

# Adhezijska otpornost prevučenih tvrdih metala

---

**Bobinac, Silvio**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:235:264841>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Silvio Bobinac**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Čorić, dipl. ing.

Student:

Silvio Bobinac

Zagreb, 2020.

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

*Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Danku Ćoriću, asistentu Matiji Sakomanu te tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pomoći i vremenu koje su mi posvetili prilikom izrade ovoga rada.*

*Za kraj želim uputiti zahvalu svojoj obitelji i prijateljima koji su me neumorno podržavali i vjerovali u mene tokom cijelog studija.*

Silvio Bobinac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **SILVIO BOBINAC**

Mat. br.: 0035213094

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Adhezijska otpornost prevučениh tvrdih metala**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Adhesion resistance of coated hard metals**

Opis zadatka:

Tvrđi metal je najpoznatiji predstavnik kermeta, keramičko metalnog kompozita sačinjenog od volframovih karbida i kobaltove matrice. Karbidi su nositelji tvrdoće i otpornosti na trošenje, a kobaltno vezivo osigurava žilavost. Danas se tvrdi metali masovno primjenjuju kao rezni alati u obradi metala gdje su izloženi različitim mehanizmima trošenja. U cilju povećanja trajnosti rezne oštrice, tvrdo-metalni rezni alati se često prevlače keramičkim prevlakama koje štite osnovni materijal od trošenja, prekomjernog zagrijavanja i degradacije mehaničkih svojstava.

U radu je potrebno:

- opisati materijale iz skupine kermeta s naglaskom na tvrdom metalu
- istaknuti najvažnija fizikalna svojstva tvrdog metala
- opisati postupke prevlačenja i navesti moguće prevlake na tvrdim metalima
- provesti ispitivanja adhezijskog trošenja na prevučениm uzorcima tvrdog metala
- statistički obraditi dobivene rezultate
- analizirati rezultate i donijeti odgovarajuće zaključke

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
28. studenog 2019.

Datum predaje rada:  
1. rok: 21. veljače 2020.  
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.  
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:  
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.  
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.  
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Danko Čorić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	II
POPIS TABLICA .....	III
POPIS OZNAKA .....	IV
SAŽETAK .....	V
SUMMARY .....	VI
1. UVOD .....	1
2. MATERIJALI IZ SKUPINE KERMETA .....	2
2.1 Tvrdi metali .....	3
3. FIZIKALNA SVOJSTVA TVRDOG METALA .....	6
4. PREVLAČENJE TVRDIH METALA .....	10
4.1 Postupci prevlačenja tvrdih metala .....	11
4.1.1 Mehanička prevlačenja .....	11
4.1.2 Toplinska prevlačenja .....	12
4.1.3 Toplinsko-mehaničko prevlačenje .....	12
4.1.4 Elektrokemijsko prevlačenje .....	12
4.1.5 Kemijsko prevlačenje .....	12
4.1.6 Anodna oksidacija .....	13
4.1.7 Implantacija iona .....	13
4.1.8 Difuzijsko prevlačenje .....	13
4.1.9 Prevlačenje u parnoj fazi .....	13
4.2 Tvrdе prevlake .....	21
4.2.1 Titanijev nitrid (TiN) .....	23
4.2.2 Titanijev karbo-nitrid (TiCN) .....	24
4.2.3 Titanijev bor nitrid (TiBN) .....	25
4.2.4 DLC (engl. Diamant Like Carbon) .....	26
5. ISPITIVANJE PREVUČENIH TVRDOMETALNIH UZORAKA .....	29
5.1 Priprema uzorka i ispitna metoda .....	32
5.2 Ispitivanje adhezijskog trošenja .....	34
ZAKLJUČAK .....	40
LITERATURA .....	41

## POPIS SLIKA

Slika 2.1. Mikrostruktura tvrdog metala WC-Co [3] .....	5
Slika 3.1. Ovisnost otpornosti na trošenje i žilavosti za različite materijale [1].....	7
Slika 3.2. Utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na tvrdoću [5].....	8
Slika 3.3. Utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na lomnu žilavost [5].....	8
Slika 4.1. Shematski prikaz faza CVD procesa [9] .....	14
Slika 4.2. Shematski prikaz CVD uređaja [9].....	15
Slika 4.3. Shematski prikaz uređaja PVD postupkom [10] .....	18
Slika 4.4. Shematski prikaz fizikalnog trošenja iz parne faze [9].....	18
Slika 4.5. PACVD uređaj [22]. .....	20
Slika 4.6. Shematski prikaz opreme za PACVD postupak [9].....	21
Slika 4.7. Vrste tvrdih prevlaka [12] .....	22
Slika 4.8. TiN prevlaka nanosena na svrdlima za bušenje [13] .....	24
Slika 4.9. TiCN prevlaka na svrdlu za glodanje [15] .....	25
Slika 4.10. Primjer TiBN prevlake [17].....	26
Slika 4.11. Primjer DLC prevlake [21].....	27
Slika 5.1. Uzorak tvrdog metala s 15% kobalta prevučeni TiCN prevlakom.....	29
Slika 5.2. Uzorak tvrdog metala s 10% kobalta prevučeni TiN prevlakom .....	30
Slika 5.3. Uzorak tvrdog metala s 5% kobalta prevučeni TiBN prevlakom.....	31
Slika 5.4. Vanjski prsten igličastoga ležaja 1R30X35X17 .....	32
Slika 5.5. Ispitna metoda prizma po prstenu uz primjenu računala .....	33
Slika 5.6. Program WFS210 .....	34
Slika 5.7. Promjena faktora trenja za uzorak WC-5Co-TiBN .....	37
Slika 5.8. Promjena faktora trenja za uzorak WC-10Co-TiN .....	37
Slika 5.9. Promjena faktora trenja za uzorak WC-15Co-TiCN .....	38
Slika 5.10. Usporedba faktora trenja za sva tri uzorka.....	39

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala u ovisnosti sadržaja kobalta Co [19].....	7
Tablica 2. Pobjšane karakteristike reznih alata nakon prevlačenja površine [8].....	11



**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$c$	-	Konstanta opruge
$E$	GPa	Youngov modul elastičnosti
$f$	Hz	Frekvencija
$F$	N	Ispitna sila
$F_N$	N	Normalna sila
$F_{tr}$	N	Sila trenja
$K_{IC}$	MPa $\cdot\sqrt{m}$	Lomna žilavost
$R_d$	N/mm <sup>2</sup>	Dinamička izdržljivost
$R_{ms}$	N/mm <sup>2</sup>	Svojna čvrstoća
$R_{mt}$	N/mm <sup>2</sup>	Tlačna čvrstoća
$S$	mm	Udaljenost mete od senzora
$S_{max}$	mm	Maksimalna udaljenost mete od senzora
$S_{trenutno}$	mm	Trenutna udaljenost mete od senzora
$u$	mm	Pomak
$U$	V	Napon
$\mu$	-	Faktor trenja

## SAŽETAK

U ovom radu opisani su materijali iz skupine kermeta s naglaskom na tvrde metale. Istaknuta su iznimno dobra fizikalna svojstva tvrdog metala zbog kojih se široko primjenjuju u industriji reznih alata. Navedene su i razne vrste prevlaka zbog kojih tvrdi metali dobivaju veću otpornost na adheziju i abraziju. U eksperimentalnom dijelu ispitivana je adhezijska otpornost prevučenih tvrdih metala. Ispitivanja adhezijske otpornosti provedena su na tri uzorka: s 5% kobalta (WC- 5Co) prevučen sa TiBN prevlakom, 10% kobalta (WC- 10Co) prevučen sa TiN prevlakom i 15% kobalta (WC- 15Co) prevučen sa TiCN prevlakom, metodom prizma po prstenu (engl. „*block on ring*“) sukladno normi ASTM G77. Kao protupar koristio se čelični prsten za ležajeve oznake 100Cr6.

Ključne riječi: kermet, tvrdi metal, prevlake, adhezijska otpornost, faktor trenja

## **SUMMARY**

This paper describes materials from the group of hardmetals. The extremely good physical properties of hardmetal have been demonstrated and are widely used in the cutting tools industry. Various types of coatings are also mentioned which make the hardmetals more resistant to adhesion and abrasion. In the experimental part, the adhesion resistance of coated hardmetals was investigated. Adhesion tests were performed on three samples: with 5% cobalt (WC-5Co) coated with TiBN coating, 10% cobalt (WC-10Co) coated with TiN coating and 15% cobalt (WC-15Co) coated with TiCN coating, by the method a block on ring computer-assisted ASTM G77. As a second element of tribosystem, a 100Cr6 bearing steel ring was used.

Keywords: cermet, hardmetal, coatings, adhesion resistance, friction factor

## **1. UVOD**

Čovjekov život kroz povijest oduvijek je bio temeljen na preživljavanju i snalaženju u prirodi. Temeljem znanja i vještina čovjek je obrađivao materijale koje je pronašao u prirodi i izrađivao predmete koji su mu olakšali život. Razvitkom čovječanstva, kako je stjecao nova znanja i vještine, čovjek je razvijao već postojeće materijale te je došlo do prvih tehničkih materijala kao što su željezni ljevovi, bronca, bakar i nelegirani čelik.

Napretkom čovječanstva u novijoj povijesti nastale su neke nove grane znanosti kao što su: fizika (mehanika, termodinamika, mehanika fluida), matematika, kemija koje su omogućile razvoj postupaka za dobivanje suvremenih materijala (legirani čelik, polimerni materijali, aluminijske legure i sl.).

Kao što su materijali bitni, u današnjem svijetu, podjednako su bitne i metode kojima se navedeni materijali ispituju. Ovaj rad se bavi ispitivanjem adhezijske otpornosti prevučenih tvrdih metala.

U radu će se prikazati i osnovne karakteristike tvrdog metala kao glavnog predstavnika materijala dobivenog tehnologijom metalurgije praša..

## 2. MATERIJALI IZ SKUPINE KERMETA

To su uglavnom kompozitni materijali napravljeni od keramičkih (ker) i metalnih (met) materijala. Kermet je generičko ime za čitav niz različitih kompozita. Ponekad je keramika najznačajniji sastojak i djeluje kao matrica (baza ili vezivo) u kojoj se nalaze čestice metala. Kermeti koji se koriste za električne primjene su primjeri kompozita keramičke matrice ili CMC-a (engl. „*ceramic matrix composite*“). Metalne komponente tipičnih elemenata poput kobalta, molibdena ili nikla također mogu biti matrice, dajući ono što se naziva metalni matrični kompozit MMC (engl. „*metal matrix composite*“), u kojem su tvrde čestice keramike vezane duktilnim metalom. Kermeti koji se koriste za izradu reznih alata spadaju u ovu drugu skupinu. [1]. Idealni kermet ima optimalne osobine keramike, kao što su: visoka temperaturna postojanost i tvrdoća, ali tako i osobine metala, kao što je sposobnost plastičnog deformiranja. Metal se koristi kao vezivo za oksid, borid ili karbid. U općem slučaju, metali koji se ovdje upotrebljavaju su Ni, Mo i Co. U zavisnosti od tipa strukture materijala, kermeti mogu sadržavati manje od 20 mas. % metala.

Kermeti se obično koriste u proizvodnji otpornika (posebno potencijometara), kondenzatora, i drugih elektroničkih komponenata koji rade na povišenim temperaturama. U izradi alata prevladavaju kermeti kobaltove matrice ojačane različitim karbidima. Ukoliko su to karbidi volframa radi se o zasebnoj skupini materijala poznatoj kao tvrdi metali. Različiti drugi kermeti također se mogu upotrebljavati umjesto tvrdih metala zhvaljujući izvanrednim osobinama otpornosti na trošenje i koroziju. Neki tipovi kermeta nalaze svoju primjenu i u svemirskoj tehnologiji, kao mehanički štiti od udara mikro–meteoroida velikih brzina i od orbitalnog otpada.

Kermeti su korišteni u spajanju keramika–metal (vakuumske cijevi). Keramičke cijevi mogu raditi na višim temperaturama od staklenih cijevi. Također imaju veću čvrstoću i otpornost prema toplinskom šoku. Danas nalaze primjenu u solarnim kolektorima sa toplom vodom. Koriste se i keramika–metal brtve kod gorivih ćelija i kod drugih uređaja koji pretvaraju kemijsku, nuklearnu ili termojonsku energiju u električnu.

Brtve keramika – metal se koriste i za izolaciju električnih dijelova kod turbinskih generatora koji rade u sredinama s korozivnim parama tekućih metala. Kermeti se koriste i u zubarskoj tehnici kao materijali za popunjavanje i proteze. Jedan poznati primjer kermeta je „svjećica“ kod benzinskih (oto) motora s unutrašnjim sagorijevanjem. U ovom slučaju izolator je aluminij-oksidi. Također nalaze upotrebu i kod automobilskih kočnica i kvačila.

Ključ uspjeha kermeta u industrijskim primjenama odnosi se na njihovu jednostavnost obrade. Oni se obično proizvode miješanjem keramičkih i metalnih prahova nakon čega slijedi sinteriranje u rastaljenom stanju. Tipično, keramičke čestice su promjera 1–10  $\mu\text{m}$ . Miješanje uključuje homogenizaciju smjese odnosno spajanje keramičkih čestica s metalnim. Nakon toga obično slijedi hladno izostatsko ili injekcijsko prešanje kojim se postiže željeni oblik, a zatim se drži na visokoj temperaturi pod djelovanjem vakuuma, nekog inertnog plina, ili vodika. Tijekom sinteriranja u prisustvu rastaljene faze dolazi do preuređivanja čestica, potaknuto silama kapilarnosti. U nekim slučajevima kod kermeta na temelju oksida potrebno je nametnuti hidrostatski tlak kako bi se uklonila pojava poroznosti. Stoga vrlo visok keramički sadržaj i fina struktura znači da u nedostatku vlaženja vrlo visokog tlaka može biti potrebno kako bi se osiguralo da tekućina teče u sve šupljine.

Izražena kemijska reakcija može uzrokovati poteškoće u obliku nekontroliranih promjena volumena, otpuštanja topline i formiranja nepoželjne faze. Karbidi i nitridi (npr. WC, TiC, TiN, TiBN itd.) općenito su stabilniji od karbidnih ili nitridnih veziva (npr. kobalt), tako da postoji nekoliko problema izraženog kemijskog napada tijekom sinteriranja.

Može doći do neke metalne ionske razmjene, a u određenim slučajevima postoji stupanj otapanja keramike u metalu i reprecipitacija na skrućivanje. Takvi procesi imaju učinak podizanja čvrstoće veze, ali za većinu sustava postoji mala opasnost od debelih i krhkih reakcijskih zona koje nastaju tijekom sinteriranja [1].

## 2.1 Tvrdi metali

Tvrđi metal je kompozitni materijal koji se dobiva postupkom metalurgije praha. Njegova se mikrostruktura sastoji od karbida titanija, tantala i/ili volframa povezanih kobaltom kao vezivom. Karbidi volframa daju otpornost na trošenje i tvrdoću dok kobalt osigurava žilavost. Zahvaljujući visokom Youngovom modulu, volframov karbid se vrlo teško plastično deformira tijekom opterećenja. Raznovrsnost primjene tvrdih metala proizlazi iz činjenice da

se svojstva materijala iz sustava WC-Co mogu mijenjati u širokom rasponu. Tvrdi metali se općenito koriste se za bušenje stijena, obradu drva i kamena, rezanje metala i sl. Pored jednostavnih WC-Co sustava postoje i oni s miješanim karbidima koji sadrže niobijeve, tantalove i titanijeve karbide [2].

Važna svojstva tvrdog metala su: visoka električna vodljivost, dobra otpornost na koroziju, visoka otpornost na toplinske šokove i toplinska vodljivost, visok modul elastičnosti, visoka tlačna čvrstoća, visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama, visoka otpornost na trošenje, visoko talište i visoka tvrdoća [3]. Mikrostruktura tvrdog metala je vrlo važna jer iz nje proizlaze sva spomenuta mehanička svojstva. Ovisno o veličini i raspodjeli čestica praha te procesu oblikovanja i sinteriranja, veličina i oblik zrna mogu značajno varirati. Nepoželjni oblici kao što su grafit i slobodni ugljik često se javljaju u mikrostrukтури te narušavaju mehanička svojstva [4].

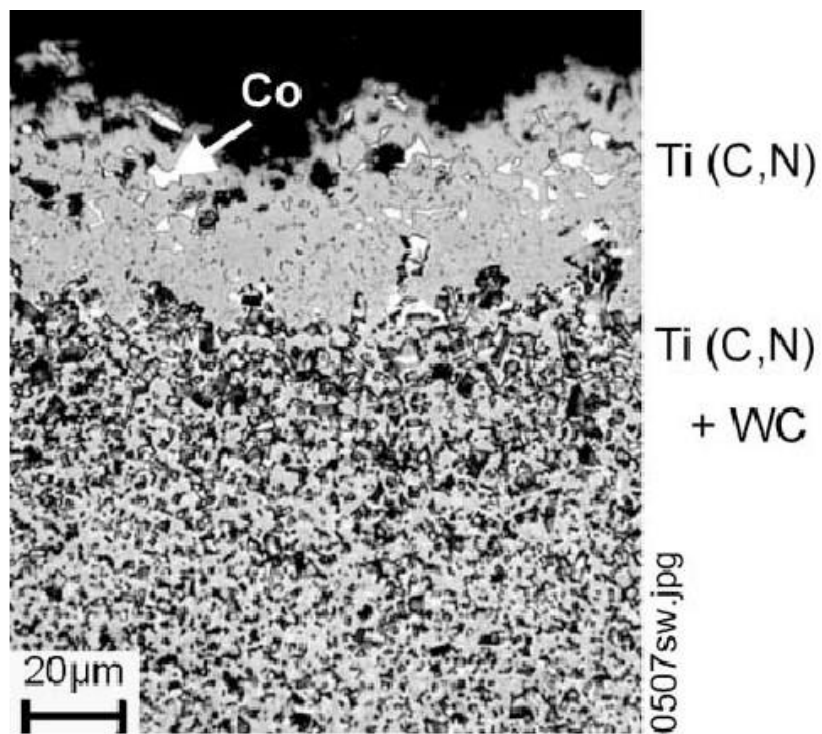
Gotovo 90% tvrdih metala u svijetu je WC-Co sustava gdje se udio kobalta kreće između 3 i 25%. Razlog tome je veća topivost karbida volframa te odlična oblikovljivost kobalta tijekom mljevenja i miješanja. Najveća primjena tvrdih metala je za izradu visokokvalitetnih reznih alata. Tvrdometalni alati omogućuju velike brzine rezanja uz postizanje visoke kvalitetne površine izratka. Pri visokoj temperaturi i velikoj brzini rezanja pokazuju bolja svojstva rezanja nego alati od načinjeni od brzoreznog čelika. Tome pridonosi odlična otpornost na trošenje, visoka tvrdoća i stabilnost pri povišenim temperaturama. Nano čestični prahovi ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) i prahovi malih veličina zrna, danas se vrlo često rabe u proizvodnji ovih metala. Uporabom prahova male veličine zrna dobiva se mikrostruktura koja je čvršća, tvrđa, homogenija te otpornija na trošenje čime se produljenje vijeka trajanja reznog alata i omogućuje primjena pri većim brzinama rezanja. Unatoč svima navedenim kvalitetama i prednostima tvrdih metala i kod njih su prisutni razni oblici trošenja [4]. Tvrdi metali se općenite dijele na sljedeće skupine:

specijalni tvrdi metali na osnovi:

- WC-TiC-Ni-Mo,
- WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni.

i klasični tvrdi metali na bazi:

- WC-TiC-Ta(Nb)C-Co,
- WC-TiC-Co,
- WC-Co.



Slika 2.1. Mikrostruktura tvrdog metala WC-Co [5]



### 3. FIZIKALNA SVOJSTVA TVRDOG METALA

Najvažnije svojstvo tvrdih metala kao što im samo ime govori je njihova visoka tvrdoća. Tvrdoća u kombinaciji sa povoljnom žilavošću daje odlična mehanička svojstva. Različitim sastavima tvrdih metala možemo postići različite vrijednosti tvrdoće koje znaju varirati između 700 HV30 do čak 2200 HV30 .

Kao što prikazuje tablica 1, tvrdoća tvrdih metala najviše ovisi o veličini karbidnog zrna te o sadržaju karbida i kobalta. Porastom udjela kobalta Co, žilavije i mekanije faze, tvrdoća, gustoća, modul elastičnosti i tlačna čvrstoća se smanjuju, a lomna žilavost i savojna čvrstoća rastu [6].

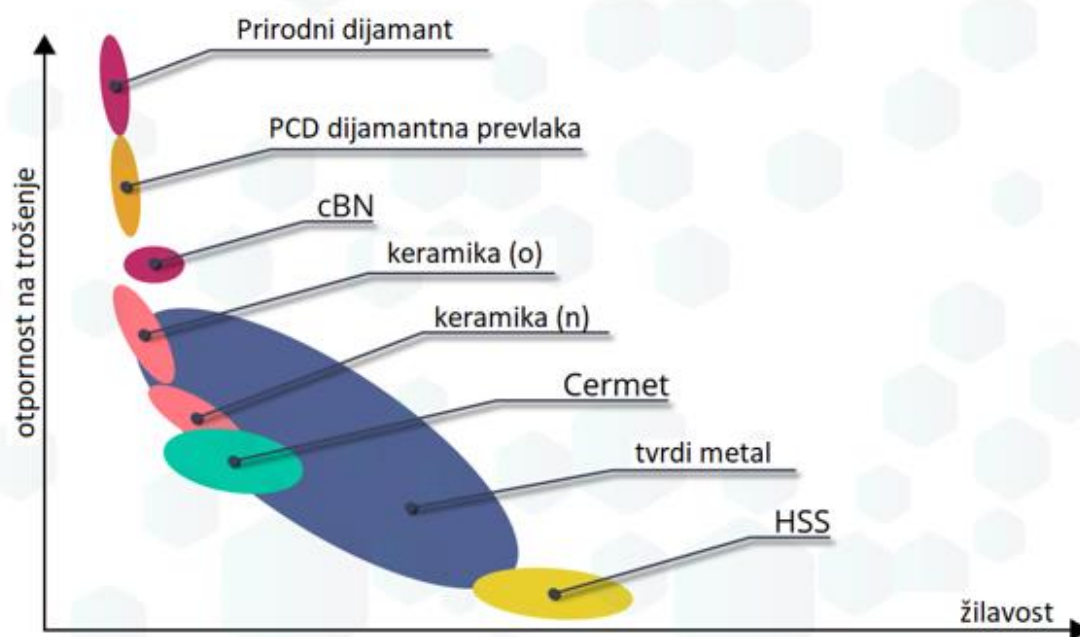
Veću tvrdoću nanostrukturiranih i ultrastrukturiranih tvrdih metala osiguravaju inhibitori rasta zrna. U nekim tvrdim metalima mogu se naći karbidi tantala, niobija i titanija koji povisuju otpornost na deformiranje te pozitivno djeluju na porast tvrdoće. Temperatura i vrijeme sinteriranja su vrlo bitni faktori koji također utječu na tvrdoću. Pri duljem držanju na većoj temperaturi sinteriranja smanjuje se tvrdoća uslijed porasta zrna.

Lomna žilavost ( $K_{IC}$ ) materijala je otpornost prema širenju pukotine te se kao parametar koristi za računanje dugotrajnosti tvrdog metala i kontrolu kvalitete. Tvrdi metali sa žilavom i mekanom Co matricom imaju veću lomnu žilavost od onih s Fe i Ni matricom. Stoga proizlazi da veličina zrna, kemijski sastav i mikrostruktura materijala kao i parametri postupka praškaste metalurgije značajno utječu na tvrdoću i žilavost [4].

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala u ovisnosti o sadržaju kobalta [19]

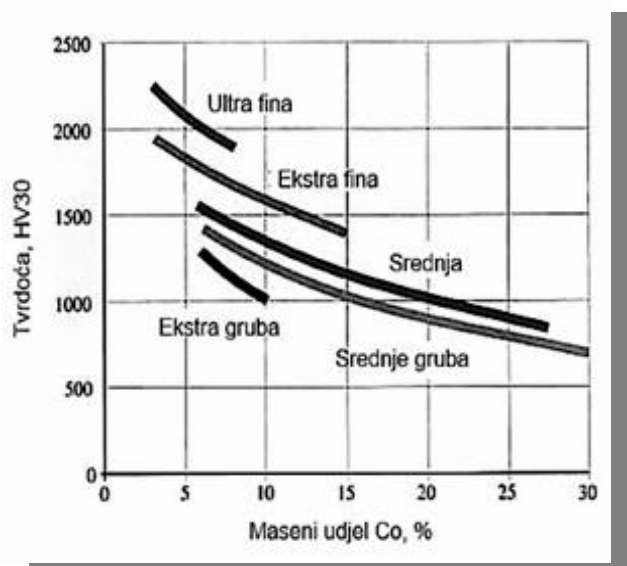
Sadržaj kobalta %	Gustoća g/cm <sup>3</sup>	Tvrdoća HV	Savojna čvrstoća MPa	Tlačna čvrstoća MPa	Modul elastičnosti GPa
2,5	15,3	1780	1100	-	660
6,0	14,9	1550	1600	5300	620
9,0	14,6	1450	1850	4900	580
12,0	14,3	1300	2000	4400	570
15,0	13,9	1250	2200	4000	530
20,0	13,6	950	2400	3700	490

Osim tvrdoće i lomne žilavosti važna su i ostala mehanička svojstva tvrdih metala. Savojna čvrstoća ( $R_{ms}$ ) smanjuje se s povišenjem temperature, a najveću čvrstoću imaju tvrdi metali grubog i srednjeg zrna s 15% kobalta. Modul elastičnosti ( $E$ ) povećava se smanjenjem kobalta te je 2 do 3 puta veći nego kod čelika, a raspon mu iznosi između 440 i 660 GPa. Dinamička izdržljivost ( $R_d$ ) tvrdih metala raste smanjenjem zrna volframovih karbida, ali i smanjenjem udjela kobalta. Tlačna čvrstoća ( $R_{mt}$ ) kao i dinamička izdržljivost povećava se smanjenjem veličine zrna i udjela kobalta i doseže čak do 7000 N/mm<sup>2</sup> [6].



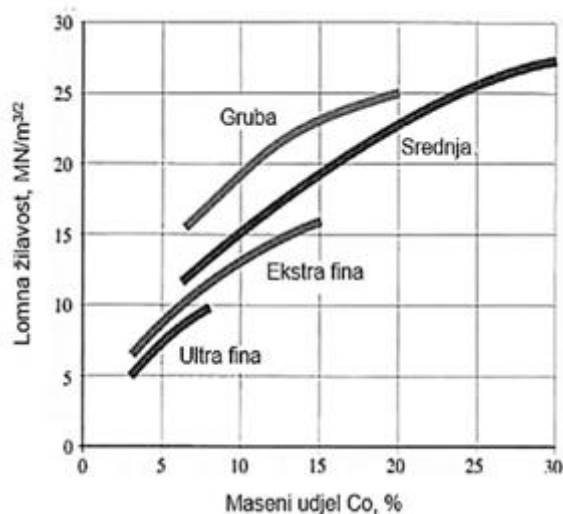
Slika 3.1. Ovisnost otpornosti na trošenje i žilavosti za različite materijale [2]

Ogroman raspon u variranju njihovih svojstava čini tvrde metale jedinstvenima s obzirom na ostale skupine materijala. Usporedba žilavosti i otpornosti na trošenje različitih skupina materijala prikazana je na slici 3.1. [2]



Slika 3.2. Utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na tvrdoću [3]

Slika 3.2. prikazuje utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na tvrdoću. Očito je da ona raste smanjenjem veličine WC zrna kao i smanjenjem masenog udjela kobalta.



Slika 3.3. Utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na lomnu žilavost [3]

Slika 3.3. prikazuje utjecaj veličine zrna i udjela kobalta Co na lomnu žilavost iz čega proizlazi da veću lomnu žilavost imaju tvrdi metali grubljeg zrna i većeg sadržaja kobalta.

Uz odlična mehanička svojstva i ostala svojstva tvrdih metala su vrlo dobra. Neka od ostalih povoljnih svojstava jesu sljedeća:

- visoko talište,
- velika otpornost na koroziju,
- visoka tvrdoća i otpornost na trošenje,
- dobra postojanost na temperaturne promjene,
- visoka tlačna čvrstoća,
- visoka čvrstoća na povišenim temperaturama,
- visok modul elastičnosti,
- visoka toplinska vodljivost,
- visoka električna vodljivost. [4].

## 4. PREVLAČENJE TVRDIH METALA

Unapređivanjem tehnologije i znanosti uvijek se traže neki novi materijali koji su otporniji na adheziju, abraziju i druge vanjske utjecaje. Pogotovo su bitni materijali od kojih se izrađuju alati za obradu odvajanjem čestica jer su oni podložni vrlo izraženim procesima trošenja. Rezni alati su važni za skoro sve obradne procese u proizvodnji dijelova jer osim što služe za rezanje raznih obradaka, omogućuju i postizanje zahtijevane kvalitete površine i odgovarajuću točnost dimenzija. Rezni alati se danas izrađuju iz alatnih čelika, tvrdih metala, brzoreznog čelika i rezne keramike. Izbor materijala reznog alata ima velik utjecaj na produktivnost i na ukupne proizvodne troškove jer su parametri obrade kao što je na primjer brzina rezanja određeni tribološkim faktorima, a ne toliko ograničenjima samih obradnih strojeva. Posljedica djelovanja svih opterećenja kojima je alat izložen tijekom obrade jest trošenje oštrice reznog alata.

Kada se rezni alat istroši, on se mora zamijeniti ili naoštriti što iziskuje veliki utrošak vremena koji se kasnije manifestira u visokim proizvodnim troškovima. Smanjenje troškova proizvodnje jest najkraći put prema povećanju dobiti. Stoga se površina reznih alata danas prevlači raznim vrstama tvrdih prevlaka čime se smanjuje trošenje i produljuje životni vijek samog alata. Najuspješniju tribološku komercijalnu primjenu imaju upravo tanke tvrde površinske prevlake na reznim alatima koji nakon prevlačenja imaju odlične tribološke i mehaničke karakteristike, što im omogućuje veću proizvodnost uz niže troškove. [8]. Ove poboljšane karakteristike prevučениh reznih alata navedene su u tablici 2.

Tablica 2. Poboľšane karakteristike reznih alata nakon prevlaćenja površine [8]

	Karakteristike rezanja nakon oštrenja	Karakteristike rezanja nakon prevlaćenja	Kvaliteta površine	Produljenje vijeka trajanja alata
Tokarski noževi	smanjene	povećana brzina rezanja i posmak	poboľšana	2 – 10 x
Spiralna svrdla	blago smanjene	povećana brzina rezanja, smanjenje sile posmaka	značajno poboľšana	4 – 20 x
Glodala	blago smanjene	udvostručena brzina rezanja	poboľšana	3 – 10 x
Konusna svrdla, Konusni upuštači	smanjene	povećana brzina	poboľšana	2 – 10 x
Noževi, oštrice	zadržane	poboľšane	poboľšana	10 – 500 x

#### 4.1 Postupci prevlaćenja tvrdih metala

Kod prevlaćenja primjenjuju se različiti postupci prema temeljnom mehanizmu kao što su kemijski, mehanički, toplinski ili kombinacija više njih. Postupkom prevlaćenja tvrdih metala stvara se površinski sloj na polaznoj površini koji im poboľšava tribološka i mehanička svojstva.

##### 4.1.1 Mehanička prevlaćenja

Mehaničko prevlaćenje ostvaruje se deformacijom različitih metalnih materijala koji imaju različita svojstva i otpornost prema kemijskom djelovanju. Prilikom deformacije dolazi do spajanja tih različitih materijala [9].

### 4.1.2 Toplinska prevlačenja

Kod toplinskih prevlačenja površinski sloj se dobiva primjenom topline za rastaljivanje metala koji se zatim kristalizira na površini obrađivanog osnovnog metala. Nanošenje takvih metalnih slojeva odvija se i postupcima uranjanja osnovnog metalnog materijala u rastaljeni metal i raznim postupcima navarivanja. Toplinskim prevlačenjem nanose se deblji slojevi metalnih materijala koji se mogu obnoviti nakon istrošenja [9].

### 4.1.3 Toplinsko-mehaničko prevlačenje

Primjenom topline se rastali dodatni materijal, a te čestice rastaljene se mehaničkim silama usmjeravaju na površinu obrađivanog materijala i tamo kristaliziraju. Različitim postupcima kao što su elektrolučno, plazmom i plamenom nanose se različiti metali i keramički materijali s ciljem povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju agresivnih medija i povećanja otpornosti na trošenje. Moguće je prevlačenje metalnih materijala tanjih slojeva [9].

### 4.1.4 Elektrokemijsko prevlačenje

Postupci elektrokemijskog prevlačenja primjenjuju se zbog povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju i otpornosti prema koroziji. Kod ovog postupka prevlačenja postoji mogućnost obnavljanja lokalno nanesenih slojeva nakon istrošenja. Površinski slojevi su najčešće prevučeni kromom zbog čijih se svojstava taj sloj naziva još i „*tvrdi krom*“ [9].

### 4.1.5 Kemijsko prevlačenje

Postupci kemijskog prevlačenja koriste se zbog povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju i otpornost prema koroziji. U kemijske postupke ubrajamo postupke fosfatiranja, kromatiranja i sol-gel postupke. Također osim navedenih svojstava povećava se i otpornost na trošenje [9].

#### **4.1.6 Anodna oksidacija**

Kod anodne oksidacije nastaje tvrdi površinski sloj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koji se dobiva oksidiranjem obrađivanog aluminija u elektrokemijskom procesu. Površinski sloj dobiven ovim postupkom posjeduje visoku otpornost na koroziju i trošenje. Spada u granične postupke jer se kod njih događa modificiranje i prevlačenje površine [9].

#### **4.1.7 Implantacija iona**

Implantacija iona provodi se u parnoj fazi kada se ioni ubrzavaju u površinu, a mehaničkim poticajem se ioni uvode u kristalnu rešetku osnovnog metala. Također spada u granične postupke [9].

#### **4.1.8 Difuzijsko prevlačenje**

Za difuzijsko prevlačenje možemo reći da sadrži karakteristične elemente modificiranja i prevlačenja. Površinski sloj osnovnog materijala služi za nanošenje prevlake dok se istovremeno odvija difuzija metalnih elemenata u osnovni materijal pri čemu se formiraju intermetalni spojevi [9].

#### **4.1.9 Prevlačenje u parnoj fazi**

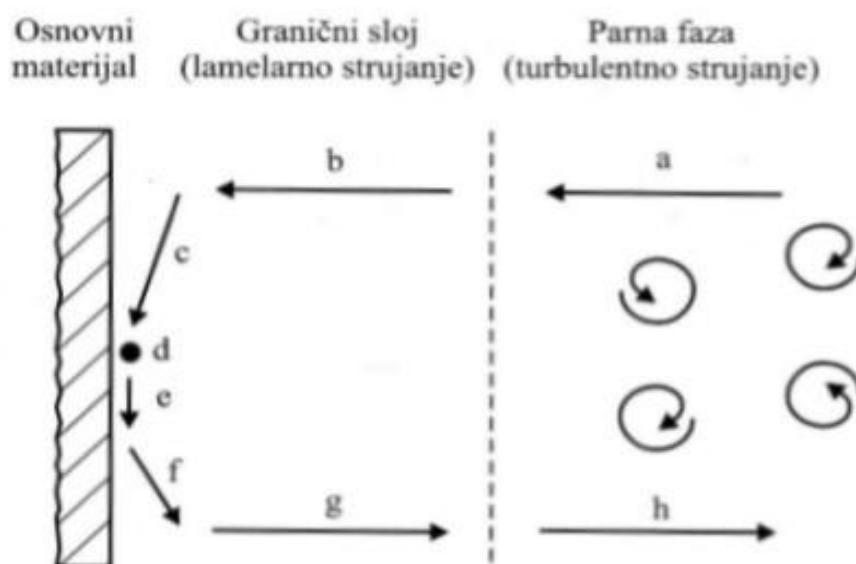
Kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi, tvrdi i stabilni spojevi oksidne keramike ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i neoksidne keramike ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiB}$ ) nanose se na obrađivani metal. U ovu skupinu postupaka spadaju postupci fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD), kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD) [9].



CVD je postupak nanošenja slojeva kemijskim putem u parnoj fazi koji uključuje interakciju smjesa plinova iz okoliša i površine zagrijanog osnovnog metala. Postupak se temelji na kemijskom raspadu plinskih konstituenata i kemijskim reakcijama plinovitih faza za dobivanje stabilnog, gustog i krutog sloja na zagrijanom supstratu. Materijali dobiveni ovim postupkom su veoma visoke čistoće, a njihova se struktura može kontrolirati na nanometarskoj ili atomarnoj razini.

Odvijanje CVD-a uključuje istodobno nukleaciju i rast filma te stvaranje pare koja difuzijom prelazi na osnovni materijal. Adsorpcija reaktanata i kemijske reakcije odvijaju se na površini supstrata, odnosno osnovnog materijala pri čemu nastaje čvrsti spoj. Zatim se odvija ugradnja čestica i površinska difuzija što dovodi do stvaranja tvrdog sloja i njegova rasta. Nakon toga dolazi do desorpcije plinskih nusprodukata s površine osnovnog materijala.

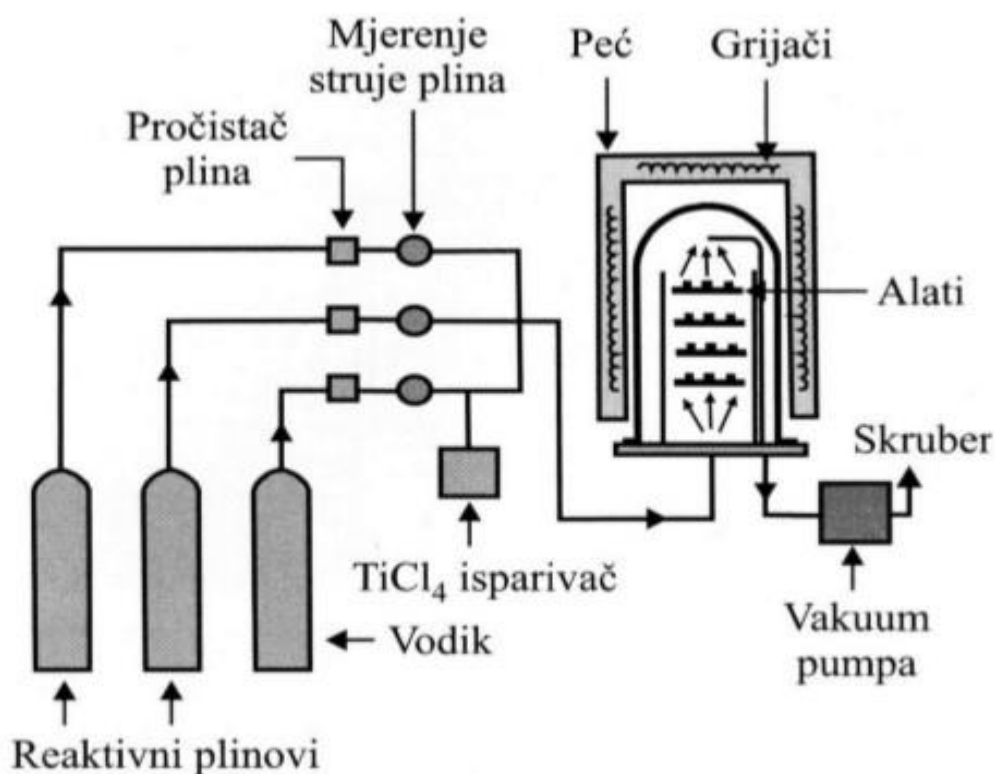
CVD prevlake se dijele s obzirom na temperaturno područje te mogu biti niskotemperaturne, srednjetemperaturne i visokotemperaturne. CVD postupak koji se provodi na temperaturama 700-900 °C je srednjetemperaturni dok je visokotemperaturni onaj u području 800-1000°C [9]. Shematski prikaz CVD uređaja predložen je na slici 4.2. Pri procesu kemijskog napanjanja dolazi do stvaranja pare, njezin transport pomoću difuzije, rast filma (spoja ili metala) te nukleacija na supstratu ili osnovnom materijalu.



Slika 4.1. Shematski prikaz faza CVD procesa [10]

Na slici 4.1. prikazani su koraci po kojima se odvijaju reakcije kod CVD postupka. Ti koraci su: [10]

- a, h – transport i isparavanje plinovitih reaktanata
- b, g – difuzijski transport nusprodukata, odnosno reaktanata kroz granični sloj (tanki sloj blizu površine supstrata)
- c – adsorpcija plinovitih reaktanata na površini
- d – heterogena reakcija adsorbiranih reaktanata na graničnoj površini čvrsto/plinovito uz stvaranje nusprodukata i čvrstog sloja
- e – difuzija čestica duž zagrijanog supstrata koji stvaraju čvrsti sloj
- f – desorpcija plinskih nusprodukata iz graničnog sloja konvekcijom ili difuzijom



Slika 4.2. Shematski prikaz CVD uređaja [10]

Nastajanje čvrstog sloja, adsorpcija reaktanata te odvijanje kemijske reakcije odvijaju se na površini osnovnog materijala. Zatim dolazi do ugradnje čestica i odvijanje površinske difuzije, koji stvaraju tvrdi sloj. Dolazi do rasta sloja nakon kojeg dolazi do desorpcija plinskih nusprodukata s površine osnovnog materijala [10].

Prednosti CVD postupka jesu sljedeće:

- debljina filma i dobra kontrola stehiometrije,
- lako podešavanje brzine depozicije,
- jednostavna oprema kod koje nema potrebe za električki provodljivim supstratom i visokim vakuumom,
- jeftino predčišćenje,
- moguće stvaranje metastabilnih faza,
- mogućnost promjene sastava deponiranog sloja.

dok su njegovi nedostaci:

- potrebna velika energija kod depozicije pri velikoj temperaturi,
- potrebna toplinska obrada,
- opasnost od deformacija,
- vrlo velika investicijska ulaganja u opremu (vakuumsku sustavi, reaktori),
- zahtijevanje zatvorenog sustava zbog korištenja toksičnih kemijskih tvari [10].

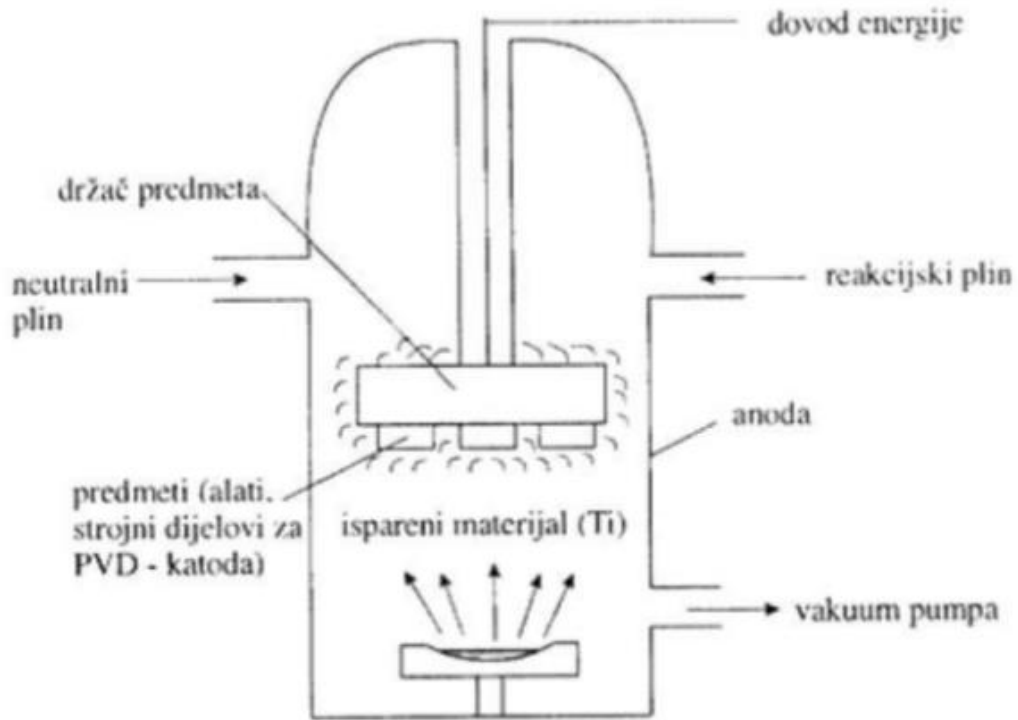
Drugi postupak prevlačenja u parnoj fazi je PVD koji pretpostavlja fizikalno taloženje iz parne faze. Materijal dobiven na fizikalni način tj. deponirani materijal, naprašivanjem ili neparivanjem prenosi se iz čvrste u parnu fazu od izvora kroz plazmu odnosno vakuum na osnovni materijal, gdje se parna faza kondenzira i stvara tanki sloj. PVD postupcima možemo postići jednoslojne prevlake debljine 2-5 $\mu$ m i višeslojne prevlake debljine do 15 $\mu$ m.

Prevlake dobivene PVD postupcima uvelike povećavaju kemijsku postojanost u agresivnim uvjetima, otpornost na trošenje, toplinsku otpornost te smanjuju koeficijent trenja

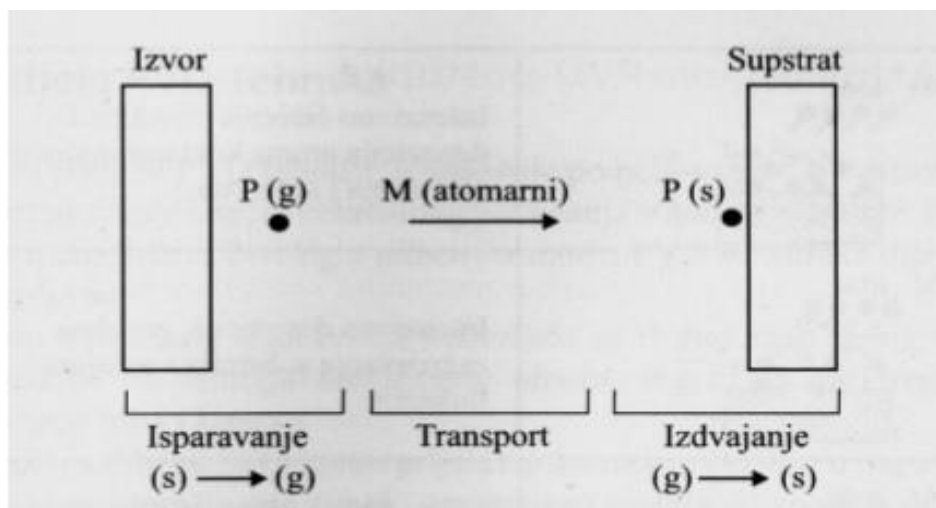
i poboljšavaju izgled proizvoda. Ovaj postupak osim što omogućuje dobivanje tankih slojeva koji imaju vrlo dobru prionljivost na osnovni materijal također omogućuje kompaktni stupnjeviti rast kristala po slojevima uz temperature odvijanja od 150°C do 500°C pri kojima ne dolazi do faznih transformacija.

U današnjoj uporabi koriste se ponajviše postupci napašavanja električnim lukom, elektronskim snopom i katodnim napašivanjem. PVD postupak nanošenja tankih slojeva odvija se u tri faze (slika 4.4.).

Primjena PVD postupka može se najviše zamijetiti kod alatnih čelika za topli rad, tvrdih prevlaka za alatne materijale, brzoreznih čelika, alata za oblikovanje deformiranjem, alata za obradu metala rezanjem, visokotemperaturnih poluvodiča i optičkih prevlaka [10]. Shematski prikaz PVD uređaja predočava slika 4.3.



Slika 4.3. Shematski prikaz uređaja PVD postupkom [11]



Slika 4.4. Shematski prikaz fizikalnog trošenja iz parne faze [10]

(s- čvrsto stanje, g- plinovito stanje, P- čestice)

PACVD postupak je plazmom potpomognut CVD postupak prevlačenja koji koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije za odvijanje taloženja pri umjerenim brzinama i relativno niskim temperaturama.

Kod dovoljno visokog napona, pri podtlaku od 1,2 kPa dolazi do dijeljenja plina te se na taj način proizvodi plazma koja se sastoji od iona, elektronski pobuđenih vrsta i elektrona. Radikali i kemijski aktivni ioni proizvode se ionizacijom plinskih reaktanata i razgradnjom prilikom sudaranja s elektronima. Kemijski aktivni ioni i radikali stupaju u kemijsku reakciju na zagrijanoj površini supstrata ili neposredno uz nju pri čemu se taloži tanki sloj. Reakcija taloženja odvija se na temperaturi od približno 500°C, koja omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionljivošću [9].

PACVD postupak koristi plazmu za disocijaciju i ionizaciju plinova kao i za aktivaciju kemijskih reakcija i za zagrijavanje osnovnog materijala. Prednost ovog postupka je velika brzina depozicije koja se može odvijati pri relativno niskim temperaturama te nema narušavanja svojstava filma zbog posljedica toplinskog učinka. Kod izrade nitridnih prevlaka, dijamantu sličnih prevlaka i dijamantnog filma, koristi se PACVD postupak jer se primjenjuje za depoziciju širokog spektra filmova koji se teško dobivaju pomoću uobičajenih PVD ili CVD postupaka.

Na svojstva PACVD postupka najviše utječe: volumen i tlak plina, sastav plina, temperatura supstrata, predčišćenje te parametri električnog pražnjenja. Maksimalna debljina sloja postiže pri tlaku plina od 200 Pa, a brzina nastajanja TiN sloja na čeliku raste s temperaturom. Najveći nedostaci kod ovoga postupka su veliki investicijski troškovi zbog proizvodnje plazme i skupih sofisticiranih reaktora za održavanje plazme te činjenica da se ne dobiva uvijek čisti zaštitni sloj. Kod PACVD postupka izbjegava se dvostruko kaljenje što je osnovni nedostatak toplinski aktiviranog CVD postupka. Najpoznatije prevlake dobivene PACVD postupkom su: TiN (titanijev nitrid), DLC (engl. "Diamant Like Carbon"), TiCN (titanijev karbo-nitrid) i TiBN (titanijev bor-nitrid). Slika 4.6. predočena je oprema za PACVD postupak.

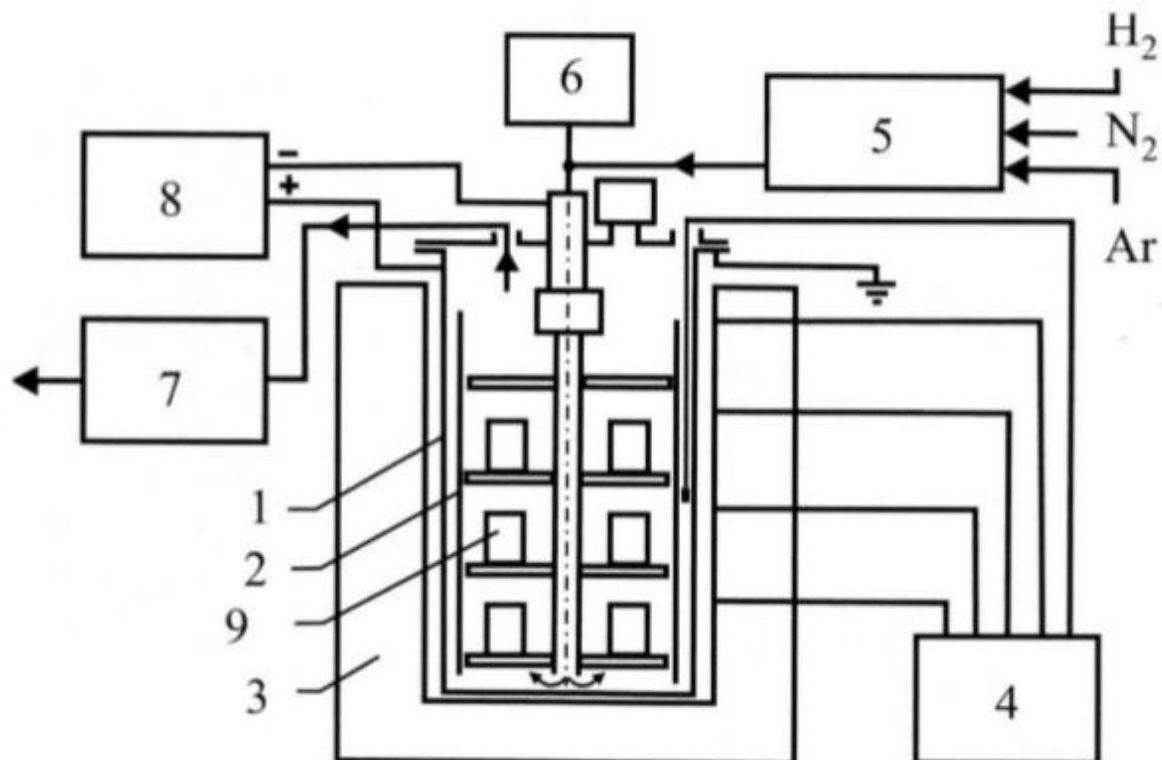
Parametri kod PACVD procesa su:

- tlak: 10 – 1000 Pa,
- debljina sloja prevlake: 1-10  $\mu\text{m}$ ,
- temperatura: 300 – 600 °C,
- napajanje generatora plazme: izmjenična ili istosmjerna struja različitih frekvencija,
- reakcijski plinovi:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  [9].



Slika 4.5. PACVD uređaj [10].

Slika 4.5. prikazuje PACVD uređaj koji se nalazi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 4.6. Shematski prikaz opreme za PACVD postupak [10]

Na slici 4.6. brojevima je označena oprema za PACVD postupak, a dijelovi te opreme su:

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 spoja, 7- vakuumski sustav, 8- napajanje naponom, 9- osnovni materijal

## 4.2 Tvrde prevlake

Ravnomjernim nanošenjem tankih tvrdih prevlaka na površinu alata smanjuje se trenje i trošenje, odnosno poboljšavaju se njihove radne karakteristike što dovodi do velikih ušteda energije i značajnog produljenja vijeka trajanja. Površinske prevlake omogućuju koncentraciju i pozicioniranje odabranih materijala određenih specifičnih svojstava točno tamo gdje su najpotrebnija. Glavna prednost koja se ostvaruje njihovom uporabom je smanjen faktor trenja koji rezultira manjim silama rezanja, smanjenom adhezijom između obratka i alata te manjom toplinom koja se oslobađa rezanjem.



Stoga se od materijala za prevlake zahtjeva niska adhezija, visoka tvrdoća, dobra otpornost na abrazijsko trošenje te kemijska inertnost. Prevlake značajno mijenjaju toplinska, električna, optička i mehanička svojstva površine i u pravilu nemaju utjecaj na svojstva osnovnog materijala. Razvoj prevlaka započeo je 1960- ih godina kada su se paralelno razvijali postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD) i kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) [7].

Prema mikrostrukтури tvrde prevlake se dijele na sljedeće vrste prikazane slikom 4.7:

- **jednoslojne prevlake** – sadrže jednu strukturnu fazu.
- **višeslojne prevlake** – sadrže više slojeva različitog sastava s jasnim prijelazom između slojeva.
- **gradijentne prevlake** – sadrže više slojeva čiji se sastav postupno mijenja s jednog do drugog sloja bez jasno izraženog prijelaza između slojeva.
- **nanokompozitne prevlake** – prevlake kojima su nanokristali jedne faze okruženi drugom kristalnom ili amorfnom fazom.
- **nanoslojne prevlake** – sastoje se od naizmjenično složenih slojeva različitih materijala, debljine do nekoliko stotina nanometara. Osobine im u velikoj mjeri zavise o debljini slojeva, broju i karakteristikama graničnih površina [14].



Slika 4.7. Vrste tvrdih prevlaka [14]

Svojstva tvrdih prevlaka dijele se na:

- mehanička (trenje, otpornost na trošenje, žilavost, tvrdoća, čvrstoća)
- fizikalna i kemijska (toplinska, optička, magnetska svojstva, gustoća, otpornost na koroziju i oksidaciju)
- mikrostrukturna (mikrostruktura, hrapavost, topografija površine, kemijski sastav)

Od primarne važnosti za tribološke primjene su tvrdoća i mehanička svojstva. Kod otpornosti na trošenje vrlo je bitna tvrdoća, ali i žilavost koja se smanjuje s povećanjem tvrdoće. Zbog te pojave, današnji trendovi razvoja usmjereni su na povećanje žilavosti primjenom višeslojnih ili gradijentnih prevlaka koje uključuju slojeve različite žilavosti i tvrdoće, ali i prema poboljšanju toplinske i kemijske otpornosti. Tvrdoće prevlake, najvećim djelom ovisi o mikrostrukтури i kemijskom sastavu ali i o veličini zrna.

#### 4.2.1 Titanijev nitrid (TiN)

Titanijev nitrid (TiN) je tvrda keramička prevlaka koja se nanosi u cilju zaštite konstrukcijskih dijelova ili površine alata od trošenja. TiN prevlake su prvi put komercijalno nanesene na alat od tvrdog metala primjenom CVD metode, u novije vrijeme se razvija plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Najčešće se koristi na reznim alatima od tvrdih metala kojima se povećava vijek trajanja za 3 puta.

TiN prevlake je moguće koristiti i na drugim metalima kao što su aluminijski dijelovi, čelik i titanove legure. Često se zbog svoje neotrovnosti koristi za prevlačenje kirurških instrumenata i medicinskih umetaka (umjetni kuk), te se upotrebljava u dekorativne svrhe zbog karakteristične zlatno žute boje.

Neke od karakteristika TiN prevlaka su visoko talište, visoka tvrdoća, mali faktor trenja, dobra prionljivost na čelične površine i kemijska stabilnost [14]. Primjer titanij nitridne prevlake nanesena na svrdlu za bušenje dan je na slici 4.8.



Slika 4.8. TiN prevlaka nanescna na svrdlima za bušenje [15]

#### 4.2.2 Titanijev karbo-nitrid (TiCN)

TiCN prevlaka poznata je po boljoj toplinskoj stabilnosti i mehaničkoj otpornosti u odnosu na TiN prevlaku, ali i po znatno boljoj tvrdoći pri visokim temperaturama i otpornosti prema oksidaciji. TiCN prevlaka je karakteristične sivkaste boje i posjeduje tvrdoću od 3200 HV 0,01, što je više od TiN prevlake tvrdoće oko 2500 HV 0,01 [16]. Ova prevlaka je poznata po tome što se može nataložiti preko neke druge prevlake, kao što je npr. TiN. Sadrži poboljšana svojstva kod obrada glodanjem i plastičnim oblikovanjem.

Alati prevučeni TiCN prevlakom mogu izdržati veliko mehaničko naprezanje pri rezanju i oblikovanju rubova. TiCN je također otporan na trošenje i čvrst što mu omogućuje uspješnu obradu materijala kao što su čelik s niskim udjelom ugljika, nehrđajući čelik, niklove, titanijeve i bakrove legure, te metali s visokim udjelom kroma. Sve češće se upotrebljavaju gradijentne prevlake TiN/TiCN koje omogućuju smanjenje zaostalih naprezanja u prevlaci i bolju prionljivost na osnovni materijal. Kod takve vrste prevlaka izbjegava se nagli prijelaz između slojeva, a time i manja razlika mehaničkih svojstava unutar same prevlake [14, 16].



Slika 4.9. TiCN prevlaka na svrdlu za glodanje [22]

Na slici 4.9 prikazana je TiCN prevlaka nanescna na svrdlo za glodanje. Kao što je vidljivo na slici, sivkasta boja na vrhu svrdla označava prisutnost TiCN prevlake.

#### 4.2.3 Titanijev bor nitrid (TiBN)

Titanijev bor-nitridna prevlaka posjeduje visoku tvrdoću koja može sezati do čak 5000 HV, duži životni vijek u usporedbi s ostalim konvencionalno nanesenim prevlakama, odlične performanse te izvrsnu otpornost na koroziju.

TiN prevlaka sama po sebi ima vrlo dobra mehanička i tribološka svojstva ali dodatkom bora ta svojstva se znatno poboljšavaju. Ima raznovrsnu primjenu u industriji, a najčešće se koristi za prevlačenje alata za oblikovanje prešanjem, rezanjem, savijanjem, alata koji su opterećeni visokim mehaničkim naprežanjem te kalupa za tlačni lijev neželjeznih metala i kalupa za obradu stakla [18]. Primjer prevlake titanijevog bor-nitrida prikazuje slika 4.10.

Neke od karakteristika TiBN prevlaka su:

- boja: sivo-srebrna
- tvrdoća: 4000-4500 HV
- maksimalna radna temperatura: 750°C
- svojstva: visoka otpornost na abraziju, nizak faktor trenja
- debljina sloja:  $\approx 4 \mu\text{m}$



Slika 4.10. Primjer TiBN prevlake [18]

#### 4.2.4 DLC (engl. Diamant Like Carbon)

DLC ima atraktivna svojstva, kao što su kemijska inertnost, visoka otpornost na trošenje, niski koeficijent trenja i visoki električni otpor. Tribološke karakteristike i struktura DLC filmova ovise o kemijskim vezama, procesu taloženja i koncentraciji vodika.

Proces taloženja provodi se u ambijentu koji sadrži 10-50% vodika koji je potreban da bi se postigla željena svojstva DLC prevlaka. Vodik određuje strukturu prevlaka, poboljšava električna i optička svojstva, smanjuje unutarnja naprezanja te pasivira veze u amorfnim strukturama [20].

Karakteristike prevlake:

- radna temperatura: 300°C,
- koeficijent trenja: 0,05- 0,15  $\mu$ ,
- mikrotvrdoća: 4000-7000HV 0,025,
- temperatura prevlaćenja: 80-200°C,
- debljina sloja: 1-3 $\mu$ m,
- crna boja prevlake [21].

Primjena:

- obrada grafita,
- obrada neželjenih metala,
- prevlaka za tvrde metale [21].



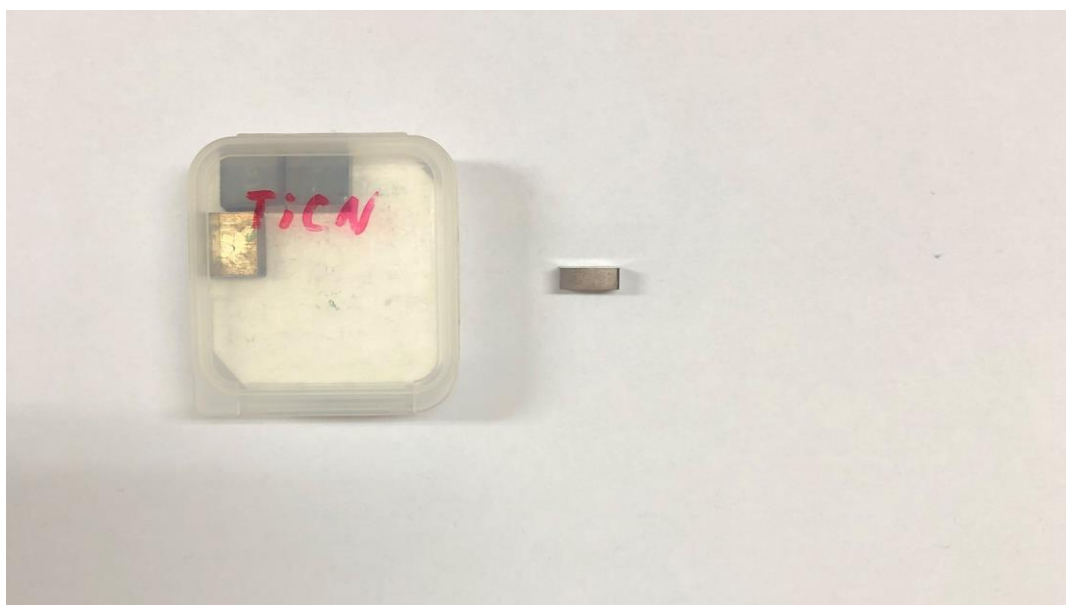
Slika 4.11. Primjer DLC prevlake [21].

Slika 4.11 prikazuje primjer DLC prevlake. Na slici se vidi crna boja prevlake koja je prepoznatljiva za DLC prevlaku.

## 5. ISPITIVANJE PREVUČENIH TVRDOMETALNIH UZORAKA

Zadatak eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati adhezijsko trošenje tvrdih metala prevučenih različitim vrstama prevlaka. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Eksperimentalna ispitivanja su provedena na tri uzorka od tvrdog metala različitog udjela kobalta i različitih prevlaka kako slijedi:

- WC-15Co (15% Co); TiCN prevlaka,
- WC-10Co (10% Co); TiN prevlaka,
- WC-5Co (5% Co); TiBN prevlaka.



Slika 5.1. Uzorak tvrdog metala s 15% kobalta prevučen TiCN prevlakom

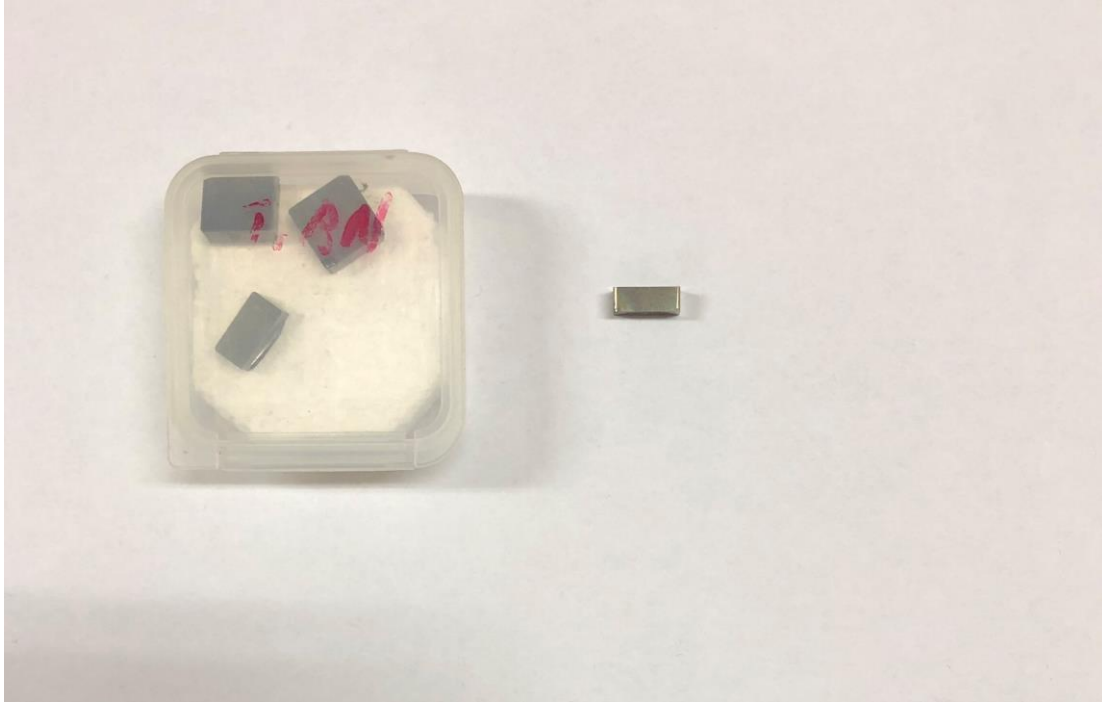
Na slici 5.1. prikazan je uzorak sa 15% Co prevučen TiCN prevlakom. Uzorak je proizveden sinter/HIP postupkom metalurgije praha, a prevlaka je navučena PACVD postupkom. Slika prikazuje uzorak prije ispitivanja.





Slika 5.2. Uzorak tvrdog metala s 10% kobalta prevučen TiN prevlakom

Na slici 5.2. prikazan je uzorak sa 10% Co prevučen TiN prevlakom. Uzorak je proizveden sinter/HIP postupkom metalurgije praha, a prevlaka je navučena PACVD postupkom. Slika prikazuje uzorak prije ispitivanja.



Slika 5.3. Uzorak tvrdog metala s 5% kobalta prevučen TiBN prevlakom

Na slici 5.3. prikazan je uzorak sa 5% Co prevučen TiBN prevlakom. Uzorak je proizveden sinter/HIP postupkom metalurgije praha, a prevlaka je navučena PACVD postupkom. Slika prikazuje uzorak prije ispitivanja.



Slika 5.4. Vanjski prsten igličastoga ležaja 1R30X35X17

Adhezijsko trošenje na prevučenim tvrdometalnim uzorcima ispitivano je metodom „prizma po prstenu“ (engl. *“block on ring“*) uz korištenje novoga prstena za svako ispitivanje. Za potrebe ovog rada korišten je vanjski prsten igličastoga ležaja oznake 1R30X35X17 napravljeni od čelika za ležajeve oznake 100Cr6, slika 5.4.

### 5.1 Priprema uzorka i ispitna metoda

Ispitivanje adhezijom zahtjeva glatku, čistu i kvalitetnu površinu te određene dimenzije uzorka. Kako su polazni uzorci bili preveliki oni su izrezani na debljinu od 17mm.

Zbog spomenutih uvjeta ispitivanja adhezijom, kako bi rezultati bili valjani, površine ispitnih uzoraka morale su se metalografski pripremiti brušenjem i poliranjem.

Metalografska priprema je sadržala sljedeće korake:

- poliranje pločicom MD-Dac uz primjenu (dijamantne paste – veličine zrna 3  $\mu\text{m}$  i vodeno hlađenje)
- završno poliranje s pločicom MD-Chem i abrazivom u obliku silikatno koloidne paste

Ispitivanje adhezijskog trošenja provedeno je moderniziranom metodom prizma po prstenu uz primjenu računala za prikupljanje i pohranu podataka. Na početku ispitivanja uzorak oblika prizme postavlja se u držač. Nakon toga stavlja se uteg točno određene mase koji polužnim djelovanjem opterećuje ispitni uzorak koji se nalazi u kontaktu s rotirajućim prstenom. Kada se ispitivanje otpočne, mjeri se progib opruge induciran pomakom uzorka usljed njegova trenja sa rotirajućim prstenom. Navedena metoda kod mjerenja koristi računalo, napajanje senzora, metu s ticalom, induktivni senzor II5917 te digitalni WiFi osciloskop. Na meti s ticalom koja se približava i udaljuje dolazi do pojave vanjskog magnetnog polja koji uzrokuje promjenu magnetnog polja unutar senzora što se na računalu obrađuje te omogućuje izračunavanje faktora trenja.



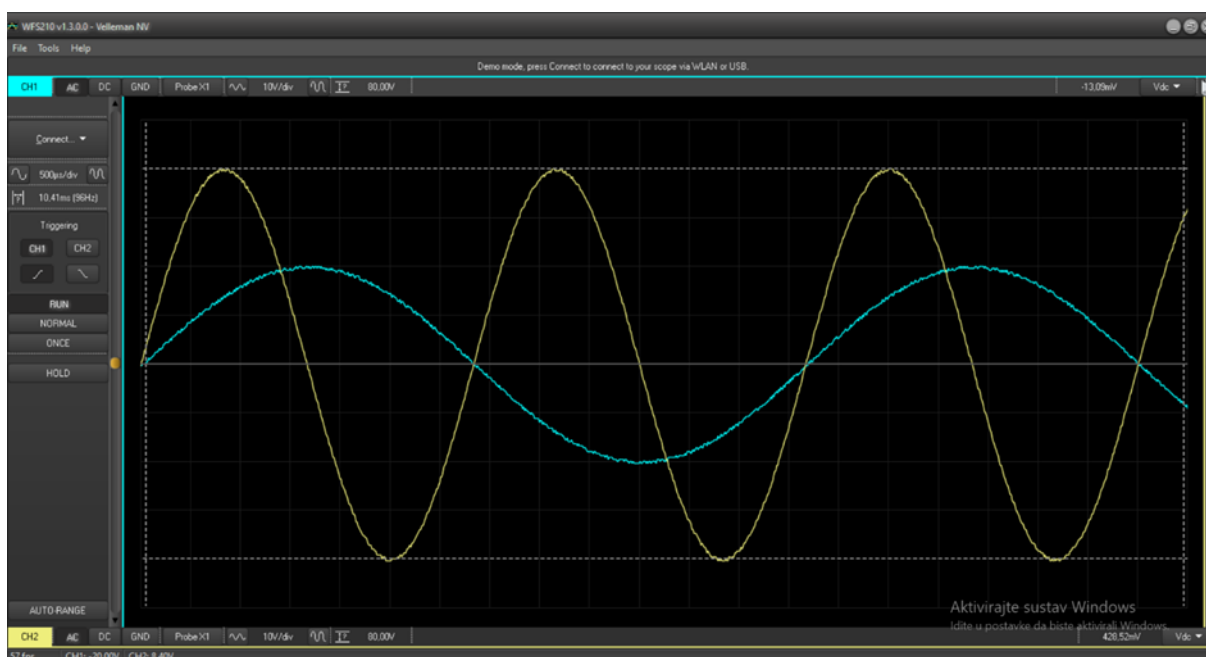
Slika 5.5. Ispitna metoda prizma po prstenu uz primjenu računala

Na slici 5.5. prikazan je cijeli ispitni postupak te svi uređaji: računalo, napajanje senzora, meta s ticalom, induktivni senzor II5917, digitalni WiFi osciloskop te utezi.

## 5.2 Ispitivanje adhezijskog trošenja

Ispitivanje adhezijskog trošenja prevučениh uzoraka tvrdih metala provodi se ranije spomenutom metodom prizma po prstenu. Na početku ispitivanja postavlja se meta i senzor na uređaj za ispitivanje te se spaja digitalni osciloskop, napajanje i prijenosno računalo. Nakon toga pokreće se računalni program *WFS210* (slika 5.6.) i namještaju se parametri ispitivanja. Zatim se namješteni uzorak stavlja na predviđeno ispitno mjesto te se pokreće elektromotor.

Za potrebe ispitivanja koristili su se utezi masa 5 kg koji putem poluge proizvode normalnu komponentu sile  $F_N = 250$  N. Navedenom metodom dobije se faktor trenja iz vrijednosti napona koje se bilježe u vremenskim intervalima od po 0,02 sekunde zbog frekvencije ispitivanja od 50 Hz.



Slika 5.6. Program WFS210

Ispitivanje ograničeno je na 30 sekundi tako da je za svaki uzorak prikupljeno 1500 podataka o naponskom odzivu i pohranjeno u *Excel* datoteku na računalo. Podaci od naponskom odzivu temelje se na različitoj udaljenosti mete od senzora. Senzor može

detektirati podatke za raspon udaljenosti 0 do 10 mm, s time da jedan milimetar utječe na promjenu napona u iznosu od 1,111 V. Udaljenost mete od senzora ( $S$ ) proizlazi iz jednadžbe:

$$S = \frac{U}{1,111} \quad (1)$$

gdje je:

$U$  – napon [V]

Nakon izračuna udaljenosti mete do senzora  $S$  za svaki zabilježeni iznos napona, potrebno je odrediti referentni položaj za svako sljedeće ispitivanje tj. potrebno je utvrditi maksimalnu udaljenost mete od senzora  $S_{max}$ . Za izračunavanje sile trenja nužno je odrediti pomak ( $u$ ) koji se dobiva sljedećom jednadžbom:

$$u = S_{max} - S_{trenutno}, \text{ mm} \quad (2)$$

gdje je:

$S_{max}$  – maksimalna udaljenost mete od senzora [mm],

$S_{trenutno}$  – trenutna udaljenost mete od senzora [mm],

Poznavajući iznos pomaka može se izračunati sila trenja  $F_{tr}$ :

$$F_{tr} = u \cdot c + 0,0321, \text{ N} \quad (3)$$

gdje je:

$u$  – pomak [mm],

$c$  – konstanta opruge ( $c = 5,7965$ ).

Faktor trenja  $\mu$  računa se iz jednadžbe:

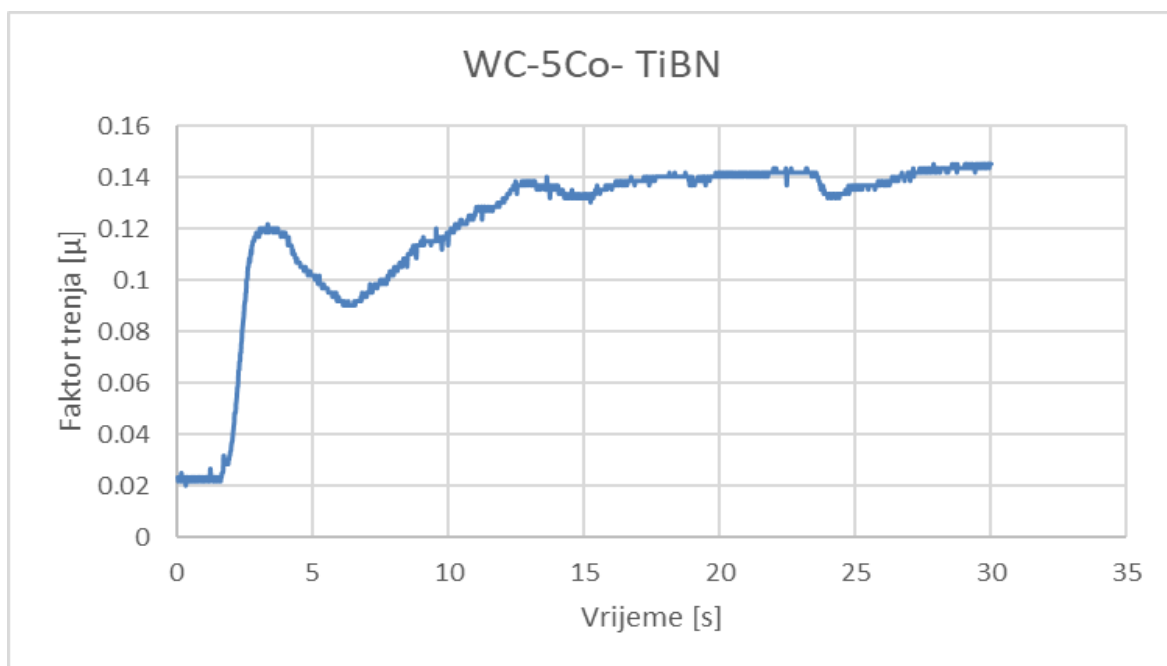
$$\mu = \frac{F_{tr}}{F_N} \quad (4)$$

gdje je:

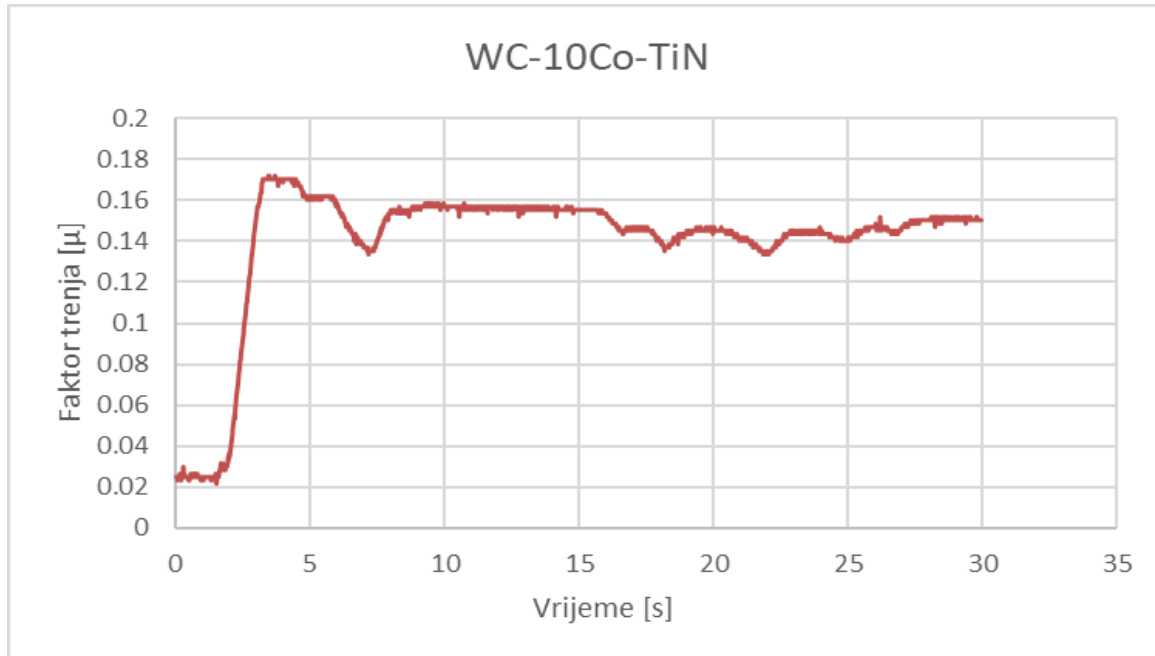
$F_{tr}$  – sila trenja [N],

$F_N$  – normalna sila [N].

Vrijednosti faktora trenja za sva tri ispitivana uzorka prevučenog tvrdog metala grafički su prikazana na slikama 5.7., 5.8. i 5.9.

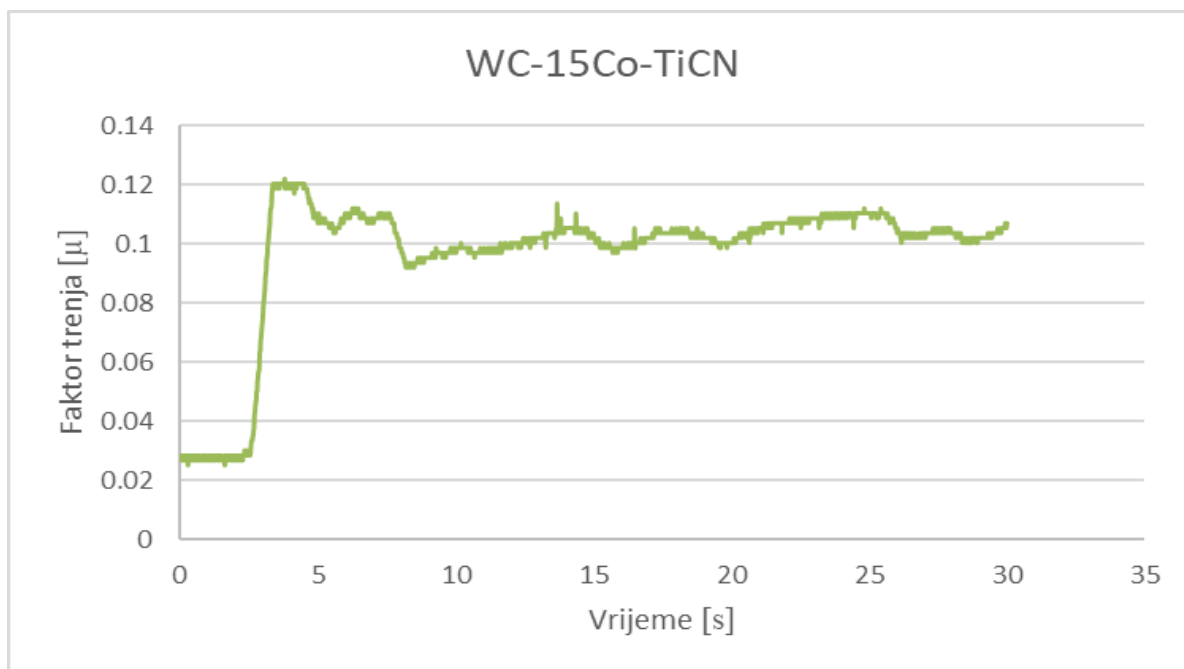


Slika 5.7. Promjena faktora trenja za uzorak WC-5Co-TiBN



Slika 5.8. Promjena faktora trenja za uzorak WC-10Co-TiN



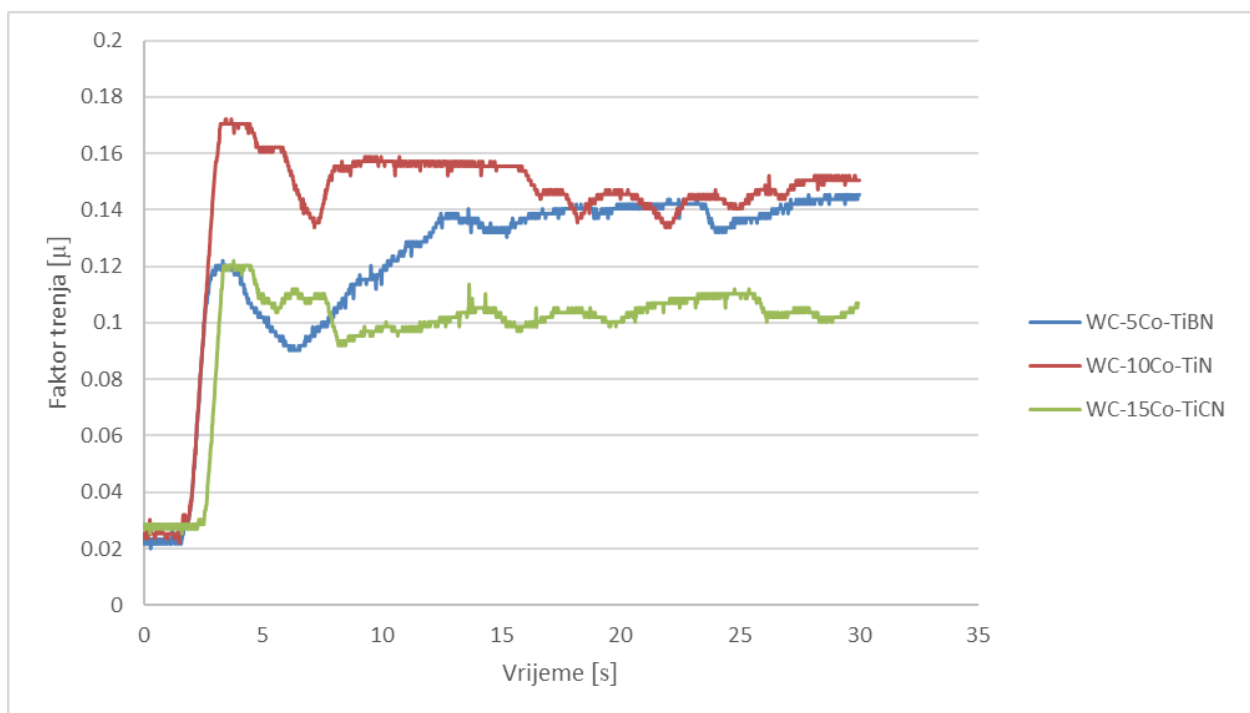


Slika 5.9. Promjena faktora trenja za uzorak WC-15Co-TiCN

Kod uzorka WC-5Co prevučenog titanijevom bor-nitridnom prevlakom (TiBN) koeficijent trenja značajno varira sve do 15 s nakon čega se relativno stabilizira na vrijednosti oko 0,14, slika 5.7. Uzorak WC-10Co prevučen titanijevim nitridom (TiN) pokazuje najveću vrijednost faktora trenja od 0,17 nakon četiri sekunde ispitivanja, a daljnim mjerenjem on blago pada i stabilizira se na vrijednosti od 0,15, slika 5.8.

Zadnji uzorak kod kojeg je mjeran faktor trenja WC-15Co koji sadrži titanijevu karbo-nitridnu prevlaku (TiCN) također karakterizira rast faktora trenja na početku ispitivanja, kao i kod preostala dva uzorka, nakon čega se on djelomično stabilizira na vrijednosti od oko 0,11, slika 5.9.

Na slici 5.10. grafički je prikazana usporedba faktora trenja za sva tri ispitivana uzorka ( WC-5Co-TiBN, WC-10Co-TiN, WC-15Co-TiCN). Iz dijagrama je vidljivo da uzorci WC-5Co-TiBN i WC-10Co-TiN nakon prvotno bitno različitih vrijednosti faktora trenja u dugom dijelu ispitivanja pokazuju gotovo izjednačene vrijednosti koje se kreću oko 0,145. Ovi uzorci također pokazuju veću vrijednost faktora trenja od uzorka WC-15Co-TiCN i to u cijelom vremenskom intervalu ispitivanja.



Slika 5.10. Usporedba faktora trenja za sva tri uzorka

## ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata ispitivanja otpornosti prevučenih tvrdih metala na adhezijsko trošenje može se zaključiti sljedeće:

- Zbog vrlo niskog faktora trenja, tvrdi metali općenito pokazuju veliku otpornost na adhezijsko trošenje. To svojstvo osobito dolazi do izražaja kod njihove primjene kao reznih alata.
- Najveće adhezijsko trošenje zabilježeno je kod uzoraka tvrdog metala s 10% kobalta (WC-10Co) prevučenog titanijevim nitridom (TiN). Nešto manje trošenje javlja se kod uzorka s 5% kobalta (WC-5Co) prevučenog titanijevim bor-nitridom (TiBN), a najveća adhezijska otpornost, a time i najmanje trošenje, zabilježeno je kod tvrdog metala s najvećim udjelom kobalta WC-15Co čije je površina prevučena titanijevom karbo-nitridnom prevlakom.
- Usporedbom rezultata adhezijske otpornosti sa već ranije dobivenim vrijednostima za neprevučene uzorake istog sadržaja kobalta (5, 10, 15 %) može se zaključiti da se trošenje adhezijskim mehanizmom u velikoj mjeri može reducirati primjenom inovativnih tvrdih prevlaka na bazi TiBN, TiN i TiCN nanesenih PACVD postupkom.
- Nakon ispitivanja nisu pronađeni nikakvi vidljivi znakovi trošenja kako na ispitnim uzorcima tako i na prstenima koji su služili kao protupar tijekom ispitivanja.
- Primjenom računalom upravljane ispitne metode prizma po prstenu, moguće je vrlo točno zabilježiti i najmanje varijacije faktora trenja u usporedbi s klasičnom metodom i određivanja pomaka pomoću mjernog sata. Radi se o vrlo preciznoj i vjerodostojnoj metodi koja omogućuje prikupljanje i pohranu velikog broja podataka (1500) u kratkom vremenskom intervalu (30 s).

U cilju daljnjeg proširivanja saznanja o adhezijskoj otpornosti tvrdih metala preporuča se ispitivanja provoditi tijekom duljeg vremenskog perioda kako bi se eventualno zabilježilo naljeppljivanje materijala Također se ispitivanja mogu proširiti i na druge tvrde metale različite vrste i veličine zrna karbidne faze kao i na primjenu ispitnih prstena od nekih drugih metala, a ne čelika.

## LITERATURA

- [1] [https://sestar.irb.hr/instrumenti\\_show.php?ID=1741](https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=1741) (dostupno na dan 17.01.2020).
- [2] <https://matmatch.com/suppliers/cera-cerazitizit/examples/cemented-tungsten-carbide-properties>, (dostupno na dan 30.11.2019).
- [3] D. Ćorić, Posebni metalni materijali – III dio, Fakultetski udžbenik, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [4] Aleksandrov – Fabijanić, T., Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [5] [https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-a-Ti-WC-N-Co-hardmetal-sample-7-sintered-at-1500-C-with-5-bar-N\\_fig6\\_223773604](https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-a-Ti-WC-N-Co-hardmetal-sample-7-sintered-at-1500-C-with-5-bar-N_fig6_223773604), (dostupno na dan 6.12.2019).
- [6] Sandvik Hard Materials, Understanding Cemented Carbide.
- [7] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2009.
- [8] Holmberg, K., Matthews, A.: Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, 1998.
- [9] B.Matijević, M.Stupnišek; Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala;
- [10] M.Gojić; Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Sisak, 2010.
- [11] D.Landek; Podloge za vježbu iz kolegija '*Proizvodne tehnologije*', dio Toplinska obrada, 2013.
- [12] <http://hr.iksvacuum.com/info/the-main-performance-of-dlc-24181174.html> (dostupno na dan 12.01.2020)
- [13] [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-PACVD-system-Table1-Process-parameters-for-the-deposition-of-TiCx\\_fig1\\_258653709](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-PACVD-system-Table1-Process-parameters-for-the-deposition-of-TiCx_fig1_258653709), (dostupno na dan 13.12.2019)
- [14] Kovačić, S.: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [15] <https://cuttingtools.cerazitizit.com/hr/hr/znanje-strojne-obrade/obrada-provrta/savjetnik/hss-e-pm-za-jo-bolje-performanse.html>, (dostupno na dan 17.12.2019)

- [16] Jačan, J.: Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje tvrdih prevlaka proizvedenih PACVD postupkom, FSB, Zagreb, 2016
- [17] <https://www.reade.com/products/titanium-carbo-nitride-ticn-powder>, (dostupno na dan 04.01.2020).
- [18] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/?action=category&site\\_id=141&category\\_id=1790](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/?action=category&site_id=141&category_id=1790), (dostupno na dan 04.01.2020)
- [19] Burnać, J.: Utjecaj toplinske obrade na svojstva tvrdog metala, FSB, Zagreb, 2012. [20]
- [20] G.E.Totten, H.Liang; Surface Modification and Mechanisms; Marcel Dekker, Inc., 2005. <http://hr.iksvacuum.com/info/the-main-performance-of-dlc-24181174.html> (dostupno na dan 12.01.2020)
- [21] [https://www.vuhz.cz/media/povlaky-CVD-a-PACVD/VUHZ\\_coatingcentrum\\_brochure.pdf](https://www.vuhz.cz/media/povlaky-CVD-a-PACVD/VUHZ_coatingcentrum_brochure.pdf) (dostupno na dan 15.01.2020)
- [22] <https://www.indiamart.com/proddetail/ticn-coating-titanium-carbo-nitride-coating-3396504991.html>, (dostupno na dan 03.01.2020)
- [23] <https://www.explainthatstuff.com/cermets.html> (dostupno na dan 14.02.2020)