

# Utjecaj prevlake PACVD TiN na povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje biomedicinske legure Ti6Al4V u triboparu s titanijem

---

Jonjić, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:235:045260>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

**Josipa Jonjić**

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Studentica:

Josipa Jonjić

Zagreb, 2024.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku, dipl. ing. na uloženom vremenu, pomoći i savjetima tijekom izrade ovoga rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljicama i dečku na bezuvjetnoj podršci i razumijevanju tijekom studija.

Josipa Jonjić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:

Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija



Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 24 - 06 / 1	
Ur.broj: 15 - 24 -	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Josipa Jonjić** JMBAG: 0035222919

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj prevlake PACVD TiN na povećanje otpornosti na adhezijsko trošenje biomedicinske legure Ti6Al4V u triboparu s titanijem**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of PACVD TiN coating on increasing the resistance to adhesive wear of biomedical alloy Ti6Al4V in tribocouple with titanium**

Opis zadatka:

Biomedicinska legura Ti6Al4V primjenjuje se za izradu nosivih dijelova implantata u površinski ne modificiranom stanju i s biokompatibilnim prevlakama. U teorijskom dijelu rada treba opisati svojstva i primjenu biomedicinskih titanijevih legura, biokompatibilne prevlake prikladne za ove legure te metode, PACVD postupak nanošenja prevlaka te metode karakterizacije svojstava površine koje će se koristiti u ispitivanju.

U eksperimentalnom dijelu rada treba ispitati hrapavost, mikrotvrdoću, debljinu prevlake, faktor trenja i otpornost na adhezijsko trošenje tri prevlake PACVD TiN različite debljine na leguri Ti6Al4V u triboparu s prstenom od titanija. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti utjecaj prevlake PACVD TiN na poboljšanje svojstava ispitivane legure i preporučiti optimalnu debljinu prevlake.

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

Zadatak zadan:

26. rujna 2024.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Datum predaje rada:

28. studeni 2024.

Predviđeni datumi obrane:

5., 6. i 9. prosinca 2024.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. BIOMEDICINSKI METALNI MATERIJALI .....	3
2.1. Podjela biomedicinskih materijala .....	3
2.2. Komercijalno čisti titanij CP-Ti .....	4
2.3. Nehrdajući čelici .....	5
2.4. Kobaltove legure .....	6
2.5. Ograničenja u primjeni metalnih biomaterijala .....	7
3. TITANIJEVE LEGURE.....	8
3.1. Klasifikacija titanijevih legura .....	8
3.2. Svojstva titanijevih legura.....	9
3.3. Primjena titanijevih legura .....	10
3.4. Biomedicinske titanijeve legure .....	11
3.4.1. Legura Ti6Al4V .....	11
3.4.2. Legure bez toksičnih elemenata .....	13
3.4.3. Titanijeve $\beta$ -legure .....	14
3.4.4. Metastabilne $\beta$ -legure.....	14
3.4.5. Legure specijalizirane za dentalne primjene .....	14
4. PREVLAKE I POSTUPCI PREVLAČENJA .....	15
4.1. Tribološke prevlake.....	15
4.2. Prevlake za biomedicinske metalne materijalei .....	16
4.3. Prevlaka TiN .....	17
4.4. PVD postupak .....	18
4.5. PACVD postupak.....	18
5. METODE KARAKTERIZACIJE SVOJSTAVA POVRŠINE.....	21
5.1. Ispitivanje hrapavosti površine .....	21
5.2. Ispitivanje mikrotvrdoće .....	23
5.3. Ispitivanje kalotesterom .....	25
5.4. Ispitivanje adhezivnosti.....	27
5.5. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom klizanja prizme po prstenu .	29
6. Plan i provedba ispitivanja.....	33
6.1. Priprema uzoraka i plan ispitivanja.....	33
6.2. Provedba ispitivanja .....	38
7. Rezultati ispitivanja i diskusija.....	44

---

7.1. Ispitivanje hrapavosti površine .....	44
7.2. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom.....	47
7.3. Ispitivanje adhezivnosti.....	49
7.4. Ispitivanje faktora trenja .....	51
7.5. Analiza traga trošenja.....	55
7.6. Diskusija rezultata.....	58
8. ZAKLJUČAK.....	60
LITERATURA.....	62
PRILOZI.....	64

**POPIS SLIKA**

Slika 1.	Primjer dentalnog implantata od titanijeve legure [5].....	3
Slika 2.	Ortopedska proteza kuka prije (desno) i nakon ugradnje (lijevo) [3] .....	5
Slika 3.	Utjecaj legirnih elemenata na $\alpha$ i $\beta$ područje [7] .....	8
Slika 4.	Lopaticice zrakoplovnog motora od legure Ti6Al4V [8].....	11
Slika 5.	Sklop i dijelovi implantata kuka od legure Ti6Al4V [9].....	12
Slika 6.	Jednocomponentna prevlaka [11] .....	17
Slika 7.	Pojednostavljeni prikaz PACVD postupka [11].....	19
Slika 8.	Shematski prikaz uređaja za PACVD prevlačenje [15] .....	20
Slika 9.	Procjenjivanje hrapavosti površine parametrom $R_a$ [16].....	22
Slika 10.	Određivanje srednje visine neravnine $R_z$ [16].....	23
Slika 11.	Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode [17].....	24
Slika 12.	Uređaj kalotester [18] .....	25
Slika 13.	Prikaz kontakta kuglice i uzorka [19].....	26
Slika 14.	Princip određivanja promjera otiska kalote [19] .....	27
Slika 15.	Ispitivanje prionjivosti prevlake [20] .....	28
Slika 16.	Princip ocjenjivanja prionjivosti prevlake [20] .....	28
Slika 17.	Jedinični događaj adhezije [11] .....	29
Slika 18.	Adhezijom spontano nalijepljene čestice na površinu [11].....	30
Slika 19.	Shematski prikaz metode prizme po prstenu [22] .....	31
Slika 20.	Uzorci legure Ti6Al4V prije PACVD prevlačenja u parnoj fazi .....	33
Slika 21.	Prikaz vakumske peći PC 70/90 za prevlačenje PACVD postupkom.....	34
Slika 22.	Ekran uređaja za PACVD prevlačenje u fazi prevlačenja.....	36
Slika 23.	Uzorci legure Ti6Al4V nakon PACVD prevlačenja u parnoj fazi.....	36
Slika 24.	Odabrani uzorci za provođenje eksperimentalnog dijela .....	37
Slika 25.	Uređaj za mjerenje hrapavosti [24] .....	39
Slika 26.	Uređaj Tribotechnic calotester za određivanje debljine prevlake .....	39
Slika 27.	Svjetlosni mikroskop Toolcraft DigiMicro Profi [25] .....	40
Slika 28.	Tvrdomjer Insize za ispitivanje adhezivnosti [26] .....	40
Slika 29.	Uređaj za ispitivanje metodom prizme po prstenu .....	41
Slika 30.	Laserski tahometar UT373 .....	41
Slika 31.	Uzorak postavljen u polimerni držač.....	42
Slika 32.	Hrapavost površine ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V sa i bez prevlake TiN ..	44
Slika 33.	Hrapavosti prstena od čistog titanija korištenog za pokus adhezijskog trošenja .	45
Slika 34.	Ispitivanje na kalotestu za određivanje debljine prevlake.....	47
Slika 35.	Kalota nastala trošenjem prevlake TiN kuglicom promjera 20 mm tijekom 60 s.	48
Slika 36.	sSrednje vrijednosti debljine prevlake TiN ispitanih uzoraka.....	49
Slika 37.	Slika otiska na uzorku B (500 °C/6h).....	50
Slika 38.	Slika na uzorku C (500 °C/8h) .....	50
Slika 39.	Slika otiska na uzorku D (520 °C/1,5h) .....	51
Slika 40.	Srednje vrijednosti faktora trenja ispitanih uzoraka u triboparu s prstenom od čistog titanija .....	52
Slika 41.	Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak A .....	53
Slika 42.	Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak B .....	53
Slika 43.	Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak C .....	54
Slika 44.	Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak D .....	54
Slika 45.	Trag trošenja na polaznom uzorku A .....	55
Slika 46.	Trag trošenja na uzorku B (500 °C/6h) .....	55
Slika 47.	Srednje vrijednosti širine i duljine traga trošenja .....	56



---

Slika 48. Histogram vrijednosti površine traga trošenja za ispitane uzorke..... 57

---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava metalnih biomaterijala i kosti [6] .....	6
Tablica 2. Legure titanija za primjenu u biomedicini [10].....	13
Tablica 3. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 500 °C/6h.....	34
Tablica 4. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 500 °C/8h.....	35
Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 520 °C/1,5h.....	35
Tablica 6. Oznake ispitnih uzoraka .....	37
Tablica 7. Dobivene vrijednosti nanotvrdoće prevlake TiN na leguri Ti6Al4V [23] .....	38
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti brzine vrtnje.....	42
Tablica 9. Izmjerene mase utega i držača.....	43
Tablica 10. Vrijednosti parametara hrapavosti površine ispitnih uzoraka .....	44
Tablica 11. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka .....	45
Tablica 11. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka (nastavak).....	46
Tablica 12. Srednje vrijednosti debljine prevlake TiN za ispitane uzorke.....	48
Tablica 13. Srednje vrijednosti srednjeg faktora trenja za ispitane uzorke.....	52
Tablica 14. Rezultati mjerenja širine i duljine traga trošenja.....	56
Tablica 15. Površina traga trošenja ispitnih uzoraka.....	57

**POPIS OZNAKA**

Oznaka	Jedinica	Opis
A	mm <sup>2</sup>	Površina traga trošenja
a	mm	Polovina prosječne duljine traga trošenja
b	mm	Polovina prosječne širine traga trošenja
D	μm	Vanjski promjer otiska
d	μm	Unutarnji promjer otiska
d	mm	Srednja vrijednost dijagonala baze piramide
e	μm	Debljina prevlake
l	μm	Mjerna duljina hrapavosti površine
n		Broj točaka procjenjivanja visine profila uzduž mjerne duljine
F	N	Sila
F <sub>tan</sub>	N	Tangencijalna sila
F <sub>N</sub>	N	Normalna sila
P	W	Snaga
p	Pa	Tlak
R	μm	Polumjer kugle
R <sub>a</sub>	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
R <sub>z</sub>	μm	Srednja visina neravnina
R <sub>y</sub>	μm	Najveća visina neravnina
R <sub>max</sub>	Mm	Najveća visina neravnina
T	°C	Temperatura
T	H	Vrijeme
U	V	Napon
x	μm	Mjerne udaljenosti definirane slikom 14.
x	μm	Dužina uzduž mjerne duljine
y	μm	Mjerne udaljenosti definirane slikom 14.
y(x)	μm	Visina profila hrapavosti
y <sub>i</sub>	μm	Visina profila hrapavosti
y <sub>pi</sub>	μm	Visina i-tog najvišeg vrha
y <sub>yi</sub>	μm	Visina i-tog najvišeg vrha
q	l/h	Protok
μ		Faktor trenja
μ <sub>sr</sub>		Srednji faktor trenja

**SAŽETAK**

Biomedicinske legure titanija predstavljaju optimalni materijal za izradu raznih implantata i uređaja u medicini. Među njima, legura Ti6Al4V se ističe kao primarni izbor za primjenu. Međutim, za primjenu legura Ti6Al4V zahtijeva prevlačenje površine u svrhu poboljšanja loše otpornosti na trošenje. U radu je analiziran utjecaj prevlake TiN na poboljšanje svojstava legure Ti6Al4V. Legura Ti6Al4V dobivena je EBM aditivnim postupkom, dok je prevlaka TiN nanosena je na titanijevu leguru u parnoj fazi PACVD postupkom.

U teorijskom dijelu rada opisane su titanijeve legure, biomedicinske legure titanija te njihova svojstva i primjena. Također, opisane su biokompatibilne prevlake, metode modifikacije i prevlačenja površina te metode kojima se karakteriziraju svojstva površine.

U sklopu eksperimentalnog dijela rada provedeno je ispitivanje mikrotvrdoće, hrapavosti, debljine prevlake, faktora trenja te otpornosti na adhezijsko trošenje tri prevlake TiN različite debljine na leguri Ti6Al4V u triboparu s prstenom od titanija. Na temelju dobivenih rezultata provedena je analiza i procjena utjecaja prevlake na poboljšanje svojstava ispitane legure te je preporučena optimalna debljina prevlake.

Ključne riječi: titanij, biomedicina, prevlaka, PACVD, adhezijsko trošenje

**SUMMARY**

Biomedical titanium alloys are the optimal material for making various implants and devices in medicine. Among them, the Ti6Al4V alloy stands out as the primary choice for the application. However, the application of Ti6Al4V alloys requires surface coating to improve poor wear resistance. The paper analyzes the influence of the TiN coating on the improvement of the properties of the Ti6Al4V alloy. The Ti6Al4V alloy was obtained by the EBM additive process, while the TiN coating was applied to the titanium alloy in the vapor phase by the PACVD process.

In the theoretical part of the work, titanium alloys, biomedical titanium alloys and their properties and applications are described. Biocompatible coatings, surface modification and coating methods, and methods for characterizing surface properties are also described.

As part of the experimental part of the work, the microhardness, roughness, coating thickness, friction factor and resistance to adhesive wear of three TiN coatings of different thickness on the Ti6Al4V alloy in a tribocouple with a titanium ring were tested. Based on the obtained results, an analysis and assessment of the influence of the coating on the improvement of the properties of the tested alloy was carried out, and the optimal thickness of the coating was recommended.

Key words: titanium, biomedicine, coating, PACVD, adhesive wear

## 1. UVOD

U posljednjim desetljećima udio starijeg stanovništva brzo raste te postoji sve veća potreba za zamjenom oštećenog ljudskog tkiva umjetnim dijelovima izrađenim od biomaterijala. Posebno se povećava upotreba dijelova za zamjenu oštećenih tvrdih tkiva, poput umjetnih kukova, zubnih implantata i slično. Povećana je i upotreba proizvoda za zdravstvenu njegu kao što su invalidska kolica, umjetni udovi i sl.. Metalni biomaterijali dosad su se pokazali kao najprikladniji za zamjenu oštećenih tvrdih tkiva. Glavni metalni biomaterijali uključuju nehrđajući čelik, legure na bazi kobalta, titanij i njegove legure [1]. Na vrhu ovog napretka stoji titanij, elementarni metal, koji kada se pravilno legira postaje gotovo pa idealan biomaterijal. Među raznim titanijevim legurama, čisti titanij te legura Ti6Al4V trenutno su najčešće korišteni za primjenu u biomedicini. Kao takvi, zauzimaju gotovo cijelo tržište titanijevih biomaterijala. Kako bi se poboljšala određena tribološka svojstva, osigurala kompetitivnost i pronalazak novih primjena, površine titanijevih legura potrebno je modificirati ili prevlačiti odgovarajućim mehaničkim, toplinskim ili kemijskim postupcima. Kod legura titanija, kao što je legura Ti6Al4V, koristi se postupak prevlačenja površine. Istraživanja za prevlačenje površina većim dijelom usmjerena su na ekološki prihvatljive tehnologije, kao što je PACVD tehnologija koja osigurava zaštitu protiv korozije i trošenja [2].

Postoje brojna istraživanja koja ispituju adhezijsku otpornost Ti6Al4V legure s prevlakom TiN, koja su pokazala da prevlake TiN značajno poboljšavaju otpornost na trošenje. Međutim, otpornost na adhezijsko trošenje legure s prevlakom ovisi o različitim parametrima kao što su postupak nanošenja, debljina prevlake, mikrostruktura podloge i uvjeti ispitivanja, što nije u potpunosti ispitano.

Stoga cilj rada je ispitati utjecaj tri različite prevlake TiN, dobivene PACVD postupkom, na poboljšanje svojstava ispitivane legure te preporučiti optimalnu debljinu prevlake. Kako bi se odredio utjecaj prevlake TiN na smanjenje adhezijskog trošenja titanija, provedena su ispitivanja hrapavosti, mikrotvrdoće, debljine prevlake, faktora trenja i otpornosti na adhezijsko trošenje.

# **TEORIJSKI DIO**

## 2. BIOMEDICINSKI METALNI MATERIJALI

### 2.1. Podjela biomedicinskih materijala

Biomaterijali su svi umjetno proizvedeni materijali koji su namijenjeni za obnovu ili zamjenu tjelesnih tkiva te su stalno ili povremeno izloženi djelovanju tjelesnih tekućina (krvna plazma, međustanične tekućine ili unutarstanične tekućine). Temeljna znanja o biomaterijalima potječu iz znanstvenih disciplina kao što su: inženjerstvo, biologija, fiziologija te klinička znanost [3]. Kroz povijest, biomaterijali imali su veliku ulogu u razvoju terapija za razne bolesti te poboljšanju zdravstvenog sustava. Danas je moderna znanost o biomaterijalima okarakterizirana naglaskom na identifikaciju specifičnih parametara za dizajn, koji su ključni za konačna svojstva biomaterijala [4]. Razlozi za njihovu primjenu su brojni, a uključuju neke kao što su: prijelomi kostiju, gubitak funkcije tkiva ili organa, oštećenja uzrokovana patološkim procesima (tumor, trošenje, infekcija, odumiranje stanica i sl.), estetske korekcije i sl. Odnosno, primjena uključuje područje ortopedije (umjetni kukovi, zglobovi), oftamologije, kardiologije (dijelovi aorte, srčani zalisci), dermatologije i estetske kirurgije, dentalne medicine i dr. Na slici 1. prikazan je primjer primjene dentalnog implantata od titanijeve legure.



Slika 1. Primjer dentalnog implantata od titanijeve legure [5]

Nadalje, za primjenu, biomaterijali moraju zadovoljavati određene kriterije koji obuhvaćaju [6]:

- Mehanička svojstva
- Biokompatibilnost
- Visoka otpornost na trošenje



- Visoka otpornost na koroziju
- Oseointegracija
- Netoksičnost
- Dugi životni vijek bez pojave umora materijala.

Materijali koji se koriste za izradu biomedicinskih dijelova mogu se klasificirati u četiri kategorije: polimeri, keramika, kompoziti te metalni materijali [6]. Polimeri su poželjni zbog svoje jednostavne izrade i otpornosti, ali se s vremenom mogu degradirati i deformirati. Keramika je vrlo biokompatibilna, inertna, otporna na kompresiju, no istovremeno je i krhka te složenija za izradu. Kompozite, unatoč dobroj čvrstoći i mogućnosti izrade dijelova po mjeri, karakterizira složena proizvodnja [3].

Metalni materijali unatoč nekim nedostacima poput, otpuštanja metalnih iona te stvaranja krhotina prilikom trošenja, unutar ove četiri kategorije, imaju najširu primjenu zbog visoke čvrstoće i žilavosti te dobre biokompatibilnosti [6].

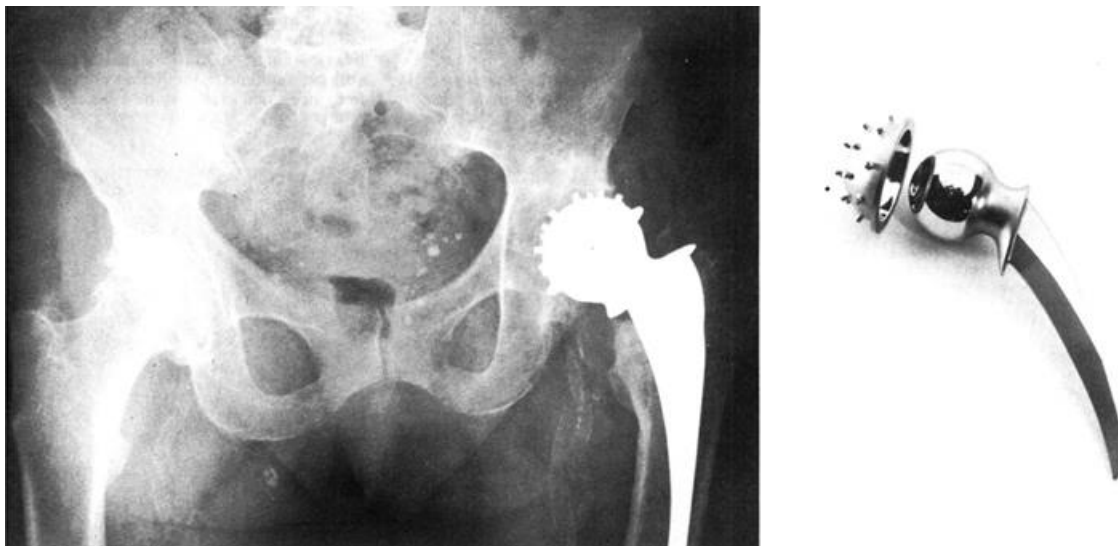
Velika pouzdanost metalnih materijala, koja se posebno odnosi na njihova mehanička svojstva, dovela je do njihove česte upotrebe u proizvodnji medicinskih implantata za rekonstrukciju čvrstog tkiva. Takvi implantati većim dijelom odnose se na umjetne zglobove kuka, koštane pločice te dentalne implantate. Različiti tipovi legura koji su razvijeni za upotrebu u medicini uključuju titanijeve legure, nehrđajući čelik te legure na bazi kobalta [6].

## 2.2. Komercijalno čisti titanij CP-Ti

Komercijalno čisti titanij svrstava se u četiri razreda (1-4), ovisno o razini nečistoća poput kisika i željeza. Veća količina nečistoća povećava čvrstoću, ali smanjuje duktilnost. CP-Ti (posebno razreda 2), koristi se u dentalnim implantatima i primjenama koje zahtijevaju nisku čvrstoću, poput srčanih valvula ili maksilofacijalnih proteza. Ima izvrsnu biokompatibilnost zahvaljujući spontanom stvaranju pasivnog sloja oksida, te niži modul elastičnosti u usporedbi s legurama poput Ti6Al4V. Međutim, manja čvrstoća ograničava primjenu u slučajevima ugradnje implantata u dijelove kosti s visokim mehaničkim opterećenjima [7].

Visoka biokompatibilnost titanija i titanijevih legura dovela je do njihove velike prednosti kod upotrebe u odnosu na druge legure. Zahvaljujući njihovim primarnim karakteristikama postale su glavni odabir u području biomedicine. Takve karakteristike odnose se na dobra mehanička svojstva, visoku korozijsku postojanost, dobru biokompatibilnost, relativno nizak modul

elastičnosti, nemagnetično ponašanje te mala masa. Zbog spomenutih svojstava, primarni su odabir za izradu implantata poput umjetnih zglobova kuka (slika 2.), koštane pločice te dentalnih implantata. Međutim, titanijeve legure karakteriziraju i loša tribološka svojstva zbog niske otpornosti na plastično smicanje, niske zaštite koju pružaju površinski oksidi te niža tvrdoća [6].



**Slika 2. Ortopedska proteza kuka prije (desno) i nakon ugradnje (lijevo) [3]**

Iako su titanijeve legure zbog svojih prednosti vodeće na području biomedicine, potrebno je obratiti pažnju i na njihova ograničenja. Unatoč dobroj kombinaciji svojstava, leguru Ti6Al4V karakteriziraju lošija tribološka svojstva. Također, pojedini legirni elementi, poput aluminija (Al) i vanadija (V), mogu imati toksičan efekt na ljudsko tijelo te tako povećavaju opasnost od razvoja određenih bolesti [6]. S time su započeta istraživanja i razvoj titanijevih legura koje se sastoje od netoksičnih elemenata te se njihov razvoj nastavlja i dalje s rastućim interesom [1].

### **2.3. Nehrđajući čelici**

Na području medicine jedini nehrđajući čelik koji je zabilježen u upotrebi je austenitni nehrđajući čelik SUS 316L. Međutim, u nekim slučajevima prisutnost nikla u ovom nehrđajućem čeliku dovela je do neželjenih alergijskih reakcija. Kako bi se spriječile takve alergijske reakcije, razvijen je austenitni nehrđajući čelik s visokim udjelom dušika. Također, u implantatima proizvedenim od nehrđajućeg čelika SUS 316L uočena je jamičasta korozija

(„pitting“), napetosa korozija te pukotine. Stoga, novi trend istraživanja usmjerava se na razvoj nehrđajućeg čelika bez nikla [6].

#### 2.4. Kobaltove legure

U odnosu na titanijeve legure i nehrđajući čelik, kobaltove legure imaju najbolju otpornost na trošenje. Povećana otpornost na trošenje postignuta je dispregiranim karbidima unutar legure. Također, transformacija metastabilne  $\gamma$  faze u martenzitnu  $\epsilon$  fazu dovodi do njihove bolje otpornosti na trošenje. Kod umjetnog zgloba kuka, glava zgloba je najviše izložena trošenju te se zbog toga ona najčešće izrađuje od kobaltovih legura. Primjer takve legure je Co-Cr-Mo legura, koju karakterizira i visoka čvrstoća te duktilnost. Zbog visoke čvrstoće, kovana Co-Cr legura koristi se i za izradu implanata. Međutim, postoji opasnost od alergijskih reakcija zbog udjela nikla [6].

U tablici 1. prikazana je usporedba mehaničkih svojstava između spomenutih metalnih biomaterijala i kortikalne kosti.

**Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava metalnih biomaterijala i kosti [6]**

Materijal	Youngov modul elastičnosti, E (GPa)	Granica razvlačenja, (Mpa)	Vlačna čvrstoća, (MPa)	Trajna dinamička čvrstoća, (MPa)
Nehrđajući čelik	190	221–1213	586–1351	241–820
Co-Cr legure	210–253	448–1606	655–1896	207–950
Titanij (Ti)	110	485	760	300
Ti6Al4V	116	896–1034	965–1103	620
Kortikalna kost	15-30	30-70	70–150	

## **2.5. Ograničenja u primjeni metalnih biomaterijala**

U biomedicinskim primjenama, izbor materijala za implantate ključan je za osiguranje njihove dugotrajnosti i biokompatibilnosti. Međutim, mnoge trenutno korištene legure, poput Co-Cr legura, nehrđajućeg čelika i legura na bazi titanija, suočavaju se s izazovima zbog prisutnosti potencijalno toksičnih elemenata.

Kod Co-Cr legura i nehrđajućeg čelika, prisutni elementi poput nikla, kroma i kobalta pokazuju toksične učinke pri biomedicinskoj primjeni. Nikal je poznat po izazivanju alergijskih reakcija poput dermatitisa, dok je kobalt povezan s potencijalno kancerogenim učinkom na ljudski organizam. Slično tome, legura Ti6Al4V, koja sadrži citotoksične elemente poput aluminija i vanadija, može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Dugotrajno oslobađanje iona iz tih legura povezano je s bolestima poput osteomalacije, neuropatije i Alzheimerove bolesti. Pored toga, visoki koeficijent trenja i stvaranje čestica trošenja mogu izazvati upalne reakcije, što rezultira osteolizom i labavljenjem implantata. Nadalje, visoki modul elastičnosti ovih materijala može uzrokovati koncentraciju naprezanja, što povećava rizik od kvara implantata. Ovi problemi naglašavaju potrebu za razvojem naprednijih biomaterijala s poboljšanim svojstvima i biokompatibilnošću [6].

### 3. TITANIJEVE LEGURE

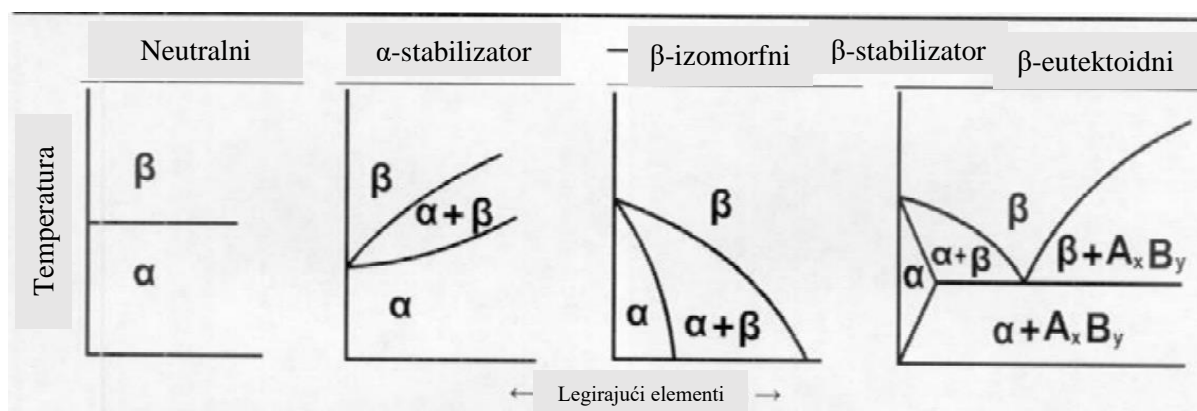
#### 3.1. Klasifikacija titanijevih legura

Titanij je dostupan kao komercijalno čisti titanij i kao legure. Komercijalno čisti titanij sadrži elementarni titanij uz određenu količinu nečistoća poput dušika (N), vodika (H), kisika (O) i željeza (Fe). Čisti titanij uglavnom sadrži  $\alpha$ -fazu te su podijeljeni u više razreda. Čvrstoća se povećava s povećanjem količine kisika i željeza [7].

Do danas razvijen veliki broj titanijevih legura, koje se mogu grupirati u tri glavne kategorije: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) i alfa-beta ( $\alpha+\beta$ ) legure. Njihova svojstva ovise o mikrostrukтури, dok ona ovisi o kemijskom sastavu te termomehaničkoj obradi. Zbog svoje visoke specifične čvrstoće i izvanredne otpornosti na koroziju, titanijeve legure pronalaze široku primjenu u inženjerskim područjima, posebno u zrakoplovstvu, automobilskoj industriji i biomedicini. Iako je industrija titanijevih legura već zrela, nove tehnologije i primjene tih legura i dalje se razvijaju [7].

Legirajući elementi za titanijeve legure klasificiraju se kao neutralni, alfa-stabilizatori ili beta-stabilizatori, ovisno o njihovom utjecaju na stabilizaciju alfa ili beta faze. Alfa-stabilizatori (Al, O, N i C) povisuju temperaturu prijelaza alfa-beta faze, dok beta-stabilizatori (Mo, V, Fe, Cr, Mn i H) snižavaju tu temperaturu. Neutralni elementi, poput nikla (Ni), kositra (Sn) i cirkonija (Zr), imaju mali utjecaj na temperaturu prijelaza. Nadalje, beta-stabilizatori dijele se na izomorfne i eutektoidne elemente. Izomorfni elementi promiču stabilnost beta faze kroz cijeli sastav legure, dok drugi uzrokuju eutektoidne transformacije beta faze. Aluminij je najvažniji alfa-stabilizator, dok je molibden jedan od glavnih beta stabilizatora [7].

Na slici 3. prikazan je utjecaj legiranih elemenata na opseg alfa ( $\alpha$ ) i beta ( $\beta$ ) područja.



Slika 3. Utjecaj legiranih elemenata na  $\alpha$  i  $\beta$  područja [7]

$\alpha$  legure (99.98 Ti, Ti5Al2.5Sn i dr.) sastoje se od jednofazne krute otopine alfa faze. Ove legure imaju dobra svojstva na visokim temperaturama, ali nisu prikladne za mikrostrukturne promjene toplinskom obradom za poboljšanje svojstava. Primarno se koriste u kemijskoj i procesnoj industriji, gdje su od ključne važnosti izvrsno ponašanje u korozivnim uvjetima i dobra obradivost, dok visoki omjer čvrstoće i težine ima manju važnost [7].

Približno  $\alpha$  legure sadrže alfa fazu i obično manje od 10% beta faze. Nastaju dodatkom male količine (1 do 2%) stabilizatora beta faze. Beta faza poboljšava čvrstoću i obradivost legura te osigurava ravnotežu između veće čvrstoće alfa-beta legura i otpornosti na puzanje alfa legura. Danas je njihova gornja radna temperatura ograničena na oko 500 °C do 550 °C. Najčešće korištene visokotemperaturne legure titanija za primjene u zrakoplovnim motorima pripadaju ovoj skupini. Neke od približno  $\alpha$  legure uključuju i Ti6-2-4-2-S, TIMETAL 1100 i TIMETAL 685 [7].

$\alpha+\beta$  legure sadrže 4 do 16% beta stabilizatora. Najčešće korištena legura u ovoj kategoriji je Ti6Al4V, koja danas čini više od 50% svih legura titanija u upotrebi.  $\alpha+\beta$  legurama pripadaju i Ti6Al6V2Sn, Ti6Al2Sn4Zr6Mo te Ti5Al2Sn2Zr4Mo4Cr. Na sobnoj temperaturi, komercijalne alfa-beta legure obično sadrže 10-20% beta faze [7].

Metastabilne  $\beta$  legure (Ti10V2Fe3Al, Ti15V3Cr3Al3Sn, Ti4.5Al3V2Mo2Fe i dr.) sadrže malu količinu alfa stabilizatora i 10-15% beta stabilizatora. Beta stabilizatori promiču zadržavanje beta faze u metastabilnom stanju na sobnoj temperaturi. Ove legure mogu se toplinski obrađivati starenjem, što dovodi do taloženja vrlo fine alfa faze raspršene u beta matrici. Također, kod ovih legura omogućena je optimizacija za visoku čvrstoću i žilavost, te se mogu očvrstnuti na razine čvrstoće iznad 1400 MPa [7].

### 3.2. Svojstva titanijevih legura

Mehanička svojstva titanijevih legura ovise o pojedinačnim svojstvima  $\alpha$  i  $\beta$  faza, njihovoj raspodjeli te volumnom udjelu. Legure s  $\alpha$  fazom u pravilu imaju manju gustoću od legura s  $\beta$  fazom, a vrijednosti su oko 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Fina mikrostruktura omogućiti će povećanu čvrstoću i duktilnost, odgoditi će stvaranje pukotina te je nužna za superplastičnu deformaciju. Gruba mikrostruktura otpornija je na puzanje i rast zamora pukotina. Izjednačene mikrostrukture često imaju visoku duktilnost i otpornost na zamor te su idealne za superplastičnu deformaciju, dok lamelarne strukture imaju visoku žilavost loma te pokazuju superiornu otpornost na puzanje i rast pukotina. Bimodalne mikrostrukture kombiniraju prednosti lamelarne i izjednačene strukture, što rezultira uravnoteženom kombinacijom mehaničkih svojstava [7].

### 3.3. Primjena titanijevih legura

Zanimanje za svojstva titanija počelo je krajem 1940-ih i početkom 1950-ih, oko vremena Drugog svjetskog rata. Legura Ti6Al4V pokriva više od 50% svjetske potrošnje, dok komercijalno čisti titanij uključuje oko 20 do 30%. Poznato je više od 100 titanijevih legura, ali samo ih je oko 20 do 30 doseglo komercijalni status, a trenutno raste interes za primjenu kategorije titanijskih aluminida, točnije (TiAl)-baziranih legura u zrakoplovnoj i automobilskoj industriji. Titanij i titanijeve legure koriste se u širokom rasponu područja, sustava i dijelova, a njihov odabir može biti temeljen na otpornosti na koroziju ili na značajkama čvrstoće s dodatnim zahtjevom za biokompatibilnost u primjenama medicinskih implantata. Za konstrukcijske primjene u kojima traži dobra otpornost na koroziju obično se koristi komercijalno čisti titanij, koji je otporan na koroziju, ali s niskom čvrstoćom. Ovi materijali koriste se za spremnike, izmjenjivače topline, reaktorske posude itd., posebno u kemijskoj industriji, desalinizacijskim i energetskim postrojenjima.

Primjene u kojima se traži visoka čvrstoća koriste legure, kao što su Ti6Al4V, Ti8Al1Mo1V, Ti6Al2Sn4Zr2Mo, Ti6Al6V2Sn, Ti10V2Fe3Al i druge. Legura Ti6Al4V je jedinstvena jer pokazuje dobru obradivost, komercijalnu dostupnost i njena primjena i svojstva su istraživana u brojnim radovima. Stoga je ova legura postala standard prema kojemu se druge legure uobičajeno uspoređuju pri odabiru titanijevih legura za specifične primjene. Zrakoplovna industrija je glavno područje primjene titanija i njegovih legura, osobito u motorima i sustavima zrakoplova, dok preostali dio otpada na ostale industrijske primjene. Glavni razlozi za korištenje titanija u zrakoplovstvu su smanjenje težine, ograničen prostor, radna temperatura te otpornost na koroziju. Primjena titanijevih legura u automobilskoj industriji započela je s automobilima za utrku Formule 1 te se najviše odnosila na dijelove motora. Međutim, zbog njihovih visokih troškova, ograničena je samo na posebne automobile za utrke [7].

Na slici 4. su prikazane lopatice zrakoplovnog motora izrađene od titanijeve legure Ti6Al4V.



Slika 4. Lopatice zrakoplovnog motora od legure Ti6Al4V [8]

### 3.4. Biomedicinske titanijeve legure

#### 3.4.1. Legura Ti6Al4V

Legura Ti6Al4V, poznata i kao legura razreda 5, zbog svoje biokompatibilnosti te dobre kombinacije mehaničkih i korozivskih svojstava, najviše je korištena titanijeva legura u proizvodnji biomedicinskih implantata i pribora. Ova legura pripada alfa-beta skupini titanijevih legura, a kombinira visoku čvrstoću, dobru otpornost na koroziju i biokompatibilnost, što je čini idealnim materijalom za različite implantate i pribor [7].

Vlačna čvrstoća legure Ti6Al4V kreće se u rasponu od 900 MPa do 1200 MPa, dok je modul elastičnosti približno 110 GPa. Toplinska vodljivost varira od 6,6 W/mK do 6,8 W/mK, na sobnoj temperaturi, do 16 W/mK do 9 W/mK pri visokim temperaturama, oko 800 °C [7].

Titanijeve legure svoju primjenu u medicini započinju u ranim 1970-ima. Primjena legure Ti6Al4V uključuje proteze za kuk i koljeno, dijelove za fiksiranje (čavli, ploče, vijci, žice), alate (skalpel i kliješta) te zubne implantate.

Na slici 5. prikazan je sklop i pojedini dijelovi ortopedskih implantata kuka od legure Ti6Al4V dobivene EBM (eng. electron beam melting) aditivnim procesom.





Slika 5. Sklop i dijelovi implantata kuka od legure Ti6Al4V [9]

Zbog svojih površinskih svojstava, ova legura spontano stvara stabilan i inertan sloj titanijevog oksida koji povećava otpornost na koroziju i smanjuje mogućnost toksičnih reakcija s okolnim tkivima. Ova svojstva ključna su za njenu uspješnu primjenu kao biomaterijala. Međutim, unatoč svojim prednostima, legura ima određena ograničenja. Jedno od glavnih je niska otpornost na trošenje. Bez dodatne obrade površine, čini ju manje pogodnom za primjenu na površinama podložnim trenju, poput zglobnih proteza. Metode poput implantacije iona dušika, nanošenje prevlaka (TiN) ili primjenom kalcijevih i fosfornih slojeva, često se koriste kako bi se poboljšala otpornost na trošenje i biokompatibilnost. Također, razlika u modulu elastičnosti između legure Ti6Al4V (110 GPa) i kosti (oko 18 GPa) može izazvati tzv. *stress shielding* efekt. U tom slučaju implantat preuzima većinu opterećenja, što rezultira slabljenjem okolne kosti. Ovaj problem često se navodi u njejoj ortopedskoj primjeni [7].

Potrebno je napomenuti da legura Ti6Al4V sadrži aluminij i vanadij, koji mogu biti toksični za ljudsko tijelo. Dugotrajno izlaganje može izazvati lokalnu iritaciju tkiva i utjecati na zdravlje pacijenata. Kao odgovor na te izazove, razvijene su alternativne legure, poput Ti-6Al-7Nb i Ti-13Nb-13Zr, koje zamjenjuju vanadij s biokompatibilnijim elementima poput niobija. Ove nove legure dodatno smanjuju modul elastičnosti, čineći ga bližim vrijednostima ljudske kosti, što poboljšava biomehaničku kompatibilnost [7].

U tablici 2. prikazane su neke od glavnih legura titanija koje se koriste u biomedicini, njihova mikrostruktura i primjena.

**Tablica 2. Legure titanija za primjenu u biomedicini [10]**

Legura	Mikrostruktura (faza)	Primjena
Čisti titanij (razred 1)	$\alpha$	Dentalna (rijetko)
Čisti titanij (razred 2)	$\alpha$	Dentalna, zamjena zgloba
Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V	$\alpha$	zamjena zgloba
Ti-6Al-4V (razred 5)	$\alpha+\beta$	Zamjena zglobova, ozljede, zubi, kralježnica
Ti-6Al-4V (razred 23)	$\alpha+\beta$	Zamjena zglobova, ozljede, kardiovaskularni dijelovi, zubi, kralježnica
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	Zamjena zgloba i zubi
Ti-5Al-2.5Fe (razred 9)	$\alpha+\beta$	Dentalna
Ti-6Al-6V-2Sn	$\alpha+\beta$	Zamjena zglobova
Ti-10Fe-10Ta-4Zr	$\alpha+\beta$	Zamjena zglobova
Ti-13Nb-13Zr	$\beta$	zamjena zgloba i zubi
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$	Zamjena zglobova
Ti-9Mn	$\beta$	Zamjena zglobova
Ti-24Nb-0.5N	$\beta$	Zamjena zglobova
NiTi (Nitinol)		Kardiovaskularni dijelovi, dentalni, zamjene zgloba
Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr	$\beta$	Zamjene zgloba

Među navedenim biomedicinskim legurama, osim legure Ti6Al4V, izdvajaju se legure poput komercijalno čistog titanija, Ti6Al7Nb, Ti5Al2.5Fe,  $\beta$ -legure, metastabilne  $\beta$ -legure te legure specijalizirane za dentalnu primjenu. Ove legure također se primjenjuju kako bi nadvladale neke specifične izazove, poput smanjenja toksičnosti i prilagodbe mehaničkih svojstava potrebama ljudskog tijela [7].

### 3.4.2. Legure bez toksičnih elemenata

Zbog toksičnog učinka aluminija i vanadija razvijene su legure poput Ti6Al7Nb i Ti5Al2.5Fe, koje eliminiraju te elemente. Ti6Al7Nb legura zamjenjuje vanadij niobijem, koji je biokompatibilniji. Ima poboljšanu otpornost na koroziju i veću čvrstoću u usporedbi s Ti6Al4V, a primjena uključuje implantate zglobova i dentalne implantate. Ti5Al2.5Fe sadrži željezo

umjesto vanadija za poboljšanu biokompatibilnost te je pogodna za primjene s visokim opterećenjima poput ortopedskih vijaka i ploča [7].

### 3.4.3. Titanijeve $\beta$ -legure

$\beta$ -legure, poput Ti13Nb13Zr i Ti29Nb13Ta4.6Zr, postale su fokus istraživanja zbog nižeg modula elastičnosti i odlične biokompatibilnosti. Ti13Nb13Zr ima modul elastičnosti bliži vrijednostima ljudske kosti (oko 55 GPa), što smanjuje efekt *stress shielding*. Sadrži niobij i cirkonij, koji su biokompatibilni i povećavaju otpornost na koroziju.

Ti29Nb13Ta4.6Zr legura se ističe zbog svoje izrazito niske elastičnosti i otpornosti na koroziju te se primjenjuje u situacijama gdje je kritično uskladiti biomehaničku kompatibilnost s ljudskim tkivima [7].

### 3.4.4. Metastabilne $\beta$ -legure

Među metastabilne  $\beta$ -legure ubrajaju se legure Ti15Mo i Ti12Mo6Zr2Fe. Legura Ti15Mo ima nisku elastičnost (55 GPa), što ju čini pogodnom za ortopedske implantate, a sadrži molibden kao stabilizator beta-faze, što poboljšava mehaničke karakteristike. Ti12Mo6Zr2Fe legura osmišljena je za dodatnu otpornost na koroziju i povećanu čvrstoću. Koristi se u primjenama s visokim opterećenjem, poput proteza i dijelovima za fiksiranje uređaja [7].

### 3.4.5. Legure specijalizirane za dentalne primjene

Legure specijalizirane za dentalne primjene, poput TiMo11Zr6Sn4, razvijene su za dentalne implantate zbog izvrsne otpornosti na koroziju i biokompatibilnosti. Kombinacijom molibdena, cirkonija i kositra smanjen je modul elastičnosti te je poboljšana prilagodba zubnom tkivu [7].

Titanijeve legure, osobito modernije  $\beta$ -legure, nastavljaju biti predmet intenzivnih istraživanja zbog svoje ključne uloge u medicinskim primjenama. Njihova prilagodljivost, trajnost i biokompatibilnost osiguravaju njihov status neizostavnih materijala u biomedicini [7].

## 4. PREVLAKE I POSTUPCI PREVLAČENJA

### 4.1. Tribološke prevlake

Tribološke prevlake u današnje vrijeme imaju brojnu primjenu, a ona se često odnosi na legure u području biomedicine. Nanošenjem prevlake nadvladavaju se pojedini nedostaci, posebno tribološke karakteristike titanijevih legura. Kako bi prevlaka bila prikladna za nanošenje mora zadovoljiti slijedeće zahtjeve [11]:

- dovoljna tvrdoća zbog otpornosti na abraziju
- dobra prionjivost na osnovni materijal
- dovoljna žilavost radi sprečavanja ljuštenja
- dobra kemijska postojanost
- aktivnost pri stvaranju tribološkog filma
- prilagođenost podlozi.

Tribološke prevlake mogu se podijeliti u nekoliko kategorija. Prva se odnosi na tip kemijskih veza, pa se tako dijele na prevlake s metalnom vezom, prevlake s ionskom vezom te prevlake s kovalentnom vezom. Prema sastavu i obliku dijele se na jedno komponentne, višekomponentne (legirane), višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne. I konačno prema tvrdoći dijele se na meke i tvrde prevlake [11].

Glavni razlog primjene mekih triboloških prevlaka je smanjenje trenja klizanja, što se postiže njihovim nanošenjem na tvrdu podlogu. Materijali koji se koriste za meke prevlake, dijele se u slijedeće grupe [11]:

- polimerne prevlake: na bazi politetrafluoretilena (PTFE), na bazi poliimida (PI) i elastomerne prevlake
- lamelarne krute prevlake: grafitne, molibden disulfat, NbSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>
- prevlake od mekih metala: olovne, srebrne, zlatne, indijeve, niklene, kromove, bakarne, kadmijeve.

Tvrde tribološke prevlake omogućuju povećanu otpornost prodiranju stranih čestica u osnovni materijal. Kao takve prikladne su za uvjete velikih trenja, trošenja ali i korozije. Zbog toga, često se koriste u industrijama poput automobilske, zrakoplovne, medicinske te za izradu alata.

Ovisno o vrsti materijala, tvrde tribološke prevlake dijele se na nitridne, karbidne, oksidne, boridne i tvrde ugljične prevlake (dijamantne, DLC (eng. Diamond Like Carbon)) [11].

#### 4.2. Prevlake za biomedicinske metalne materijalei

Kada se govori o primjeni prevlaka u medicini, ta primjena se najčešće odnosi na biomedicinske legure titanija. Danas se koristi niz prevlaka i metoda za modifikaciju i prevlačenje površina biomedicinskih titanijevih legura s ciljem poboljšanja biokompatibilnosti, otpornosti na trošenje i oseintegracije. Neke od najčešćih prevlaka za primjenu kod takvih legura jesu slijedeće [12]:

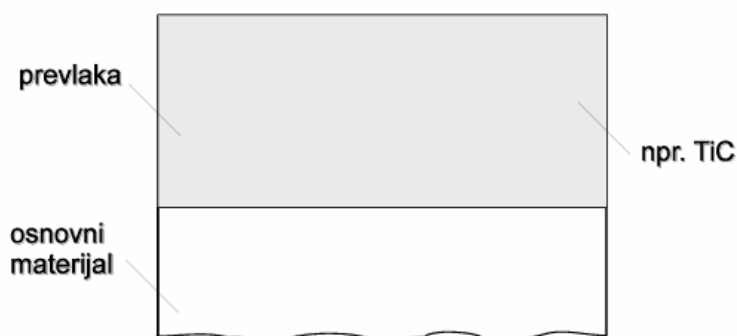
- Hidroksiapatit (HA) - bioaktivna keramička prevlaka koja potiče rast kostiju i vezivanje implantata
- Tantal i titanijev oksid (Ta, TiO<sub>2</sub>) - povećavaju otpornost na koroziju i biokompatibilnost
- DLC prevlaka – pruža nisko trenje i otpornost na koroziju
- Kalcijev fosfat (CaP) – potiče biološku integraciju implantata
- Kombinirane keramičko-metalne prevlake (npr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+13%TiO<sub>2</sub>) - za visoku otpornost na koroziju i bakterije
- TiN prevlaka.

Za prevlake koje se primjenjuju kod biomedicinskih legura, odnosno kod titanijevih legura u biomedicini, neki od glavnih postupaka koji se koriste jesu slijedeći [12]:

- Naštrcavanje plazmom
- MAO (eng. micro-arc oxidation)
- Implantacija iona
- Fizikalno taloženje iz parne faze (PVD, engl. physical vapour deposition)
- Kemijsko taloženje iz parne faze (CVD, eng. chemical vapour deposition)
- Plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze (PACVD, eng. plasma assisted plasma chemical deposition)
- Laserska modifikacija
- Sol – gel postupak

### 4.3. Prevlaka TiN

Tanke prevlake na bazi nitrida jedne su od prvih komercijalnih primijenjenih prevlaka za zaštitu od trošenja. Njihova primjena proizlazi iz svojstava poput: visoke tvrdoće, kemijske stabilnosti, dobre otpornosti na koroziju, visokog tališta i dobre električne vodljivosti. Do danas, među njima najviše korištena i najlakše dostupna je zlatno-žuta zaštitna prevlaka TiN, koja je izumljena nedugo nakon prevlake TiC. Prevlaka TiN pripada skupini jednokomponentnih prevlaka (slika 6.), velike tvrdoće. Kao takva, povećava otpornost prodiranju stranih čestica u osnovni materijal te je zbog toga pogodna za primjenu u uvjetima abrazijskog i erozijskog trošenja. Također, TiN prevlaka može se koristiti i u alatima za štancanje, ležajevima ili jednostavno kao dekorativni materijal [13].



Slika 6. Jednokomponentna prevlaka [11]

TiN prevlaka se primarno nanosi na rezne alate od brzoreznog čelika ili sinteriranog karbida kako bi im se produžio životni vijek te povećala brzina rezanja i posmak. Zbog kombinacije visoke tvrdoće s dobrom plastičnošću i otpornosti na koroziju TiN prevlaka postaje i dobar izbor u medicinskim primjenama povezanim s trošenjem. U istraživanjima je potvrđeno kako prevlaka TiN značajno povećava otpornost na trošenje, posebno kod metalnih materijala kao što je austenitni nehrđajući čelik 316L i alfa-beta titanijevih legura Ti6Al4V [13]. Prevlaka TiN može se nanositi postupcima fizikalnog taloženja iz parne faze (PVD postupci), kemijskim taloženjem iz parne faze (CVD postupci) i plazmom potpomognutim kemijskim taloženjem iz parne faze (postupak PACVD) [11].

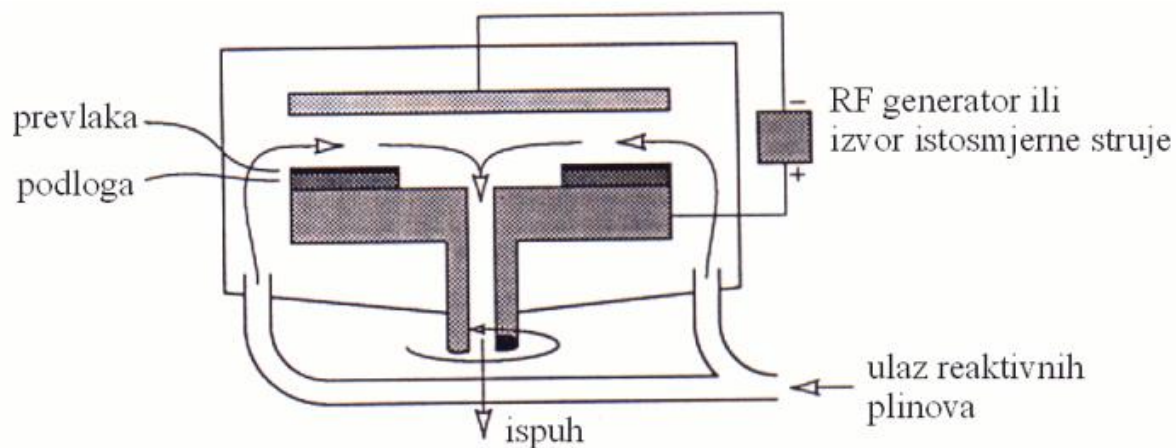
#### 4.4. PVD postupak

PVD postupak koristi vakuum za stvaranje prevlaka kondenzacijom metalnih para. Visoka čistoća para u vakuumskoj komori omogućuje dobru prionjivost između prevlake i podloge i smanjuje poroznost. PVD postupak, omogućuje nanošenje metala, keramike i drugih materijala na različite podloge poput metala, plastike ili čak papira. Koristi se za nanošenje tvrdih prevlaka poput TiN i DLC. Zbog toga je primjena ovog postupka široka, te uključuje: dekorativnu primjenu, mikroelektroniku, strojarstvo i dr. Zbog niže temperature, PVD prevlake imaju oštrij prijelaz s podlogom i manju difuziju elemenata u usporedbi s CVD postupkom (CVD, engl. chemical vapour deposition), što je prednost zapostizanje tražene debljine prevlake i regulaciju brzine taloženja [11].

#### 4.5. PACVD postupak

Među navedenim postupcima, za primjenu na biomedicinskim titanijevim legurama posebno se izdvaja plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze.

Plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze (PACVD) (slika 7.), ujedno se još naziva i plazmom pojačano taloženje iz parne faze (engl. plasma enhanced chemical vapour deposition - PECVD). To je hibridni postupak koji za aktiviranje CVD postupka koristi plazmu te izboj struje za iniciranje kemijske reakcije. Kemijskom reakcijom nastaju metalne (ili nemetalne) komponentne prevlake. Omogućeno je nanošenje raznih tankih, jednoslojnih i višeslojnih prevlaka poput: TiN, TiCN, TiAlN, TiBN i dr. Postupak je sličan konvencionalnom visoko temperaturnom CVD postupku, ali ga karakterizira i nanošenje prevlaka na temperaturama nižim od 600°C. Tlak u radnoj komori iznosi od 1 do 500 Pa. U postupku se prevlaka, prije i tijekom njezinog rasta, bombardira energetskim česticama. To omogućuje smanjenje nečistoća mikrostrukture i bolju homogenost te ujedno i poboljšana mehanička i tribološka svojstva [11].



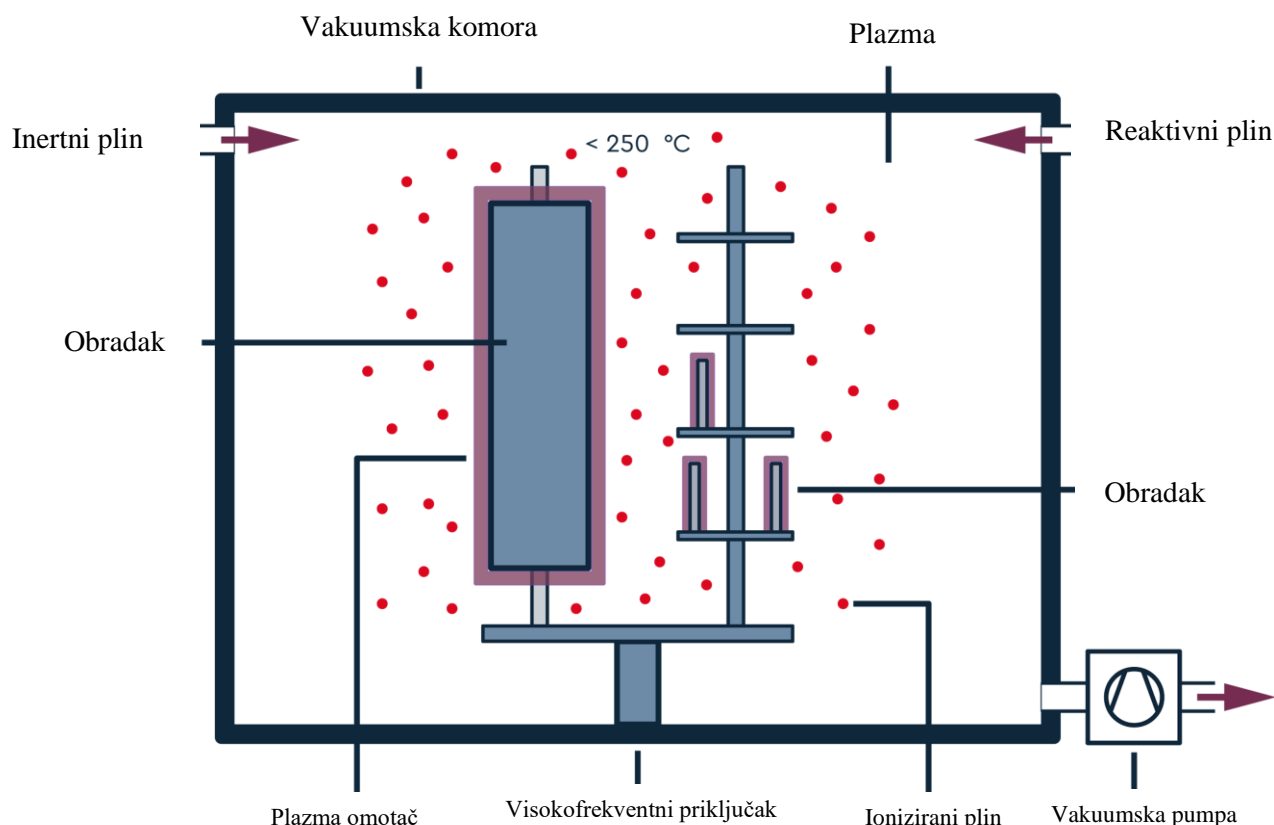
Slika 7. Pojednostavljeni prikaz PACVD postupka [11]

Uređaj (slika 8.) se sastoji od vakuumske pumpe, vakuumske komore s grijačima, sustava za dobavu plina, generatora plazme, sustava za dobavu prekursora i PLC regulacijskog sustava. Preko PLC sustava zadaju se slijedeći parametri prevlačenja [14]:

- napon
- trajanje impulsa
- pauza impulsa
- napajanje generatora plazme
- tlak
- temperatura
- vrijeme
- udio inertnih plinova i udio prekursora.

Na slici 8. nalazi se shematski prikaz uređaja za taloženje u parnoj fazi PACVD tehnologijom.





**Slika 8.** Shematski prikaz uređaja za PACVD prevlačenje [15]

Niže temperature u PACVD postupku pogoduju pojedinim materijalima, poput alatnog čelika, koji se ne mogu lako prevlačiti CVD postupcima. Na taj način mogu se prevući bez nepovoljnih utjecaja na podlogu [11].

Kao izvor materijala, u pravilu može se koristiti bilo koji plin, para ili čak polimer, a kao prekursor koriste se spojevi poput  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ . PACVD postupak omogućuje bolju prionjivost prevlake na podlogu, malu površinsku hrapavost, sitnozrnatu strukturu te mala zaostala tlačna naprezanja [11]. Također, u postupku nema promjene dimenzija obratka, prikladan je za masivne predmete, ima veliku pouzdanost, ekonomičan je te nema emisije štetnih plinova [14].

S vremenom javljaju se novi zahtjevi za postizanje određenih karakteristika prevlake. Kao odgovor na to razvijene su varijante PACVD postupka s plazmom istosmjerne struje, pulsnom plazmom, plazmom izmjenične struje, radio frekventnom plazmom te mikrovalnom plazmom [11].

## 5. METODE KARAKTERIZACIJE SVOJSTAVA POVRŠINE

Karakterizacija svojstava površine materijala ključan je korak u razumijevanju ponašanja materijala u različitim primjenama. Površinske karakteristike poput hrapavosti, mikrotvrdoće, kemijskog sastava, debljine prevlake i dr., igraju značajnu ulogu u procesima kao što su prijanjanje, korozija, trenje i biokompatibilnost.

Kako bi se ispitala kvaliteta prevlake TiN na leguri Ti6Al4V te poboljšanje otpornosti na trošenje u odnosu na nemodificiranu leguru, provedena su slijedeća ispitivanja:

- Ispitivanje hrapavosti površine
- Ispitivanje mikrotvrdoće
- Ispitivanje kalotesterom
- Ispitivanje adhezivnosti
- Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje.

### 5.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Hrapavost površine predstavlja mikrogeometrijsku nepravilnost površine, koja može nastati uslijed postupaka obrade ili drugih utjecaja. U pojedinim slučajevima, hrapavost površine bitno utječe na radna svojstva materijala, posebno na mjestima međusobnog spoja elemenata kao što su trenje, zračnost i sl. Hrapavost se najčešće ispituje tehnikama kao što su mjerenje profila površine, mjerenje visine te valne duljine profila hrapavosti [16].

Mjerenje veličine hrapavosti obično se provodi s obzirom na srednju referentnu crtu profila  $m$ , koja dijeli profil tako da je unutar mjerne duljine  $l$  veličina svih kvadrata odstupanja profila od te crte najmanja. Mjerna duljina  $l$  ovisi o vrsti, kvaliteti obrade te o metodi mjerenja [16].

U strojarstvu, hrapavost površine najčešće se procjenjuje srednjim aritmetičkim odstupanjem profila  $R_a$ . Srednje aritmetičko odstupanje profila  $R_a$  računa se prema izrazu (1):

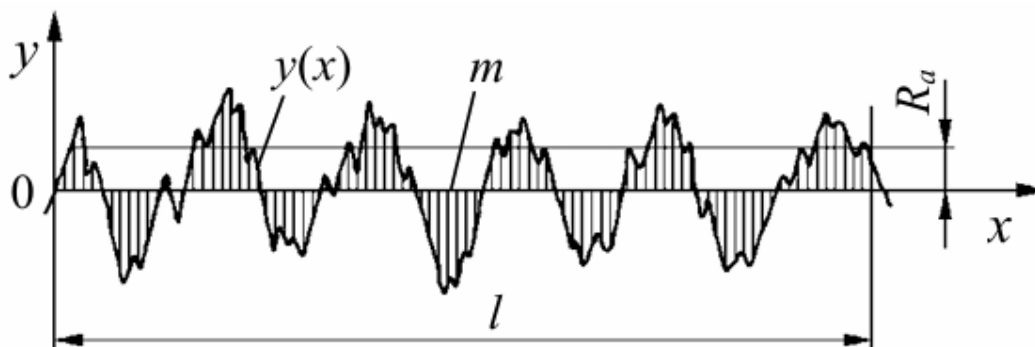
$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (1)$$

gdje je [16]:

- $R_a$  – srednje aritmetičko odstupanje profila,  $\mu\text{m}$
- $l$  – mjerna duljina hrapavosti površine,  $\mu\text{m}$

- $y(x)$ ,  $y_i$  – visina profila hrapavosti s obzirom na srednju referentnu crtu,  $\mu\text{m}$
- $x$  – dužina uzduž mjerne duljine,  $\mu\text{m}$
- $n$  – broj točaka procjenjivanja visine profila uzduž mjerne duljine.

Na slici 9. prikazano je procjenjivanje hrapavosti površine koristeći srednje aritmetičko odstupanje profila  $R_a$ .



Slika 9. Procjenjivanje hrapavosti površine parametrom  $R_a$  [16]

Za ispitivanje hrapavosti često se koristi i parametar  $R_z$ .  $R_z$  predstavlja srednju visinu neravnina, a ona je jednaka zbroju aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti visine pet najviših vrhova i aritmetičke sredine apsolutnih vrijednosti pet najvećih dubina udolina na mjernoj duljini  $l$ .

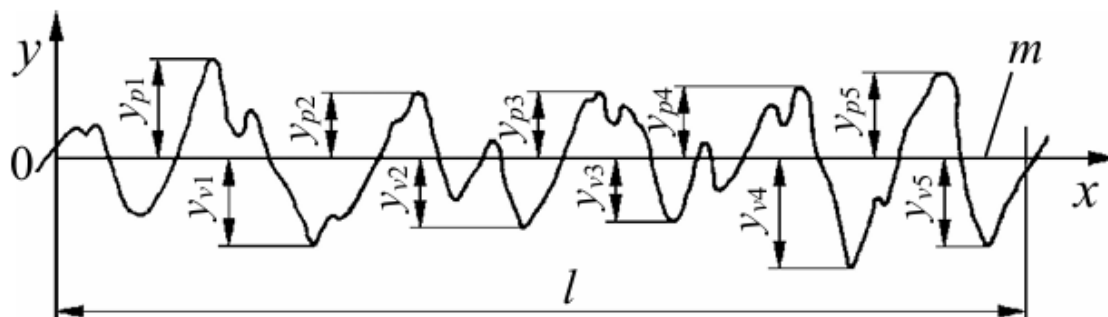
Za izračun srednje visine neravnina koristi se izraz (2):

$$R_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}| \approx 4 * R_a \right), \quad (2)$$

gdje je [16]:

- $R_z$  – srednja visina neravnina,  $\mu\text{m}$
- $y_{pi}$  – visina  $i$ -tog najvišeg vrha,  $\mu\text{m}$
- $y_{vi}$  – visina  $i$ -te najniže udoline,  $\mu\text{m}$ .

Način određivanja srednje visine neravnine  $R_z$  prikazan je na slici 10.



Slika 10. Određivanje srednje visine neravnine  $R_z$  [16]

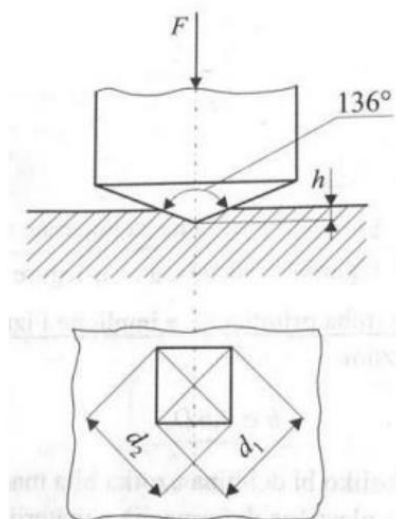
Treći važan parametar kod određivanja hrapavosti je najveća visina profila  $R_y$ , koji se definira kao udaljenost između dva pravca paralelna sa srednjom linijom profila, povučena tako da u granicama mjerne duljine dodiruju najvišu, odnosno najnižu točku profila. Parametar  $R_y$  jednak parametru  $R_{max}$  koji predstavlja najveću visinu neravnina te je definiran HRN standardom. Približno je  $R_{max} = 6,4 R_a$  [16].

## 5.2. Ispitivanje mikrotvrdoće

Tvrdoća se definira kao otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog znatno tvrdog tijela. Mjerenje tvrdoće jedan je od najraširenijih postupaka na području ispitivanja mehaničkih svojstava, a dijeli se na tri glavne metode [17]:

- Metoda po Brinellu
- Metoda po Vickersu
- Metoda po Rockwellu

U eksperimentalnom dijelu rada, mjerenje tvrdoće prevlake TiN provedeno je Vickersovom metodom. Ovom metodom uklonjeni su glavni nedostaci Brinell-ove metode te se njome mogu mjeriti i najtvrdi materijali. Kod Vickersa penetrator za utiskivanje je istostrana četverostrana piramida kutem između stranica od  $136^\circ$ . Njegovim utiskivanjem u materijalu ostaje otisak oblika piramide (slika 11.) [17].



Slika 11. Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode [17]

Tvrdoća se određuje prema izrazu (3):

$$HV = \frac{F * 0,189}{d^2}, \quad (3)$$

gdje je [17]:

- $F$  – primijenjena sila, N
- $d$  – srednja vrijednost dijagonala baze piramide u mm,  $d=(d_1+d_2)/2$ .

O tvrdoći se zaključuje na temelju veličine otiska, a primijenjena sila varira od 49 N do 981 N. Međutim, primijenjena sila može biti i manja od 0,098 N kod mikrotvrdomjera koji ispituju nanotvrdoću po Vickersovoj metodi. Primijenjena sila ovisi o debljini uzorka, a mogu se mjeriti i vrlo tanki uzorci. Osim finog brušenja, potrebno je i poliranje uzoraka kao za metalografsku analizu [17].

Prednosti ove metode su [17]:

- tvrdoća je neovisna o primijenjenoj sili
- moguće je i mjerenje najtvrdih materijala
- jedina od tri metoda koja je primjenjiva u znanstveno istraživačkom radu
- površina se ne oštećuje zbog vrlo malog otiska.

Nedostatak kod Vickersove metode je taj što je potrebna dobra priprema površine uzorka prije mjerenja te je potreban mjerni mikroskop za određivanje veličine otiska [17].

### 5.3. Ispitivanje kalotesterom

Debljina prevlake na uzorcima ispitana je pomoću uređaja kalotester (slika 12.). Kalotester se sastoji od slijedećih dijelova:

- Elektromotor
- Stezna naprava za pridržavanje uzorka
- Kuglica od kaljenog čelika
- Upravljačka jedinica.



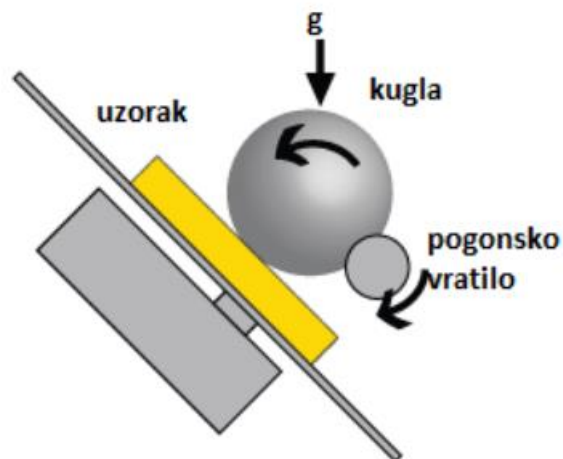
Slika 12. Uređaj kalotester [18]

Na početku ispitivanja uzorak se fiksira te se na njega postavlja kuglica. Kuglica se rotira u kontaktu s uzorkom, uz primjenu kontroliranog opterećenja. Rotacija kuglice u kontaktu s uzorkom troši materijal te se stvara trag trošenja u obliku kalote.

U postupku ispitivanja može se koristiti i abrazivno sredstvo (suspenzija abrazivnih čestica ili pasta), ovisno o tome što je cilj ispitivanja. Ako se ispituje trošenje, koristi se abrazivno sredstvo, dok se kod ispitivanja debljine mekih prevlake može koristiti i suhi kontakt.

Nakon ispitivanja uzorak se promatra pod mikroskopom ili drugim optičkim uređajem te se mjeri promjer (unutarnji i vanjski) traga radijusa kuglice. Nakon mjerenja promjera, debljina prevlake računa se prema zadanom izrazu.

Na slici 13. prikazan je shematski prikaz kontakta rotirajuće kuglice i uzorka.



Slika 13. Prikaz kontakta kuglice i uzorka [19]

Ovisno o proizvedenom otisku rotirajuće kugle, debljina prevlake  $e$  računa se prema izrazu (4) ili (5):

$$e = \frac{D^2 - d^2}{2R}, \quad (4)$$

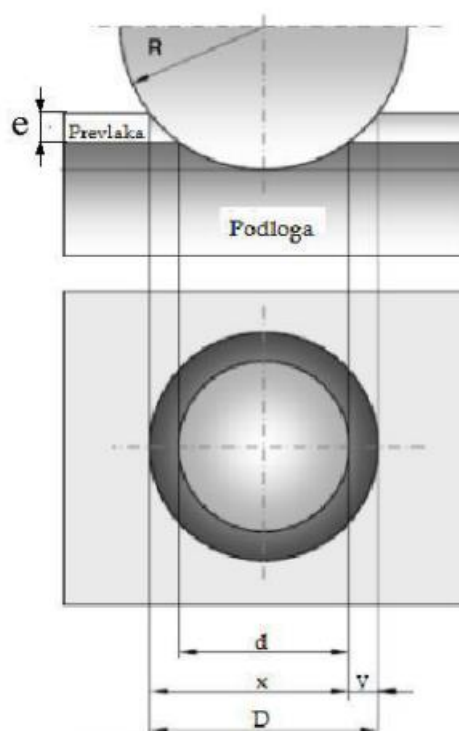
gdje je [19]:

- $D$  - vanjski promjer otiska,  $\mu\text{m}$
- $d$  - unutarnji promjer otiska  $\mu\text{m}$
- $R$  - polumjer kugle,  $\mu\text{m}$

$$e = \frac{xy}{2R}, \quad (5)$$

gdje su [19]:

- $x, y$  - mjerne udaljenosti definirane slikom 14.,  $\mu\text{m}$ .



Slika 14. Princip određivanja promjera otiska kalote [19]

#### 5.4. Ispitivanje adhezivnosti

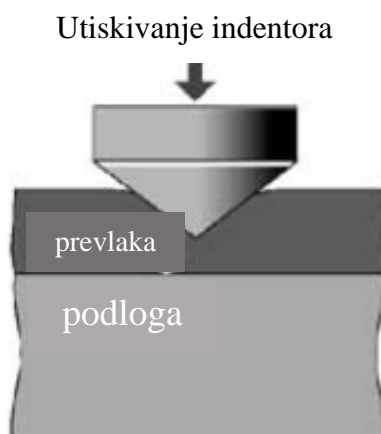
Adhezivnost ili prionjivost predstavlja snagu veze između prevlake i podlogu na koju se prevlaka postavlja. Ispitivanje adhezivnosti na uzorcima provodi se pomoću vrlo brzog, pouzdanog i isplativog testa kvalitete. Ispitivanje se temelji utiskivanju Rockwell C indentora te je propisano normom VDI 3198. Metoda se često koristi za ispitivanje debljih prevlaka poput keramičkih i metalnih, ali i za tvrde i tanke prevlake poput TiN, CrN i DLC [20].

Iako je ova metoda jednostavna i brza te nudi direktnu procjenu prionjivosti prevlake, nije pogodna za prevlake tanje od 0,1  $\mu\text{m}$ . Također, rezultati metode se oslanjaju na vizualnu procjenu te mogu biti subjektivni.

U ispitivanju se dijamantni indentor (slika 15.) u obliku stošca utiskuje u površinu prevlake te potiče veliku plastičnu deformaciju i prijelom prevučениh slojeva. Parametri Rockwell-ove metode za određivanje adhezivnosti su [20]:

- Indentor – dijamantni stožac (vršni kut 120°, radijus zaobljenja 0,2 mm)
- Predopterećenje je 98 N
- Ukupno opterećenje je 1471 N.

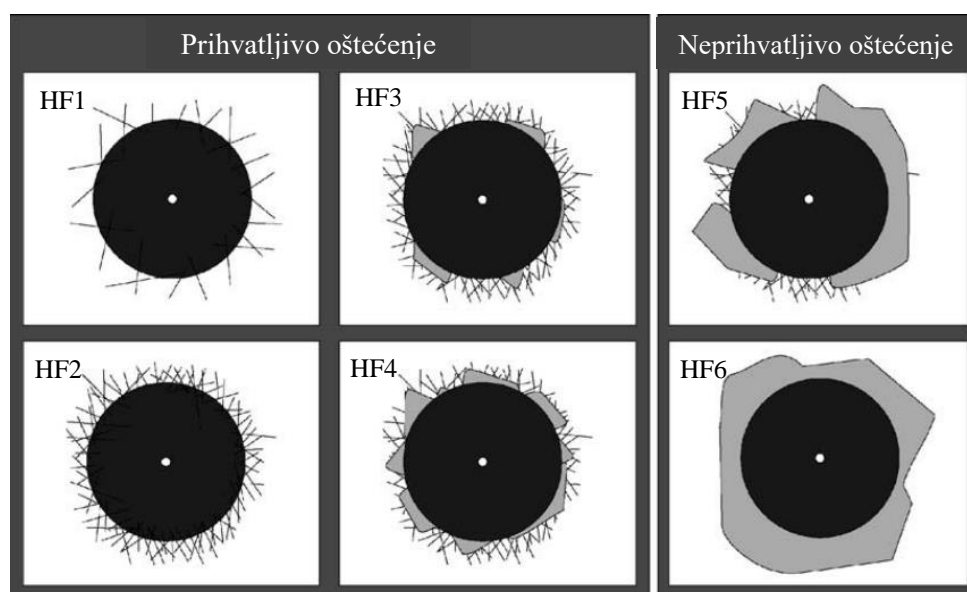




**Slika 15. Ispitivanje prionjivosti prevlake [20]**

Nakon utiskivanja indentora, nastala oštećenja prevlake ocjenjuju se po kategorijama (stupnjevima). Prihvatljiva oštećenja nalaze se u kategorijama od HF1 do HF4. Oštećenja u tim kategorijama ukazuju na jake veze između prevlake i podloge, odnosno takve veze mogu podnijeti veliku količinu smičnog naprezanja tijekom ispitivanja. Kategorijama HF5 i HF6 ocijenjena su neprihvatljiva oštećenja te one ukazuju na nastanak mikropukotina i raslojavanje prevlake oko mjesta utiskivanja [20].

Vrste oštećenja prevlake po kategorijama prikazana su na slici 16.



**Slika 16. Princip ocjenjivanja prionjivosti prevlake [20]**

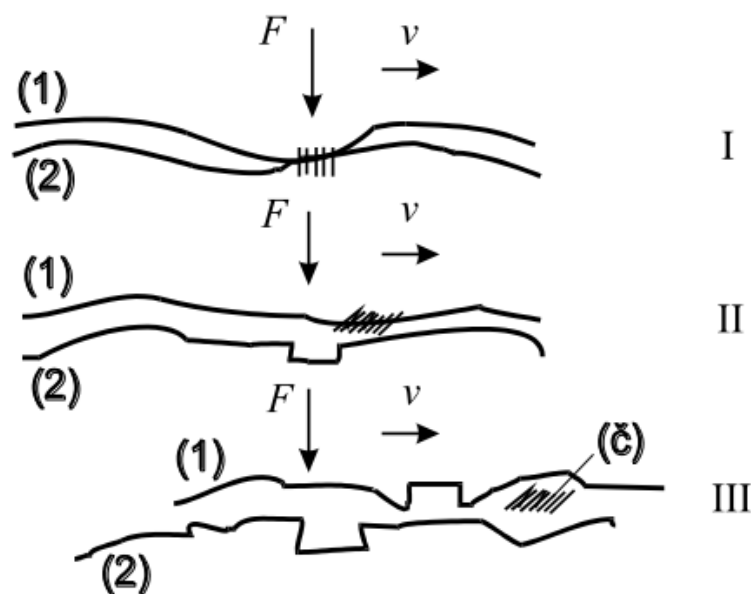
### 5.5. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom klizanja prizme po prstenu

Trošenje je pojava gdje dolazi do gubitka materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s nekim drugim krutim tijelom, česticama i/ili fluidom. Iako postoje razni slučajevi trošenja, može se svrstati u četiri osnovna mehanizma trošenja [11]:

- Abrazija
- Adhezija
- Umor površine
- Tribokorozija.

Mehanizmi trošenja opisuju se slijedom zbivanja koja se nazivaju jedinični događaj, te ona dovode do odvajanja čestice trošenja s trošene površine. Jedinični događaj uvijek uključuje proces stvaranja pukotina te proces njihovog napredovanja [11].

Adhezijsko trošenje odnosi se na prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu tijekom relativnog gibanja. Kod adhezijskog trošenja jedinični događaj opisuje se kroz tri faze (slika 17.) [11].



Slika 17. Jedinični događaj adhezije [11]

U fazi I dolazi do nastajanja adhezijskog spoja različitog stupnja jakosti na mjestu dodira izbočina. Do adhezijskog spoja dolazi kada se na jako maloj površini dodira ostvaruju kontakt i sila. Trenje koje nastaje prilikom kontakta, zagrijava to područje te nastaje mikrozavar dva materijala. Nakon toga (faza II), adhezijski spoj se raskida zbog daljnjeg gibanja dvaju članova kliznog para te čestica trošenja ostaje (privremeno ili trajno) nalijepljena („navarena“) na jednom članu. Konačno, u fazi III, dolazi do otkidanja čestice, koja dalje može djelovati na ostale dijelove mehanizmom abrazije. Njezin oblik ovisi u uvjetima, ali je uglavnom listićast [11].

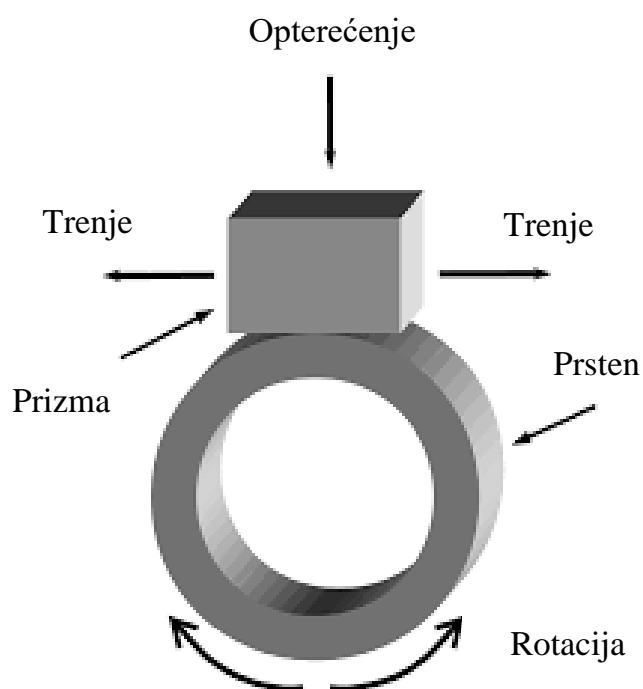
Na slici 18. prikazane su čestice koje su na površinu spontano nalijepljene adhezijom.



**Slika 18.** Adhezijom spontano nalijepljene čestice na površinu [11]

Otpornost na adhezijsko trošenje ispituje se s dva metala (člana) u triboparu, odnosno klizanjem jedne metalne prizme po metalnom prstenu. Takvo ispitivanje naziva se metoda klizanja prizme po prstenu, a provodi se prema normi ASTM G77. U ispitivanju rezultati se prate kao gubitak volumena ( $\text{mm}^3$ ) kod oba člana, ali se može ispitati i faktor trenja. Parametri koji su određeni normom, uključuju: konstantno normalno opterećenje  $F_N$  koje iznosi 136,07 kg, put trošenja od 3000 m te rotaciju prstena kutnom brzinom 300 okretaja u minuti [21].

Na slici 19. nalazi se shematski prikaz ispitivanja metodom prizme po prstenu.



**Slika 19.** Shematski prikaz metode prizme po prstenu [22]

Uređaj za ispitivanje metodom prizme po prstenu sastoji se od osovine koja je pogonjena elektromotorom. Na osovinu uređaja postavlja se prsten koji se rotira, dok se drugi član tribopara (prizma), postavlja se u polimerni držač. Na uređaju su postavljena i tri senzora (tangencijalna sila, akceleracija i brzina), sa kojih se onda prikupljaju podaci te obrađuju računalnim programom.

# **EKSPERIMENTALNI DIO**

## 6. Plan i provedba ispitivanja

### 6.1. Priprema uzoraka i plan ispitivanja

Ispitivanja su provedena na uzorku prstena od čistog titanija te na uzorcima legure Ti6Al4V proizvedenim postupkom aditivne tehnologije rastaljivanja elektronskim snopom (EBM, eng. electron beam melting). Uzorci EBM Ti6Al4V legure su ispitani u neprevučenom stanju te nakon tri PACVD postupka provedena s različitim kombinacijom parametara prevlačenja. Uzorci za prevlačenje su prethodno brušeni brusnim papirom granulacije P150 i P400, a zatim su polirani brusnim papirom P600, P800 i P1200 i odmašćeni u ultrazvučnoj kupci u 95 %-tnom etilnom alkoholu.

Na slici 20. prikazani su uzorci u polaznom stanju, prije prevlačenja u parnoj fazi.



Slika 20. Uzorci legure Ti6Al4V prije PACVD prevlačenja u parnoj fazi

Prevlačenje cilindričnih uzoraka u parnoj fazi PACVD postupkom, provedeno je u vakuumskoj peći Rübiger PC 70/90 u Laboratoriju za inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Na slici 21. prikazana je vakuumska peć Rübiger PC 70/90 za nitriranje i PACVD prevlačenje.



**Slika 21. Prikaz vakumske peći PC 70/90 za prevlačenje PACVD postupkom**

U tablici 3. prikazani su parametri PACVD postupka prevlačenja za prvu šaržu uzoraka.

**Tablica 3. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 500 °C/6h**

Parametri postupka	Grijanje	Otprašivanje	Oznaka postupka prevlačenja
			A
Temperatura / $T$ [°C]	490	495	500
Trajanje / $t$ [h]	2	2,5	6
Protok $H_2$ / $q_{H_2}$ [l/h]	50	140	140
Protok $Ar$ / $q_{Ar}$ [l/h]	0	7	7
Protok $N_2$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	21	14
Protok $TiCl_4$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	0	4
Napon plazme / $U$ [V]	0	450	480
Snaga / $P$ [W]	0	1800	2200
Tlak / $p$ [mbar]	2	2	2

U Tablici 4. prikazani su parametri PACVD postupka prevlačenja za drugu šaržu uzoraka.

**Tablica 4. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 500 °C/8h**

Parametri postupka	Grijanje	Otprašivanje	Oznaka postupka prevlačenja
			B
Temperatura / $T$ [°C]	490	495	500
Trajanje / $t$ [h]	2	2,5	8
Protok $H_2$ / $q_{H_2}$ [l/h]	50	140	140
Protok Ar / $q_{Ar}$ [l/h]	0	7	7
Protok $N_2$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	21	15
Protok $TiCl_4$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	0	3
Napon plazme / $U$ [V]	0	450	490
Snaga / $P$ [W]	0	1800	1650
Tlak / $p$ [mbar]	2	2	2

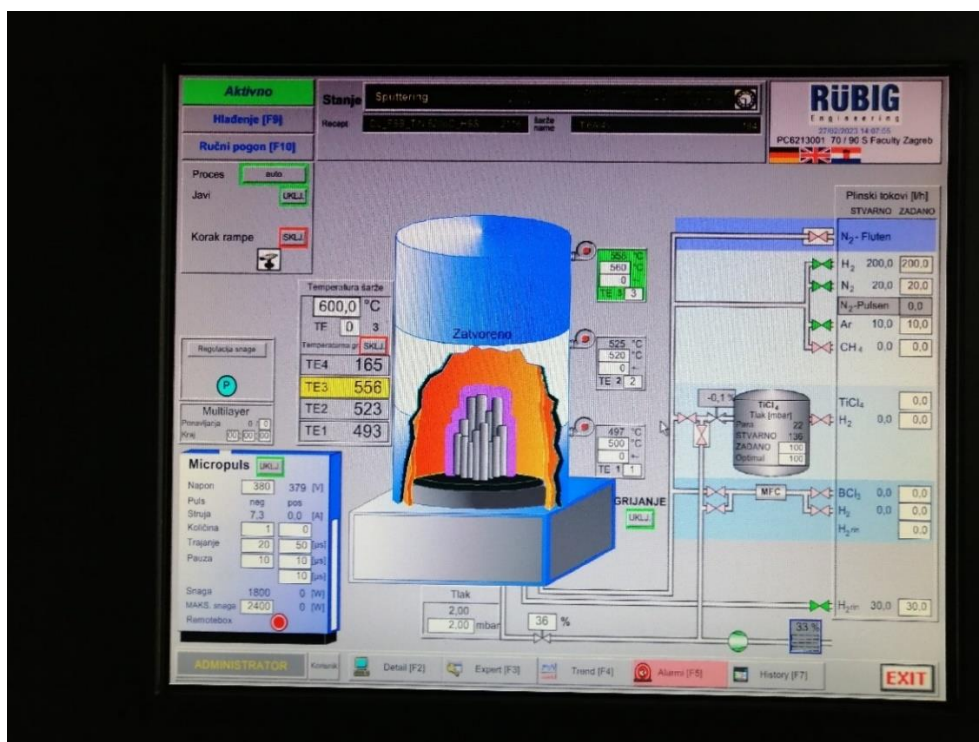
U Tablici 5. prikazani su parametri PACVD postupka prevlačenja za treću šaržu uzoraka.

**Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja za uzorak 520 °C/1,5h**

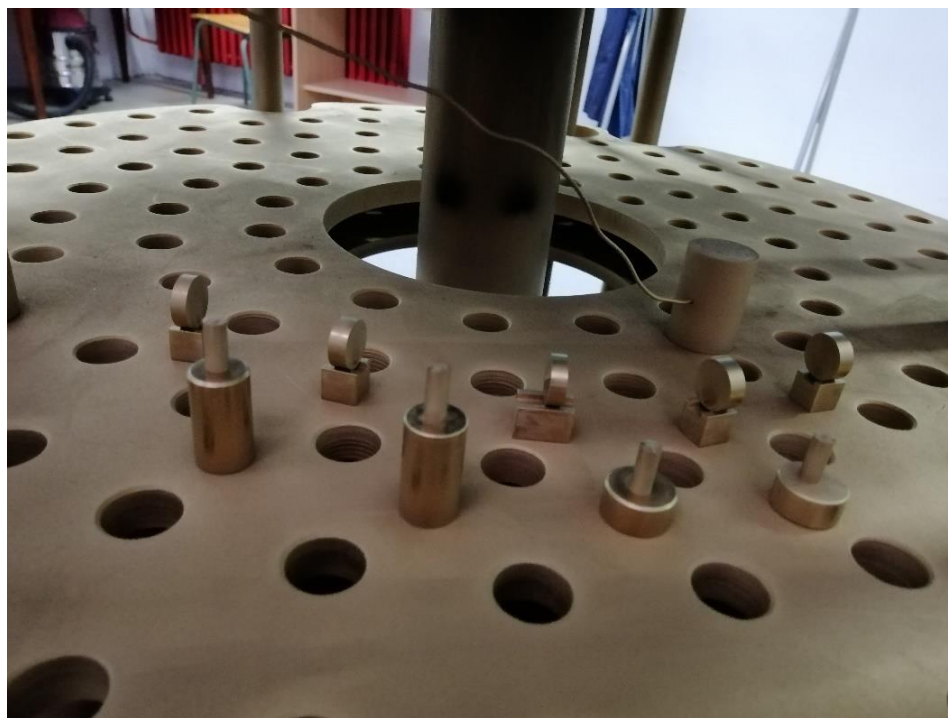
Parametri postupka	Grijanje	Otprašivanje	Oznaka postupka prevlačenja
			C
Temperatura / $T$ [°C]	490	495	520
Trajanje / $t$ [h]	2	2,5	1,5
Protok $H_2$ / $q_{H_2}$ [l/h]	50	140	250
Protok Ar / $q_{Ar}$ [l/h]	0	7	13
Protok $N_2$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	21	50
Protok $TiCl_4$ / $q_{N_2}$ [l/h]	0	0	7,5
Napon plazme / $U$ [V]	0	450	480
Snaga / $P$ [W]	0	1800	3000
Tlak / $p$ [mbar]	2	2	2



Na slici 22. prikazan je ekran uređaja za PACVD prevlačenje, dok su uzorci u peći bili u fazi prevlačenja. Na slici 23. prikazani su uzorci legure Ti6Al4V nakon prevlačenja.



Slika 22. Ekran uređaja za PACVD prevlačenje u fazi prevlačenja



Slika 23. Uzorci legure Ti6Al4V nakon PACVD prevlačenja u parnoj fazi

Nakon prevlačenja PACVD postupkom, odabrani su uzorci za provedbu eksperimentalnog dijela (slika 24.). Odabran je jedan uzorak (manji promjer) u polaznom (ne prevučenom) stanju, te šest prevučenih uzoraka. Za svaki od tri kombinacije parametara prevlačenja uzeta su po dva uzorka (većeg i manjeg promjera). Uzorci većeg promjera namijenjeni su za ispitivanje mikrotvrdoće, debljine prevlake i adhezivnosti. Uzorci manjeg promjera korišteni za ispitivanje hrapavosti i otpornosti na adhezijsko trošenje.

U tablici 6. nalaze se oznake i tumačenja oznaka odabranih uzoraka.



**Slika 24. Odabrani uzorci za provođenje eksperimentalnog dijela**

**Tablica 6. Oznake ispitnih uzoraka**

Oznaka uzorka	Tumačenje
P	Prsten za adhezijsko trošenje od čistog titanija
A	Polazni (neprevučeni) uzorak
B	Uzorak prevučen PACVD postupkom na 500 °C/6h
C	Uzorak prevučen PACVD postupkom na 500 °C/8h
D	Uzorak prevučen PACVD postupkom na 520 °C/1,5h

## 6.2. Provedba ispitivanja

Ispitivanja u radu obuhvaćaju ispitivanje tvrdoće površine, ispitivanje hrapavosti površine, ispitivanje adhezivnosti, ispitivanje debljine prevlake kalotestom, tribološko ispitivanje metodom prizme po prstenu te analizu traga trošenja.

Ispitivanje tvrdoće prevlake provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Provedeno je ispitivanje nanotvrdoće prevlake prema normi EN ISO 14577-2:2002, metodom po Vickersu. Opterećenje tijekom ispitivanja iznosilo je jedan gram (HV0,001). Uređaj na kojem je ispitana tvrdoća je DUH-211/211S proizvođača Shimadzu Corporation [23].

Rezultati dobiveni mjerenjem nanotvrdoće prikazani su u tablici 7.

**Tablica 7. Dobivene vrijednosti nanotvrdoće prevlake TiN na leguri Ti6Al4V [23]**

Broj mjerenja	HV
1	2236,4
2	1732,922
3	2120,578
4	2956,907
5	1928,398
6	2123,98
Srednja vrijednost	2183,198

Ispitivanjem nanotvrdoće TiN prevlake na EBM (eng. electron-beam melting) aditivno proizvedenoj titanijevoj leguri Ti6Al4V, dobivena je srednja vrijednost nanotvrdoće od 2183,2 HV0,001. Ovakva vrijednost tvrdoće je zadovoljavajuća za TiN prevlaku.

Ispitivanje hrapavosti površine provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu u Laboratoriju za inženjerstvo površina. Za ispitivanje korišten je uređaj TIME 3202 koji je prikazan na slici 25. Tijekom ispitivanja ispitani su osnovni parametri hrapavosti površine:  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{max}$ .



**Slika 25.** Uređaj za mjerenje hrapavosti [24]

Ispitivanje debljine prevlake TiN provedeno je na uređaju Tribotechnic calotester u Laboratoriju za toplinsku obradu i inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

U ispitivanju se koristi kuglica promjera 20 mm od kaljenog i popuštenog čelika EN DIN 100Cr6. Kuglica se rotira brzinom od 300 okretaja po minuti te se utiskuje na površinu ispitivanog materijala. Kut nagiba uzorka prema horizontalnoj ravnini iznosi 60 stupnjeva dok je vrijeme ispitivanja 60 sekundi. Tijekom ispitivanja koristi se i abrazivna suspenzija (Struers suspension DP 3) koja preko kuglice troši prevlaku. Nakon utiskivanja, na površini prevlake nastaje polusferično udubljenje (kalota). Pomoću svjetlosnog mikroskopa „Toolcraft DigiMicro Profi“ izmjeren je promjer kalote (unutarnji i vanjski rub) te se na temelju tih mjerenja izračunava debljina prevlake. Uređaj kalotester prikazan je na slici 26., a svjetlosni mikroskop na slici 27.



**Slika 26.** Uređaj Tribotechnic calotester za određivanje debljine prevlake



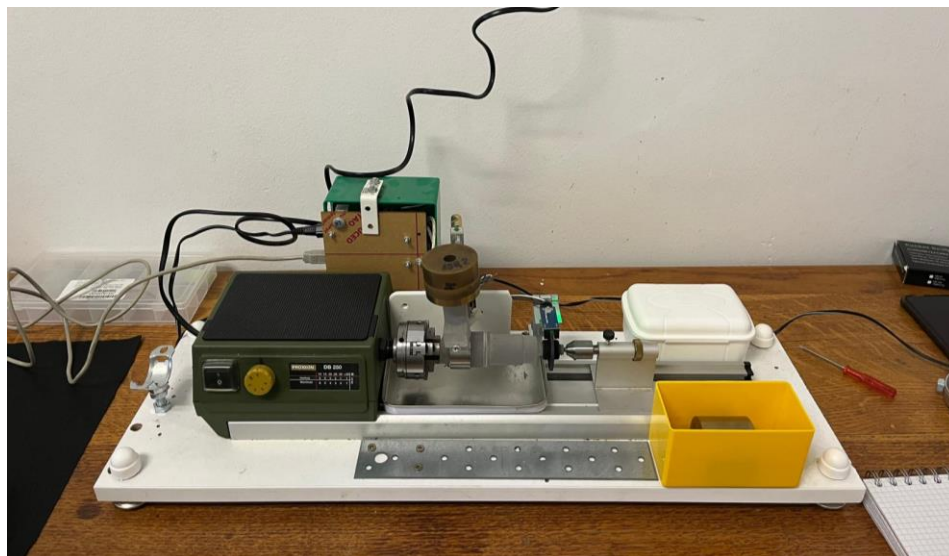
**Slika 27. Svjetlosni mikroskop Toolcraft DigiMicro Profi [25]**

Prionjivost prevlaka TiN ispitana je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj koji je korišten u ispitivanju je „tvrdomjer Insize“. Ispitivanje se temelji na utiskivanju Rockwell C indentora te je propisano normom VDI 3198. Provedeno je utiskivanje dijamanalnog indentora s dva otiska. Opterećenje indentora iznosilo je 1471 N. Nakon utiskivanja indentora uzorci su snimljeni i analizirani na svjetlosnom mikroskopu. Na slici 28. prikazan je uređaj za ispitivanje adhezivnosti prevlake, tvrdomjer Insize.



**Slika 28. Tvrdomjer Insize za ispitivanje adhezivnosti [26]**

Ispitivanje faktora trenja te analiza traga trošenja uzoraka provedeno je u Laboratoriju za inženjerstvo površina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno metodom klizanja prizme po prstenu na uređaju prikazanom na slici 29.



Slika 29. Uređaj za ispitivanje metodom prizme po prstenu

Na osovinu uređaja postavlja se prsten od titanija koji se rotira pomoću elektromotora „Proxxon DB 250“. Prema uputama proizvođača postignuta brzina vrtnje može biti u rasponu od 500 do 5000 okretaja u minuti. Brzina vrtnje tijekom ispitivanja određena je pomoću laserskog tahometra „UT373“. Laserski tahometar „UT373“ prikazan je na slici 30., a u tablici 8. prikazane su izmjerene vrijednosti brzina za svaki modul rada.



Slika 30. Laserski tahometar UT373

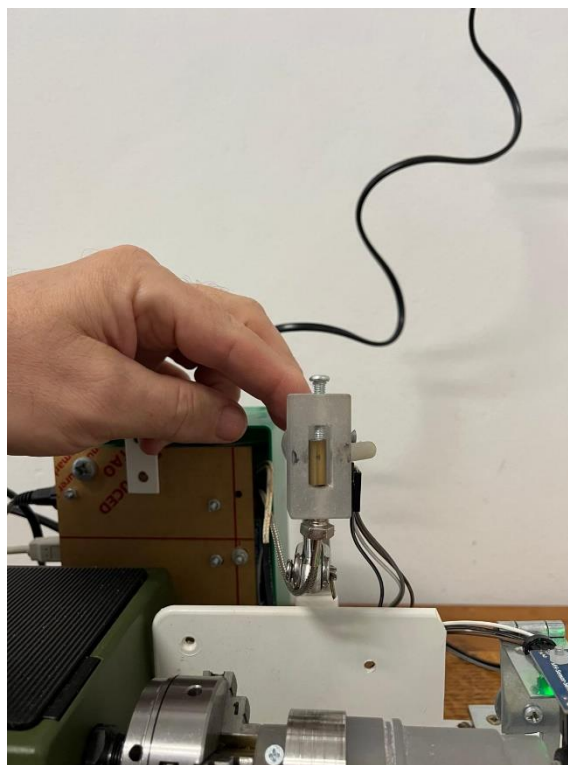


Tablica 8. Izmjerene vrijednosti brzine vrtnje

Modul rada	Brzina vrtnje, okretaji u minuti
1	1200
2	1310
3	1740
4	2500
5	3580
6	3932

Za ispitivanje uzoraka odabrana je brzina vrtnje od 1200 okretaja u minuti.

Tijekom ispitivanja valjak od legure titanija Ti6Al4V postavljen je u polimerni držač (slika 31.) koji se spušta na ispitni prsten. Uzorak pritišće prsten s određenom silom, a ona je ostvarena pomoću utega postavljenog na držač uzorka. Masa utega i polimernog držača izmjereni su pomoću vage „VTBAL22“. Njihove mase prikazane su u tablici 9.



Slika 31. Uzorak postavljen u polimerni držač

**Tablica 9. Izmjerene mase utega i držača**

Dio	Masa, g
Držač uzorka i uzorak	26
Uteg	394

Prsten se pritišće ukupnom masom od 420 g, odnosno silom od 4,1 N.

Nakon provedenog ispitivanja metodom prizme po prstenu, slijedi analiza traga trošenja na uzorcima. Kako bi se provela analiza uzoraka, svaki uzorak je snimljen svjetlosnim mikroskopom „Toolcraft DigiMicro Profi“ (slika 27). Analiza je provedena u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



## 7. Rezultati ispitivanja i diskusija

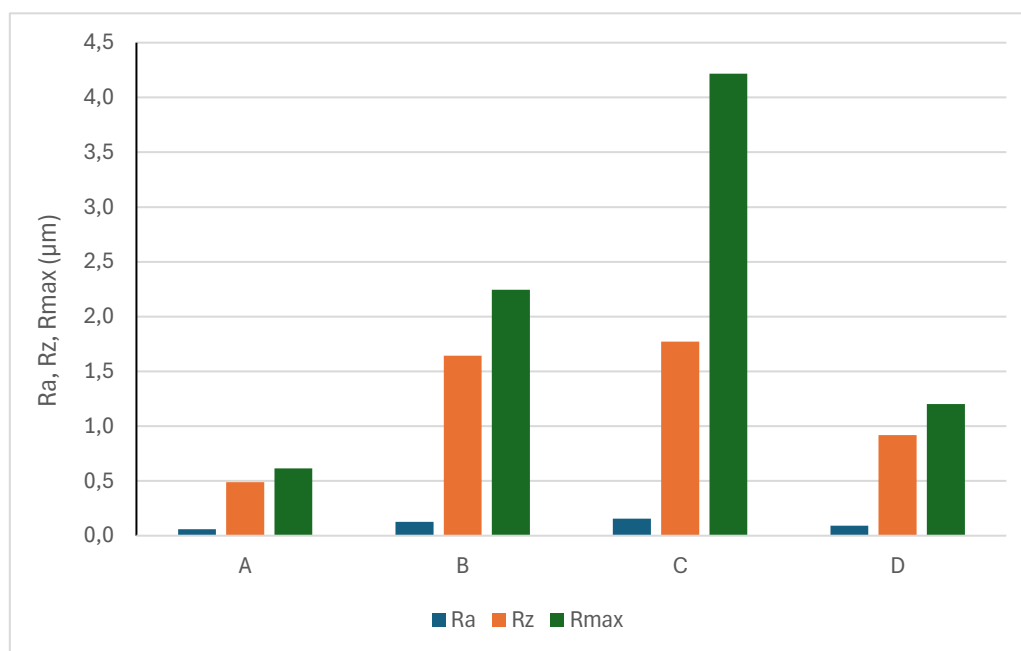
### 7.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Površinska hrapavost ispitana je pomoću uređaja „TIME 3202“. Ispitivanje je provedeno na svim prevučenim uzorcima, na polaznom (neprevučenom) uzorku te na prstenu od čistog titanija. U tablici 10. prikazani su rezultati mjerenja koji obuhvaćaju parametre:  $R_a$  - srednje aritmetičko odstupanje profila,  $R_z$  - srednja visina neravnina i  $R_{max}$  – najveća vertikalna udaljenost između najvišeg vrha i najnižeg dola profila.

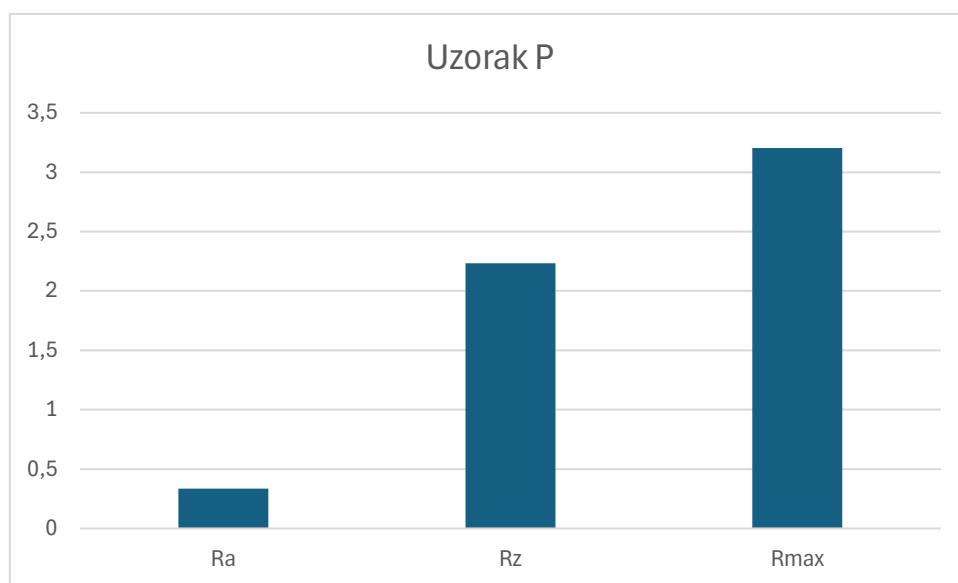
**Tablica 10. Vrijednosti parametara hrapavosti površine ispitnih uzoraka**

	P	A	B	C	D
$R_a$ , $\mu\text{m}$	0,336	0,058	0,125	0,156	0,090
$R_z$ , $\mu\text{m}$	2,232	0,488	1,642	1,771	0,919
$R_{max}$ , $\mu\text{m}$	3,203	0,615	2,246	4,218	1,201

Na slici 32. prikazan je histogram vrijednosti parametara hrapavosti za uzorke A, B, C i D, a na slici 33. je prikazan histogram vrijednosti parametara hrapavosti za uzorak P.



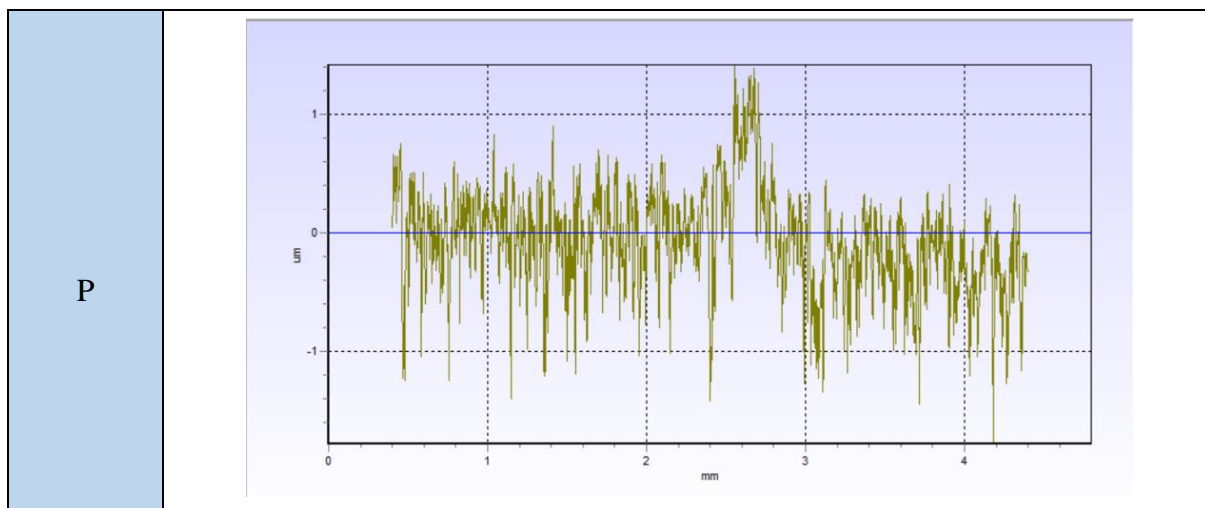
**Slika 32. Hrapavost površine ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V sa i bez prevlake TiN**



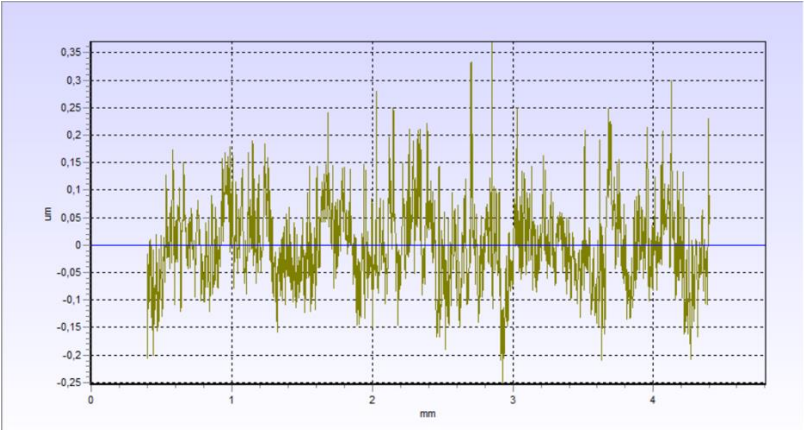
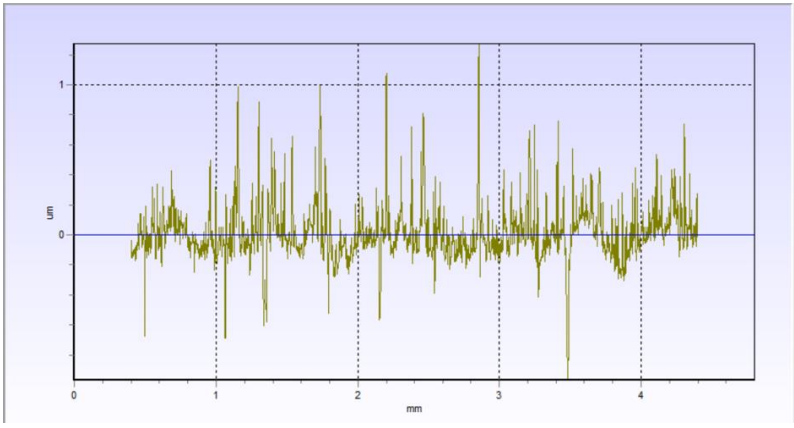
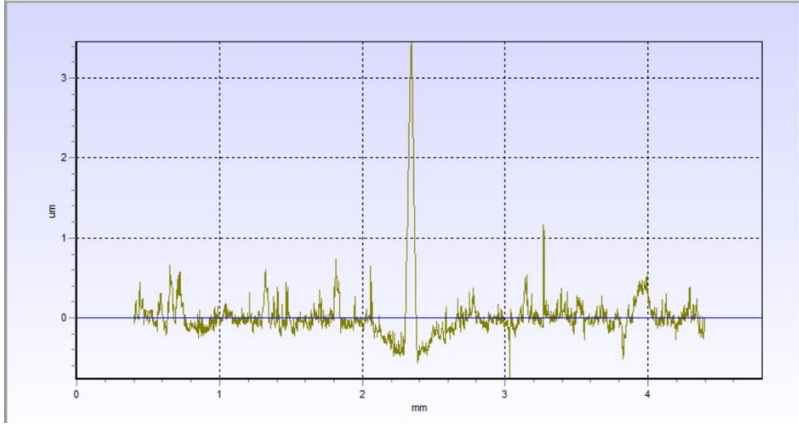
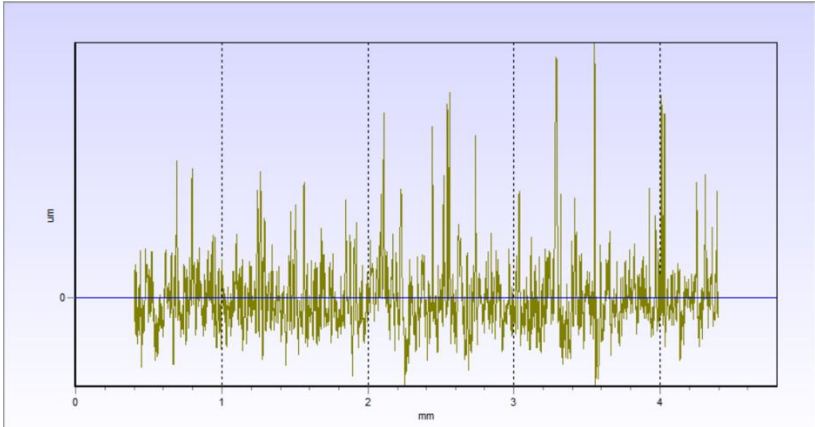
**Slika 33. Hrapavosti prstena od čistog titanija korištenog za pokus adhezijskog trošenja**

Za svaki uzorak snimljen je profil hrapavosti prikazan u Tablici 11.

**Tablica 11. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka**



**Tablica 12. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka (nastavak)**

<p>A</p>	 <p>Graph A shows a surface roughness profile with a vertical axis labeled 'um' ranging from -0.25 to 0.35 and a horizontal axis labeled 'mm' ranging from 0 to 4. The profile exhibits moderate fluctuations around a mean line at 0 um.</p>
<p>B</p>	 <p>Graph B shows a surface roughness profile with a vertical axis labeled 'um' ranging from -1 to 1 and a horizontal axis labeled 'mm' ranging from 0 to 4. The profile shows moderate fluctuations around a mean line at 0 um.</p>
<p>C</p>	 <p>Graph C shows a surface roughness profile with a vertical axis labeled 'um' ranging from 0 to 3 and a horizontal axis labeled 'mm' ranging from 0 to 4. The profile shows a significant peak reaching approximately 3.5 um around 2.5 mm.</p>
<p>D</p>	 <p>Graph D shows a surface roughness profile with a vertical axis labeled 'um' ranging from 0 to 4 and a horizontal axis labeled 'mm' ranging from 0 to 4. The profile shows high-frequency fluctuations with several peaks reaching up to 4 um.</p>

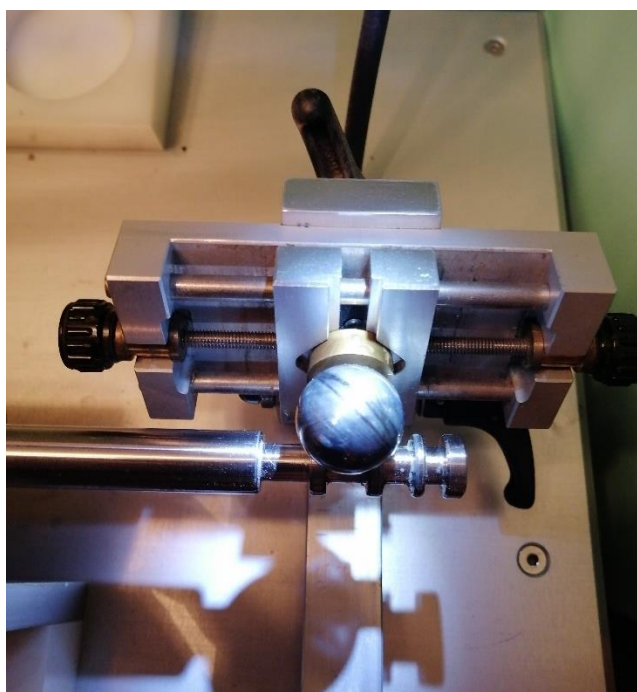
Usporedbom dobivenih vrijednosti parametara hrapavosti te snimljenih profila hrapavosti može se uočiti pad vrijednosti parametara hrapavosti na prevučnim uzorcima u odnosu na uzorak od čistog titanija. Na uzorku od čistog titanija zabilježene su gotovo najveće vrijednosti parametara u odnosu na ostale prevučene uzorke i polazni uzorak. Također, kod uzorka C (prevučen PACVD postupkom na 500 °C/8h) vidljivo je blago povećanje vrijednosti parametara u odnosu na ostale prevučene uzorke te najveća vrijednost parametra  $R_{max}$  u odnosu na sve uzorke. U odnosu na polazni uzorak njegova vrijednost  $R_a$  povećala se za 168,97 %. Na polaznom uzorku uočavaju se najmanje vrijednosti parametara hrapavosti. Vrijednost parametra  $R_a$  među prevučnim uzorcima najmanja je kod uzorka D (prevučen PACVD postupkom na 520 °C/1,5h), te se njegova vrijednost u odnosu na čisti titanij smanjila za 73,21% dok se u odnosu na polazni uzorak povećala za 55,17%.

## 7.2. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom

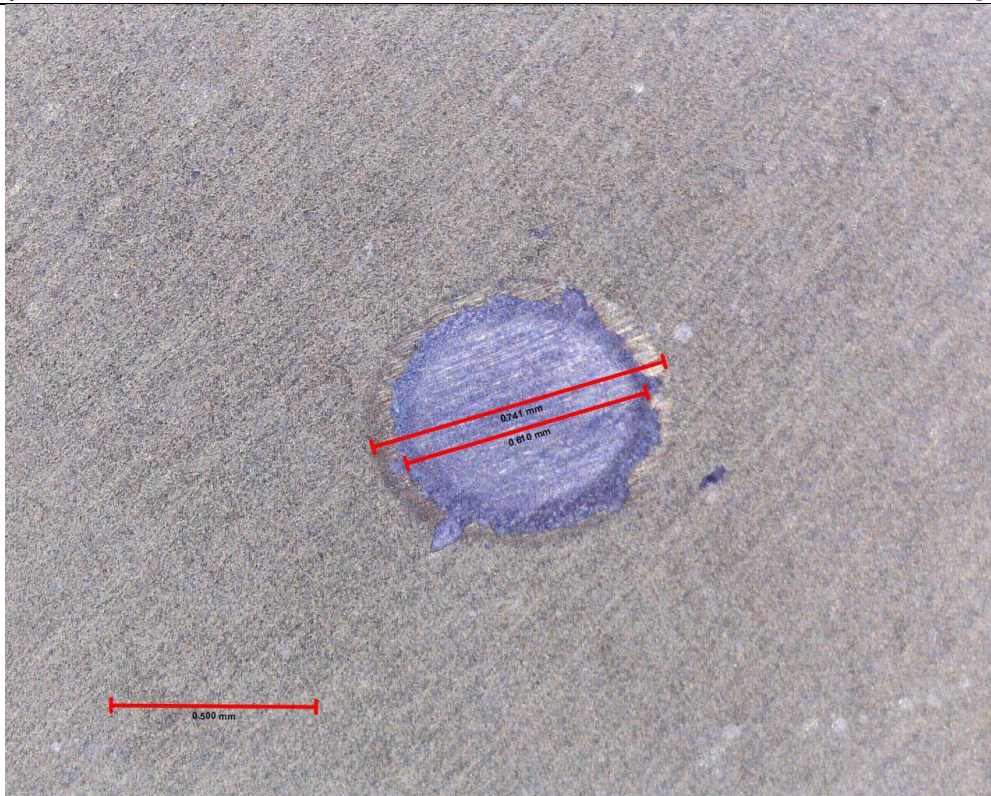
Ispitivanje debljine prevlake kalotesterom (slika 34.) provedeno je na prevučnim uzorcima B, C i D. Debljina prevlake računa se prema izrazu (4)

Rezultati ispitivanja debljine kalotestom nalaze se na kraju rada u prilogu 1.

Na slici 35. prikazan je otisak na uzorku C s izmjerenim dimenzijama unutrašnjeg i vanjskog promjera kalote.



**Slika 34. Ispitivanje na kalotestu za određivanje debljine prevlake**



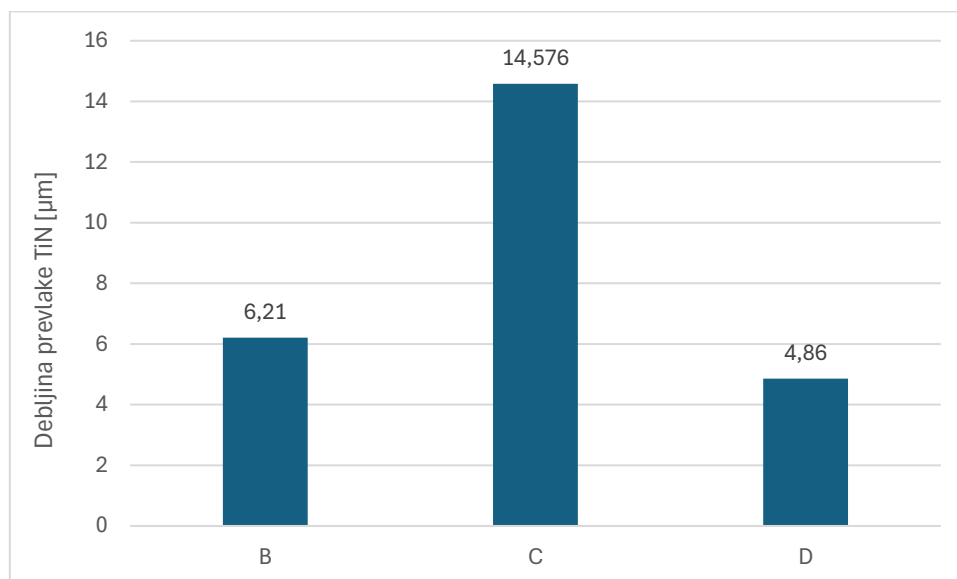
**Slika 35.** Kalota nastala trošenjem prevlake TiN kuglicom promjera 20 mm tijekom 60 s

Iz rezultata ispitivanja određene su srednje vrijednosti debljine prevlake TiN za uzorke B, C i D. Srednje vrijednosti debljine prevlake TiN prikazane su u tablici 12, a na slici 36. prikazan je histogram srednjih vrijednosti debljine prevlake TiN.

**Tablica 13.** Srednje vrijednosti debljine prevlake TiN za ispitane uzorke

Uzorak	Debljina prevlake TiN [ $\mu\text{m}$ ]
B	6,21
C	14,576
D	4,86



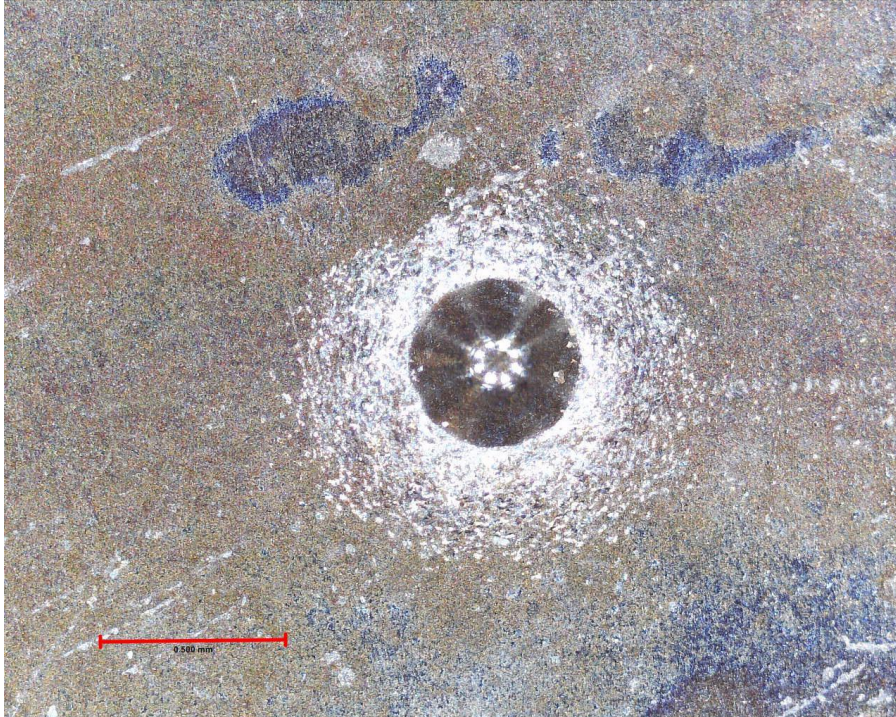


**Slika 36. sSrednje vrijednosti debljine prevlake TiN ispitanih uzoraka**

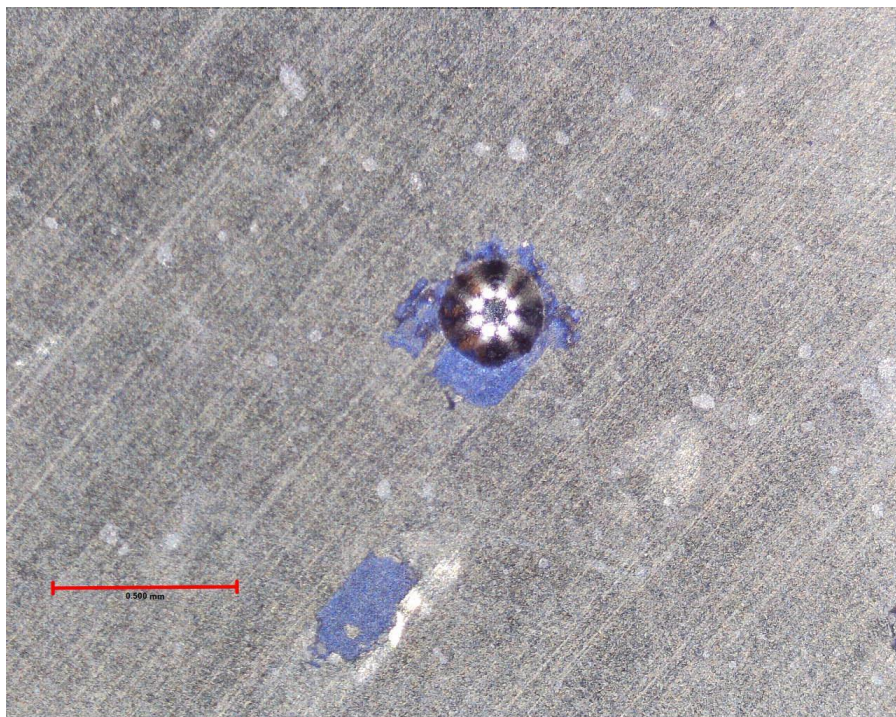
Analizom dobivenih rezultata i histograma prikazanog na slici 36., vidljivo je kako je kod uzorka C koji je prevučen PACVD postupkom 8 sati na 500 °C, dobivena najdeblja prevlaka u odnosu na ostale prevučene uzorke. Najtanja debljina prevlake dobivena je na uzorku D koji je prevučen na 520 °C/1,5h. Uzorak B je prevučen na 500 °C, ali 6 sati te je njegova debljina prevlake u odnosu na prevlaku na uzorku C manja za 57,41 %.

### 7.3. Ispitivanje adhezivnosti

Ispitivanje adhezivnosti ili prionjivosti prevlake provedeno je na prevučenim uzorcima B, C i D. Nakon snimanja uzoraka na mikroskopu, analizom slika uzoraka dobiveni su rezultati. Rezultati su dobiveni analizom jednog i drugog otiska na svakom uzorku. Otisci su ocijenjeni prema zadanoj normi, stupnjevima oštećenja koji su prikazani na slici 16. Na slikama 37., 38. i 39. prikazani su otisci tvrdomjera prevlaci TiN nanesejoj na uzorcima B, C i D



**Slika 37. Slika otiska na uzorku B (500 °C/6h)**



**Slika 38. Slika na uzorku C (500 °C/8h)**





**Slika 39. Slika otiska na uzorku D (520 °C/1,5h)**

Usporedbom otisaka sa zadanim kategorijama oštećenja, na uzorku B vidljiva je pojava četvrtog stupnja oštećenja (HF4). Na uzorku C uočava se oštećenje trećeg stupnja (HF3), dok je na uzorku D oštećenje drugog stupnja (HF2). Dakle, među ispitanim uzorcima, uzorak D (520 °C/1,5h) ima najbolju prionjivost prevlake TiN, dok je kod uzorka B (500 °C/6h) najmanja. Iako je prionjivost prevlake TiN uglavnom dobra među svim ispitanim uzorcima, izgled oštećenja na uzorku B ukazuje i na njezinu preveliku krhkost. Također, na uzorku C (500 °C/8h) vidljiva je delaminacija prevlake zbog velikih zaostalih naprezanja.

#### **7.4. Ispitivanje faktora trenja**

Ispitivanje faktora trenja provedeno je na polaznom uzorku Ti6Al4V (A) te na prevučanim uzorcima B, C i D. Uzorci su ispitani u triboparu s prstenom od čistog titanija. Prikupljeni podaci tijekom ispitivanja metodom prizme po prstenu su podaci o tangencijalnoj sili. Faktor trenja dobiven je preko vrijednosti tangencijalne i normalne sile, prema izrazu (6):

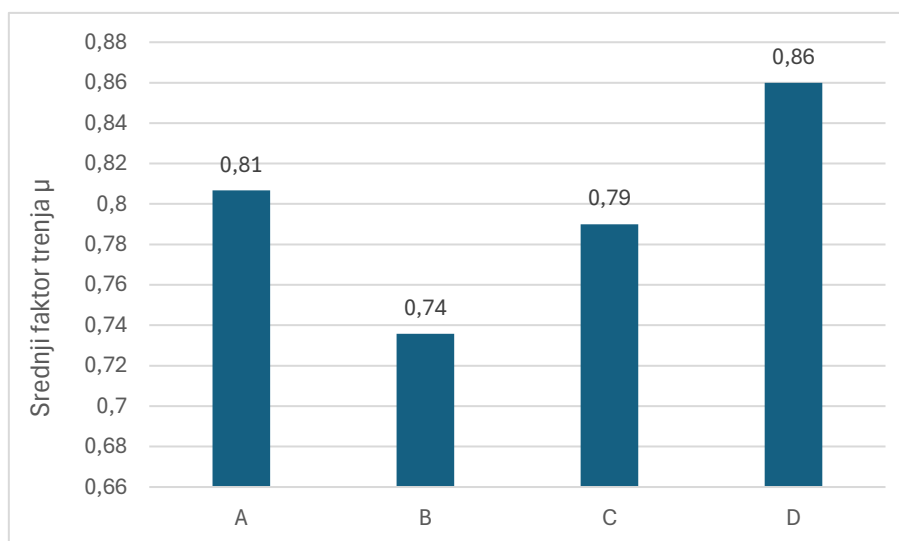
$$\mu = \frac{F_{tan}}{F_N}, \quad (6)$$



Tijekom trošenja u trajanju 60 s uz brzinu rotacije prstena od 1200 o/min ukupni put trošenja iznosi 113,4 m. Nakon određivanja faktora trenja ovisnog o putu trošenja, za svaki uzorak je određen iznos srednjeg faktora trenja ( $\mu_{sr}$ ). U tablici 13. nalaze se vrijednosti srednjeg faktora trenja za svaki uzorak, a na slici 40. prikazan je histogram navedenih vrijednosti.

**Tablica 14. Srednje vrijednosti srednjeg faktora trenja za ispitane uzorke**

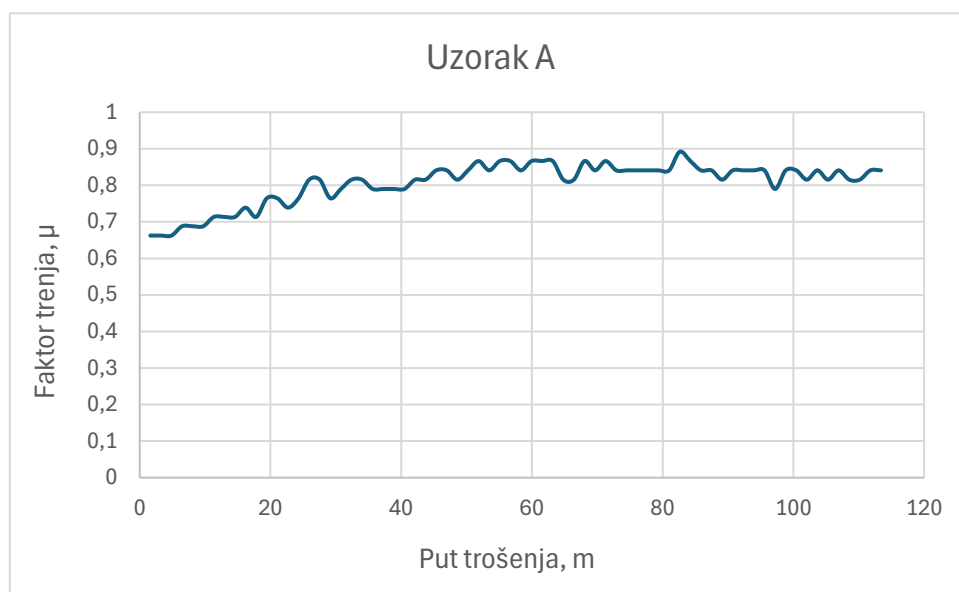
Uzorak	Srednji faktor trenja $\mu_{sr}$
A	0,81
B	0,74
C	0,79
D	0,86



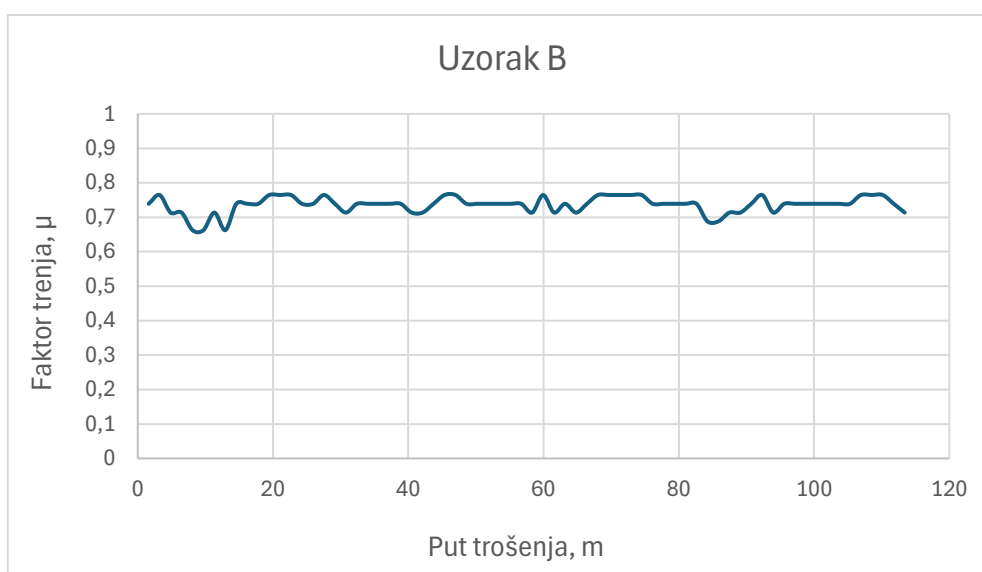
**Slika 40. Srednje vrijednosti faktora trenja ispitanih uzoraka u triboparu s prstenom od čistog titanija**

Iz histograma prikazanog na slici 29., vidljivo je kako je vrijednost srednjeg faktora trenja najmanja kod prevučenog uzorka B (500 °C/6h). Njegova vrijednost smanjila se za 8,8 % u odnosu na polazni uzorak A. Srednji faktor trenja uzorka C (500 °C/8h), u odnosu na polazni uzorak, smanjio se za 2,08 %. Međutim, kod uzorka D (520 °C/1,5h), kod kojeg je dobivena najtanja prevlaka, došlo je do povećanja srednjeg faktora trenja. Njegov srednji faktor trenja povećao se za 6,59 % u odnosu na polazni uzorak.

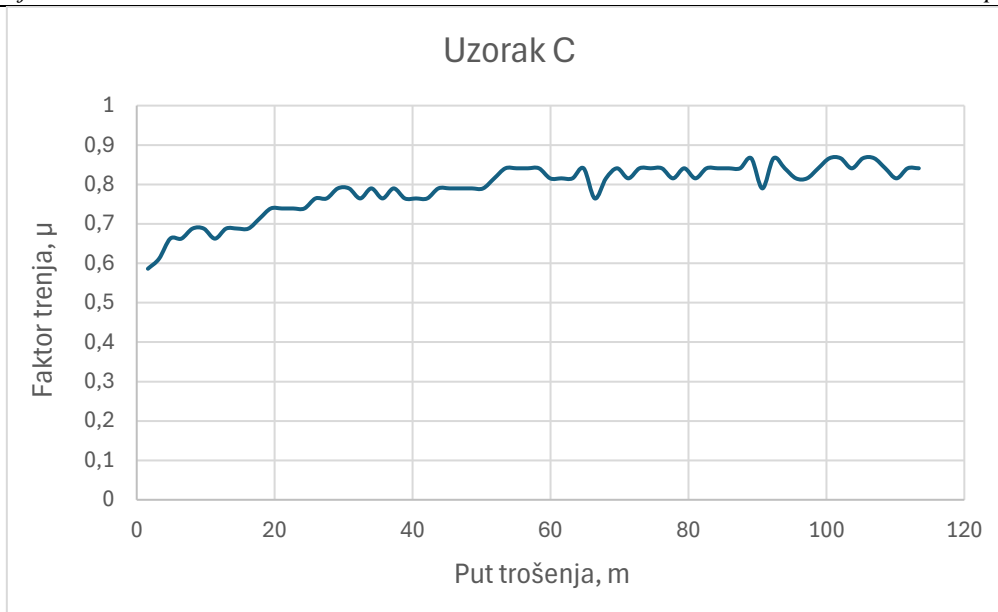
Na slikama 41.,42.,43. i 44., za ispitane uzorke, prikazana je ovisnost faktora trenja o putu trošenja.



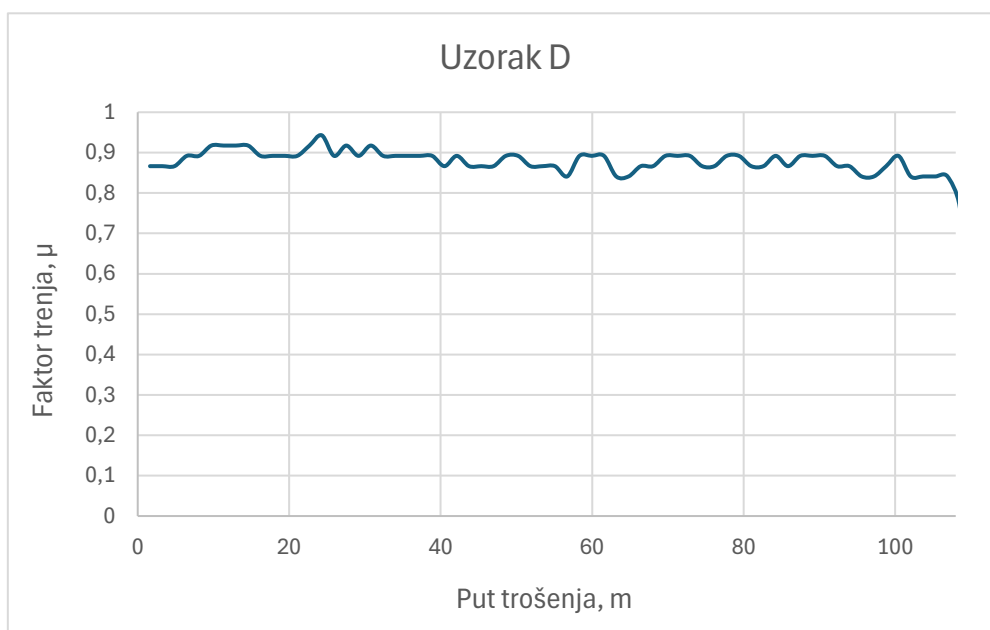
Slika 41. Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak A



Slika 42. Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak B



Slika 43. Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak C



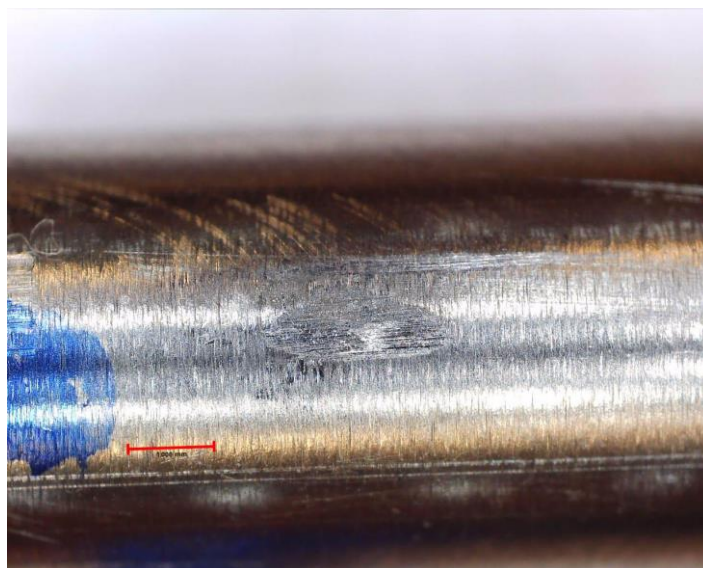
Slika 44. Dijagram ovisnosti faktora trenja o putu trošenja za uzorak D

Analizom dijagrama ovisnosti faktora trenja o putu trošenja mogu se uočiti veće vrijednosti faktora trenja kod uzoraka A (polazni) i C (500 °C/8h), koje rastu s povećanjem puta trošenja. Kod uzorka D, vrijednosti faktora trenja su veće u odnosu na ostale uzorke, ali su stabilne s povećanjem puta trošenja. Vrijednosti faktora trenja najmanje su kod uzorka B. Također, njegove vrijednosti faktora trenja ostaju stabilne s povećanjem puta trošenja.

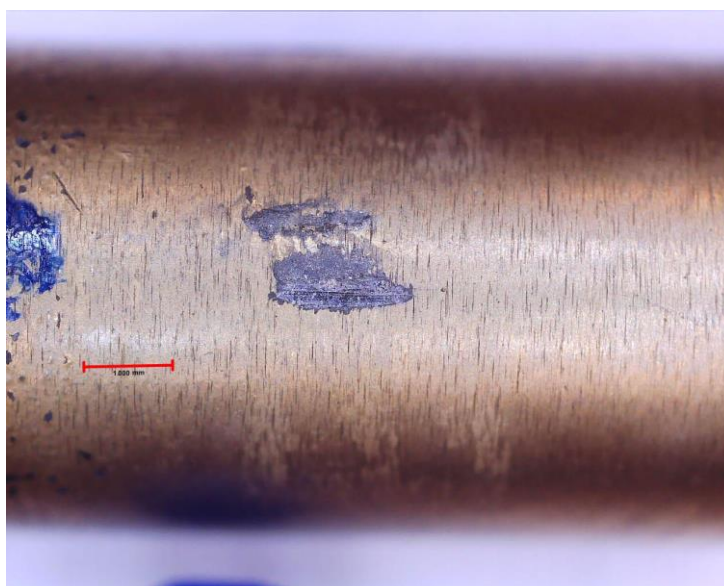
## 7.5. Analiza traga trošenja

Analiza trošenja površine provedena je na uzorcima koji su ispitani metodom prizme po prstenu na uzorcima A, B, C i D.

Na slikama 45. i 46. prikazane su površine uzoraka nakon ispitivanja metodom prizme po prstenu, odnosno tragovi trošenja za uzorke A i B. Uzorci su snimljeni svjetlosnim mikroskopom.



Slika 45. Trag trošenja na polaznom uzorku A



Slika 46. Trag trošenja na uzorku B (500 °C/6h)

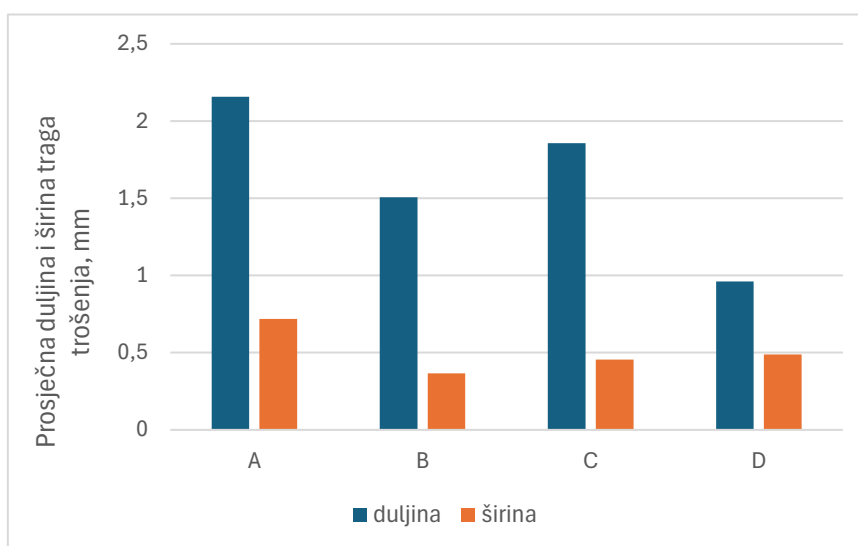
Analizom površine uzoraka za svaki uzorak utvrđena je prosječna širina i duljina traga trošenja.

Rezultati analize prikazani su u tablici 14.

**Tablica 15. Rezultati mjerenja širine i duljine traga trošenja**

Trag trošenja	Oznaka ispitnog uzorka			
	A	B	C	D
Prosječna duljina, mm	2,1667	1,506	1,856	0,9603
Prosječna širina, mm	0,7176	0,3664	0,455	0,4888

Na slici 47. prikazan je histogram prosječnih vrijednosti duljine i širine traga trošenja za ispitane uzorke s i bez prevlake TiN.



**Slika 47. Srednje vrijednosti širine i duljine traga trošenja**

Promatrajući vrijednosti parametara za analizu tragova trošenja, vidljivo je kako su prosječne vrijednosti debljine i širine traga trošenja kod prevučenih uzoraka smanjene u odnosu na polazni uzorak A. Dakle, kod prevučenih uzoraka uočava se jasno poboljšanje otpornosti na trošenje. Međutim, može se i uočiti kako prevučeni uzorak C koji je prevučen u peći na 500 °C/8h, pokazuje povećane vrijednosti parametara u odnosu na ostale prevučene uzorke. Vrijednost njegove prosječne duljine traga trošenja u odnosu na polazni uzorak smanjena je za 13,94 %, dok je vrijednost prosječne širine traga trošenja smanjena za 36,6 %. Uzorak D (520 °C/1,5h)

ima najmanje vrijednosti parametara traga trošenja. U odnosu na polazni uzorak vrijednost njegove prosječne duljine traga trošenja smanjena je za 55,48 %, a vrijednost prosječne širine traga trošenja za 31,89 %.

Za potpunu analizu traga trošenja, napravljen je izračun površine traga trošenja za uzorke A, B, C i D. Površina je određena prema izrazu za površinu elipse (7):

$$A = \pi * a * b, \quad (7)$$

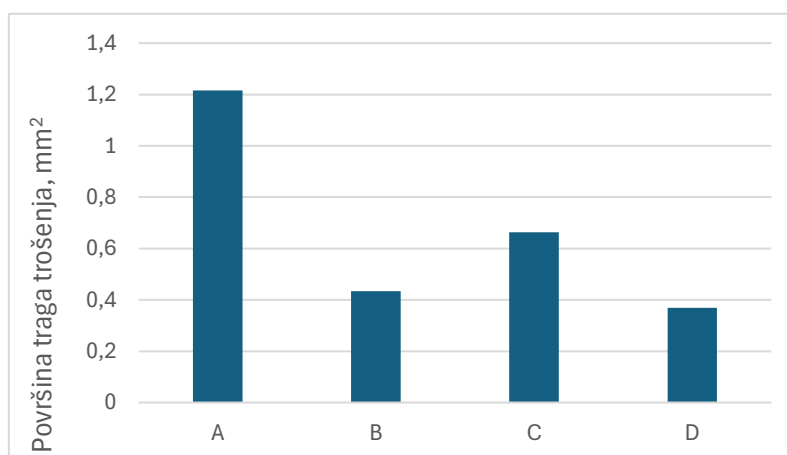
gdje je:

- $A$  – površina traga trošenja,  $\text{mm}^2$
- $a$  – polovina prosječne duljine traga trošenja, mm
- $b$  – polovina prosječne širine traga trošenja, mm.

Rezultati površine traga trošenja za uzorke A, B, C i D, prikazani su u tablici 15. Na slici 48. nalazi se histogram dobivenih vrijednosti površine traga trošenja za ispitane uzorke.

**Tablica 16. Površina traga trošenja ispitnih uzoraka**

Uzorak	Površina traga trošenja na uzorku, $\text{mm}^2$
A	1,2155
B	0,4334
C	0,6633
D	0,3687



**Slika 48. Histogram vrijednosti površine traga trošenja za ispitane uzorke**

Prema histogramu na slici 48., može se uočiti kako je vrijednost površine traga trošenja najveća na polaznom uzorku A. Na uzorku D (520 °C/1,5h) vrijednost površine traga trošenja je najmanja te je u odnosu na polazni uzorak smanjena za 69,67 %. Među prevučenim uzorcima najveću površinu traga trošenja ima uzorak C (500 °C/8h). Njegova površina traga trošenja u odnosu na polazni uzorak A smanjena je za 45,44 %.

## 7.6. Diskusija rezultata

Cilj ispitivanja bio je analizirati utjecaj prevlake TiN, prevučene PACVD postupkom, na poboljšanje svojstava legure Ti6Al4V koja je dobivena EBM aditivnim postupkom.

Ispitivanjem hrapavosti dobivene su vrijednosti parametara hrapavosti  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{max}$ . Vrijednosti parametara uspoređene su međusobno između prevučenih uzoraka te između prevučenih uzoraka, prstena od čistog titanija i polaznog uzorka. Gotovo najveće vrijednosti parametara uočene su na uzorku od čistog titanija, a najmanje su zabilježene na polaznom uzorku A. Najveće vrijednosti parametara među prevučenim uzorcima ima uzorak C koji je prevučen PACVD postupkom na 500 °C/8h. Na uzorku C zabilježena je i najveća vrijednost parametra  $R_{max}$ . U odnosu na polazni uzorak njegova vrijednost  $R_a$  povećala se za 168,97 %. Vrijednost parametra  $R_a$  među prevučenim uzorcima najmanja je kod uzorka D koji je prevučen PACVD postupkom na 520 °C/1,5h. Njegova vrijednost u odnosu na čisti titanij smanjila se za 73,21% dok se u odnosu na polazni uzorak povećala za 55,17%. Vrijednosti parametara hrapavosti svih prevučenih uzoraka su veće u odnosu na polazni uzorak A, što se javlja kao rezultat stvaranja prevlake PACVD postupkom.

Ispitivanje kalotestom provedeno je kako bi se dobili i analizirali podaci o debljini prevlake TiN na prevučenim uzorcima. Analizom rezultata potvrđeno je kako je najdeblja debljina prevlake postignuta na uzorku C koji je prevučen PACVD postupkom 8 sati na 500 °C. Najtanja debljina prevlake dobivena je na uzorku D koji je prevučen na 520 °C/1,5h. Uzorak B je prevučen na 500 °C, ali 6 sati te je njegova debljina prevlake u odnosu na prevlaku na uzorku C manja za 57,41 %.

Usporedbom otisaka dobivenih ispitivanjem adhezivnosti zaključuje se kako je najlošija prionjivost prevlake na uzorku B, koji je prevučen na 500 °C, 6 sati. Na njemu je uočeno oštećenje četvrtog stupnja te njegov izgled ukazuje i na preveliku krhkost prevlake TiN. Na uzorku C uočava se oštećenje trećeg stupnja, a na uzorku D oštećenje drugog stupnja. Dakle, uzorak D koji je prevučen 1,5 h na 520 °C, ima najbolju prionjivost prevlake. Također, prema

oštećenju, na uzorku C (500 °C/8h) vidljiva je delaminacija prevlake zbog velikih zaostalnih naprezanja.

Analizom vrijednosti srednjeg faktora trenja vidljivo je kako je vrijednost srednjeg faktor trenja najmanja kod prevučenog uzorka B koji je prevučen na 500 °C/6h. Njegova vrijednost smanjila se za 8,8 % u odnosu na polazni uzorak A. Srednji faktor trenja uzorka C (500 °C/8h), u odnosu na polazni uzorak, smanjio se za 2,08 %. Na uzorku D (520 °C/1,5h), kod kojeg je dobivena najtanja prevlaka, došlo je do povećanja srednjeg faktora trenja za 6,59% u odnosu na polazni uzorak. Faktor trenja je analiziran i u ovisnosti o putu trošenja. Vrijednosti faktora trenja kod uzoraka A (polazni) i C (500 °C/8h) su veće, ali i rastu s povećanjem puta trošenja. Kod uzorka D, vrijednosti faktora trenja su veće u odnosu na ostale uzorke, ali su stabilne s povećanjem puta trošenja. Uzorak B ima najmanje vrijednosti faktora trenja te one ostaju stabilne s povećanjem puta trošenja.

Trag trošenja na uzorku analiziran je preko parametara prosječne debljine i širine traga trošenja, ali i preko površine traga trošenja. Prosječne vrijednosti debljine i širine traga trošenja kod prevučenih uzoraka smanjene u odnosu na polazni uzorak A. Dakle, kod prevučenih uzoraka uočava se jasno poboljšanje otpornosti na trošenje. Uzorak C (500 °C/8h) pokazuje povećane vrijednosti parametara u odnosu na ostale prevučene uzorke. Vrijednost njegove prosječne duljine traga trošenja u odnosu na polazni uzorak smanjena je za 13,94 %, dok je vrijednost prosječne širine traga trošenja smanjena za 36,6 %. Uzorak D (520 °C/1,5h) ima najmanje vrijednosti parametara traga trošenja. U odnosu na polazni uzorak vrijednost njegove prosječne duljine traga trošenja smanjena je za 55,48 %, a vrijednost prosječne širine traga trošenja za 31,89 %. Također, uzorak D ima i najmanju površinu traga trošenja koja je smanjena za 69,67% u odnosu na polazni uzorak. To se može povezati s njegovom prionjivošću prevlake koja je bila najbolja u odnosu na ostale uzorke. Među prevučenim uzorcima najveću površinu traga trošenja ima uzorak C (500 °C/8h). Njegova površina traga trošenja u odnosu na polazni uzorak A smanjena je za 45,44 %.



## 8. ZAKLJUČAK

U radu su opisane biomedicinske legure titanija kao optimalni materijal za izradu implantata i uređaja u medicini. Među biomedicinskim legurama titanija istaknuta je legura Ti6Al4V kao primarni izbor za biomedicinsku primjenu. Legura Ti6Al4V zahtijeva nanošenje prevlake TiN kako bi se nadvladala pojedina ograničenja poput loše otpornosti na trošenje.

Na uzorcima legure Ti6Al4V u polaznom i prevučenom stanju s prevlakom PACVD TiN, provedena je ispitivanje mikrotvrdoće, hrapavosti, debljine prevlake, faktora trenja i otpornosti na adhezijsko trošenje. Na temelju rezultata ispitivanja, može se zaključiti sljedeće:

- Srednja vrijednost nanotvrdoće prevlake TiN iznosi 2183,2 HV0,001. Ovakva vrijednost je zadovoljavajuća za TiN prevlaku.
- Hrapavost prevučenih uzoraka veća je u odnosu na polazni uzorak, a najmanja je kod uzorka D koji je prevučen PACVD postupkom na 520 °C/1,5h.
- Najveća debljina prevlake postignuta je na uzorku C koji je prevučen PACVD postupkom 8 sati na 500 °C. Najtanja debljina prevlake dobivena je na uzorku D.
- Prionjivost prevlake je prihvatljiva na svim uzorcima.
- Na uzorku B koji je prevučen PACVD postupkom na 500 °C, 6 sati, zabilježena je najlošija prionjivost prevlake te izgled otiska ukazuje i na preveliku krhkost prevlake TiN. Također, na uzorku C vidljiva je delaminacija prevlake zbog velikih zaostalih naprežanja.
- Uzorak D koji je prevučen 1,5 h na 520 °C, ima najbolju prionjivost prevlake.
- Vrijednost srednjeg faktor trenja najmanja je kod uzorka B, dok se kod uzorka D povećala za 6,59% u odnosu na polazni uzorak.
- Uzorak B ima najmanje vrijednosti faktora trenja te one ostaju stabilne s povećanjem puta trošenja.
- Smanjenjem vrijednosti parametara traga trošenja, kod prevučenih uzoraka uočava se jasno poboljšanje otpornosti na trošenje, u odnosu na polazni uzorak. Uzorak D ima najmanje vrijednosti parametara traga trošenja.
- Među prevučenim uzorcima najveću površinu traga trošenja ima uzorak C. Njegova površina traga trošenja u odnosu na polazni uzorak A smanjena je za 45,44 %.

Prema navedenim rezultatima zaključuje se kako TiN prevlaka osigurava dobru prionjivost na podlogu od legure Ti6Al4V te ostvaruje povećanu otpornost legure na adhezijsko trošenje. Među ispitanim prevlakama, za primjenu u uvjetima adhezijskog trošenja, može se preporučiti prevlaka na uzorku D, prevučena PACVD postupkom na 520 °C/1,5h s debljinom 4,86 μm.

**LITERATURA**

- [1] Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci Technol Adv Mater*. 2003 Jan 12;4(5):445–54. doi: 10.1016/j.stam.2003.09.002
- [2] Costa MYP, Cioffi MOH, Venditti MLR, Voorwald HJC. Fatigue fracture behavior of Ti-6Al-4V PVD coated. *Procedia Eng*. 2010 Apr;2(1):1859–64. doi: 10.1016/j.proeng.2010.03.200
- [3] D. Landek, S. Jakovljević, Podloge s predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [4] Langer R, Tirrell DA. Designing materials for biology and medicine. *Nature*. 2004 Apr 1;428(6982):487–92. doi: 10.1038/nature02388
- [5] <https://www.tfaosc.com/dental-implants-osseointegration-and-titanium-posts/>. (pristupljeno 15.10.2024.)
- [6] Hussein M, Mohammed A, Al-Aqeeli N. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*. 2015 May 21;8(5):2749–68. doi: 10.3390/ma8052749
- [7] C V, J PD, A JRL. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS: A BRIEF REVIEW. Department of Mechanical Engineering, Coimbra Institute of Engineering. 2012 Mar 30;32:14–32.
- [8] <https://metalpartss.com/Application and Development of Titanium Alloy Materials and Titanium Precision Parts in Engines/>. (pristupljeno 25.11.2024.)
- [9] Tang HP, Zhao P, Xiang CS, Liu N, Jia L. Ti-6Al-4V orthopedic implants made by selective electron beam melting. In: *Titanium in Medical and Dental Applications*. Elsevier; 2018. p. 239–49. doi: 10.1016/B978-0-12-812456-7.00011-1
- [10] Marin E, Lanzutti A. Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review. *Materials*. 2023 Dec 25;17(1):114. doi: 10.3390/ma17010114
- [11] Grilec K, Jakovljević S. Tribologija. Zagreb; 2015. 4–17 p.
- [12] Liu W, Liu S, Wang L. Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications. *Coatings*. 2019 Apr 15;9(4):249. doi: 10.3390/coatings9040249
- [13] Łępicka M, Grądzka-Dahlke M, Pieniak D, Pasierbiewicz K, Kryńska K, Niewczas A. Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy. *Wear*. 2019 Mar;422–423:68–80. doi: 10.1016/j.wear.2019.01.029
- [14] Cajner, F., Kumić, I., Kovačić, S., & Cingesar, M. (2014). Publikacija ARISE projekta. FSB, Zagreb.
- [15] <https://www.ionbond.com/technology/pacvd/>. (pristupljeno 25.11.2024.)
- [16] Jelaska D. Elementi strojeva : skripta za studente Industrijskog inženjerstva [Internet]. Dostupno na: <https://www.researchgate.net/publication/269695880>
- [17] Ivušić V, Franz M, Španiček Đ, Ćurković L. Materijali 1. 2nd ed. Pustačić D, editor. Zagreb : Fakultet strojarstva i brodogradnje Ivana Lučića 5; 2014. 5–93 p.
- [18] [https://www.baq.de/template.cgi?page=artikel\\_detail&id=1977&&lang=en](https://www.baq.de/template.cgi?page=artikel_detail&id=1977&&lang=en). (pristupljeno 25.11.2024.)
- [19] D. Landek, vježbe iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina“, Sveučilište u Zagrebu , FSB, Zagreb, 2015. .
- [20] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *J Mater Process Technol*. 2003 Dec;143–144:481–5. doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5

- [21] <https://extremecoatings.net/technical-resources/test-results/adhesive-wear-test-astm-g77/>. (pristupljeno 25.11.2024.)
- [22] <https://www.swri.org/sites/default/files/brochures/tribology-research-and-evaluations.pdf>. (pristupljeno 26.11.2024.)
- [23] Raguž I. Ispitivanje svojstava prevlake PACVD TiN na aditivno proizvedenoj titanijevoj leguri Ti6Al4V [diplomski rad]. [Zagreb]: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2022.
- [24] <https://emin.com.mm/time3202-time-3202-surface-roughness-tester-55276/pr.html>. (pristupljeno 26.11.2024.)
- [25] <https://www.galaxus.ch/en/s5/product/toolcraft-digitale-mikroskopkamera-digimicro-profi-microscopes-9463189>. (pristupljeno 26.11.2024.)
- [26] <https://metal-kovis.hr/shop/cijena/uredaj-za-ispitivanje-tvrdoce-ish-r150>. (pristupljeno 26.11.2024.)

---

**PRILOZI**

- I. Rezultati mjerenja debljine prevlake kalotestom na uzorcima B i C
- II. Rezultati mjerenja debljine prevlake kalotestom na uzorku D

**Prilog 1.** Rezultati mjerenja debljine prevlake kalotestom na uzorcima B i C

Uzorak	Redni broj kalote	D [μm]	d [μm]	D <sub>srednji</sub> [μm]	d <sub>srednji</sub> [μm]	e [μm]	e <sub>srednji</sub> [μm]
B	1	571	477	607,25	477	7,061	<b>6,21</b>
		655					
		631					
		572					
	2	515		561,75			
		594					
		543					
		595					
	3	602		609		7,168	
		603					
		649					
		582					
C	1	575	409	621,25	409	10,934	<b>14,576</b>
		647					
		634					
		629					
	2	741		686,25			
		628					
		707					
		669					
	3	667		720,75		17,61	
		756					
		728					
		732					

**Prilog 2.** Rezultati mjerenja debljine prevlake kalotestom na uzorku D

Uzorak	Redni broj kalote	D [μm]	d [μm]	D <sub>srednji</sub> [μm]	d <sub>srednji</sub> [μm]	e [μm]	e <sub>srednji</sub> [μm]
D	1	595	536	575,5	536	2,195	4,86
		578					
		599					
		530					
	2	570		542			
		515					
		580					
		503					
	3	678		727		12,061	
		766					
		733					
		731					