

# Karakterizacija PACVD prevlake na tvrdom metalu

---

Jakovac, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:924762>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

**DIPLOMSKI RAD**

**Karakterizacija PACVD prevlake na  
tvrdom metalu**

**Filip Jakovac**

Zagreb, 2016.

---

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

**DIPLOMSKI RAD**

**Karakterizacija PACVD prevlake na  
tvrdom metalu**

Mentor:

Student:

**Izv. prof. dr. sc. Danko Ćorić**

**Filip Jakovac**

Zagreb, 2016.

## Izjava

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

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Danku Ćoriću na pristupačnosti, strpljenju, zalaganju, savjetima i pomoći u izradi ovoga završnog rada.

Zahvaljujem se asistentu Matiji Sakomanu na savjetima i pomoći prilikom eksperimentalnog dijela.

Također zahvaljujem svojoj djevojci koja mi je pomogla oko pravopisa i gramatike.

Na kraju se zahvaljujem svim profesorima i kolegama, koje sam upoznao tijekom studiranja, na stručnoj pomoći, te svojoj obitelji na potpori i razumijevanju.

Filip Jakovac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
 Povjerenstvo za diplomske 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:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **FILIP JAKOVAC** Mat. br.: 0035178496

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **KARAKTERIZACIJA PACVD PREVLAKE NA TVRDOM METALU**

Naslov rada na engleskom jeziku: **CHARACTERIZATION OF PACVD COATING ON HARDMETAL**

Opis zadatka:

Tvrđi metali posjeduju niz povoljnih svojstva kao što su visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, visoka krutost, toplinska i kemijska postojanost, dobra toplinska vodljivost što omogućuje njihovu primjenu za alate za obradu metala. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina usmjeren je na postupke modificiranja površine čime se u konačnici postiže znatno poboljšanje svojstava proizvoda. Prevlake omogućuju primjenu pri većim brzinama rezanja, manje tolerancije i duži vijek trajanja alata. Jedan od postupaka prevlačenja je i plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Kvalitetna validacija PACVD prevlake standardiziranim metodama karakterizacije ključan je korak u razvoju alata naprednih svojstava.

U radu je potrebno sljedeće:

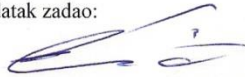
1. dati općeniti prikaz tvrdih metala i istaknuti najvažnija svojstva;
2. opisati postupak metalurgije praha;
3. navesti područja primjene tvrdih metala;
4. na komercijalno dostupnom uzorku (alatu) provesti prevlačenje PACVD postupkom;
5. ispitati debljinu prevlake, prionjivost i kemijski sastav;
6. ispitati hrapavost površine uzorka (alata) nakon prevlačenja;
7. obraditi i analizirati rezultate mjerenja.

Zadatak zadan:  
5. svibnja 2016.

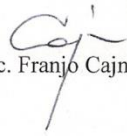
Rok predaje rada:  
7. srpnja 2016.

Predviđeni datum obrane:  
13., 14. i 15. srpnja 2016.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr.sc. Danko Čorić

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

## SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK .....	VII
1. UVOD.....	1
2. TVRDI METALI .....	2
2.1. POVIJEST TVRDIH METALA.....	2
2.2. VRSTE TVRDIH METALA.....	3
2.3. WC-Co TVRDI METALI .....	3
2.4. SVOJSTVA TVRDIH METALA .....	6
3. METALURGIJA PRAHA .....	9
3.1. POSTUPCI PROIZVODNJE PRAHA .....	11
3.1.1. MEHANIČKI POSTUPCI.....	11
3.1.2. ELEKTOLITIČKE METODE.....	12
3.1.3. KEMIJSKE METODE.....	12
3.1.4. ATOMIZACIJSKE METODE.....	12
3.2. MIJEŠANJE I MLJEVENJE PRAHA.....	13
3.3. KOMPACTIRANJE PRAHA .....	14
3.3.1. KONVENCIONALNO KOMPACTIRANJE .....	15
3.3.2. HLADNO IZOSTATSKO KOPAKTIRANJE.....	16
3.3.3. TOPLO KOMPACTIRANJE.....	16
3.3.4. TOPLO IZOSTATIČKO KOMPACTIRANJE .....	17
3.4. SINTERIRANJE.....	17
3.4.1. SINTERIRANJE U ČVRSTOJ FAZI.....	18
3.4.2. SINTERIRANJE U RASTALJENOJ FAZI.....	18
4. PRIMJENA TVRDIH METALA .....	20
5. POSTUPCI PREVLAČENJA.....	24
5.1. PLAZMOM POTPOMOGNUTO KEMIJSKO PREVLAČENJE PACVD .....	24
5.1.1. PREVLAKE DOBIVENE PACVD – OM .....	25
5.1.2. PACVD PREVLAKE ZA TVRDE METALE.....	25
6. KARAKTERIZACIJA PREVLAKA.....	26
6.1. ODREĐIVANJE HRAPAVOSTI POVRŠINE .....	26
6.1.1. PARAMETRI HRAPAVOSTI .....	27
6.1.2. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI PETROMETROM .....	29

6.1.3.	VRIJEDNOSTI HRAPAVOSTI PREVLAKE.....	30
6.2.	ODREĐIVANJE KRISTALNE STRUKTURE .....	31
6.3.	ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE .....	32
6.1.2.	TEST VUČENJA .....	32
6.3.2.	SCRATCH TEST .....	32
6.3.3.	ROCKWELL C TEST.....	33
6.3.4.	OSTALI POSTUPCI .....	34
6.4.	ISPITIVANJE TVRDOĆE PREVLAKE .....	34
6.4.1.	ISPITIVANJE TVRDOĆE VICKERSOVOM METODOM .....	35
6.4.2.	ISPITIVANJE TVRDOĆE KNOOPOVOM METODOM.....	36
6.5.	ANALIZA MIKROSTRUKTURE.....	38
6.5.1.	SVJETLOSNA MIKROSKOPIJA.....	38
6.5.2.	ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA .....	40
6.6.	ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA .....	43
6.6.1.	EDS ANALIZA .....	44
6.6.2.	GDOES ANALIZA .....	44
6.7.	METODE MJERENJA DEBLJINE PREVLAKE .....	44
6.7.1.	MJERENJE DEBLJINE KALOTESTOM .....	45
6.7.2.	MJERENJE DEBLJINE PROFILOMETROM .....	47
7.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	48
7.1.	ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE KALOTESTOM .....	50
7.2.	ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE ROCKWELL C METODOM.....	55
7.3.	DUBINSKA PROFILNA ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA .....	60
7.4.	ISPITIVANJE HRAPAVOSTI.....	61
8.	ZAKLJUČAK .....	65
9.	LITERATURA .....	66

## POPIS SLIKA

<i>Slika 1. Dio pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja [3]</i> .....	4
<i>Slika 2. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [3]</i> .....	5
<i>Slika 3. Ovisnost lomne žilavosti o %Co [3]</i> .....	8
<i>Slika 4. Osnovni procesi metalurgije praha [6]</i> .....	9
<i>Slika 5. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnog postupka metalurgije praha [6]</i> .....	9
<i>Slika 6. Shematski prikaz mljevenja praha [8]</i> .....	13
<i>Slika 7. Interakcija kuglica-prah tijekom mehaničkog legiranja nikla [9]</i> .....	14
<i>Slika 8. Implantiranje dispergiranih čestica u duktilnu matricu i formiranje lamelarnih struktura tijekom mehaničkog legiranja [10]</i> .....	14
<i>Slika 9. Konvencionalno prešanje</i> .....	15
<i>Slika 10. Shematski prikaz uređaja za prešanje praha CP postupkom [6]</i> .....	16
<i>Slika 11. Shematski prikaz postupka toplog izostatičkog prešanja [6]</i> .....	17
<i>Slika 12. Stadiji sinteriranja u čvrstom stanju [7]</i> .....	18
<i>Slika 13. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u rastaljenoj fazi [6]</i> .....	19
<i>Slika 14. Tokarski nož s reznom pločicom od tvrdog metala [4]</i> .....	20
<i>Slika 15. Kružna pila sa reznim pločicama od tvrdog metala [11]</i> .....	20
<i>Slika 16 Shematski prikaz opreme PACVD</i> .....	24
<i>Slika 17. Profilometar</i> .....	26
<i>Slika 18. Karakteristične duljine</i> .....	27
<i>Slika 19. Srednja linija profila</i> .....	27
<i>Slika 20. Srednje aritmetičko odstupanje</i> .....	28
<i>Slika 21. Prikaz parametara hrapavosti Rp,Rv,Rz [17]</i> .....	28
<i>Slika 22. Prikaz parametra hrapavosti Rt [17]</i> .....	29
<i>Slika 23. Petrometar [15]</i> .....	29
<i>Slika 24. Rezultati hrapavosti različitih vrsta prevaka [19]</i> .....	30
<i>Slika 25. Test vučenja [12]</i> .....	32
<i>Slika 26. Uređaj za scratch test [15]</i> .....	33
<i>Slika 27. Razredi adhezivnosti prema Rockwell C testu [22]</i> .....	34
<i>Slika 28. Indentor i otisak kod Vickersove metode</i> .....	35
<i>Slika 29. Knoopov indentor i otisak [19]</i> .....	37
<i>Slika 30. Glavni dijelovi svjetlosnog mikroskopa [29]</i> .....	38
<i>Slika 31. Nastajanje slike u svjetlosnom mikroskopu [30]</i> .....	39
<i>Slika 32. Transmisijski elektronski mikroskop [31]</i> .....	41
<i>Slika 33. Skenirajući elektronski mikroskop</i> .....	42
<i>Slika 34. Metode ispitivanja debljine prevlake [15]</i> .....	45
<i>Slika 35. Postupak ispitivanja kalotestom</i> .....	46
<i>Slika 36. Shematski prikaz kratera i profila kratera [15]</i> .....	46
<i>Slika 37. Krater višeslojne prevlake [29]</i> .....	46
<i>Slika 38. Profil debljine prevlake [37]</i> .....	47
<i>Slika 39. Neprevučene pločice od tvrdog metala</i> .....	48
<i>Slika 40. Prevučene rezne pločice</i> .....	49



<i>Slika 41. Uređaj za mjerenje debljine prevlake (kalotest) .....</i>	<i>51</i>
<i>Slika 42. Postupak određivanja debljine prevlake kalotestom.....</i>	<i>51</i>
<i>Slika 43. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51 .....</i>	<i>52</i>
<i>Slika 44. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 1 .....</i>	<i>52</i>
<i>Slika 45. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 2.....</i>	<i>53</i>
<i>Slika 46. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 3.....</i>	<i>53</i>
<i>Slika 47. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 4.....</i>	<i>54</i>
<i>Slika 48. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 5.....</i>	<i>55</i>
<i>Slika 49. Uređaj za mjerenje Rockwellove tvrdoće.....</i>	<i>56</i>
<i>Slika 50. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 1 .....</i>	<i>56</i>
<i>Slika 51. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 2 .....</i>	<i>57</i>
<i>Slika 52. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 3.....</i>	<i>58</i>
<i>Slika 53. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 4.....</i>	<i>58</i>
<i>Slika 54. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 5.....</i>	<i>59</i>
<i>Slika 55. Profilna analiza kemijskog sastava uzorka 1 s TiN prevlakom .....</i>	<i>60</i>
<i>Slika 56. Profilna analiza kemijskog sastava uzorka 4 s TiN/TiCN prevlakom.....</i>	<i>60</i>
<i>Slika 57. Perthometer S8P .....</i>	<i>61</i>
<i>Slika 58. Profil hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 1 .....</i>	<i>62</i>
<i>Slika 59. Profil hrapavosti prevlake, uzorak 1.....</i>	<i>63</i>
<i>Slika 60. Profil hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 5 .....</i>	<i>64</i>
<i>Slika 61. Profil hrapavosti prevlake, uzorak 5.....</i>	<i>64</i>

**POPIS TABLICA**

<i>Tablica 1. Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [3]</i> .....	6
<i>Tablica 2. Ovisnost mehaničkih svojstva o udjelu Co u WC-Co tvrdom metalu[4]</i> .....	6
<i>Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova i primjena [7]</i> .....	11
<i>Tablica 4 Rezne pločice od tvrdih metala prema normi ISO/R513 [1]</i> .....	21
<i>Tablica 5. Tvrđi metali za obradu bez strugotine [1]</i> .....	22
<i>Tablica 6. Područje primjene tvrdih metala ovisno o veličini karbidnih zrna [3]</i> .....	23
<i>Tablica 7. PVD i CVD prevlake različitog sastava i debljine [19]</i> .....	30
<i>Tablica 8. Prevlake na keramici [20]</i> .....	31
<i>Tablica 9. Rezultati hrapavosti Ra [20]</i> .....	31
<i>Tablica 10. Vrste ispitivanja tvrdoće [25]</i> .....	36
<i>Tablica 11. Vrijeme opterećivanja i brzina približavanja indentora [26]</i> .....	36
<i>Tablica 12. Ispitni uzorci</i> .....	48
<i>Tablica 13. Parametri prevlačenja TiN prevlakom</i> .....	49
<i>Tablica 14. Parametri prevlačenja TiN/TiCN prevlakom</i> .....	50
<i>Tablica 15. Debljina prevlake uzorka 1</i> .....	52
<i>Tablica 16. Debljina prevlake uzorka 2</i> .....	53
<i>Tablica 17. Debljina prevlake uzorka 3</i> .....	54
<i>Tablica 18. Debljina prevlake uzorka 4</i> .....	54
<i>Tablica 19. Debljina prevlake uzorka 5</i> .....	55
<i>Tablica 20. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 1</i> .....	57
<i>Tablica 21. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 2</i> .....	57
<i>Tablica 22. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 3</i> .....	58
<i>Tablica 23. Prionjivost TiN/TiCN prevlake na uzorku 4</i> .....	59
<i>Tablica 24. Prionjivost TiN/TiCN prevlake na uzorku 5</i> .....	59
<i>Tablica 25. Parametri hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 1</i> .....	62
<i>Tablica 26. Parametri hrapavosti prevlake, uzorak 1</i> .....	62
<i>Tablica 27. Parametri hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 5</i> .....	63
<i>Tablica 28. Parametri hrapavosti prevlake, uzorak 5</i> .....	64

**POPIS OZNAKA**

<b>OZNAKA</b>	<b>JEDINICA</b>	<b>OPIS</b>
$c_k$	/	konstanta utiskivača koja povezuje projiciranu površinu otiska sa kvadratom duljine duže dijagonale
D	mm	promjer kugle
d	mm	srednja vrijednost izmjerenih dijagonala
dk	mm	veličina dijagonale otiska
$E_d$	$\mu\text{m}$	debljina prevlake
F	N	sila
Pt	$\mu\text{m}$	maksimalna dubina profila
Ra	$\mu\text{m}$	aritmetička sredina apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije
Rp	$\mu\text{m}$	najveća visina vrha profila na referentnoj dužini
Rmax	$\mu\text{m}$	najveća visina neravnina
Rpm	$\mu\text{m}$	srednja vrijednost parametra Rp
Rt	$\mu\text{m}$	ukupna visina profila
Rv	$\mu\text{m}$	najveća dubina dola profila na referentnoj dužini
Rz	$\mu\text{m}$	najveća visina profila unutar referentne dužine
X	$\mu\text{m}$	debljina vanjskog prstena
Y	$\mu\text{m}$	udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena
Wt	$\mu\text{m}$	ukupna visina valovitosti

## SAŽETAK

Kako materijali na osnovi željeza nemaju dovoljnu otpornost na trošenje, razvijeni su tvrdi metali. Tvrdi metali spadaju u grupu metalnih kompozita koji se sastoje od dvije komponente: tvrde u obliku karbida koji nose otpornost na trošenje i metalne matrice koje daje žilavost. Tvrdi metali se proizvode tehnologijom metalurgije praha, te se najčešće primjenjuju kao rezne pločice alata.

Kako bi se tvrdim metalima povećao životni vijek i još više povisila otpornost na trošenje, oni se danas prevlače specijalnim prevlakama. U ovom radu su opisane najznačajnije metode karakterizacije prevlaka na tvrdim metalima koje se danas koriste. Karakterizacijom se određuje mikrostruktura, hrapavost, kristalna struktura, prionjivost prevlake, mikrotvrdoća, kemijski sastav, debljina prevlake itd.

U radu je provedeno prevlačenje pet uzoraka tvrdih metala s time da su uzorci 1, 2 i 3 presvučeni su TiN prevlakom, a uzorci 4 i 5 prevlakom TiN/TiCN. Na uzorcima su izvršena ispitivanja debljine prevlake, njene prionjivosti i hrapavosti kao i analiza kemijskog sastava same prevlake.

## 1. UVOD

Tvrđi metali su nastali kao rezultat nedovoljne otpornosti željeznih materijala na trošenje. Do razvoja tvrdih metala je došlo spoznajom utjecajnosti udjela i vrste karbida na otpornost materijala – sa povećanjem udjela karbida raste otpornost trošenju. Kod željeznih legura klasičnim postupcima proizvodnje čelika i ljevova, udio karbida se mora ograničiti na oko 25% u nekaljenom, odnosno 20% u kaljenom stanju. Kako bi se povećao udio karbide faze u materijalima, razvijeno je nekoliko postupaka:

- lijevanje neželjeznih legura na osnovi Cr-W-Mo,
- sinteriranje željeznih materijala,
- sinteriranje neželjeznih materijala.

U skupinu sinteriranih neželjeznih materijala spadaju tvrdi metali. Glavno svojstvo tvrdih metala u odnosu na čelične materijale je značajno povišenje otpornosti na trošenje, posebice abrazijsko. Visoka otpornost na trošenje za posljedicu ima nisku žilavost tvrdih metala, no ta žilavost je veća nego što bi bila kod željeznih legura sa istim udjelom karbida.[1]

## 2. TVRDI METALI

Tvrđi metali spadaju u grupu metalnih kompozita koji se sastoje od vrlo tvrde faze (najčešće karbida) koja je nositelj tvrdoće i metalne matrice koja je mekanija i duktilnija.[2]

### 2.1. POVIJEST TVRDIH METALA

Preduvjet za nastajanje tvrdih metala bio je razvoj postupak sinteriranja. Početkom 20. st. provedena su prva laboratorijska ispitivanja procesa sinteriranja predvođena H. Moissom kojeg su slijedili Troost, Wedekind, Honigsmild i oni se nazivaju začetnicima metalurgije praha. Prva komercijalna upotreba metalurgije praha primijenjena je za izradu žarne niti od volframa početkom 20. st. Nakon toga je slijedio pokušaj zamjene dijamanata u alatima za vučenje, koji su bili skupi, čistim volframovim karbidom. No taj pokušaj nije uspio iz razloga što je čisti volfram karbid vrlo krhak materijal. Nedostaci čistog volframa karbida (WC) pokušali su se prvo nadomjestiti lijevanjem a zatim i sinteriranjem. Prvi lijevani WC bili su dovoljno tvrdi ali neujednačenih svojstva. G. Fuchs i A. Kopietz uspješno su legirali WC sa Fe, Ni, Co, Mn, Cr i Ti u postupku sinteriranja pod tlakom čime su dobili žilavije ali i mekše materijale. Najznačajniji događaj za razvoj tvrdih metala dogodio se 1923. g. kada je K. Schroter izradio prvi tvrdometalni alat od mješavina čestica WC sa malim količinama Fe, Ni i Co, gdje kobalt predstavlja sredstvo za povezivanje čestica karbida. 1927. postupak je usavršila tvrtka Krupp, i komercijalizirala tvrdi metal pod nazivom WIDIA. Idući napredak dogodio 1929. godine kada je Schwarzkopf u tvrdi metal osim WC dodao još neke karbide kao što su  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TaC}$  i  $\text{ZrC}$ . Nakon tog otkrića započela je proizvodnja tvrdih metala bez WC, pa je tako u SAD-u 1930. godine patentiran postupak bez WC sa 87%  $\text{TaC}$  i 13% Ni. [1]

Kada su bile istražene sve mogućnosti kombinacija karbida u tvrdim metalima, krenulo se u istraživanje procesa sinteriranja. S njegovim razvojem znatno se smanjivao udio poroznosti u proizvodima. Zadnji značajni napredak dogodio se 60-ih i 70-ih godina 20. stoljeća, kada su se počele primjenjivati prevlake na tvrdim metalima. Prve primjenjivane prevlake su bile  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čime se povećala otpornost na trošenje (abraziju). Zadnji trend u razvoju tvrdih metala dogodio se tijekom zadnja dva desetljeća smanjenjem veličine zrna što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstva. Tako su danas poznati i nanostrukturirani tvrdi metali. [3]

## 2.2. VRSTE TVRDIH METALA

Tvrde metale najčešće dijelimo prema komponentama od kojih su napravljeni pa tako razlikujemo dvije vrste tvrdih metala, klasične tvrde metale i specijalne tvrde metale. Klasični tvrdi metali mogu se podijeliti u tri podskupine :

- tvrdi metali na bazi WC-Co,
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Co
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Ta(Nb)C-Co.[4]

Dok se specijalni tvrdi metali mogu podijeliti u dvije podskupine:

- tvrdi metali na bazi WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni,
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Ni-Mo.[4]

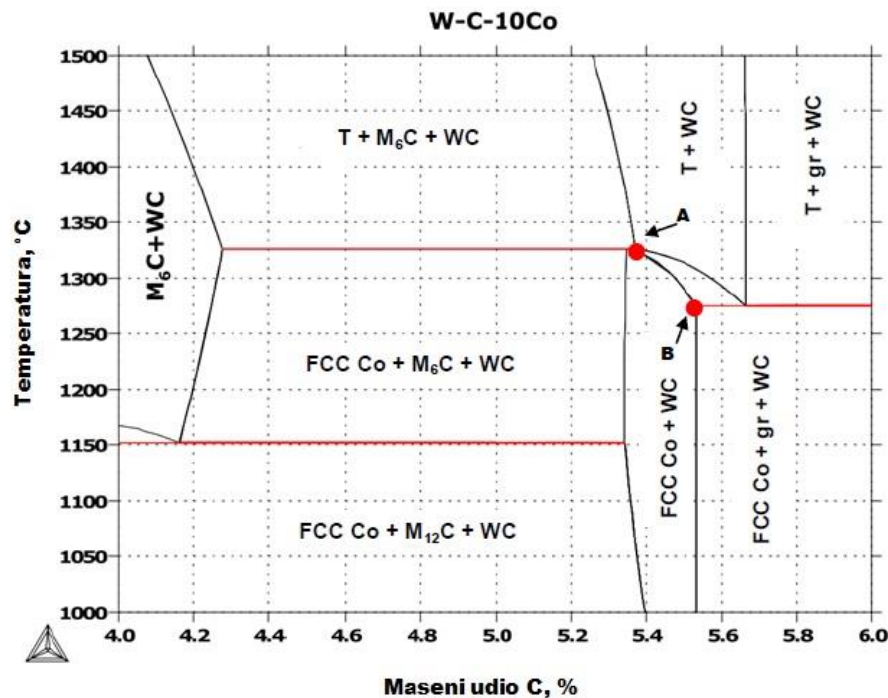
Specijalni tvrdi metali se koriste u uvjetima gdje se traži dobra otpornost na koroziju. Prilikom obrade mesa i biljaka na metal dolaze razne kiseline koje ga nagrízaju, pa su specijalni tvrdi metali našli svoju primjenu u industriji za preradu hrane.[4]

Kako više od 90% danas proizvedenih komercijalnih tvrdih metala ima strukturu sačinjenu od WC karbida i Co matrice, daljnja će razmatranja biti usmjerena na ovu skupinu materijala. [3]

## 2.3. WC-Co TVRDI METALI

Svojstva ovog tvrdog metala proizlaze iz njegovih komponenata, tvrdog i krhkog WC i mekše i žilavije matrice Co. Udio Co može varirati u rasponu od 3 do 30%. Glavni razlog zašto se koristi Co matrica je u njoj odličnoj mogućnosti oblikovanja procesima mljevenja i miješanja te većoj topivosti WC na temperaturama sinteriranja. Također, primjenom Co moguće je postizanje velikih gustoća jer omogućuje vlaženje i kapilarne aktivnosti tijekom sinteriranja.[3]

Kao i za ostale materijale i sustav WC-Co ima svoj dijagram stanja koji omogućuje razumijevanje i optimizaciju postupka dobivanja WC-Co tvrdog metala. Na slici 1 prikazan je pseudobinarni dijagram za 10% Co pomoću kojeg se mogu pratiti procesi tijekom skrućivanja.[3]



Slika 1. Dio pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja[3]

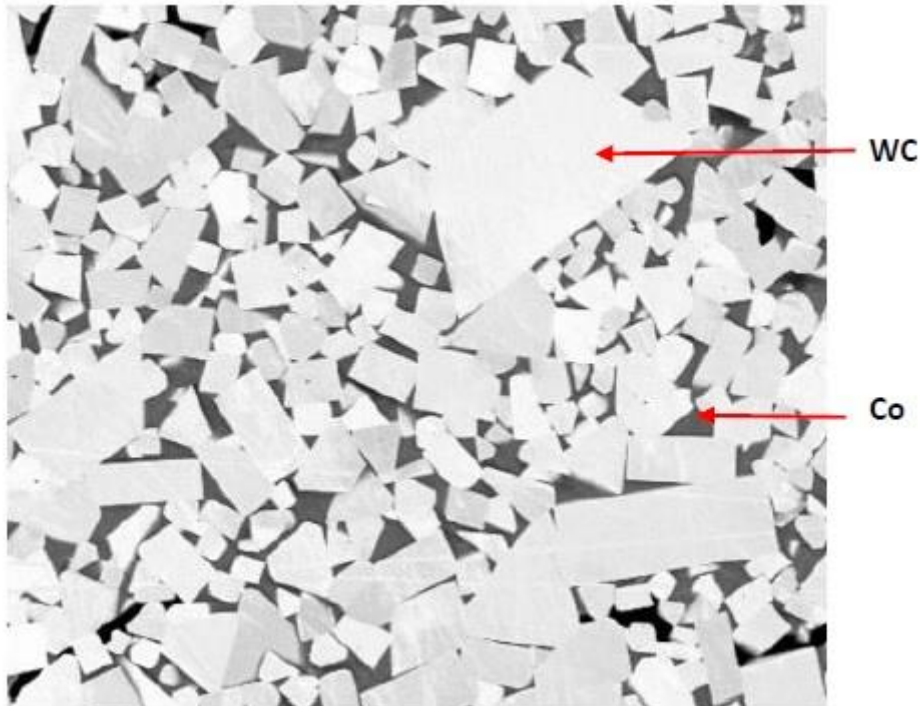
A i B su točke minimalnog i maksimalnog udjela ugljika koji će rezultirati nastankom dvofazne strukture koja se sastoji od Co s FCC kristalnom rešetkom i WC nakon skrućivanja. Područje između točaka A i B predstavlja područje sa zadovoljavajućim svojstvima i mikrostrukturom (WC jednoliko raspoređen u FCC Co matrici). Uvjet za postizanje takve mikrostrukture je stehiometrijski odnos WC (5,5%C). Ukoliko se postotak ugljika promjeni u odnosu na idealni, to može dovesti do nastanka grafita ili pojave eta ( $\eta$ ) faze u obliku metalnih karbida  $M_{12}C$  i  $M_6C$ .  $M_{12}C$  karbid ima konstantan sastav ( $Co_6W_6C$ ) i nastaje prekrizacijom čvrste faze, dok  $M_6C$  karbid ima promjenjiv sastav od  $Co_{3,2}W_{2,8}C$  do  $Co_2W_4C$  koji je u ravnoteži sa rastaljenom fazom, a javlja se tijekom sinteriranja na visokim temperaturama.  $M_6C$  djeluje tako da zamjenjuje dio matrice i dio WC i tako mijenja mehanička svojstva (smanjuje žilavost i čvrstoću).  $M_{12}C$  također smanjuje žilavost, ali u manjoj mjeri nego  $M_6C$  karbid. Iz pseudobinarnog dijagrama proizlazi da udio ugljika značajno utječe na svojstva gotovog proizvoda te iz tog razloga mora se strogo kontrolirati tijekom postupka sinteriranja.[3]

Mikrostrukturni defekti su česta pojava tijekom konsolidacije i najčešće se javljaju u dva oblika:



- eta karbidi koji nastaju kao rezultat reakcije razugljičenja tijekom postupka sinteriranja,
- slobodni ugljik.[3]

Na slici 2 prikazana je karakteristična mikrostruktura WC-Co tvrdog metala.










*Slika 2. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [3]*

Struktura se može karakterizirati veličinom zrna karbidne faze, raspodjelom karbida i njihovim volumnim udjelom odnosno udjelom kobaltove matrice.

Prema veličini zrna karbidne faze tvrdi metali dijele se prema normi EN ISO 4499-2:2008 u nekoliko skupina kao što je vidljivo iz tablice 1.[3]

Tablica 1. Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [3]

Vrsta, veličina zrna karbidne faze, $\mu\text{m}$						
Nano < 0,2	Ultra fina 0,2 - 0,5	Submikron 0,5 - 0,8	Fina 0,8 - 1,3	Srednja 1,3 - 2,5	Gruba 2,5 - 6,0	Ekstra gruba > 6,0
						

Kako mehanička svojstva proizlaze iz mikrostrukture, svaka skupina tvrdih metala ima drugačija mehanička svojstva i stoga se koristi za različite primjene. Također, mehanička svojstva ovise i o mikrostrukturnim karakteristikama tvrdog metala i udjelu Co. Povećanjem Co raste žilavost i smanjuje se tvrdoća, tablica 2.[4]

Tablica 2. Ovisnost mehaničkih svojstva o udjelu Co u WC-Co tvrdom metalu[4]

Maseni udio kobalta %	Gustoća $\text{g/cm}^3$	Tvrdoća po Vickersu HV	Svojna čvrstoća $\text{N/mm}^2$	Tlačna čvrstoća $\text{N/mm}^2$	Modul elastičnosti $\text{kN/mm}^2$
2,5	15,3	1780	1100	-	660
6	14,9	1550	1600	5300	620
9	14,6	1450	1850	4900	580
12	14,3	1300	200	4400	570
15	13,9	1250	2200	4000	530
20	13,6	950	2400	3700	490
25	13,2	850	2400	3400	460

## 2.4. SVOJSTVA TVRDIH METALA

Najvažnije svojstvo tvrdih metala je njihova tvrdoća i dobra žilavost, no tvrdi metali imaju još neka dobra svojstva kao što su:

- visoko talište,
- visoka otpornost na trošenje,
- visoka tlačna čvrstoća i čvrstoća na povišenim temperaturama,
- dobra postojanost na temperaturne promjene,
- dobra prionjivost s metalnim taljevinama,
- visoka otpornost na koroziju,
- visoka toplinska i električna vodljivost.[2]

## **TVRDOĆA**

Tvrđi metali posjeduju visoke vrijednosti tvrdoće, veće od 1000 HV30, po čemu su i dobili ime. Prema Mohsovoj skali tvrdoće nalaze se u rasponu 9 do 10, a za usporedbu najtvrđem materijalu dijamantu pridružen je razred 10. Tvrdoća potječe od karbida koji ovise o karakteristikama kao što su :

- kemijski sastav,
- veličina čestica polaznog praha,
- parametri mljevenja i miješanja,
- parametri konsolidiranja (kompaktiranja i sinteriranja).[3]

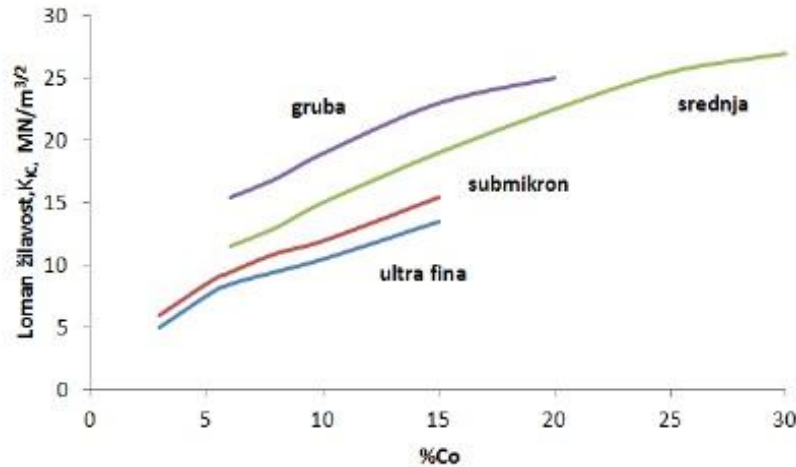
Parametri sinteriranja koji utječu na postizivu tvrdoću su temperatura i vrijeme sinteriranja. S porastom temperature vrijednosti tvrdoće opadaju, a isti efekt se postiže i produljenim držanjem na temperaturi sinteriranja jer pri tim uvjetima dolazi do rasta zrna karbida i njihovog grupiranja.[3]

Kemijski sastav (udio WC i Co) također značajno utječe na vrijednost tvrdoće, kao što vidljivo iz tablice 2. Mikrostrukturni defekti poput  $\eta$  karbida smanjuju tvrdoću materijala.

## **ŽILAVOST**

Uz visoku tvrdoću, tvrđi metali imaju dobru žilavost što im daje prednost pri izboru u određenim područjima primjene. Žilavost tvrdih metala ovisi o istim parametrima kao i tvrdoća s time da je žilavosti obrnuto proporcionalna tvrdoći.

Lomna žilavost tvrdih metala ovisi o udjelu Co kao što se može vidjeti iz slike 3. Lomna žilavost općenito predstavlja mjeru otpornosti materijala nestabilnom (nadkritičnom) širenju pukotine. [3]



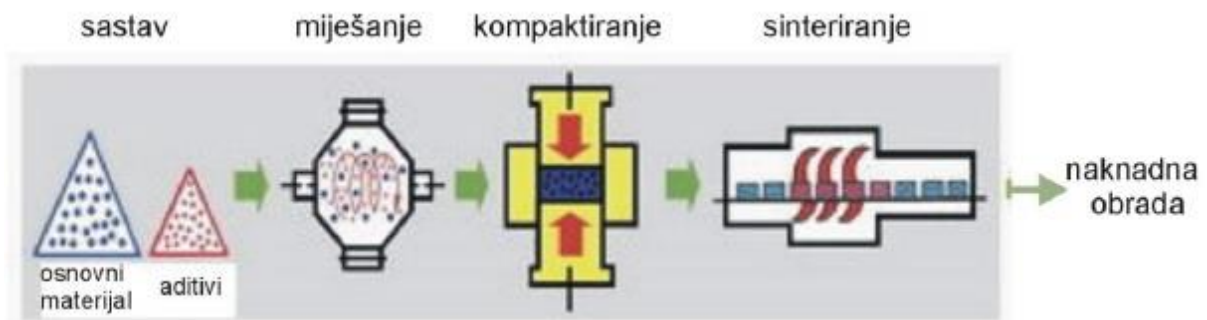
Slika 3. Ovisnost lomne žilavosti o %Co [3]

Veličina čestica polaznog praha i karbidnog zrna također utječe na žilavost tvrdih metala. Do nedavno se pretpostavljalo da se žilavost tvrdih metala smanjuje što su sitnija zrna karbida, no najnovija istraživanja su pokazala da se primjenom nano čestičnih prahova žilavost ne smanjuje.[3]

Mikrostrukturni defekti kao što su nevezani ugljik i osobito  $\eta$  karbidi značajno smanjuju lomnu žilavost. Slobodni karbidi također degradiraju vrijednosti lomne žilavosti, ali ne tolikoj mjeri kao  $\eta$  karbidi.[3]

### 3. METALURGIJA PRAHA

Jedna od općenito prihvaćenih definicija metalurgije praha glasi da je to tehnologija proizvodnje praha i gotovih dijelova zagrijavanjem prethodno kompaktnog praha tek nešto ispod temperature taljenja glavnog konstituenta.[5] Postupak metalurgije praha sastoji se od 4 osnovne operacije (slika 4): proizvodnja praha, stvaranje mješavine prahova, kompaktiranje praha i sinteriranje.



Slika 4. Osnovni procesi metalurgije praha [6]

Postupke metalurgije praha može se podijeliti u dvije osnovne skupine, ovisno o postignutoj gustoći izratka:

- konvencionalni postupci,
- postupci kojima se postižu teorijske gustoće.[6]

Postupak proizvodnje izratka konvencionalnim postupcima prikazan je slikom 5.



Slika 5. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnog postupka metalurgije praha[6]

Metalurgijom praha danas se izrađuju visokokvalitetni dijelovi poboljšanih svojstava za razne primjene. Unaprjeđenjem postupaka proizvodnje prahova danas je moguće dobiti prahove izuzetne čistoće i male veličine zrna, a s razvojem novih postupaka konsolidiranja moguća je proizvodnja dijelova izuzetnih mikrostrukturnih karakteristika i mehaničkih svojstva. Trenutno se metalurgija praha najviše primjenjuje u automobilskoj industriji, no sve više je zastupljena i u drugim granama kao što su informatička, sportska, vojna i zrakoplovna industrija.[6]

Prednosti primjene metalurgije praha jesu sljedeće:

- jednolika sitnozrnata struktura,
- točne dimenzije gotovog proizvoda,
- mogućnost proizvodnje dijelova od međusobno neotopivih metala, smjese keramike i metala te keramičkih materijala,
- proizvodnja gotovog dijela, ili skoro gotovog dijela bez potrebe za obradom odvajanja čestica,
- proizvodnja dijelova od metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima,
- proizvodnja jednostavnih i složenih oblika,
- mogućnost kontrole poroziteta dijelova,
- automatizacijom procesa postiže se velika produktivnost,
- visoka iskoristivost materijala,
- mogućnost razvoja materijala novih mikrostruktura,
- zelena tehnologija, ušteda energije i troškova proizvodnje

dok su nedostaci:

- visoka cijena prahova,
- visoka cijena opreme i alata,
- skupa i složena izrada kalupa za oblikovanje,
- otežano rukovanje prahovima,
- stroga kontrola u svim segmentima proizvodnje,
- skladištenje i rukovanje prahova u čistoj okolini,
- mogućnost pojave prekomjerne poroznosti,
- oblici i dimenzije proizvoda ograničeni su raspoloživom opremom,
- velike razlike u gustoći izratka kod nekih postupaka kompaktiranja,
- ekonomično jedino za velikoserijsku proizvodnju.[6]

### 3.1. POSTUPCI PROIZVODNJE PRAHA

Proizvodnja prahova ima veliki značaj u metalurgiji prahova iz razloga što svojstva gotovog proizvoda nakon postupka sinteriranja ovise upravo o prahu. Poznato je više postupaka proizvodnje prahova kao što se može vidjeti iz tablice 3.[7]

Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova i primjena [7]

Postupak	Prah	Veličina čestica, $\mu$	Primjena
Mehanički	Mn,Mg,Cr,Sb,Bi,Co,Be; Fe,Ti,Zr,HfU,Th; WC,TiC,TaC,Co; Ta,Nb,Fe-Al,Fe-Al-Ti,Ni-Al,Ni-Ti,Fe-Cr,Fe-Si; Ni-Fe,Ag,Ag-Sn; superlegure	0,5 - 400	Dijelovi strojeva iz sinteriranog čelika, dijelovi za kemijsku industriju; nuklearna tehnika, porozni ležajevi, tvrdi metali, teškotaljivi metali, sinter magneti, laki metali, ...
Elektrolitički	Fe,Cu,Sn,Pb; Ta,Nb,Ti,Th,Zr,V	0,1 - 30	Kemijska industrija, nuklearna tehnika, porozni materijali, visokovakuumski materijali, sinterirani nosači, sinterirani čelik
Kemijski	Zn,MoO <sub>3</sub> ; Ni,Fe,Mo,W; Co,Cu; Ag,Au,Pt,Sn; Ta,Nb,Ti,Th,U,Zr,V,Hf, tvrdi metali	0,1 - 50	U nuklearnoj tehnici, bimetali, vakuumski materijali, sinter magneti, čisti metali, kontaktni materijali, u kemijskoj industriji, porozni ležajevi, obojeni metali, kompoziti ...
Atomizacija	Fe,Cu,Al,Ni,Ag,Ti,Sn,Zn,Bi,Cd,Au Bronca, mesing, predlegirani i legirani prahovi	10 -500	Sinter magneti, laki metali, porozni materijali, elektromaterijali, sinterirani čelik, nuklearna tehnika, obojeni metali ...

#### 3.1.1. MEHANIČKI POSTUPCI

Mehanički postupci dobivanja praha uključuju usitnjavanje materijala djelovanjem vanjskih sila. Razlikuju se četiri osnovna načina mehaničkog usitnjavanja: udarnim djelovanjem, trenjem, sječenjem i tlačenjem.[6]

Mehaničkim usitnjavanjem obrađuju se sljedeći materijali:

- lako lomljivi,
- reaktivni materijali,
- konvencionalni metali.[6]

### **3.1.2. ELEKTOLITIČKE METODE**

Ovom metodom prah se dobiva taloženjem na katodi nekog metala u procesu elektrolize. To se ostvaruje prilagodbom kemijskih i fizikalnih uvjeta tijekom galvanizacije. Materijal koji se taloži na katodi može imati oblik grudica ili pahuljica koji se kasnije usitnjavaju u prah. Ovaj postupak je prikladan za dobivanje čistih metalnih prahova. Proces uključuje kontrolu i usklađivanje mnogo varijabli, što u nekim slučajevima znatno podiže cijenu u odnosu na ostale postupke.[6]

### **3.1.3. KEMIJSKE METODE**

Glavni kemijski procesi koji se koriste u metalurgiji praha su redukcija metalnih smjesa poput oksida, karbonata, nitrata ili halogenida s plinovima ili krutinama. Postoje još neke kemijske metode kao što su:

- hibrid-dehibrid postupak,
- postupak reakcijske sinteze,
- taloženje iz otopine soli metala i isparivanjem.[6]

Navedenim tehnikama mogu se dobiti prahovi gotovo svih metala, različitih veličina i oblika čestica.[6]

### **3.1.4. ATOMIZACIJSKE METODE**

Atomizacijska metoda je dominantna u proizvodnji prahova od aluminija, željeza, bronce, niskolegiranih čelika, nehrđajućih i alatnih čelika, legura titana, superlegura. Glavna je prednost ovog postupka proizvodnja praha direktno iz taline. Sam proces nije ovisan o fizikalnim i mehaničkim svojstvima čvrstog materijala. Proces atomizacije se odvija u tri faze: taljenje, atomizacija i skrućivanje, hlađenje. Danas se primjenjuju tri komercijalne metode:

- dvo-fluidna atomizacija, koja za raspršivanje koristi plin ili vodu,
- atomizacija u vakuumu,
- centrifugalna atomizacija pomoću rotirajućeg diska,
- atomizacija pomoću rotirajuće elektrode.[6]

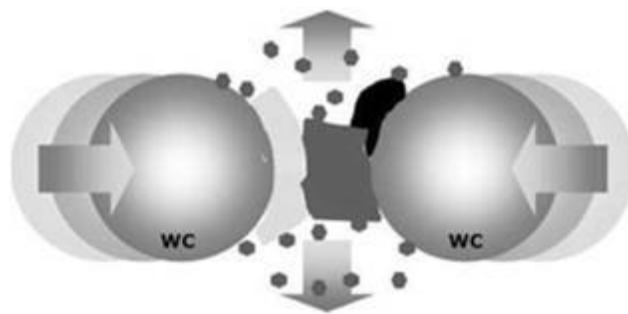


### 3.2. MIJEŠANJE I MLJEVENJE PRAHA

Miješanjem prahova postiže se homogena mješavina praha. Miješati se mogu prahovi istog kemijskog sastava ali različite veličine zrna ili se miješaju prahovi različitog kemijskog sastava i različitih veličine čestica. Primarni cilj miješanja je postizanje homogene mješavine praha u čvrstom stanju bez naknadnog smanjivanja čestica polaznih prahova. Za postizanje homogene strukture dodaju se lubrikanti koji smanjuju trenje između čestica praha i površine alata. Ako se upotrebljava sredstvo za podmazivanje tada je riječ o mokrom miješanju, a ukoliko ga nema radi se o suhom miješanju.[6] Postupak miješanja se obavezno provodi prije kompaktiranja i to iz sljedećih razloga:

- priprema pogodne raspodjele veličina čestica,
- da bi se sjedinili prahovi koji imaju više konstituenata (mehaničko legiranje),
- dodavanje sredstva za podmazivanje pri kompaktiranju,
- priprema vezivnog sredstva za oblikovanje prahova. [6]

Tijekom miješanja praha često se provodi i mljevenje koje se koristi za promjenu veličine i oblika čestice praha. Prilikom mljevenja dolazi do lomljenja i hladnog oblikovanja čestica praha u cilju njihova usitnjavanja. Slika 6.[8]

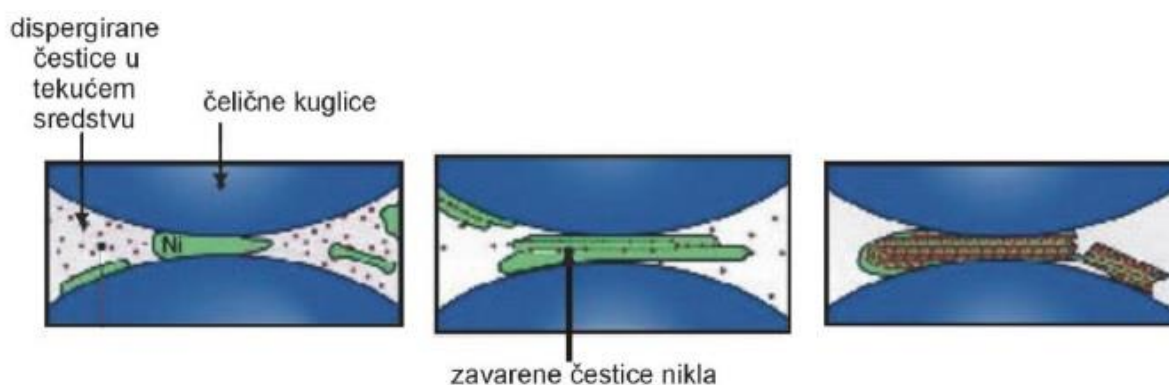


*Slika 6. Shematski prikaz mljevenja praha[8]*

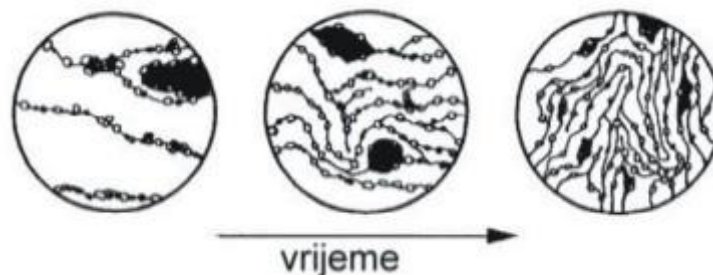
Postupci mljevenja se izvode mlinovima koji mogu biti kuglični, vibracijski, vrtložni, atritorni i planetarni. Najčešće se rabe kuglični mlinovi koje sadrže kuglice koje usitnjuju polazni materijal. Kuglice moraju biti od istog ili sličnog materijala kako i prah koji se melje.[6]

Jedan od rezultata mljevenja može biti i mehaničko legiranje pomoću kojeg se proizvode prahovi različitog sastava s homogenom i sitnozrnatom strukturom. Karakteristika ovog procesa je legiranje u čvrstom stanju hladnim, uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica prahova odgovarajućeg materijala.[6]

Prilikom mehaničkog legiranja potrebno je imati dvije vrste materijala; jedna koja je duktilnija i predstavlja matricu i druge komponente od tvrdog materijala, slika 7. Proces se sastoji od dugog perioda mljevenja smjese. Prilikom toga duktilna faza prolazi kroz kontrolirani ciklus plastične deformacije, loma i ponovnog spajanja, prilikom kojeg se fino dispergirane čestice korak po korak implementiraju u unutrašnjost duktilne faze, slika 8.[6]



Slika 7. Interakcija kuglica-prah tijekom mehaničkog legiranja nikla [9]



Slika 8. Implantiranje dispergiranih čestica u duktilnu matricu i formiranje lamelarnih struktura tijekom mehaničkog legiranja [10]

### 3.3. KOMPAKTIRANJE PRAHA

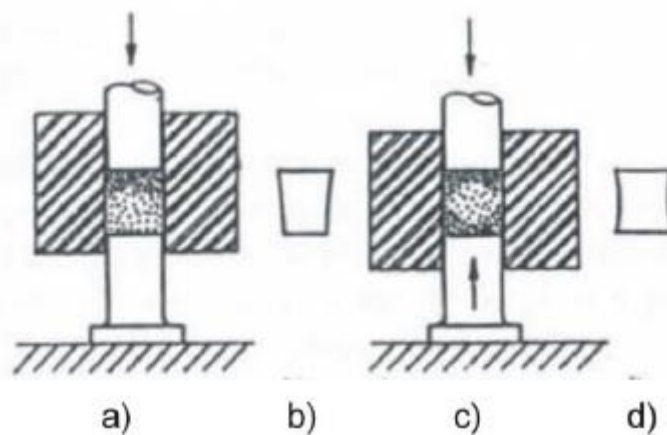
Kompaktiranjem prahova postiže se povezivanje čestica praha u željeni oblik. Izradak u ovoj fazi zadržava svoj oblik zahvaljujući hladnom zavarivanju čestica praha. Obzirom da su mehanička svojstva gotovog izratka definirana jednolikom gustoćom praha, ovo je kritična operacija u procesu metalurgije praha. Zgušnjavanje praha na željenu gustoću postiže se

primjenom visokih tlakovima na kalup. Konstrukcija kalupa mora biti takva da osigura željenu čvrstoću izratka i točne dimenzije. Izradak nakon kompaktiranja se naziva zeleni izradak ili sirovac. Glavni problem koji se javlja tijekom kompaktiranja je nehomogena raspodjela gustoće materijala, što dovodi do razlike u dimenzijama gotovog sinteriranog dijela. Osnovni ciljevi postupka kompaktiranja jesu sljedeći:

- konsolidacija praha u željeni oblik,
- postizanje željenih konačnih dimenzija,
- postizanje željenog stupnja i vrste poroziteta,
- postizanje zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje. [6]

### 3.3.1. KONVENCIONALNO KOMPACTIRANJE

Konvencionalno kompaktiranje je najčešće korišteni postupak kompaktiranja. Sabijanje praha provodi se djelovanjem vanjskog tlaka na prah s jedne strane (jednostrano prešanje) ili s obje strane (dvostrano prešanje), pri relativno sporom kretanju klipa (žiga), slika 9.



*Slika 9. Konvencionalno prešanje*

- a) jednostrano prešanje, b) otpresak poslije jednostranog prešanja,  
c) dvostrano prešanje, d) otpresak poslije dvostranog prešanja [7]

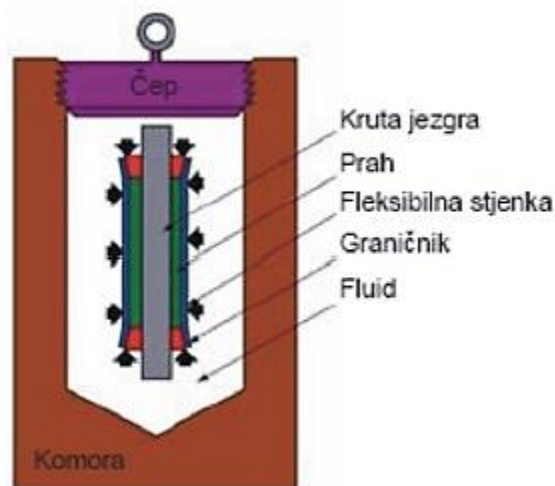
Postupak konvencionalnog kompaktiranja sastoji se od popunjavanja kalupa česticama praha, prešanja odnosno primjene pritiska putem žiga, rasterećenja i povlačenja žiga i izbacivanja zelenog otpreska.[6]

Temperature na kojima se odvija postupak su oko 150 °C, dok su pritisci oko 700 MPa, a postizive vrijednosti gustoće sirovca kreću se u rasponu od 75 do 85% konačne gustoće.[8]

Za materijal kalupa rabi se alatni čelik ili tvrdi metal, a kako bi se izbjeglo tzv. hladno zavarivanje između čestica praha i stjenke alata te omogućilo lakše izbacivanje otpreska koriste se sredstva za podmazivanje.[6]

### 3.3.2. HLADNO IZOSTATSKO KOPAKTIRANJE

Prilikom hladno izostatskog kompaktiranja (CP), pritisak djeluje jednolično iz svih smjerova na kalup (slika 10). Kalup je fleksibilna komora koja se deformira uslijed pritiska zajedno s prahom. Na taj se način smanjuje trenje što rezultira jednoličnijom gustoćom otpreska u usporedbi sa konvencionalnim kompaktiranjem. Gustoće koje se postižu ovim postupkom variraju u rasponu od 95 do 97% teorijske vrijednosti gustoće, dok su pritisci od 100 do 400 MPa. Više vrijednosti gustoće odražavaju se i na bolja mehanička svojstva.[6]



Slika 10. Shematski prikaz uređaja za prešanje praha CP postupkom[6]

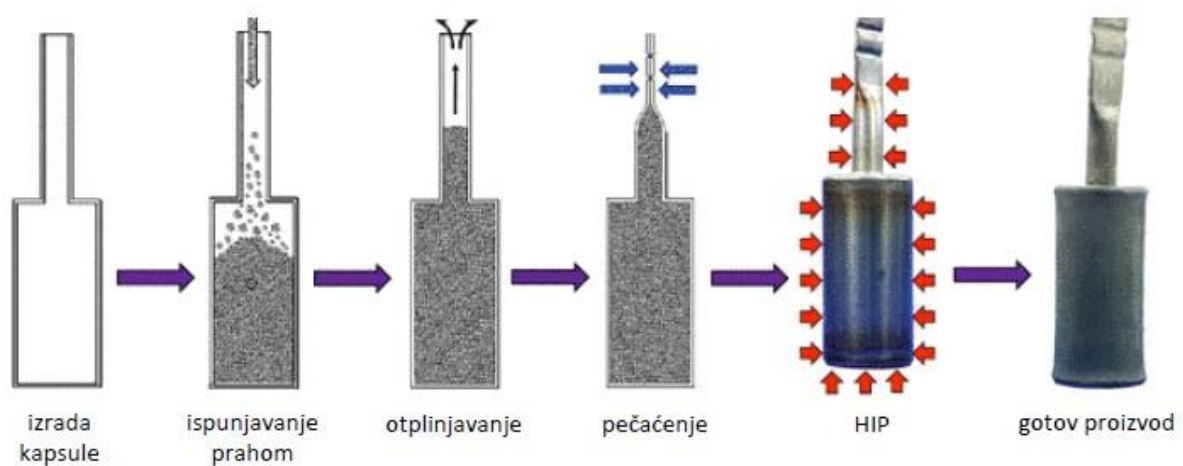
### 3.3.3. TOPLO KOPAKTIRANJE

Toplim kompaktiranjem se postižu značajna poboljšanja mehaničkih i fizikalnih svojstva kao posljedica veće gustoće kompaktiranih dijelova. Razlog uvođenja ovog postupka je smanjenje pritiska potrebnog za postizanje zadovoljavajuće gustoće. Ostvarive gustoće su čak do 92% vrijednosti konačne gustoće što olakšava obradu sirovca. Kod toplog kompaktiranja prahu ili mješavini se dodaje plastifikator (polimer) koji pod djelovanjem temperature mekša i tali se i na taj se način smanjuje trenje. Prilikom provođenja postupka

mora se strogo kontrolirati temperatura da ne bi došlo do nejednoličnosti gotovog proizvoda. Nakon ohlađivanja sirovac ima bolju čvrstoću zbog polimera koji hlađenjem umrežava. [3]

### 3.3.4. TOPLO IZOSTATIČKO KOMPACTIRANJE

Ovaj postupak se primjenjuje djelovanjem izostatičkog tlaka na visokim temperaturama. Djelovanje tlaka ostvaruje se pomoću inertnih plinova (dušik ili argon) iz svih smjerova jednoliko. Time se postiže 100% teorijska gustoća otpreska. Temperature sabijanja se kreću od 480 °C za aluminij pa do 1700 °C za volfram, dok su pritisci u rasponu od 20 do 300 MPa. Postupak se izvodi u nekoliko koraka kao što može vidjeti iz slike 11.[6]



Slika 11. Shematski prikaz postupka toplog izostatičkog prešanja [6]

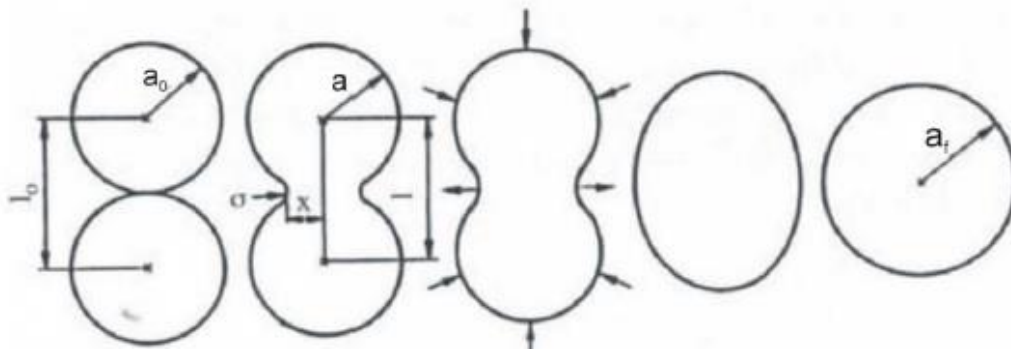
### 3.4. SINTERIRANJE

Sinteriranje je završna faza konsolidacije kompaktiranog praha koja se provodi u kontroliranim uvjetima temperature i vremena. Može se definirati i kao tehnologija proizvodnje dijelova kontrolirane gustoće iz metalnih ili keramičkih prahova primjenom toplinske energije. Prilikom sinteriranja dolazi do srašćivanja (spajanja) čestica praha pri visokoj temperaturi. Srašćivanje nastaje kao posljedica kretanja atoma – što su čestice manje, imaju višu površinsku energiju i brže srašćuju. Čestice se povezuju na dovoljno visokim temperaturama, 0,7 do 0,9 temperature taljenja glavnog konstituenta, pri čemu dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihovog međusobnog povezivanja i nastanka čvrstog komada. Proces sinteriranja je vrlo složen i uključuje nekoliko mehanizama prijenosa materijala. Sinteriranje prahova obuhvaća dvije pojave: adheziju i promjenu oblika čestica. Bez adhezije nema sinteriranja, a bez promjena oblika čestica nema

zgušnjavanja. Ovisno o načinu vođenja procesa razlikuje se sinteriranje u čvrstom stanju i sinteriranje u rastaljenoj fazi. [6]

### 3.4.1. SINTERIRANJE U ČVRSTOJ FAZI

Pokretačka sila u ovom sinteriranju je višak slobodne površinske energije. Za ovaj postupak karakteristična je jaka difuzija u čvrstom stanju koja daje svoj doprinos sveukupnom zgušnjavanju. Ovaj postupak se odvija u više faza: nastajanje i rast kontakta, brzo sakupljanje te lagano približavanje konačnoj gustoći koja je uobičajeno ispod teorijske gustoće materijala. Na slici 12 prikazani su različiti stadiji sinteriranja u čvrstoj fazi. [6]



Slika 12. Stadiji sinteriranja u čvrstom stanju [7]

### 3.4.2. SINTERIRANJE U RASTALJENOJ FAZI

Sinteriranje u tekućoj fazi je najrašireniji postupak sinteriranja zbog određenih prednosti kao što su:

- velika brzina srašćivanja kao posljedica ubrzane difuzije atoma u prisutnosti rastaljene faze,
- potpunog zgušnjavanja bez upotrebe vanjskog pritiska.[6]

Zgušnjavanje prilikom sinteriranja u tekućoj fazi odvija se u tri faze, slika 13:

- preuređivanje,
- otopina-reprecipitacija,
- konačna faza. [6]



Slika 13. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u rastaljenoj fazi [6]

#### 4. PRIMJENA TVRDIH METALA

Kako je glavno svojstvo tvrdih metala njihova tvrdoća, oni se uglavnom primjenjuju za alate za obradu. Tvrdim metalima mogu se obrađivati materijali kao što su metali, kamen, plastika i drvo. Kako je tvrdi metal skup, najčešće se od tvrdog metala izrađuju rezne pločice koje se učvršćuju na alat. Taj spoj može biti rastavljivi kao što je primjer kod tokarskih noževa (slika 14) ili nerastavljivi kao što je kod kružne pile (slika 15).[4]



*Slika 14. Tokarski nož s reznom pločicom od tvrdog metala [4]*



*Slika 15. Kružna pila sa reznim pločicama od tvrdog metala [11]*

U tablici 4 navedeni su primjeri primjene različitih skupina tvrdih metala za rezne pločice prema normi ISO/R513 (DIN 4990).



Tablica 4 Rezne pločice od tvrdih metala prema normi ISO/R513 [1]

SKUPINE OBRADLJIVOSTI PO NAMJENI (REZNE PLOČICE OD TVRDIH METALA PREMA ISO/RS13 I DIN 4990)			
Glavna skupina	Oznaka	Materijal za obradbu	Primjeri primjene
P	P02	čelik, čelični lijev	fino tokarenje i fino bušenje, visoke brzine rezanja, mali pomaci (visoka točnost mjera i kvaliteta površine, radovi bez oscilacija)
	P10	čelik, čelični lijev	tokarenje, kopirno tokarenje, izrada nareza, glodanje uz visoke brzine rezanja i malih do srednjih pomaka
	P20	čelik, čelični lijev, temper lijev (s dugom strugotinom)	tokarenje, kopirno tokarenje, glodanje srednjim brzinama rezanja i srednjim posmacima, blanjanje sa malim posmacima
	P30	čelik, čelični lijev s uključcima pijeska i s lunckerima	tokarenje, blanjanje, glodanje srednjim i niskim brzinama rezanja, srednjim i velikim posmacima, a posebno uz manje povoljne radne uvjete
	P40	čelik, čelični lijev s uključcima pijeska i s lunckerima	tokarenje, blanjanje, vertikalno blanjanje, udarni rad na automatima uz niske brzine rezanja, velike posmake, mogući velik kut rezanja, rad uz nepovoljne uvjete
M	M10	manganski tvrdi čelik. Čelični lijev, sivi lijev, legirani sivi lijev	tokarenje (srednje i visoke brzine rezanja uz male i srednje posmake)
	M20	austenitni čelik, manganski tvrdi čelik, čelični lijev, sivi lijev nodularni lijev, temperirani lijev	tokarenje, glodanje (srednje i visoke brzine rezanja uz male i srednje posmake)
	M40	čelici niske čvrstoće, meki čelik za automate, neželjezni materijali	tokarenje, fazonsko tokarenje oblika, odsijecanje (osobito na automatima)
K	K03	kaljeni čelik, kokilni tvrdi lijev uz HRC<60, sivi lijev visoke tvrdoće, aluminijske legure s visokim % Si, čvrste plastične mase otporne na trošenje, tvrdi papir, keramički materijali	tokarenje, fino tokarenje, fino bušenje, glodanje, blanjanje
	K10	kaljeni čelik, sivi lijev tvrdoće >220 HB, temperirani lijev s kratkom strugotinom, bakrene legure, aluminijske legure sa silicijem, plastične mase, tvrda guma, tvrdi papir, staklo, porculan, kamenje	tokarenje, bušenje, obrubljivanje, provlačenje, glodanje, čišćenje, struganje, zarezivanje (stakla)
	K20	sivi lijev tvrdoće <200HB, bakar, mjed, silumin, drugi neželjezni materijali	tokarenje, blanjanje, obrubljivanje, glodanje kod visokih zahtjeva na žilavost alata
	K30	čelik niske čvrstoće, sivi lijev niske tvrdoće, laminirano drvo	tokarenje, blanjanje, vertikalno blanjanje, glodanje, moguć veliki kut rezanja pod nepovoljnim radnim uvjetima
	K40	neželjezni materijali, drvo	tokarenje, blanjanje, vertikalno blanjanje, moguć veliki kut rezanja pod nepovoljnim radnim uvjetima

Tvrđi metali skupine P sadrže WC, TiC i TaC. Rezne pločice su toplinski postojane pa se primjenjuju za obradu materijala sa dugom strugotinom.[1]

Skupina tvrdih metala oznake M otporna je na trošenje pri povišenim temperaturama i rabe se za obradu vatrootpornih čelika te legiranih ili tvrdih željeznih ljevova.[1]

Skupina K ima dobru otpornost na trošenje pri nižim temperaturama i koristi se za obradu materijala kraće strugotine kao što su sivi ljev, neželjezni metali, nemetali, drvo itd.[1]

U tablici 5 prikazan je sastav i svojstva tvrdih metala i njihova primjena za dijelove i alate izvan područja obrade odvajanjem čestica.

Tablica 5. Tvrđi metali za obradu bez strugotine [1]

TVRDI METALI ZA PRIMJENU U TEHNICI OBLIKOVANJA BEZ SKIDANJA STRUGOTINE (DIN 4986 - IZVOD)							
Oznaka	Sastav %			Svojstva			Primjeri primjene
	Co	TiC+TaC	WC	Gustoća kg/m <sup>3</sup>	Tvrdoća HV30	Svojna čvrstoća N/mm <sup>2</sup>	
G 05	6,0	-	ostatak	14800	1750	1500	sapnice za pijesak, matrice za provlačenje žice (do Ø1 mm), umetci mjernih instrumenata (neotporan na udarce).
G 15	9,0	-		14300	1450	1200	matrice za žicu do promjera Ø10 mm, umetci matrice za duboko vučenje lima, matrice za prešanje keramičkih pločica
G 20	12,0	3,00		14100	1300	2100	matrice za vučenje i provlačenje proizvoda velikih dimenzija, valjci za hladno valjanje, umetci reznih ploča štanca, žigovi alata za tlačno isprešavanje, kalupi za preradu praha, sjedala malih ventila
G 40	20,0	3,00		13500	1100	2600	standardna vrsta tvrdog metala za štance i kalupe za duboko vučenje lima, sjedala ventila (žilava skupina tvrdih metala)
G 60	30,0	-		12800	900	1700	dijelovi kalupa za udarni rad, matrice i žigovi ukovanja za izradu glava vijaka i zakovica, kalupi za topli rad (podnosi udarce i savijanje)

Na primjenu utječe i veličina karbidnog zrna kao što je vidljivo iz tablice 6.

Tablica 6. Područje primjene tvrdih metala ovisno o veličini karbidnih zrna [3]

Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
WC, Co	2 - 4	obrada drva, dijelovi otporni na trošenje, mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala reznici alati, noževi za papir
	6 - 9	
	10 - 16	
WC, Co	4 - 16	reznici alati za metal, alati za vratila, kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi, reznici alati za obradu čelika
WC-Ni(Cr)(Co)	2 - 20	
WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	reznici alati za metal, dijelovi otporni na trošenje, kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi, reznici alati za obradu čelika
WC, Co	2 - 25	
WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	
WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	teški uvjeti obrade, obrada metala, kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
WC, Co	4 - 25	
WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
WC, Co	4 - 25	
WC, Co	4 -25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

## 5. POSTUPCI PREVLAČENJA

Prevlačenjem se nanosi dodatni materijal na osnovni. Razlikujemo više metoda prevlačenja pa tako imamo mehaničko, toplinsko, toplinsko - mehaničko, kemijsko elektrokemijsko prevlačenje i prevlačenje u parnoj fazi. Dalje će biti detaljno opisan jedan postupak u parnoj fazi.

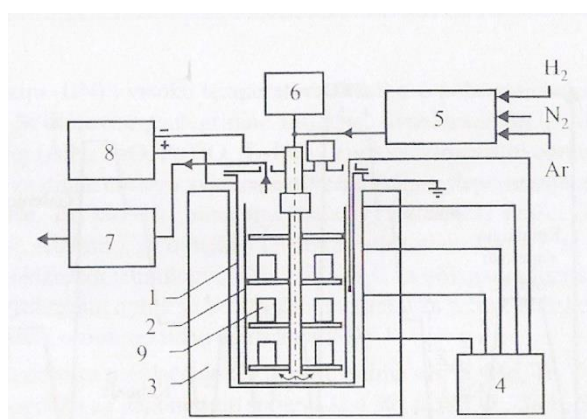
### 5.1. PLAZMOM POTPOMOGNUTO KEMIJSKO PREVLAČENJE PACVD

PACVD je kratica za plazmom potpomognuti CVD proces ("Plasma Assisted CVD" eng.).

Jedan od glavnih nedostataka CVD postupka je visoka radna temperatura (800-1000°C), no taj problem je uklonjen primjenom plazme kao izvora topline. Ako se plinu konstantno dovodi energija, on prelazi u plazmu. Njom se postiže ionizacija i disocijacija plinova, zagrijavanje osnovnog materijala i aktivacija kemijskih reakcija. Temperature na kojima se provodi PACVD su od 470°C do 580°C (slika 16.). [12]

Moguće je dobiti široki spektar filmova koji se uobičajenim postupcima PVD i CVD teško dobivaju (npr. izrada dijamantnog filma). Najčešći filmovi koji se koriste ovim postupkom su polikristalični dijamanti film i dijamantu slični filmovi . [12]

Na sam postupak utječu određeni parametri, a to su: sastav plina, električni parametri, temperatura substrakta, tlak i volumen plina i predčišćenje. [12]



Slika 16 Shematski prikaz opreme PACVD

1 – reakcijska komora, 2 – unutarnji kontrolni sustav, 3 – elektrootporno zagrijana retortna peć, 4 – sustav za stabilizaciju i mjerenje temperature, 5 – sustav za kontrolu plina, 6 – mjerna jedinica za kontrolu nastalog sloja, 7 – vakuumski sustav, 8 – jedinica za elektrolučno napajanje, 9 – osnovni materijal. [12]

Prednosti PACVD-a:

- niža temperatura postupka u odnosu na CVD,
- velika brzina depozicije,
- izbjegavanje dvostrukog kaljenja,
- nitriranje i prevlačenje je moguće provesti u jednoj fazi,
- nema promjene dimenzije obratka,
- mogućnost prevlačenja masivnih predmeta kompliciranog oblika,
- nema emisije štetnih tvari,
- efekt samočišćenja površine,
- velika pouzdanost procesa,
- nema narušavanja svojstva kao posljedica toplinskog učinka.

Nedostaci PACVD-a:

- ne dobiva se uvijek čisti zaštitni film,
- postupak je skuplji od CVD postupka. [12]

**5.1.1. PREVLAKE DOBIVENE PACVD – OM**

Kao što je gore spomenuto PACVD ima široku paletu prevlaka koje se mogu nanositi. Najčešće su prevlake TiN, TiCN, TiBN, TiB<sub>2</sub>, itd., ali i još neke kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BN, SiC. [13]

**5.1.2. PACVD PREVLAKE ZA TVRDE METALE**

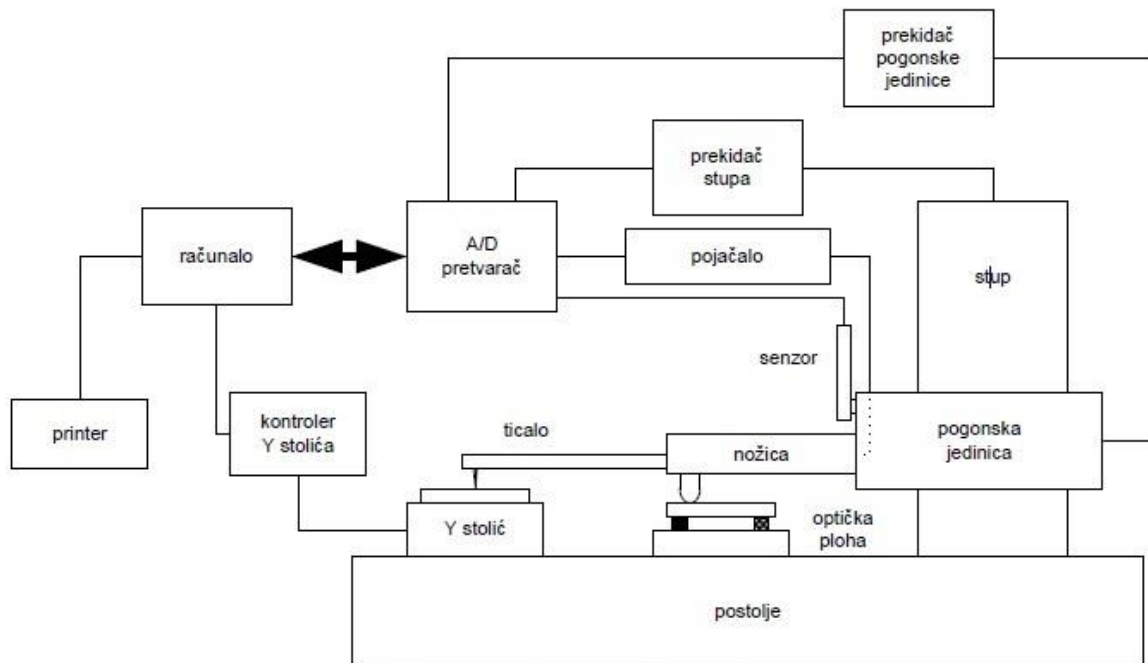
Kao i kod svih prethodnih postupaka, prevlače se tvrdi metali koji se koriste za rezne alate kako bi im se povećao životni vijek. Najčešće prevlake su TiN i TiC. [14]

## 6. KARAKTERIZACIJA PREVLAKA

Prevlake se mogu karakterizirati različitim metodama, a ovdje su navedene one najčešće.

### 6.1. ODREĐIVANJE HRAPAVOSTI POVRŠINE

Ispitivanjem hrapavosti površine određuje se faktor trenja prevlake. [15] Mjerenje hrapavosti najčešće se izvodi uređajima sa ticalom (profilometar) čija je shema prikazana na slici 17.

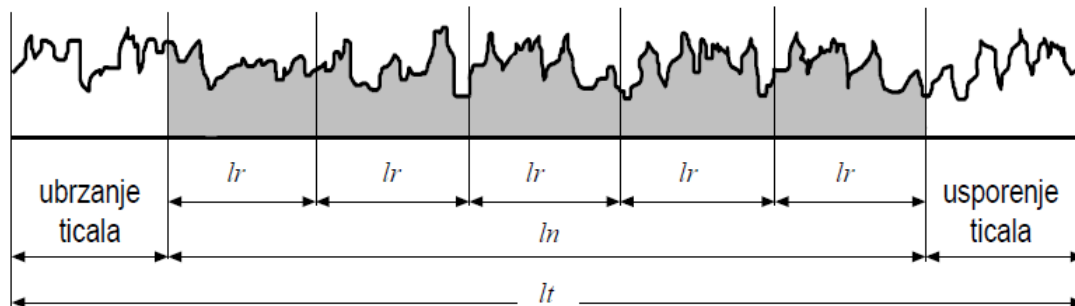


Slika 17. Profilometar

U ovom konceptu uređajem se upravlja pomoću računala. Translacija u smjeru X osi vrši se pomoću step motora ili linearnog motora koji se nalazi u pogonskoj jedinici. Mjerna ravnina ostvaruje se odnosnom optičke plohe ispod nožice i Y stolića. Gibanjem ticala po površini, nožica pretvara gibanje u analogni signal koji se u pojačalu pojačava. Signal se digitalizira u A/D pretvaraču i dovodi do računala. [16]

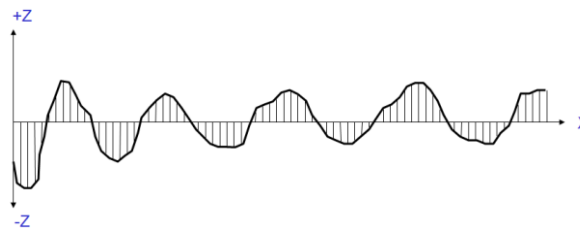
Postoje uređaji s ticalom koji karakteriziraju površinu 2D odnosno 3D parametrima. Kod 2D parametara ticalo prelazi preko površine samo u jednom smjeru (npr. u smjeru osi X), dok se kod 3D parametara ticalo giba u dva smjera. Iz toga proizlazi da je rezultat 2D karakterizacije linija (profil površine) dok je kod 3D karakterizacije to prostorna tekstura površine [17].

Da bi se moglo izvršiti ispitivanje (kod 2D profila hrapavosti) potrebno je definirati karakteristične duljine ispitivanja, a to su: duljina ispitivanja  $l_t$ , duljina vrednovanja  $l_n$ , referenta duljina  $l_r$  kako je prikazano slikom 18.



Slika 18. Karakteristične duljine

Da bi se izračunali parametri hrapavosti potrebno je definirati liniju profila, slika 19. Ona se definira za primarni profil, profil hrapavosti i profil valovitosti. [17]



Slika 19. Srednja linija profila

### 6.1.1. PARAMETRI HRPAVOSTI

Parametri hrapavosti se definiraju i računaju ovisno o vrsti profila. Tako se razlikuju tri vrste parametara koji se označavaju na sljedeći način:

- R - parametar hrapavosti profila,
- W - parametar valovitosti profila,
- P - parametar primarnog profila.

Kod 2D mjerne sustava postoje sljedeći parametri:

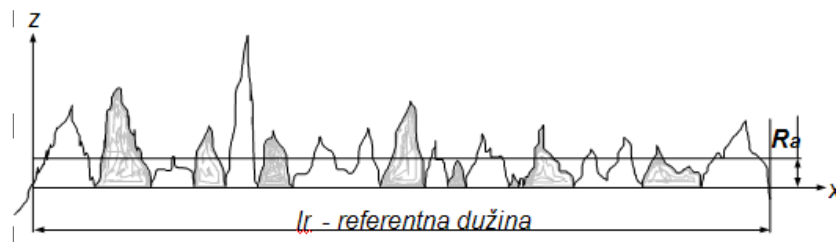
- amplitudni - opisuju varijacije po visini profila,
- uzdužni - opisuju varijacije uzduž profila,
- hibridni parametri - opisuju varijacije iz kombinacije uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila,

- krivuljni i srodni parametri - opisuju varijacije na krivuljama dobivene iz uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila. [17]

Za opisivanje hrapavosti najčešće se koriste amplitudni parametri te su iz tog razloga oni dalje obrađeni.

### Amplitudni parametri

Najčešće korišteni parametar za opisivanje hrapavosti je  $R_a$ .  $R_a$  je aritmetička sredina apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije, slika 20. [17]



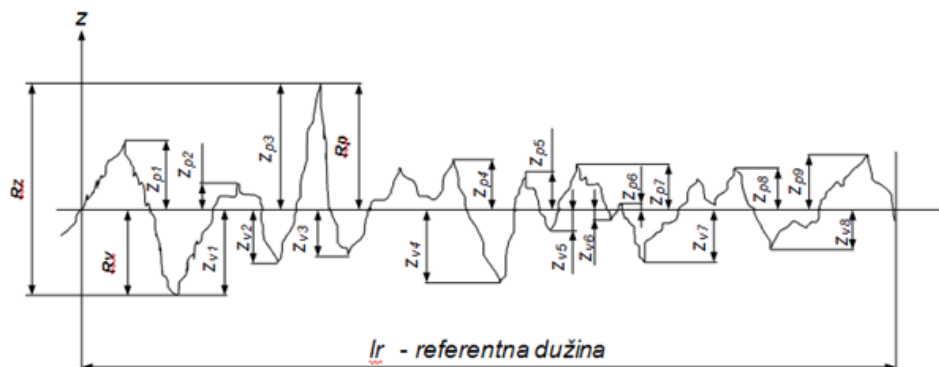
Slika 20. Srednje aritmetičko odstupanje

Ovaj parametar se računa prema sljedećem izrazu:

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx \quad (1)$$

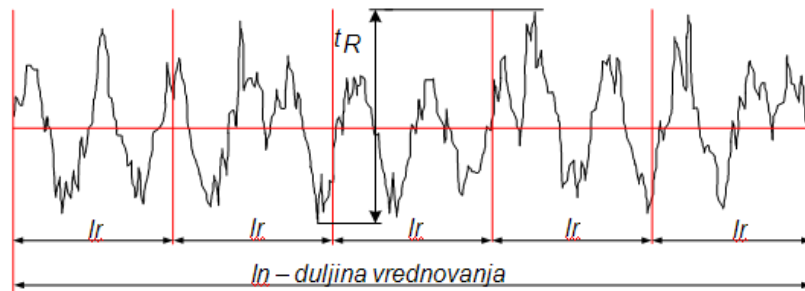
Osim  $R_a$  postoje i drugi amplitudni parametri kao što je vidljivo iz slika 21 i 22 kao što su:

- $R_p$  - najveća visina vrha profila na referentnoj dužini,
- $R_v$  - najveća dubina dola profila na referentnoj dužini,
- $R_z = R_p + R_v$  je najveća visina profila unutar referentne dužine,
- $R_t$  - ukupna visina profila (suma visine najvećeg vrha profila i dubine najnižeg dola profila unutar referentne dužine) [17]



Slika 21. Prikaz parametara hrapavosti  $R_p, R_v, R_z$  [17]





Slika 22. Prikaz parametra hrapavosti  $R_t$  [17]

Kod vrlo mekih prevlaka igla profilometra može oštetiti prevlaku, te se danas sve više koriste beskontaktni optički profilometri. [17]

### 6.1.2. ISPITIVANJE HRPAVOSTI PETROMETROM

Petrometar, slika 23, je nova generacija mjernih uređaja za ispitivanje kvalitete površine, razvijen od firme Mahr GmbH. Uređajem je moguće mjeriti i analizirati hrapavost, oblik i topografiju površine. Sastoji se od računala koji povezuje jedinicu sa ticalom i printer za ispisivanje rezultata. [18]



Slika 23. Petrometar [15]

Sam uređaj radi na principu kontaktne metode i moguće je dobiti četiri vrste profila površine R,P,W i D. [17]

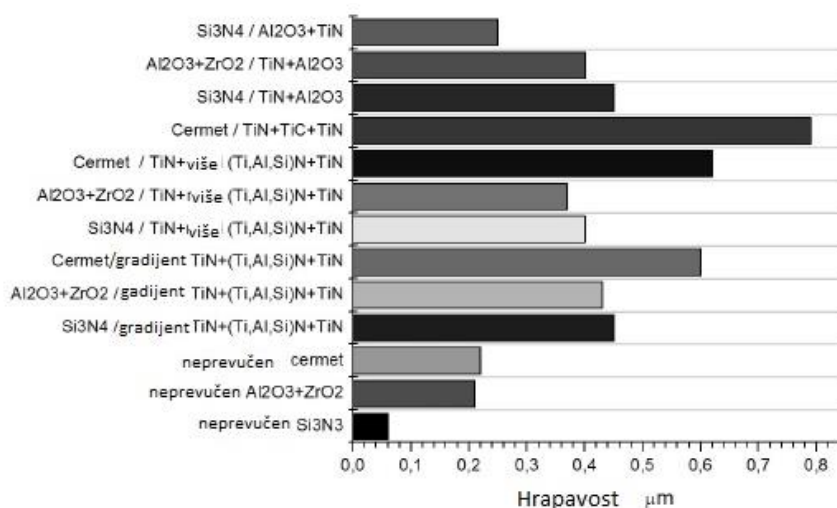
Za još osjetljivije prevlake koristi se skenirajući tunelski mikroskop (STM), mikroskop atomskih sila (AFM). [15]

### 6.1.3. VRIJEDNOSTI HRPAVOSTI PREVLAKE

Prema rezultatima objavljenim u časopisu *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* različite vrste prevlaka (tablica 7) nanosenih PVD i CVD postupkom karakterizira hrapavost Ra koja se kreće u granicama od 0,06 do 0,8  $\mu\text{m}$  kao što je vidljivo iz slike 24.

Tablica 7. PVD i CVD prevlake različitog sastava i debljine [19]

Osnovni materijal	Prevlaka			Postupak nanošenja
	Vrsta	Sastav	Debljina	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Neprevučeno			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>				
Cermet				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Gradijetne prevlake	TiN+ (Ti,Al,Si)+TiN	2,0	PVD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>				
Cermet				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Višeslojne prevlake	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	4,0	PVD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>				
Cermet				
Cermet				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Dvostruke prevlake	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	CVD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	6,0	
			2,6	



Slika 24. Rezultati hrapavosti različitih vrsta prevlaka [19]

Slični rezultati hrapavosti mogu se naći i u *Journal of Materials Processing Technology* gdje je ispitivano više vrsta prevlaka nanesenih na keramiku za alate, tablice 8 i 9.

Tablica 8. Prevlake na keramici [20]

Uzorak	Tip prevlake	Sastav prevlake	Debljina ( $\mu\text{m}$ )	Postupak nanošenja
A	Jednoslojne	TiN	1,5	PVD
B	Gradijentna/višeslojna	TiN+TiAlSoN+TiN	2,7	PVD
C	Višeslojna (nano)	TiN+multi TiAlSiN+TiN	1,5	PVD
D	Gradijentna/višeslojna	TiN+TiAlSiN+AlSiTiN	2,0	PVD
E	Višekomponentna	TiAlN	2,4	PVD
F	Više prevlaka	TiCN+TiN	1,4	CVD
G	Više prevlaka	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	5,2	CVD

Tablica 9. Rezultati hrapavosti Ra [20]

Uzorak	Prevlaka	Hrapavost Ra( $\mu\text{m}$ )
0	neprevučeno	0,06-0,07
A	TiN	0,19-0,21
B	TiN+TiAlSiN+TiN	0,34-0,37
C	TiN+multi TiAlSiN+TiN	0,24-0,27
D	TiN+TiAlSiN+AlSiTiN	0,22-0,24
E	TiAlN	0,06-0,07
F	TiCN+TiN	0,06-0,07
G	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +TiN	0,26-0,29

## 6.2. ODREĐIVANJE KRISTALNE STRUKTURE

Za određivanje kristalne strukture najčešće se koristi XRD (rendgenska difrakcijska analiza) metoda. To je nerazorna fizikalna metoda kojom se određuje vrsta i struktura čvrstih tvari.

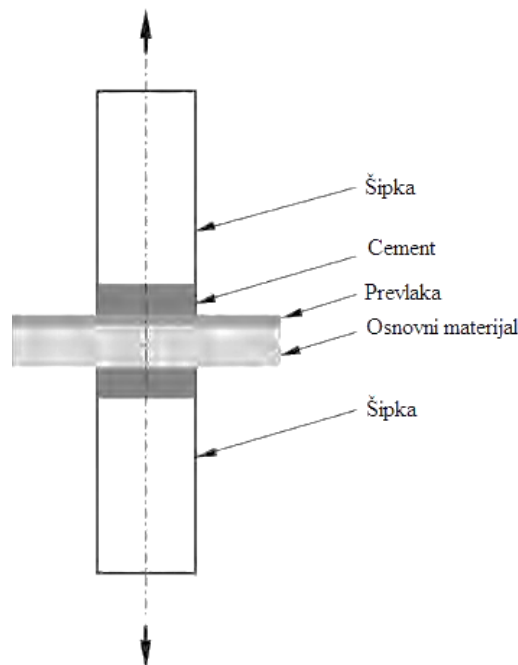
Ispitivanje se vrši pomoću snopa rendgenskih zraka koje padaju na monokristal pri čemu dio zraka prolazi kroz monokristal, dio se apsorbira, a dio raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Difrakcija rendgenskih zraka je posljedica njihove refleksije i interferencije sa zamišljenim ekvidistantnim plohama kristalne rešetke. Kao rezultat dobiva se difrakcijska slika.[21]

### 6.3. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE

Prionjivost je jedno od najvažnijih svojstava prevlake. Ukoliko je prionjivost slaba, prevlaka se neće povezati sa osnovnim materijalom što će rezultirati neodgovarajućim svojstvima. Danas je poznato više metoda za ispitivanje prionjivosti koje su opisane u daljnjem tekstu.

#### 6.1.2. TEST VUČENJA

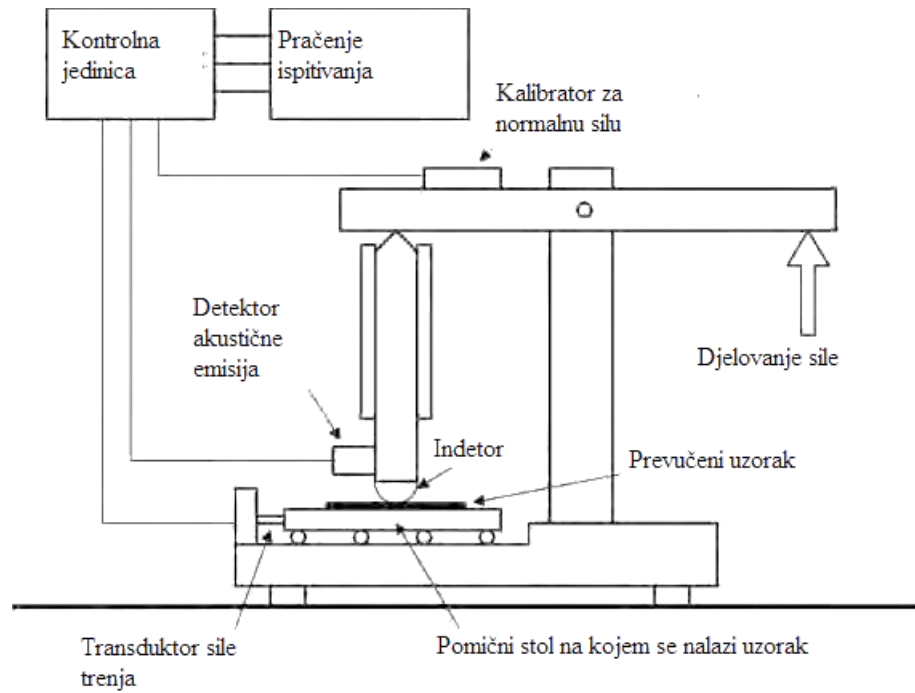
Najjednostavnije ispitivanje prionjivosti prevlake je test vučenja, koji ima više varijanti. Jedna od varijanti je da se na prevučenu izradak postave šipke od čelika koje se učvršćuju cementom. Nakon što se cement stvrdne, djeluje se vlačnom silom, te sila pri kojoj se šipke odvajaju od površine i ogule predstavlja silu vezanja, slika 25. [15]



Slika 25. Test vučenja [12]

#### 6.3.2. SCRATCH TEST

*Scratch* test se izvodi tako da se indentor vuče po prevlaci pod djelovanjem normalnog opterećenja koje se postepeno povećava sve dok se ne pojavi odvajanje prevlake, slika 26. Opterećenje pri kojem dolazi do odvajanja prevlake jednako je sili prijanjanja. [15]

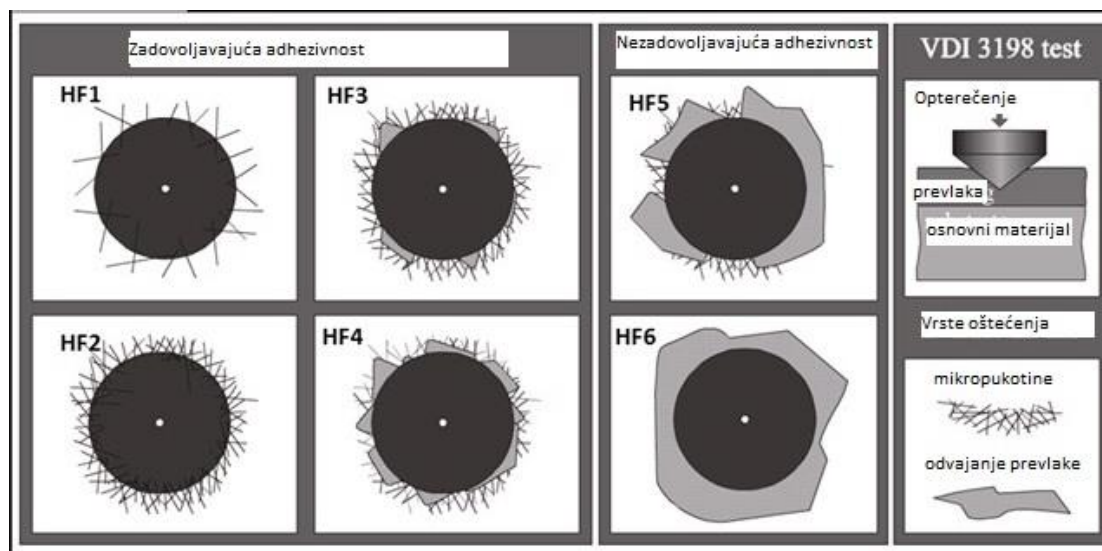


Slika 26. Uređaj za scratch test [15]

Ovaj je postupak je postupak primjenjiv kako u znanstveno istraživačkom radu tako i u industrijskim ispitivanjima.

### 6.3.3. ROCKWELL C TEST

Ispitivanje adhezivnosti prevlake Rockwell C testom vrši se na sličan način kao i mjerenje tvrdoće materijala i spada u razorne metode ispitivanja. Uzorak se optereti dijamantnim stošcem i drži određeno vrijeme, uslijed čega dolazi do plastičnog deformiranja osnovnog materijala i pucanja prevlaka. Nakon uklanjanja opterećenja na površini ostaje utisnuti otisak. Da bi rezultati bili prihvatljivi potrebno je zadovoljiti neke uvjete, a jedan je od njih da debljina ispitnog uzorka bude 10 puta veća od dubine utiskivanja. Nakon toga otisak se promatra pod mikroskopom i prema izgledu zone oko mjesta utiskivanja prevlaka se sistematizira u jedan od šest razreda s obzirom na njenu prionjivost, slika 27. [22]



Slika 27. Razredi adhezivnosti prema Rockwell C testu [22]

Razredi HF1 do HF4 označavaju zadovoljavajuću prionjivost koju obilježava pojava mikropukotina ili vrlo male delaminacije prevlake dok su HF5 i HF6 razredi nezadovoljavajuće adhezivnosti u kojima se javlja značajna delaminacija i odvajanje prevlake u neposrednoj blizini otiska. [22]

#### 6.3.4. OSTALI POSTUPCI

U ostale postupke ispitivanja prionjivosti ubrajaju se:

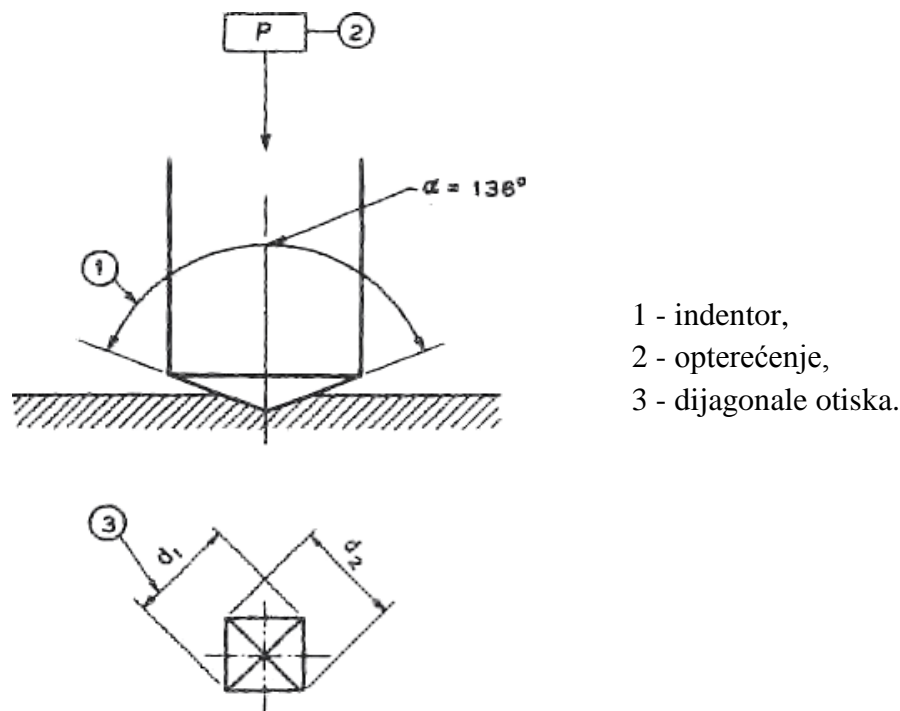
- laserska ispitivanja koja koriste lasersku zraku koja udara na prevlaku ili osnovni materijal sve dok se prevlaka ne odvoji;
- ispitivanja deformiranjem koja se primjenjuju za tanke prevlake s time da se sile zadaju pomoću ultra-centrifugalnih i ultrasoničnih metoda;
- akustična ispitivanja koja se provode na akustičnom i optičkom mikroskopu. Dobivene slike s ova dva mikroskopa se uspoređuju pri čemu su područja slabe prionjivosti vidljiva samo na akustičnoj slici. [15]

#### 6.4. ISPITIVANJE TVRDOĆE PREVLAKE

Prilikom ispitivanja tvrdoće danas se najčešće koriste metoda po Vickersu i Knoopu. Razlog primjene ovih metoda leži u činjenici da se od prevlaka očekuju visoke tvrdoće koje se ne bi mogle izmjeriti Brinellovom metodom.

### 6.4.1. ISPITIVANJE TVRDOĆE VICKERSOVOM METODOM

Ova je metoda razvijena 1925. g. u Velikoj Britaniji od strane tvrtke Vickers po kojoj je i dobila ime. Razlog njenog uvođenja ležao je u činjenici da se Brinellovom metodom nisu mogle mjeriti tvrdoće veće od 450 HBS. Kod viših tvrdoća dolazilo bi do deformiranja indentora (kuglice).[23] Nedostaci Brinellove metode uklonjeni su izborom odgovarajućeg materijala i geometrije indentora. Za materijal je izabran dijamant u obliku pravilne četverostrane piramide čiji kut između stranica iznosi  $136^\circ$ . Takav indentor ostavlja u materijalu otisak šuplje piramide kvadratne baze, slika 28.



Slika 28. Indentor i otisak kod Vickersove metode

Nakon očitavanja dijagonala otiska tvrdoća se računa prema sljedećem izrazu:

$$\begin{aligned} \text{Vickersova tvrdoća} &= \text{konstanta} \times \frac{\text{Sila ispitivanja}}{\text{Površina indentora}} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \\ &= 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (2)[24]. \end{aligned}$$

gdje je  $d$  [mm] srednja vrijednost izmjerenih dijagonala, a  $F$  [N] sila utiskivanja.

Prema veličini opterećenja mjerenja tvrdoće se mogu podijeliti na makrotvrdoću, semitvrdoću i mikrotvrdoću, tablica 10.

Tablica 10. Vrste ispitivanja tvrdoće [25]

Rasponi sile ispitivanja F [N]	Simboli tvrdoće	Vrste tvrdoće
$F \geq 49,09$	$\geq HV 5$	Makrotvrdoća
$1,961 \leq F < 49,03$	$HV 0,2 < HV 5$	Semitvrdoća
$0,09807 \leq F < 1,961$	$HV 0,01 < HV 0,2$	Mikrotvrdoća

Kod prevlaka se ispituje mikrotvrdoća primjenom malih sila utiskivanja indentora. Na uzorku ostaje mali otisak čiju je veličinu teško očitati uz pomoć običnog mjernog povećala pa se javlja potreba za mjernim mikroskopom koji omogućuje veća povećanja.

Ovisno o primjenjenoj sili utiskivanja mijenjaju se i ostali parametri ispitivanja kao što su vrijeme opterećivanja i brzina spuštavanja indentora. tablica 11.

Tablica 11. Vrijeme opterećivanja i brzina približavanja indentora [26]

Područje sile F [N]	Vrijeme opterećenja, s	Brzina približavanja indentora ispitnoj površini mm/s
Makrotvrdoća	2 do 8 s	0,05 do 0,2
Semitvrdoća	$\leq 10$	0,05 do 0,2
Mikrotvrdoća	$\leq 10$	0,05 do 1

Prednosti Vickersove metode općenito jesu sljedeće:

- tvrdoća je neovisna o primijenjenoj sili utiskivanja,
- mogućost mjerenja tvrdoće i najtvrdih materijala,
- ispitivanje tvrdoće tankih uzorka, prevlaka pa čak i pojedinih zrna u mikrostrukturi materijala,
- mali otisak koji estetski ne oštećuje izgled površine.

dok su nedostaci:

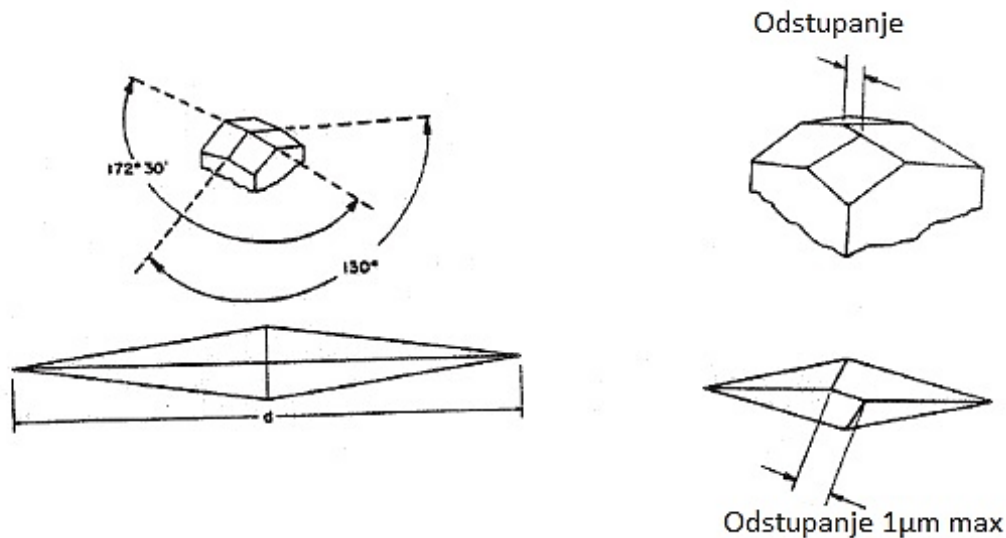
- potreba za mjernim mikroskopom,
- složena priprema ispitne površine uzorka (fino brušenje i poliranje). [27]

#### 6.4.2. ISPITIVANJE TVRDOĆE KNOOPOVOM METODOM

Knoopova metoda je razvijena 1932. godine kao inačica Vickersove metode. Razvili su je Emerson i Peters Knoop s prvenstvenim ciljem ispitivanja mikrotvrdoće materijala. Isto kao i



kod Vickersa i ovdje je indenter dijamantni, no razlikuje se oblikom. Koopovom indenteru je baza romboid, sa omjerom dijagonala 7:1, što rezultira tri puta dužim, ali plićim otiskom, slika 29.



Slika 29. Knoopov indenter i otisak [19]

Indenter je definiran kutovima  $\alpha$  i  $\beta$  između nasuprotnih ploha koji iznose  $172,5^\circ$  i  $130^\circ$  u odnosu na uzdužnu os indentora.[26]

Sile utiskivanja se kreću u rasponu od 0,09807 N do 19,613 N, a vrijeme trajanja opterećenja iznosi 10 do 15 sekundi. Zbog malih sila utiskivanja metoda je prikladna za krhke materijale kao što su keramika, stakla i tanke prevlake.[26]

Tvrdoća se računa na temelju duže dijagonale otiska i uvrštavanja u formulu:

$$HK = \text{Konstanta} \times \frac{\text{Ispitna sila}}{\text{Projecirana površina otiska}} = 0,102 \times \frac{F}{c_k d_k^2} = 1,451 \frac{F}{d_k^2} \quad (3)[22]$$

gdje je  $F$  [N] primijenjena sila utiskivanja,  $c_k$  konstanta utiskivača koja povezuje projiciranu površinu otiska sa kvadratom duljine duže dijagonale,  $d_k$  veličina dijagonale otiska.[26]

Prednosti Knoopovog postupka su:

- mogućnost mjerenja tvrdoće krhkih i vrlo tvrdih materijala,
- manje mjerne pogreške,
- mjerenje tvrdoće tankih materijala i tankih prevlake.

dok su nedostaci:

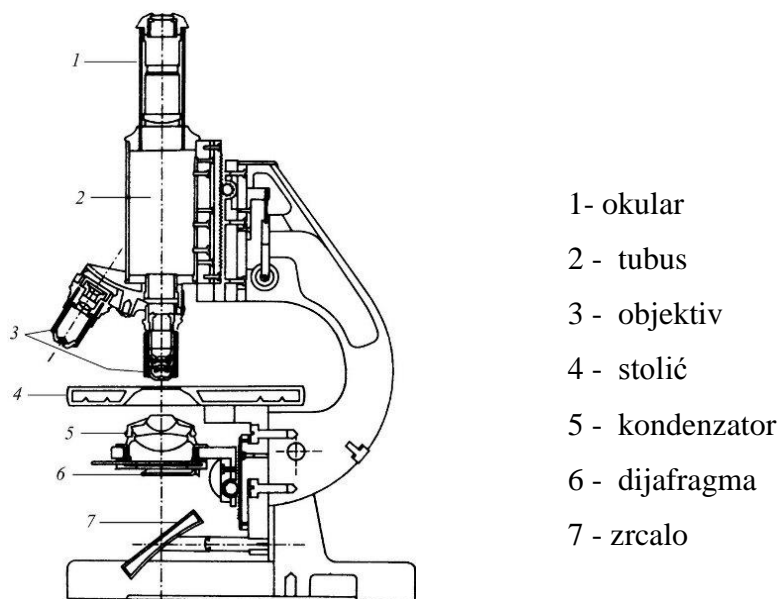
- rezultati osjetljivi na pripremu površine,
- teže mjerenje manjih uzorka simetričnog oblika. [26]

## 6.5. ANALIZA MIKROSTRUKTURE

Analiza mikrostrukture se izvodi pomoću mikroskopa koji može biti svjetlosni (optički) ili elektronski. Mikroskop je „instrument koji daje uvećane slike bliskih predmeta, koji se ne bi mogli promatrati golim okom.“ [28]

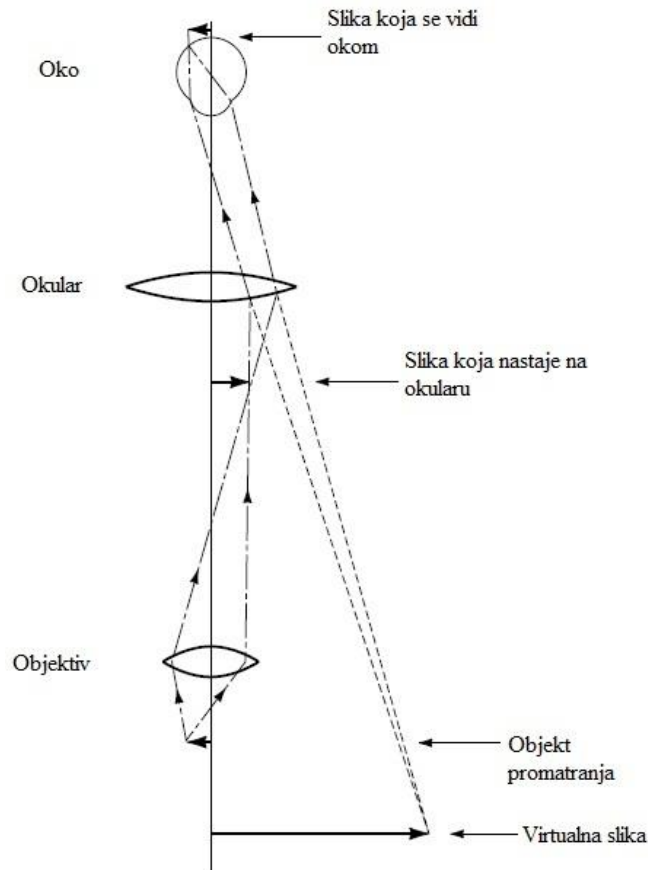
### 6.5.1. SVJETLOSNA MIKROSKOPIJA

Glavna karakteristika ovog mikroskopa je da je kod njega nositelj slike svjetlo odnosno fotoni. Na slici 30. prikazan je svjetlosni mikroskop i njegovi glavni dijelovi.



Slika 30. Glavni dijelovi svjetlosnog mikroskopa [29]

Slika se prenosi pomoću leća, pa se tako u tubusu na svakom kraju nalazi po jedna leća koje se nazivaju okular i objektiv kao što je vidljivo na slici 31.



Slika 31. Nastajanje slike u svjetlosnom mikroskopu [30]

Objektiv formira uvećanu sliku objekta blizu ili na okularu koja se promatra okom iz čega proizlazi stvarna slika na mrežnici oka. Objektiv kod današnjih svjetlosnih mikroskopa je sastavljen od više malih leća male žarišne duljine, koje djeluju kao jedinstvena konkavna leća. Mikroskop najčešće ima od 2 do 5 objektivna, koji se lako mogu mijenjati. Okular je složen od dviju ili više jednostavnih leća koje djeluju kao jedna konkavna leća. Također postoje i mikroskopi sa dva okulara, tzv. stereo mikroskopi.[30]

Svjetlosni mikroskop ima dvije važne značajke, a to su rezolucija i povećanje. Rezolucija je najmanja udaljenost dva susjedna elementa u nekoj strukturi koji se mogu još vidjeti odvojeno, a ovisi o tzv. numeričkoj aperturi objektivna i o duljini vala svjetlosti koja služi za osvjetljenje. Rezolucija svjetlosnih mikroskopa, i približno iznosi  $0,25 \mu\text{m}$ . [17] Povećanje označava koliko je slika uvećana u odnosu na stvarni objekt.

Neke od prednosti svjetlosnog mikroskopa jesu :

- relativno jednostavna priprema uzorka (brušenje i poliranje), jedni daje „stvarne boje“,
- jednostavna i brza mikroskopska analiza kapljeviti i čvrstih uzoraka,

- jednostavna integracija sa digitalnom kamerom ili računalom,
- niža cijena u odnosu na druge mikroskope.

Nedostaci ovog mikroskopa su:

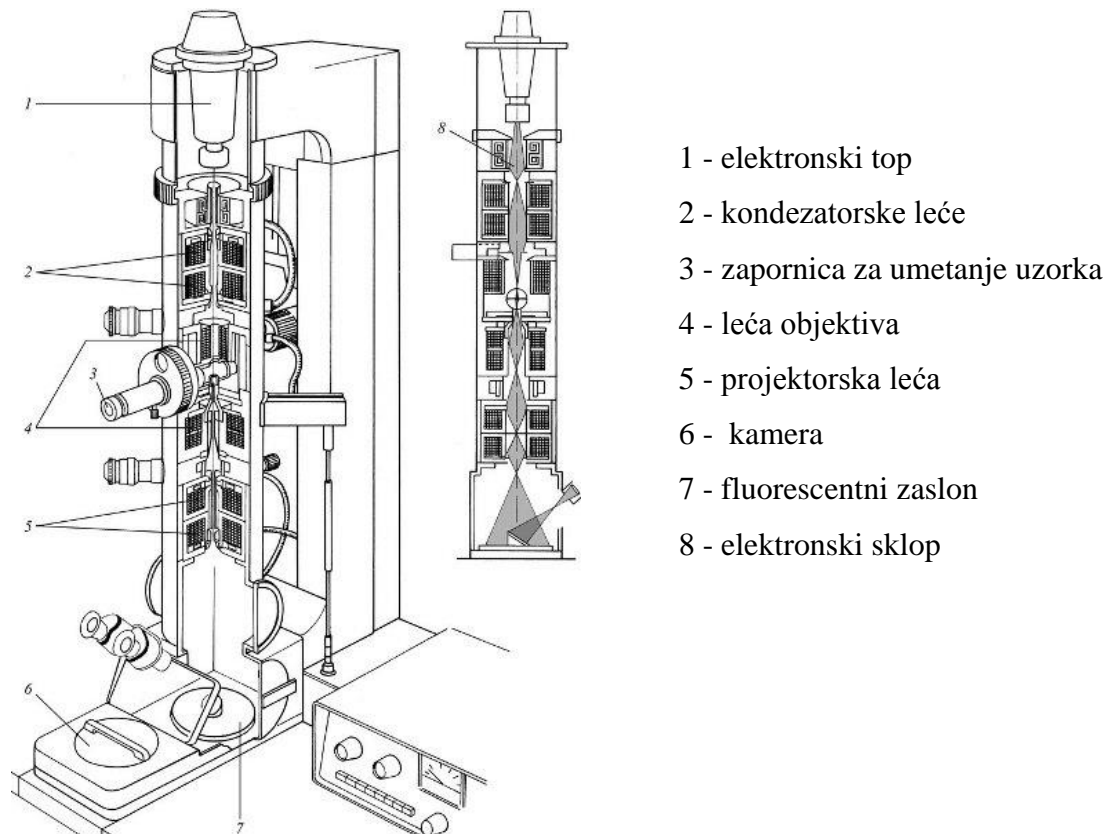
- niska rezolucija,
- ograničenost difrakcijom svjetla,
- nemogućnost dobivanja 3D slike, itd. [31]

### **6.5.2. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA**

Glavna karakteristika ovih mikroskopa je da slika nastaje pomoću uskog snopa elektrona. Rade na istom principu kao i svjetlosni mikroskopi, samo što su nositelji slike elektroni umjesto fotona. Postoji više vrsta elektronskih mikroskopa kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), skenirajući mikroskop sa ticalom (SPM), mikroskop atomskih sila (AFM) i skenirajući tunelski mikroskop (STM). [31]

#### **TRANSMISIJSKI ELEKTRONSKI MIKROSKOP**

Upotrebljava se za uzorke koji u potpunosti propuštaju elektrone, pa je zato debljina uzorka najčešće manja od 1  $\mu\text{m}$ . Tijekom prolaza dolazi do interakcije elektrona s atomima u uzorku, pa nastaje modificirani snop elektrona koji kreira sliku. [31]. Prikazan je na slici 32.



- 1 - elektronski top
- 2 - kondenzatorske leće
- 3 - zapornica za umetanje uzorka
- 4 - leća objektivna
- 5 - projektorska leća
- 6 - kamera
- 7 - fluorescentni zaslon
- 8 - elektronski sklop

*Slika 32. Transmisijski elektronski mikroskop [31]*

Karakteristike TEM su :

- napon 60-300kV (200keV-1MeV),
- rezolucija do 0,14 nm,
- povećanja do 1500000x. [29]

Neke od prednosti TEM-a jesu sljedeće:

- vrlo velika povećanja,
- široka primjena, u različitim znanstvenim disciplinama,
- mogućnost dobivanja informacija o elementima i strukturi,
- slike su visoke kvalitete i rezolucije,

dok su nedostaci:

- visoka cijena uređaja,
- složena priprema uzorka,
- potrebna obuka za rukovanje i analizu,
- uzorci su ograničeni na one koji propuštaju elektrone i moraju biti dovoljno mali da stanu u komoru,

- zahtjeva posebno održavanje,
- slike su crno bijele boje. [32]

## SKENIRAJUĆI ELEKTRONSKI MIKROSKOP

SEM mikroskopi rade na principu skeniranja površine preciznim snopom elektrona, a taj snop pobuđuje (izbija) elektrone u atomima samog uzorka, slika 33. [33]



*Slika 33. Skenirajući elektronski mikroskop*

Karakteristike SEM-a su :

- napon 1-30kV,
- rezolucija 3,0 nm,
- povećanje 500000x,
- dubinska oštrina slike. [33]

Energije elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimezionalna slika valnih duljina elektrona jedinstvena za svaki element. [33]

Kod SEM mikroskopa razlikujemo dvije vrste signala - sekundarni elektroni SE i "Backscattered", elektroni BSE.

Sekundarni elektroni (SE) su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa. Općenito imaju vrlo malu energiju (po definiciji manju od 50 eV). Zbog njihove male energije mogu iskočiti samo iz vrlo plitkog dijela površine uzorka. Kao rezultat daju najbolju rezoluciju slike. [32]

Backscattered elektroni (BSE) su primarni elektroni iz snopa koji se odbijaju od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. Imaju visoku energiju, koja seže od 50 eV pa sve do napona koji imaju ubrzani elektroni iz snopa. Njihova viša energija rezultira većim opsegom interakcije i degradacijom rezolucije slike dobivene sekundarnim elektronima. [34]

Neke od prednosti SEM-a su:

- visoka rezolucija slike,
- velika dubinska oštrina slike,
- mogućnost mikroanalize kemijskog sastava,
- većina aplikacija zahtijeva minimalnu pripremu uzorka,
- generira podatke u digitalnom obliku,

dok su njegovi nedostaci:

- uzorak mora biti u čvrstom stanju (tekući uzorci i uzorci koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati),
- uzorak mora biti stabilan u vakuumu,
- uzorak mora biti električki vodljiv (materijali koji nisu vodljivi prevlače se vodljivim materijalom),
- EDS detektori ne mogu detektirati lake elemente,
- potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om,
- mali rizik od izlaganja radijaciji,
- vrlo skup uređaj. [35]

## **6.6. ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA**

Danas je razvijeno više metoda za određivanje kemijskog sastava prevlake, a u ovom radu su obrađene dvije metode: EDS i GDOES analiza.

### 6.6.1. EDS ANALIZA

EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) je dodatni uređaj kod SEM mikroskopa. X-zrake nastaju kad ubrzani elektron, uglavnom iz snopa elektrona, "izbije" elektron iz unutarnje ljuske istog atoma. Elektron iz vanjske ljuske, s višom energijom, tada popunjava upražnjeno mjesto i otpušta "višak" energije u obliku fotona X-zrake. Zbog toga što se energija elektrona razlikuje od ljuske do ljuske unutar atoma i specifična je za svaki određeni element, energija emitiranog fotona X-zrake karakteristična je za pobuđeni atom. Spektrometar X-zraka prikuplja te karakteristične X-zrake, broji ih i sortira, uobičajeno na temelju energije. Dobiveni spektar prikazuje broj X-zraka, na okomitoj osi, nasuprot energiji, na vodoravnoj osi. Vrhovi na spektru odgovaraju elementima koji su prisutni u materijalu. Broj signala u određenom vrhu na spektru označava udio elementa u analiziranom uzorku. [34]

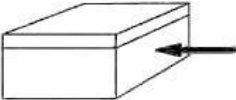
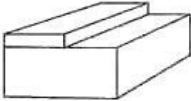
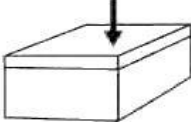
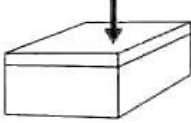
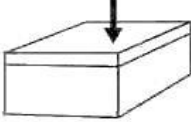
### 6.6.2. GDOES ANALIZA

GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) je analiza optičkom emisijskom spektrometijom s tinjućim izbojem. Ovom metodom se određuje kemijski sastav prevlake od par stotina nm do 10-50  $\mu\text{m}$ . GDOES radi na principu da se argonova plazma nalazi iznad površine uzorka i tada dolazi do skidanja prevlake velikom brzinom. Atomi koji su skinuti ostanu u pobuđenom stanju i emitiraju svjetlost u vidljivom rasponu, pa se ta svjetlost mjeri raznovrsnim spektrometrima. Uz odgovarajuću kalibraciju moguće je odrediti udio pojedinog elementa pomoću intenziteta emitiranog svjetla. Bočna rezolucija ovom metodom je niska (5 mm). GDOES je brza metoda koja je pogodna za analizu tankih prevlaka. [36]

## 6.7. METODE MJERENJA DEBLJINE PREVLAKE

Debljina prevlaka se može ispitiati na više načina kao što je prikazano slikom 34. U ovom radu opisane su dvije metode i to mjerenje kalotestom i profilometrom.



Optičke metode		Metalografija SEM
Metode uklanjanja materijala		Kalotest Profilometar
Elektromagnetne metode		Magnetski tok Vrtložne struje Kapacitivnost
Metode sa povratnim signalom		Povratni beta elektroni Ultrazvuk
Metode pobuđivanja		X - zrake

Slika 34. Metode ispitivanja debljine prevlake [15]

### 6.7.1. MJERENJE DEBLJINE KALOTESTOM

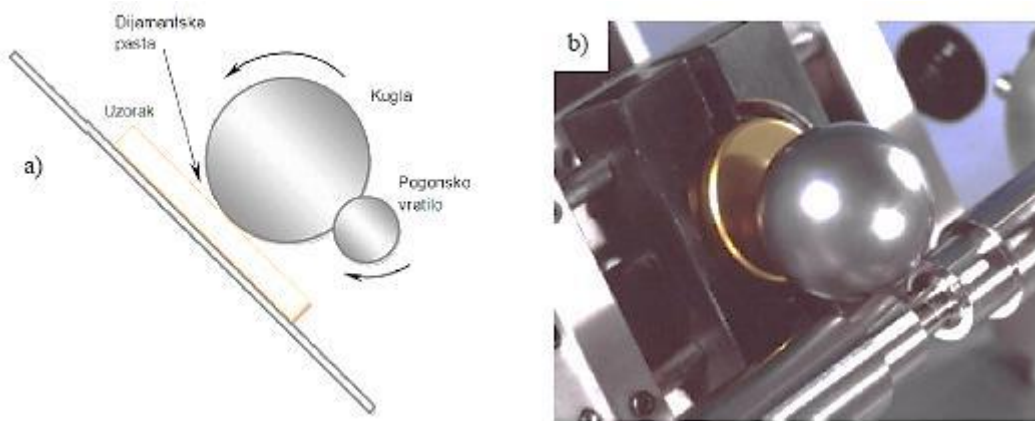
Glavna karakteristika ovog postupka je jednostavnost i kratko vrijeme trajanja ispitivanja (1-2 minute). Koristi sa ispitivanje prevlaka debljine od 0,1 do 50  $\mu\text{m}$ . [37]

Ispitivanje se vrši pomoću kugle poznatog promjera koja se dovodi u kontakt sa površinom prevlake. Normalna sila koja se javlja između kugle i površine određena je masom kugle. Položaj kugle i opterećenje su konstantni tijekom procesa ispitivanja. Kuglica rotira i tijekom svoje rotacije uz pomoć abraziva (dijamantne paste) prodire kroz prevlaku do osnovnog materijala, slika 35. Kao rezultat dobiva se krater u obliku katote, slika 36. Dimenzije kratera se mjere optičkim uređajem i debljina prevlake slijedi iz izraza:

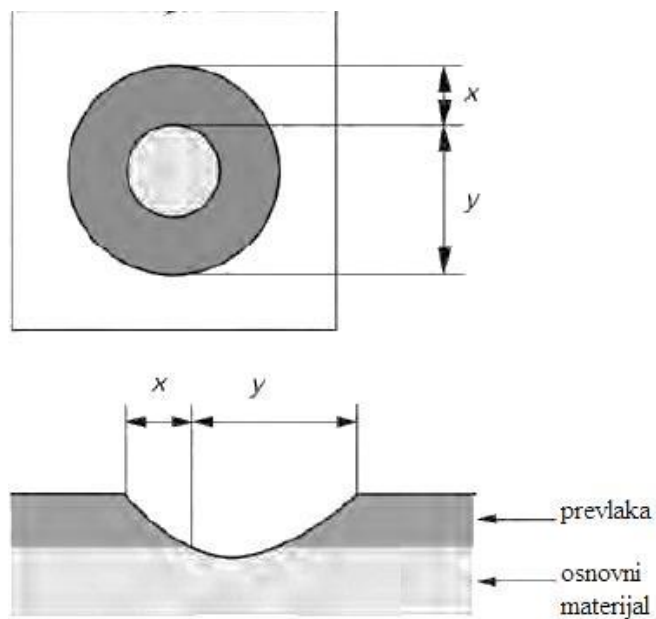
$$E_d = \frac{x \times y}{D} \quad (4)$$

gdje je :

- $E_d$  – debljina prevlake,
- $X$  – debljina vanjskog prstena,
- $Y$  – udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena,
- $D$  – promjer kugle. [38]

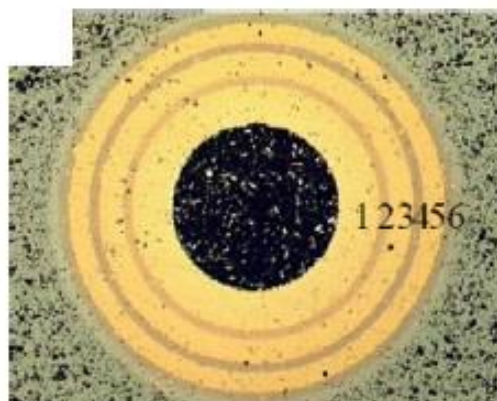


Slika 35. Postupak ispitivanja kalotestom



Slika 36. Shematski prikaz kratera i profila kratera [15]

Kod višeslojnih prevlaka krater sadrži veći broj prstena, ovisno o broju slojeva, slika 37.



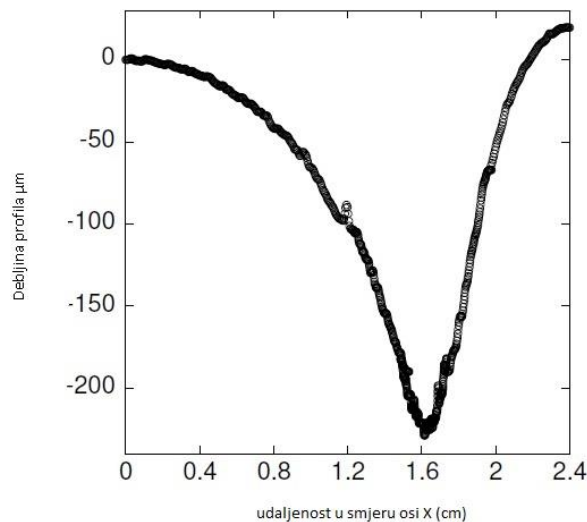
Slika 37. Krater višeslojne prevlake [29]

Preciznost kalotesta ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva i preciznosti mjerne opreme. [38]

### 6.7.2. MJERENJE DEBLJINE PROFILOMETROM

Za ovaj postupak koristi se isti uređaj kao i za mjerenje hrapavosti površine. Ovom metodom se ne mogu mjeriti prevlake tanje od  $5\mu\text{m}$ . [39] Prije samog mjerenja potrebno je pripremiti uzorak, a to se može uraditi na dva načina. Prvi je način da se prilikom prevlačenja izratka na jedan dio njegove površine stavi fizička zaštita koja osigurava neprevlačenje tog dijela. Drugi je način je da se s prevučenog uzorka odstranjuje segment prevlake. [40]

Sam postupak mjerenja je isti kao i kod ispitivanja hrapavosti te se kao rezultat dobiva slika profila kako je to vidljivo na slici 38.

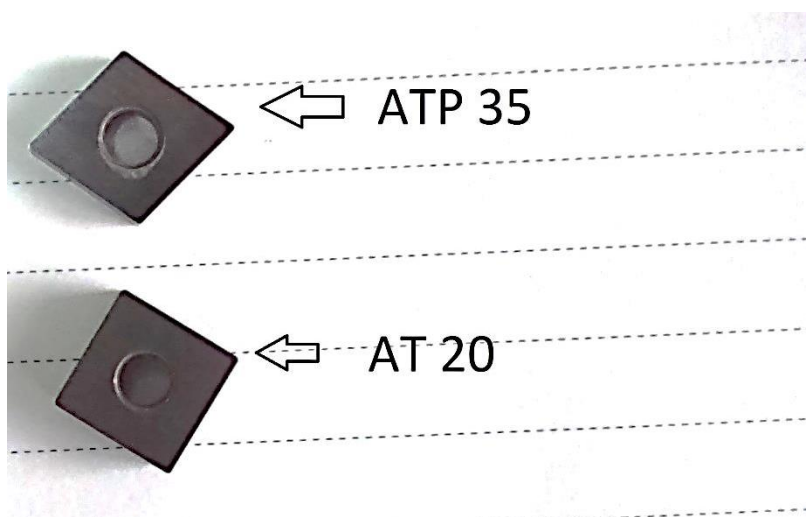


Slika 38. Profil debljine prevlake [37]

Slika 38 jasno pokazuje da je na udaljenosti 1,6 cm od polazne točke profilometar došao do mjesta gdje nema prevlake na uzorku. Iz tog razloga profil ide u minus i ta vrijednost ustvari predstavlja debljinu prevlake koja je u ovom slučaju  $230\mu\text{m}$ . [41]

## 7. EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada provedeno je prevlačenje reznih pločica od tvrdog metala. Radi se o komercijalnim reznim pločicama oznaka AT20 i ATP35 (slika 39) čiji je proizvođač tvrtka Alfa tim, Hrvatska, koje su naknadno prevučene PACVD postupkom. Pločice su obrađene u dvije šarže tako da su u jednoj prevučene TiN prevlakom, dok su u drugoj prevučene slojem TiN prijelazno u TiCN(TiN/TiCN).



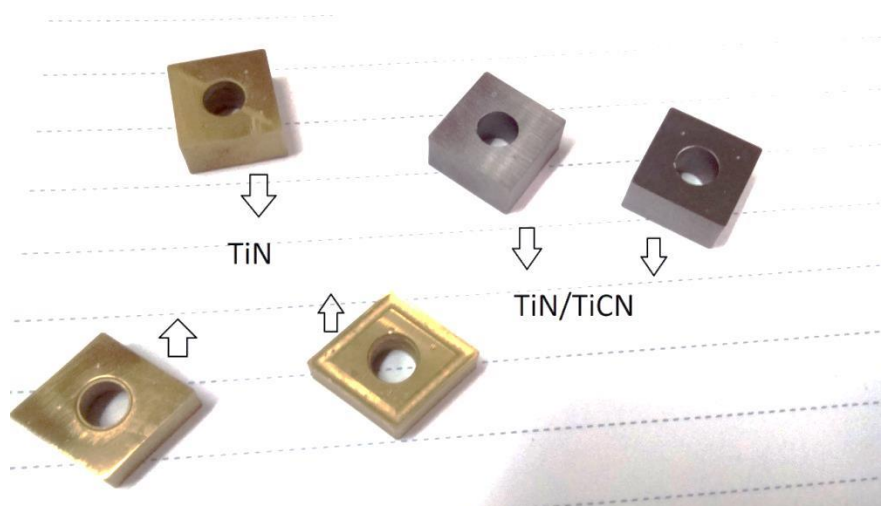
Slika 39. Neprevučene pločice od tvrdog metala

Za potrebe ispitivanja uzeto je ukupno pet pločica od čega tri AT 20 i dvije ATP 35. Prije ispitivanja pločice su označene brojevima 1 do 5 i podvrgnute prevlačenju pri čemu su dvije ATP 35 pločice i jedna AT 20 prevučene TiN prevlakom dok preostale dvije AT 20 pločice sadržale TiN/TiCN prevlaku, tablica 12.

Tablica 12. Ispitni uzorci

Oznaka uzorka	Vrsta rezne pločice	Vrsta prevlake
Uzorak 1	AT20	TiN
Uzorak 2	ATP35	TiN
Uzorak 3	ATP35	TiN
Uzorak 4	AT 20	TiN/TiCN
Uzorak 5	AT20	TiN/TiCN

Slika 40 prikazuje uzorke reznih pločica nakon prevlačenja.



Slika 40. Prevučene rezne pločice

Parametri prevlačenja TiN prevlakom odnosno TiN/TiCN prevlakom detaljno su razrađeni u tablicama 13 i 14.

Tablica 13. Parametri prevlačenja TiN prevlakom

Broj koraka	1	2	3	4	5	6
Opis koraka	Grijanje	Čišćenje	Čišćenje	TiCl <sub>4</sub>	TiN	Ispiranje/ Hlađenje
Trajanje [h]	0	0:01	2	0:10	4:30	0:00
Tlak [mbar]	2	2	2	2	2	2
Temperatura [°C]	400	420	500	500	500	500
Protok H <sub>2</sub> [l/h]	140	140	140	140	140	140
Protok Ar [l/h]	0	10	10	10	10	10
Protok CH <sub>4</sub> [l/h]	0	0	0	0	0	0
Protok TiCl <sub>4</sub> [l/h]	0	0	0	3	3	0
Protok N <sub>2</sub> [l/h]	0	23	23	15	15	0
Pulsiranje N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Napon [V]	0	520	540	0	490	0
Snaga plazme [W]	0	900	1800	0	1650	0

Tablica 14. Parametri prevlačenja TiN/TiCN prevlakom

Broj koraka	1	2	3	4	5	6
Opis koraka	Grijanje	Čišćenje	TiN	TiCN prijelaz	TiCN	Ispiranje/Hlađenje
Trajanje [h]	1	2	1,5	0,5	5,5	1
Tlak [mbar]	2	2	2	2	2	2
Temperatura [°C]	20-400	420-500	500	500	500	500-20
Protok H <sub>2</sub> [l/h]	140	140	140	140	140	100
Protok Ar [l/h]	0	10	10	10	10	0
Protok CH <sub>4</sub> [l/h]	0	0	0	4,5	4,5	0
Protok TiCl <sub>4</sub> [l/h]	0	0	3	3	3	0
Protok N <sub>2</sub> [l/h]	0	23	15	15	15	0
Pulsiranje N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Napon [V]	0	520-540	490	490	490	0
Snaga plazme [W]	0	900-1800	1650	1400	1400	0

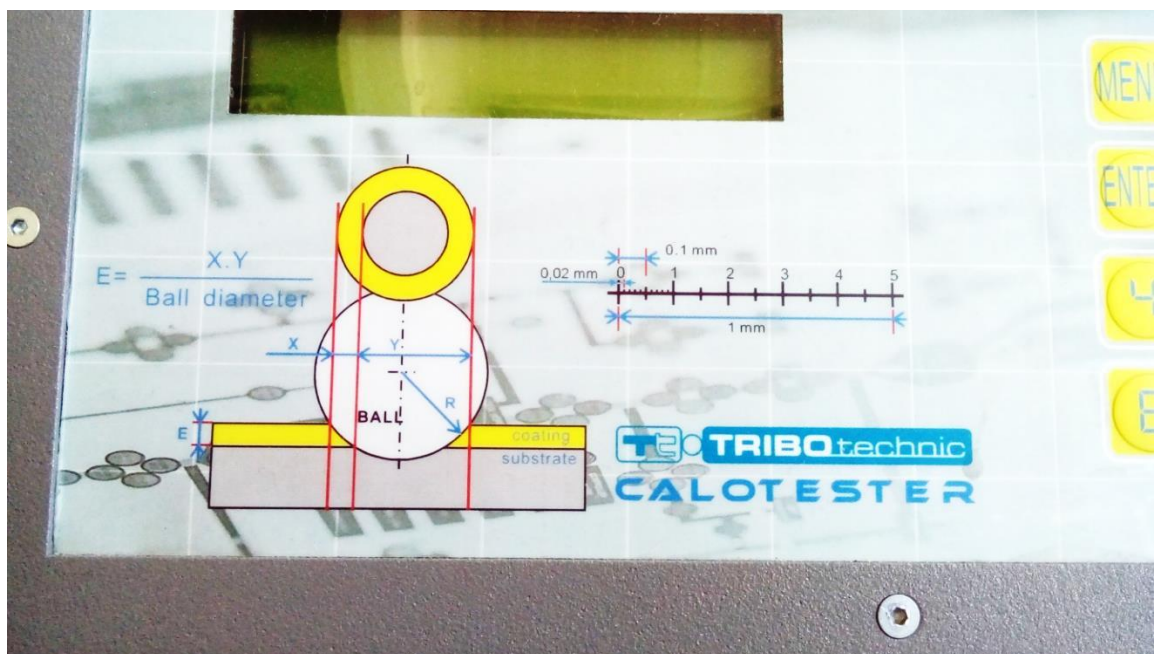
### 7.1. ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE KALOTESTOM

Ispitivanje debljine prevlake izvršeno je kalotestom prikazanim na slici 41. Prije ispitivanja uzorke je potrebno pripremiti te je njihova površina očišćena alkoholom da bi se uklonile nečistoće koje mogu utjecati na mjerne rezultate. Očišćeni uzorak se postavlja u steznu napravu koja se može podešavati paralelno sa osi vrtnje pogonskog vratila. Nakon toga se izabire kuglica koja se postavlja na sam uzorak. Za ovo ispitivanje uzeta je kuglica promjera 25 mm te su izabrani parametri poput brzine vrtnje od 500 okr/min i vremena ispitivanja 30 sekundi. Prije početka ispitivanja na kuglicu se dodaje abrazivna pasta, a sama kuglica dobiva okretni moment pomoću pogonskog vratila. Kada ispitivanje završi, uzorak se promatra pod mikroskopom i mjere tragovi trošenja. Na svakom uzorku provedena su dva mjerenja debljine prevlake.



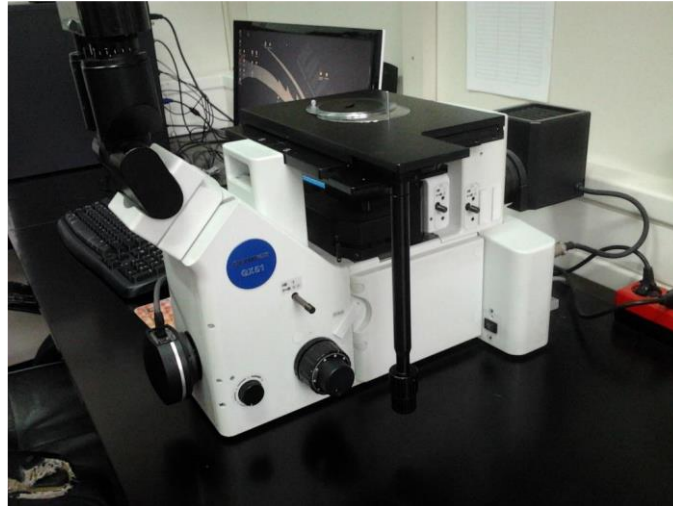
Slika 41. Uređaj za mjerenje debljine prevlake (kalotest)

Izračun debljine prevlake proveden je sukladno napatku proizvođača i skici na slici 42.



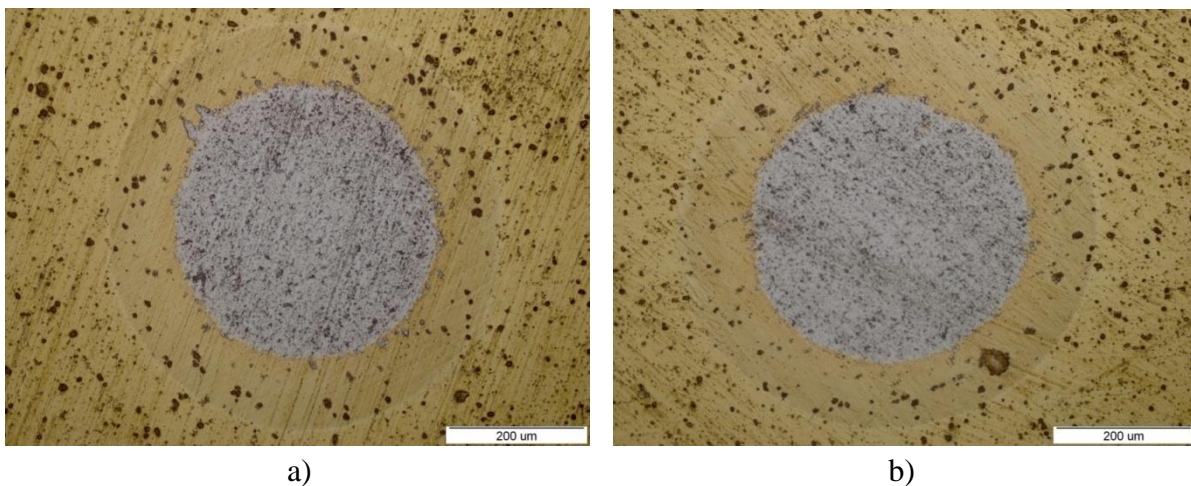
Slika 42. Postupak određivanja debljine prevlake kalotestom

Nakon izvršenih ispitivanja, uzorci su analizirani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 (slika 43). Za svjetlosnu mikroskopiju i određivanje karakterističnih mjernih vrijednosti korišten je programski paket AnaliSys.



*Slika 43. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51*

Na slikama 44 do 48 prikazani su tragovi trošenja ispitivanih uzoraka 1 do 5 s različitim tipovima prevlakama (TiN; TiN/TiCN), a u tablicama 15 do 19 sažeti su rezultati ispitivanja.



a)

b)

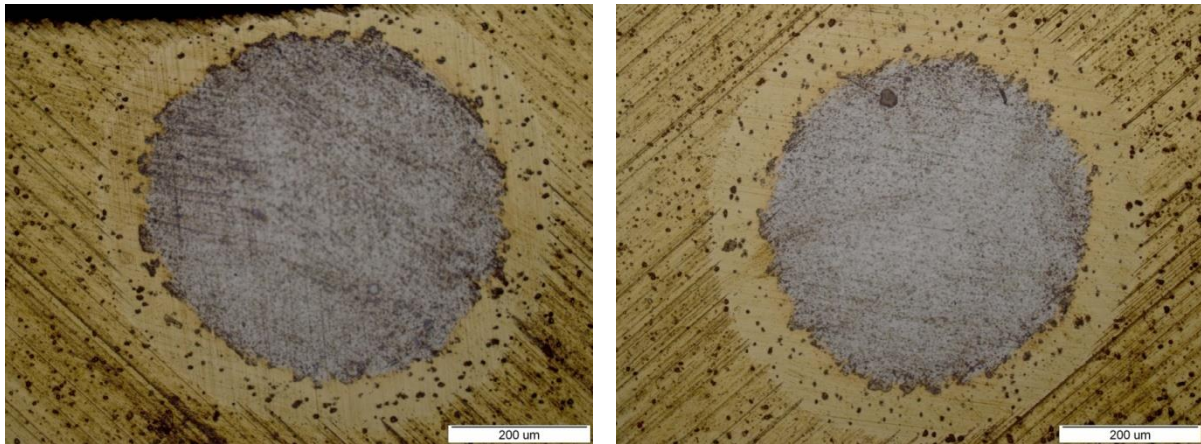
*Slika 44. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 1*

*a) prvo ispitivanje; b) drugo ispitivanje*

*Tablica 15. Debljina prevlake uzorka 1*

Uzorak 1	Mjerenja TiN	
	1	2
x, $\mu\text{m}$	102,37	107,46
y, $\mu\text{m}$	483,72	510,16
E, $\mu\text{m}$	1,98	2,19
E <sub>sr.</sub> , $\mu\text{m}$	2,085	





a)

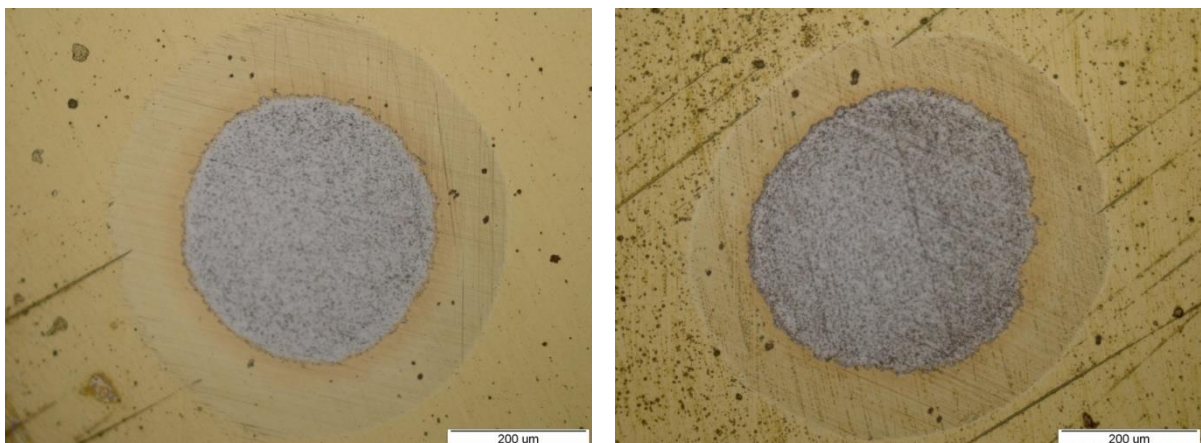
b)

Slika 45. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 2

a) prvo ispitivanje; b) drugo ispitivanje

Tablica 16. Debljina prevlake uzorka 2

Uzorak 2	Mjerenja TiN	
	1	2
x, $\mu\text{m}$	70,85	88,81
y, $\mu\text{m}$	604,39	554,22
E, $\mu\text{m}$	1,71	1,97
E <sub>sr.</sub> , $\mu\text{m}$	1,84	



a)

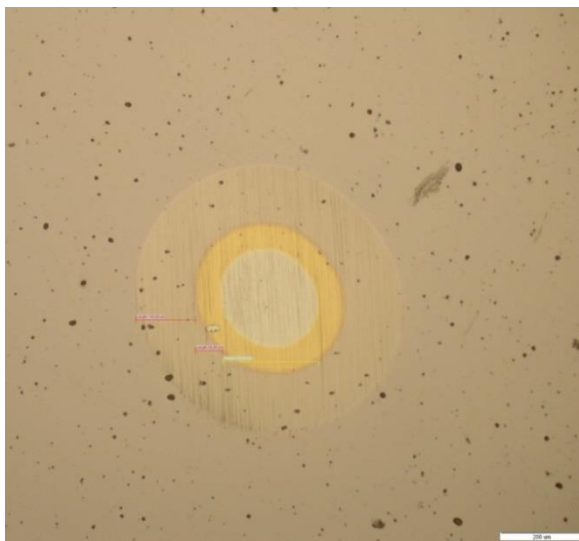
b)

Slika 46. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 3

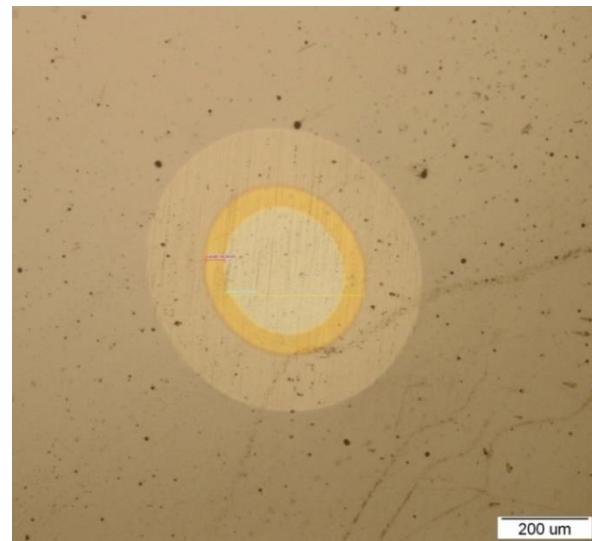
a) prvo ispitivanje; b) drugo ispitivanje

Tablica 17. Debljina prevlake uzorka 3

Uzorak 3	Mjerenja TiN	
	1	2
x, $\mu\text{m}$	109,15	82,88
y, $\mu\text{m}$	476,94	529,48
E, $\mu\text{m}$	2,08	1,76
E <sub>sr.</sub> , $\mu\text{m}$	1,92	



a)



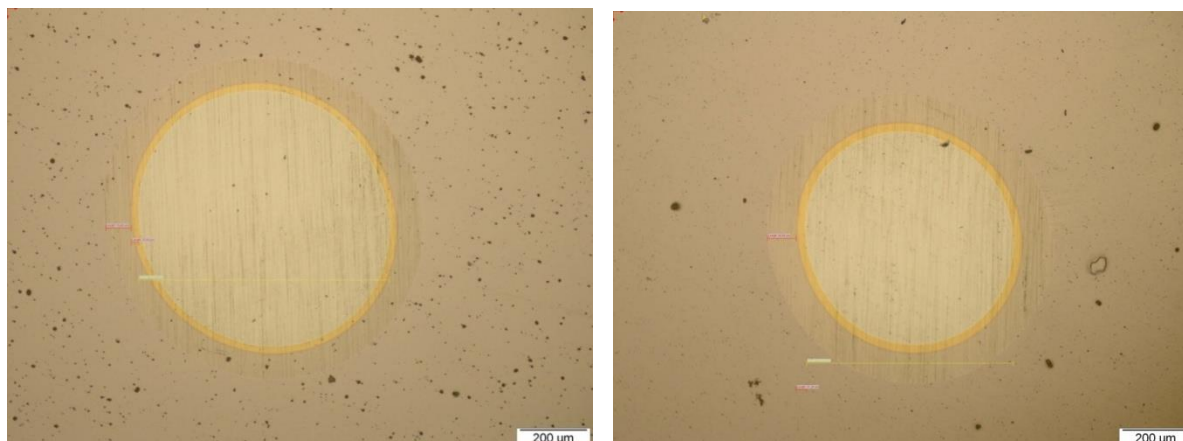
b)

Slika 47. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 4

a) prvo ispitivanje; b) drugo ispitivanje

Tablica 18. Debljina prevlake uzorka 4

Uzorak 4	Mjerenja TiCN		Mjerenje TiN	
	1	2	1	2
x, $\mu\text{m}$	66,85	44,34	145,98	146,86
y, $\mu\text{m}$	301,5	320,60	380,63	423,62
E, $\mu\text{m}$	0,81	0,57	2,22	2,49
E <sub>sr.</sub> , $\mu\text{m}$	0,69		2,355	
E <sub>uk.</sub> , $\mu\text{m}$	3,045			



a)

b)

Slika 48. Prikaz traga trošenja prevlake na uzorku 5

a) prvo ispitivanje; b) drugo ispitivanje

Tablica 19. Debljina prevlake uzorka 5

Uzorak 5	Mjerenja TiCN		Mjerenje TiN	
	1	2	1	2
x, $\mu\text{m}$	21,83	31,98	76,70	85,95
y, $\mu\text{m}$	747,61	620,05	802,18	674,17
E <sub>s</sub> , $\mu\text{m}$	0,65	0,77	2,45	2,32
E <sub>sr.</sub> , $\mu\text{m}$	0,71		2,385	
E <sub>uk.</sub> , $\mu\text{m}$	3,095			

Ispitivanjem je utvrđeno da debljina TiN prevlake približno iznosi nešto više od 2 $\mu\text{m}$ , dok je debljina TiN/TiCN sloja oko 3 $\mu\text{m}$ .

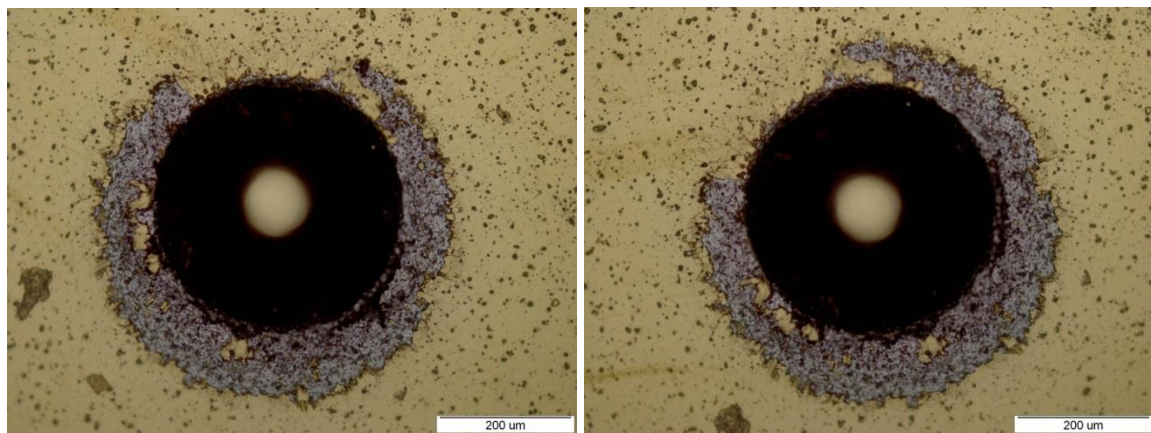
## 7.2. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE ROCKWELL C METODOM

Ispitivanje adhezivnosti prevlake ovom metodom sastoji se od utiskivanja dijamantnog indentora u obliku stošca pomoću Rockwellovog tvrdomjera, slika 49. Na svakom uzorku su načinjena dva utiskivanja indentora. Nakon utiskivanja slijedi analiza svjetlosnim mikroskopom Olympus GX 51 uz pomoć programskog paketa Analysis. Na mikroskopu se promatra otisak i površina oko otiska temeljem čega se određuje razred prionjivosti prevlake.



*Slika 49. Uređaj za mjerenje Rockwellove tvrdoće*

Na slikama 50 do 54 prikazani su otisci Rockwellovog indentora na uzorcima 1 do 5 koji sadrže dvije vrste prevlaka nanesenih PACVD postupkom. Kvalitativni rezultati ispitivanja prionjivosti prevlake navedeni su u tablicama 20 do 24 za svaki uzorak posebno.



a)

b)

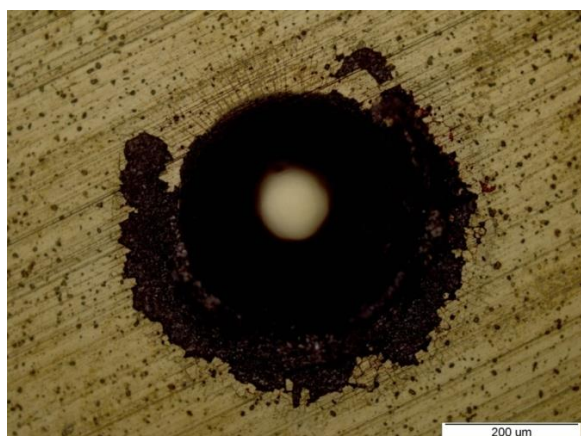
*Slika 50. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 1*

*a) prvi otisak; b) drugi otisak*

Rezultati analize prionjivosti prevlake na uzorku 1 prikazani su tablicom 20.

*Tablica 20. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 1*

Uzorak 1	Ispitivanje	
	1	2
Razred prionjivosti	5	5
Zadovoljava li prionjivost	NE	NE



a)



b)

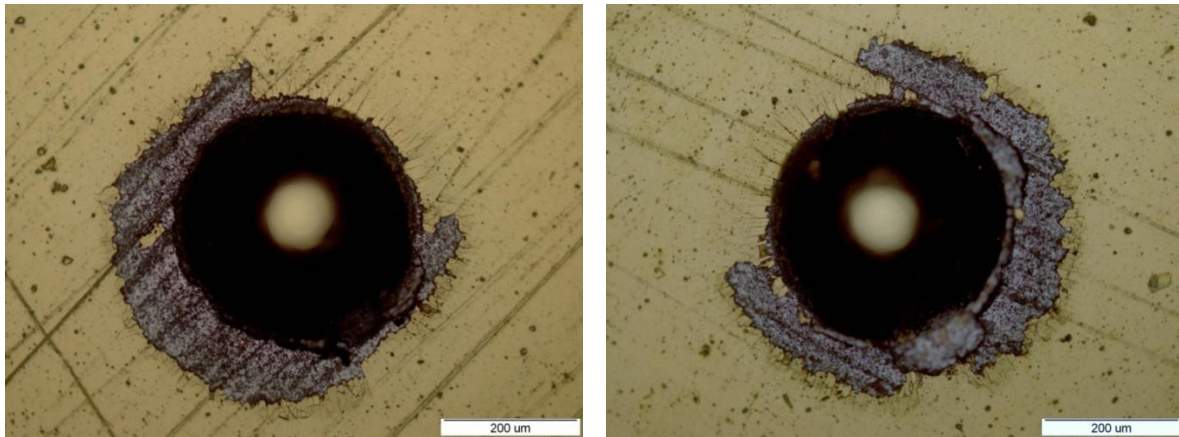
*Slika 51. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 2*

*a) prvi otisak; b) drugi otisak*

Kvalitativni rezultati adhezivnosti prevlake za uzorak 2 predočeni su tablicom 21.

*Tablica 21. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 2*

Uzorak 2	Ispitivanje	
	1	2
Razred prionjivosti	5	5
Zadovoljava li prionjivost	NE	NE



a)

b)

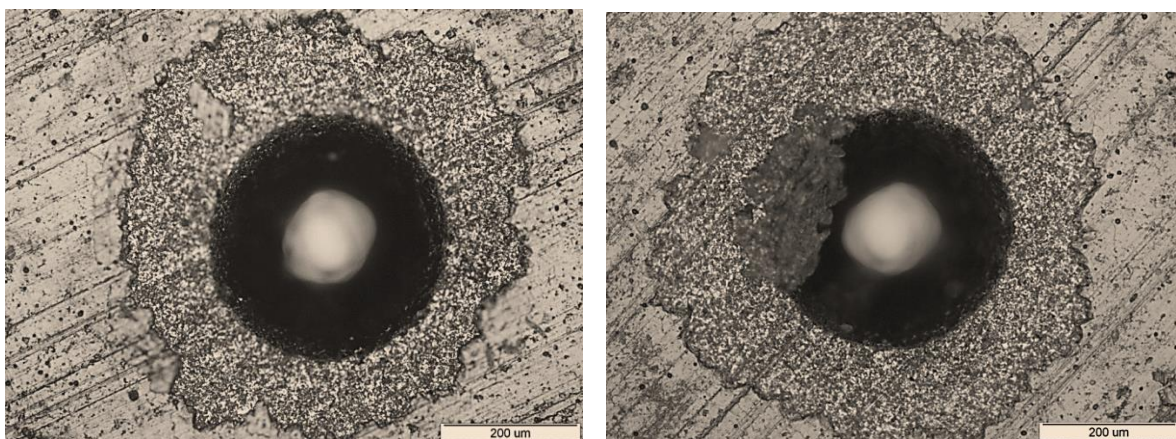
Slika 52. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 3

a) prvi otisak; b) drugi otisak

Rezultati analize prionjivosti za uzorak 3 vidljivi su u tablici 22.

Tablica 22. Prionjivost TiN prevlake na uzorku 3

Uzorak 3	Ispitivanje	
	1	2
Razred prionjivosti	5	5
Zadovoljava li prionjivost	NE	NE



a)

b)

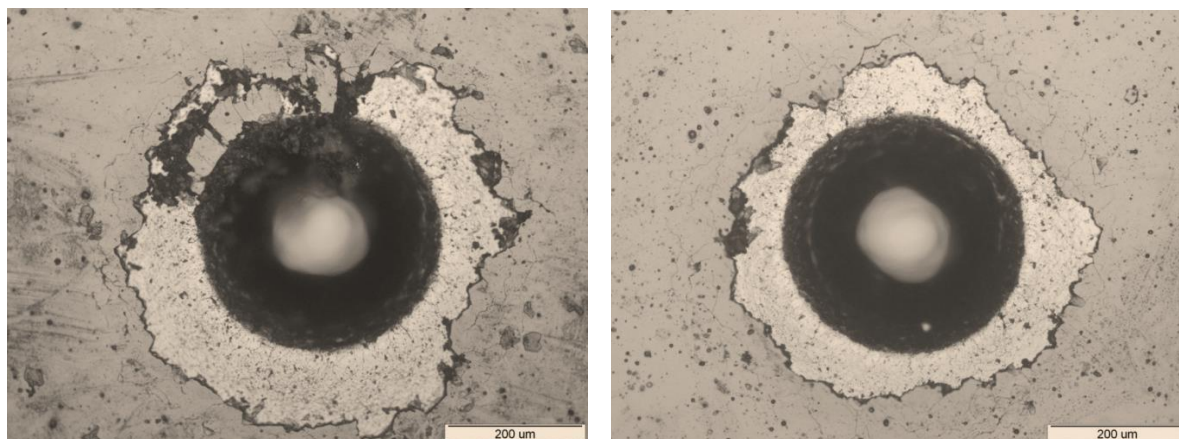
Slika 53. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 4

a) prvi otisak; b) drugi otisak

Tablica 23 prikazuje rezultate adhezivnosti prevlake za uzorak 4.

Tablica 23. Prionjivost TiN/TiCN prevlake na uzorku 4

Uzorak 4	Ispitivanje	
	1	2
Razred prionjivosti	6	6
Zadovoljava li prionjivost	NE	NE



a)

b)

Slika 54. Prikaz otiska Rockwellovog indentora na uzorku 5

a) prvi otisak; b) drugi otisak

Rezultati analize prionjivosti prevlake za uzorak 5 navedeni su u tablici 24.

Tablica 24. Prionjivost TiN/TiCN prevlake na uzorku 5

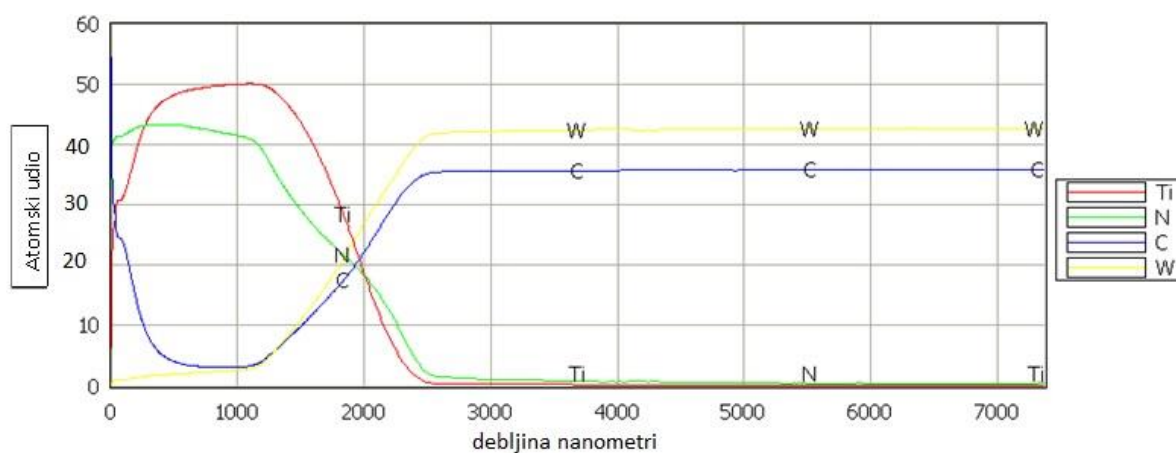
Uzorak 5	Ispitivanje	
	1	2
Razred prionjivosti	5	6
Zadovoljava li prionjivost	NE	NE

Vidljivo je da ni jedan uzorak nema zadovoljavajuću prionjivost prevlake te bi prilikom eksploatacije reznih oštrica došlo do brzog odvajanja prevlake od tvrdog metala. Postoji više razloga za to, a neki od njih su:

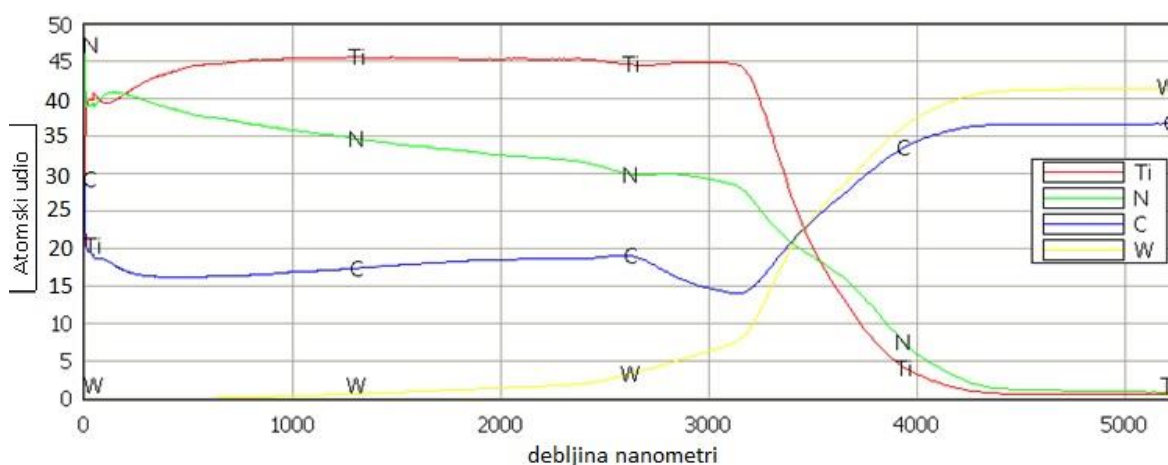
- loše vođenje PACVD procesa,
- nezadovoljavajući parametri procesa,
- neodgovarajuća priprema površine izratka.

### 7.3. DUBINSKA PROFILNA ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA

U Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje napravljena je analiza kemijskog sastava po presjeku rezne oštrice. Analiza je napravljena optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GS-OES; low Discharge Optical Emission Spectrometry) na uređaju Leco GDS 850A. Ova metodom moguće je odrediti kemijski sastav osnovnog materijala, sastav i debljinu prevlake te je prikladna za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala (utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka). Na slikama 55 i 56 prikazani su rezultati QDP analize na uzorku 1 s TiN prevlakom odnosno uzorku 4 s TiN/TiCN prevlakom.



Slika 55. Profilna analiza kemijskog sastava uzorka 1 s TiN prevlakom



Slika 56. Profilna analiza kemijskog sastava uzorka 4 s TiN/TiCN prevlakom



Kod uzorka s TiN prevlakom najviši sadržaj dušika je neposredno uz samu površinu dok je najveći udio titana zabilježen na udaljenosti 1 $\mu$ m od površine. S povećanjem debljine površinskog sloja sadržaj ova dva elementa kontinuirano opada da bi na dubini od približno 2,3  $\mu$ m njihov udjel potpuno iščeznuo što potvrđuje rezultate mjerenja debljine prevlake kalotestom. Također na osnovu ove analize može se utvrditi sastav tvrdog metala koji uključuje WC karbide. Sadržaj Co nije vidljiv jer su unaprijed određeni kemijski elementi koji će se analizirati.

Kod profilne analize uzorka s TiN/TiCN prevlakom jasno je uočljiva gradijentnost prevlake koja se očituje variranjem sadržaja dušika i ugljika u prevučenom sloju uz konstantni sadržaj titana. Također se može ocijeniti debljina prevlake koja iznosi nešto više od 3 $\mu$ m kada udjeli Ti, N naglo opadaju uz istovremeni porast C i W zbog prisutnosti karbida u kobaltovoj matrici.

#### 7.4. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI

Ispitivanje hrapavosti je provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina. Ispitivanja su obavljena na uređaju Perthometer S8P (slika 57) koji je elektronički-mehanički uređaj s ticalom. Za mjerenje je korišteno ticalo u obliku nožice radijusa zakrivljenosti 5 $\mu$ m.



*Slika 57. Perthometer S8P*

Hrapavost je analizirana na uzorku 1 s TiN prevlakom i uzorku 5 prevučenim TiN/TiCN slojem. Na svakom je uzorku napravljeno 6 mjerenja na prevlaci i 6 mjerenja na osnovnom materijalu. Mjerenje hrapavosti izvršeno je u skladu sa sljedećim normama: ISO 4287:1997, ISO 4288:1996, ISO 3274:1996 .

U tablicama 25 i 26 dani su parametri hrapavosti osnovnog materijala i prevlake kod uzorka 1, a slikama 58 i 59 prikazani su pripadajući profili hrapavosti.

Tablica 25. Parametri hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 1

	X	S	R	Max	Min
Rmax	0,761	0,14	0,340	0,935	0,595
Rz	0,493	0,043	0,108	0,533	0,425
Ra	0,074	0,009	0,024	0,081	0,057
Rp	0,278	0,058	0,156	0,385	0,23
Rpm	0,206	0,015	0,043	0,23	0,186
Wt	0,458	0,05	0,125	0,507	0,382
Rt	0,004	0,16	0,412	1,012	0,6
Pt	1,026	0,232	0,616	1,381	0,765

Napomena: X - aritmetička sredina ispitivanja, S - standardno odstupanje, R - raspon, Max - maksimalna vrijednost, Min - minimalna vrijednosti

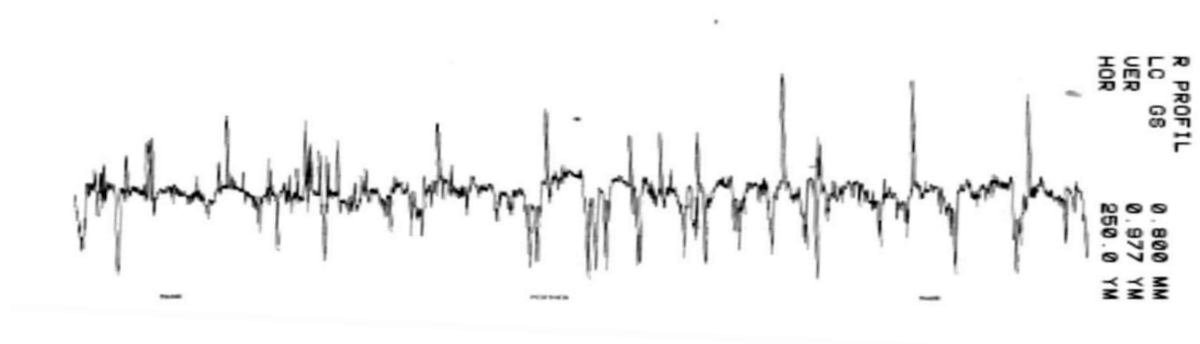


Slika 58. Profil hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 1

Tablica 26. Parametri hrapavosti prevlake, uzorak 1

	X	S	R	Max	Min
Rmax	4,002	0,352	0,757	4,555	3,798
Rz	3,267	0,219	0,654	3,58	2,927
Ra	0,214	0,015	0,035	0,231	0,196
Rp	2,5	0,303	0,784	2,918	2,134
Rpm	1,817	0,246	0,719	2,262	1,543
Wt	0,458	0,186	0,504	0,818	0,314
Rt	4,268	0,331	0,822	4,71	3,888
Pt	4,409	0,331	0,755	4,752	3,997

Napomena: X - aritmetička sredina ispitivanja, S - standardno odstupanje, R - raspon, Max - maksimalna vrijednost, Min - minimalna vrijednosti



Slika 59. Profil hrapavosti prevlake, uzorak 1

Uspoređivanjem profila hrapavosti osnovnog materijala i prevlake vidljivo je da prevlaka ne oponaša osnovni materijal, što je moguće razlog loše adhezije prevlake i osnovnog materijala. Prevlaka bi trebala oponašati osnovni materijal, iz čega proizlazi da bi im profili hrapavosti trebali biti što sličniji, dok ovdje to nije slučaj.

Usporedbom parametara hrapavosti vidljivo da je da osnovni materijal ima dosta nižu hrapavost nego prevlaka, što dovodi do zaključka da je prevlaka ohrapavila materijal.

Parametre hrapavosti osnovnog materijala i prevlake uzorka 5 predočavaju tablice 27 i 28, a pripadajući profili hrapavosti vidljivi su na slikama 60 i 61.

Tablica 27. Parametri hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 5

	X	S	R	Max	Min
Rmax	1,555	0,223	0,539	1,853	1,315
Rz	1,298	0,135	0,309	1,466	1,157
Ra	0,13	0,006	0,018	0,14	0,123
Rp	0,3	0,136	0,352	0,652	0,3
Rpm	0,298	0,058	0,152	0,407	0,256
Wt	0,147	0,072	0,188	0,292	0,105
Rt	1,569	0,238	0,576	1,891	1,315
Pt	1,623	0,219	0,542	1,909	1,367

Napomena: X - aritmetička sredina ispitivanja, S - standardno odstupanje, R - raspon, Max - maksimalna vrijednost, Min - minimalna vrijednosti

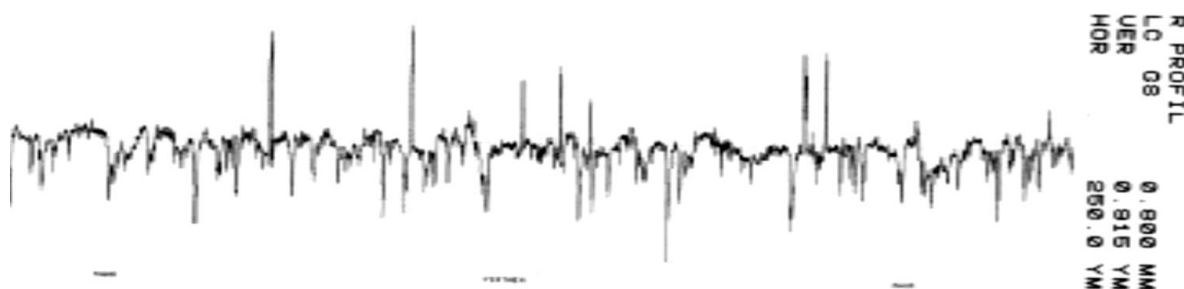


Slika 60. Profil hrapavosti osnovnog materijala, uzorak 5

Tablica 28. Parametri hrapavosti prevlake, uzorak 5

	X	S	R	Max	Min
Rmax	2,887	0,546	1,526	3,558	2,032
Rz	2,275	0,293	0,861	2,602	1,74
Ra	0,192	0,01	0,022	0,203	0,181
Rp	1,675	0,531	1,615	2,481	0,866
Rpm	1,12	0,213	0,634	1,368	0,734
Wt	0,462	0,14	0,375	0,681	0,307
Rt	3,119	0,783	1,861	3,983	2,122
Pt	3,272	0,659	1,557	3,961	2,404

Napomena: X - aritmetička sredina ispitivanja, S - standardno odstupanje, R - raspon, Max - maksimalna vrijednost, Min - minimalna vrijednosti



Slika 61. Profil hrapavosti prevlake, uzorak 5

Kao i kod uzorka 1, vidljivo je da profili hrapavosti prevlake i osnovnog materijala također odstupaju, no sada su oni nešto sličniji. Prethodnim ispitivanjima je utvrđeno da nije zadovoljavajuća adhezivnost osnovnog materijala i prevlake što znači da profil prevlake mora biti još sličniji osnovnom materijalu.

## 8. ZAKLJUČAK

Nakon što su svi uzorci detaljno analizirani i nakon što je obavljeno ispitivanje debljine prevlake kalotestom može se zaključiti sljedeće:

- uzorci 1, 2, 3 koji su prevučeni TiN sadrže prevlaku debljine od oko 2 $\mu$ m,
- uzorci 4 i 5 prevučeni TiN/TiCN prevlakom imaju debljinu prevlake nešto veću od 3 $\mu$ m.

Kemijskom analizom na uređaju Leco GDS 850A potvrđene se debljine prevlaka utvrđene kalotestom. Također se kod uzoraka 4 i 5 koji sadrže TiN/TiCN sloj vidi da na površini uzorka postoji prevlaka TiN a kako se ulazi sve dublje u prevlaku i približava osnovnom materijalu, povećava se udio TiCN i uz osnovni materijal imamo TiCN prevlaku, jasno može uočiti gradijentnost prevlake.

Ispitivanjem prionjivosti Rockwellovom metodom utvrđeno je da niti jedna prevlaka nema zadovoljavajuću adhezivnost. To predstavlja značajni problem, jer bez prionjivosti prevlaka ne može obavljati svoju funkcionalnu zadaću. To znači da bi prilikom eksploatacije došlo do brzog odstranjivanja prevlake sa osnovnog materijala.

Bolja prionjivost prevlake može se ostvariti:

- kontinuiranim praćenjem procesa prevlačenja PACVD-om,
- izborom optimalnih parametara procesa,
- boljom pripremom površine uzorka; sitne nečistoće koje nisu vidljive okom mogu biti na osnovnom materijalu i tijekom prevlačenja ostaju zarobljene između prevlake i osnovnog materijala i onemogućuju njihovo povezivanje.

Usporedbom profila hrapavosti površine uzorka 1 prije i nakon prevlačenja utvrđeno je da TiN prevlaka ne oponaša osnovni materijal. Kako bi prevlaka imala što bolju prionjivost za osnovni materijal, ona ga mora što bolje oponašati. Kod uzorka 5 TiN/TiCN prevlaka bolje oponaša osnovni materijal nego TiN prevlaka kod uzorka 1, ali iz ispitivanja prionjivosti proizlazi da ni to oponašanje nije dovoljno.

## 9. LITERATURA

- [1] Grupa autora: Inženjerski priručnik 4 – Proizvodno strojarstvo – Prvi svezak Materijali, Školska knjiga, Zagreb 1998.
- [2] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof; Svojstva i primjena materijala; FSB; Zagreb; 2009.
- [3] T. Aleksandrov Fabijanić; Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha; Doktorski rad; FSB; Zagreb; 2014.
- [4] Grupa autora.: Tehnička enciklopedija – 13. svezak, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1997.
- [5] <http://www.iwm.rwth-aachen.de/index.php?id=549> 10.5.2016.
- [6] LJ. SLokar; Metalurgija praha i sinter materijali; Metalurški fakultet; Sisak; 2015.
- [7] M. Mitkov, D. Božić, V. Vujović; Metalurgija praha, BMG, Beograd; 1998.
- [8] D. Ćorić; Posebni metalni materijali, predavanja; FSB; Zagreb; 2014.
- [9] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1426758853-0-pred2\\_bm.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426758853-0-pred2_bm.pdf) 10.5.2016.
- [10] T. Thummler, R. Oberacker; An Introduction to Powder Metallurgy; ASM Internacional; 1998.
- [11] <http://www.foerch.hr/> 10.5.2016.
- [12] M. Gojić; Površinska obrada materijala; Metalurški fakultet; Sisak; 2010.
- [13] D. Krumes; Toplinska obrada; Strojarski fakultet; Slavonski Brod; 2010.
- [14] B.D. Sartwell, G.E. McGuire, S. Hofmann; Metallurgical Coatings and Thin Films 1992; Naval Research Laboratory; Washington, DC; 1992.
- [15] K. Holmberg, A. Matthews; Coating Tribology; Elsevier; 2009.
- [16] A.Jović; Umjeravanje elektroničko-mehaničkog uređaja s ticalom (Surtronic 25); Završni rad; FSB; Zagreb; 2012.
- [17] B.Runje; Predavanja iz kolegija "Teorija i tehnika mjerenja"; FSB; Zagreb; 2014.
- [18] N. Zaimović-Uznović, A. Softić; Uslovi korištenja i principi mjerenja hrapavosti na uređaju Perthometer concept; Mašinski fakultet u Zenici; Fojnica; 2015.

- [19] L.A. Dobrzanski, K. Golombek, J. Mikula, D. Pakula; Improvement of tool materials by deposition of gradient and multilayers coatings; Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering; 2006.
- [20] M.Soković, B. Barišić, S. Sladić; Model of quality management of hard coatings on ceramic cuttings tools; Elsevier; 2009.
- [21] N. Lužaić; Toplina hidratacije cementnog materijala, Diplomski rad; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Zagreb; 2007.
- [22] [http://www.techmart.com.hk/en\\_Technology\\_NewsInfo.asp?id=1028](http://www.techmart.com.hk/en_Technology_NewsInfo.asp?id=1028) 7.4.2016.
- D.Ivaniš; Određivanje tvrdoće materijala Vickersovom metodom uz različita opterećenja; Završni rad; FSB; Zagreb; 2009.
- [23] Ž. Alar; Analiza utjecaja faktora na mjernu nesigurnost etalonskog tvrdomjera; Doktorska disertacija; FSB; Zagreb; 2008.
- [24] R. Geels; Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy Image Analysis and Hardness Testing; ASTM International; Denver; 2007.
- [25] Method for Vickers Hardness test for metallic materials; Indian standard; New Delhi; 2002.
- [26] Ž. Šajnović; Utjecaj veličine otiska na Knoopovu tvrdoću SiC keramike; Završni rad; FSB; Zagreb; 2010.
- [27] Državni zavod za mjeriteljstvo; Metalni materijali, Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu, provjeravanje ispitnih uređaja; Narodne novine; Zagreb; 1999.
- [28] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=40775> 10.2.2016.
- [29] D.B. Murphy; Fundamentals of light Microscopy and Electronic Imaging; John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [30] M.W. Davodson, M. Abramowitz; Optical Microscopy; The Florida State University; 2008.
- [31] [http://www.eng.utah.edu/~lzang/images/Lecture\\_3\\_conventional-Microscope.pdf](http://www.eng.utah.edu/~lzang/images/Lecture_3_conventional-Microscope.pdf) 10.02.2016.

- [32] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17657> 10.02.2016.
- [33] Z. Schauerl; Predavanja iz kolegija „Karakterizacija materijala“ FSB; Zagreb; 2013.
- [34] G. Mršić, S. Žugaj; Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX); stručni članak; Zagreb; 2007.
- [35] Ž. Alar, S. Jakovljević; Predavanja iz kolegija „Ponašanje materijala u eksploataciji“; FSB; Zagreb; 2015.
- [36] [http://www.ist.fraunhofer.de/en/services/analysis\\_and\\_quality\\_assurance/chemical\\_and\\_structural\\_characterization/gdoes.html](http://www.ist.fraunhofer.de/en/services/analysis_and_quality_assurance/chemical_and_structural_characterization/gdoes.html) 11.02.2016.
- [37] [http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija\\_TO/Inzenjerstvo/IP%20-%20vezba%202.pdf](http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_TO/Inzenjerstvo/IP%20-%20vezba%202.pdf) 11.02.2016.
- [38] S.Kovačić; Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojsva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad; FSB; Zagreb; 2015.
- [39] C.E. Morosanu; Thin Films by Chemical Vapour Deposition; Elsevier; 1990.
- [40] J.Tadić; Mjerenje debljine slojeva pomoću uređaja CGT-200; Završni rad; FSB; Zagreb; 2013.
- [41] P.Waters; Stress Analysis and Mechanical Characterization of Thin Films for Microelectronics and MENS Applications; University of South Florida; 2008.