

# Ispitivanje svojstava prevlake PACVD TiN na aditivno proizvedenoj titanijevoj leguri Ti6Al4V

---

Raguž, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:330433>

*Rights / Prava:* [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Ivan Raguž**

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Ivan Raguž

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se profesoru Darku Landeku na mentorstvu i bezuvjetnoj pomoći tijekom pisanja ovog diplomskog rada te asistentu Jurici Jačanu za izdvojeno vrijeme, savjete i pomoć pri provedbi pokusa za eksperimentalni dio.

Da ne bih nekoga poimence izostavio, zahvaljujem se svom nastavnom osoblju Fakulteta strojarstva i brodogradnje koje nam je ustupilo svoje vrijeme i uređaje za ovaj rad kao i svom nastavnom i odgojnom osoblju koje me podučavalo i odgajalo od mojih vrtićkih dana do završetka ovog studija.

Zahvaljujem se svojim prijateljima za motivaciju i trenutke sreće bez kojih bi mi studiranje bilo puno teže.

Najviše se zahvaljujem svojim roditeljima, bratu, sestri i ostaloj obitelji na strpljenju i svojoj pruženoj ljubavi.

Ivan Raguž



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-14/22-6/1
Ur. broj:	15-1703-22-

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVAN RAGUŽ** Mat. br.: 0035205251

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje svojstava prevlake PACVD TiN na aditivno proizvedenoj titanijevoj leguri Ti6Al4V**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing the properties of the PACVD TiN coating on the additively produced titanium alloy Ti6Al4V**

Opis zadatka:

Titanijeve legure primjenjuju se za strojarske i biomedicinske konstrukcije u kojima se zahtjeva kombinacija dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju. Primjenom aditivne tehnologije rastaljivanja praha titanijevih legura elektronskim snopom moguće je proizvesti konstrukcijske elemente smanjene mase, u odnosu na konvencionalno proizvedene legure, uz zadržavanje slične nosivosti. Za povećanje otpornosti na trošenje titanijeve legure se mogu prevlačiti tvrdim tribološkim prevlakama.

U radu treba opisati:

- Selektivno srašćivanje praha titanijeve legure Ti6Al4V elektronskim snopom.
- Utjecaj parametara aditivnog postupka na mikrostrukturu, hrapavost površine i mehanička svojstva legure.
- Prednosti i nedostatke postupaka prevlačenja PVD i PACVD primijenjenih na titanijeve legure.

Na brušenim i poliranim uzorcima konvencionalno i aditivno proizvedene legure Ti6Al4V provesti postupak prevlačenja PACVD TiN te ispitati kemijski sastav, mikrostrukturu, debljinu, prionjivost i mikrotvrdoću prevlake. Na temelju rezultata ispitivanja predložiti postupak pripreme površine aditivno proizvedene legure Ti6Al4V za nanošenje PACVD prevlaka.

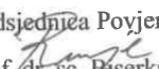
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
29. rujna 2022.

Rok predaje rada:  
1. prosinca 2022.

Predvideni datum obrane:  
12. prosinca do 16. prosinca 2022.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
POPIS KRATICA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. TITANIJ I TITANIJEVE LEGURE.....	2
2.1. Tehnički čisti titanij .....	2
2.2. Titanijeve legure .....	4
2.2.1. Titanijeve $\alpha$ legure .....	5
2.2.2. Titanijeve $\beta$ legure .....	5
2.2.3. Titanijeve $\alpha+\beta$ legure .....	6
2.2.3.1. Potpuno lamelarna struktura .....	8
2.2.3.2. Bi-modalna (duplex) struktura.....	9
2.2.3.3. Izotropna struktura .....	10
3. PROIZVODNJA TITANIJEVIH LEGURA ADITIVNIM TEHNOLOGIJAMA.....	12
3.1. Selektivno pretaljivanje laserskim snopom.....	12
3.2. Nanošenje laserskim snopom.....	13
3.3. Pretaljivanje snopom elektrona.....	14
3.4. Svojstva titanijevih legura proizvedenih aditivnim postupcima .....	16
4. PREVLAČENJE TITANIJEVIH LEGURA PACVD POSTUPKOM .....	18
4.1. Postupci prevlačenja u parnoj fazi .....	18
4.1.1. PVD postupak .....	19
4.1.2. CVD postupak.....	20
4.1.3. PACVD postupak.....	20
4.2. Pregled svojstava tvrdih prevlaka na titanijevim legurama i svojstva PACVD prevlaka.....	21
5. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINSKOG SLOJA .....	23
5.1. Hrapavost površine .....	23
5.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake.....	24
5.3. Ispitivanje debljine prevlake .....	25
5.4. Ispitivanje kemijskog sastava EDS metodom.....	26
5.5. Ispitivanje mikro i nanotvrdoće .....	26
6. PRIPREMA I PROVEDBA ISPITIVANJA .....	29
6.1. Prevlačenje prevlakom TiN postupkom PACVD .....	29
7. REZULTATI ISPITIVANJA .....	31

---

7.1. Hrapavost površine .....	31
7.2. Mikrotvrdoća ispitnih uzoraka prije prevlačenja .....	32
7.3. Mjerenje nanotvrdoće prevlake TiN .....	34
7.4. Adhezivnost prevlake prema normi VDI 3198 .....	36
7.5. Mjerenje debljine prevlake kalotestom .....	38
7.6. Mjerenje debljine prevlake svjetlosnom mikroskopijom na metalografskom uzorku .....	40
7.7. Analiza kemijskog sastava prevlaka EDS metodom.....	42
7.8. Analiza mikrostrukture legure Ti6Al4V .....	43
8. DISKUSIJA .....	45
9. ZAKLJUČAK.....	47
LITERATURA.....	48
PRILOZI.....	50

**POPIS SLIKA**

Slika 1. HCP rešetka $\alpha$ -titanija (lijevo) i BCC rešetka $\beta$ -titanija (desno) [1].....	3
Slika 2. Utjecaj legirnih elemenata na prijelaznu temperaturu [1].....	4
Slika 3. Boeing 777 [3] .....	6
Slika 4. Momentna cijev kočnice aviona [1].....	6
Slika 5. Fazne transformacije u ovisnosti o temperaturi i betagenim legirnim elementima [1]	7
Slika 6. Toplinsko-mehanička obrada na potpuno lamelarnu stukturu [1] .....	8
Slika 7. Mikrostruktura pri brzini hlađenja od a) 1 K/min b) 100 K/min i c) 1000 K/min [1]..	9
Slika 8. Toplinsko-mehanička obrada na duplex strukturu [1] .....	9
Slika 9. Prvi način toplinsko-mehaničke obrade na izotropnu strukturu [1].....	10
Slika 10. Drugi način toplinsko-mehaničke obrade na izotropnu strukturu [1].....	11
Slika 11. Shematski prikaz postupka SLM [4].....	13
Slika 12. Shematski prikaz postupka LMD [4] .....	14
Slika 13. Shema uređaja za EBM postupak [4].....	15
Slika 14. Shematski prikaz postupka EBM [7] .....	16
Slika 15. Mehanizam nastanka pora [9] .....	16
Slika 16. Mehanička svojstva u ovisnosti o strukturi [10] .....	17
Slika 17. Postupci modificiranja i prevlačenja [11] .....	18
Slika 18. Faze PVD postupka [12] .....	19
Slika 19. Shematski prikaz postupka PACVD [11] .....	20
Slika 20. Shema metode za mjerenje trošenja [14] .....	22
Slika 21. Zglobovi bedrene kosti od legura CoCr i Ti6Al4V [15].....	22
Slika 22. Karakteristične duljine za mjerenje hrapavosti [17] .....	23
Slika 23. Razredi klasifikacije za VDI test [18].....	24
Slika 24. Shema kalotesta [19] .....	25
Slika 25. Otisak kuglice kod kalotesta [19].....	25
Slika 26. Shema mjerenja nanotvrdoće [21] .....	27
Slika 27. Šarže uzoraka Ti6Al4V prevučene prevlakom PACVD TiN na a) konvencionalnoj leguri i b) EBM leguri .....	30
Slika 28. Profil hrapavosti prevlake PAVCD TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V.....	32
Slika 29. Profil hrapavosti prevlake PAVCD TiN na aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V.	32
Slika 30. Histereza sile i dubine prodiranja kod mjerenja nanotvrdoće.....	34
Slika 31. Određivanje adhezivnosti prevlake na Rockwell C tvrdomjeru .....	36
Slika 32. Otisci nakon utiskivanja indentora u prevlaku TiN na leguri Ti6Al4V.....	37
Slika 33. Uređaj Tribotechnic calotester za ispitivanje debljine prevlake .....	38
Slika 34. Otisci nakon trošenja PACVD TiN prevlake na kalotesteru na Ti6Al4V leguri dobivenom a) konvencionalnom proizvodnjom i b) aditivnom proizvodnjom.....	39
Slika 35. Poprečni presjek konvencionalne legure Ti6Al4V .....	40
Slika 36. Poprečni presjek aditivno proizvedene legure Ti6Al4V .....	41
Slika 37. Difraktogrami PACVD TiN prevlake nanese na leguru Ti6Al4V proizvedene a) konvencionalnim postupcima, b) EBM postupkom.....	42
Slika 38. Površina prevlake PACVD TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V	43
Slika 39. Površina prevlake PACVD TiN na aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V .....	44



---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Usporedba svojstava [1] .....	2
Tablica 2. Kemijski sastav legure Ti6Al4V .....	29
Tablica 3. Parametri postupka prevlačenja .....	30
Tablica 4. Uvjeti mjerenja hrapavosti .....	31
Tablica 5. Parametri hrapavosti.....	31
Tablica 6. Vrijednosti mikrotvrdoće u jezgri legure Ti6Al4V.....	33
Tablica 7. Izmjerene vrijednosti nanotvrdoće na prevlaci TiN na EBM proizvedenoj leguri Ti6Al4V.....	35
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti nanotvrdoće na prevlaci TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V [11].....	35
Tablica 9. Vrijednosti kalotesta.....	40
Tablica 10. Podaci o debljini prevlake .....	41
Tablica 11. Pregled svih ispitanih svojstava prevlake PACVD TiN.....	45

---

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Opis oznake</b>
$E$	GPa	Modul elastičnosti
$\rho$	$\text{g/cm}^3$	Gustoća
$l_t$	mm	Duljina ispitivanja
$l_n$	mm	Duljina vrednovanja
$l_r$	mm	Referentna duljina
$R_a$	$\mu\text{m}$	Srednji korak elementa profila
$R_p$	$\mu\text{m}$	Maksimalna visina vrha profila
$R_z$	$\mu\text{m}$	Srednja visina neravnina
$Ed$	$\mu\text{m}$	Debljina prevlake
$x$	$\mu\text{m}$	Debljina vanjskog prstena
$y$	$\mu\text{m}$	Udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena
$D$	mm	Promjer kuglice
$F_{\max}$	N	Maksimalna sila utiskivanja
$h_{\max}$	mm	Maksimalna dubina prodiranja prilikom indentacije
$h_p$	mm	Trajna dubina prodiranja nakon prestanka djelovanja sile
$HM$	$\text{N/mm}^2$	Tvrdoća po Martensu
$HM_s$	$\text{N/mm}^2$	Tvrdoća po Martensu određena iz nagiba krivulje
$H_{IT}$	$\text{N/mm}^2$	Indentacijska tvrdoća
$E_{IT}$	$\text{N/mm}^2$	Modul elastičnosti indentacije
$C_{IT}$	$\text{N/mm}^2$	Indentacijsko puzanje
$\eta_{IT}$	%	Omjer elastičnog i ukupnog rada

---

**POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
PACVD	<i>Plasma asisted chemical vapour deposition</i> – Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> – Energetski disperzivna spektroskopija
HCP	<i>Hexagonal close packed</i> – Hekasgonalno gusto slagana rešetka
BCC	<i>Body centered cubi c</i> – Prostorno centrirana rešetka
CAD	<i>Computer Aided Design</i> – računalom potpomognuto oblikovanje
SLM	<i>Selective laser melting</i> – Selektivno pretaljivanje laserskim snopom
LMD	<i>Laser metal deposition</i> – Nanošenje laserskim snopom
EBM	<i>Electron beam melting</i> – Pretaljivanje snopom elektrona
PVD	<i>Physical vapour deposition</i> – Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> – Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi
VDI	<i>Verein Deutscher Ingenieure</i> – Udruga njemačkih inženjera
ISO	<i>International Organisation for standardization</i> – Međunarodna organizacija za standardizaciju

**SAŽETAK**

Teorijski se dio rada sastoji od četiri poglavlja u kojima su opisana svojstva i primjena titanijevih legura nakon kojih slijedi opis aditivnih tehnologija i svojstva tako dobivenih titanijevih legura s posebnom pozornošću na Ti6Al4V. Sljedeći dio posvećen je postupcima prevlačenja s fokusom na PACVD postupak i TiN prevlake. Završno poglavlje teorijskog dijela opisuje metode karakterizacije kojima je opisano stanje površine u eksperimentalnom dijelu.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je kemijski sastav EDS metodom, svojstva hrapavosti površine, prionjivosti i debljine prevlake te nanotvrdoća TiN prevlake nanosene PACVD postupkom. Svojstva prevlake PACVD TiN na aditivno i konvencionalno proizvedenoj titanijevoj leguri Ti6Al4V sličnih su vrijednosti i potvrđuju mogućnost uspješnog prevlačenja aditivno proizvedene legure.

Ključne riječi: titanij, Ti6Al4V, aditivna proizvodnja, PACVD, prionjivost, nanotvrdoća

---

**SUMMARY**

The theoretical part of this thesis consists of four chapters which examine the properties and application of titanium alloys followed by a description of additive manufacturing of titanium alloys with focus on titanium alloy Ti6Al4V. The next chapter describes processes of coating the materials with focus on PACVD process and TiN coatings. The last chapter is about surface characterization methods which were used to describe a surface condition in experimental part. In the experimental part chemical composition by EDS method, surface roughness, nanohardness, adhesion and thickness of TiN coating applied by PACVD have been examined. The properties of PACVD TiN coating on conventionally and additively manufactured Ti6Al4V alloy have similar values and confirm a possibility of successful coating of additive manufactured alloy.

Key words: titanium, Ti6Al4V, additive manufacturing, PACVD, adhesion, nanohardness

# **TEORIJSKI DIO**

## **1. UVOD**

Zbog svojih dobrih mehaničkih i antikorozijskih svojstava kao i izvrsne biokompatibilnosti titanij i njegove legure imaju široko područje primjene od automobilske, zrakoplovne, vojne industrije do primjene u medicini. Uz razvoj aditivnih tehnologija i primjenu istih na titanijeve legure širi se i sama primjena titanijevih legura te se olakšava izrada predmeta komplicirane geometrije kao i personaliziranih implantata za medicinsku industriju uz poboljšanje mehaničkih svojstava. Nanošenjem tvrdih prevlaka dodatno povećavamo otpornost na trošenje. U eksperimentalnom dijelu rada provest će se nanošenje PACVD prevlake TiN na uzorke titanijeve legure Ti6Al4V proizvedene konvencionalnim postupcima i aditivnim postupkom, sinteriranjem elektronskim snopom.

Cilj ovog rada je odrediti utjecaj postupka proizvodnje na svojstva prevlake te ispitati svojstva prevlake: kemijski sastav, tvrdoću, debljinu prevlake i prionjivost.

## 2. TITANIJ I TITANIJEVE LEGURE

Titanij je kao kemijski element zastupljen u Zemljinoj kori sa 0,6% što ga čini četvrtim najzastupljenijim elementom u Zemljinoj kori odmah iza aluminija, željeza i magnezija. U prirodi ga nalazimo u rudama ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutil ( $\text{TiO}_2$ ) [1]

### 2.1. Tehnički čisti titanij

Kroz povijest bilo je nekoliko pokušaja da se dobije čisti titanij iz njegovih ruda. Danas je u komercionalnoj primjeni ostao samo Krollov proces koji je istisnuo iz primjene neekonomičan Hunterov proces. Krollov proces patentiran je krajem 30-ih godina u Luksemburgu. Titanij je dosta poželjan materijal zbog visokog omjera čvrstoće i gustoće usporedno s metalima kao što su željezo, nikal i aluminij, no zbog svoje visoke cijene proizvodnje primjenjuje se samo u određenim industrijskim granama. Tablica 1 pokazuje usporedbu svojstava s drugim tehničkim metalima [1].

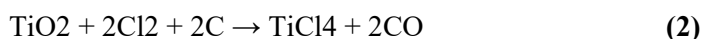
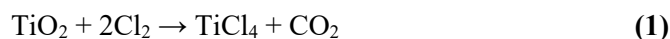
Tablica 1. Usporedba svojstava [1]

	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura tališta / °C	1670	1538	1455	660
Kristalna struktura	HCP→BCC	FCC→BCC	FCC	FCC
Modul elastičnosti $E$ / GPa	115	215	200	72
Granica razvlačenja / MPa	1000	1000	1000	500
Gustoća $\rho$ / gm/cm <sup>3</sup>	4,5	7,9	8,9	2,7
Usporedna korozivna postojanost	Vrlo visoka	Niska	Srednja	Visoka
Afinitet prema kisiku	Vrlo visok	Nizak	Nizak	Visok
Usporedna cijena metala	Vrlo visoka	Niska	Visoka	Srednja

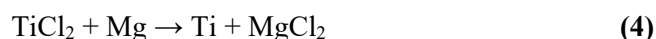
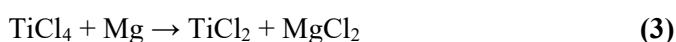
Razlog visoke cijene titanijske, unatoč tome što je četvrti zastupljeni element u zemljinoj kori, jest njegov visoki afinitet prema kisiku što stvara potrebu da se proizvodi u atmosferi inertnih



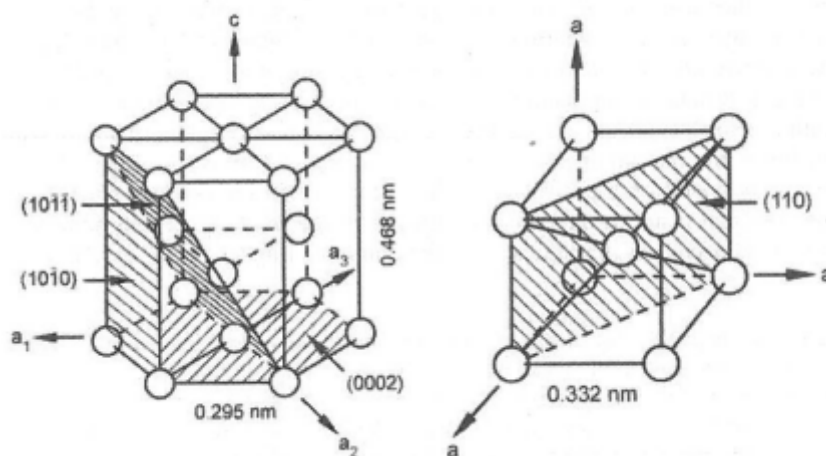
plinova. Da bi se Krollovim procesom dobio tehnički čisti titanij potrebno je prethodno napraviti međukorak u kojem se kloridira ruda titanija. To se odvija prema jednadžbi (1) ili (2).



Titanijev klorid je tekućina s vrelištem od 136 °C tako da se destilira kako bi se pročistila. Nakon pročišćavanja slijedi redukcija magnezijem pri 800-850 °C koja se odvija u dva koraka prema jednadžbama (3) i (4).



Tako dobiveni titanij ima prilično poroznu strukturu pa se takav titanij kolokvijalno naziva titanijeva spužva. Zbog svoje poroznosti magnezijev klorid može zaostati u unutar strukture pa se titanijeva spužva pročišćava kiselinom, propuhivanjem ili vakuumiranjem. Nakon što se titanijeva spužva dovoljno pročisti slijedi usitnjavanje spužve te pretaljivanje u ingote. Čisti se titanij pojavljuje u dvije alotropske modifikacije. Do temperature od 882 °C pojavljuje se u HCP kristalnoj rešetki i naziva se  $\alpha$ -titanij dok pri višim temperaturama prelazi u BCC kristalnu rešetku koja se naziva  $\beta$ -titanij. Slika 1 prikazuje titanijeve alotropske modifikacije kao i parametre kristalnih rešetaka [1].



Slika 1. HCP rešetka  $\alpha$ -titanija (lijevo) i BCC rešetka  $\beta$ -titanija (desno) [1]

Tehnički čisti titanij, iako boljih korozivskih svojstava od nekih nehrđajućih čelika, koristi uglavnom za izradu zavojnica izmjenjivača topline te spremnike i cijevi u kemijskim

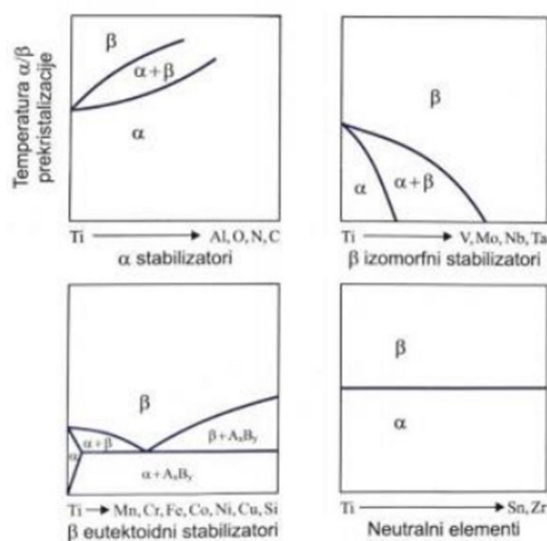
postrojenjima. Ukoliko se prednost pri izboru materijala da nekoj od titanijevih legura velika je vjerojatnost da je to uslijed lošijih mehaničkih svojstava, posebno čvrstoće. Kako legirni elementi utječu na faze i temperaturu prijelaza tako, analogno dijelimo titanijeve legure na  $\alpha$ -legure  $\beta$ -legure te  $\alpha+\beta$  legure [1].

## 2.2. Titanijeve legure

Poboljšanje mehaničkih svojstava tehničkog titanija provodi se legiranjem. Legirni elementi dijele se ovisno o utjecaju na prijelaznu temperaturu iz HCP u BCC kristalnu rešetku u dvije skupine:

- $\alpha$ -stabilizatori (Al, O, N, C)
- $\beta$ -stabilizatori (V, Mb, Nb)

Dodatkom  $\alpha$ -stabilizatora povisujemo temperaturu transformacije. Valja nadodati da u  $\alpha$ -stabilizatore spadaju i bor, galij i germanij, ali se ne koriste zbog svoje slabe topivosti u usporedbi sa aluminijem ili kisikom. Legiranjem sa  $\beta$ -stabilizatorima snižavamo temperaturu pretvorbe te s dovoljnim dodatkom tih elemenata možemo sniziti prijelaznu temperaturu do sobne. Postoji još jedna podskupina  $\beta$ -stabilizatora. Za razliku od vanadija, molibdena i niobija koji izomorfno snižavaju prijelaznu temperaturu postoje i elementi koji to provode na način da stvaraju eutektoidne faze. Tu spadaju krom, željezo i silicij, a rjeđe se koriste nikal bakar, mangan, volfram, paladij i bizmut. Slika 2. prikazuje način na koji legirni elementi mijenjaju titanijeve faze [1].



Slika 2. Utjecaj legirnih elemenata na prijelaznu temperaturu [1]

### 2.2.1. Titanijeve $\alpha$ legure

Titanijeve  $\alpha$  legure su titanijeve legure koje pri sobnoj temperaturi imaju HCP kristalnu rešetku. Ove legure obično sadrže supstitucijske alifagene legirne elemente (aluminij i kositar) ili intersticijske alifagene elemente (kisik, ugljik, dušik) koji su topivi u heksagonalnoj kristalnoj rešetci titanija. Ove legure mogu sadržavati tragove nečistoća poput željeza, vanadija i molibdena. Budući ove legure imaju istu strukturu kao i čisti titanij on se često svrstava u ove legure te su te legure poredane u razrede prema čistoći odnosno udjelu preostalih elemenata, a to direktno utječe na njihova mehanička svojstva. Ovaj tip legura ima relativno mali udio legirnih elemenata pa je zbog toga praktički neprimjeren za toplinsku obradu. S druge strane, zbog takve mikrostrukture sve legure koje pripadaju ovoj skupini imaju dobru zavarljivost. Jedini način da toplinski obrađujemo ove legure je da mijenjamo veličinu kristalnih zrna, no jako je malo istraživanja i ispitivanja napravljeno na tu temu te nema sistematiziranih podataka što se tiče zamora materijala i načinima na koje propagiraju pukotine pri zamoru. Razlog tome je što se ove legure koriste uglavnom zbog svojih odličnih antikorozivnih svojstava u uvjetima jako malih mehaničkih opterećenja. Ove legure pokazuju jako dobru otpornost na koroziju u procjepu unatoč tome što su metali sa pasivnim slojem oksida osjetljivi na ovu vrstu korozije. Otpornost na koroziju u procjepu je veća u usporedbi s nehrđajućim čelicima i niklovim legurama [1].

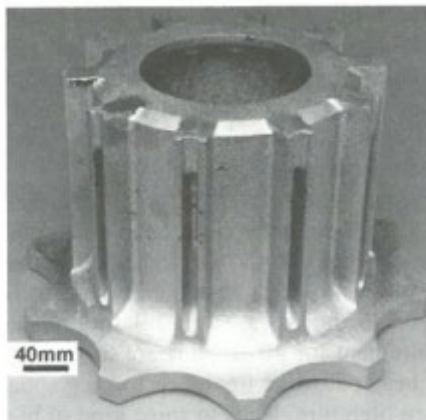
### 2.2.2. Titanijeve $\beta$ legure

Titanijeve  $\beta$  legure su titanijeve legure koje imaju  $\beta$  fazu odnosno BCC kristalnu rešetku. Stabilnost  $\beta$  faze pri sobnoj temperaturi osiguravaju betageni elementi poput vanadija, molibdena i niobija koji se najčešće koriste [1]. Zbog svoje BCC kristalne rešetke legure su vrlo duktilne i lako obradive pri sobnoj temperaturi, no BCC kristalna rešetka ima nagli pad duktilnosti pri niskim temperaturama, stoga se ove legure ne koriste kao materijali za kriogenu primjenu. Moguće ih je očvrstnuti precipitacijom te činjenicom da su legirni elementi dobro topivi u rešetci titanija što smanjuje volumen i povećava gustoću [2]. Zbog svoje temperaturne postojanosti i zadržavanja svojstava u širokom dijapazonu povišenih i visokih temperatura koristi se često u zrakoplovnoj i industriji svemirskih letjelica. Uzrok takvoj primjeni nauštrb najčešće korištene titanijeve legure Ti6Al4V leži u većoj čvrstoći  $\beta$  legura. Prvi komercijalni zrakoplov koji je po volumenu koristio više  $\beta$  legura od  $\alpha+\beta$  Ti6Al4V legure jest Boeing 777.

Dijelovi koji na kojima je došlo do zamjena legure su podvozje zrakoplova i dijelovi kočnica [1].



Slika 3. Boeing 777 [3]

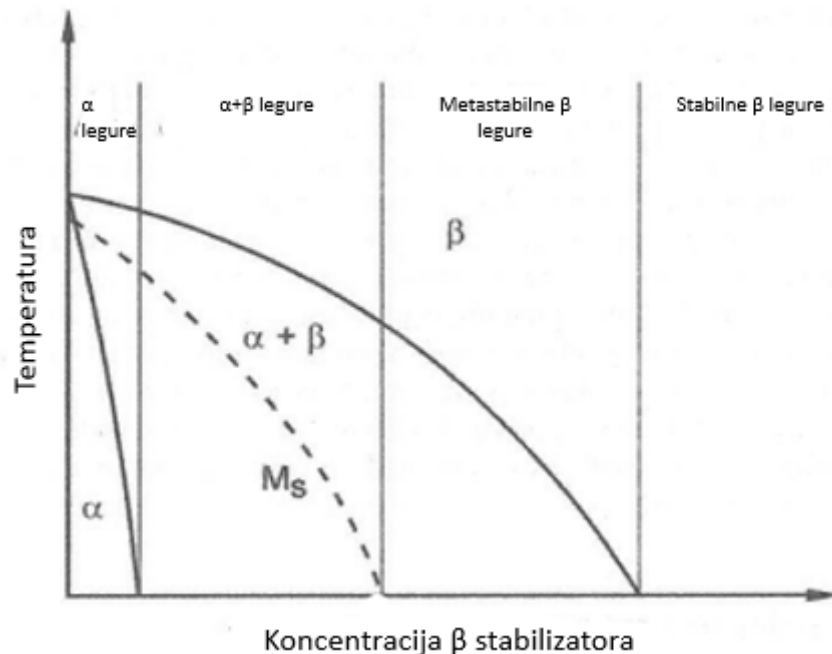


Slika 4. Momentna cijev kočnice aviona [1]

### 2.2.3. Titanijeve $\alpha+\beta$ legure

Klasifikacija titanijevih legura i svrstavanje u  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\alpha+\beta$  legure isključivo vezujući ih uz kristalnu rešetku je uobičajeno, no takva klasifikacija može biti zbunjujuća. Razlog leži u tome što sve  $\alpha$  legure sadrže mali udio  $\beta$  faze. Određivanje u koju skupinu spada određena titanijeva legura bi bila točnija ako se za definiciju titanijevih  $\alpha$  legura uzme da su to titanijeve legure koje ne mijenjaju mikrostrukturu ni svojstva toplinskom obradom. Problem s  $\beta$  legurama je što

se njih ne može nazvati stabilnima jer većina njih spada u metastabilno područje gdje se izlučuje i  $\alpha$  faza. Stabilne su tek na višim temperaturama što se vidi na dijagramu na slici 5 [1].



**Slika 5. Fazne transformacije u ovisnosti o temperaturi i betagenim legirnim elementima [1]**

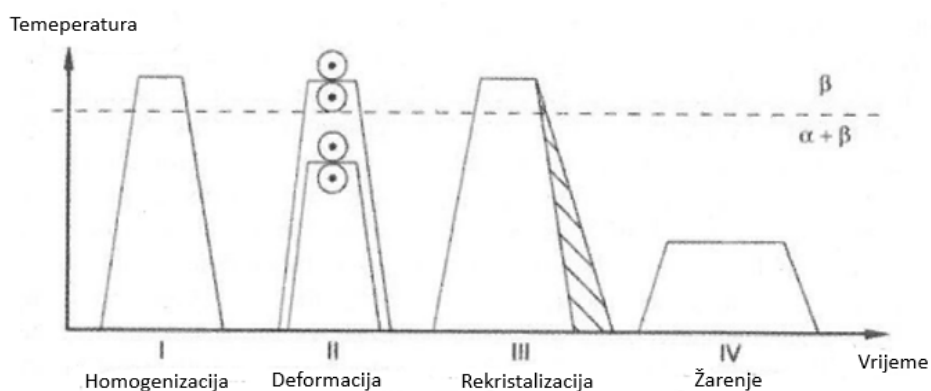
Ispravna definicija titanijevih  $\beta$  legura bi bila da su one takve titanijeve legure kod kojih naglim hlađenjem ne dolazi do martenzitne pretvorbe. Legure koje imaju manje od 10%  $\beta$  faze u ekvilibrijumu nazivamo „približno  $\alpha$ “ legure i njihova je primjena u uvjetima visokih temperatura. Legure s više od 10%  $\beta$  faze u volumnom udjelu legure te čija je temperatura početka martenzitne pretvorbe  $M_s$  viša od sobne nazivamo  $\alpha+\beta$  titanijevim legurama. Njih karakterizira mogućnost martenzitne pretvorbe i prisutnost  $\alpha$  i  $\beta$  faza u strukturi materijala. S obzirom da su  $\alpha+\beta$  legure toplinski obradive moguće je postići tri različite mikrostrukture kod ovog tipa legura. To su redom:

- Potpuno lamelarna struktura
- Bi-modalna (duplex) struktura
- Izotropna struktura

U ovu skupinu legura spada i najčešće korištena titanijeva legura Ti6Al4V na koju odlazi 55% mase titanija proizvedene u svijetu tako da se sljedeći opisi različitih mikrostruktura uglavnom odnose na nju [1].

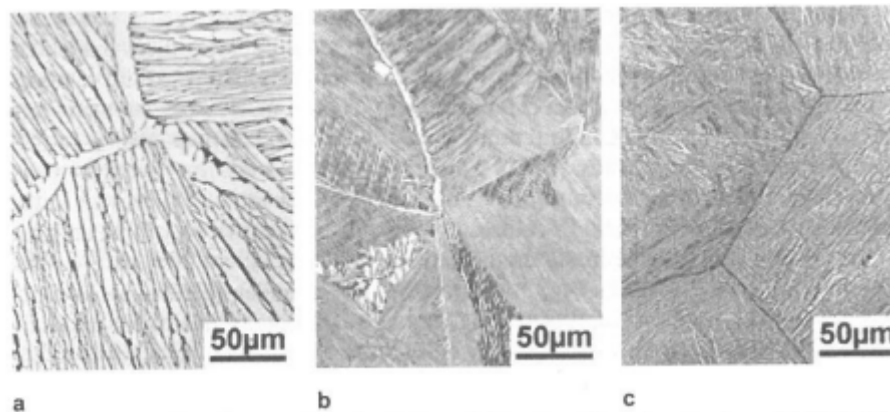
### 2.2.3.1. Potpuno lamelarna struktura

Slika 6. prikazuje 4 koraka za dobivanje potpuno lamelarne strukture [1]



**Slika 6. Toplinsko-mehanička obrada na potpuno lamelarnu strukturu [1]**

U prvom se koraku struktura homogenizira u  $\beta$  području nakon koje slijedi deformiranje kovanjem ili valjanjem u  $\beta$  ili  $\alpha+\beta$  području. Treći je korak rekristalizacijsko žarenje koja se odvija na temperaturama 30-50 K iznad  $\beta$  područja kako veličina zrna  $\beta$  faze ne bi bila prevelika. Najveći utjecaj na mikrostrukturu ima brzina hlađenja iz ovog područja. Brzina hlađenja utječe na volumen popunjen isključivo  $\alpha$  fazom ( $\alpha$  kolonije),  $\alpha$  lamele, te debljinu  $\alpha$  sloja na granicama zrna  $\beta$  faze. Porastom brzine hlađenja svi navedeni parametri opadaju pa tako pri sporom ohlađivanju dolazi do grube strukture nalik Widmanstättenovoj mikrostrukтури, a pri brzom do strukture igličastog martenzita što je promatrano pod svjetlosnim mikroskopom vidljivo na slici 7 [1].

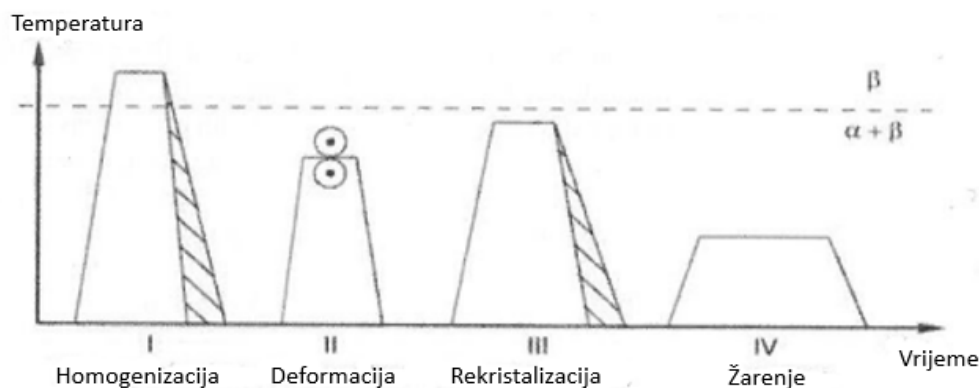


Slika 7. Mikrostruktura pri brzini hlađenja od a) 1 K/min b) 100 K/min i c) 1000 K/min [1]

Rekristalizacijom u  $\beta$  području povećavamo lomnu žilavost obratka te smanjujemo brzinu propagacije pukotine stoga se predmeti žare na ovaku strukturu kada imaju primjenu na lomno kritičnim mjestima. Nedostatak obradaka od ovakve mikrostrukture je niska dinamička izdržljivost. Valja naglasiti da do martenzitne pretvorbe dolazi pri brzinama hlađenja višim od 1000 K/min što znači da se martenzitna struktura ne nalazi u velikim obradcima zbog termodinamičke masivnosti. U četvrtom koraku slijedi žarenje kako bi intermetalni spoj  $Ti_3Al$  precipitacijski očvrsnuo [1].

#### 2.2.3.2. Bi-modalna (duplex) struktura

Slika 8. prikazuje dobivanje duplex strukture kod  $\alpha+\beta$  titanijevih legura [1]

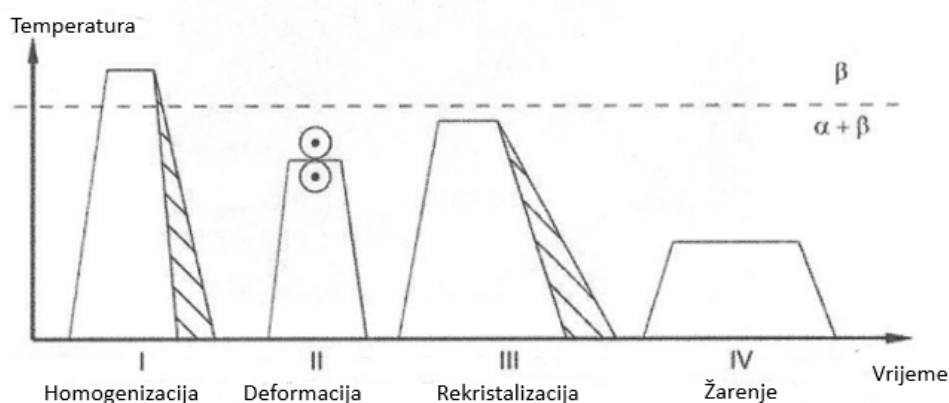


Slika 8. Toplinsko-mehanička obrada na duplex strukturu [1]

Dobiva se različitom brzinom hlađenja u koraku homogenizacije čime se kontrolira veličina  $\alpha$  lamela. Drugi korak ili korak deformacije se odvija na temperaturama ispod  $\beta$  područja, odnosno u  $\alpha+\beta$  području. Prilikom deformiranja dolazi do izvitoperenja HCP rešetki  $\alpha$  faze i BCC rešetki  $\beta$  faze što dovodi do gomilanja dislokacija i posljedično povećanja vrijednosti mehaničkih svojstava. U trećem koraku ili koraku rekristalizacije dolazi do rekristalizacije primarne  $\alpha$  faze ( $\alpha_p$ ) koja se nalazi na trojnoj točki rekristalizacije  $\beta$  faze. Tako da u strukturi imamo dvije vrste zrna  $\alpha$  i  $\beta$ . Nakon žarenja kao i kod lamelarne strukture dolazi do žarenja poradi precipitacijskog očvrnuća. Postizanjem duplex mikrostrukture povećava otpornost na puzanje pa se takva toplinska obrada vrši na predmetima za visokotemperaturnu primjenu [1].

### 2.2.3.3. Izotropna struktura

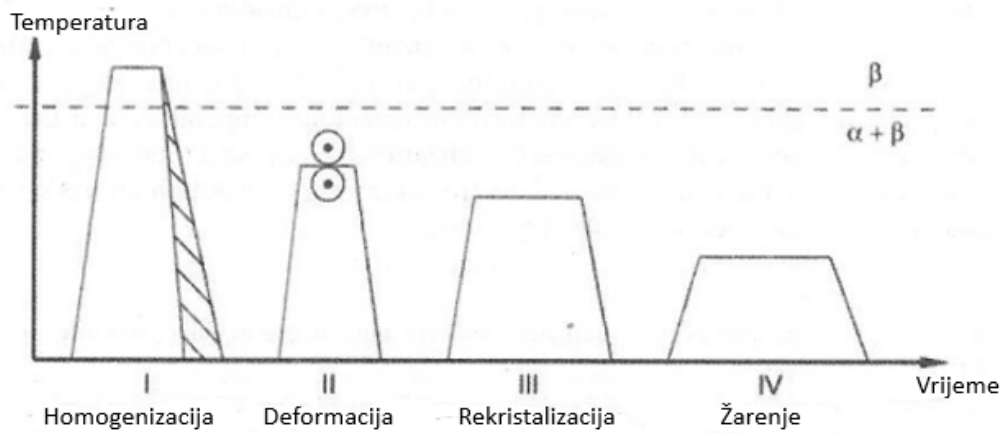
Dobivanje izotropne strukture moguće je postići na 2 načina i razlikuje se od dobivanja duplexa samo u trećem koraku rekristalizacije. Slika 9. prikazuje prvi način za dobivanje izotropne strukture [1].



Slika 9. Prvi način toplinsko-mehaničke obrade na izotropnu strukturu [1]

Prilikom rekristalizacije odnos veličine zrna ovisi samo brzini hlađenja nakon rekristalizacije te ako je ta brzina dovoljno mala samo će  $\alpha_p$  faza rasti te se  $\alpha$  lamelle neće izlučivati po granicama  $\beta$  zrna što rezultira izotropnom strukturom. Drugi način prikazan na slici 10. je da se rekristalizacija obavlja na nižoj temperaturi od rekristalizacije za duplex prilikom čega dolazi do razvoja  $\alpha$  faze direktno iz deformiranih lamela [1].





Slika 10. Drugi način toplinsko-mehaničke obrade na izotropnu strukturu [1]

### 3. PROIZVODNJA TITANIJEVIH LEGURA ADITIVNIM TEHNOLOGIJAMA

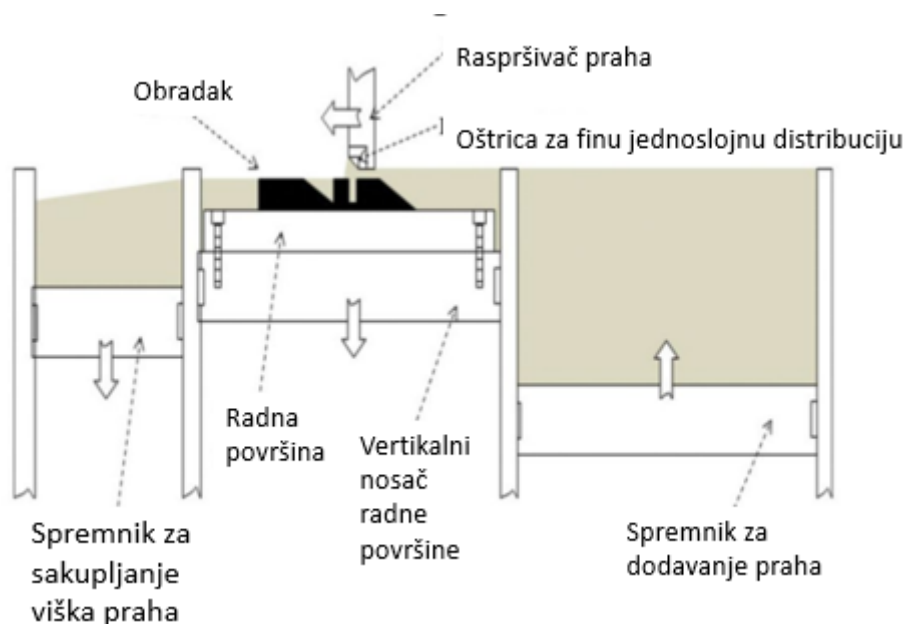
Aditivne tehnologije su proces slojevitog spajanja materijala u traženi oblik koji se prethodno generira kao 3D model. Da bi se postigao konačni oblik proizvoda potrebno je selektivno rastaliti materijal kako bi kasnije moglo doći do očvrnuća. Selektivno rastaljivanje se provodi pomoću usmjerenog izvora topline. Proces započinje izradom trodimenzionalnog CAD modela koji može biti inovativan dizajn ili se može dobiti reverzibilnim inženjeringom pomoću tomografije. Dalje se kompjuterski trodimenzionalni model konvertira u .stl datoteku te se pomoću algoritama siječe u dvodimenzionalne ravnine koje su paralelne sa smjerom izrade. Aditivne tehnologije imaju širok raspon primjene. Primjenjuju se automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, a čak i pri proizvodnji nakita. Najširu primjenu imaju u medicinskoj industriji. Razlog primjene aditivnih tehnologija su njene brojne prednosti naspram konvencionalne proizvodnje. Glavna prednost aditivnih tehnologija je mogućnost izrade predmeta komplicirane geometrije. Ta prednost posebno dolazi do izražaja kod izrade medicinskih implantata jer se oni moraju maksimalno prilagoditi krajnjem korisniku, a ljudske kosti i zglobovi imaju prilično kompliciranu geometriju [4]. Prema nekim istraživanjima, implantati proizvedeni aditivnim tehnologijama pokazuju bolju otpornost na trošenje i bolja antikorozivna svojstva [5]. Osim komplicirane geometrije moguće je napraviti i porozan materijal, što predstavlja odličnu mogućnost za izradu implantata koji trebaju biti porozni. Ostale prednosti aditivnih tehnologija su manja potrošnja energije, te unatoč visokim inicijalnim troškovima nabave strojeva sami alati i zamjenski dijelovi su jeftini [6]. Zbog različitih materijala kojima se koriste pri proizvodnji aditivnim tehnologijama, te kao i specifičnim primjenama postoje i nekoliko tipova aditivnih tehnologija. To su:

- Selektivno lasersko srašćivanje (pretaljivanje)
- Pretaljivanje snopom elektrona
- Depozicija metala laserom [4]

#### 3.1. Selektivno pretaljivanje laserskim snopom

Mehanizam rada kod selektivnog laserskog sinteriranja i selektivnog laserskog pretaljivanja je isti. Jedina razlika je u tome što se u prvom slučaju prah sinterira dok se u drugome rastaljuje. Za sinteriranje (pretaljivanje) koristi se iterbijev laser snage ne veće od 1 kW. Proces započinje nanošenjem sloja praha na radnu površinu. Debljina sloja varira od 15 do 150  $\mu\text{m}$ . Nakon što

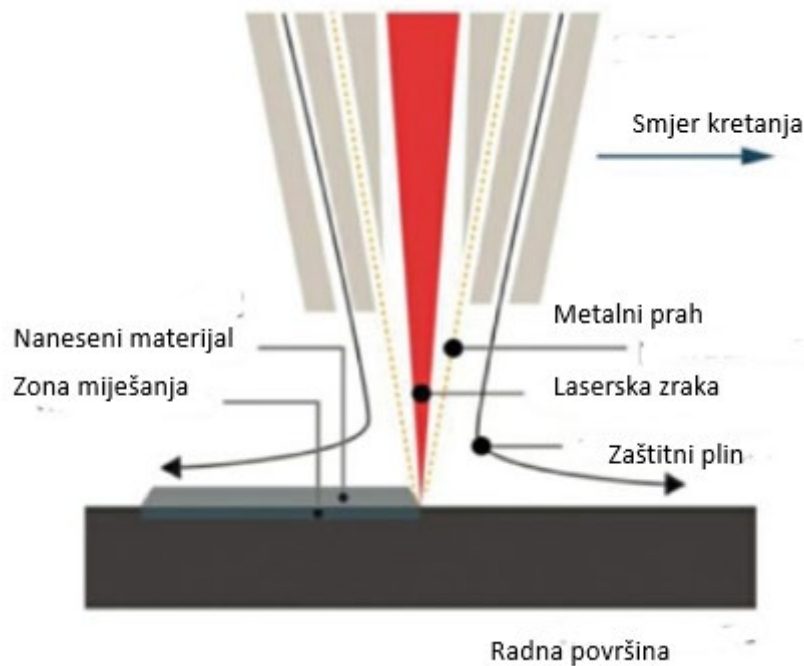
je sloj nanesen laserska zraka, prema podacima iz CAD modela, sinterira (pretaljuje) taj sloj. Nakon što se taj korak završi, radna površina se spušta za debljinu sloja pomoću vertikalnih nosača na koje je pričvršćena te proces kreće ponovno tako da se nanosi novi sloj praha. Postupak se iterativno ponavlja sve dok se ne nanese svi slojevi odnosno dobije treća dimenzija (visina) i proizvod bude gotov. Slika 11. prikazuje shemu stroja za selektivno lasersko srašćivanje (pretaljivanje) (eng. *Selective Laser Melting*) [4].



Slika 11. Shematski prikaz postupka SLM [4]

### 3.2. Nanošenje laserskim snopom

Za razliku od selektivnog laserskog srašćivanja (pretaljivanja) gdje laser srašćuje ili tali prethodno nanoseni sloj praha kod nanošenja metala laserskim snopom (eng. *Laser Metal Deposition*) metalni prah se pomoću sapnice dostavlja na radnu površinu, a pozicija dostave metalnog praha je takva da automatski pada u fokus laserske zrake koja ga potom rastaljuje i stvara prvi sloj po presjeku što je vidljivo na slici 12 [4].

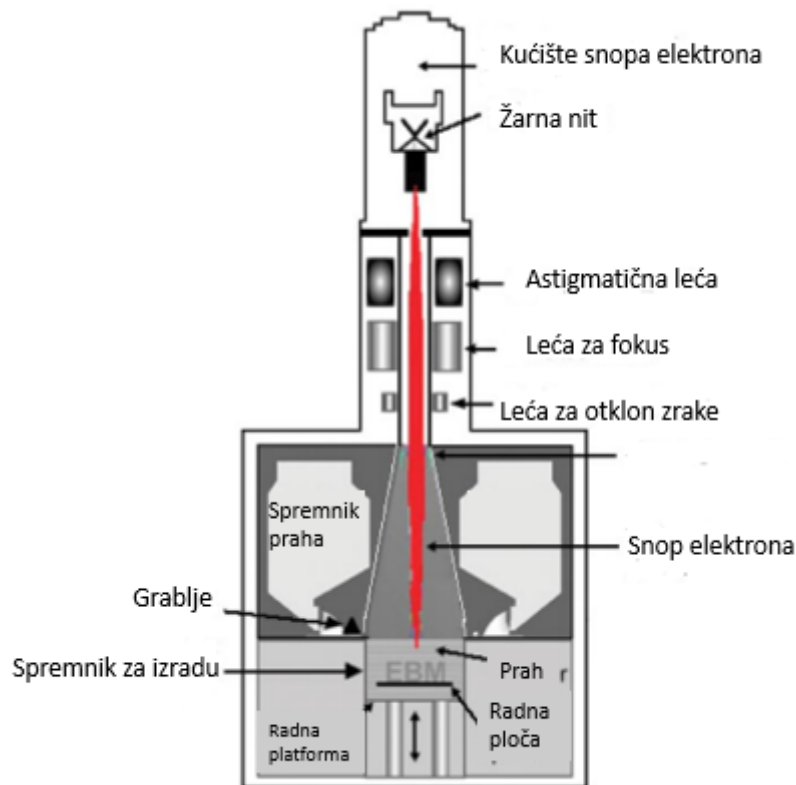


Slika 12. Shematski prikaz postupka LMD [4]

Debljina sloja varira od 0,3 do 1 mm. Velika prednost ovog postupka je što se može koristiti ne samo za proizvodnju drugih dijelova nego i za naštrcavanje već proizvedenih dijelova [4].

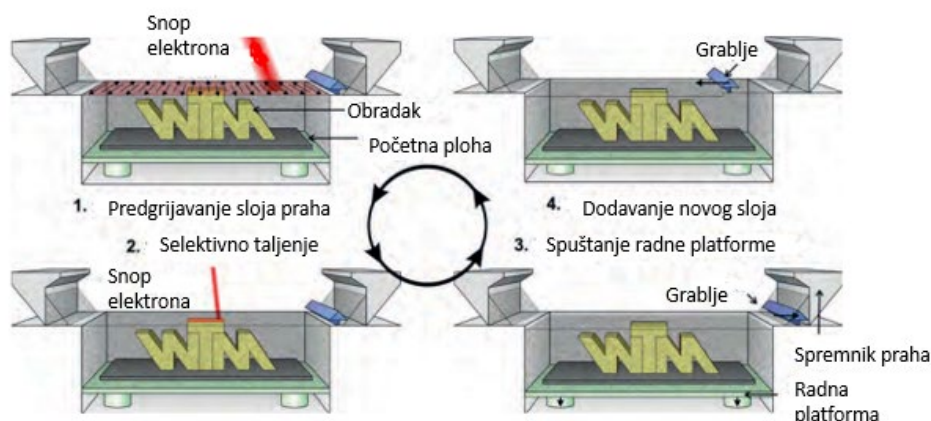
### 3.3. Pretaljivanje snopom elektrona

Pretaljivanje snopom elektrona (eng. *Electron beam melting*) je postupak aditivne tehnologije koja koristi usmjereni snop elektrona kako bi se rastalio metalni materijal. Ovim postupkom se mogu obrađivati samo vodljivi materijali. Iz razloga što su elektroni puno manji od molekula kisika, dušika i ostalih atmosferilija potrebno je osigurati niskotlačnu atmosferu ( $1-2 \times 10^{-3}$  mbar) kako ne bi došlo do interakcije elektrona i molekula u zraku. Stroj za pretaljivanje se sastoji od mlaznice elektronskog snopa koji kako bi ubrzao elektrone do brzine od 10000 m/s mora biti nazivne snage od oko 3 kW i nazivnog napona od 60 kV. U vakumskoj komori se još nalaze i spremnici sa metalnim prahom i grablje koje ravnomjerno raspršuju sloj metalnog praha čija debljina varira od 50 do 200  $\mu\text{m}$ . Slika 13. prikazuje shemu stroja za EBM [4].



Slika 13. Shema uređaja za EBM postupak [4]

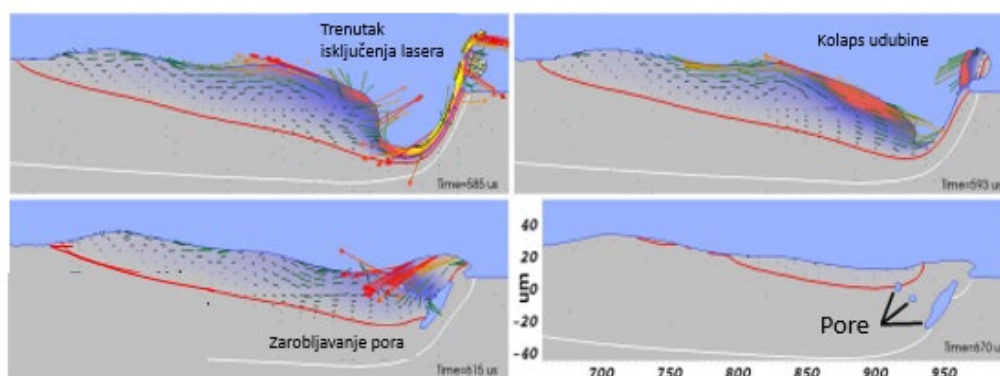
Način rada ovog stroja sastoji se od 4 koraka. U prvom se koraku početni sloj prahe predgrijava na određenu temperaturu. Kada bi se ovaj korak preskočio došlo bi do preneglog zagrijavanja osnovnog materijala fokusiranim snopom elektrona što bi rezultiralo pojavom dimljenja u komori koji bi ometao snop elektrona. Takva pojava automatski prekida proces te se poradi stabilnosti procesa u komoru dodaje mala količina helija. U drugom koraku fokusirani snop elektrona prelazi preko sloja prahe, a koordinate su mu zadane pomoću CAD modela. Treći korak je spuštanje platforme za vrijednost debljine sloja. U četvrtom koraku nanosi se novi sloj prahe i proces kreće ponovno. Način rada ovog stroja prikazan je na slici 14 [7].



Slika 14. Shematski prikaz postupka EBM [7]

### 3.4. Svojstva titanijevih legura proizvedenih aditivnim postupcima

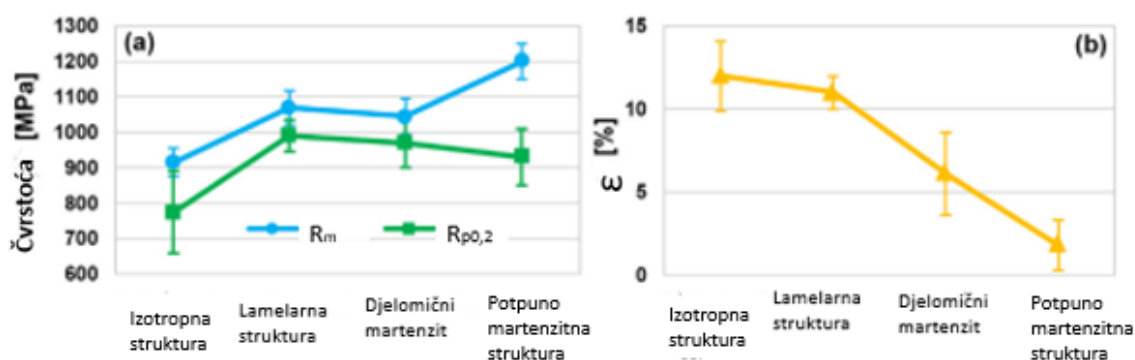
Pojava poroznosti je karakteristična za obratke proizvedene aditivnim tehnologijama te se prilikom izrade konstrukcijskih elemenata smatra nedostatkom zbog smanjenja vrijednosti mehaničkih svojstava. Iznimka su primjena u medicini gdje se pokušava imitirati poroznost kostiju te u industriji nakita gdje proizvođači teže za upotrebom što manje količine materijala [8]. Slika 15. prikazuje mehanizam nastanka pora pri proizvodnji aditivnim postupcima [9].



Slika 15. Mehanizam nastanka pora [9]

Zbog velikih temperatura koje se generiraju na maloj površini prilikom aditivne proizvodnje dolazi do pojave plinovite faze koja stvara udubinu oko koje se raspršuje rastaljeni prah. Tako raspršena tekućina stvara val koji kolapsira nazad u udubinu, ali se tekućina skruti prije nego u potpunosti popuni udubinu pa na tim mjestima nastaju pore. Poroznost se naknadno može

smanjiti vrućim izostatskim prešanjem [8]. Zbog velikog unosa energije na vrlo malo područje dolazi do pojave velikog temperaturnog gradijenta koji može iznositi i do 50000 K/cm za leguru Ti6Al4V. Tako veliki temperaturni gradijenti uzrokuju zaostala naprezanja koja za posljedice mogu imati pojavu pukotina i izvitoperenje obratka. Da bi se te pojave spriječile kod SLM i EBM postupka potrebno je obradak dodatno osigurati, a kasnije ako je potrebno i žariti na redukciju zaostalih naprezanja. Utjecaj mehaničkih svojstava uvijek je praćen i mikrostrukturom. Kod legure Ti6Al4V proizvedene aditivnim postupcima dolazi do razlike u mikrostrukтури prilikom proizvodnje SLM i EBM postupkom iz razloga što iako imaju otprilike jednaku vršnu temperaturu zbog veće temperature u komori kod EBM postupka dolazi do lokalno sporijeg hlađenja. Posljedica toga je da kod SLM postupka imamo martenzitnu strukturu dok kod EBM postupka dolazi do pojave  $\alpha+\beta$  lamelarne mikrostrukture. Zbog martenzitne strukture kod SLM postupka takvi obratci imaju veću čvrstoću, ali i manju žilavost što je kod EBM postupka obrnuto što se vidi na slici [10].

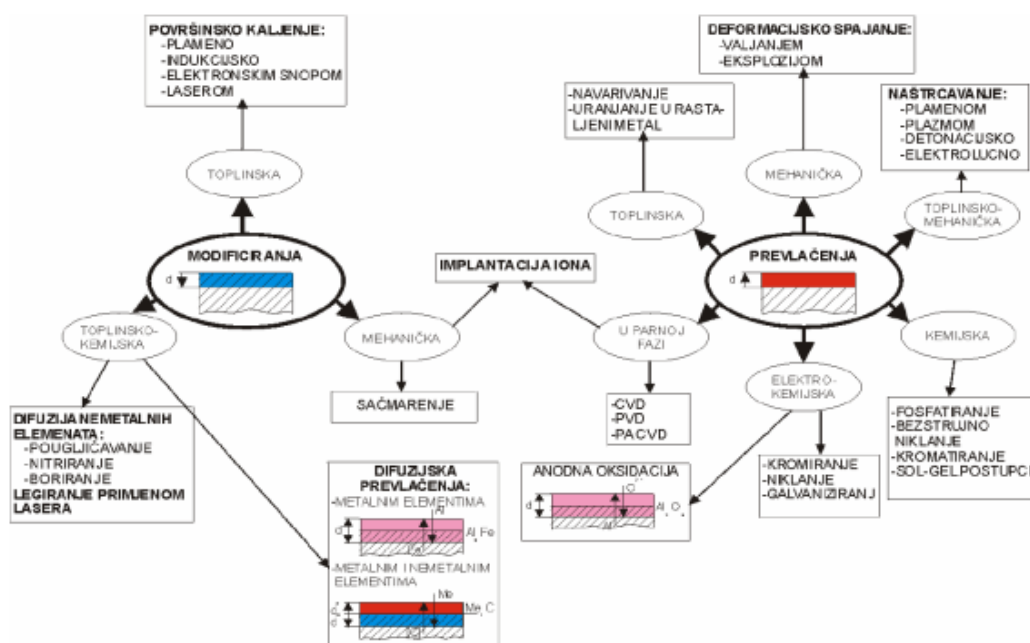


Slika 16. Mehanička svojstva u ovisnosti o strukturi [10]

Veliki problem za proizvodnju titanijevih legura aditivnim postupcima predstavlja i visoki afinitet prema kisiku pogotovo pri povišenim temperaturama kakve vladaju u strojevima za aditivnu proizvodnju. Iako se u komorama stvara vrlo visoki podtlak i dalje nije moguće do kraja izbaciti sve atome kisika iz sustava. Problem s kisikom je što smanjuje plastičnu deformaciju i dovodi do krhkosti. Još jedan veliki problem predstavlja i činjenica da se aditivnom proizvodnjom obradak proizvodi sloj po sloj što pa kisik može utjecati na prionjivost slojeva. Sprječavanje ulaska kisika u sustav i obradak postiže se kontroliranom atmosferom te limitiranjem ciklusa recikliranja praha [10].

## 4. PREVLAČENJE TITANIJEVIH LEGURA PACVD POSTUPKOM

Prilikom izbora materijala za određenu primjenu često dolazi do nemogućnosti da jedan materijal istovremeno ima zadovoljavajuća svojstva jezgre kao što su čvrstoća i lomna žilavost te površinskih svojstava poput otpornosti na trošenje i antikorozijskih svojstava. U takvim se slučajevima primjenjuju postupci modificiranja i prevlačenja površina. Prilikom modificiranja površine događa se promjena površinskog sloja ispod površine osnovnog materijala, dok se prevlačenjem stvara novi sloj na osnovnom materijalu. Postupci modificiranja površine dijele se na toplinske, toplinsko-kemijske i mehaničke, a postupci prevlačenja mehaničke, toplinske, toplinsko-mehaničke, kemijske, elektro-kemijske, i u ovom radu ispitane, postupke prevlačenja u parnoj fazi. Slika 17. prikazuje pregled svih postupaka modificiranja i prevlačenja [11].



Slika 17. Postupci modificiranja i prevlačenja [11]

### 4.1. Postupci prevlačenja u parnoj fazi

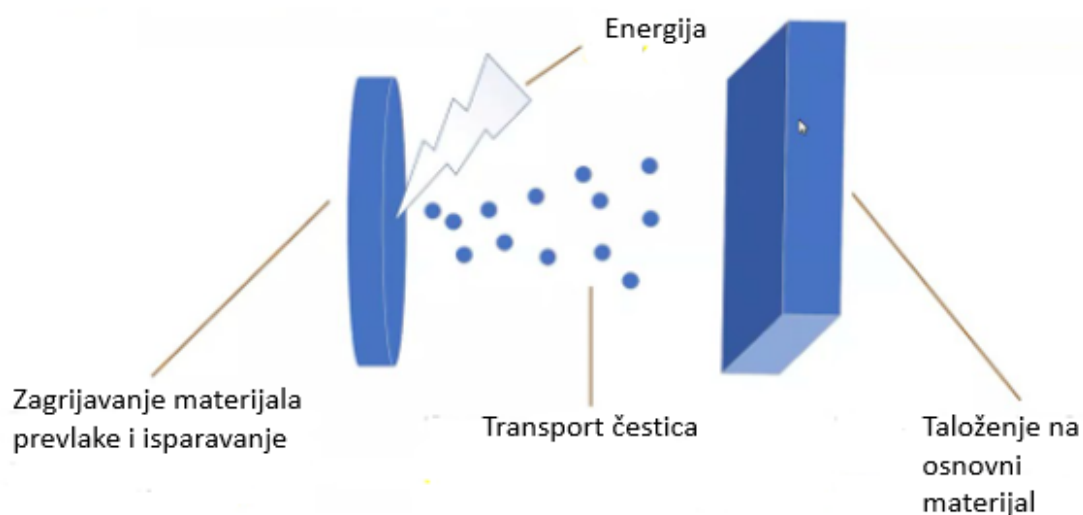
Prevlačenje u parnoj fazi je skupina postupaka u kojima se materijal prevlake dovodi u paru da bi se zatim nataložio na osnovni materijal koji je različit od materijala prevlake. Ovim se postupcima nanose prevlake od oksidne keramike ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), neoksidne keramike ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TiAlCN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ , ...) te prevlaka od dijamantu sličnog ugljika (eng. *DLC-Diamond Like Carbon*). S obzirom na mehanizam taloženja prevlaka postupke prevlačenja iz parne faze dijelimo na:



- Fizikalno taloženje u parnoj fazi-PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*)
- Kemijsko taloženje u parnoj fazi-CVD ((eng. *Chemical Vapour Deposition*)
- Plazmom potpomognuto kemijsko taloženje u parnoj fazi-PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) [12]

#### 4.1.1. PVD postupak

PVD postupak je postupak taloženja u parnoj fazi u kojoj se materijal prevlake dovodi na osnovni isključivo putem fizikalnih procesa bez kemijskih reakcija u komori. Slika 18. prikazuje tri koraka PVD postupka [12].



Slika 18. Faze PVD postupka [12]

U prvom se koraku materijal prevlake zagrijava kako bi prešao u parnu fazu. To se danas najčešće postiže snopom elektrona. U drugom koraku se mora osigurati transport parne faze prema obratku. Transport čestica se mora odvijati laminarno kako ne bi došlo do sudara čestica prevlake. Da bi se osiguralo laminarno kretanje potrebno je imati niskotlačnu atmosferu ispod  $10^{-3}$  Pa čime se također izbjegavaju kemijske reakcije s atmosferilijama. Samo laminarno kretanje je i glavni nedostatak ovog postupka jer se ovim postupkom jedino mogu prevući plohe koje se nalaze pravolinijski od izvora, no taj se problem može riješiti postavljanjem više izvora ili rotacijom obratka. Treći korak je taloženje na osnovni materijal koje je zapravo kondenzacija

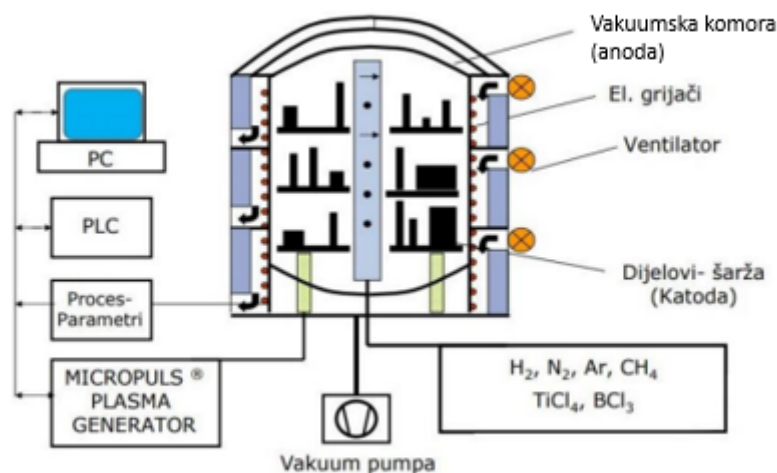
parne faze. Kako bi se osigurala najbolja prionjivost obradaka mora biti na maksimalnoj temperaturi do koje još uvijek ne dolazi do promjene mehaničkih svojstava [12].

#### 4.1.2. CVD postupak

Kod CVD postupka dolazi do kemijskih reakcija između prekursora i površine osnovnog materijala. Da bi promjena Gibbsove slobodne energije došla u negativno područje potrebno je zagrijati obradak na temperaturu od 800-1000°C kako bi se reakcija odvila spontano što je i glavni nedostatak ovog postupka. Zbog visokih temperatura pri kojima se reakcije odvijaju primjena je ograničena samo na materijale čija je temperatura sinteriranja veća od temperature pri kojoj se odvija reakcija. Alatni čelici kojima je temperatura popuštanja daleko ispod ovih radnih temperatura nisu pogodni za prevlačenje ovim postupkom [12].

#### 4.1.3. PACVD postupak

Prilikom prevlačenja PACVD postupkom u sustav se energija unosi plazmom. Ta se energija koristi za aktivaciju kemijskih procesa i zagrijavanje osnovnog materijala. Slika 19. prikazuje shemu stroja za PACVD [11].



Slika 19. Shematski prikaz postupka PACVD [11]

Budući je energija za aktivaciju unesena plazmom nije potrebno zagrijati komoru na visoke temperature tako da je time eliminiran najveći nedostatak CVD postupka. Snižanjem

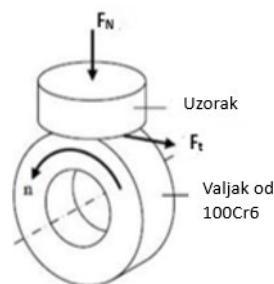
temperature se proširuje broj materijala koji se mogu prevlačiti te dolazi i do mogućnosti nanošenja aluminijskih i organskih prevlaka koje bi se rastalile ili sublimirale kod klasičnog CVD postupka [13]. Parametri koji utječu na svojstva prevlake su temperatura, tlak, vrijeme, protok plinova ( $N_2$ ,  $H_2$ , Ar) i prekursora ( $TiCl_4$ ,  $BCl_4$ ), napon elektrode te snaga plazme. Da bi prevlaka imala što veću prionjivost na osnovni materijal potrebno je očistiti površine osnovnog materijala. To se provodi otprašivanjem u plazmi. Plinovi poput dušika, argona ili vodika se ioniziraju te kemijski reagiraju s nečistoćama koje postaju hlapljive. Većinu smjese plinova, oko 90%, čini vodik, a ostatak čine dušik i argon [11].

#### **4.2. Pregled svojstava tvrdih prevlaka na titanijevim legurama i svojstva PACVD prevlaka**

Na temu prevlačenja titanijevih legura tvrdim prevlakama i ispitivanja svojstava prevlaka nanesenih PACVD postupkom provedena su brojna istraživanja čiji zaključci predstavljaju dobru uvertiru za ovaj rad.

Iranski znanstvenik Mehdi Raoufi istraživao je utjecaj temperature i postotka vremena radnog ciklusa na otpornost na trošenje kod PACVD postupka nanoseći prevlaku od TiN na 4Cr5MoSiV1 alatnom čeliku za topli rad koji je prethodno nitriran u plazmi. Postotak vremena radnog ciklusa predstavlja omjer aktivnog rada stroja u odnosu na ukupno vrijeme postupka. Metoda za mjerenje trošenja je „valjčić po disku“ i izražava se gubitkom mase. Prilikom eksperimenta koristio je dva različita valjka. Jedan je bio valjak od čelika, a drugi od volfram karbida. Zaključci do kojih je došao su da se povećanjem temperature s 475 na 525 °C dolazi do smanjenja gubitka mase s 2,1 g na 0 g za čelični valjak odnosno smanjenje gubitka mase sa 4,2 na 0,2 g za valjak od volfram karbida. Također je utvrdio da povećanjem postotka vremena radnog ciklusa dolazi do pada tvrdoće i povećanja hrapavosti i trošenja iz razloga što povećanjem postotka vremena radnog ciklusa dolazi do povećanja čestica TiN [13].

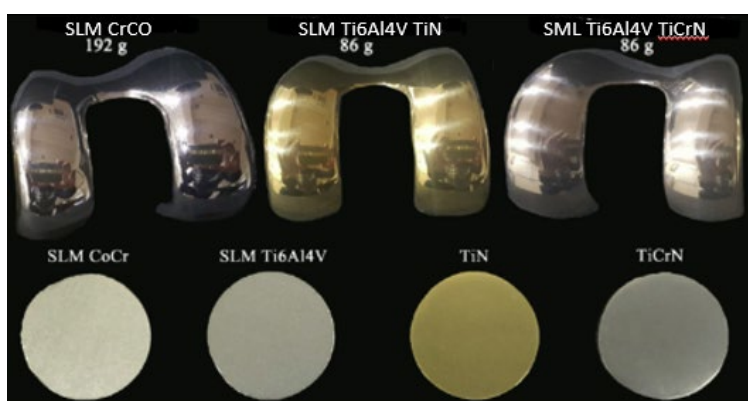
Grupa turskih znanstvenika na čelu s Danišmanom Šengulom uspoređivala je otpornost na trošenje TiN, TiAlN i TiCN prevlaka na leguri Ti6Al4V. Otpornost na trošenje su mjerili metodom prizme po prstenu da su prizmatični uzorak pritisnuli na rotirajući disk čiji je obod napravljen od alatnog čelika 100Cr6 te mjerili gubitak mase. Slika 20. prikazuje shemu metode za mjerenje trošenja [14].



Slika 20. Shema metode za mjerenje trošenja [14]

Mjerenja su provođena na silama od 5, 15 i 30 N i različitim brzinama vrtnje (0,5 i 0,9 m/s). Zaključak do kojeg su došli je da su sve prevlake povećale tvrdoću i otpornost na trošenje titanijeve legure Ti6Al4V, ali da se najboljom pokazala titan nitridna prevlaka [14].

Kolaborirajući tim kineskih i južnokorejskih znanstvenika ispitivao je tribološka, korozijska, antibakterijska i svojstva biokompatibilnosti na aditivno proizvedenim dijelovima bedrene kosti od legura CoCr i Ti6Al4V koja je naknadno prevučena TiN i TiCrN nanošenjem pomoću ionskog luka prikazane na slici 21 [15].



Slika 21. Zglobovi bedrene kosti od legura CoCr i Ti6Al4V [15]

Trošenje se mjerilo istom metodom navedenom u prethodnom primjeru. Otpornost na koroziju je mjerena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, a antibakterijska svojstva kultivacijom bakterije zlatni stafilokok (lat. *Staphylococcus aureus*). Usporedbom i sintezom svih ispitanih svojstava za primjenu izrade dijelova bedrene kosti TiN i TiCrN prevučena Ti6Al4V legura pokazala se superiornom naspram CoCr legure te bi prema istraživačima njoj trebalo dati primat pri izradi umjetnih bedrenih kostiju [15].

## 5. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINSKOG SLOJA

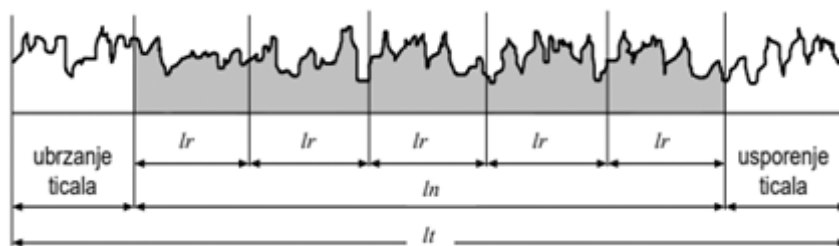
Da bi postupak modificiranja bio uspješan potrebno je okarakterizirati naneseu prevlaku. Metode kojima će se karakterizirati prevlaka su opisane u ovom poglavlju.

### 5.1. Hrapavost površine

Zbog nesavršenosti postupka obrade odvajanjem čestica ili nesavršenosti metoda aditivne proizvodnje na površini nastaju mikrogeometrijske kratkovalne nepravilnosti koje nazivamo hrapavošću površine. Hrapavost je vrlo bitan parametar koji je bitno uzeti u obzir prilikom izrade strojnih dijelova jer ona direktno utječe ili je pokazatelj parametara kao što su faktor trenja, abrazijsko trošenje ili prionjivost nanesenog sloja.

Mjerenje se vrši tako da mjereno ticalo putuje po površini te mjeri vertikalni pomak igle. Taj se vertikalni pomak pretvara u električni signal koji se zapisuje na računaru i pretvara u slikovni zapis [16]. Da bi proces mjerenja hrapavosti bio standardiziran potrebno je definirati karakteristične duljine na kojima se mjeri hrapavost. Karakteristične duljine su prikazane na slici i one su:

- duljina ispitivanja  $l_t$
- duljina vrednovanja  $l_n$
- referentna duljina  $l_r$  [17]



Slika 22. Karakteristične duljine za mjerenje hrapavosti [17]

U ovom će se radu mjeriti 3 parametra hrapavosti  $R_a$ ,  $R_p$  i  $R_z$ .

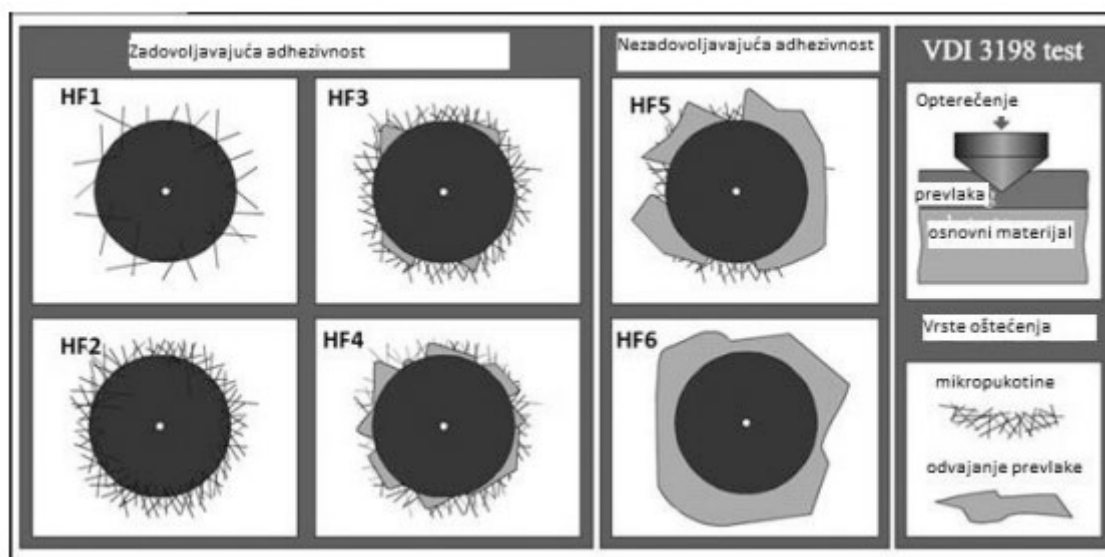
$R_a$  - predstavlja srednji korak elementa profila odnosno aritmetičku sredinu apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije na referentnoj duljini  $l_r$ .

$R_p$  – predstavlja maksimalnu visinu vrha profila od srednje linije do najvišeg vrha na referentnoj duljini  $l_r$ .

$R_z$  - predstavlja srednju vrijednost apsolutnih vrijednosti visine pet najviših izbočina i dubine pet najdubljih udubina na referentnoj duljini  $l_r$  [16]

## 5.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake

Prevlaka je nositelj traženih površinskih svojstava obratka. Da bi prevlaka tokom eksploatacije zadržala ta svojstva potrebno je osigurati dobru prionjivost na osnovni materijal. Postoji nekoliko metoda kvantifikacije adhezivnosti prevlake. U ovom će se radu adhezivnost prevlake ispitati VDI 3198 metodom. Mjerenje se provodi poput mjerenja tvrdoće Rockwell metodom ne način da se dijamantni indenter oblika stošca utisne u prevlaku i osnovni materijal određenom silom te se tako drži neko vrijeme. Nakon vađenja indentora na površini obratka ostaje karakterističan trag koji se može pojaviti u nekoliko oblika prikazanih na slici 23 [18].

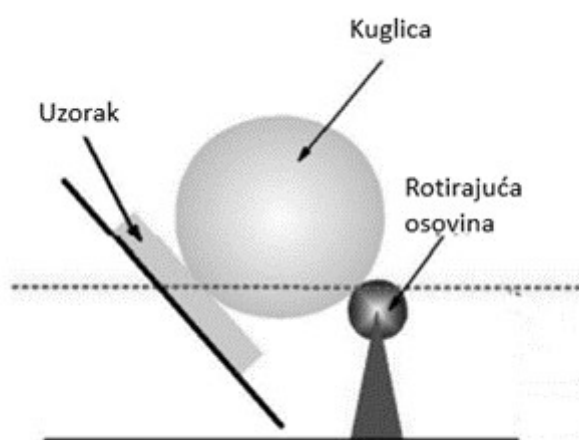


Slika 23. Razredi klasifikacije za VDI test [18]

Na slici je prikazana kvalitativna klasifikacija razreda adhezivnosti. Zadovoljavajuća prionjivost klasificirana je razredima od HF1 do HF4 prilikom kojih dolazio do pojava mikropukotina ili neznčajne delaminacije prevlake. S druge strane pojava značajne delaminacije i odvajanja prevlake u neposrednoj blizini otiska svrstani su u razred HF5 i HF6 i predstavljaju nezadovoljavajuću adhezivnost [18].

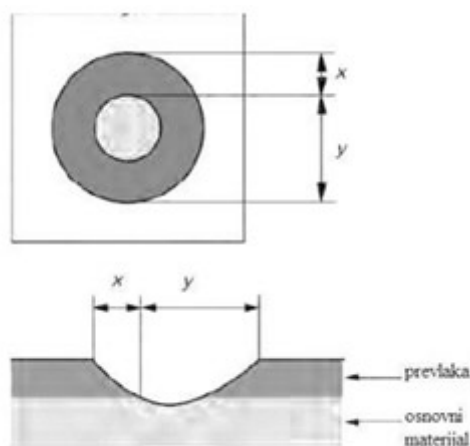
### 5.3. Ispitivanje debljine prevlake

Na površinska svojstva prevlake značajno utječe i debljina nanosene prevlake. Metoda za utvrđivanje debljine prevlake zove se kalotest. Ispitivanje se provodi na način da se kuglicom od kaljenog čelika pritisne ispitni uzorak određenom konstantnom silom koja je zapravo vlastita težina kuglice. Između kuglice i obratka dodaje se abraziv te kada kuglica i ispitni uzorak dođu u pravilni položaj, koji ostaje konstantan tokom cijelog postupka, tada započinje rotacija kuglice koja prodire kroz podlogu do osnovnog materijala. Slika 24. prikazuje shemu postupka kalotesta [19].



Slika 24. Shema kalotesta [19]

Kuglica probija prevlaku i dolazi do osnovnog materijala što ostavlja karakterističan obris prikazan na slici 25.



Slika 25. Otisak kuglice kod kalotesta [19]

Parametre koji su nam potrebni za izračunavanje debljine prevlake mjerimo pomoću optičkih mjernih instrumenata te debljinu prevlake određujemo prema izrazu (5):

$$Ed = \frac{xxy}{D} \quad (5)$$

gdje je :

- $Ed$  – debljina prevlake,

- $x$  – debljina vanjskog prstena,
- $y$  – udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena,
- $D$  – promjer kuglice [19]

#### 5.4. Ispitivanje kemijskog sastava EDS metodom

EDS (eng. *Energy Dispersive Spectrometry*) sonda služi za nerazornu kemijsku karakterizaciju materijala i dodatna je oprema skenirajućeg elektronskog mikroskopa (eng. *Scanning electron microscope*). Detektiranje kemijskih elemenata u uzorku se provodi na način da se elektroni u snopu ubrzavaju prema uzorku te kada udare u uzorak izbijaju elektron iz unutarnje ljuske. Tada elektron iz više orbitale zauzima njegovo mjesto. Elektron iz više orbitale je također imao i višu energiju te kako bi se sustav ponovno energetski uravnotežio on otpušta energiju u obliku X-zračenja. Budući da otpuštena energija ovisi o udaljenosti između orbitala, a valna duljina je proporcionalna otpuštenoj energiji te je jedinstvena su za svaki atom. Te zrake tada dolaze na senzor zvan spektrometar X-zraka koji ih na temelju njihove energije prikuplja, broji i sortira. Pomoću računalnog programa spektrometar na okomitu os stavlja broj X zraka pristiglih na spektrometar što odgovara udjelima elemenata, dok na vodoravnu os stavlja energiju odnosno vrstu elemenata pristiglih na spektrometar [20].

#### 5.5. Ispitivanje mikro i nanotvrdoće

Kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultat mjerenja tvrdoće tankih prevlaka preporučljivo je da dubina utiskivanja bude deset puta manja od debljine prevlake sloja. U protivnom, postoji rizik od prodiranja indentora u osnovni materijal što će rezultirati manjom izmjerenom tvrdoćom. Veliki utjecaj na izmjerene iznose tvrdoće ima i hrapavost površine. S grubljom površinom u slučaju malih opterećenja dolazi do povećanja lokalnih naprezanja što stvara privid manje tvrdoće. Suprotno tome ukoliko indentor utisnemo u udubinu stvara se privid veće tvrdoće [21].



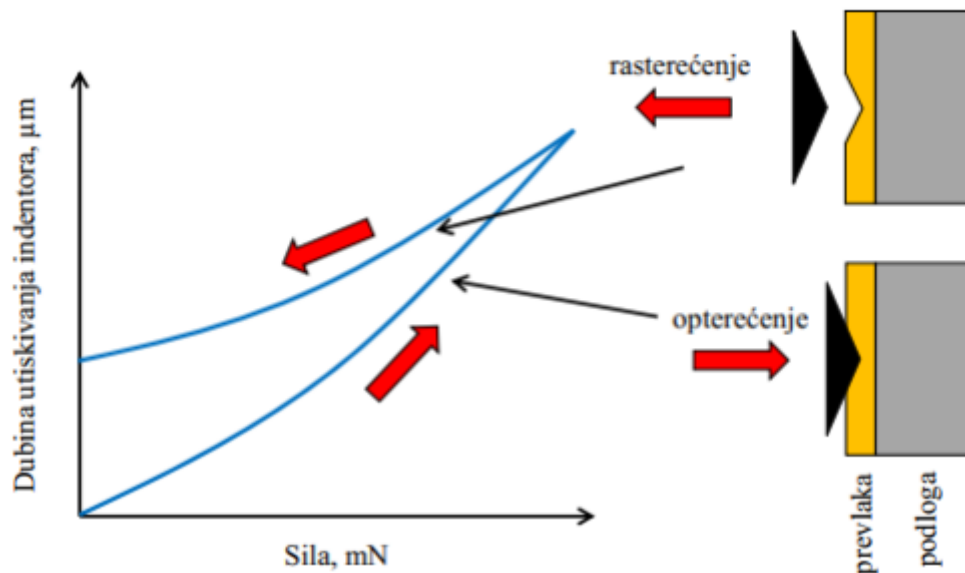
U odnosu na dubinu prodiranja indentora, ispitivanje tvrdoće dijeli se na:

ispitivanje nanotvrdoće – 0,001-1  $\mu\text{m}$

ispitivanje mikrotvrdoće – 1-50  $\mu\text{m}$ ;

ispitivanje makrotvrdoće – 50-1000  $\mu\text{m}$

Mjerenje mikro i nanotvrdoće se provodi prema normi ISO 14577 te se iznos određuje iz iz krivulje ovisnosti dubine utiskivanja  $h$  i sile utiskivanja  $F$  koja se dobiva snimanjem vrijednosti sile  $F$  i dubine prodiranja  $h$  kao funkcije vremena tijekom utiskivanja. Slika 26. prikazuje shemu mjerenja i krivulja sile i dubine prodiranja [21].



Slika 26. Shema mjerenja nanotvrdoće [21]

# **EKSPERIMENTALNI DIO**

## 6. PRIPREMA I PROVEDBA ISPITIVANJA

Za eksperimentalni dio ovog rada korištene su dvije šarže uzoraka. Jedna je konvencionalno proizvedena titanijeva legura Ti6Al4V dobivena lijevanjem i kovanjem, druga je aditivno proizvedena Ti6Al4V legura proizvedena EBM postupkom u institutu AIDIMME u Valenciji, Španjolska. Kako bi razlika između konvencionalne i aditivno proizvedene legure bila vidljiva konvencionalno proizvedena legura uzorkovana u oblik valjka dok je aditivno proizvedena legura oblika kvadra.

Kemijski sastav legura ispitan je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Ispitivanje je provedeno pomoću EDS metode uređajem Bruker Esprit na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan Vega-5136MM. Tablica 2 prikazuje kemijski sastav legura.

**Tablica 2. Kemijski sastav legure Ti6Al4V**

Kemijski element	Konvencionalno proizvedena	Legura proizvedena postupkom EBM
Ti	92,21%	91,2%
Al	4,71%	5,56%
V	3,08%	3,24%

### 6.1. Prevlačenje prevlakom TiN postupkom PACVD

Nanošenje prevlake TiN postupkom PACVD provedeno je u Laboratoriju za inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Vakumska peć u kojoj je proveden postupak prevlačenja je Rübige GmbH Type PC 70/90. Tablica 3 prikazuje parametre postupka PACVD prevlačenja. Slika 27 prikazuje uzorke nakon nanošenja prevlake PACVD TiN.

Tablica 3. Parametri postupka prevlačenja

Postupak	T [°C]	t [h]	p [mbar]	Protok N <sub>2</sub> [l/h]	Protok H <sub>2</sub> [l/h]	Protok Ar [l/h]	Protok TiCl <sub>4</sub> [l/h]	P [W]
Grijanje	510	3	2	/	/	/	/	/
Ionsko otprašivanje	520	1	2	20	200	10	/	/
Prevlačenje	520	6	2	45	200	10	7	3000
Hlađenje	20	4	2	/	/	/	/	/



a)



b)

Slika 27. Šarže uzoraka Ti6Al4V prevučene prevlakom PACVD TiN na a) konvencionalnoj leguri i b) EBM leguri

## 7. REZULTATI ISPITIVANJA

### 7.1. Hrapavost površine

Nakon postupka prevlačenja PACVD TiN legure Ti6Al4V dobivene konvencionalno i EBM-om mjerena je hrapavost. Mjerenje se provodilo na Katedri za mjerenje i kontrolu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Parametri mjerenja su prikazani prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4. Uvjeti mjerenja hrapavosti**

Radius ticala:	$r = 5 \mu\text{m}$
Filter:	Gauss
Cut-off vrijednost:	$\lambda c = 0,8 \text{ mm}$
Duljina vrednovanja:	$ln = 4,00 \text{ mm}$

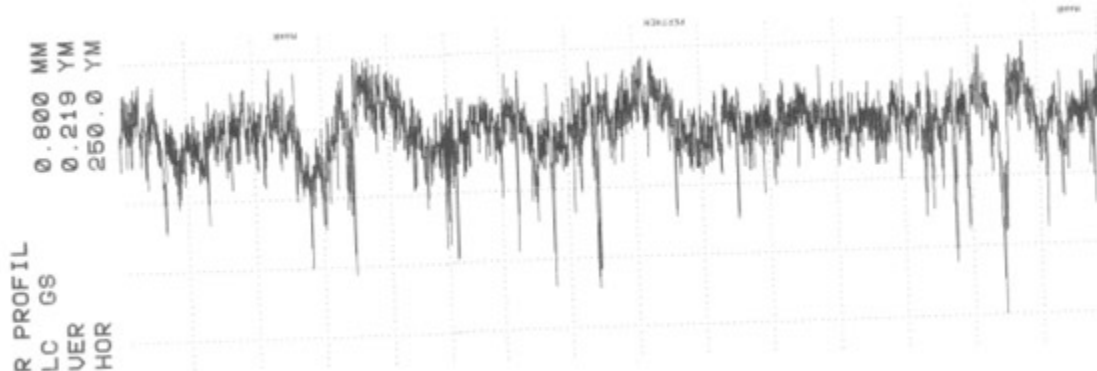
Mjerenjem su dobivene sljedeće vrijednosti parametara hrapavosti prikazane u tablici 5.

**Tablica 5. Parametri hrapavosti**

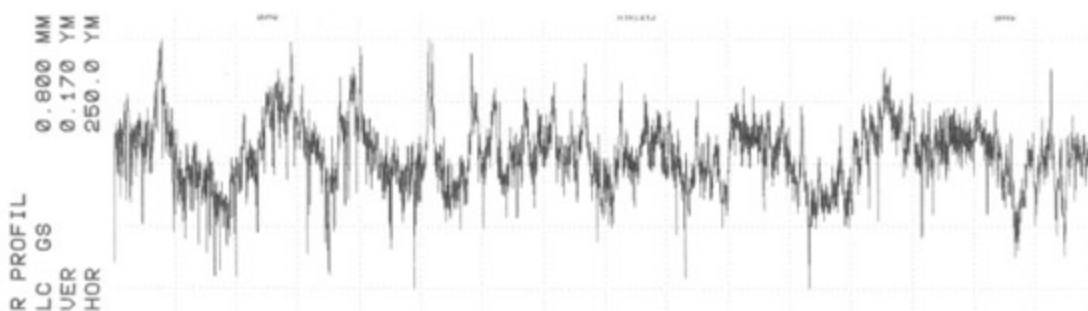
Trag br.	Ti6Al4V-konvencionalna legura			Ti6Al4V-EBM		
	$R_a$	$R_z$	$R_p$	$R_a$	$R_z$	$R_p$
1	0,087 $\mu\text{m}$	1,334 $\mu\text{m}$	1,257 $\mu\text{m}$	0,072 $\mu\text{m}$	0,607 $\mu\text{m}$	0,362 $\mu\text{m}$
2	0,105 $\mu\text{m}$	1,083 $\mu\text{m}$	1,014 $\mu\text{m}$	0,090 $\mu\text{m}$	0,671 $\mu\text{m}$	0,493 $\mu\text{m}$
3	0,071 $\mu\text{m}$	0,706 $\mu\text{m}$	0,624 $\mu\text{m}$	0,101 $\mu\text{m}$	0,717 $\mu\text{m}$	0,494 $\mu\text{m}$
4	0,103 $\mu\text{m}$	1,890 $\mu\text{m}$	1,582 $\mu\text{m}$	0,097 $\mu\text{m}$	0,761 $\mu\text{m}$	0,546 $\mu\text{m}$
Srednja vrijednost	0,092 $\mu\text{m}$	1,253 $\mu\text{m}$	1,119 $\mu\text{m}$	0,090 $\mu\text{m}$	0,689 $\mu\text{m}$	0,474 $\mu\text{m}$
Rasipanje	0,034 $\mu\text{m}$	1,184 $\mu\text{m}$	0,958 $\mu\text{m}$	0,029 $\mu\text{m}$	0,154 $\mu\text{m}$	0,184 $\mu\text{m}$
Standardna devijacija	0,014 $\mu\text{m}$	0,43 $\mu\text{m}$	0,35 $\mu\text{m}$	0,011 $\mu\text{m}$	0,057 $\mu\text{m}$	0,068 $\mu\text{m}$

Iz tablice se vidi da prevlaka TiN na aditivno proizvedenoj leguri ima slične vrijednosti hrapavosti površine kao i prevlaka na konvencionalno proizvedenoj leguri.

U nastavku su na slikama 28 i 29 prikazani profili hrapavosti za uzorke na kojima je hrapavost mjerena. Na profilu hrapavosti aditivno proizvedene legure uočava se pojava valovitosti površine nastala kao rezultat pretaljivanja i sraščivanja čestica praška te pojave mikroporoznosti materijala u postupku EBM.



**Slika 28. Profil hrapavosti prevlake PAVCD TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V**



**Slika 29. Profil hrapavosti prevlake PAVCD TiN na aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V**

## 7.2. Mikrotvrdoća ispitnih uzoraka prije prevlačenja

Mikrotvrdoća ispitnih uzoraka mjerena je prije prevlačenja. Mjerenje je obavljeno u Laboratoriju za inženjerstvo površina Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće je Willson Wolpert Tukon 2100B, a metoda mjerenja tvrdoće je Vickers. Opterećenje je iznosilo jedan kilopond (HV1) nakon kojeg su se optičkim mjernim sustavom mjerile dijagonale otiska u uzorcima. Dobiveni su sljedeći rezultati prikazani u tablici 6.

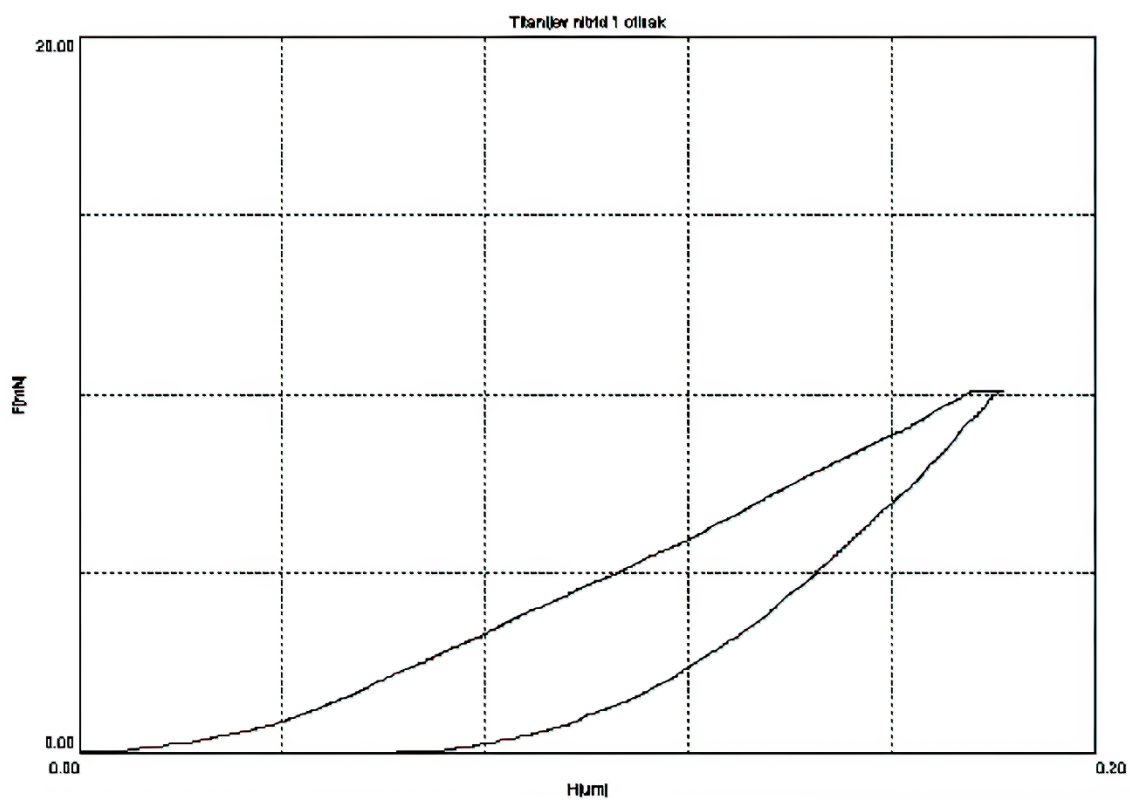
Tablica 6. Vrijednosti mikrotvrdoće u jezgri legure Ti6Al4V

Redni broj mjerenja	Konvencionalno proizveden uzorak	Aditivno proizveden uzorak
1	322	494
2	319	524
3	321	236
4	322	520
5	321	528
6	326	524
7	317	532
8	317	540
9	324	548
10	-	490
11	-	463
12	-	463
13	-	466
14	-	463
15	-	466
Srednja vrijednost	321	484
Standardna devijacija	2,83	72,84

Mjerenjem je utvrđeno da aditivno proizvedena legura ima nešto veću tvrdoću. Razlog tome je sitnije zrno aditivno proizvedene legure. Veće rasipanje rezultata kod aditivno proizvedene legure posljedica je veće poroznosti koja se pojavljuje pri aditivnoj proizvodnji i ona utječe na rezultate mjerenja tvrdoće. Manje rasipanje kod konvencionalno proizvedene legure je bio i razlog zbog kojeg je bilo dovoljno ponoviti samo 9 mjerenja.

### 7.3. Mjerenje nanotvrdoće prevlake TiN

Mjerenje nanotvrdoće provodi se u svrhu utvrđivanja tvrdoće nanesene prevlake. Mjerenje tvrdoće prevlake nakon prevlačenja provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu metodom Vickersu. Opterećenje je iznosilo jedan gram (HV0,001). Uređaj za mjerenje nanotvrdoće bio je DUH-211/211S proizvođača Shimadzu. Na grafu na slici 32 prikazana je histereza sile i dubine prodiranja kroz prevlaku, a u tablici 7 su izmjerene vrijednosti nanotvrdoće na prevlaci PACVD TiN na aditivno proizvedenoj leguri.



Slika 30. Histereza sile i dubine prodiranja kod mjerenja nanotvrdoće



**Tablica 7. Izmjerene vrijednosti nanotvrdoće na prevlaci TiN na EBM proizvedenoj leguri Ti6Al4V**

Broj mjerenja	Fmax [mN]	hmax [um]	hp [um]	hr [um]	HMT115 [N/mm2]	HMs [N/mm2]	Hit [N/mm2]	Eit [N/mm2]	Cit [%]	ηit [%]	HV*
1	10,12	0,1818	0,0683	0,1155	11585,22	7103,378	24203,35	238600	3,391	51,435	2236,39
2	10,09	0,2042	0,0688	0,1317	9157,863	4720,949	18754,56	180900	2,319	51,018	1732,922
3	10,09	0,1848	0,0827	0,119	11177,03	8238,405	22949,98	229800	2,049	53,616	2120,578
4	10,09	0,1682	0,0627	0,0969	13485	8676,547	32001,16	253600	1,06	61,005	2956,907
5	10,08	0,2523	0,1256	0,1855	5991,956	3199,264	10294,54	141200	1,7	40,657	951,215
6	10,09	0,1939	0,0812	0,1248	10154,45	4952,786	20870,11	204300	2,285	46,062	1928,398
7	10,09	0,1931	0,0794	0,1161	10232,58	7879,41	22986,8	191200	0,755	55,691	2123,98
Srednja vrijednost	10,09	0,1969	0,0812	0,1271	10254,87	6395,82	21722,93	205700	1,937	51,355	2007,199
Standardna devijacija	0,012	0,027	0,021	0,028	2325,237	2097,778	6519,768	38609,88	0,877	6,578	602,427

Mjerenjem nanotvrdoće PACVD TiN prevlake na aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V utvrđena je prosječna vrijednost od 2007 HV0,001 što je zadovoljavajuća vrijednost za TiN prevlaku. Razlog tako velikog rasipanja je utjecaj valovitosti profila hrapavosti kao i utjecaja mikroporoznosti na rezultate mjerenja nanotvrdoće.

Mjerenje nanotvrdoće PACVD TiN prevlake na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V provedeno je u jednom sličnom radu [11]. U tom radu su dobiveni sljedeći rezultati mjerenja prikazani u tablici 9 [11].

**Tablica 8. Izmjerene vrijednosti nanotvrdoće na prevlaci TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V [11]**

Broj mjerenja	HV0,001
1	1921,9
2	1462,6
3	2053,2
4	2286,2
5	1682
6	1626
7	2305,2
8	1413,6
9	3019,1
10	1266,1
Srednja vrijednost	1904
Standardna devijacija	504,17

Iz tablice se vidi da prevlaka PACVD TiN prevlaka na konvencionalnoj leguri ima slične vrijednosti tvrdoće kao i prevlaka na aditivno proizvedenoj leguri.

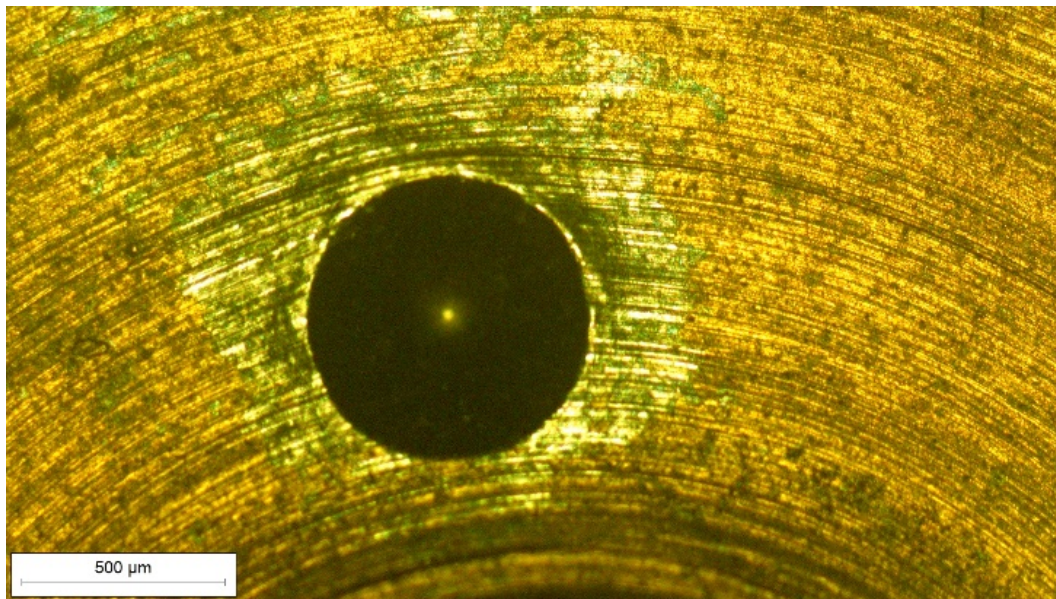
#### 7.4. Adhezivnost prevlake prema normi VDI 3198

Ispitivanje adhezivnosti prevlake provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na uzorcima su mjerenja obavljena utiskivanjem HRC indentora sa silom utiskivanja od 1471 N.

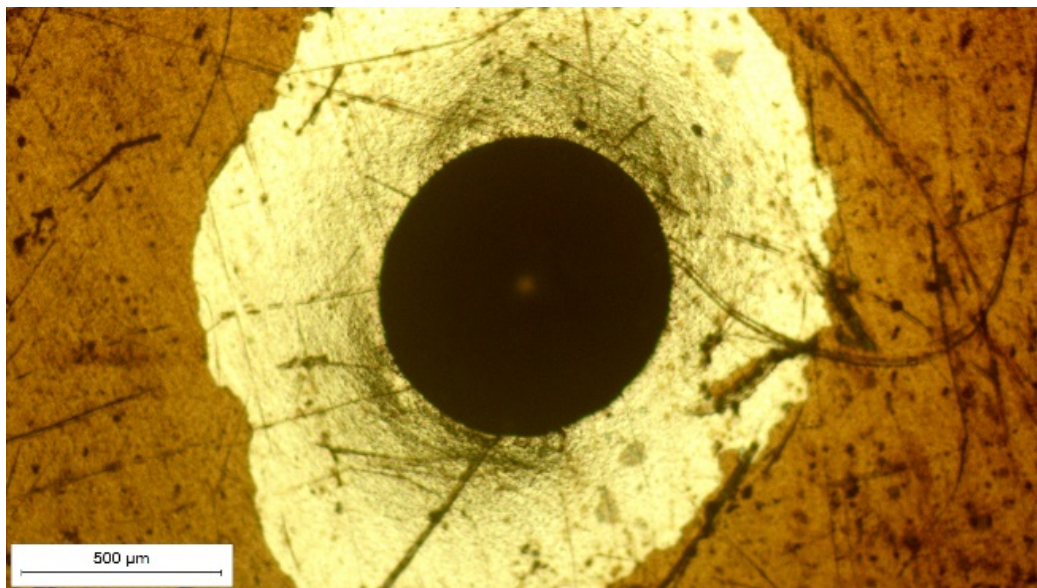


Slika 31. Određivanje adhezivnosti prevlake na Rockwell C tvrdomjeru

Nakon utiskivanja indentora uzorci su promatrani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu i otisci su uspoređivani s razredima adhezivnosti sa slike 23. Slika 35 prikazuje otiske nakon utiskivanja promatrane na svjetlosnom mikroskopu.



a)



b)

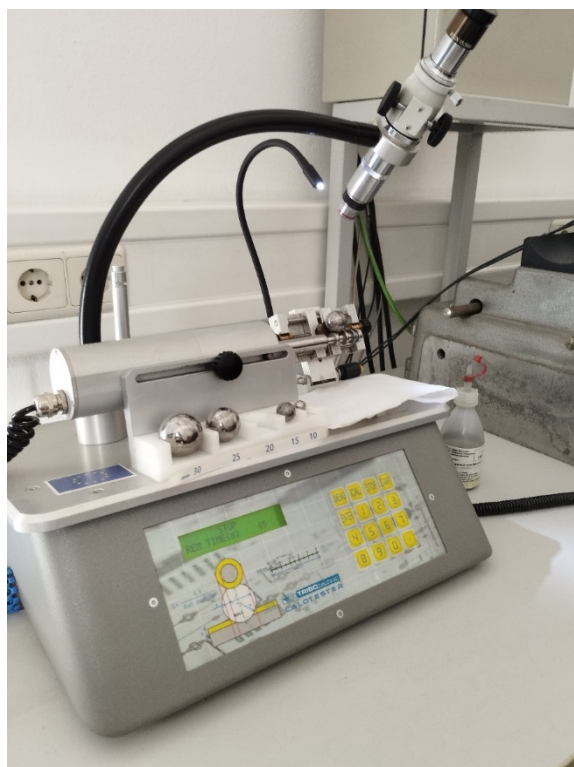
**Slika 32. Otisci nakon utiskivanja indentora u prevlaku TiN na leguri Ti6Al4V**

**a) konvencionalno proizvedene legure i b) aditivno proizvedene legure**

Budući je VDI 3198 kvalitativna metoda vizualnim pregledom utvrđeno je da je glavna vrsta oštećenja delaminacija što svrstava ova oštećenja u razred HF6 odnosno adhezivnost prevlake nije zadovoljavajuća.

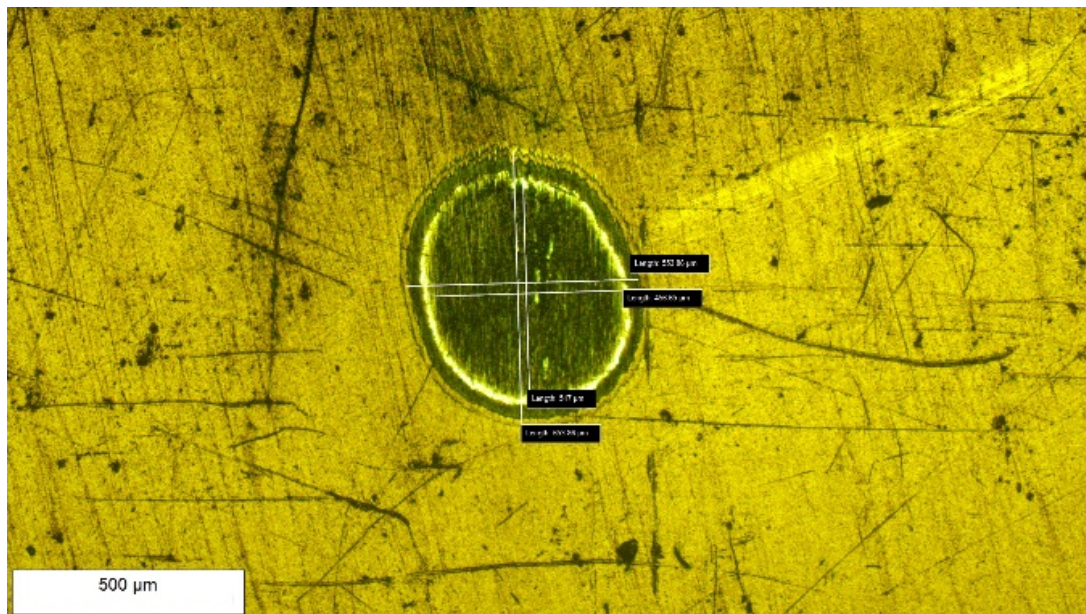
### 7.5. Mjerenje debljine prevlake kalotestom

Određivanje debljine prevlake kalotestom provedeno je u Laboratoriju za inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Mjerenje je obavljeno na uređaju Tribotechnic calotester prikazanom na slici 36 uz brzinu vrtnje od  $300 \text{ min}^{-1}$  i vrijeme trošenja 60 sekundi. Kao abrazivno sredstvo korištena je dijamantna pasta srednjeg promjera čestica od  $1 \mu\text{m}$ , a veličina kuglice iznosila je 20 mm.

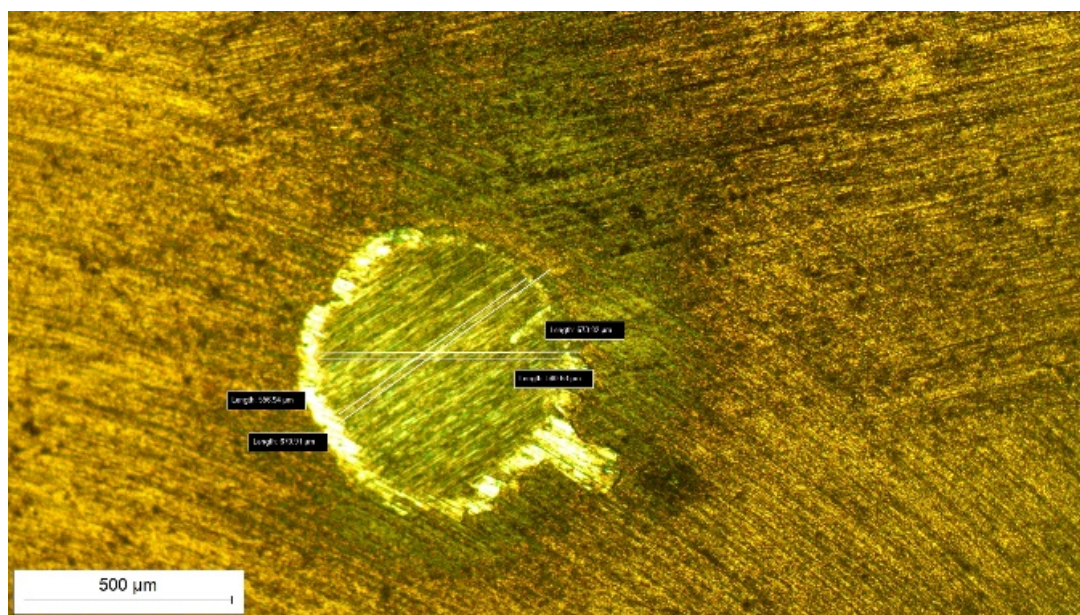


Slika 33. Uređaj Tribotechnic calotester za ispitivanje debljine prevlake

Nakon procesa trošenja uzorci su promatrani svjetlosnim mikroskopom Olympus GX 51 te je pomoću računala mjeren vanjski i unutarnji promjer kalote. Na slici 34 prikazane su kalote na a) konvencionalno proizvedenoj leguri i b) aditivno proizvedenoj leguri.



a)



b)

**Slika 34. Otisci nakon trošenja PACVD TiN prevlake na kalotesteru na Ti6Al4V leguri dobivenom a) konvencionalnom proizvodnjom i b) aditivnom proizvodnjom**

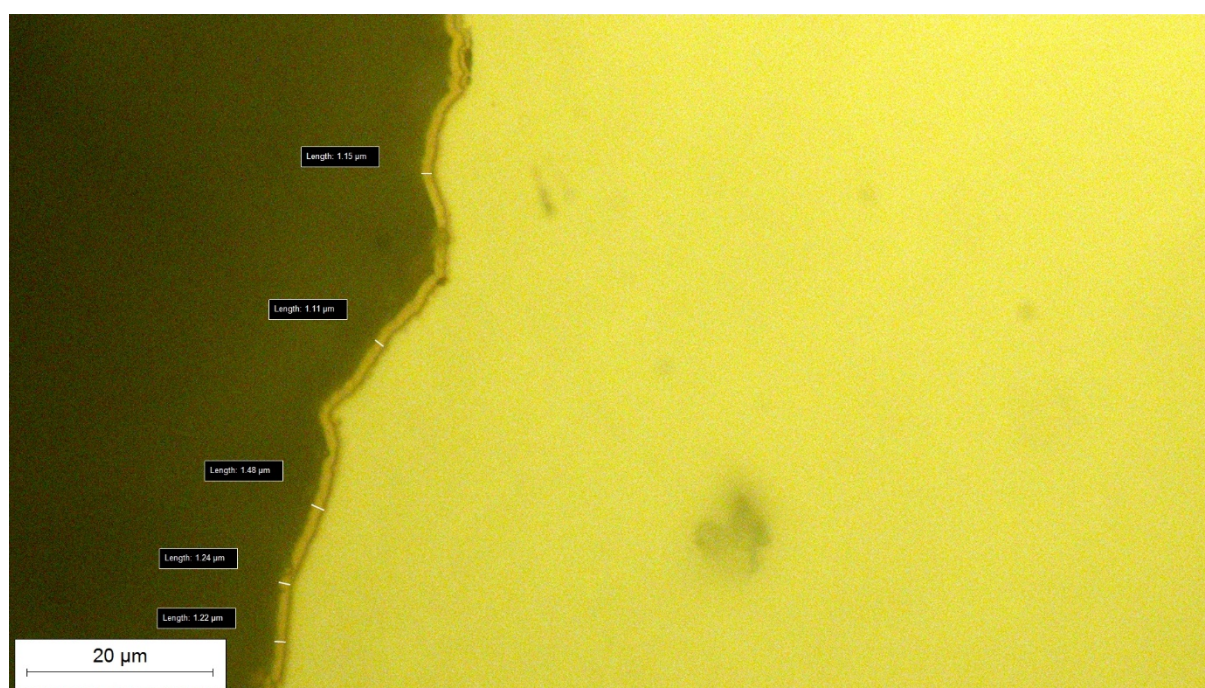
Mjerenjem vanjskog i unutarnjeg promjera kalote i uvrštavanjem u jednadžbu (5) dobivaju se sljedeći rezultati prikazani u tablici 9.

Tablica 9. Vrijednosti kalotesta

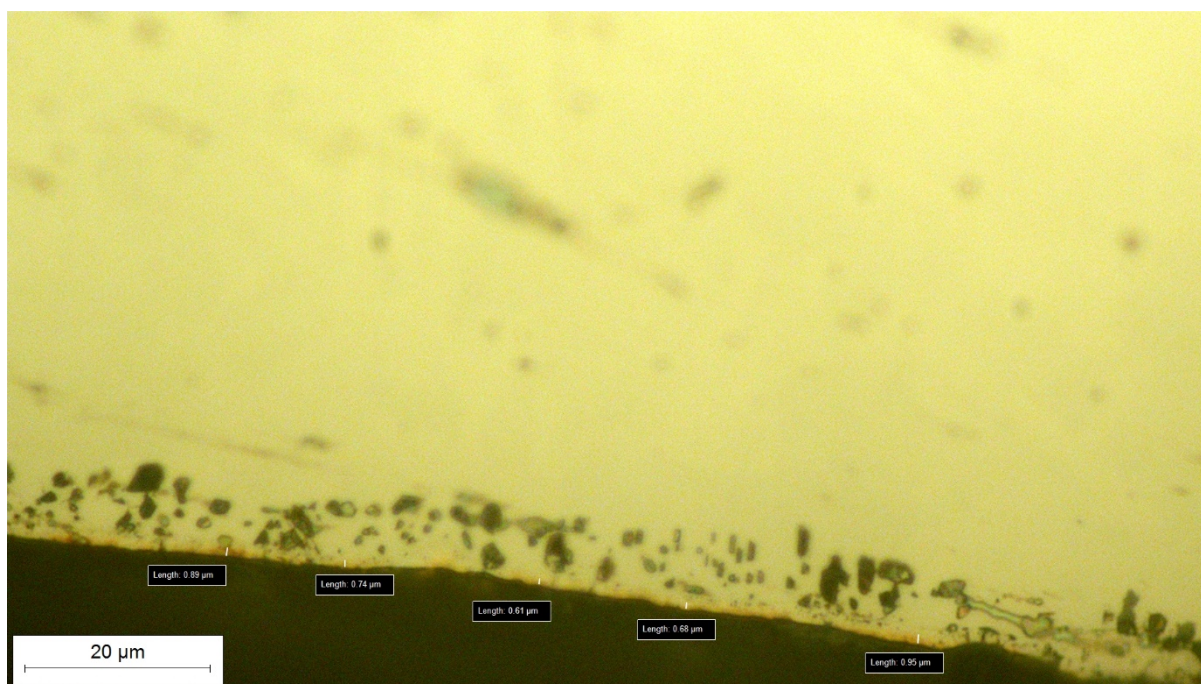
	Konvencionalno proizvedena legura		Aditivno proizvedena legura	
	Kalota 1	Kalota 2	Kalota 1	Kalota 2
Unutarnji promjer 1	517 $\mu\text{m}$	630,77 $\mu\text{m}$	580,63 $\mu\text{m}$	570,04 $\mu\text{m}$
Unutarnji promjer 2	456,65 $\mu\text{m}$	568,54 $\mu\text{m}$	556,94 $\mu\text{m}$	599,32 $\mu\text{m}$
Vanjski promjer 1	653,86 $\mu\text{m}$	726,15 $\mu\text{m}$	673,82 $\mu\text{m}$	613,04 $\mu\text{m}$
Vanjski promjer 2	553,86 $\mu\text{m}$	645,54 $\mu\text{m}$	670,91 $\mu\text{m}$	644,48 $\mu\text{m}$
Srednja vrijednost debljine prevlake	0,751 $\mu\text{m}$		0,5685 $\mu\text{m}$	
Standardna devijacija	0,168 $\mu\text{m}$		0,24 $\mu\text{m}$	

### 7.6. Mjerenje debljine prevlake svjetlosnom mikroskopijom na metalografskom uzorku

Debljina prevlake mjerena je također i direktno tako što su uzorci napravljeni od poprečnog presjeka, stavljeni pod svjetlosni mikroskop te se debljina prevlake odredila pomoću računala. Na slikama 35 i 36 prikazani su poprečni presjeci uzoraka.



Slika 35. Poprečni presjek konvencionalne legure Ti6Al4V



Slika 36. Poprečni presjek aditivno proizvedene legure Ti6Al4V

Nasumično je odabrano 5 točaka te je debljina izmjerena na tim mjestima. Podaci o mjerenju nalaze se u tablici 9.

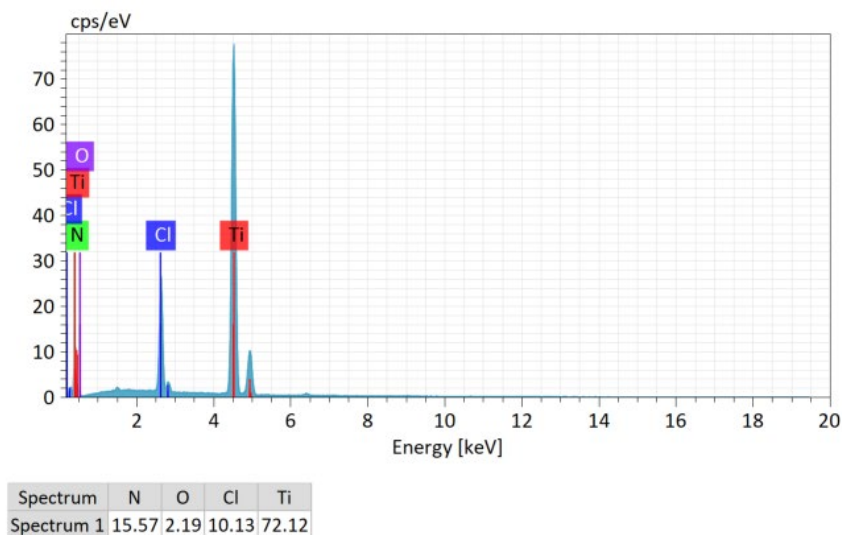
Tablica 10. Podaci o debljini prevlake

Broj mjerenja	Konvencionalno proizvedena legura	Aditivno proizvedena legura
1	1,15 $\mu\text{m}$	0,89 $\mu\text{m}$
2	1,11 $\mu\text{m}$	0,74 $\mu\text{m}$
3	1,48 $\mu\text{m}$	0,61 $\mu\text{m}$
4	1,24 $\mu\text{m}$	0,68 $\mu\text{m}$
5	1,22 $\mu\text{m}$	0,95 $\mu\text{m}$
Srednja vrijednost	1,24 $\mu\text{m}$	0,774 $\mu\text{m}$
Standardna devijacija	0,123 $\mu\text{m}$	0,128 $\mu\text{m}$

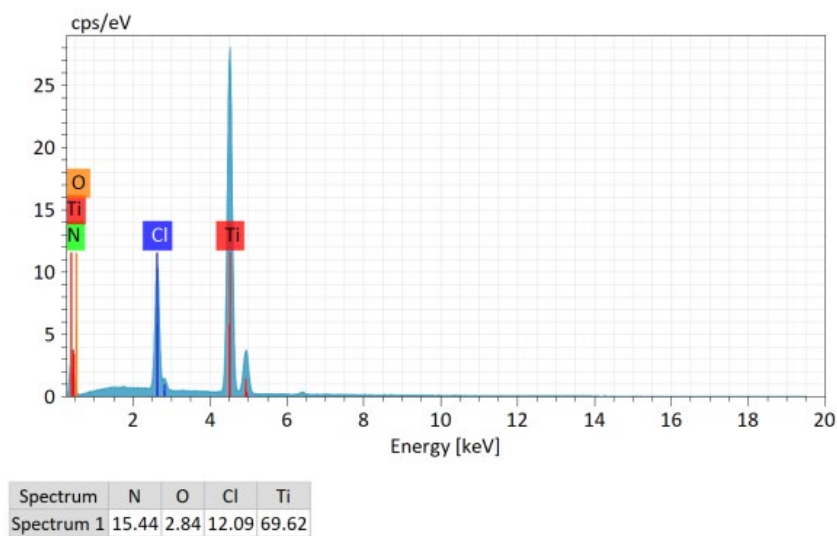
Ovolika razlika mjerenja debljine kalotestom i direktnog mjerenja vjerojatno je posljedica greške mjeritelja.

### 7.7. Analiza kemijskog sastava prevlaka EDS metodom

Kemijski sastav prevlake određen je EDS metodom u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Analiza je dala sljedeće rezultate prikazane na slici 37.



a)



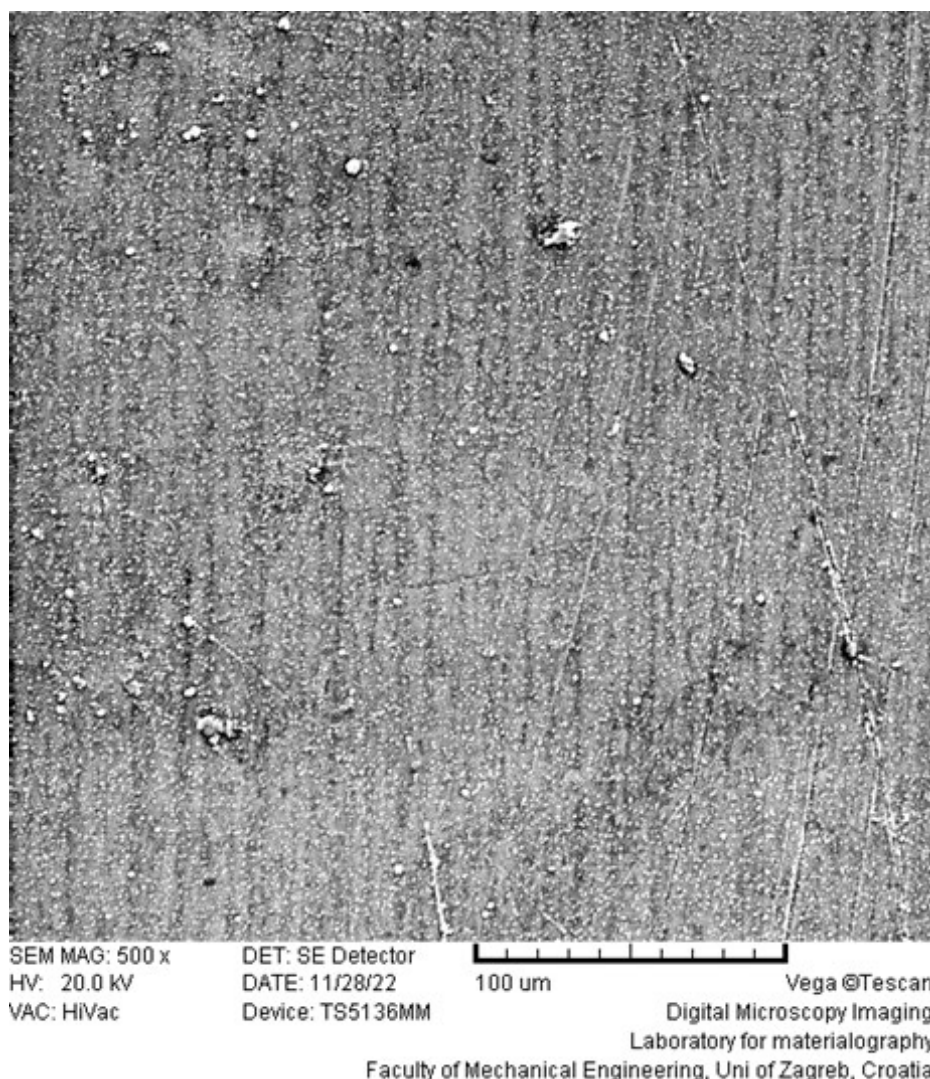
b)

**Slika 37. Difraktogrami PACVD TiN prevlake nanosene na leguru Ti6Al4V proizvedene a) konvencionalnim postupcima, b) EBM postupkom**

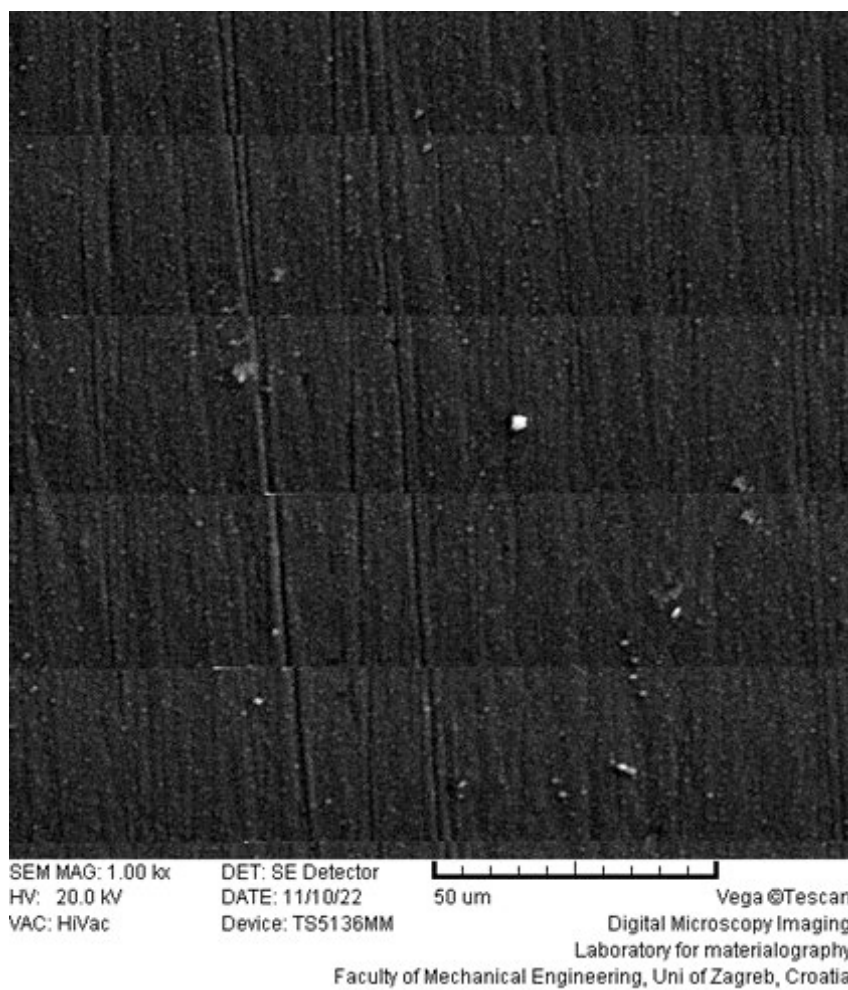


### 7.8. Analiza mikrostrukture legure Ti6Al4V

Analiza mikrostrukture prevlake PACVD TiN na leguri Ti6Al4V provedena je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uređaj za promatranje mikrostrukture je skenirajući elektronski mikroskop Tescan Vega. Na donjim slikama prikazana je površina prevlake PACVD TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri (slika 38) i aditivno proizvedenoj leguri (slika 39).



Slika 38. Površina prevlake PACVD TiN na konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V



**Slika 39. Površina prevlake PACVD TiN na aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V**

## 8. DISKUSIJA

U tablici 11. prikazan je pregled svih ispitanih svojstava PACVD TiN prevlake na aditivno i konvencionalno proizvedenoj leguri Ti6Al4V.

**Tablica 11. Pregled svih ispitanih svojstava prevlake PACVD TiN**

Svojstvo prevlake	TiN na konvencionalnoj leguri	TiN na EBM leguri
$R_a$ , $\mu\text{m}$	$0,092 \pm 0,014$	$0,090 \pm 0,011$
$R_p$ , $\mu\text{m}$	$1,119 \pm 0,035$	$0,474 \pm 0,068$
$R_z$ , $\mu\text{m}$	$1,253 \pm 0,43$	$0,689 \pm 0,057$
Debljina prevlake određena kalotestom, $\mu\text{m}$	$0,751 \pm 0,168$	$0,5685 \pm 0,24$
Debljina prevlake određena svjetlosnom mikroskopijom, $\mu\text{m}$	$1,24 \pm 0,123$	$0,774 \pm 0,128$
Adhezivnost prevlake prema normi VDI 3198	HF6	HF6
Nanotvrdoća HV0,001	$1904 \pm 504,17$	$2007 \pm 602,43$
Kemijski sastav prevlake		
Ti%	72,12	69,62
N%	15,57	15,44
Cl%	10,13	12,09
O%	2,19	2,84

Ispitivanjem svojstava prevlake PACVD TiN na leguri Ti6Al4V usporedno na konvencionalno proizvedenoj leguri kao i leguri proizvedenoj EBM postupkom utvrđuje se sljedeće:

- Hrapavost na PACVD TiN prevlake na leguri Ti6Al4V proizvedena konvencionalnim postupkom slična je hrapavosti prevlake na uzorcima proizvedenim EBM postupkom.
- Debljina prevlake je nešto veća na konvencionalno proizvedenoj leguri čije je uzroke potrebno istražiti u budućim ispitivanjima. Razlika između mjerenja debljine

---

prevlake kalotestom i direktnim mjerenjem pod svjetlosnim mikroskopom može se protumačiti činjenicom da ispitivač početak i kraj kalote označuje arbitrarno što može utjecati na pogreške u mjerenju.

- Nanotvrdoća odgovara kataloškim vrijednostima za TiN prevlaku te su izmjerene vrijednosti slične za konvencionalno proizvedenu leguru i leguru proizvedenu EBM-om
- Adhezivnost prevlake i za konvencionalno proizvedenu leguru kao i za aditivno proizvedenu leguru spada u razred HF6 prema metodi VDI 3198 što znači da prevlaka ima jako lošu adhezivnost. Da bi se taj problem spriječio potrebno je produžiti fazu ionskog otprašivanja i optimirati parametre PACVD postupka.

---

## **9. ZAKLJUČAK**

U teorijskom dijelu ovog rada opisana su svojstva titanija te konvencionalno i aditivno proizvedenih titanijevih legura. U drugom dijelu teorijskog rada napravljen je pregled postupaka prevlačenja površina radi poboljšanja površinskih svojstava te su opisane metode karakterizacije nanosenih slojeva.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada na prevlaci PACVD TiN nanosenu na konvencionalno i aditivno proizvedenu titanijevu leguru Ti6Al4V provedena su ispitivanja hrapavosti, nanotvrdoće, debljine prevlake i adhezivnosti prevlake te je napravljena EDS analiza prevlake.

Usporedbom površinskih svojstava prevlake PACVD TiN na konvencionalno i aditivno proizvedenoj leguri Ti6Al4V utvrđeno je da su sva površinska svojstva vrlo slična za konvencionalno i aditivno proizvedenu leguru čime se potvrđuje mogućnost uspješne primjene PACVD postupka za nanošenje prevlake od TiN na aditivno proizvedenu leguru Ti6Al4V.

Sva su izmjerena svojstva pokazala očekivane i zadovoljavajuće rezultate osim mjerenja adhezivnosti prevlake te se pojavljuju određene razlike u debljini prevlake na konvencionalno i aditivno proizvedenoj leguri što bi trebale biti teme daljnjih istraživanja.

---

**LITERATURA**

- [1] Williams James C. Lütjering Gerd. Titanium. Berlin: Springer-Verlag; 2003.
- [2] Tengvall P. Brunette D.M. M. Textor P. Thomsen. Titanium in medicine. Berlin: Springer-Verlag; 2001.
- [3] Pallini T. Boeing's enormous new 777X jet just took its first flight — take a look back at the history of the company's largest twin-jet airplanes. Business Insider. Dostupno na: <https://www.businessinsider.com/boeing-777-history-2017-6>. Pristupljeno: 03. studeni 2022.
- [4] Trevisan F, Calignano F, Aversa A, Marchese G, Lombardi M, Biamino S, i ostali. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. *J Appl Biomater Funct Mater*. travanj 2018.;16(2):57–67. doi: 10.5301/jabfm.5000371.
- [5] Sing SL, An J, Yeong WY, Wiria FE. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs. *J Orthop Res*. ožujak 2016.;34(3):369–85. doi: 10.1002/jor.23075.
- [6] Huang R, Riddle M, Graziano D, Warren J, Das S, Nimbalkar S, i ostali. Energy and emissions saving potential of additive manufacturing: the case of lightweight aircraft components. *Journal of Cleaner Production*. 2016.;135:1559–70. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.04.109.
- [7] Markl M, Lodes M, Franke M, Körner C. Additive manufacturing using selective electron beam melting. *Welding and Cutting*. 01. lipanj 2017.;16:177–84.
- [8] du Plessis A, Yadroitsava I, Yadroitsev I. Effects of defects on mechanical properties in metal additive manufacturing: A review focusing on X-ray tomography insights. *Materials & Design*. 01. veljača 2020.;187:108385. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108385.
- [9] Khairallah SA, Anderson AT, Rubenchik A, King WE. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. *Acta Materialia*. 15. travanj 2016.;108:36–45. doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [10] Liu S, Shin YC. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials & Design*. 15. veljača 2019.;164:107552. doi: 10.1016/j.matdes.2018.107552.
- [11] Brkić R. Karakterizacija PACVD TiN prevlake na Ti6Al4V leguri [info:eu-repo/semantics/masterThesis]. University of Zagreb. Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. Department of Materials; 2022. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:830825>. Pristupljeno: 07. studeni 2022.
- [12] Tomislav Filetin, Krešimir Grilec. Postupci modificiranja i prevlačenja površina. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2004.

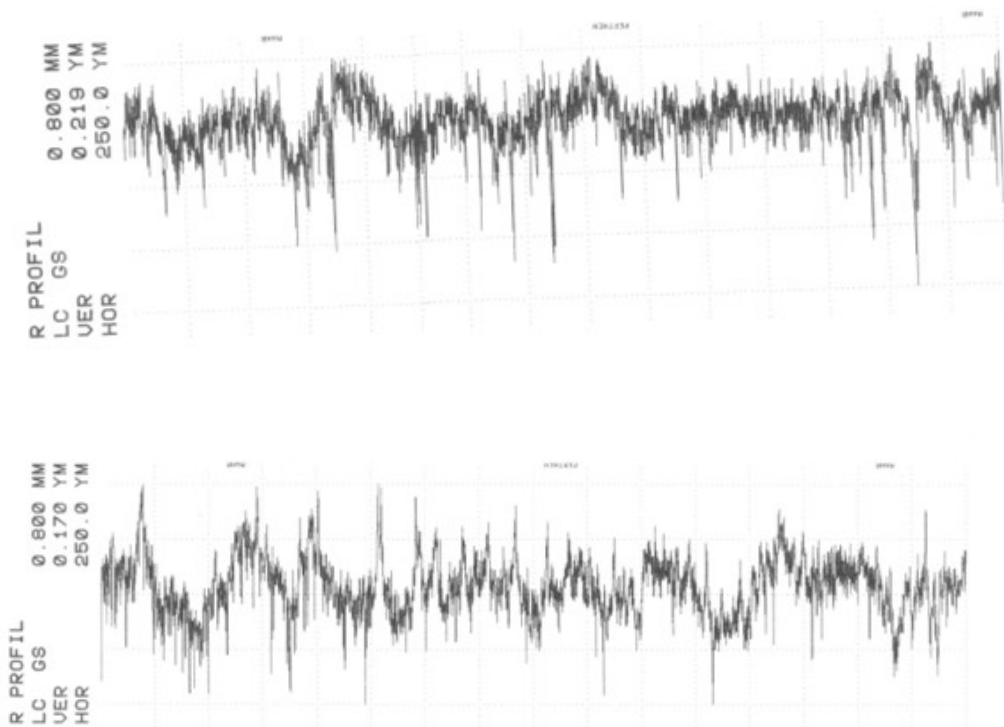
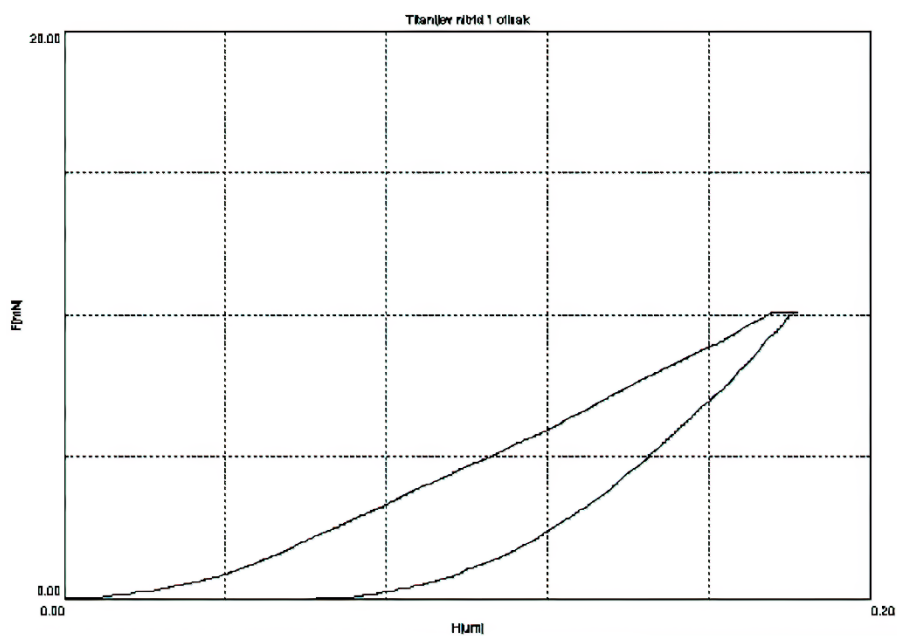
- [13] Raoufi M. The correlation between tribological properties of nanostructure TiN coatings and deposition process parameters in PACVD system. *Matéria (Rio de Janeiro)*. 01. siječanj 2017.;22. doi: 10.1590/s1517-707620170002.0147.
- [14] Danişman Ş, Odabaş D, Teber M. The Effect of TiN, TiAlN, TiCN Thin Films Obtained by Reactive Magnetron Sputtering Method on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy: A Comparative Study. *Coatings*. rujan 2022.;12(9):1238. doi: 10.3390/coatings12091238.
- [15] Ni J, Liu F, Yang G, Lee G-H, Chung S-M, Lee I-S, i ostali. 3D-printed Ti6Al4V femoral component of knee: Improvements in wear and biological properties by AIP TiN and TiCrN coating. *Journal of Materials Research and Technology*. 01. rujan 2021.;14:2322–32. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.143.
- [16] Biserka Runje. Predavanja iz kolegija Teorija i tehnika mjerenja (Skripta), Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2014.
- [17] HRN EN ISO 4287:2008/A1:2010: Geometrijske specifikacije proizvoda (GSP) -- Tekstura površine: Metoda snimanja profila -- Nazivlje, definicije i parametri teksture površine -- Amandman 1: Broj izbrojenih izbočina (ISO 4287:1997/Amd 1:2009; EN ISO 4287:1998/A1:2009).
- [18] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*. 20. prosinac 2003.;143–144:481–5. doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [19] Calotest. Dostupno na: <https://www.tribotechnic.com/produits/calotest>. Pristupljeno: 23. studeni 2022.
- [20] EDS Analysis | Energy Dispersive Spectroscopy - HR. Dostupno na: <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/materials-science/eds-technology.html>. Pristupljeno: 23. studeni 2022.
- [21] Kovačić S. Utjecaj nitiranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad [info:eu-repo/semantics/doctoralThesis]. University of Zagreb. Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture; 2015. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:493374>. Pristupljeno: 23. studeni 2022.

---

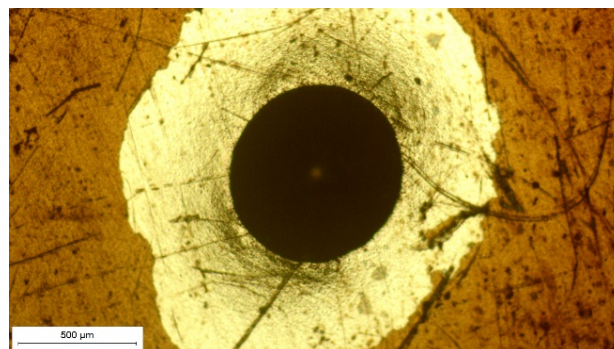
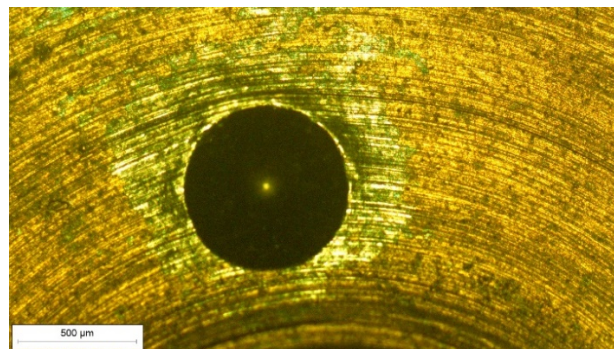
## **PRILOZI**

- I. Profili hrapavosti
- II. Histereza sile i dubine prodiranja kod mjerenja nanotvrdoće
- III. Otisci nakon ispitivanja prionjivosti prema metodi VDI 3198
- IV. Otisci nakon trošenja na kalotesteru
- V. Difraktogrami EDS analize prevlake

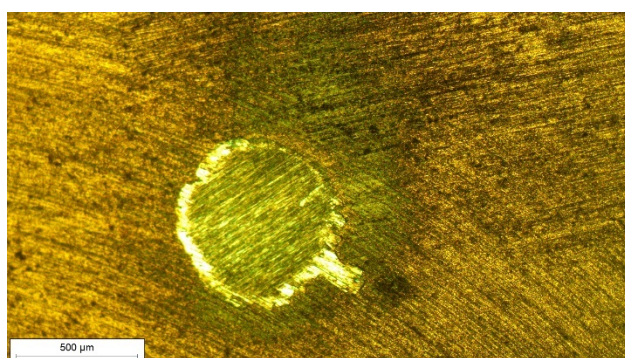
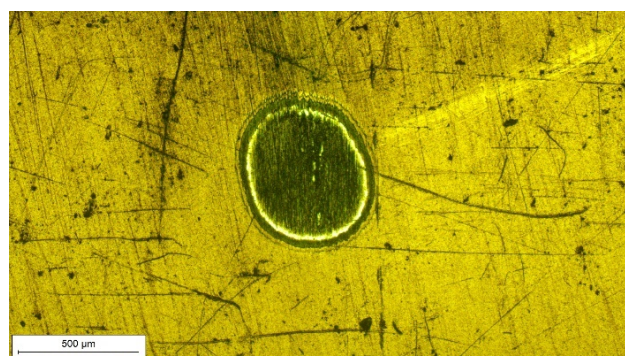


**Prilog I. – Profili hrapavosti****Prilog II. - Histereza sile i dubine prodiranja kod mjerenja nanotvrdoće**

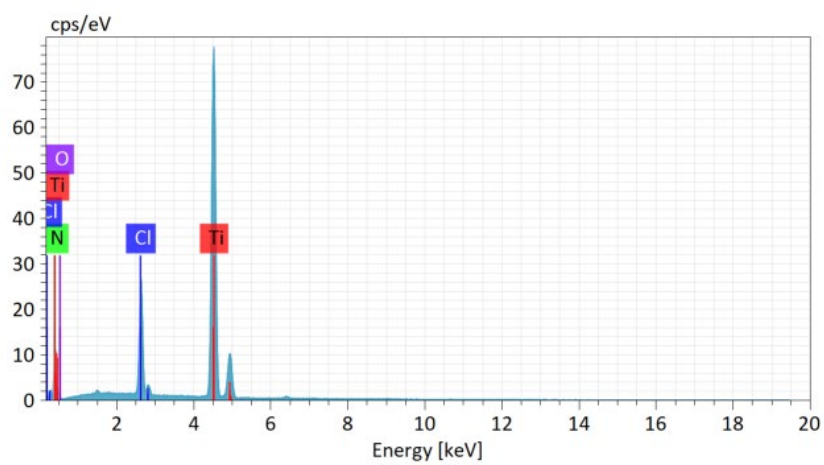
**Prilog III. - Otisci nakon ispitivanja prionjivosti prema metodi VDI 3198**



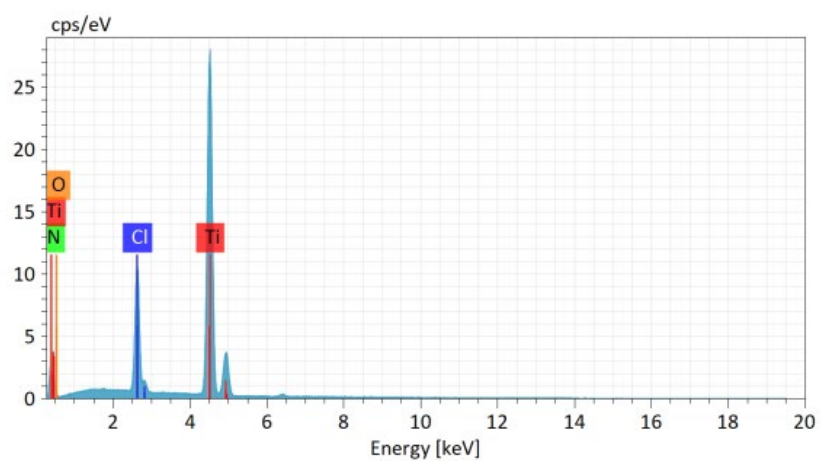
**Prilog IV. - Otisci nakon trošenja na kalotesteru**



## Prilog V. - Difraktogrami EDS analize prevlake



Spectrum	N	O	Cl	Ti
Spectrum 1	15.57	2.19	10.13	72.12



Spectrum	N	O	Cl	Ti
Spectrum 1	15.44	2.84	12.09	69.62