  precipitata, odnosno  $\eta$ -faze gdje je  $\text{X} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mo}$  koji su sferičnog oblika kao i  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  precipitata ili  $\mu$ -faze.



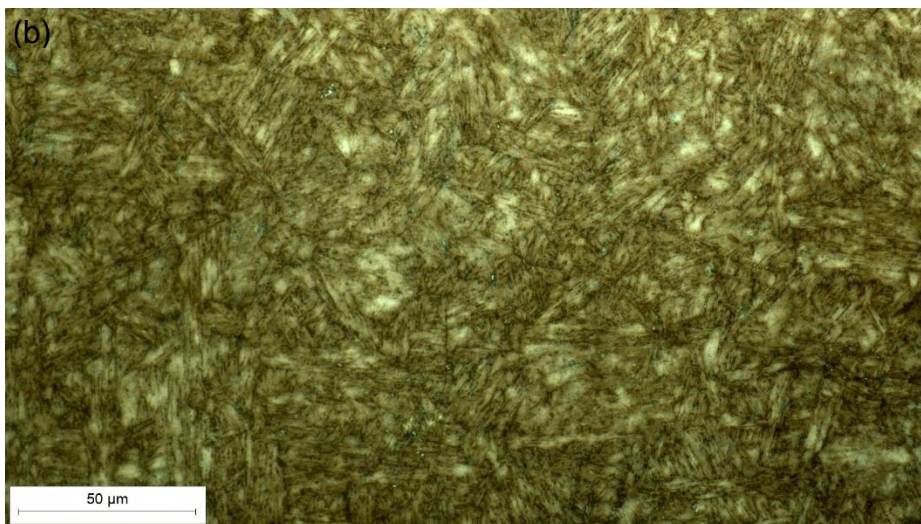
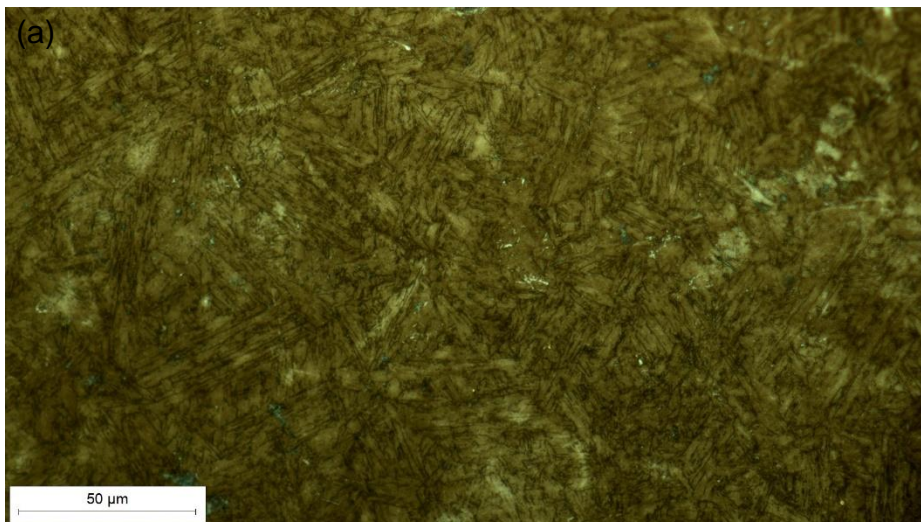
Slika 36. Povećanje 500 x. (a) Uzdužni presjek uzoraka obrađenih dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 40  $\mu\text{m}$ . (b) Poprečni presjek uzoraka obrađenih dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 50  $\mu\text{m}$ .

Na slici 37 grafički su prikazane srednje vrijednosti izmjerenih mikrotvrdoća uzoraka koji su prošli toplinsku obradu dozrijevanja na 510 °C u trajanju od 4 sata. Zaključuje se da su izlučeni precipitati utjecali na povećanje tvrdoće, koja je prosječno viša za oko 150 HV za obje debljine taljenja. Prema dobivenim rezultatima, debljina sloja taljenja nije imala utjecaja na postizivu tvrdoću.



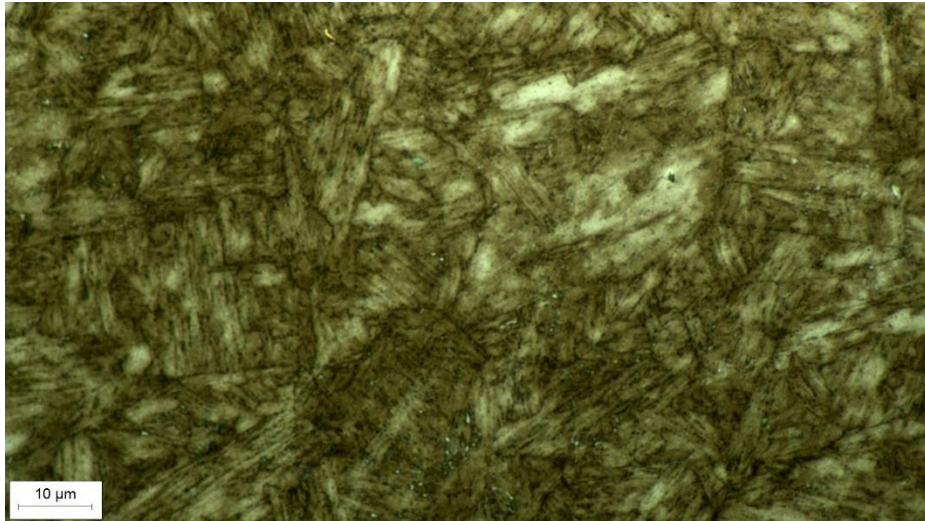
Slika 37. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u koji su prošli toplinsku obradu dozrijevanja.

Uzdužni i poprečni presjeci uzoraka koji su podvrgnuti toplinskoj obradi rastvornog žarenja i dozrijevanja (840 °C na 1 sat, gašenje u vodi, 510 °C na 4 sata, hlađenje na zraku) s odgovarajućim debljinama sloja taljenja i povećanjem od 500 x prikazani su na slici 38. Vidljivo je da je ćelijasta morfologija mikrostrukture potpuno nestala, kao i linije staljivanja jer su uzorci na temperaturi rastvornog žarenja bili u austenitnom području (iznad 800 °C), a nakon gašenja struktura je martenzitna. Nastala martenzitna struktura grublje je morfologije, a sastoji se od masivnih martenzitnih blokova unutar kojih su snopovi finih paralelnih, vrlo izvitoperenih martenzitnih letvica (engl. lathe – like martensite), a vidljivi su također i izlučeni precipitati.



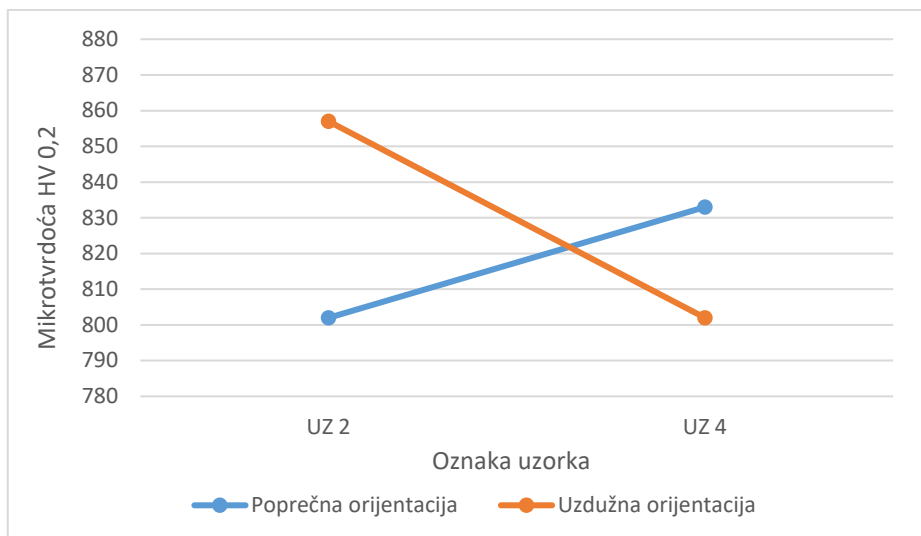
Slika 38. Povećanje 500 x. (a) Uzdužni presjek uzoraka obrađenih rastvornim žarenjem i dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 40 μm. (b) Poprečni presjek uzoraka obrađenih rastvornim žarenjem i dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 50 μm.

Na slici 39 jedan od uzoraka povećan je 1000 x. Ovdje je jasnije vidljiva martenzitna mikrostruktura i precipitati.



*Slika 39. Uzorak koji je prošao rastvorno žarenje i dozrijevanje povećan 1000 x.*

Na slici 40 su grafički prikazane srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka koji su prošli toplinsku obradu rastvornog žarenja na 840 °C kroz 1 sat i zatim dozrijevanja na 510 °C kroz 4 sata. Martenzitna transformacija te izlučivanje precipitata utjecalo je na značajnije povećanje tvrdoće, koja je za obje debljine taljenja viša za oko 350 HV u odnosu na „as-built“ stanje, a što je vidljivo i na slici 31. Kod ovih uzoraka uočeno je da uzorci s većom debljinom sloja taljenja imaju nešto nižu tvrdoću u odnosu na uzorke s 10 μm manjom debljinom taljenja i to za prosječno 25 HV.



Slika 40. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u koji su prošli toplinsku obradu rastvornog žarenja i dozrijevanja.

Usporedbom dobivenih tvrdoća s tvrdoćama koje se za istu provedenu toplinsku obradu dobiju kod MARAGING čelika jednakog kemijskog sastava proizvedenih klasičnim postupcima, uočeno je da je tvrdoća kod uzoraka dobivenih SLM postupkom viša za 270 – 300 HV, ovisno o debljini sloja taljenja.

## 7. ZAKLJUČAK

Alatni čelici koriste se za izradu alata kojima se oblikuju tehnički materijali jer posjeduju visoku otpornost na trošenje i otpornost na popuštanje. Ta svojstva alatni čelici duguju mikrostrukturi koja se sastoji od martenzita s visokim udjelom karbida. Kao zamjena alatnih čelika za topli rad koriste se MARAGING čelici koji spadaju u konstrukcijske visokočvrste čelike, a posjeduju vrlo visoku čvrstoću i tvrdoću uz vrlo visoku duktilnost. Za razliku od većine alatnih čelika, njihova martenzitna mikrostruktura nije postignuta relativno visokom količinom ugljika, nego nikla.

Alatni čelici konvencionalno se proizvode pretaljivanjem u pećima te se nakon toga lijevaju u kalupe ili kokile. Konvencionalno proizvedeni MARAGING čelici obično se isporučuju s potpuno martenzitnom mikrostrukturom, bez precipitata. Precipitati nastaju tijekom toplinske obrade dozrijevanja. Noviji postupci proizvodnje MARAGING čelika uključuju metalurgiju praha i aditivne tehnologije, kao što je postupak selektivnog laserskog taljenja – SLM gdje se proizvod gradi direktno iz praha metala upotrebom lasera kao izvora energije.

Kod SLM-a se zone taljenje vrlo brzo hlade stoga se martenzitna mikrostruktura postiže još za vrijeme postupka te bi se zbog toga moglo pretpostaviti da je mikrostruktura također bez precipitata, kao i kod konvencionalno proizvedenih MARAGING čelika. Analizom mikrostrukture „as built“ uzoraka to je i pokazano, a u literaturi [41] se navodi da je osim martenzita prisutan i zaostali austenit, većinom po granicama zona taljenja.

Zbog toga komponente proizvedene SLM-om od MARAGING čelika tipično ne prolaze rastvorno žarenje prije dozrijevanja, za razliku od konvencionalno proizvedenih komponenata, pa im je mikrostruktura nakon dozrijevanja općenito različita od konvencionalno proizvedenih komponenata nakon dozrijevanja. Na taj način komponente proizvedene SLM postupkom

mogu i bez rastvornog žarenja postići dovoljno visoke tvrdoće za komercijalnu upotrebu.

Prema proizvođaču, komponente proizvedene SLM postupkom na EOSINT M 270 nakon toplinske obrade dozrijevanja, bez rastvornog žarenja, dostižu tvrdoće od oko 650 HV zbog izlučivanja precipitata, što je i pokazano. Međutim, u eksperimentalnom dijelu rada također je pokazano da rastvorno žarenje prije dozrijevanja kod SLM komponenata doprinosi ujednačenijoj mikrostrukturi, koja se sastoji od letvica martenzita, te znatno višoj tvrdoći, oko 800 HV. Kako bi se odredili optimalni parametri toplinske obrade potrebna su daljnja istraživanja.

Ovaj rad također pokazuje da je potrebno provesti analizu inače dobro poznatih materijala dobivenih aditivnim tehnologijama kako bi se bolje razumjela njihova mikrostruktura, a onda i svojstva.

## LITERATURA

- [1] Global crude steel output <<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/Global-crude-steel-output-decreases-by-0.9--in-2020.html>> (pristupljeno: 6.7.2021.)
- [2] Stupnišek M., Cajner F. (1995) *Osnove tolpinske obrade metala*. 11. preuređeno izd. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [3] Verhoeven J. (2007) *Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist*. Ohio: ASM International Materials Park.
- [4] Ivušić V. et al. (2011) *Materijali 1*. 3. izd. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [5] Cayron, C. (2012) One-step model of the face-centred-cubic to body-centred-cubic martensitic transformation. *Acta Crystallographica*. vol. A69, str. 498-509.
- [6] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J. (2002) *Svojstva i primjena materijala*. 6. izd. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [7] Landek, D. (2016) *Posebni metalni materijali (autorizirane podloge za predavanja iz područja alatnih materijala)*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [8] H13 Tool Steel - Chromium Hot-Work Steels (2013) <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9107>> (pristupljeno: 7.4.2021.)
- [9] Cajner, F., Landek, D., Leskovšek V. (2010) Surface modifications of maraging steels used in the manufacture of moulds and dies. *Materiali in Tehnologije*. vol. 44. no. 2. str. 85-91.
- [10] Novosel, M., Cajner, F., Krumes, D. (1996) *Alatni materijali*. Slavonski Brod: Strojarski fakultet.
- [11] Bell, T. (2020) The History of Steel. <<https://www.thoughtco.com/steel-history-2340172>> (pristupljeno: 3.5.2021.)



- [12] Schifman J. (2018) The Entire History of Steel.  
<<https://www.popularmechanics.com/technology/infrastructure/a20722505/history-of-steel/>> (pristupljeno: 3.5.2021.)
- [13] Mesquita R. (2016) *Tool Steels. Properties and Performance*. Florida: Taylor & Francis Group.
- [14] Ćorić, D. (2017) *Posebni metalni materijali – III. Dio*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [15] Slokar, Lj. (2015) *Metalurgija praha i sinter materijali*. Zagreb: Metalurški fakultet.
- [16] Golubić S. (2019) *Tehnički materijali I. dio. Metalni materijali*. Bjelovar: Veleučilište u Bjelovaru
- [17] Powder Metallurgy < <http://www.metalparts.cn/powder-metallurgy>> (pristupljeno: 7.5.2021.)
- [18] Processing of Graphene/CNT-Metal Powder  
<[https://www.researchgate.net/publication/327983009\\_Processing\\_of\\_GrapheneCNT-Metal\\_Powder#pf3](https://www.researchgate.net/publication/327983009_Processing_of_GrapheneCNT-Metal_Powder#pf3)> (pristupljeno: 7.5.2021.)
- [19] What is additive manufacturing? Applications, technologies and benefits  
<<https://bitfab.io/blog/additive-manufacturing/>> (pristupljeno: 1.6.2021.)
- [20] Jorge Bártolo P. (2011) *History of Stereolithography. Stereolithography: Materials, Processes, and Applications*. New York: Springer-Verlag New York Inc.
- [21] Kruth J. P. (1991) Material increase manufacturing by rapid prototyping Techniques. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 40. no. 2. str. 577–639.
- [22] Gibson I., Rosen D. W., Stucker B. (2009) *Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. New York: Springer.
- [23] Šolić, S., Schauerl, Z. i Tropša, V. (2018) Aditivne tehnologije – postupci, materijali, struktura i svojstva. U: Mikota, M. (ur.) *Book of Abstracts, 22nd International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2018*. Senj.

- [24] The Future of Exploration Starts With 3-D Printing  
<[https://www.nasa.gov/exploration/systems/sls/j2x/3d\\_print.html](https://www.nasa.gov/exploration/systems/sls/j2x/3d_print.html)>  
(pristupljeno: 25.5.2021.)
- [25] Yap C.Y.et al. (2015) *Review of selective laser melting: Materials and applications*. Applied Physics Reviews 2, 041101 URL:  
<<https://doi.org/10.1063/1.4935926>>
- [26] Kurzynowski, T. et al. (2012) Parameters in Selective Laser Melting for processing metallic powders. Proceedings of SPIE. URL:  
<<https://doi.org/10.1117/12.907292>>
- [27] Lee H. et al. (2017) Lasers in additive manufacturing: A review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. vol. 4, no. 3, str. 307-322.
- [28] Brueckner, F., Seidel, A., Mirko, R., Lopez, E., Willner, R., Eckhard, B., Christoph, L. (2017) Enhanced Manufacturing Possibilities Using Multi-Materials in Laser Metal Deposition. *Journal of Laser Applications*. Vol. 30, no. 3
- [29] Yan, J., Zhou, Y., Gu, R., Zhang, X., Quach, W., Yan, M. (2019) A Comprehensive Study of Steel Powders (316L, H13, P20 and 18Ni300) for Their Selective Laser Melting Additive Manufacturing. *Metals*. vol. 9, no.1: 86.
- [30] Li, R. et al. (2012) Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. vol. 59, no. 9-12. str. 1025–1035.
- [31] Shiomi, M., Osakada, K., Nakamura, T., Yamashita, T., Abe, F. (2004) Residual Stress within Metallic Model Made by Selective Laser Melting Process. *CIRP Annals*. vol. 53, no. 1, str. 195-198.
- [32] Laakso, P., Riipinen, T., Laukkanen, A., Andersson, T., Jokinen, A., Revuelta, A., Ruusuvoori, K. (2016) Optimization and Simulation of SLM Process for High Density H13 Tool Steel Parts. *Physics Procedia*. vol. 83, str. 26-35.

- [33] Suzuki A., Nishida R., Takata N., Kobashi M., Kato M. (2019) Design of laser parameters for selectively laser melted maraging steel based on deposited energy density. *Additive Manufacturing*. vol. 28, str. 160-168.
- [34] Mertens, R., Vrancken, B., Holmstock, N., Kinds, Y., Kruth, J., Van Humbeeck, J. (2016) Influence of Powder Bed Preheating on Microstructure and Mechanical Properties of H13 Tool Steel SLM Parts. *Physics Procedia*. vol. 83, str. 882-890.
- [35] Lachmayer, R., Zghair, Y., Klose, C., Nürnberger, F. (2016) *INTRODUCING SELECTIVE LASER MELTING TO MANUFACTURE MACHINE ELEMENTS*. INTERNATIONAL DESIGN CONFERENCE - DESIGN 2016. Dubrovnik.
- [36] Mutua, J., Nakata, S., Onda, T., Chen, Z. (2018) Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel. *Materials & Design*. vol. 139, no. 5, str. 486-497.
- [37] Kruth, J., Badrossamay, M., Yasa, E., Deckers, J., Thijs, L., Humbeeck, J. (2010) *Part and material properties in selective laser melting of metals*. 16th International Symposium on Electromachining, ISEM 2010.
- [38] Song, B., Zhao, X., Li, S., Han, C., Wei, Q., Wen, S., Liu, J., Shi, Y. (2015) Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*. vol. 10, str. 111-125.
- [39] Oliveira A.L. (2019) *EFFECT OF HEAT TREATMENT ON SLM MARAGING C-300 STEEL PARTS*. Magistarski rad. Porto: À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS.
- [40] Takata, N., Nishida, R., Suzuki, A., Kobashi, M., Kato, M. (2018) Crystallographic Features of Microstructure in Maraging Steel Fabricated by Selective Laser Melting. *Metals* vol. 8, no.6 :440.
- [41] Jäggle, E., Sheng, Z., Kürnsteiner, P., Ocylok, S., Weisheit, A., Raabe, D., Requena, G. (2017) Comparison of Maraging Steel Micro-and Nanostructure

- Produced Conventionally and by Laser Additive Manufacturing. *Materials*. 10. no. 1: 8.
- [42] Tan C., Zhou K., Ma, W., Zhang P., Liu, M., Kuang, T. (2017) Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel. *Materials & Design*. vol. 134, str. 23-34.
- [43] Becker, T., Dimitrov, D. (2016) The achievable mechanical properties of SLM produced Maraging Steel 300 components. *Rapid Prototyping Journal*. Vol. 22, str. 487-494.
- [44] Mooney, B., Kourousis, K. (2020) A Review of Factors Affecting the Mechanical Properties of Maraging Steel 300 Fabricated via Laser Powder Bed Fusion. *Metals* 10, no. 9: 1273.
- [45] EOS MaragingSteel MS1 <<https://store.eos.info/collections/metal-powder/products/eos-maragingsteel-ms1>> (pristupljeno: 1.7.2021.)
- [46] Bai, Y., Wang, D., Yang, Y., Wang, H. (2019) Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of maraging steel by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. vol. 760, str. 105-117.
- [47] EOS EOSINT M 270 3D Printer Software <<https://www.3dprinter.eos.com/printers/eos-eosint-m-270-3d-printer-software/>> (pristupljeno: 6.7.2021.)

## POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz mikrostruktura u Fe-C dijagramu za metastabilnu kristalizaciju. [4].....	4
Slika 2. Dio dijagrama $Fe - Fe_3C$ . [2].....	6
Slika 3. Bainova deformacija rešetke. Atomi željeza prikazani su crno, a atomi ugljika sivo. [5].....	7
Slika 4. Realni fazni dijagram Fe-Ni legura. [9] .....	12
Slika 5. Ovisnost postizive tvrdoće o temperaturi i vremenu trajanja dozrijevanja. [10].....	14
Slika 6. Dijagram dozrijevanja čelika MARAGING 300. [10] .....	15
Slika 7. Dijagram postupka toplinske obrade MARAGING čelika. RŽ – rastvorno žarenje, S – dozrijevanje. [10] .....	16
Slika 8. Shema dobivanja čelika i ljevova. [6].....	18
Slika 9. Slijed tehnoloških operacija metalurgije praha. [17] .....	24
Slika 10. Kompaktiranje i sinteriranje praha. [18] .....	25
Slika 11. Podjela tehnologija proizvodnje. [19].....	25
Slika 12. SLM postupak proizvodnje. [25] .....	30
Slika 13. Shematski prikaz SLM postupka. [26] .....	31
Slika 14. Apsorbancija nekih metala. [28] .....	32
Slika 15. (a) Shematski prikaz sloja oksida na čestici metalnog praha. (b) Apsorbancija čestice metalnog praha. [29] .....	33
Slika 16. Prikaz efekta balling. [30] .....	34
Slika 17. Raslojavanje uslijed zaostalih naprezanja. [25] .....	35
Slika 18. Prikaz glavnih parametara SLM postupka. [33] .....	36
Slika 19. Fe-Ni-Co-Mo-Ti fazni dijagram. [40] .....	40
Slika 20. Prikaz zona taljenja, poprečni presjek. [37] .....	41
Slika 21. Mikrostruktura MARAGING čelika proizvedenog SLM postupkom i konvencionalnim postupcima. [41] .....	42
Slika 22. EOSINT M 270. [47] .....	44
Slika 23. Uzorak MARAGING čelika dobivenog SLM postupkom. ....	45
Slika 24. Peć za toplinsku obradu. ....	46

Slika 25. Rezalica Struers Accutom-2. ....	46
Slika 26. Razrezani uzorak MARAGING čelika. ....	47
Slika 27. Lijevo - Uzorci položeni u kalup. Desno - Duromer kojim se oblažu. .....	47
Slika 28. Uređaj za brušenje i poliranje Struers Pedemin. ....	48
Slika 29. Uzorci nakon metalografske pripreme. ....	49
Slika 30. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51 (lijevo) i mikrotvrdomjer PMT3 (desno). ....	49
Slika 31. Grafički prikaz srednjih vrijednosti mikrotvrdoće. ....	50
Slika 32. Povećanje 200 x. (a) Poprečni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 40 $\mu\text{m}$ . (b) Uzdužni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 50 $\mu\text{m}$ . ....	51
Slika 33. Povećanje 500 x. (a) Poprečni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 40 $\mu\text{m}$ . (b) Uzdužni presjek uzoraka u „as built“ stanju s debljinom sloja taljenja od 50 $\mu\text{m}$ . ....	52
Slika 34. Uzorak u "as built" stanju povećan 1000 x. ....	53
Slika 35. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u „as built“ stanju. ....	53
Slika 36. Povećanje 500 x. (a) Uzdužni presjek uzoraka obrađenih dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 40 $\mu\text{m}$ . (b) Poprečni presjek uzoraka obrađenih dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 50 $\mu\text{m}$ . ....	54
Slika 37. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u koji su prošli toplinsku obradu dozrijevanja. ....	55
Slika 38. Povećanje 500 x. (a) Uzdužni presjek uzoraka obrađenih rastvornim žarenjem i dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 40 $\mu\text{m}$ . (b) Poprečni presjek uzoraka obrađenih rastvornim žarenjem i dozrijevanjem s debljinom sloja taljenja od 50 $\mu\text{m}$ . ....	56
Slika 39. Uzorak koji je prošao rastvorno žarenje i dozrijevanje povećan 1000 x. ....	57
Slika 40. Srednje vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka u koji su prošli toplinsku obradu rastvornog žarenja i dozrijevanja. ....	58

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav čelika H13. [8] .....	10
Tablica 2. Parametri SLM postupka. [35] .....	37
Tablica 3. Kemijski sastav čelika MARAGING 300. ....	45
Tablica 4. Oznake uzoraka.....	45
Tablica 5. Srednje vrijednosti mikrotvrdoće.....	50