

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

*Horvat Tomislav*

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure  
Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN**

Mentor:

*Izv.prof.dr.sc. Darko Landek, dipl.ing*

Student:

*Horvat Tomislav*

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno uz stručnu pomoć mentora izv. prof. dr. sc. Darka Landeka, koristeći rezultate dobivene ispitivanjem u eksperimentalnom dijelu rada, znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svim profesorima i asistentima fakulteta na prenesenom znanju tijekom studija, kao i stručnom osoblju koje je uvelike olakšalo moj život na fakultetu. Posebno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Darku Landeku koji je nesebično ulagao svoje vrijeme, iskustvo i znanja kako bi mi pomogao u realizaciji ovog rada ali i odlukama vezanim uz moju profesionalnu budućnost.

Također, zahvaljujem se svojim roditeljima na bezuvjetnoj podršci i nadljudskim naporima tijekom mog dugogodišnjeg školovanja.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Tomislav Horvat**

Mat. br.: 0035191262

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V  
primjenom prevlake PACVD TiN**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**Increasing resistance to adhesive wear of titanium alloy Ti6Al4V  
applying coating PACVD TiN**

Opis zadatka:

Titanova legura Ti6Al4V uobičajeno se primjenjuje za visokonapregnute konstrukcijske dijelove u strojarstvu i implantate u medicini. U obje primjene površinu legure treba učiniti otpornijom na trošenje. U radu treba opisati svojstva i prevlačenje legure Ti6Al4V postupkom PACVD.

U eksperimentalnom dijelu rada provesti prevlačenje uzoraka Ti6Al4V legure postupkom PACVD prevlakom TiN, karakterizaciju prevlake te ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje prevučениh i neprevučениh ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V. Karakterizacijom svojstava prevlake TiN obuhvatiti ispitivanje adhezivnosti, debljine, mikrotvrdoće i EDX analizu kemijskog sastava prevlake. Mjerenjem faktora trenja i analizom istrošenih površina svjetlosnom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom usporediti otpornost na adhezijsko trošenje prevučениh i neprevučениh uzoraka.

Na osnovi rezultata ispitivanja procijeniti utjecaj PACVD prevlačenja na svojstva leguri Ti6Al4V i povišenje njene otpornosti na adhezijsko trošenje.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

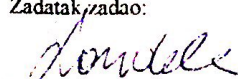
Predviđeni datumi obrane:

25. travnja 2016.

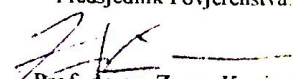
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.  
3. rok: 17. rujna 2016.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.  
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

  
Izv.prof. dr.sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Zoran Kunica

# SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	1
POPIS SLIKA .....	3
POPIS TABLICA .....	5
POPIS OZNAKA .....	6
SAŽETAK .....	7
SUMMARY .....	8
1. UVOD .....	9
TEORIJSKI DIO.....	10
2. TITANOVE LEGURE .....	11
2.1 Vrste i podjela titanovih legura.....	11
2.2 Svojstva i primjene legure Ti6Al4V .....	14
3. PREVLAČENJE TITANOVIIH LEGURA POSTUPKOM PACVD.....	18
3.1 Osnovni principi rada PACVD postupka .....	18
3.2 Svojstva PACVD prevlaka na titanovim legurama .....	21
4. KARAKTERIZACIJA PREVLAKE TiN.....	24
4.1 Ispitivanje hrapavosti i topografije površine.....	24
4.2 Ispitivanje adhezivnosti prema metodi VDI 3198.....	25
4.3 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom.....	27
4.4 Ispitivanje mikrostrukture prevlake svjetlosnom i elektronskom mikroskopijom.....	29
4.5 Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće .....	32
4.6 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „Block on Ring“ .....	36
EKSPERIMENTALNI DIO.....	37
5. PRIPREMA ISPITNIH UZORAKA .....	38
5.1 Materijal ispitnih uzoraka i plan ispitivanja .....	38
5.2 PACVD prevlačenje ispitnih uzoraka .....	39
<i>Fakultet strojarstva i brodogradnje</i> .....	1

6. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA .....	40
6.1 Ispitivanje hrapavosti površine .....	40
6.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 te ispitivanje debljine prevlake .....	42
6.3 Ispitivanje mikrostrukture prevlake .....	45
6.4 Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće .....	47
6.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „Block on Ring“ .....	49
7. ZAKLJUČAK .....	53
LITERATURA .....	54

# POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura alfa legure Ti 5Al-2.5Sn [2]: .....	11
Slika 2. Mikrostruktura alfa + beta legure Ti-6Al-4V [2]: .....	11
Slika 3. Mikrostruktura beta legure Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo [2]: .....	11
Slika 4. Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o udjelu aluminija [7].....	14
Slika 5. Mikrostruktura legure Ti6Al4V u ovisnosti o toplinskoj obradi: [8] .....	15
Slika 6. Slika 6. Primjeri primjene Ti6Al4V legure u biomedicini: a) korijen zuba izrađen od Ti6Al4V [13], b) umjetni kuk [14].....	16
Slika 7. Mlazni motor sa dijelovima od Ti6Al4V legure [17] .....	17
Slika 8. Glava palice za golf izrađena od Ti6Al4V legure [16].....	17
Slika 9. Vijci kotača automobila NISSAN BE ONE [15].....	17
Slika 10. Shematski prikaz PACVD sustava [12].....	18
Slika 11. Uređaj RUBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u .....	19
Slika 12. Debljine različitih prevlaka [12].....	21
Slika 13. Tvrdća različitih prevlaka [12].....	21
Slika 14. Poprečni presjek Ti(C,N) prevlake prikazan pomoću SEM-a [12].....	22
Slika 15: Ti6Al4V umjetni kuk prevučen prevlakom TiN [19].....	23
Slika 16: Ti6Al4V komponente za potpunu zamjenu kuka prevučene prevlakom TiN [19]...	23
Slika 17: Amplitudni parametri hrapavosti [21].....	24
Slika 18. Ispitivanje adhezivnosti na Rockwell-owom tvrdomjeru .....	25
Slika 19: Ocjena adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198 [22] .....	26
Slika 20: TRIBOtechnic Calotester [23].....	27
Slika 21: Određivanje debljine prevlake kalotestom [23].....	28
Slika 22: Metoda određivanje debljine prevlake [21].....	28

Slika 23: Svjetlosni mikroskop [26].....	29
Slika 24: Ispitivanje traga trošenja na svjetlosnom mikroskopu na FSB-u.....	30
Slika 25: Suvremeni skenirajući elektronski mikroskop „ZEISS EVO“ [25].....	31
Slika 26: Vickers metoda [28].....	32
Slika 27: Fischerscope H100C ( <a href="#">Helmut Fischer GmbH</a> ), Institut Jožef Stefan u Ljubljani. [29].....	33
Slika 28: Shematska ilustracija podataka u dijagramu sila –pomak koji pokazuje bitne parametre mjerenja [ 30].....	34
Slika 29: Shematska ilustracija procesa rasterećenja koji prikazuje parametre koji karakteriziraju kontaktnu geometriju [ 30].....	34
Slika 30 : Princip metode „Block on Ring“ [31].....	36
Slika 31. Profil hrapavosti neprevučene Ti6Al4V legure.....	40
Slika 32. Profil hrapavosti sa TiN prevučene Ti6Al4V legure.....	41
Slika 33. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri Ti6Al4V.....	42
Slika 34. Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake na leguri snimljen svjetlosnim mikroskopom.....	43
Slika 35. Slika jezgre Ti6Al4V legure pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu....	45
Slika 36. Slika ruba Ti6Al4V legure.....	46
Slika 37. Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće prevlake PACVD TiN na uređaju Fischerscope H100C.....	48
Slika 38. Kalibracija opruge uređaja za ispitivanje faktora trenja.....	49
Slika 39. Faktor trenja Ti6Al4V legure s i bez prevlake u ovisnosti o putu trošenja.....	50
Slika 40. Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu s povećanjem 500:1 .....	51



## POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851.....	14
Tablica 2. Mehanička svojstva Ti6Al4V legure .....	16
Tablica 3. Uobičajeno raspon radnih parametar PACVD postupka [12].....	20
Tablica 4. Tipovi tvrdoća prema Vickersu u ovisnosti od opterećenja.....	33
Tablica 5. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851.....	38
Tablica 6. Plan ispitivanja.....	38
Tablica 7. Osnovni parametri prevlačenja legure Ti6Al4V prevlakom PACVD TiN.....	39
Tablica 8. Rezultati mjerenja hrapavosti površine neprevučene Ti6Al4V legure.....	40
Tablica 9. Rezultati mjerenja hrapavosti površine sa TiN prevučene Ti6Al4V legure.....	41
Tablica 10. Postupak karakterizacije prevlake .....	42
Tablica 11. Parametri ispitivanja kalotestom.....	43
Tablica 12. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće jezgre osnovnog materijala.....	47
Tablica 13. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka na uređaju Fischerscope H100C.....	48
Tablica 14. Rezultati mjerenja traga trošenja na neprevučenim uzorcima i uzorcima legure Ti6Al4V prevučenim TiN prevlakom.....	52

## POPIS OZNAKA

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
D	$\mu\text{m}$	Vanjski promjer otiska
d	$\mu\text{m}$	Unutarnji promjer otiska
e	$\mu\text{m}$	Debljina prevlake
$h_{\text{max}}$	$\mu\text{m}$	Maksimalni pomak
$P_{\text{max}}$	mN	Maksimalno opterećenje
R	$\mu\text{m}$	Polumjer kugle
Ra	$\mu\text{m}$	Srednje aritmetičko odstupanje profila
$R_{\text{max}}$	$\mu\text{m}$	Najveća visina neravnina
$R_z$	$\mu\text{m}$	Srednja visina neravnina
x	$\mu\text{m}$	Mjerna udaljenost
y	$\mu\text{m}$	Mjerna udaljenost

## SAŽETAK

U radu je ispitana mogućnost povišenja otpornosti na trošenje legura Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN. Opisana su svojstva Ti6Al4V legure i detaljno objašnjeni razlozi njezine široke primjene u raznim granama industrije. Također, opisana su svojstva i karakteristike prevlake TiN. Ispitana su slijedeća svojstva prevlake PACVD TiN: adhezivnost (VDI 3198), debljina (kalotest), hrapavost, nanotvrdoća (Fischerscope) i otpornost na adhezijsko trošenje metodom „Block On Ring“.

Prevlaka TiN u odnosu na neprevučenu površinu legure Ti6Al4V pokazuje povišenje tvrdoće, hrapavosti, faktora trenja te značajno povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje.

## SUMMARY

This bachelor thesis questions the possibility of increasing the resistance to adhesive wear of titanium alloy Ti6Al4V by applying a PACVD TiN coating. Properties, characteristics and the reasons of wide use of the alloy Ti6Al4V in various industries, are explained in detail. The properties and characteristics of the coating TiN are also well described. The following properties of the PACVD TiN coating were tested: adhesive wear (VDI 3198), thickness (calotest), roughness, nanohardness (Fischerscope) and the resistance to adhesive wear with „Block On Ring” method.

TiN coating, in relation to non-coated surface of the alloy Ti6Al4V, shows increased hardness, increased roughness, higher coefficient of friction and a significant increase in the resistance to adhesion wear.

## 1. Uvod

Titan je čvrst, lagan i žilav metal otporan na koroziju i djelovanje bioloških tekućina i tkiva. Do njegovog otkrića došli su neovisno svećenik William Gregor 1791. godine u Engleskoj i kemičar Martin Klaproth 1795 godine u Njemačkoj, koji mu je dodijelio ime prema bogu Titans iz grčke mitologije. Čisti titan uspješno je proizveo 1910. godine Matthew A. Hunter zagrijavanjem smjese  $TiCl_4$  i natrija na temperaturi između 700 do 800 °C. [1] Čisti titan ima visoku temperaturu tališta (1668 °C) i svojstvo polimorfnosti. Do temperature od 882,5 °C titan posjeduje heksagonsku gusto složenu kristalnu rešetku ( $\alpha$ -titan), a iznad nje transformira se u prostorno centriranu kubnu rešetku ( $\beta$ -titan). Zbog visoke čvrstoće (do 1500 N/mm<sup>2</sup>), izvrsne korozijske otpornosti i biokompatibilnosti titan i njegove legure imaju široku primjenu u avioindustriji, brodogradnji, strojogradnji, kemijskoj i prehrambenoj industriji i medicini. Međutim, unatoč navedenim povoljnim svojstvima primjena titana i titanovih legura je ograničena kod visokonapregnutih konstrukcijskih dijelova i medicinskih implantata zbog pojave površinske adhezije i niske otpornosti na trošenje u usporedbi sa ostalim konstrukcijskim materijalima. Stoga se u slučajevima povišene opasnosti od trošenja titana i titanovih legura primjenjuju postupci modificiranja i prevlačenja površina.

U radu će se provesti prevlačenje ispitnih uzoraka od Ti6Al4V legure plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (eng. PACVD) prevlakom TiN. Na prevučenicima provest će se ispitivanje svojstava prevlake (adhezivnost, debljina, mikrostruktura, mikrotvrdoća, otpornost na adhezijsko trošenje) i usporedba s svojstvima ne prevučениh uzoraka.

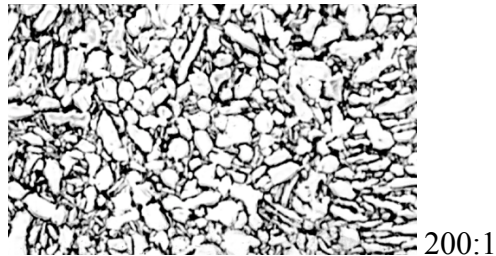
# **TEORIJSKI DIO**

## 2. Titanove legure

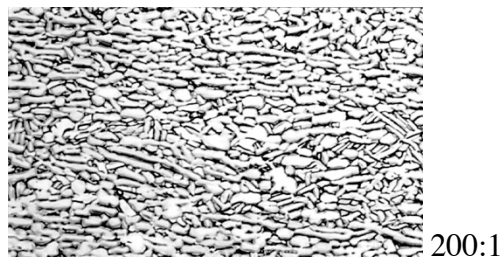
### 2.1 Vrste i podjela titanovih legura

Titanove legure se prema mikrostrukтури na sobnoj temperaturi dijele na slijedeće skupine [3] :

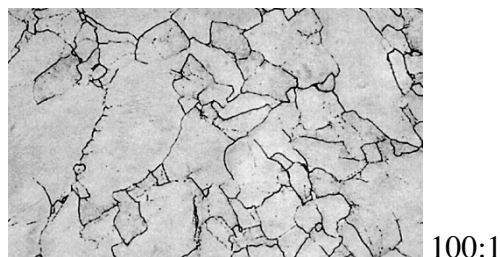
- alfa legure ( $\alpha$ ) (slika 1)
- približno  $\alpha$  legure
- $\alpha + \beta$  legure (slika 2)
- metastabilne  $\beta$  legure
- stabilne  $\beta$  legure (slika 3)



Slika 1. Mikrostruktura alfa legure Ti 5Al-2.5Sn [2]



Slika 2. Mikrostruktura alfa + beta legure Ti-6Al-4V [2]



Slika 3. Mikrostruktura beta legure Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo [2]

Karakteristike pojedinih faza [3] :

**$\beta$  faza :**

- ✓ BCC kristalna rešetka
- ✓ Visoka čvrstoća
- ✓ Dobra žilavost
- ✓ Dobra otpornost rastu pukotine
- ✓ Ograničena primjena pri povišenim temperaturama – do 380 °C
- ✓ Krhka pri niskim temperaturama

**$\alpha$  faza :**

- ✓ HCP kristalna rešetka
- ✓ Odlična otpornost na puzanje
- ✓ Dobra žilavost i čvrstoća pri niskim temperaturama

Uzimajući u obzir prethodnu podjelu legirni elementi za titanove legure dijele se na slijedeće tri skupine:

- $\alpha$  stabilizatori (Al, O, N,C)
- $\beta$  stabilizatori (Mo, V, Nb, Fe, W, Cr, Si, Co, Mn)
- neutralni (Zr)

Alfa i približno alfa ( $\alpha$ ) titanove legure posjeduju izvrsnu korozijska otpornost, ali imaju ograničenu čvrstoću pri niskim temperaturama. Za razliku od njih,  $\alpha + \beta$  legure posjeduju višu čvrstoću zbog prisutnosti  $\alpha$  i  $\beta$  faze, ali i nižu žilavost. Svojstva titanovih legura ovise o sastavu, udjelima  $\alpha$  i  $\beta$  faza, toplinskoj obradi i temperaturno- mehaničkim uvjetima obrade. Beta ( $\beta$ ) legure posjeduju jedinstveno svojstvo niskog modula elastičnosti i visoke korozijske otpornosti.

Kod titanovih legura pojavljuju se slijedeće četiri tipične vrste korozije:

- Opća korozija – predstavlja opasnost u atmosferi sa kiselinom, posebice kada je uz kiselinu prisutna povišena temperatura
- Pitting korozija – lokalizirana korozija u uskim pukotinama koje su izložene vrućim (>70°C) otopinama koje sadržavaju klorid, bromid, sulfat, jod.
- Anodna rupičasta korozija – zbog prisutstva zaštitnog oksidnog filma, Ti posjeduje vrlo visoki anodni potencijal, zato rupičasta korozija ne predstavlja veliku prijetnju Ti legurama.



- Korozija zbog utjecaja vodika – javlja se u vodikovoj okolini kada je temperatura metala veća od 80°C, pri kojoj je difuzija vodika značajna i pH vrijednost otopine je manja od 3 ili veća od 12
- Napetonsna korozija – puknuće ili napuknuće koje nastaje uslijed zajedničkog djelovanja vlažnog naprezanja i korozivnog okruženja.

Da bi se postigla bolja tribološka i korozivna svojstva titanovih legura razvijen je niz postupaka modificiranja i prevlačenja površina. Uobičajeni postupci modificiranja i prevlačenja titanovih legura jesu slijedeći [4]:

- Fizikalno (PVD) ili kemijsko (CVD) prevlačenje iz parne faze te kemijsko prevlačenje iz prane faze potpomognuto plazmom (PACVD) .
- Implantacija i taloženje iona potpomognuto plazmom (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition) – čista Ti traka se stavlja na površinu legura zajedno sa dušikovim i argonskim plinovima, u omjeru 1:2, te zajedno stvaraju jednoliku TiN prevlaku.
- High Intensity Pulsed Plasma Beam Coating (HIPPB) – poboljšava antikorozijska svojstva u usporedbi sa netretiranim legurama (smanjenje potencijala sa 780 mV na 450 mV)
- Površinsko legiranje ili prevlačenje laserskim snopom čime se postiže otpornost na koroziju i trošenje.
- Cathodic Arc Deposition of TiN/ TiAlN – u usporedbi s netretiranim legurama dolazi do smanjenja  $I_{corr}$  sa  $500 \times 10^{-8} A/cm^2$  na  $2 \times 10^{-8} A/cm^2$  bez obzira da li je primjenjena prevlaka TiN ili TiAlN.
- Reactive Magnetron Sputtering of Ti / TiN – rezultati su pokazali da dolazi do drastičnog smanjenja kritične gustoće struje (sa 35 nA na 10 nA) u usporedbi sa netretiranim legurama. Višeslojna prevlaka pruža dugotrajnu otpornost na koroziju.

## 2.2 Svojstva i primjene legure Ti6Al4V

Ti6Al4V legura je najčešće upotrebljavana legura koja, zauzima više od 50% ukupne proizvodnje titanovih legura. Zrakoplovna i svemirska industrija je dominantno područje primjene ove legure (80% proizvodnje). Na drugom mjestu je njena primjena u medicini, za izradu implantata i proteza (3% tržišta), dok se preostali udjel odnosi na primjenu u automobilskoj industriji, brodogradnji i kemijskoj industriji. [5]

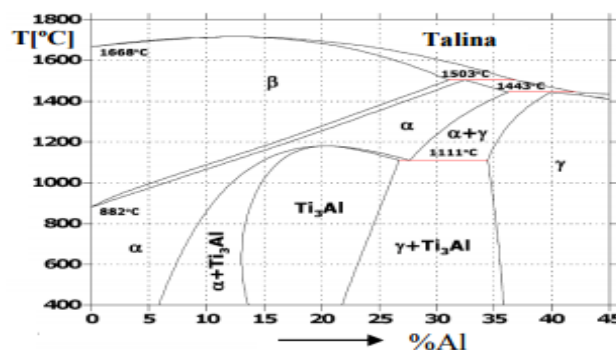
Ti6Al4V legura je uobičajena legura za izradu medicinskih implantata zbog svojih dobrih mehaničkih svojstva sličnih svojstvima kostiju, te biokompatibilnosti i otpornosti na koroziju. Međutim, ona ne posjeduje zadovoljavajuću otpornost na trošenje, te dolazi do trenja i trošenja površine legure u dugotrajnom kontaktu sa tkivom. [6] Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851 prikazan je u tablici 1

Tablica 1: Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851

Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti	Ostalo
5.5-6.75	3.5-4.5	0.3	0.2	0.05	0.08	0.015	Balansirano	0.5

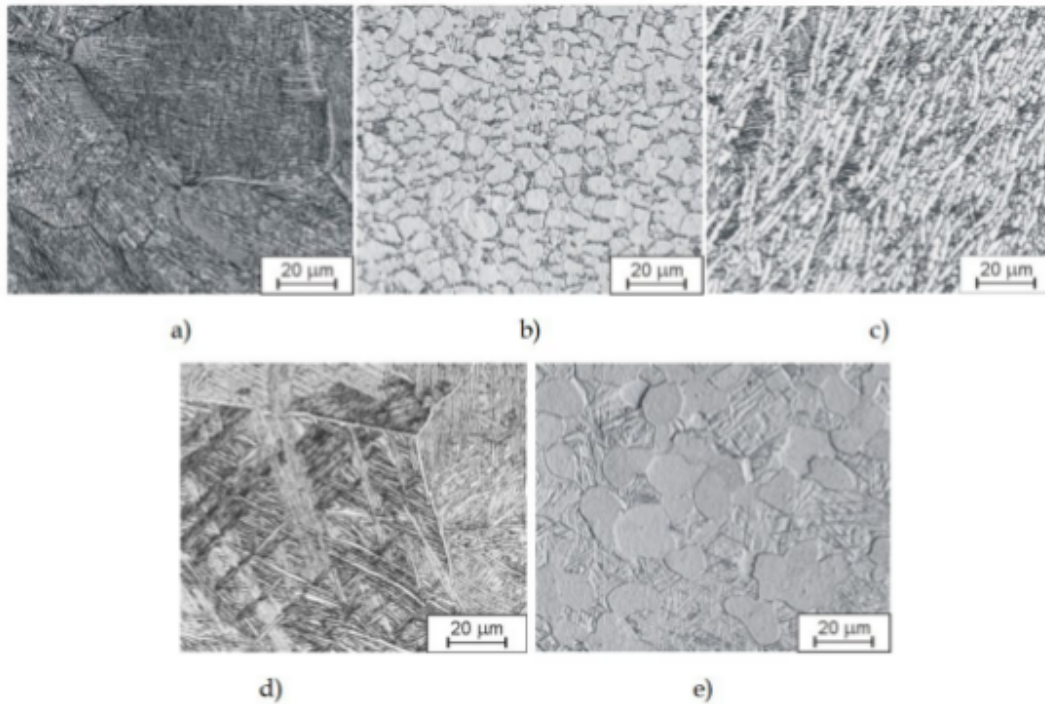
Udio nečistoća i legiranih elemenata značajno mijenjaju svojstva Ti6Al4V legure. Ovisno o primjeni, udio (maseni udio) kisika može varirati od 0.08% do 0.2%, udio dušika može se prilagoditi do 0.05%, udio aluminija može se kretati do vrijednosti od 6.75%, dok se udio vanadija kreće do 4.5%. Veći udio ovih elemenata, posebice kisika i dušika, povećava čvrstoću legure. Suprotno tome, smanjenje udjela kisika, dušika i aluminija povećavaju duktilnost, žilavost, otpornost na napetosnu koroziju i otpornost na propagaciju napuklina [5].

Na slici 4. prikazan je dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o udjelu aluminija [7].



Slika 4. Dijagram stanja titanovih legura u ovisnosti o udjelu aluminija [7]

Ti6Al4V legura ima dvofaznu mikrostrukturu ( $\alpha + \beta$ ), što znači da svaka faza u značajnoj mjeri pridonosi svojstvima legure. Procesima toplinske obrade Ti6Al4V legure mogu se postići različita mikrostrukturalna stanja prikazana na slici slici 5.



Slika 5. Mikrostruktura legure Ti6Al4V u ovisnosti o toplinskoj obradi [8]:

a) martenzitna, b) sferična, c) lančasta, d) laminarna, e) bimodalna

Legura Ti6Al4V posjeduje najbolja mehanička svojstva među titanovim legurama, što je i glavni razlog njihove široke primjene. Vrijednosti mehaničkih svojstava Ti6Al4V legure navedena su u tablici 2 [9]. Upotrebom dijelova izrađenih od Ti6Al4V legure postiže se smanjenje mase za 30% u usporedbi sa konvencionalno upotrebljivanim materijalima. [11]. Od ostalih svojstva ističu se njena biokompatibilnost, postojanost pri povišenim temperaturama, dobra duktilnost, obradljivost i zavarljivost [10].

Tablica 2. Mehanička svojstva Ti6Al4V legure

Modul elastičnosti	113.8 Gpa
Vlačna čvrstoća	880-950 Mpa
Tvrdoća prema Vickers	349 HV0,1
Istezljivost	14%
Kontrakcija	36%
Poissonov koeficijent	0.342
Smična čvrstoća	550 Mpa
Udarni rad loma, KV	17 J

Legure Ti6Al4V uobičajeno se koristi u slijedećim industrijskim primjenama[10]:

- izradi dijelova za automobilsku, svemirsku i avionsku industriju (slika 6)
- izradi implantata i proteza u medicini (slika 7)
- brodogradnji
- kemijskoj industriji
- izradi plinskih turbina
- izradi sportske opreme (slika 8).



a)

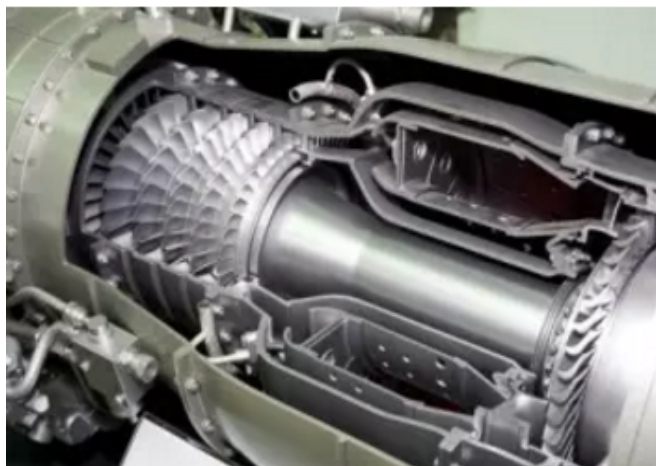


b)

Slika 6. Primjeri primjene Ti6Al4V legure u biomedicini:

a) korijen zuba izrađen od Ti6Al4V [13]

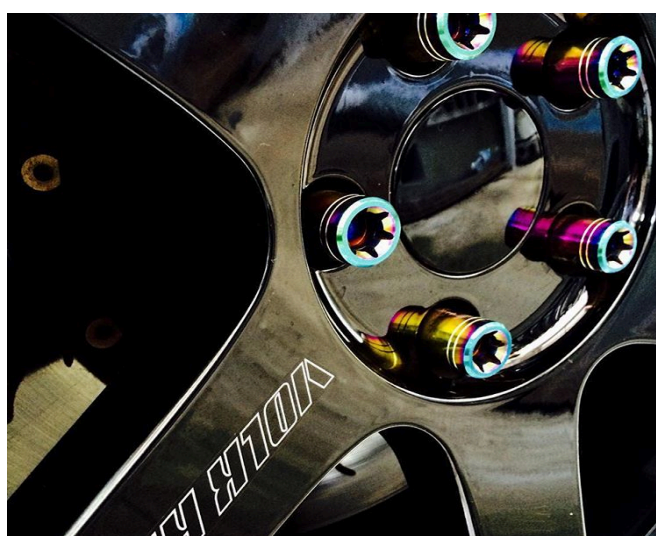
b) umjetni kuk [14]



Slika 7. Mlazni motor sa dijelovima od Ti6Al4V legure [17]



Slika 8. Glava palice za golf izrađena od Ti6Al4V legure [16]

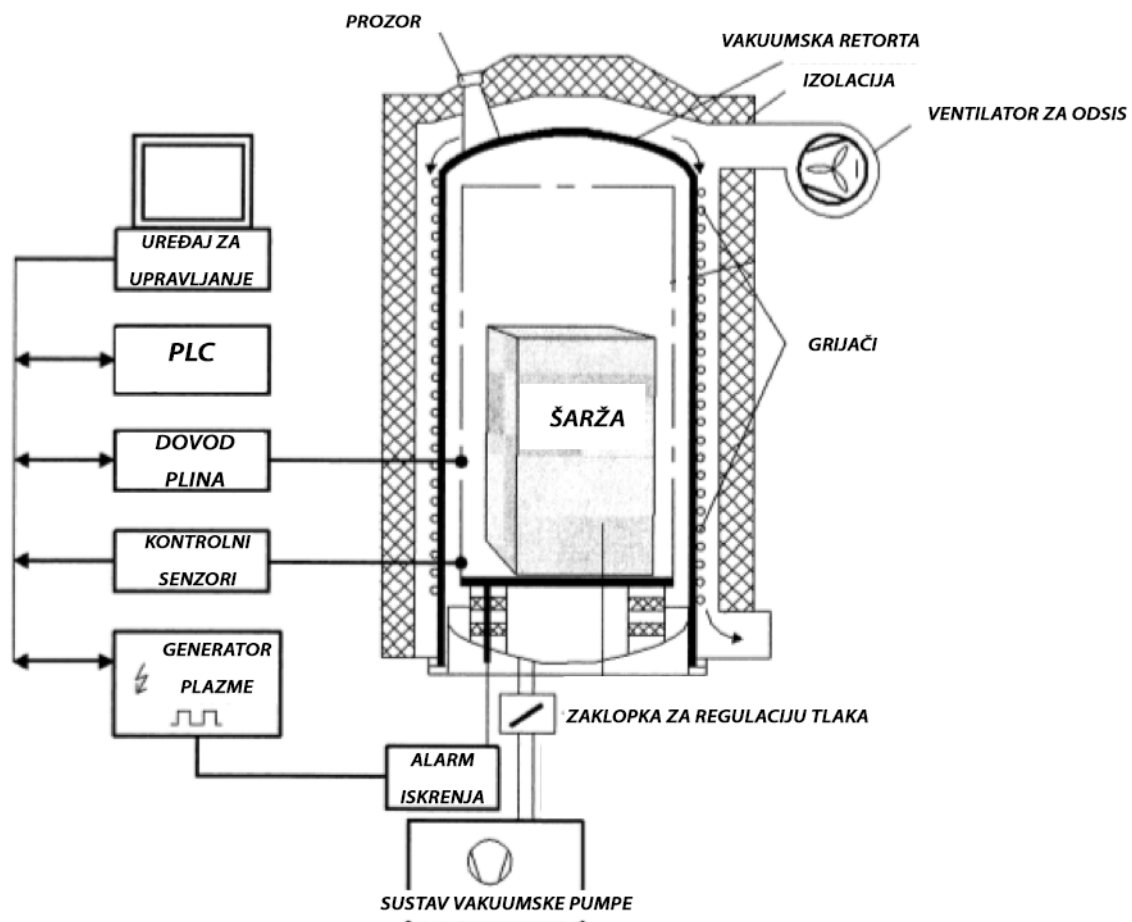


Slika 9. Vijci kotača automobila NISSAN BE ONE [15]

### 3. Prevlačenje titanovih legura postupkom PACVD

#### 3.1 Osnovi princip rada PACVD postupka

Kemijsko prevlačenje iz parne faze pomoću plazme (PACVD) je postupak prevlačenja površinskog sloja materijala u svrhu poboljšanja otpornosti na trošenje. PACVD nudi mogućnost prevlačenja materijala na niskim temperaturama pri čemu nije potrebno pomicati obratke tijekom procesa, niti je potrebno prilagoditi ciljani razmještaj obradaka da bi se postiglo jednolično prevlačenje kao što je to potrebno kod postupka PVD. Za prevlačenje određenom PACVD prevlakom nužna je primjena odgovarajućeg prekursora i smjese ioniziranih plinova, pa je u tom smislu postupak PACVD ograničen na određene vrste prevlaka. Shematski prikaz PACVD sustava prikazan je na slici 9. Ovdje će se usporediti slijedeće PACVD prevlake: TiN, Ti(C,N), Ti(B,N) i (Ti,Al)(C,N). Prevlake se uobičajeno karakteriziraju određivanjem debljine, mikrotvrdoće, adhezivnosti, kemijskog sastava i mikrostrukture.



Slika 10. Shematski prikaz PACVD sustava [12]

PACVD sustav (reaktor) sastoji se od cilindrične vakuumske posude, poklopca s grijačima, ventilatorima i toplinskom izolacijom, sustava za dobavu prekursora i plinova, generatora plazme, vakuumske pumpe te upravljačko –regulacijskog sustava i računalnog programa s receptima za provođenje određenog postupka prevlačenja. Zadana temperatura unutarnje stjenke vakumske komore i šarže obradaka za prevlačenje ostvaruje se automatskom regulacijom rada grijača i ventilatora te djelovanjem plazme ioniziranih plinova. Korišteni plinovi ( $H_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,) i prekursori dovode se u vakuumsku komoru uz automatsku regulaciju protoka. Tlak procesa se mjeri pomoću manometra i regulira se pomoću protočnog ventila između vakuumske pumpe i komore. Temperatura taloženja prevlake mjeri se pomoću termoelementima postavljenim u određene dijelove vakumske komore ili direktno u obradak . Smetnje uzrokovane pulsirajućom plazmom eliminiraju se iz temperaturnog signala pomoću specijalnog električnog sustava. Zbog toga termoelementi mogu biti u direktnom kontaktu sa radnim dijelom. Za stvaranje plazme ioniziranih plinova u radu će se koristiti generator plazme s istosmjernim izlaznim naponom do 1000Vi upravljivim trajanjem naponskog impulsa... Izgled i instalacija PACVD uređaja korištenog u radu prikazana je na slici 9. Raspon radnih parametara PACVD uređaja naveden je u tablici 3 [12].



Slika 11. Uređaj RUBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u

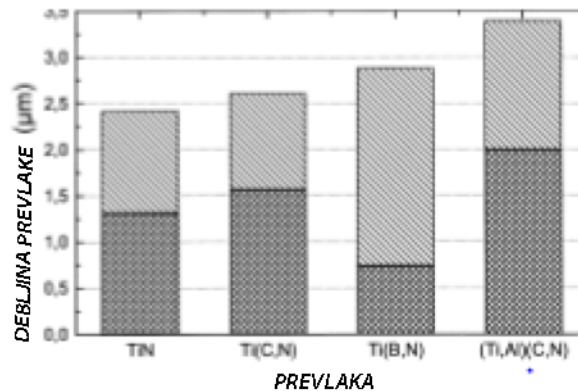
Tablica 3. Uobičajeno raspon radnih parametar PACVD postupka [12]

Napon generatora plazme	400 – 500 V
Trajanje impulsa	50 – 250 $\mu$ s
Razmak između impulsa	100 – 600 $\mu$ s
Tlak u radnoj komori	0.5 – 3 mbar
Temperatura obratka	480 – 500 °C
Vrijeme taloženja	8 - 10 h
Udio Ar	5 - 10%
Udio $H_2$	75%
Udio $N_2$	8 - 20%
Udio $TiCl_4$	0.1 – 1%
Udio $AlCl_3$	0.1 – 1%
Udio $BCl_3$	0.1 – 1%

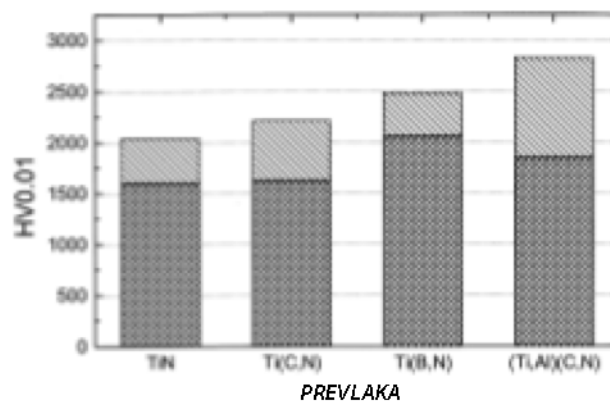


### 3.2 Svojstva PACVD prevlaka na titanovim legurama

Da bi se omogućilo prevlačenje većih površina sa zadovoljavajućom kvalitetom filma i da bi se smanjio utjecaj usisa radnog plina, koriste se niske vrijednosti taloženja. Prema tome rast filmova se kreće između  $0.15$  i  $0.4 \mu\text{m h}^{-1}$ . Da bi se vrijeme procesa zadržalo u prihvatljivim okvirima, debljina prevlake je zadržana na maloj vrijednosti od nekoliko mikrometara. Debljina različitih prevlaka vidljiva je iz slike 7. Tvrdoa prevlake prikazana je na slici 8. Uobičajene debljine PACVD prevlaka iznose od  $1$  do  $4 \mu\text{m}$ , premda je moguće nanositi i prevlake debljine do najviše  $10 \mu\text{m}$ . Prevlake veće debljine u sebi sadrži veća zaostala naprežanja i pokazuje slabiju adhezivnost, odnosno sklonost pucanju i ljuštenju [12].



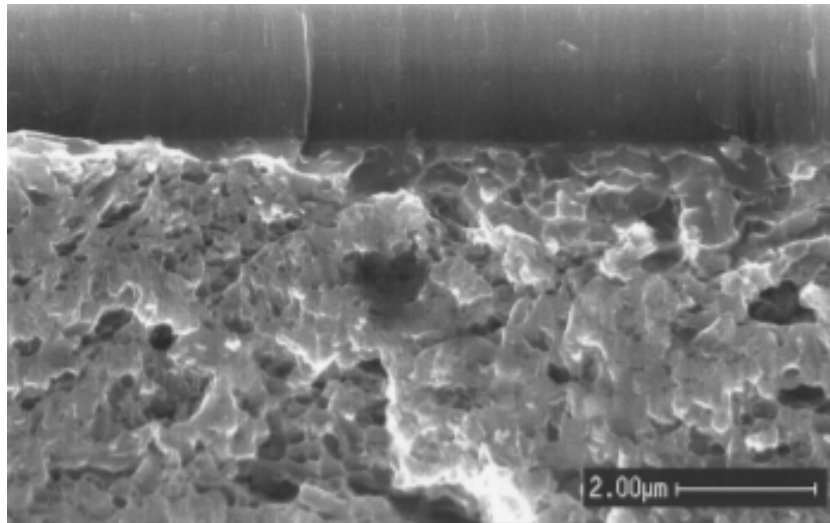
Slika 12. Debljine različitih prevlaka [12]



Slika 13. Tvrdoa različitih prevlaka [12]:

Vrlo tanki slojevi prevlaka utjecali su na rezultate mjerenja tvrdoće površine. Prema tome ovi rezultati se mogu promatrati kao donje granice stvarne tvrdoće prevlaka. Ove vrijednosti variraju od 1600 HV0.01 (TiN prevlaka) do 2830 HV0.01 (Ti,Al)(C,N) prevlaka.

Sve prevlake prikazuju dobre i guste strukture. Ovisno o parametrima taloženja, tekstura prevlaka se mijenja od slučajno orijentirane prema izrazitoj usmjerenosti. Općenito, tekstura postaje više izraženija sa smanjenjem brzine taloženja i smanjenjem udjela Cl. Slika 9. prikazuje poprečni presjek Ti(C,N) prevlake



Slika 14. Poprečni presjek Ti(C,N) prevlake prikazan pomoću SEM-a [12]

### Svojstva i primjene prevlake TiN

Titan nitrid (TiN) vrlo je tvrd keramički materijal koji se često koristi kao prevlaka na titanovim legurama, čelicima i aluminiju kako bi poboljšao površinska svojstva podloge.

U primjeni kao tanka prevlaka, TiN se koristi zbog poboljšanja tvrdoće i zaštite rezne i klizne površine, u dekorativne svrhe (zbog zlatne boje) i kao ne-toksičan, biokompatibilan eksterijer za medicinske implantate.

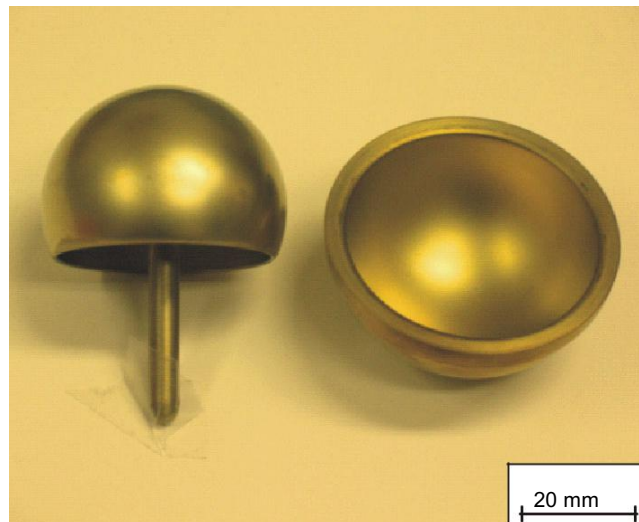
TiN ima **tvrdoću po Vickersu od 2400 do 2600, modul elastičnosti od 251 GPa, koeficijent termalne ekspanzije od  $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$** . U atmosferskim uvjetima oksidira na 800 °C, a na sobnoj temperaturi **kemijski je stabilan**.

Također, posjeduje **infracrvena (IR) reflektirajuća svojstva**, reflektira spektar sličan zlatu (Au) što mu daje ugodnu, svjetlucajuću, zlatnožutu boju. Ovisno o materijalu podloge na koju se nanosi TiN prevlaka, koeficijent trenja prevlake iznositi će od **0.4 do 0.9 prema drugoj**

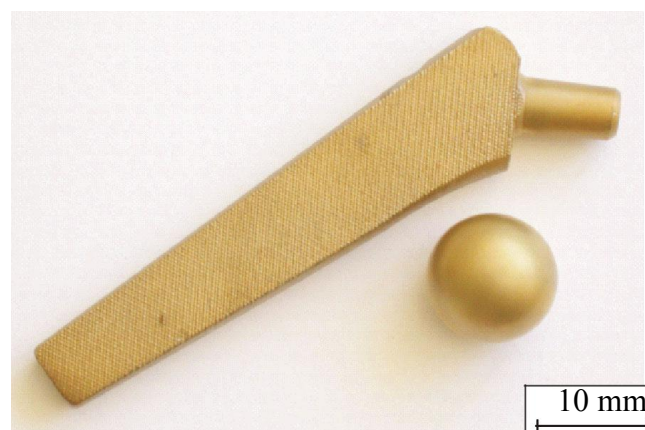
**TiN površini** (ne podmazanoj), a prema **čelicima od 0.5 do 0.6**. Primjena TiN prevlaka značajna je kod retencije rubova i povećanja otpornosti na koroziju kod strojnih alata kao što su **svrdla i glodala** što im omogućuje produljenje vijeka trajanja do 3 i više puta.

Zbog sjajne zlatne boje TiN se također koristi za prevlačenje nakita i automobilskih obloga u dekorativne svrhe. Kao prevlaka se koristi u zrakoplovnoj, svemirskoj i vojnoj industriji, za zaštitu kliznih površina ovjesa vilice na biciklima i motociklima. TiN je netoksičan i biokompatibilan, ispunjava u potpunosti FDA (U.S. Food and Drug Administration) zahtjeve i pronalazi sve češću primjenu u medicinskim uređajima, operacijskim skalpelima, oštricama i ortopedskim pilama za kosti gdje su oština i retencija rubova vrlo važni.

TiN prevlake također se koriste u protezama (posebno umjetni kukovi) i ostalim medicinskim implantatima [18].



Slika 15. Ti6Al4V umjetni kuk prevučen prevlakom TiN [19]



Slika 16. Ti6Al4V komponente za potpunu zamjenu kuka prevučene prevlakom TiN [19]

## 4. Karakterizacija prevlake TiN

### 4.1 Ispitivanje hrapavosti i topografije površine

Hrapavost površine najčešće se izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi. Ti parametri su:

**Srednja linija profila,  $m$**  – linija koja sječe profil  $p$  tako da je, u granicama referentne duljine  $l$ , zbroj kvadrata udaljenosti  $y$  svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu

**Srednje aritmetičko odstupanje profila,  $R_a$**  – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila  $y$  u granicama referentne duljine  $l$

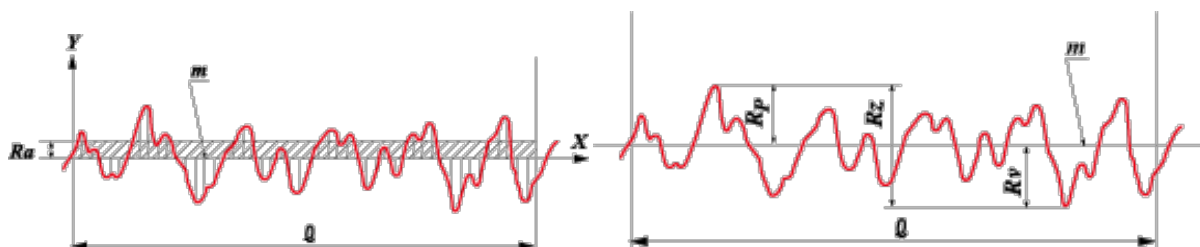
**Prosječna visina neravnina,  $R_z$**  (mjerena u deset točaka) – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine  $l$

**Srednje kvadratno odstupanje profila,  $R_q$**  – srednja kvadratna vrijednost profila  $p$  u granicama referentne duljine  $l$ ,

**Najveća visina profila,  $R_y$ , ( $R_{max}$ )** – razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila "m, odnosno razlika između najviše i najniže točke profila "p" unutar referentne duljine.

**Najveća visina izbočine profila,  $R_p$**

**Najveća dubina izbočine profila,  $R_m$**  [20]



Slika 17. Amplitudni parametri hrapavosti [21]

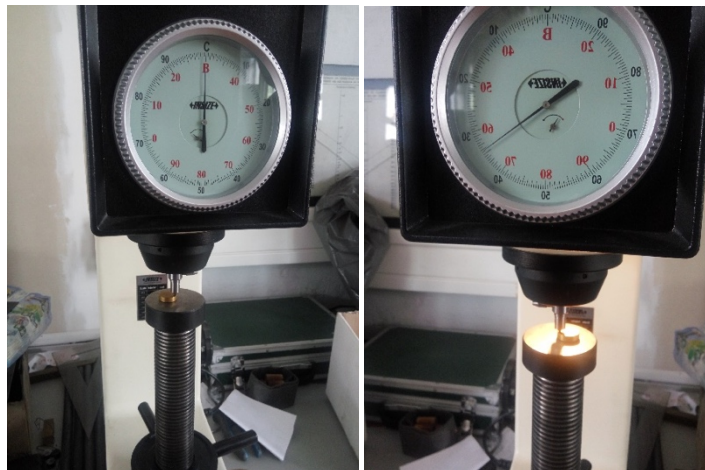
## 4.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198

**Adhezivnost ili prionjivost prevlake** definira se kao stanje u kojem su dvije površine (različitih materijala) povezane uslijed kemijskih ili mehaničkih veza .

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su [22] :

- **fundamentalna veza** - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini ;
- **termodinamička adhezijska veza** - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka / podloga ;
- **praktična adhezijska veza** - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge , bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima

**Normom VDI 3198** propisano je ispitivanje utiskivanjem prema primjenom tvrdomjera Rockwell C.



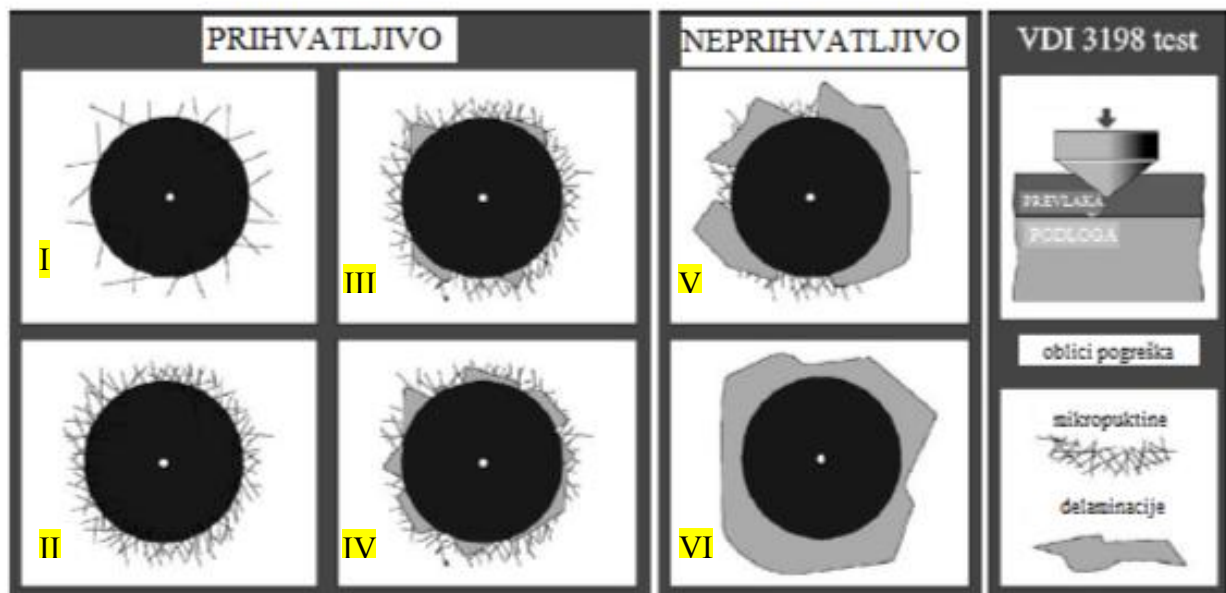
Slika 18. Ispitivanje adhezivnosti na Rockwell-ovom tvrdomjeru

Postupak se sastoji od prodiranja dijamantnog indentora u obliku stošca u površinu prevučениh slojeva koji potiče veliku plastičnu deformaciju podloge i prijelom prevučениh slojeva.

**Parametri Rockwell-ove metode :**

- indentor – dijamantni stožac (vršni kut 120°, radiju zaobljenosti 0.2mm)
- preopterećenje 10 kg
- ukupno opterećenje 150 kg

Na slici 13. prikazane su 4 vrste tekstura izgleda oblika otiska koje garantiraju jake veze između prevlake i osnovnog materijala. Prevlake s otiscima indentora oko kojih se pojavljuju pukotine bez ljuštenja su prihvatljive. Pojava ljuštenja (otisci V i VI) nije prihvatljiva i ukazuje na slabu adhezivnost prevlake [22].



Slika 19. Ocjena adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198 [22]

### 4.3 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom

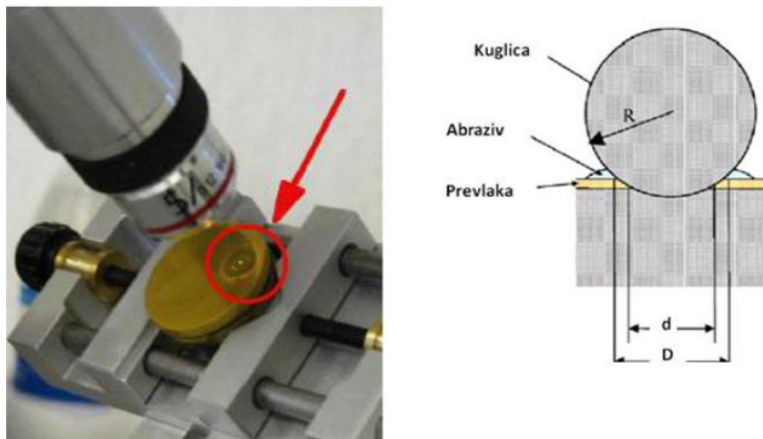
Primjenom postupaka prevlačenja PACVD metodom dobivaju se prevlake čije se debljine mjere u nekoliko  $\mu\text{m}$ . Kako bi se olakšao postupak mjerenja debljina nanošenih slojeva koristi se uređaj koji se naziva kalotester koji je prikazan na slici 14. Upotreba ovog uređaja vrlo je jednostavna i brza.



Slika 20. TRIBOtechnic Calotester [23]

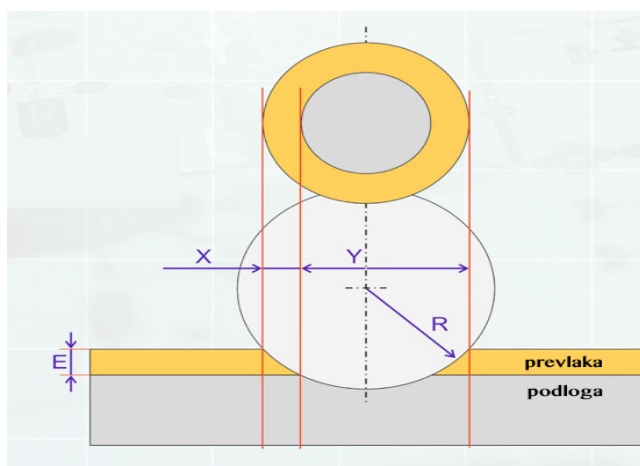
Princip rada je zasnovan na primjeni čelične kugle zadanog promjera i mase koja pritiskom i rotacijom pri željenom broju okretaja u kontaktu sa površinom radnog komada troši prevlaku. Nakon određenog vremenskog trajanja rotacije proces se prekida i na radnom komadu nastaje trošenje u obliku kalote. Mjere se promjeri kalote i pomoću formule (1) računa debljina prevlake [23].

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad (1)$$



Slika 21. Određivanje debljine prevlake kalotestom [23]

Također postoji još jedan način dobivanja prevlake prikazan na slici 16, a koji nije korišten u ovom radu zbog mogućnosti primjene prije opisane i suvremenije metode.



Slika 22. Metoda određivanja debljine prevlake [23]

$$E = \frac{X \cdot Y}{\text{promjer kuglice}} \quad (2)$$



#### 4.4 Ispitivanje mikrostrukture prevlake svjetlosnom i elektronskom mikroskopijom

Mikroskop je instrument koji koristimo za promatranje i ispitivanje mikrostrukture materijala. Razlikujemo dva osnovna tipa mikroskopa:

- **svjetlosni mikroskop**
- **elektronski mikroskop**



Slika 23. Svjetlosni mikroskop [26]

Kod svjetlosnog mikroskopa, snop svjetlosti osvjetljava uzorak koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav koji omogućava stvaranje povećane slike uzorka.

Optički sustav svjetlosnog mikroskopa sastoji se od niza leća koje su zadužene za usmjeravanje svjetlosti

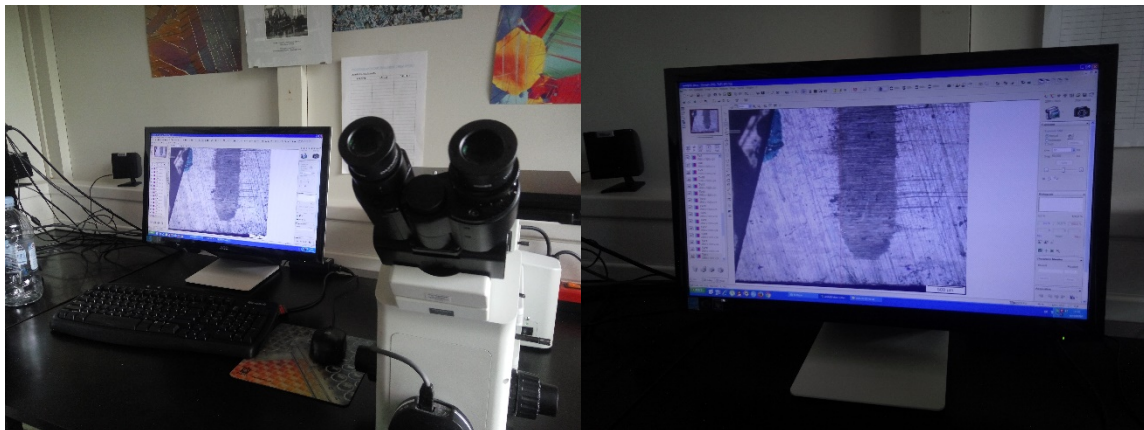
Svijetlost kojom se osvjetljava predmet prolazi kroz tzv. kondenzor koji može biti građen od jedne ili više leća, a njegova je uloga da sabire zrake svjetlosti na uzorku koji promatramo kako bi on bio što bolje osvjetljen. Potom svijetlost prolazi kroz uzorak i ulazi u leće objektivna koje

stvaraju prvu povećanu sliku predmeta. Suvremeni svjetlosni mikroskopi omogućuju razlučivanje predmeta koji su međusobno udaljeni  $0.2\mu\text{m}$ , te postižu povećanje do 3000 puta [24].

### Opis metalografske pripreme površine za ispitivanje mikrostrukture

Površina uzorka prije mikroskopiranja mora se temeljito pripremiti, a sama priprema uzorka za metalografsku analizu sastoji se od sljedećih faza :

- Izrezivanja reprezentativnog uzorka iz osnovnog materijala
- Pripremanja početne radne površine i brušenje uzorka
- Umetanje uzorka u polimernu smolu
- Poliranje površine uzorka
- Odmašćivanje, ispiranje i sušenje površine uzorka
- Kemijsko nagrivanje površine uzorka
- Ispiranje i sušenje površine uzorka



Slika 24. Ispitivanje traga trošenja na svjetlosnom mikroskopu na FSB-u

### *Skenirajuća Elektronska Mikroskopija (SEM)*

Otkriće da se ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju poput zraka svjetlosti, da im je gibanje pravocrtno i njihova duljina vala oko 100.000 je puta manja od duljine vala svjetlosti, iskorišteno je u konstruiranju elektronskih mikroskopa i stoga oni umjesto snopa svjetlosti imaju snop elektrona koja zbog male duljine vala omogućava bolju mogućnost razlučivanja.

Suvremeni elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od **0.1 nm** i povećanje od čak **1.000.000 puta**.

**Dva su osnovna tipa elektronskog mikroskopa:**

- Transmisijski elektronski mikroskop (engl. Transmission Electron Microscope - TEM)
- **Skenirajući elektronski mikroskop (engl. Scanning Electron Microscope - SEM)**

Osnove rada **skenirajućeg elektronskog mikroskopa** sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje su podvrgnute visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskom ili visokim vakuumom. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u [24].

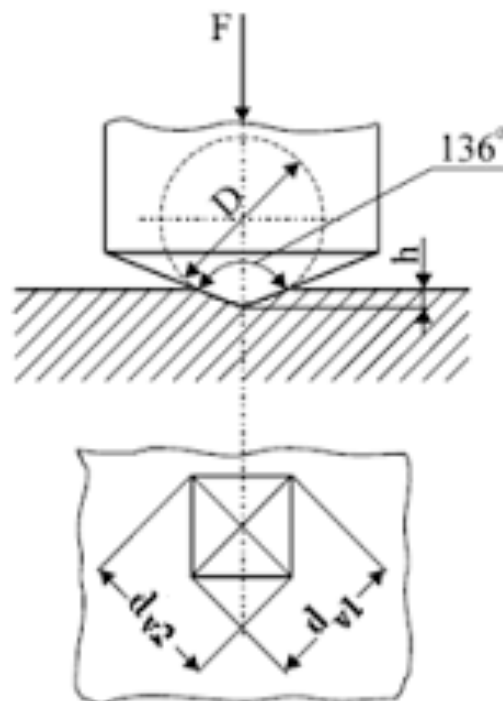


Slika 25. Suvremeni skenirajući elektronski mikroskop „ZEISS EVO“ [25]

## 4.5 Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće

Mikrotvrdoća prema metodi Vickers određuje se utiskivanjem penetratora u uzorak. Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od  $136^\circ$  a materijal od kojeg je izrađen je dijamant zbog iznimno visoke tvrdoće.

Kut od  $136^\circ$  odabran je jer se utiskivanjem indentora s navedenim kutom, dobivaju vrijednosti tvrdoće neovisne o primijenjenoj sili, pa se tvrdoća tvrdih i mekanih materijala može mjeriti primjenom iste sile, a isto tako se tvrdoća istog materijala može ispitati različitim opterećenjima.



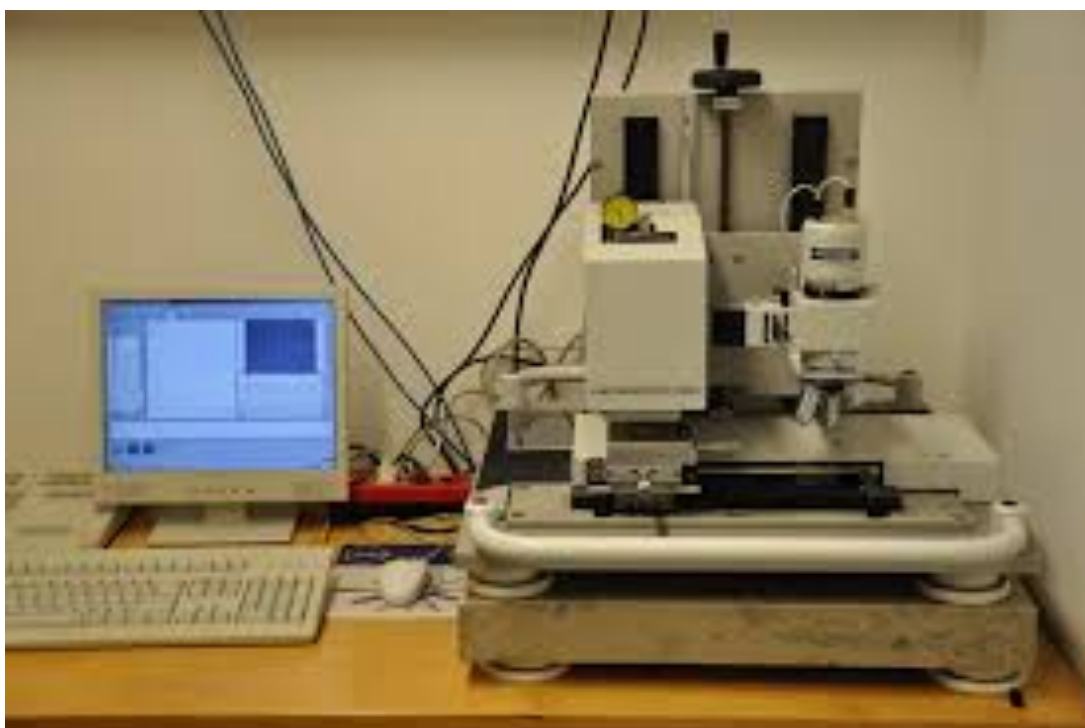
Slika 26. Vickers metoda [28]

Utiskivanje se izvršava silom koja je u rasponu od HV0.01 do HV100. Za određivanje mikrotvrdoće najčešća sila utiskivanja je u rasponu od HV0.01 do HV1 (prilikom ispitivanja mi smo koristili silu utiskivanja od HV0.05). Ispitivanja su pokazala da izmjerene vrijednosti tvrdoće nisu jednake za sve promatrane sile. Ovisno o opterećenjima indentora, pri metodi Vickers razlikuju se tipovi tvrdoća navedeni tablicom 4. [27]

Tablica 4. Tipovi tvrdoća prema Vickersu u ovisnosti od opterećenja

Konvencionalna tvrdoća		Semi-mikrotvrdoća		Mikrotvrdoća	
Oznaka	Ispitna sila $F$ [N]	Oznaka	Ispitna sila $F$ [N]	Oznaka	Ispitna sila $F$ [N]
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807

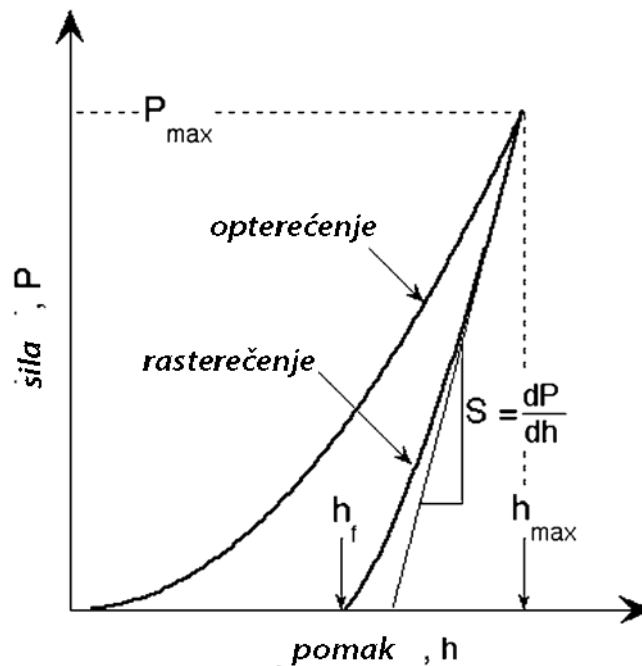
Ispitivanje nanotvrdoće provodi se na uređaju Fischerscope H100 koji je prikazan na slici 20.



Slika 27. Fischerscope H100C ([Helmut Fischer GmbH](#)), Institut Jožef Stefan u Ljubljani [29]

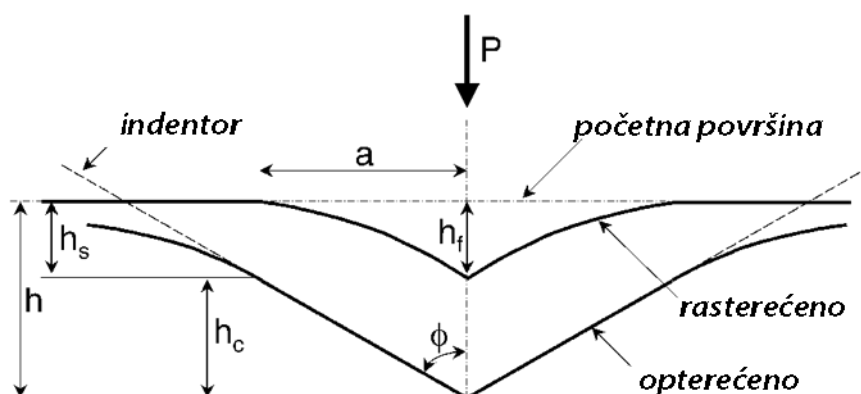
Metoda koja se koristi za ispitivanje nanotvrdoće primarna je tehnika za ispitivanje mehaničkih svojstava tankih prevlaka i omogućila je rutinsko mjerenje prevlaka reda veličine  $1\mu\text{m}$ . Također metoda može biti primjenjivana kod karakterizacije, barem u komparativnom smislu, svojstava prevlaka tankih svega nekoliko nanometara.

Deformacija prilikom opterećenja je elastična i plastična. Prilikom rasterećenja, pretpostavlja se da se povrate samo elastične deformacije.



Slika 28. Shematska ilustracija podataka u dijagramu sila –pomak koji pokazuje bitne parametre mjerenja [30]

Postoje tri važne veličine koje se moraju mjeriti sa „P-h“ krivulja : maksimalno opterećenje -  $P_{max}$ , maksimalni pomak -  $h_{max}$ , krutost elastičnog rasterećenja -  $S = dP/dh$ , koja se definira kao nagib gornjeg dijela krivulje rasterećenja prilikom početne faze rasterećenja (zvane i kontaktna krutost ). Važna veličina je i konačna dubina -  $h_f$ , konačna dubina penetracije nakon što je indentor potpuno rasterećen. [30]



Slika 29. Shematska ilustracija procesa rasterećenja koji prikazuje parametre koji karakteriziraju kontaktnu geometriju [30]

Dubina gdje je kontakt ostvaren između indentora i uzorka određuje se prema jednadžbi:

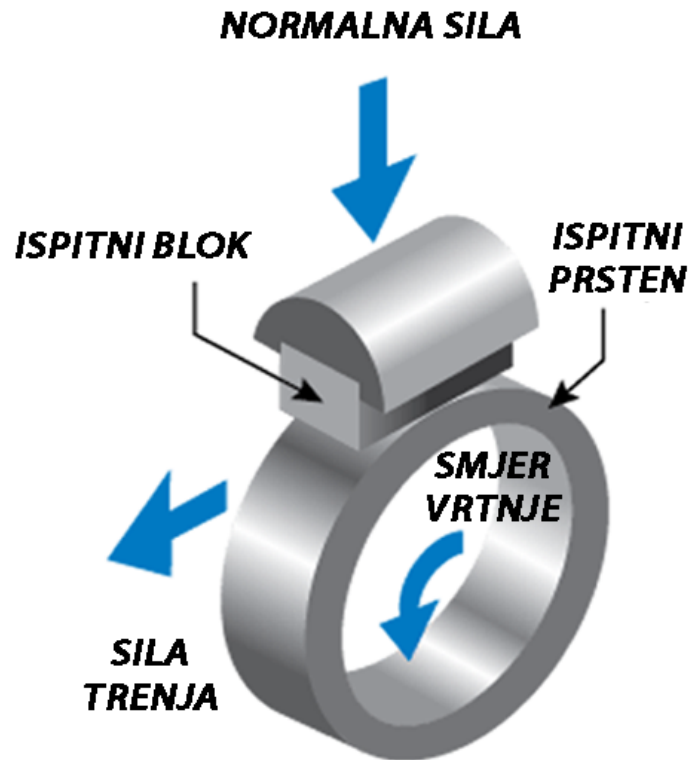
$$h_c = h_{\max} - h \quad (3)$$

Iz poznate kontaktne površine ( $A$ ), tvrdoća se određuje na temelju izraza (4) [30]

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (4)$$

#### **4.6 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „Block on Ring“**

Metoda određivanja otpornosti na adhezijsko trošenje provodi se metodom „Block on ring“ prema normi ASTM G 77. Ovim ispitivanjem određuje se otpornost materijala na klizno trošenje. Sustav se sastoji od stacionarnog ispitnog uzorka opterećenog zadanom silom na rotirajući ispitni prsten. Prsten rotira određenom brzinom dok gornji blok konstantnim opterećenjem pritišće površinu prstena. Uzorak se nalazi u gornjem bloku koji je povezan s oprugom. Uslijed kontakta pri rotaciji javlja se sila trenja. Sila trenja uzrokuje otklon opruge koji se bilježi za određeno vrijeme ispitivanja. Poznavajući konstantu opruge i vrijednosti otklona opruge može se izračunati sila trenja. Ispitivanjem se dobiva linijski trag trošenja na ispitnom prstenu. Rezultati se prikazuju kao gubitak volumena i za ispitni uzorak i za prsten. [20]



Slika 30. Princip metode „Block on Ring“ [31]

Ispitivanje se zaustavlja kad se postigne zadano vrijeme ispitivanja ili broj okretaja ispitnog prstena.

**Mjeri se :**

- Širina traga trošenja
- Sila trenja
- Gubitak mase prstena
- Gubitak mase ispitne prizme
- Izdržljivost uljnog filma



# **EKSPERIMENTALNI DIO**

## 5 Priprema ispitnih uzoraka

### 5.1 Materijal ispitnih uzoraka i plan ispitivanja

Ispitivanja su provedena na uzorcima od titanove legure Ti6Al4V (tablica X) koji su izrađeni na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za ispitivanje su upotrebljene dvije skupine uzoraka:

- Neprevučena titanova legura Ti6Al4V
- Ti6Al4V legura prevučena TiN prevlakom postupkom PACVD

Tablica 5. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851

Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti	Ostalo
5.5-6.75	3.5-4.5	0.3	0.2	0.05	0.08	0.015	Balansirano	0.5

Cilj ispitivanja je povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V kako bi se postigla bolja svojstva za primjenu kod visokonapregnutih konstrukcijskih dijelova u strojarstvu i medicinskih implanata. Ispitni uzorci su pripremljeni i ispitivani prema planu ispitivanja prikazanom u tablica XI.

Tablica 6. Plan ispitivanja

Plan ispitivanja
1. Prevlačenje ispitnih uzoraka PACVD postupkom
2. Ispitivanja hrapavosti površine
3. Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI3198
4. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom
5. Ispitivanje mikrostrukture prevlake (svjetlosna i SEM mikroskopija)
6. Ispitivanje mikrotvrdoće metodom Vickers
7. Ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „Block On Ring“

Nakon izrezivanja i obrade tokarenjem na dimenzije  $\varnothing 15 \times 5$  mm, svi uzorci su s ručno brušeni kako bi se postigla ista kvaliteta površine. Brušenje je provedeno vodobrusnim papirom SiC uz ispiranje vodom. Zrnatosti primjenjivanog vodootpornog SiC papira redom su bile slijedeće: #280, #600 i #1000.

## 5.2 PACVD prevlačenje ispitnih uzoraka

Šest jednako pripremljenih ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V podijeljeno je u 2 grupe po 3 uzorka. Prva grupa uzoraka podvrgnuta je nanošenju TiN prevlake postupkom PACVD, a druga grupa namijenjena je samom ispitivanju navedene legure u svrhu usporedbe površinskih svojstava neprevučene i prevučene legure te ispitivanju utjecaja TiN prevlake na adhezijsko trošenje navedene legure.

PACVD prevlačenje izvršeno je pomoću plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u industrijskoj peći **RUBIG GmbH Type PC 70/90**

Parametri PACVD sustava su izabrani prema preporukama proizvođača. Isti su navedeni u tablici 7

Tablica 7. Osnovni parametri prevlačenja legure Ti6Al4V prevlakom PACVD TiN

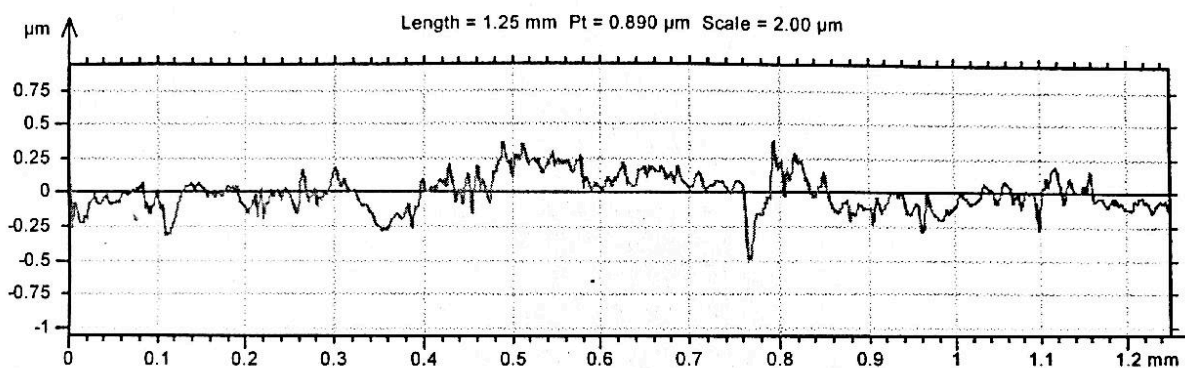
<b>Napon generatora plazme</b>	490V
<b>Snaga plazme</b>	1650 W
<b>Ukupni tlak</b>	2mbar
<b>Temperatura prevlačenja</b>	500 °C
<b>Vrijeme taloženja</b>	4,5 h
<b>Udio Ar</b>	10 l/h
<b>Udio H<sub>2</sub></b>	140 l/h
<b>Udio N<sub>2</sub></b>	15 l/h
<b>Udio TiCl<sub>4</sub></b>	3 l/h

Prevučeni ispitni uzorci pripremljeni su za daljnja ispitivanja primjenom metalografske rezalice s dijamantnom pločom i hlađenjem vodom tijekom rezanja.

## 6 Rezultati ispitivanja i diskusija rezultata

### 6.1 Ispitivanje hrapavosti površine

Hrapavost površine ispitnih uzoraka određena je prije i nakon prevlačenja. Profil hrapavosti površine brušenih i poliranih uzoraka prije prevlačenja prikazan je na slici 24, a parametri hrapavosti navedeni su u tablici 8.

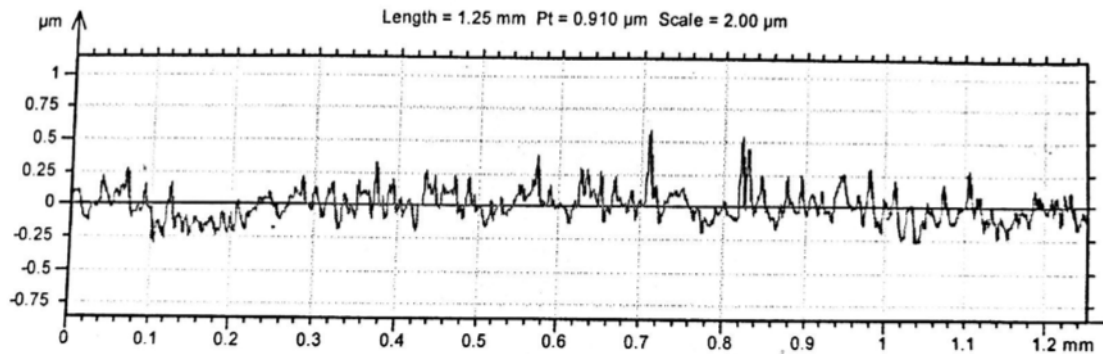


Slika 31. Profil hrapavosti neprevučene Ti6Al4V legure

Tablica 8. Rezultati mjerenja hrapavosti površine neprevučene Ti6Al4V legure

<b>NEPREVUČENI Ti6Al4V</b>	
<b>Amplitudni parametri</b>	<b>Srednja vrijednost , <math>\mu\text{m}</math></b>
$R_a$	0,070
$R_z$	0,489
$R_{\text{max}}$	0,768

Profil hrapavosti površine nakon prevlačenja prikazan je na slici 25, a vrijednosti parametara navedne su u tablici 9.



Slika 32. Profil hrapavosti sa TiN prevučene Ti6Al4V legure

Tablica 9. Rezultati mjerenja hrapavosti površine sa TiN prevučene Ti6Al4V legure

Ti6Al4V PREVUČEN SA TiN	
Amplitudni parametri	Srednja vrijednost, µm
$R_a$	0,0943
$R_z$	1,049
$R_{max}$	1,523

Nakon provedbe mjerenja rezultati ukazuju na povećanje hrapavosti dodatkom TiN sloja na leguri.  $R_a$  je povećao se za 34.71%,  $R_z$  se povećao za čak 114.52 %, a  $R_{max}$  za 98.31%. Povećanje parametara hrapavosti posljedica je stvaranja TiN prevlake. Iz izgleda profila hrapavosti uočava se popunjavanje dolova i udubina na profilu hrapavosti materijalom prevlake i stvaranje nove topografije površine karakteristične za TiN prevlaku.

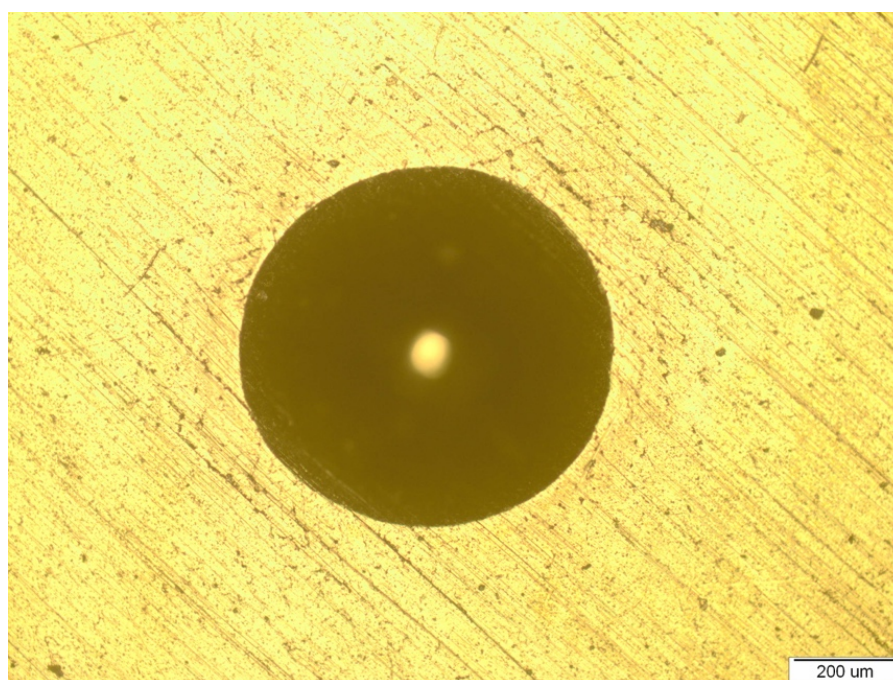
## 6.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI3198 te ispitivanje debljine prevlake

Ispitivanje adhezivnosti i debljine prevlake provedeno je na ispitnim uzorcima prevučenim TiN prevlakom prema postupku navedenom u tablici 10.

Tablica 10. Postupak karakterizacije prevlake

<b>Ispitivanje adhezivnosti i debljine prevlake</b>	
<b>1.</b>	<b>Određivanje mjernih područja ispitivanja</b>
<b>2.</b>	<b>Rockwell-C test utiskivanjem</b>
<b>3.</b>	<b>Kalotest na mjernom uređaju Calotesteru</b>
<b>4.</b>	<b>Mjerenje debljine i adhezivnosti na svjetlosnom mikroskopu</b>
<b>5.</b>	<b>Računanje debljine prevlake i određivanje adhezivnosti</b>

Na ispitnim uzorcima prije samog ispitivanja određena su mjerna mjesta. Nakon toga, prema Rockwell-C metodi na svakom uzorku provedena su po dva utiskivanja Rockwell-ovim indenterom na zadanim mjernim mjestima.



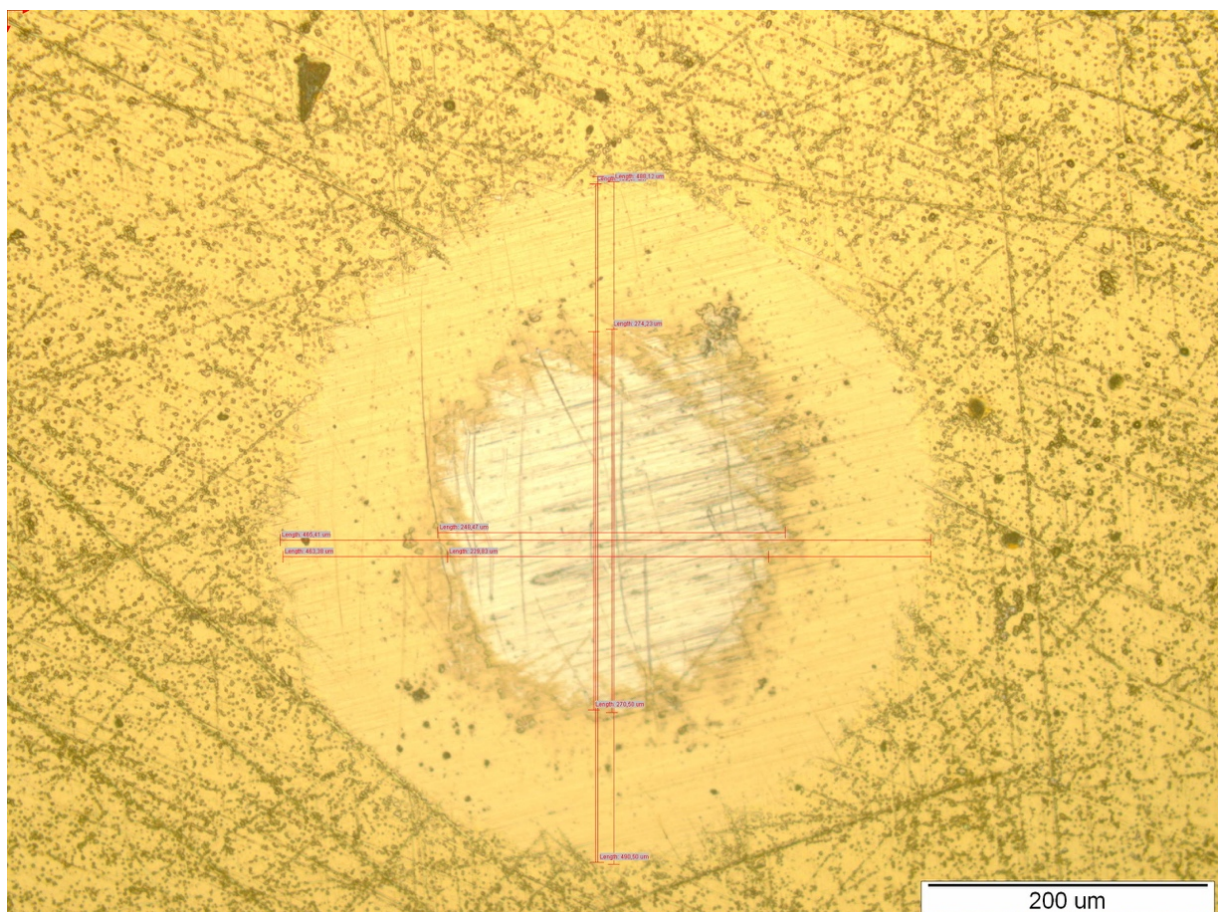
Slika 33. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri Ti6Al4V

Nakon utiskivanja Rockwell-C indentora, u blizini otiska indentora provedeno je ispitivanje na mjernom uređaju Calotesteru kompanije TRIBOtechnic koji je prethodno prikazan na slici 14.

Tablica 11 Parametri ispitivanja kalotestom

PARAMETRI ISPITIVANJA	
Brzina vrtnje kuglice	500 okr/min
Trajanje trošenja prevlake	15 s
Promjer kuglice (Čelik 100Cr6)	20 mm

Poslije provedenog ispitivanja, mjerna mjesta snimljena su na svjetlosnom mikroskopu i izmjereni su promjeri otisaka kalotesta.



Slika 34. Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake na leguri snimljen svjetlosnim mikroskopom

Provedena su mjerenja promjera otiska u vertikalnom i horizontalnom smjeru, a debljinu prevlake određena je sa srednjim vrijednostima promjera traga trošenje kalotestom. Iz provedenih ispitivanja kalotestom određena je srednja debljina prevlake koja iznosi:

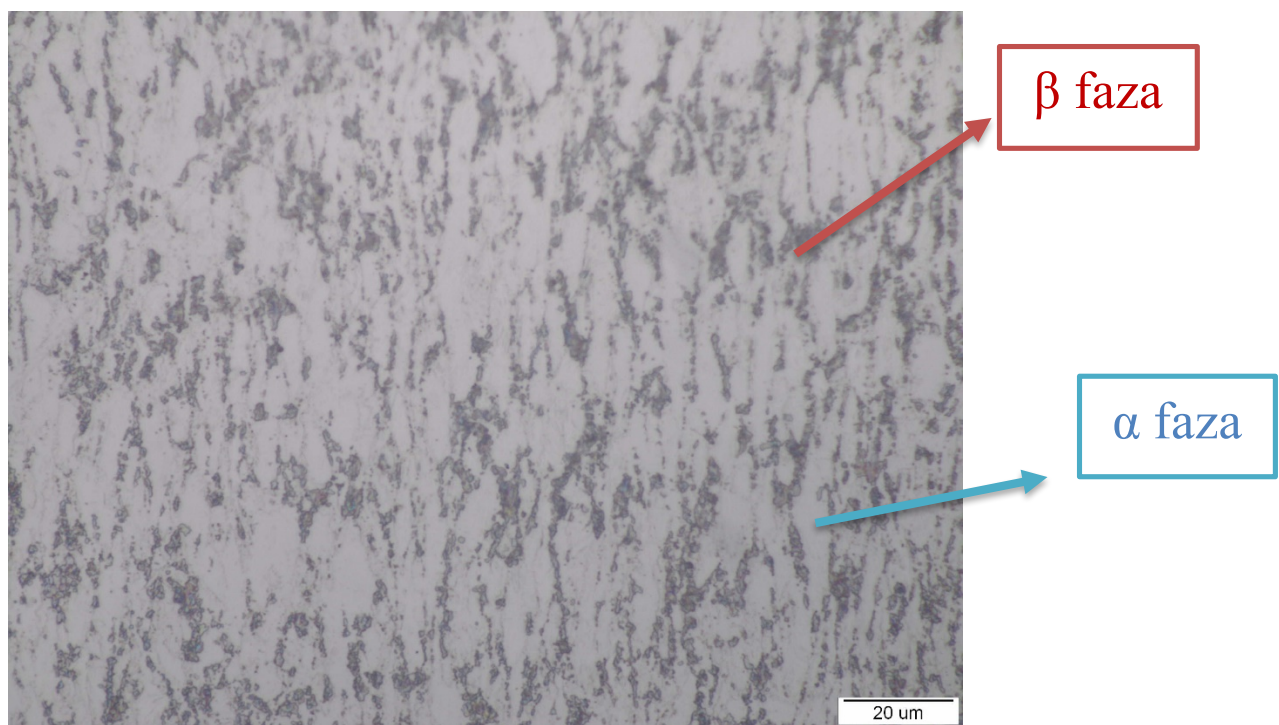
$$e = 2,11 \mu\text{m}$$



### 6.3 Ispitivanje mikrostrukture prevlake

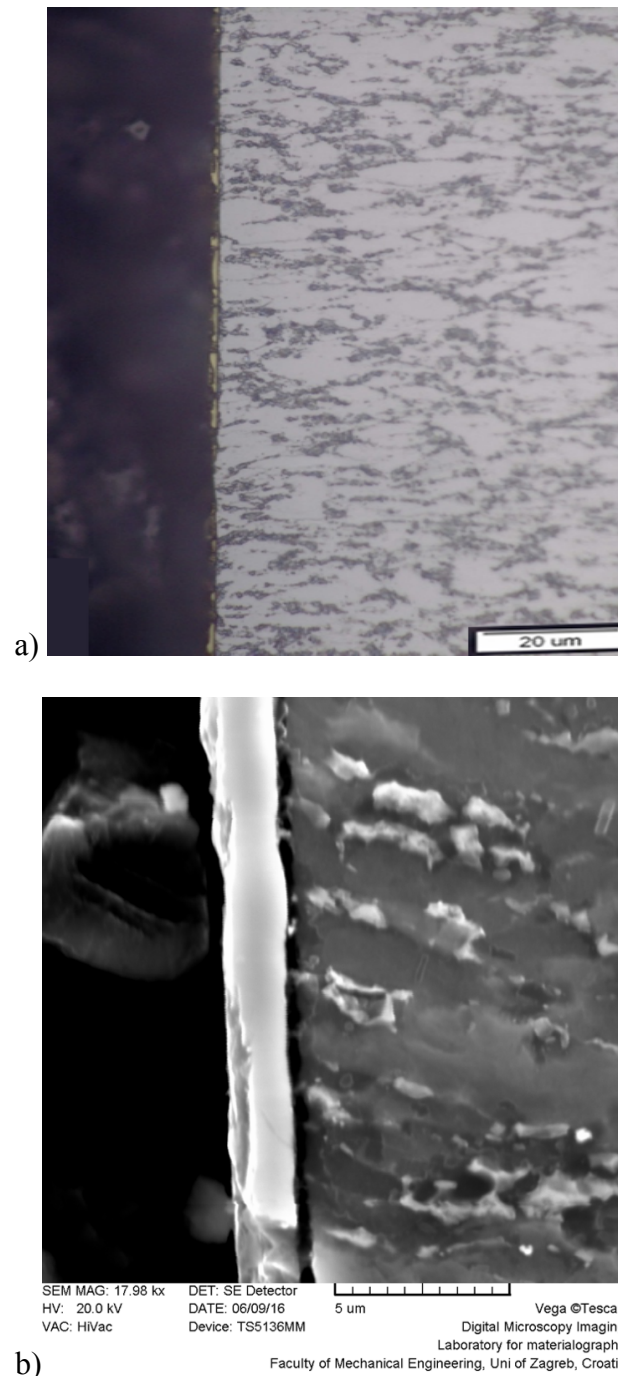
Za mikrostrukturnu analizu ispitni uzorak s prevlakom TiN pripremljen je izrezivanjem na metalografskoj rezalici i zalijevanjem u polimernu masu. Nakon brušenja i poliranja uzorak je nagrižen 4%-tnom dušičnom kiselinom,  $\text{HNO}_3$  (Krollov reagens) u trajanju od 20 sekundi.

Analiza mikrostrukture provedena je na svjetlosnom mikroskopu (slika 28) pri povećanju 1000:1, gdje se jasno uočava dvofazna mikrostruktura legure Ti6Al4V. Matrica je  $\alpha$  faza svijetle boje (s HCP jediničnom ćelijom), a tamnija područja su  $\beta$  faza (s BCC jediničnom ćelijom).



Slika 35. Slika jezgre Ti6Al4V legure pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu

Za analizu prevlake TiN svjetlosna mikroskopija nije dovoljna (slika 29.a) zbog male debljine prevlake. Stoga je rub ispitnog uzorka analiziran na SEM mikroskopu (slika 29.b). Na prikazu mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu (slika 29.a) samo se nazire i djelomično prijanjanje prevlake na leguru Ti6Al4V, ali još uvijek se ne može dovoljno jasno vidjeti struktura i povezanost prevlake TiN s podlogom.



Slika 36. Slika ruba Ti6Al4V legure: a) pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu sa lijeve strane, b) pri povećanju 17980:1 na SEM mikroskopu

Na prikazu rubnog sloja primjenom SEM mikroskopije uočava se bolja prionjivost prevlake na područjima s beta fazom koja je kristalnom rešetkom najbližnja kristalnoj rešetki TiN (FCC tipa NaCl), dok se na mjestima spoja prevlake sa  $\alpha$  fazom (HCP kristalna rešetka) pojavljuje poroznost.

## 6.4 Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće

Mikrotvrdoća legure Ti6Al4V ispitana je na tvrdomjeru tipa "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" (Instron Corporation). Postupak se sastojao od utiskivanja dijamantnog indentora opterećenja 50mN. Nakon rasterećenja pod mikroskopom je promatran otisak koji je oblika kvadrata. Provedeno je 8 mjerenja, a dobiveni rezultati su navedeni u tablici 12.

Tablica 12: Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće jezgre osnovnog materijala

Redni broj ispitivanja	HV0.05
1	314
2	317
3	314
4	314
5	304
6	314
7	304
8	314
<b>Srednja vrijednost:</b>	<b>312 ± 5</b>

Nakon analize rezultata dobivenih ispitivanjem dolazi se do srednje vrijednosti tvrdoće jezgre legure Ti6Al4V koja iznosi 312 HV0,05, uz odstupanje od 5 HV0,05.

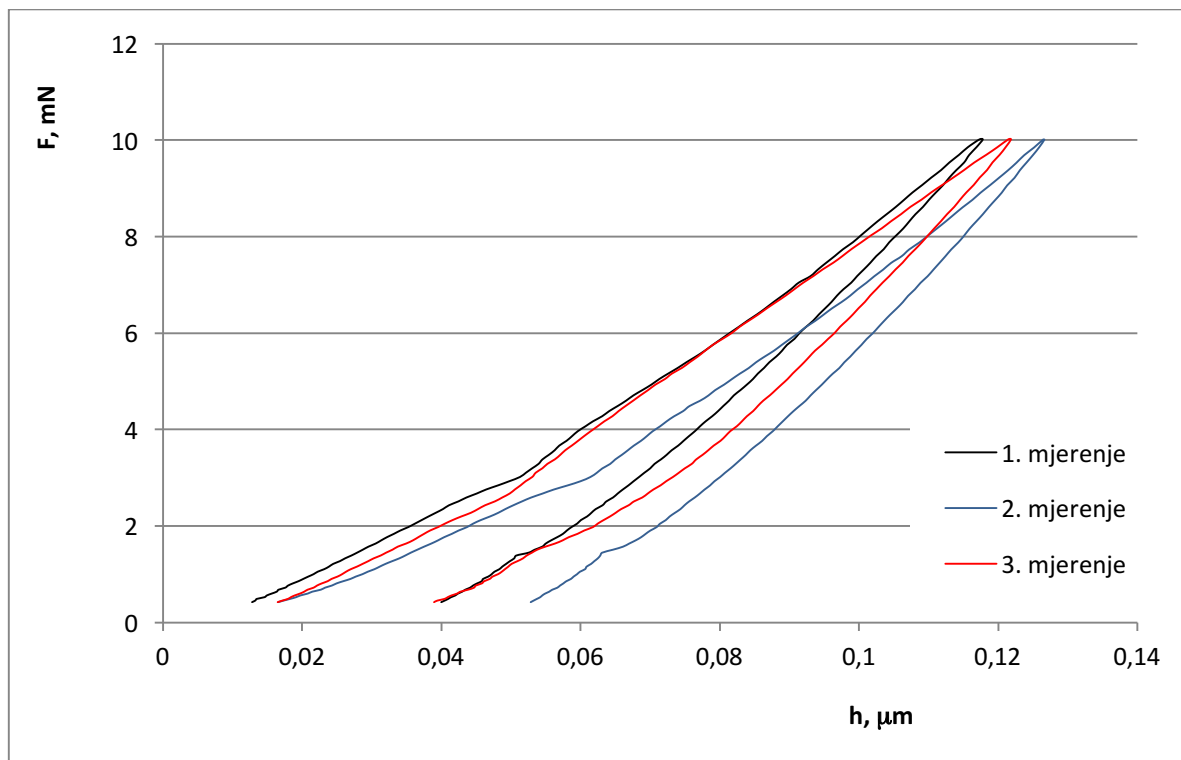
Sljedeće ispitivanje koje se provodilo bilo je ispitivanje nanotvrdoće. S obzirom da nanotvrdoću nije mogla biti ispitana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, uzorci su poslani u Ljubljani, Sloveniju na Jožef Stefan Institut (Katedra za tanke prevlake i površine) i ispitani na uređaju Fischerscope H100C ([Helmut Fischer](#).)

Uzorci su bili podvrgnuti opterećenju indentora od 10mN. Takvo opterećenje zadovoljava osnovni zahtjev za pouzdano ispitivanje nanotvrdoće s uvjetom da je maksimalna dubina

prodiranja manja ili jednaka 1/10 prevlake. Glavni razlog tako male dubine prodiranja je izbjegavanje utjecaja podloge na rezultate ispitivanja.

Tablica 13: Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka na uređaju Fischerscope H100C

REDNI BROJ ISPITIVANA	TVRDOĆA, HV	MAKSIMALNI POMAK $h_{\max}$ ( $\mu\text{m}$ )
1.	2859,23	0,171089
2.	2295.62	0,181315
3.	2585,6	0,175751
<b>Srednja vrijednost:</b>	<b>2580,15</b>	<b>0,1766</b>

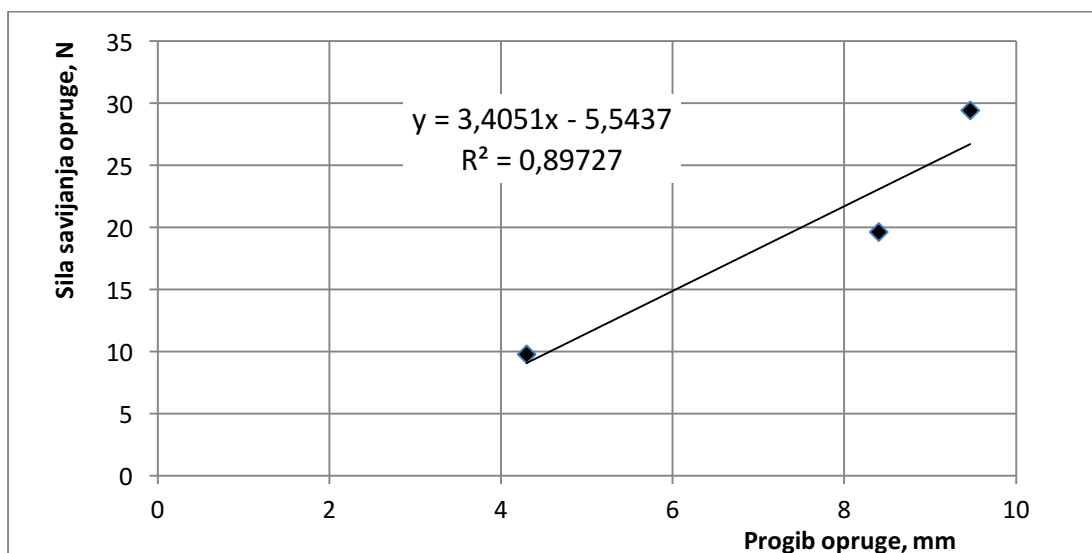


Slika 37. Ovisnost dubine prodiranja indentora o sili utiskivanja pri ispitivanju nanotvrdoće prevlake PACVD TiN na uređaju Fischerscope H100C

## 6.5 Ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „Block On Ring“

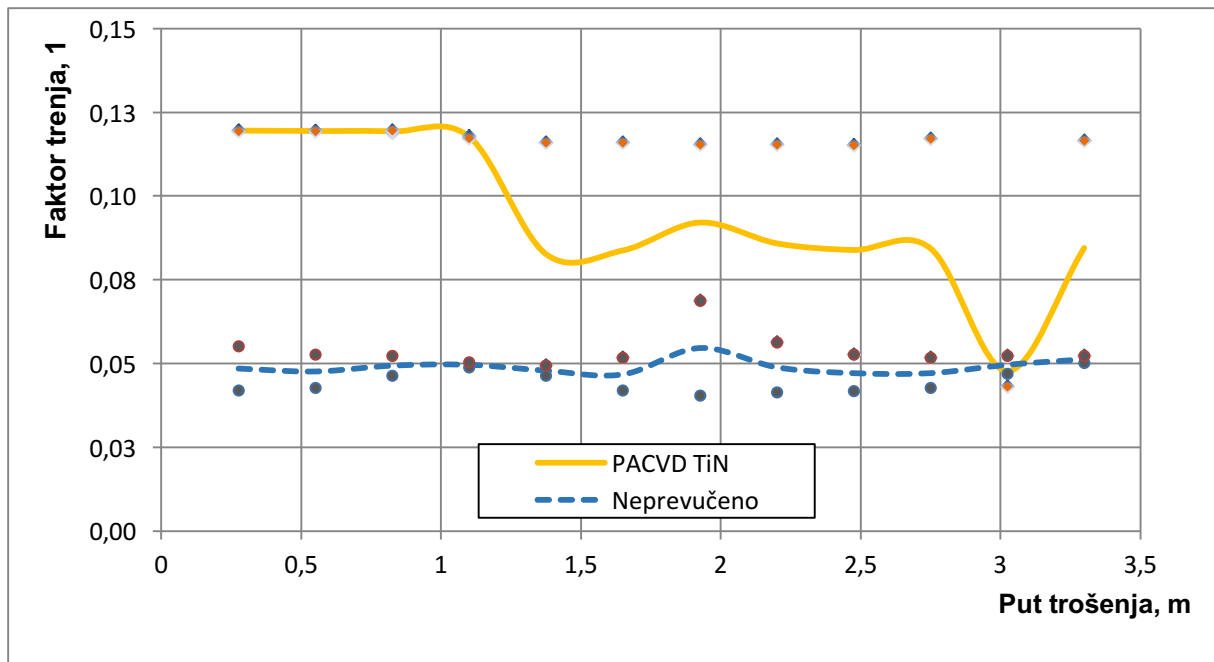
Prije samog ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje izvršena je kalibracija opruge, što nam treba zbog određivanja konstante savojne opruge. Da bi dobili podatak o konstanti savojne opruge potrebno je poznavati progib opruge i silu koja taj progib uzrokuje. Sila se mjeri dinamometrom, a progib mjernom urom. Cijeli postupak kalibracije ponovljen je tri puta.

Konstantu opruge definira linearni pravac koji je provučen kroz dobivene vrijednosti što se jasno vidi na slici 30.



Slika 38. Kalibracija opruge uređaja za ispitivanje faktora trenja

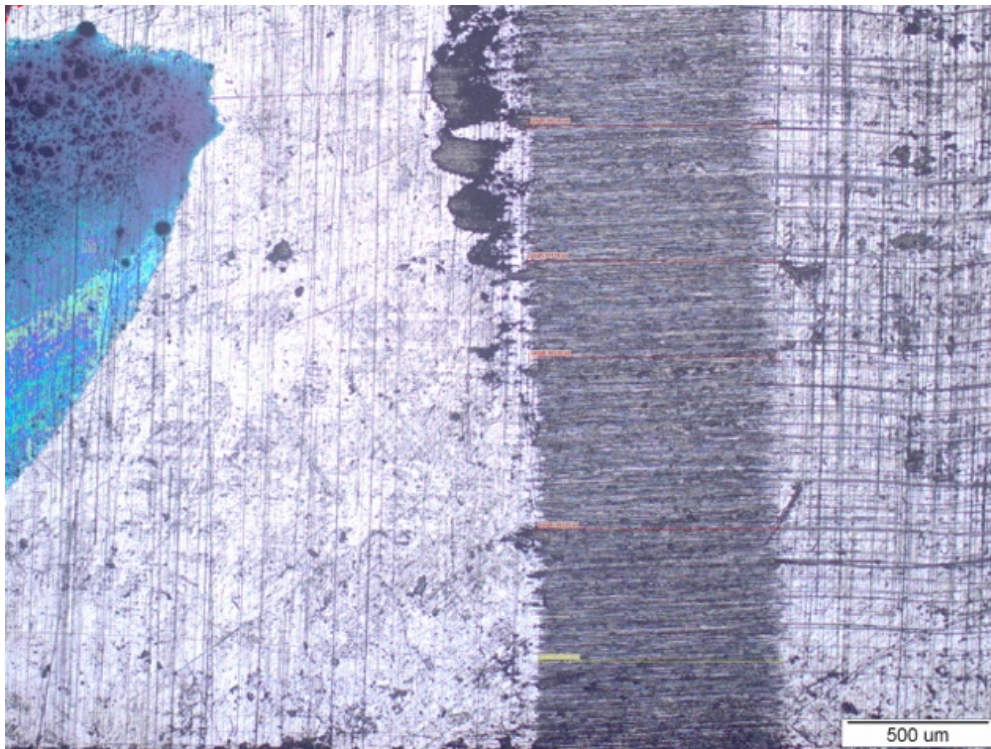
Nakon kalibracije opruge, provedeno je ispitivanje na 2 neprevučena i 2 TiN prevučena uzorka koje je ukupno trajalo 60 sekundi. Otklon kazaljke zabilježen je nakon 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 i 60 sekundi. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 31.



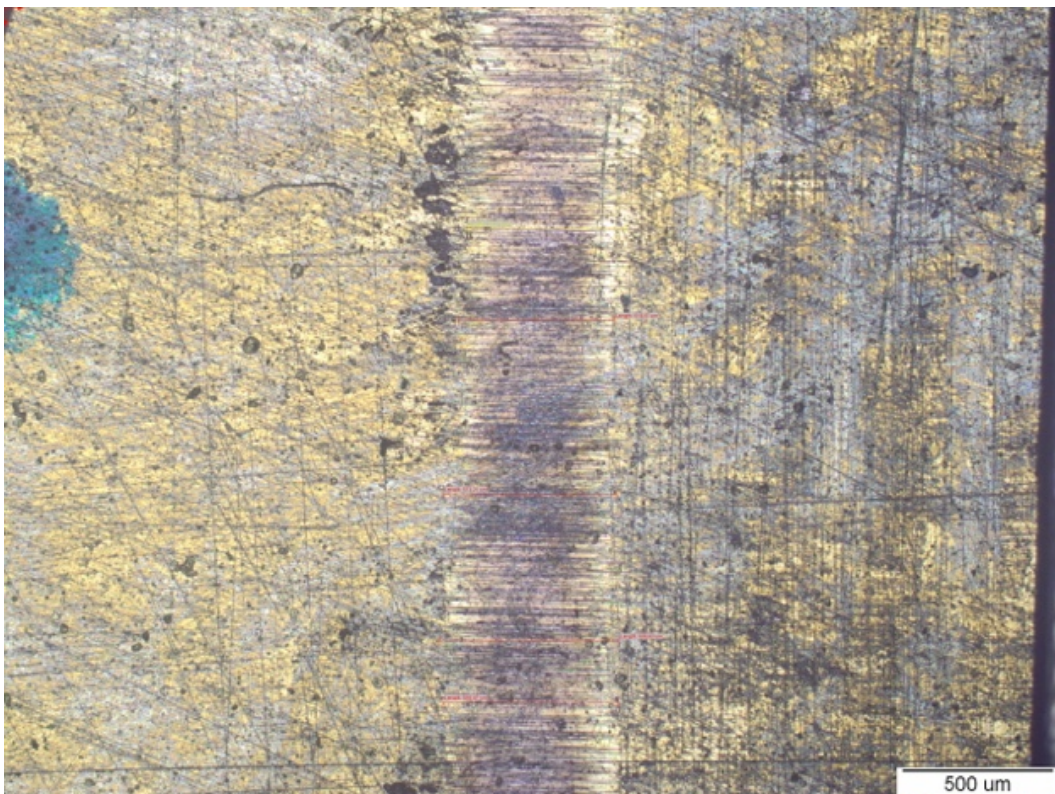
Slika 39. Faktor trenja Ti6Al4V legure s i bez prevlake u ovisnosti o putu trošenja

Početni faktor trenja neprevučene legure bio je 0,049. Na PACVD TiN prevlaci utvrđen je srednji faktor trenja 0,1194. Iz slike 31, je vidljivo kako je kod neprevučene legure faktor trenja uz manje varijacije na cijeloj dionici od 3 metra konstantan. S druge strane, PACVD TiN prevučene legure faktor trenja je približno konstantan na putu trošenja do 1 metra, a potom se smanjuje. Na putu trošenja od 1 do 3 m faktor trenja prevučene legure izjednačio se sa faktorom trenja neprevučene legure što ukazuje na probijanje i odnošenje prevlake. Potom se je faktor trenja na putu tršenja većem od 3 m ponovo počeo povećavati zbog naljepljivanja čestica trošenja na klizni prsten.

U nastavku ispitivanja provedeno je mjerenja traga trošenja na neprevučenim i prevučenim uzorcima. Mjerenje tragova trošenja na svjetlosnom mikroskopu, prevučenih i neprevučenih uzoraka prikazano je na slici 32, a rezultati ispitivanja ispisani su u tablici 13.



a)



b)

Slika 40. Trag trošenja snimljen na svjetlosnom mikroskopu s povećanjem 500:1,

a) neprevučene legure Ti6Al4V, b) Ti6Al4V legure prevučene prevlakom TiN

Tablica 14: Rezultati mjerenja traga trošenja na neprevučanim uzorcima i uzorcima legure Ti6Al4V prevučanim TiN prevlakom

Redni broj ispitivanja	Širina traga trošenja ( $\mu\text{m}$ )	
	Neprevučeni uzorci	Prevučeni uzorci
1.	922,97	577,72
2.	925,72	629,99
3.	993,12	602,48
4.	1038,51	665,75
5.	812,93	629,99
6.	862,45	518,57
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>925,95</b>	<b>604,08</b>

Rezultati ispitivanja pokazuju da je širina traga trošenja na TiN prevučanim uzorcima za 53,4 % uža od širine traga trošenja na neprevučanim uzorcima. Manji trag trošenja prevučanih uzoraka ukazuje na manji gubitak volumena pa prema tome i veći otpor adhezijskom trošenju.



## 7 ZAKLJUČAK

Ispitivana legura Ti6Al4V pored dobrih mehaničkih svojstava, korozijske postojanosti i biokompatibilnosti nema dobru otpornost na trošenje. U radu je ispitana mogućnost povišenja otpornosti na trošenje primjenom prevlake PACVD TiN. U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je PACVD prevlačenje prevlakom TiN debljine  $e = 2,11 \mu\text{m}$

Nanešena prevlaka PACVD TiN posjeduje vrlo dobru adhezivnost stupnja 2 prema metodi VDI 3198 i visoku nanotvrdoću od 2580 HV0,01. Stvaranje prevlake TiN uzrokovalo je povišenje svih ispitanih parametara hrapavosti:  $R_a$  za 34,71%,  $R_{\text{max}}$  za 98,31%, a  $R_z$  je povećan čak za 114,52%. Povećanje parametara hrapavosti ukazuje na stvaranje topografije površine karakteristične za potpuno prekrivanje površine legure Ti6Al4V prevlakom TiN.

Metodom „Block on Ring“ provedeno je ispitivanje otpornosti neprevučene i prevučene legure na adhezijsko trošenje. Ispitni uzorci legure Ti6Al4V s prevlakom TiN pokazali su nešto viši faktor trenja ( $\mu$ ) u odnosu na neprevučene uzorke ( $\mu_0$ ). Međutim, širina traga trošenja prevučenih uzoraka ja za 53,4% manja od traga trošenja neprevučenih uzoraka, što ukazuje na značajno povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje primjenom prevlake TiN na leguri Ti6Al4V.

U daljnjim ispitivanjima preporučuje se provesti ispitivanje korozijske postojanosti, faktora trenja u dinamičkom kontaktu i ispitivanja brazdanjem („scratch test“) za potpunu karakterizaciju rubnog sloja TiN-Ti6Al4V.

## LITERATURA

- [1] <https://www.webelements.com/titanium/history.html> 18.06.2016.
- [2] RTI Titanium Alloy Guide
- [3] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [4] Jaroslav Fojt, Ti–6Al–4V alloy surface modification for medical applications, Applied Surface Science 262 (2012) 163–167, Institute of Chemical Technology, Czech Republic
- [5] <http://www.newsad-energy.com/en/products/titanium/6al-4v/> 19.06.2016.
- [6] Characterization-of-Ti-C-N-coatings-deposited-on-Ti6Al4V-for-biomedical-applications
- [7] [https://bib.irb.hr/datoteka/665498.MATERIJALI\\_1\\_skripta\\_listopad\\_2013.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/665498.MATERIJALI_1_skripta_listopad_2013.pdf)
- [8] <http://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications/influence-of-processing-conditions-on-hot-plasticity-of-alfa-beta-titanium-alloys> 19.06.2106.
- [9] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641> 10.07.2016.
- [10] <http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf> 10.07.2016.
- [11] <http://www.farinia.com/additive-manufacturing/3d-materials/how-can-aerospace-benefit-from-3d-printed-titanium-Ti6Al4V> 13.07.2016.
- [12] D. Heim, F. Holler, C. Mittererb, Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting
- [13] <http://www.abeautifulsmiledentistry.com/dental-impants.html> 05.08.2016.
- [14] <http://mediviceusa.com/arthroplasty.htm> 05.08.2016.
- [15] [http://www.pictaram.com/user/daytona\\_racing/6836176](http://www.pictaram.com/user/daytona_racing/6836176) 05.08.2016.
- [16] <http://seamlesstitaniumpipe.sell.everychina.com/p-97715653-gr5-titanium-investment-casting-ti-6al-4v-golf-club-head.html> 15.08.2016.
- [17] <http://www.slideshare.net/vamsikrishna393950/introduction-to-turbojet-engines>

- [18] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer Low-friction TiN coatings deposited by PACVD, *Surface and Coatings Technology* 163–164 (2003) 451–456
- [19] I. Gotman and E.Y. Gutmanas, Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices, *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine* 1 (2014) 53-73
- [20] Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević, Vinko Ivušić, Mladen Franz, *MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA*, Fakultet strojarstva I brodogradnje, Zavod za Materijale, Sveučilište u Zagrebu
- [21] <http://www.mitsubishicarbide.net/> 05.09.2016.
- [22] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology* 143–144 (2003) 481–485
- [23] TRIBOtechnic Calotester User's Guide
- [24] <https://www.scribd.com/doc/148822493/Seminarski-Rad-Mikroskopi>
- [25] <http://www.directindustry.com/prod/carl-zeiss-microscopy/product-20796-961899.html> 25.08.2016.
- [26] <http://www.vitalab.hr/ostalo.html> 25.08.2016.
- [27] [http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer\\_tvr\\_hr.html](http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html) 19.08.2016.
- [28] [http://repositorij.fsb.hr/850/1/08\\_02\\_2010\\_Završni\\_rad\\_Zeljko\\_Sajnovic.pdf](http://repositorij.fsb.hr/850/1/08_02_2010_Završni_rad_Zeljko_Sajnovic.pdf)
- [29] <http://www.f3.ijs.si/en/equipment/characterization-equipment/> 05.09.2016.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by Instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, The University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Knoxville, Tennessee
- [31] <http://www.extremecoatings.net/resources/test-results/adhesive-wear-test-astm-g77.html> 09.09.2016.