

# Ispitivanje mogućnosti primjene nitriranja tvrdog metala u plazmi

---

**Horgas, Vedran**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:235:740160>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Student:

Vedran Horgas

Zagreb, godina 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE NITRIRANJA  
TVRDOG METALA U PLAZMI**

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Vedran Horgas

Zagreb, godina 2017.

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

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing. na susretljivosti, stručnoj pomoći i prilici za pisanje ovog rada. Posebne riječi pohvale upućujem asistentu dr. sc. Ivan Kumić, mag.ing. na organizaciji eksperimentalnog dijela rada i konstantnoj pomoći prilikom njegove izrade.

Zahvaljujem se i doc. dr. sc. Suzani Jakovljević na pomoći oko izrade SEM snimaka, dr. sc. Gorani Baršić za mjerenja parametara hrapavosti, te dr. sc. Tomislavu Ciguli s Grafičkog fakulteta za mjerenja kuta kvašenja i slobodne površinske energije.

Za kraj želim uputiti zahvalu svojim roditeljima Kristini i Davoru, bratu Tončeku, baki Nadi, djevojci Jeleni, nećaku Grgi koji su me uvijek podržavali i vjerovali u mene tijekom cijelog studija. Želim zahvaliti svim prijateljima i kolegama koji su obilježili i obogatili moj studentski život (posebno Maši, Veronici, Kruni, Grgi, Dameku, Valetu, Vincu, Crnom, Bešu, Bokiju, Jurici).

Vedran Horgas



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

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

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Vedran Horgas** Mat. br.:0035186005

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje mogućnosti primjene nitriranja tvrdog metala u plazmi**  
 Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation into Possibilities for Application of Plasma Nitriding of Hard Metals**  
 Opis zadatka:

Zbog potreba za sve većim brzinama obrade odvajanjem čestica, tvrdi metali su danas u posebno fokusu razvoja industrije alatnih materijala. Svojstvo visoke tvrdoće i s time povezane otpornosti na trošenje čine tvrde metale idealnim odabirom za sve uvjete obrade drugih materijala odvajanjem čestica. Međutim, kao jedan od nedostataka jest njihova nedovoljno visoka korozivna postojanost, što napose do izražaja dolazi kod tvrdih metala s kobaltom kao vezivnom komponentom. U rješavanju tog problema, često se primjenjuju metode prevlačenja površina nekim od brojnih zaštitnih slojeva, primjerice nanosenih PACVD tehnologijom. Međutim, kako svako nanošenje novog sloja zapravo znači i unošenje nove komponente u neki postojeći sustav koja ga lako može učiniti nestabilnim, ovaj će se rad fokusirati na postupak modificiranja postojeće površine tvrdoga metala postupkom plazma-nitriranja.

U radu je nužno opisati proizvodnju, svojstva i trenutno stanje u području istraživanja inženjerstva površina primjenjivog na tvrdim metalima. Negativne pojave na površinama tvrdih metala zabilježene u literaturi je potrebno s razumijevanjem analizirati. U eksperimentalnom dijelu rada, potrebno je provesti postupak nitriranja u plazmi tvrdog metala s kobaltom kao vezivnim metalom. Potrebno je provesti karakterizaciju površinskog sloja uzoraka te usporedbom stanja površina prije i nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi izvući zaključke o uspješnosti i opravdanosti spomenutog postupka.

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

Zadatak zadan:

28. rujna 2017.

Datum predaje rada:

30. studenog 2017.

Predvideni datum obrane:

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao:

  
 Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednica Povjerenstva:

  
 Prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	6
POPIS TABLICA.....	7
POPIS OZNAKA .....	8
SAŽETAK.....	9
SUMMARY .....	10
1. UVOD .....	11
1.1 Podjela tvrdih metala.....	11
1.2 Povijest i razvoj tvrdih metala.....	12
2. Postupci u proizvodnji tvrdih metala .....	14
2.1. Proizvodnja i svojstva prahova .....	15
2.2. Sinteriranje WC-Co tvrdih metala.....	19
3. Svojstva tvrdih metala.....	23
3.1 Mikrostruktura tvrdih metala .....	23
3.1.1 Utjecaj veličine čestica WC na svojstva tvrdog metala .....	25
3.1.2 Utjecaj kemijskog sastava na svojstva tvrdog metala .....	25
3.1.3 Utjecaj poroziteta na svojstva tvrdih metala .....	26
3.2 Mehanička svojstva tvrdih metala.....	27
3.2.1 Tvrdća.....	27
3.2.2 Čvrstoća.....	27
3.2.3 Žilavost.....	28
3.2.4 Youngov modul elastičnosti.....	30
3.3 Otpornost na koroziju tvrdih metala.....	32
4. Nitiranje tvrdih metala .....	36
4.1. Nitiranje tvrdih metala u plinu .....	38
4.2. Nitiranje u plazmi .....	39
5. Eksperimentalni dio.....	43
5.1 Nitiranje u plazmi ispitnih uzoraka.....	45
6. Mikrostrukturna ispitivanja .....	48
6.1 Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom.....	48
6.2 EDS analiza .....	51
7. Mjerenje kuta kvašenja i utvrđivanje slobodne površinske energije.....	55
8. Hrapavost površine.....	62
9. ZAKLJUČAK .....	68
LITERATURA.....	69

## POPIS SLIKA

Slika 1. Osnovni procesi metalurgije praha [6] .....	14
Slika 2. Tehnološki postupci proizvodnje tvrdih metala metalurgijom praha [5].....	15
Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [5].....	19
Slika 4. Dio pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja [5].....	20
Slika 5. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [5].....	22
Slika 6. Primjer mikrostrukture tvrdog metala [6] .....	24
Slika 7. Utjecaj udjela kobalta na svojstva tvrdih metala [12].....	25
Slika 8. Utjecaj veličine zrna WC-a na tvrdoću i tlačnu čvrstoću tvrdih metala WC-Co [10] 27	
Slika 9. Ovisnost lomne žilavosti o masenom udjelu Co (%) za pojedine skupine tvrdih metala [11] .....	29
Slika 10. Odnos lomne žilavosti prema tvrdoći za niz tvrdih metala WC-Co s različitim veličinama zrna i sadržajima veziva [11] .....	30
Slika 11. Odnos između Youngovog modula elastičnosti i masenog udjela Co za uzorke WC-Co s veličinom zrna od 20 $\mu\text{m}$ [11].....	31
Slika 12. Odnos između Youngovog modula elastičnosti i veličine zrna za WC-Co s 10 wt.% Co [11].....	31
Slika 13. Primjer polarizacijska krivulja [13] .....	32
Slika 14. Izgled nitriranog sloja čelika [16] .....	36
Slika 15. Dio faznog dijagrama Co-N [20] .....	45
Slika 16. Uređaj MICROPULS PACVD PC 70/90 (Rübig GmbH&Co KG) [22].....	46
Slika 17. Mikrostruktura površine uzorka P10, polazno stanje (lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje 2000x.....	48
Slika 18. Mikrostruktura površine uzorka K10, polazno stanje (lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje 2000x.....	49
Slika 19. Rezultati EDS analize površine uzorka P10 – polazno stanje .....	51
Slika 20. Rezultati EDS analize površine uzorka P10 – nitrirano stanje .....	52
Slika 21. Rezultati EDS analize površine uzorka K10 – polazno stanje.....	53
Slika 22. Rezultati EDS analize površine uzorka K10 – nitrirano stanje.....	54
Slika 23. Shematski prikaz mjerenje kuta kvašenja [22].....	55
Slika 24. Uređaj za ispitivanje kuta kvašenja Dataphysics OCA30 [22] .....	56
Slika 25. Grafički prikaz promijene vrijednosti slobodne površinske energije te njezine disperzne i polarne komponente.....	60
Slika 26. elektroničko-mehaničkom uređaj s ticalom Perthometer S8P [26] .....	62
Slika 27. Srednje aritmetičko odstupanje Ra [25].....	63
Slika 28. Vrijednosti $R_p$ , $R_v$ , $R_z$ na profilu hrapavosti [25] .....	64
Slika 29. Grafički prikaz promjene parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak P10 .....	65
Slika 30. Grafički prikaz promjene parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak K10 .....	66

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [7] .....	17
Tablica 2. Pregled vrsta postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala [16].....	37
Tablica 3. Garantirani kemijski sastav tvrdog metala oznake P10 i K10 .....	43
Tablica 4. Prikaz parametara procesa sputtering i nitriranja u plazmi .....	47
Tablica 5. Polarne karakteristike površinske napetosti referentnih tekućina [22] .....	57
Tablica 6. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima P10 i K10 površina svih stanja obrade .....	58
Tablica 7. Rezultati analize slobodne površinske energije uzoraka .....	60
Tablica 8. Prikazuje srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak P10 .....	64
Tablica 9. Prikazuje srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak K10 .....	66



## POPIS OZNAKA

Oznaka:	Jedinica:	Opis:
$\lambda_p$	W/mK	Toplinska vodljivost materijala sa porama
$\lambda_o$	W/mK	Toplinska vodljivost materijala bez pora
$P$	%	volumni udio pora
$K_{IC}$	MN/m <sup>3/2</sup>	Lomna žilavost
H (HRB)		Tvrdoća po Brinell-u
$F$	mm	Udubljenje opterećenja
$a_i$	mm	Dužina svake Palmqvist-ove pukotine
$l_r$	mm	Referentna dužina
$R_p$	μm	Najveća visina vrha profila hrapavosti
$R_v$	μm	Najveća dubina dola profila hrapavosti
$R_z$	μm	Suma visine najvećeg vrha i najveće dubine dola profila hrapavosti
$\sigma$	mN/m	Površinska napetost
$\sigma^D$	mN/m	Disperzna komponenta površinske napetosti
$\sigma^P$	mN/m	Polarna komponenta površinske napetosti
$\sigma_l$	mN/m	Površinska napetost tekućine
$\sigma_s$	mN/m	Površinska napetost čvrste tvari

## SAŽETAK

Istražen je učinak modificiranja površine postupkom nitriranja u plazmi na karakteristike površinskih slojeva tvrdih metala na bazi WC-Co, te je uspoređeno stanje površine prije i nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi. U eksperimentalnom dijelu rada koristili su se uzorci tvrdih metala oznake prema JUS-ISO sustavu: P10 i K10.

U ovom radu, prikazat će se postupak nitriranja u plazmi tvrdih metala s kobaltom kao vezivnim metalom u svrhu karakterizacije površine uzoraka te usporedbe stanja površina prije i nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi.

Postupak nitriranja u plazmi proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Analiza morfologije površinskih slojeva izvršena je u Laboratoriju za materijalografiju FSB-a. Ispitivanje slobodne površinske energije i kuta kvašenja provedeno je na Katedri za tiskovne forme, Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenja parametara hrapavosti površine provedena su na Katedri za mjerenje i kontrolu FSB-a.

Ovaj rad se temelji na prethodnim istraživanjima gdje su dokazane dvije ključne činjenice:

- da postoji mala topivost N u Co na temperaturi nižoj od tališta Co. [1]
- uspješno je dobiven spoj  $\text{Co}_4\text{N}$  reakcijom Co i  $\text{NH}_3$  na temperaturi  $380^\circ\text{C}$ . [2]

Ključne riječi: tvrdi metali, nitriranje u plazmi, WC-Co,  $\text{Co}_4\text{N}$

## SUMMARY

The effect of a plasma nitration surface treatment on the characteristics of the surface layers of hard metals based on WC-Co was investigated, the surface layers were compared before and after the process of nitration. In the experimental part, hardmetal samples were used according to the JUS-ISO system: P10 and K10 on which plasma nitration was performed. The plasma nitration process was performed at the Heat Treatment Laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. Surface layer morphology analysis was performed at the FSB Material Laboratory. Examination of free surface energy and dewetting angle was carried out at the Department of Graphic Arts, Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb. Measurement of surface roughness parameters was performed at the FSB's Measurement and Control Department.

In this paper, the process of plasma nitration is shown on the hardmetals with cobalt binder for the characterization of the surface of the samples and the comparison of surface condition before and after the plasma nitration process.

This paper is based on previous research where two key facts have been proven:

- that below melting point of Co there is low solubility of N in Co. [1]
- by reaction of Co and  $\text{NH}_3$  at 380 °C, a  $\text{Co}_4\text{N}$  compound was obtained. [2]

Key words: hard metals, plasma nitration, WC-Co,  $\text{Co}_4\text{N}$

## 1. UVOD

Tvrđi metali spadaju u grupu metalnih kompozita koji se sastoje od barem jedne tvrde faze (najčešće karbida) koja je nositelj tvrdoće i vezivnog metala (metalne matrice) koja je mekanija i duktilnija. Osnovne komponente tvrdih metala su karbidi metala IVb, Vb i VIb skupine periodnog sustava elemenata, po kvalifikaciji CAS-a (engl. *Chemical Abstracts Service*), a najčešće su među njima WC (volframov karbid) i TiC (titanov karbid).

### 1.1 Podjela tvrdih metala

Tvrde metale možemo podijeliti prema komponentama i prema sastavu.

Prema komponentama tvrde metale dijelimo na [3]:

#### a) Klasični tvrdi metal

1. tvrdi metal na bazi WC – Co
2. tvrdi metal na bazi WC – TiC – Co
3. tvrdi metal na bazi WC – TiC – Ta(Nb)C – Co

#### b) Specijalni tvrdi metal

1. tvrdi metal na bazi WC – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – Ni
2. tvrdi metal na bazi WC – TiC – Ni – Mo

Klasični tvrdi metali se osim toga klasificiraju prema postotku kobalta i veličine zrna volfram karbida, te prema primjeni. Ta klasifikacija je standardizirana standardom ISO 4499, prema kojem postoji pet grupa s podgrupama [3]:

- 1.) P 01 – P 40 – namijenjen za finu, srednju i grubu obradu željeza, čelika, legiranih čelika i temper lijeva,
- 2.) K 01 – K 40 – namijenjen za finu, srednju i grubu obradu sivog lijeva, temper lijeva, manganskog čelika, obojenih metala, plastike i drva,

- 3.) M 10 – M40 – namijenjen za tokarenje, glodanje, blanjanje; srednja brzina rezanja sa velikom dubinom reza,
- 4.) G 10 – G 60 – namijenjen za kovanje, provlačenje, duboko izvlačenje, štancanje,
- 5.) B 06 – B 40 – namijenjen za sve vrste obrade kamena, betona, granita.

## 1.2 Povijest i razvoj tvrdih metala

Zanimljiva povijest tvrdih metala počinje uvođenjem volframa u proizvodnju električnih žarulja. Ideja da se žarne niti žarulja proizvode od volframa bila je dobra, zbog najvišeg tališta od svih do tada poznatih metala (3422 °C). Žarne niti što se više zagrijavaju, to daju više svjetlosti. No izrada tankih niti od volframa pokazala se vrlo zahtjevnom. Amerikanac Coolidge, koji je bio zaposlen u General Electric 1908-1909 došao je na ideju da volframu poveća rastezljivost i nakon toga pomoću dijamančnih matrica izvlači žicu. Obzirom da je u to vrijeme proizvodnja dijamančnih matrica bila skupa i zahtjevna, počelo se razmišljati o zamjeni dijamančnih matrica nekim drugim materijalom.

Materijal koji se pokazao kao dobra zamjena za dijamant bio je volframov karbid koji ima odgovarajuću tvrdoću, a time i visoku otpornost na trošenje. Tvrdi metal od volfram karbida proizveden je miješanjem praha volfram karbida i praha kobalta, te daljnjim sinteriranjem u zaštitnoj atmosferi [3].

Klasični tvrdi metali kakve danas poznajemo sintetizirani su u tvrtki „OSRAM R & D“ u Berlinu u godinama nakon Prvog svjetskog rata. Najzaslužniji za njihovo otkrivanje bio je znanstvenik Karl Schröter U pokušajima da smanji lomljivost čistog WC Schröter je dodavao Ni u početku, te kasnije Co, što se pokazalo uspješnim. Tvrtka „OSRAM R & D“ tada nije shvaćala značenje tog izuma [4].

Prava na poznati patent Karla Schrötera iz 1923. godine otkupila je tvrtka Krupp. U tvrtki Krupp je započeo razvoj proizvodne tehnologije za proizvodnju tvrdih metala. Tvrtka je naglo osnažila pogotovo u predratnim i ratnim godinama (1935.-1945.). Proizvodnja tvrdog metala povećala se eksponencijalno od cca. 30 t/ god. do 500 t/ god. Tvrtka je komercijalizirala proizvod i danas poznat pod nazivom „WIDIA“(WC-6%Co)". Postupak se sastojao od strogo kontroliranog postupka dobivanja WC praha, stvaranja mješavine prahova karbida i metalne matrice te sinteriranja u zaštitnoj atmosferi pri temperaturama dovoljno visokim da bi došlo do taljenja Co i djelomičnog legiranja s česticama WC. Daljnji razvoj tvrdih metala uslijedio

je već nekoliko godina poslije kada je Schwarzkopf otkrio da smjese više od jednog karbida, posebice TiC, TaC (tantalova karbida), NbC (niobijeva karbida), Mo<sub>2</sub>C (molibdenova karbida) s WC posjeduju bolja mehanička svojstva u odnosu na pojedinačne karbide. Sljedeći napredak u području tvrdih metala dogodio se u kasnim 60- im i 70- im godinama, a odnosi se na primjenu prevlaka TiC, TiN (titanova nitrída), TiCN (titanova karbonitrída) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aluminijeva oksida) na tvrdometalne alate, što je rezultiralo znatnim povećanjem otpornosti na abraziju. Tijekom posljednja dva desetljeća razvoj tvrdih metala, posebice u području obrade metala, temelji se ponajprije na primjeni prahova sve manje veličine zrna, posljedica čega je poboljšanje mehaničkih svojstava. Kontinuirani napredak u pogledu sastava i morfologije polaznih prahova te tehnoloških postupaka dobivanja rezultirao je znatnim poboljšanjem svojstava tvrdih metala i proširenjem područja njihove primjene [4].

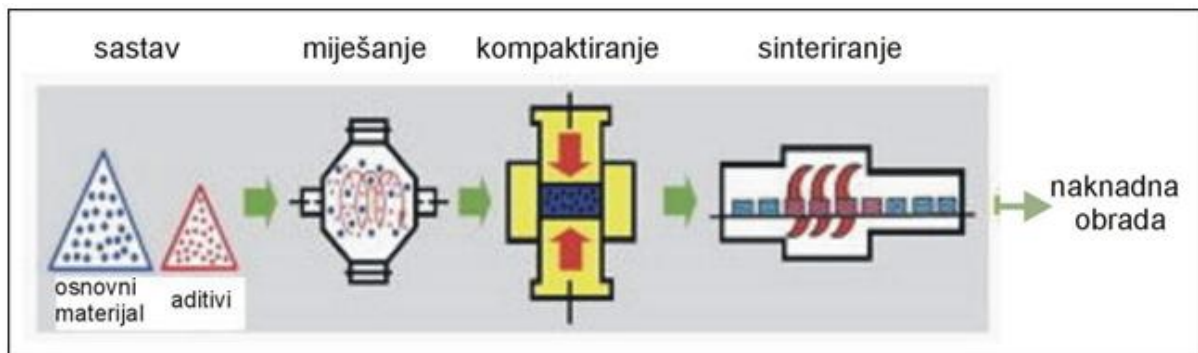
Tehnologije površinske zaštite, kemijskim prevlačenjem iz parne faze (engl. chemical vapor deposition- CVD) i fizikalnim prevlačenjem iz parne faze (engl. physical vapor deposition- PVD) dodatno su povećale otpornost na trošenje tvrdih metala. Uz rastuću tendenciju automatizacije u strojnoj obradi, razvijene su rezne pločice tvrdih metala s prilično složenim geometrijama za primjenu kod tokarilica i obradnih centara koji rade s kompjutorskim numeričkim upravljanjem (engl. computer numerical control- CNC). Danas tvrdi metali nalaze područje primjene u gotovo svim granama industrije [4].

## 2. Postupci u proizvodnji tvrdih metala

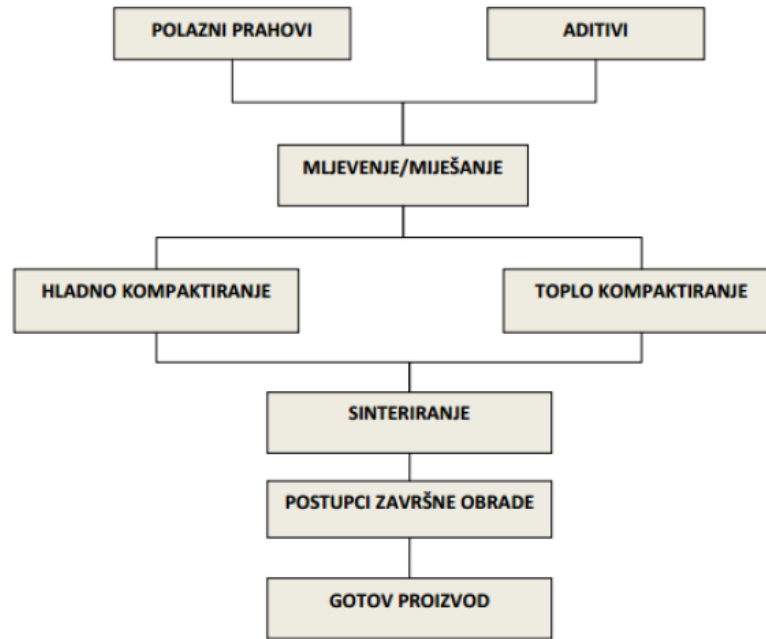
Tvrđi metali proizvode se postupcima metalurgije praha, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Metalurgija praha je tehnološki postupak kojim se sjedinjavanjem čestica praha jedne ili više metalnih ili nemetalnih komponenti dobivaju proizvodi istovremeno ciljanih svojstava i geometrije. Na slikama 1. i 2. prikazani su osnovni procesi i postupci metalurgije praha.

Konvencionalne postupke metalurgije praha karakteriziraju tri osnovne tehnološke operacije [5]:

1. mljevenje i miješanje metalnih prahova s plastifikatorom,
2. prešanje ili kompaktiranje, tj. punjenje smjese u kalupe, gdje nastaje otpresak željene gustoće i čvrstoće,
3. sinteriranje, povezivanje na temperaturama 0,7 do 0,9 temperature taljenja glavnog konstituenta, pri čemu dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihovog međusobnog povezivanja i nastanka čvrstog komada.



Slika 1. Osnovni procesi metalurgije praha [6]



Slika 2. Tehnološki postupci proizvodnje tvrdih metala metalurgijom praha [5]

Postoje dva tipa otpresaka u procesu dobivanja tvrdog metala [3]:

- prvi tip otpreska prešanjem dobiva konačni oblik, a nakon prešanja se sinterira kako bi se dobio gotovi tvrdi metal,
- drugi tip otpreska je otpresak nakon prešanja nema konačni oblik. Kako je brušenje tvrdog metala skup i relativno dugotrajan proces, takvi otpresci se prije sinteriranja, predsinteriraju. Na taj način dobivaju dovoljnu mehaničku čvrstoću, te se mogu klasičnom mehaničkom obradom dovesti u finalni oblik.

## 2.1. Proizvodnja i svojstva prahova

Razvoj tvrdih metala posljednjih se godina temelji uglavnom na primjeni ultrafinih (0,5 do 0,2  $\mu\text{m}$ ) i nanočestica praha (veličine čestica praha manje od 0,2  $\mu\text{m}$ ) kojima se postiže homogena mikrostruktura veličine zrna polaznih prahova i znatno poboljšanih mehaničkih svojstava-povišene tvrdoće, otpornosti na trošenje i čvrstoće. Postizanje homogene mikrostrukture s veličinom zrna u nanopodručju (< 0,2  $\mu\text{m}$ ) omogućuje primjenu pri većim brzinama rezanja, manje tolerancije i duži vijek trajanja alata.



Primjenom nanoprahova zadržavaju se male veličine zrna u tvrdome metalu tijekom postupka sinteriranja. Ultra fini, a posebice nanoprahovi, izuzetno su reaktivni i skloni rastu tijekom postupka sinteriranja u tekućoj fazi. Razlog je tome velika prijelazna površina između čestica praha WC i tekuće faze Co, koja ujedno ubrzava postupak sinteriranja. Dodavanje inhibitora rasta zrna omogućuje zadržavanje male veličine zrna. Stoga se polaznim prahovima dodaju vanadijevi karbidi (VC), kromovi karbidi ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), tantalovi karbidi (TaC), titanovi karbidi (TiC) i niobijevi karbidi (NbC), koji sprječavaju rast zrna, povišuju vrijednost tvrdoće pri sobnoj temperaturi, ali također utječu na žilavost, tvrdoću i otpornost puzanju pri povišenim temperaturama. VC pozitivno utječe na tvrdoću, dok  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  na žilavost. Kombinacija VC- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  rezultira optimalnom kombinacijom tvrdoće i žilavosti [3]. Inhibitori rasta zrna otapaju se u matrici Co, tvoreći pritom čvrstu otopinu temperature tališta u rasponu od 1200 - 1250°C. Čvrsta otopina niže temperature tališta zasićena je inhibitorima rasta zrna pa je stoga otapanje W i C na tim visokim temperaturama u matrici spriječeno i rast zrna minimiziran [5]. Kemijski sastav praha bitan je čimbenik koji utječe na tehnološke postupke metalurgije praha (kompaktiranje, stupanj zgušnjavanja, sinteriranje) i na konačna svojstva proizvoda [6]. Tablica 1 daje uvid u postupke proizvodnje prahova.

**Tablica 1. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [7]**

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

Atomizacija taline je metoda proizvodnje prahova metala s najširoom primjenom, posebice zbog toga što omogućava dobivanje prahova metala visoke čistoće izravno iz taline. Atomizacija je proces koji je neovisan o fizikalnim i mehaničkim svojstvima čvrstog materijala.

Proces atomizacije se općenito sastoji od tri koraka [7,8]:

- taljenje,
- atomizacija (dezintegracija taline u kapljice),
- hlađenje i skrućivanje.

Za realizaciju svakog koraka mogu se koristiti različite metode, koje se razlikuju u načinu dovođenja energije za dezintegraciju. To mogu biti centrifugalne sile (centrifugalna atomizacija), para ili mlaz tekućine ili plina (atomizacija tekućinom ili plinom), prezasićenje taline plinom (atomizacija u vakuumu), itd.

Tijekom hlađenja i skrućivanja, parametar koji se kontrolira je brzina hlađenja. Ona ovisi o dimenzijama kapljica taline ili čestica prahova, ali i o načinu prijenosa topline s čestice na okolni medij. Pothlađenje prije nukleacije i brzina hlađenja su kontrolni parametri koji određuju mikrostrukturu čestica praha.

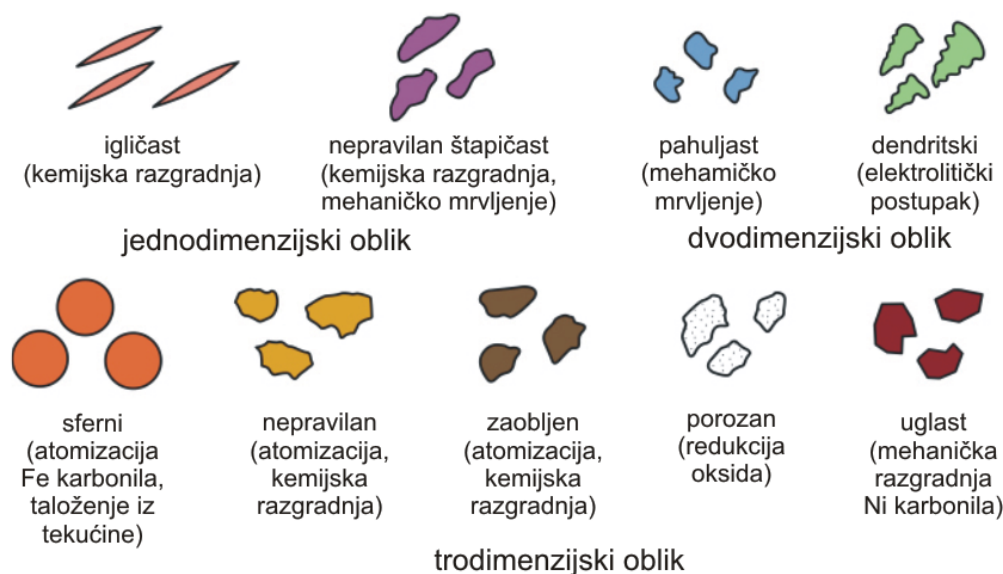
Oblici čestica atomiziranih prahova mogu se modificirati od gotovo savršeno sferičnih do vrlo nepravilnih kontroliranjem procesa u intervalu između dezintegracije para tekućeg metala i skrućivanja kapljice. Sferičnosti čestica praha metala pogoduju [7,8]:

- visoka površinska napetost metala,
- uski raspon tališta,
- visoka temperatura ulijevanja,
- atomizacija plinom, posebice inertnim,
- mala brzina mlaza,
- dugi put padanja kapljica metala.

Osnovna fizikalna svojstva čestica praha jesu oblik i veličina čestica praha. Ona utječu na parametre tehnološkog postupka dobivanja- brzinu tečenja, nasipnu gustoću (engl. *bulk density*), odnosno omjer mase i obujma praška nasipanoga pod određenim uvjetima te stlačivost i mogućnost sinteriranja. Dvije metode koriste se kako bi se opisao i definirao oblik čestica praha [5]:

- analiza dimenzija čestica praha,
- analiza presjeka (specifične) površine čestica praha.

Postoje razni oblici čestica praha koji ovise o sirovini i načinu dobivanja praha te ih je moguće kategorizirati u tri osnovne skupine, sukladno normi ISO 3252 [5]. Kategorizacija čestica praha u skupine i metode dobivanja istih prikazana je na slici 3.



Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [5]

## 2.2. Sinteriranje WC-Co tvrdih metala

Tvrđi metali mogu se proizvesti jedino postupcima metalurgije praha, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Temperature sinteriranja su u području između 1300 – 1500°C, tako da je pri izotermičkom sinteriranju prisutna zasićena tekuća faza uslijed koje dolazi do ubrzavanja procesa zgušnjavanja.

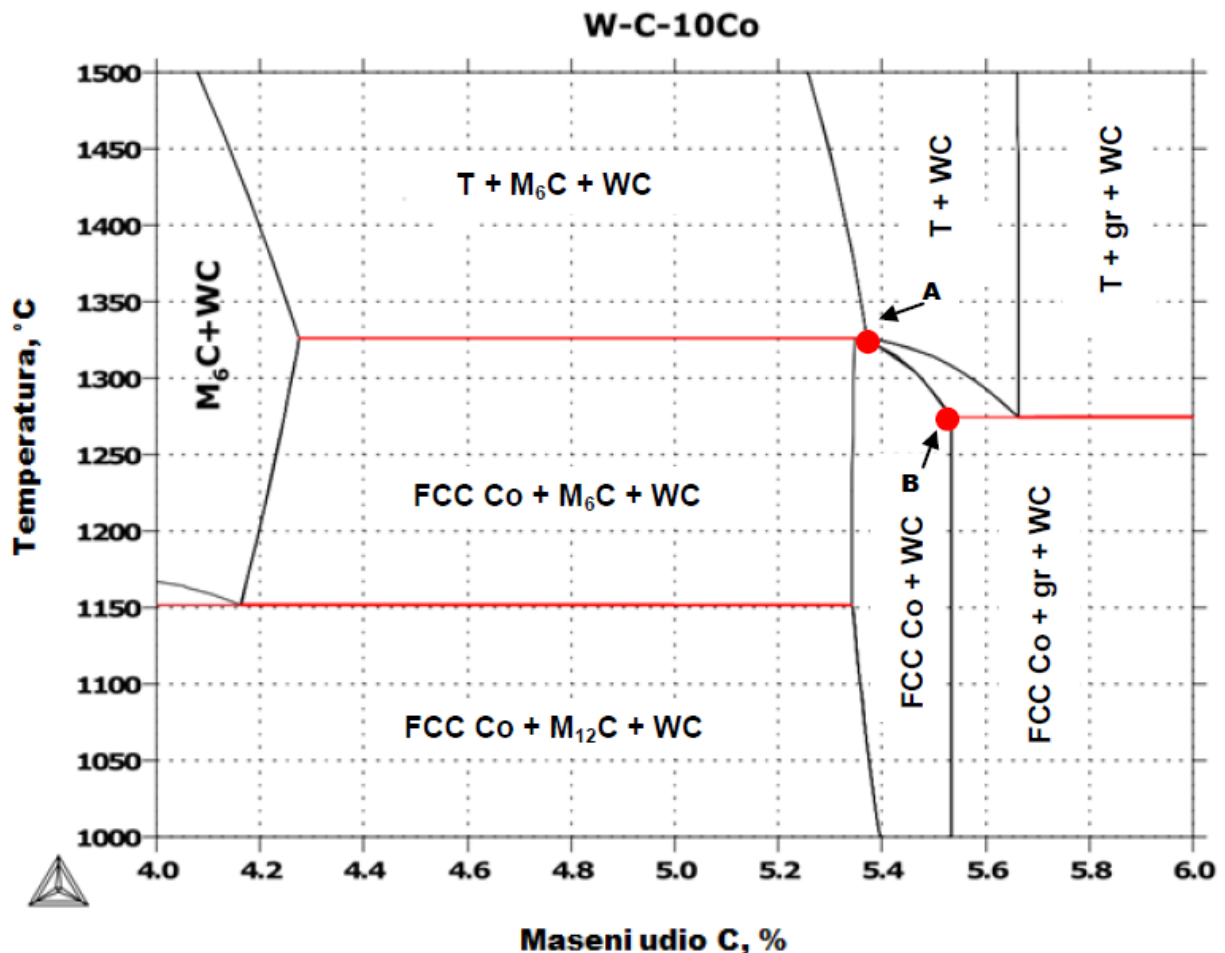
Tijekom procesa sinteriranja dolazi do kristalizacije karbidne faze iz zasićene tekućine i uslijed težnje za minimumom površinske energije formiraju se fino izgrađeni kristali. Pri hlađenju s temperature sinteriranja najveći dio otopljenog WC u tekućoj fazi ponovo se taloži. Zaostali dio otopljenog WC u tekućoj fazi nakon očvršćivanja stabilizira kubičnu fazu kobalta do sobne temperature. Nakon hlađenja, uslijed različitih koeficijenata širenja, faza kobalta je izložena vlačnim, a karbidna faza tlačnim naprezanjima. Na taj se način smanjuje vrlo izražena krhkost karbidne faze [6].

Sinteriranje u tekućoj fazi je najprimijenjeniji postupak za konsolidaciju konvencionalnih WC-Co prahova. Sirovac se zagrijava u pećima za sinteriranje na temperature iznad

pseudobinarnog WC-Co eutektika, gdje se javlja tekuća faza. Tijekom postupka sinteriranja istovremeno se odvijaju tri procesa: zgušnjavanje, rast zrna i rast pora.

Zgušnjavanje počinje još u krutom stanju, a ovisi o veličini čestica polaznih prahova. Smatra se da se više od polovice zgušnjavanja WC-Co tvrdih metala odvija na temperaturama ispod eutektičke, u krutom stanju. Posljedica sinteriranja u krutom stanju jest znatno stezanje WC-Co tvrdih metala, zabilježeno u temperaturnom intervalu od 800 do 1250 °C. Kod klasičnih tvrdih metala stezanje u rasponu 65 - 85 % ostvaruje se u krutom stanju, dok se u slučaju ultra finih i nano tvrdih metala može ostvariti čak do 90 % ukupnog stezanja [5].

Pseudobinarni dio dijagrama WC-Co prikazan je na slici 4. Fazni dijagrama stanja s 10% Co, omogućuje točno praćenje što se događa tijekom procesa skrućivanja [9].



Slika 4. Dio pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja [5]

Najpogodnija mikrostruktura koju želimo postići nakon hlađenja s temperature sinteriranja, sastoji se od samo dvije faze: FCC Co + WC. Ova mikrostruktura se postiže kada je omjer između volframa i atoma ugljika blizu stehiometrijskog omjera WC (5,5% C). Kao što je prikazano na slici 5, manjak ugljika dovodi do formiranja  $M_6C$  karbida (ili  $M_{12}C$  karbida), dok višak ugljika vodi do stvaranja grafita. Prisutnost  $M_6C$  karbida u sustavu WC-Co uzrokuje pad mehaničkih svojstava (smanjuje žilavost i čvrstoću).  $M_6C$  i  $M_{12}C$  karbide karakterizira prisutnost  $\eta$  faze [9].

Sinteriranje u prisustvu tekuće faze je najrašireniji postupak sinteriranja zahvaljujući osnovnim karakteristikama koje uključuju [5]:

- brzo sinteriranje kao posljedicu ubrzane difuzije atoma u prisutnosti tekuće faze, koja je odgovorna za prijenos materijala te,
- potpuno zgušnjavanje bez upotrebe vanjskog tlaka.

Kako je već navedeno, temelj ovog načina sinteriranja je nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižava temperature sinteriranja.

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja u prisustvu tekuće faze odvija se u tri koraka (prikazano na slici 5.) [5]:

- početak preraspodjele (engl. *rearrangement*),
- otapanje– reprecipitacija,
- konačna faza.



Slika 5. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [5]

Prednosti postupka sinteriranja u prisustvu tekuće faze su [5]:

- poboljšana kinetika kao posljedica nastanka tekuće faze,
- niže temperature sinteriranja kao posljedica aditiva,
- niže temperature tališta od osnovnog materijala i inhibitora rasta zrna,
- brže zgušnjavanje kao posljedica pojave kapilarnog efekta,
- brža atomska difuzija u usporedbi sa sinteriranjem u čvrstoj fazi,
- smanjenje trenja između čestica praha dovodi do brže reorganizacije čestica,
- tekuća faza rezultira boljim tečenjem i slaganjem (organizacijom) čestica u prostoru.

### 3. Svojstva tvrdih metala

Do danas, WC-Co predstavlja najzastupljeniju skupinu u čitavom području tvrdih metala, te zajedno sa sinteriranim čelicima, predstavljaju najvažnije proizvode metalurgije praha. Kobalt je najčešći vezivni metal u masenom udjelu tvrdih metala između 3 i 25 %.

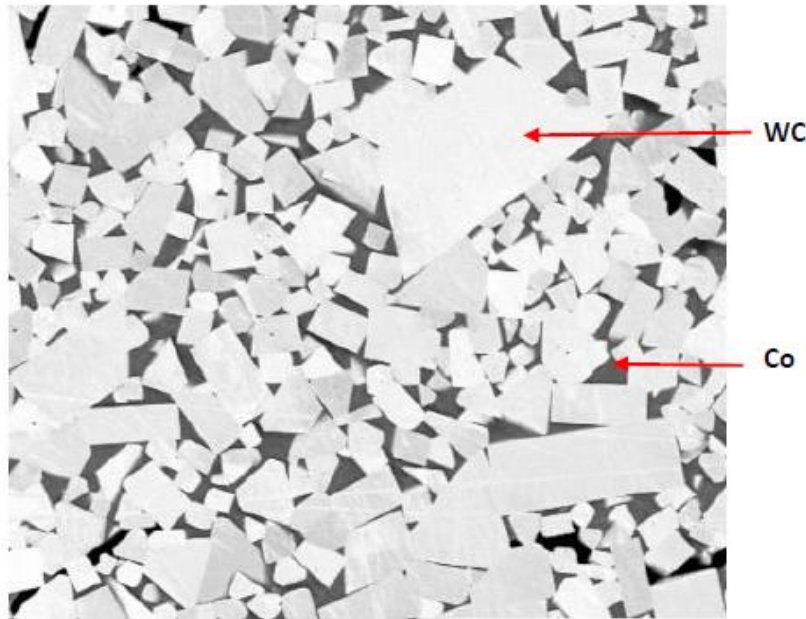
Zadaća vezivne komponente je dvostruka. Prva je da osigura tekuću fazu tijekom sinteriranja, što rezultira velikom brzinom zgušnjavanja i velikom konačnom gustoćom (99 – 99,7%), a druga je da osigura dvo- ili više- faznu mikrostrukturu s velikom savojnom čvrstoćom i lomnom žilavošću. Prednost Co pred drugim materijalima (Ni ili Fe) leži u odličnoj mogućnosti oblikovanja tijekom procesa mljevenja i miješanja. Co se upotrebljava kao matrica jer njegovo kvašenje i kapilarne aktivnosti tijekom sinteriranja u tekućoj (rastaljenoj) fazi omogućuju postizanje visokih gustoća. Postojali su pokušaji zamjene matrice Co s Fe zbog relativno visoke cijene Co [7].

#### 3.1 Mikrostruktura tvrdih metala

Jedna od glavnih prednosti primjene postupaka metalurgije praha je postizanje jednolike sitnozrnate mikrostrukture. Odnosno zrnca karbida su *zalivena* metalnim vezivom što je moguće uočiti na primjeru mikroskopske snimke (mikrografa) na slici 6. Slika 6 prikazuje mikrostrukturu tvrdog metala sa svijetlim poligonalnim zrnima karbida raspoređenih u kobaltu kao vezivnoj komponenti (tamnija područja). Snimka je načinjena uz povećanje od 1500 puta, što je uobičajeno povećanje kod metalografske analize tvrdog metala (ili ovisno o veličini čestica inicijalnih prahova koji ulaze u sinteriranje).

Iz slike 6. je vidljivo da je struktura normalno razvijena. Zrna karbida su na mjestima povećana u odnosu na prosjek, što je normalno. Također je vidljivo da su zrna dobro obuhvaćena vezivom te da nema izraženog poroziteta.





Slika 6. Primjer mikrostrukture tvrdog metala [6]

Mikrostruktura tvrdog metala, ne uzimajući u obzir mikrostrukturne defekte poput poroziteta, može se sastojati od [6]:

- $\alpha$  faze: WC,
- $\beta$  faze: matrice kao što su Co, Ni, ili Fe,
- $\gamma$  faze: karbida s kubnom kristalnom rešetkom, kao što su TiC ili TaC.

Mikrostrukturni defekti, koji učestala pojava, posebice u slučaju prvog ciklusa konsolidacije, mogu se javiti u obliku [6]:

- eta karbida ( $\eta$  - faza): dvije vrste  $\eta$  - faze mogu se pojaviti u karbidima poput volframovih -  $(\text{Co}_3\text{W}_3)\text{C}$  i  $(\text{Co}_6\text{W}_6)\text{C}$ , kao rezultat reakcije dekarburizacije (razugljičenja) tijekom postupka sinteriranja
- slobodnog (nevezanog) ugljika ili grafita.

Mikrostruktura dvofaznog WC-Co tvrdog metala definirana je sljedećim karakteristikama [10]:

- veličinom zrna karbidne faze: WC je homogena faza, iako ponekad mogu biti prisutne male nepravilnosti, kao što su uključene C ili Co unutar zrna,

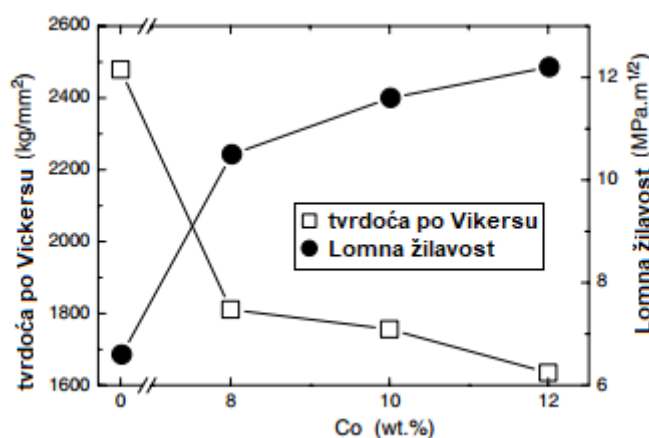
- volumnim udjelom Co matrice: maseni udio koristi se kako bi se odredio sastav tvrdog metala, može biti izračunat iz masenog udjela na temelju vrijednosti gustoće ili može biti određen na temelju metalografske analize;
- sastavom Co matrice: matrica je legura Co-W-C i sadržaj Co u leguri može se mijenjati, određuje se na temelju magnetskih karakteristika i parametara rešetke.

### 3.1.1 Utjecaj veličine čestica WC na svojstva tvrdog metala

Veličina čestica volfram karbida je jedan od parametara koji direktno utječu na svojstva tvrdoće i žilavosti. Tvrdi metali koji imaju veću prosječnu veličinu karbidnog zrna imaju manju tvrdoću. Smanjenjem veličine WC zrna polaznog praha može postići znatan porast tvrdoće, a da pritom ne dođe do pada žilavosti [11,6].

### 3.1.2 Utjecaj kemijskog sastava na svojstva tvrdog metala

Kemijski sastav tvrdog metala također ima direktan utjecaj na tvrdoću i žilavost. To se odnosi u prvom redu na postotak kobalta u tvrdom metalu. Povećanjem postotka kobalta smanjuju se tvrdoća i tlačna čvrstoća tvrdog metala, dok istovremeno rastu savojna čvrstoća i otpornost na trošenje. Prema nekim istraživanjima različitih autora [11], iznad 25% kobalta u sastavu tvrdog metala, može izazvati pad savojne čvrstoće. Na slici 7. dan je grafički prikaz promjene tvrdoće i promjene lomne žilavosti zavisno o udjelu Co.



Slika 7. Utjecaj udjela kobalta na svojstva tvrdih metala [12]

### 3.1.3 Utjecaj poroziteta na svojstva tvrdih metala

Lom kod sinteriranih materijala može uključiti nekoliko mehanizama poznatih kod drugih metalnih materijala. Kao što su uključci i šupljine važni kod duktilnog loma, kod sinteriranih materijala porozitet kontrolira lom i odgovoran je za njegovu ranu pojavu. Budući da sinterirani materijali općenito sadrže relativno puno pora, do lokalnog loma može doći kod relativno niskog napreznja. Velike pore rezultiraju koncentracijom velikih napreznja, te tako ubrzavaju širenje loma. Ponašanje sinteriranih materijala ovisi o karakteristikama procesa sinteriranja i raspodjeli veličine pora i njihovom obliku [8].

Porozitet također ima veći utjecaj na duktilnost nego na čvrstoću. Naime, udio pora od nekoliko postotaka može biti štetan u pogledu duktilnosti. Međutim, i varijable procesa proizvodnje, posebice sinteriranja, također značajno utječu na duktilnost, tako da se duktilnost materijala istog poroziteta ali različitog porijekla može znatno razlikovati [7].

Utjecaj poroziteta na fizikalna svojstva je različit i može se sažeto opisati na sljedeći način:

- koeficijent linearnog toplinskog širenja ne ovisi o porozitetu, budući da toplinsko širenje ne ovisi o obliku i smanjenju poprečnog presjeka volumenom šupljina,
- svojstva koja ovise isključivo o masi određenog sastava, kao npr. toplinski kapacitet, također nisu povezana s parametrima pora.
- skupina tzv. svojstava polja, koja opisuju ponašanje materijala u toplinskom, električnom ili magnetskom polju (toplinska i električna vodljivost, magnetska permeabilnost) ovise na složeniji način o poroznosti i geometriji pora. Kao primjer toga poslužit će jedna od najjednostavnijih jednadžbi koja se često koristi za toplinsku vodljivost je:

$$\lambda_p = \lambda_o (1 - P) \quad (1)$$

gdje su:  $\lambda_p$  i  $\lambda_o$  vodljivosti materijala sa i bez pora, a  $P$  je volumni udio pora. Ova se jednadžba može koristiti za grubu procjenu [13].

Smanjenjem udjela materijala zbog pora smanjuje se i poprečni presjek potencijalnog električkog vodiča, što znači slabiju provodljivost električne struje.

Porozitet posredno utječe i na korozijsku postojanost tvrdih metala, o čemu će u nastavku još biti riječi.

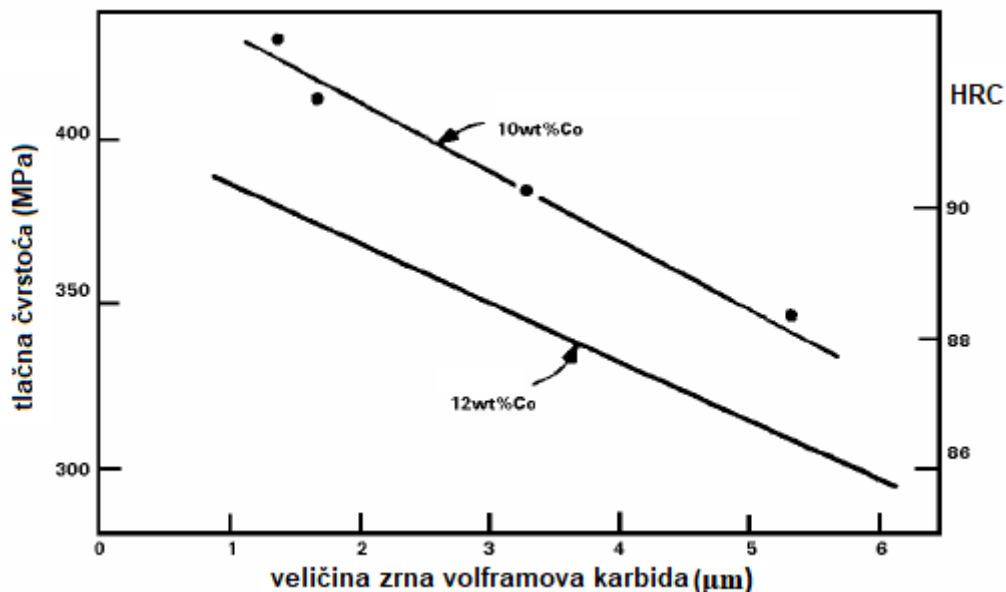
## 3.2 Mehanička svojstva tvrdih metala

### 3.2.1 Tvrdoća

Na tvrdoću WC - Co tvrdih metala ne utječe samo sastav tvrdog metala, već na nju utječu razina poroziteta kao i ukupni sadržaj kobalta. Tvrdoća tvrdih metala temeljena na volfram karbidima opsežno je karakterizirana i utvrđeno je da se povećava s opadanjem sadržaja kobalta i smanjenjem veličine zrna WC-a. Više granica zrna ograničava tijek dislokacija, uslijed smanjenja zrna WC što povisuje granicu razvlačenja čitavog materijalnog sustava [10].

### 3.2.2 Čvrstoća

Tvrđi metali imaju visoke vrijednosti tlačne čvrstoće, uglavnom višu od većine ostalih materijala. Tipične vrijednosti tlačne čvrstoće kreću se između 3.5 i 7 GPa. Slika 8. prikazuje odnos tlačne čvrstoće i veličine zrna volfram karbida [10].



Slika 8. Utjecaj veličine zrna WC-a na tvrdoću i tlačnu čvrstoću tvrdih metala WC-Co [10]

Vlačna svojstva sinteriranih proizvoda u izravnoj je ovisnosti o porozitetu. Zahvaljujući prisustvu pora, vlačna čvrstoća materijala dobivenih metalurgijom praha ima nešto niže

vrijednosti nego kod klasičnih metalnih materijala istog kemijskog sastava i strukture. Kod sinteriranih materijala gotovo nikad se ne koriste strojno obrađeni ispitni uzorci, već se različiti ispitni uzorci dobivaju prešanjem i sinteriranjem. Sinterirane proizvode prije ispitivanja treba pažljivo čuvati (skladištiti), jer njihov porozitet može dovesti do unutarnje korozije [7,8].

### 3.2.3 Žilavost

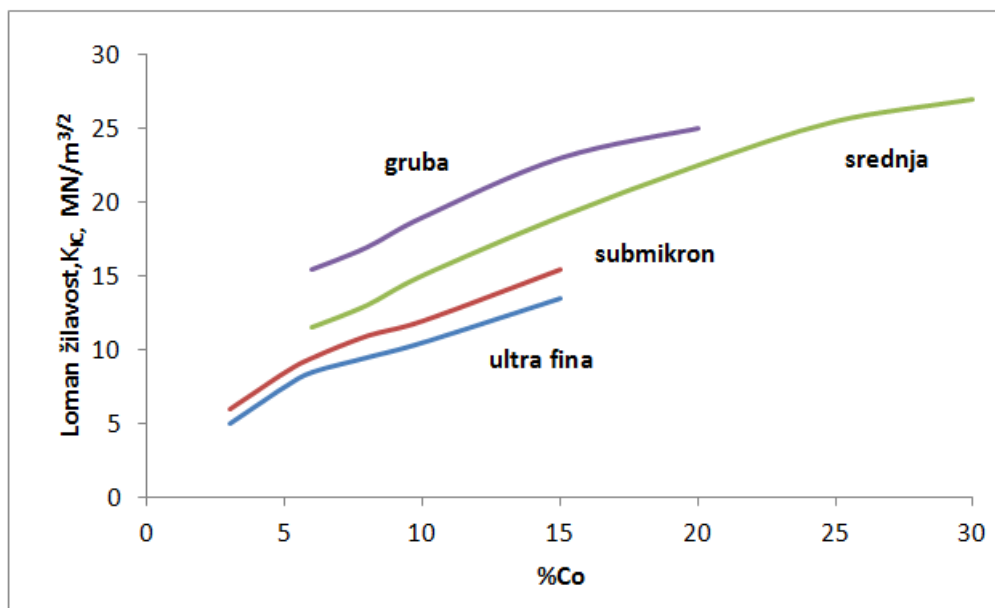
Ispitivanja udarnom silom imaju velike nedostatke. Prvo, dobiveni rezultat može služiti samo za usporedbu. Drugo, rezultati ispitivanja sinteriranih proizvoda su prilično grubo i teško ponovljivi. S druge strane, ispitivanje lomne žilavosti pruža mnoge prednosti, kao npr. da se dobivena vrijednost može koristiti za kvantitativnu procjenu ukupne žilavosti materijala.

Lomna žilavost ukazuje na otpornost materijala na prijelome u prisutnosti oštrih pukotina. Lomna žilavost se mjeri kritičnim faktorom intenziteta naprezanja,  $K_{IC}$ . Vrijednosti  $K_{IC}$  izračunavaju su prema jednadžbi (2) [10].

$$K_{IC} = A \sqrt{\frac{HF}{\sum_i a_i}} \quad (2)$$

Gdje je H tvrdoća materijala, F je udubljenje opterećenja i  $a_i$  dužina svake Palmqvist-ove pukotine. Kada su sve veličine izražene u SI jedinicama, konstanta A je jednaka 0,2784.

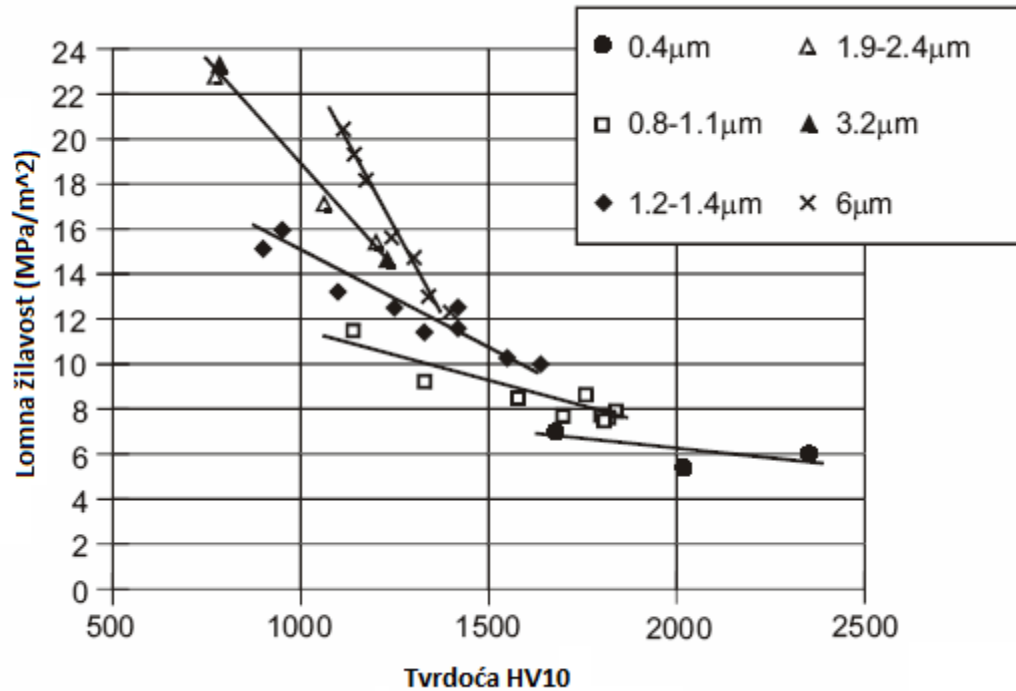
Žilavost tvrdih metala ovisi o kemijskom sastavu, točnije omjeru WC/Co, i obrnuto je proporcionalna tvrdoći. Raste s padom tvrdoće i rastom udjela Co u sastavu. Lomna žilavost tvrdih metala u ovisnosti o % Co za pojedine skupine tvrdih metala prikazana je na slici 9.



Slika 9. Ovisnost lomne žilavosti o masenom udjelu Co (%) za pojedine skupine tvrdih metala [11]

Znanstvenici su razvili različite metode mjerenja žilavosti, pri čemu su se najčešće određivale dvije veličine:  $K_{IC}$  - (engl. *critical stress intensity factor*) ili  $G_{IC}$  - (engl. *critical strain energy release rate*). Međutim, nijedna nije bila primjerena za svakodnevna ispitivanja u svrhu kontrole kvalitete proizvodnje zbog relativno velikih uzoraka, robusne opreme i vrlo sofisticiranog mjerenja pukotine (prijelomne površine). Metoda po Palmqvistu konačno je standardizirana 2009. godine i koristi se za određivanje lomne žilavosti tvrdih metala. Relativno je jednostavna metoda koja omogućuje istovremeno mjerenje tvrdoće i žilavosti.

Žilavost i tvrdoća pokazuju očekivani odnos, tj. žilavost se smanjuje s povećanjem tvrdoće (slika 10). Međutim za nanostrukturirane tvrde metale nema smanjenja žilavosti s povećanjem tvrdoće što podrazumijeva da su različiti mehanizmi otvrdnjavanja prisutni u konvencionalnim i nanostrukturiranim materijalima. Lomna žilavost i tvrdoća tvrdih metala razlikuju se u trendovima za različite sastave i/ili mikrostrukture materijala. U literaturi postoje neka neslaganja o tome kakav je odnos između tih svojstava [11].

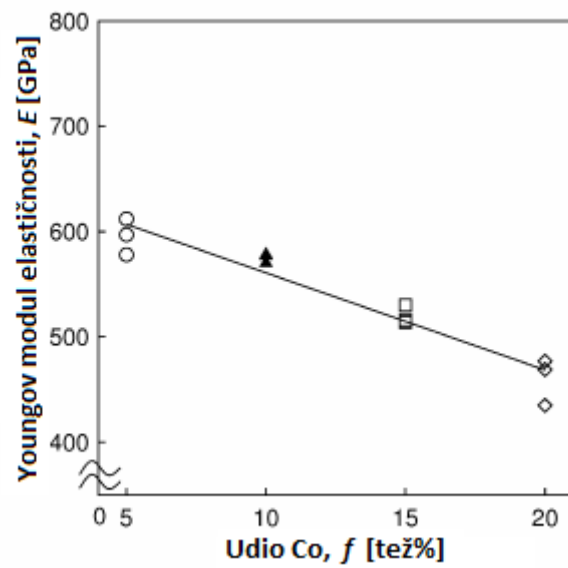


**Slika 10.** Odnos lomne žilavosti prema tvrdoći za niz tvrdih metala WC-Co s različitim veličinama zrna i sadržajima veziva [11]

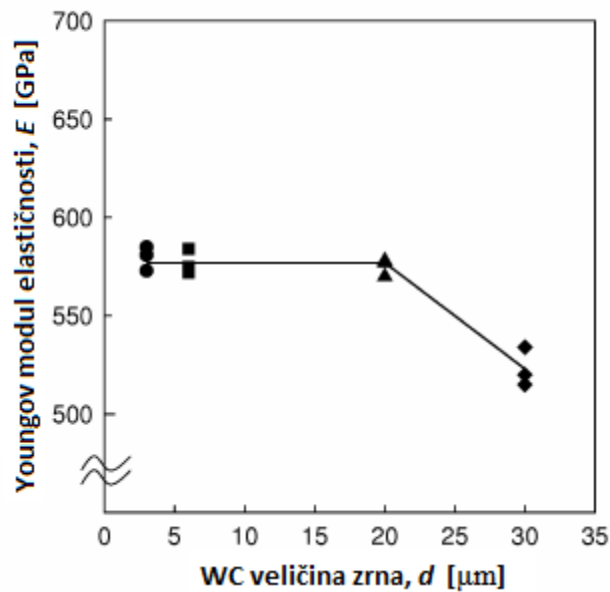
Pri višim temperaturama duktilnost se lagano povećava. Granica razvlačenja smanjuje se s porastom temperature. U prisustvu sitnozrnatih karbida, granica razvlačenja se smanjuje brže nego u slučaju grubozrnatih karbida. Međutim, na sobnoj temperaturi sitnozrnati karbidi uzrokuju povišenu granicu razvlačenja.

### 3.2.4 Youngov modul elastičnosti

Youngov modul elastičnosti za WC-Co tvrde metale je u rasponu između 400 i 700 GPa. Okamoto je proučavao odnos između Youngova modul elastičnosti i nekoliko mikrostrukturnih parametara u tvrdim metalima WC-Co (slike 11. i 12.) [11].



Slika 11. Odnos između Youngovog modula elastičnosti i masenog udjela Co za uzorke WC-Co s veličinom zrna od 20  $\mu\text{m}$  [11]



Slika 12. Odnos između Youngovog modula elastičnosti i veličine zrna za WC-Co s 10 wt.% Co [11]

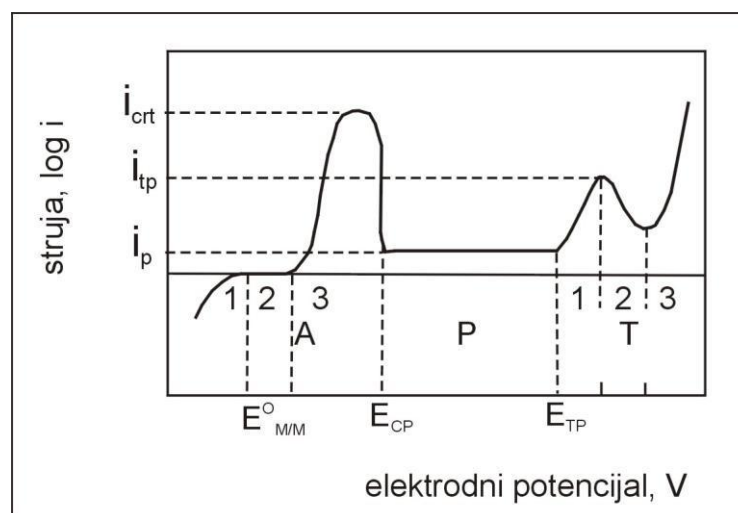
Youngov modul elastičnosti ima vrijednost od približno 577 GPa za uzorke s veličinom zrna u rasponu od 3 do 20  $\mu\text{m}$  i 523 GPa za uzorke s veličinom zrna od 30  $\mu\text{m}$ . Međutim, za Youngov modul elastičnosti utvrđeno je da je obrnuto proporcionalan sadržaju Co kao što je



prikazano na slici 11. To sugerira da Youngov modul elastičnosti metala WC-Co ovisi o omjeru WC-a prema Co [11].

### 3.3 Otpornost na koroziju tvrdih metala

Svaka korozijska pojava rezultat je reakcija između čvrste faze i njene okoline. Jedna od najpopularnijih metoda za utvrđivanje korozijske postojanosti je gravimetrijska metoda, kod koje se masa uzorka kontinuirano bilježi dok on korodira u ispitnom mediju ili sredini. Međutim ova metoda ne daje detaljan uvid u pojave koje su dovele do razlaganja (korozije) ispitivanog materijala. Iz tog je razloga u znanstvenim istraživanjima u primjeni metoda koja se sastoji od mjerenja i interpretiranja polarizacijskih krivulja. Uzorak koji se ispituje povezan je kao elektroda u elektrolitičkom krugu zajedno s elektrodom od platine. Elektrolit može biti različitih sastava, a ne smije sadržavati kisik niti reducibilne ione. Kod ove metode mijenja se potencijal elektrode od negativnih prema pozitivnim vrijednostima, a istovremeno se, uz odgovarajuće vrijednosti elektrodnog potencijala, bilježe i gustoće struje. Mjerenje se provodi pomoću uređaja potencioštata, te se iz ovih mjerenja konstruiraju polarizacijske krivulje, primjer kojih je dan na slici 13. [13].



Slika 13. Primjer polarizacijska krivulja [13]

Korozijsko ponašanje materijala opisuje polarizacijska krivulja kao funkciju njegovog potencijala u otopini. Struje korozije (anodne struje) podrazumijevaju sve vrijednosti struje

iznad nulte linije. Sukladno s tim, sve struje ispod nulte linije predstavljaju odgovarajuće katodne struje. Što je gustoća struje pasivacije niža, lakša je pasivacija metala, i što je niža gustoća struje pasivacije stabilnije je pasivno stanje [13].

Porozitet u komponentama proizvedenim postupcima metalurgije praha značajno utječe na otpornost prema koroziji zbog mogućeg zarobljavanja korozivnog medija u porama. Veća gustoća rezultira boljom otpornošću na koroziju, kao i većinom drugih svojstava. Dijelovi od nehrđajućeg čelika proizvedeni postupcima metalurgije praha pokazuju relativno dobru otpornost na koroziju na zraku i u slabim kiselinama, dok neželjezni dijelovi imaju svojstva korozijske postojanosti slična kovanim oblicima [13].

Budući da WC-Co ima nehomogenu kompozitnu strukturu, podložan je galvanskoj koroziji. Kao rezultat te pojave, kobalt kao vezivo se otapa u agresivnom mediju dok WC ostaje uglavnom nepromijenjen. U konačnici, preostali materijal je sačinjen od *kostura* volframova karbida, potpuno neadekvatnog za podnošenje radnih naprezanja [14].

Otpornost tvrdih metala na koroziju moguće je povećati kontroliranjem (smanjenjem) količine veziva, veličine zrna WC-a, dodavanjem  $Cr_3C_2$  ili zamjenom vezivnog metala s Ni i njegovim legurama. Međutim, svi ti postupci koji se koriste za povećanje otpornosti na koroziju dovode do opasnosti od smanjene žilavosti [14].

Osim intervencijama u osnovnom materijalu, korozijsku postojanost tvrdih metala moguće je povećati postupcima inženjerstva površina.

Inženjerstvo površina obuhvaća postupke modificiranja i prevlačenja. Provođenjem postupaka modificiranja i prevlačenja mogu se postići značajno drugačija svojstva površine obrađivanog materijala u odnosu na polazno stanje. To se, prije svega, odnosi na povećanje tvrdoće i otpornosti na trošenje, povećanje otpornosti na koroziju i smanjenje faktora trenja. Kod postupaka modificiranja površine mijenja se postojeći površinski sloj, dok se kod prevlačenja stvara novi površinski sloj na polaznoj površini materijala.

Obzirom da tvrdi metali gube svoja dobra mehanička svojstva, uzrokovana trošenjem i korozijskim nagrivanjem površine tvrdih metala, životni vijek tvrdih metala često je produljivan površinskim prevlačenjem. Obično se primjenjuju CVD ili PVD postupci kako bi se povećala otpornost na površinsku koroziju, ali se ne mogu primijeniti na mnoge dijelove zbog geometrije, dimenzija i ekstremnih uvjeta rada [15]. Modificiranje površine je

alternativni postupak za kontrolu kemijskog sastava i mikrostrukture na površini tvrdog metala kako bi se izbjegli svi nedostaci postupaka prevlačenja.

Jedan od ključnih postupaka modificiranja površina u cilju povećanja tvrdoće površinskog sloja, povoljnija tribološka svojstva, veća dinamička izdržljivost, veća vlačna čvrstoća i granica razvlačenja, isto tako poboljšana otpornost na koroziju je postupak nitriranja. Uz sve navedeno opravdana je inicijativa većeg broja istraživačkih grupa za istraživanjem procesa nitriranja na tvrdim metalima, u cilju ispitivanja mogućnosti povećanja njihove korozijske postojanosti.

U znanstvenom radu autora: C. F. Barbatti-ja i drugih [15] ispitivan je učinak površinske obrade nitriranja na mikrostrukturu i otpornost na koroziju tvrdih metala na bazi (W, Ti) C s vezivnim sredstvom Co i Ni i sa dodatcima (Ta, Nb) C. Postupak nitriranja stvara površinski sloj s većom sadržajem tvrde faze (Ti, Ta, Nb, W) (C, N). Na površinsku debljinu sloja i mikrostrukturu utječu izbor veziva (Co, odnosno Ni). Otpornost na koroziju tvrdih metala su karakterizirani pomoću linearne voltometrije. Mikrostruktura tvrdih metala utvrđena je prije i nakon korozije pomoću optičke mikroskopije i SEM-om. Rezultati korozijskih testova i analiza mikrostrukture tumače se u smislu korelacije između morfologije tvrdoće metala i poroznosti i ionskog transporta kroz sučelje vezivo-elektrolit. Postupak nitriranja tvrdih metala snažno povećava otpornost na agresivne korozivne medije za tvrde metale s Co i Ni-vezujućom fazom, a time može pozitivno utjecati na životni vijek tvrdog metala pri rezanju u kemijski agresivnom okruženju.

Budući da je vezivna faza najosjetljivija komponenta sinteriranih tvrdih metala, mnogo truda je posvećeno istraživanju interdifuzijskih procesa koji se javljaju između karbida i vezivne faze te njihov utjecaj na korozijsku otpornost vezivne faze i tvrdoće u agresivnom mediju. Korozija tvrdih metala u neutralnom i kiselom mediju obično dovode do preferencijalnog otapanja vezivne faze ostavljajući kostur karbida. Taj kostur se tada lako može razbiti mehaničkim djelovanjem, budući da više ne posjeduje kompaktn oblik.

S obzirom da je otpornost na koroziju Ni veća od Co, mnogo napora je uloženo da se proizvede WC-Ni tvrdi metali. U nekim slučajevima zamjena Co-veziva sa drugim legurama (na primjer, legure Ni- ili Fe) poboljšale su otpornost na koroziju u agresivnim kiselim vodenim medijima.

Međutim, nedostatak tvrdoće u legurama na bazi Ni kao vezivom očituje se kao manjak mehaničke otpornosti legura na bazi Ni u usporedbi s legurama na bazi Co. Još jedan pristup

za poboljšanje otpornosti na koroziju je legiranje vezivne faze dodavanjem male količine  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , koji se tijekom sinteriranja u tekućoj fazi otapaju u kobaltu i povećavaju otpornost na koroziju.

Drugi autori sugeriraju da dodavanje tragova rijetkih zemnih metala poboljšava otpornost oksidaciji tvrdih metala. Otpornost na koroziju tvrdih metala se može dodatno povećati kontroliranjem otapanja W u veznoj fazi podešavanjem ravnoteže ugljika i samim time topivost u sustavu W-C-Co.

Budući da je degradacija tvrdog metala uzrokovana istrošenjem i korozijom na površini alata, životni vijek tvrdih metala često se znatno povećava površinskim modificiranjem ili prevlačenjem.

Najčešće se primjenjuju CVD ili PVD prevlake kako bi se povećala otpornost na površinsku koroziju, ali te prevlake nisu primjenjive na mnoge trošne dijelove zbog geometrije, dimenzije i ekstremiteta u radnim uvjetima.

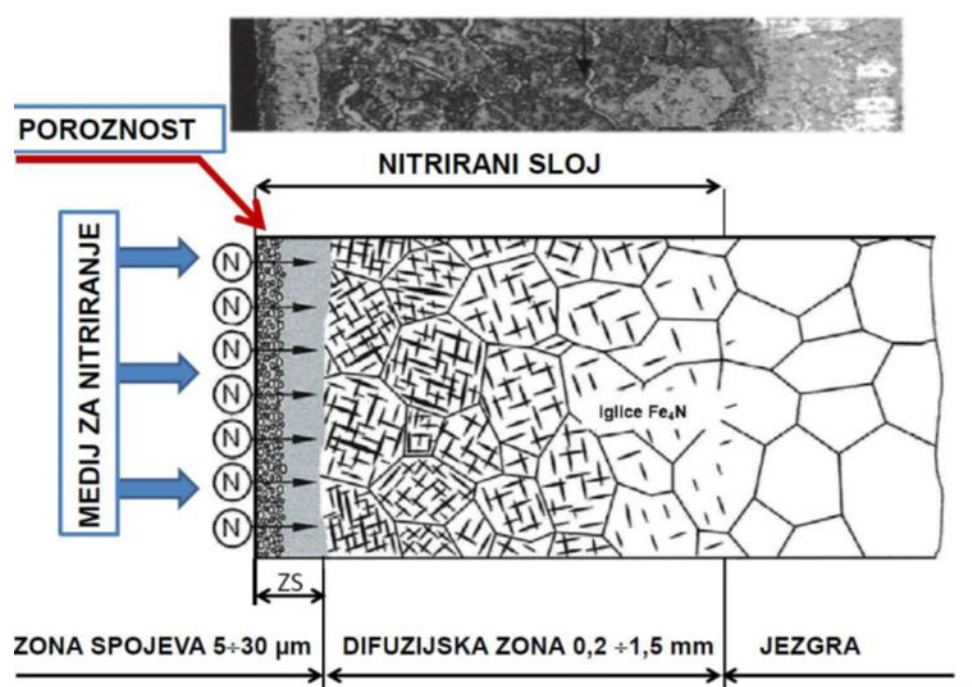
Osim toga, jedan od problema u korištenju zaštitne prevlake npr. CVD aluminij i CVD / PVD TiN ili TiC u agresivnom okruženju je prisutnost otvorene poroznosti i rupica u prevlaci. Takvi lokalni nedostaci, pripisani postojanju pukotina, nepotpunim vezama između čestica i međusobno povezane poroznosti, stvaraju izravne puteve kroz koje korozivni medij može pristupiti supstratu materijala. Nitiranje je alternativna metoda za kontroliranje kemijskog sastava i mikrostrukture na površine tvrdog metala kako bi se poboljšala otpornost na habanje.

Glavni zaključci koji se mogu sažeti su sljedeći [15]:

- na prosječnu veličinu zrna tvrdih faza i vezivnog sredstva u rasutom stanju ne utječe nitiranje površine, niti sastav veziva,
- na mikrostrukturu površinskog sloja (kao što je debljina i raspodjela veličine kristalita) utječe metalno vezivo,
- tretman u atmosferi koja sadrži  $\text{N}_2$  snažno povećava otpornost na koroziju,
- pseudopazitivnost je vjerojatno uzrokovana difuzijskim ograničavanjem iona zbog ometenog pristupa korozivnom mediju u unutarnje vezivo.

## 4. Nitriranje tvrdih metala

Nitriranje je toplinsko- kemijski postupak modificiranja površine koji se temelji na difuziji atoma dušika u površinski sloj obrađivanog predmeta. Atomi dušika difundiraju u osnovni materijal te stvaraju, za nitriranje (čelika) specifičan, rubni sloj koji sadrži zonu spojeva (ovisno o postupku) i difuzijsku zonu. Zona spojeva je sastavljena od sekundarnih čvrstih otopina (različitih nitrida) i visoke je tvrdoće, dok difuzijskom zonom koja preuzima veći dio dinamičkih opterećenja dominiraju primarne čvrste otopine (intersticijskog karaktera). Slika 14. prikazuje rubne slojeve nakon provedenog postupka nitriranja čelika.



Slika 14. Izgled nitriranog sloja čelika [16]

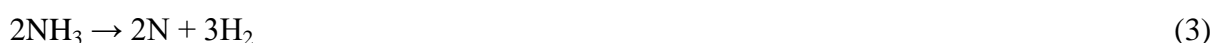
Postupci nitriranja razlikuju se prema mediju u kojem se odvija difuzija atoma dušika u osnovni materijal te o temperaturama i trajanju procesa. Glavni postupci za provedbu postupka nitriranja se provode u tekućim rastaljenim solima, plinu ili plazmi. U tablici 2. su prikazane vrste postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala.

**Tablica 2. Pregled vrsta postupaka nitriranja i nitrokarburiranja željeznih materijala [16]**

Postupak	Sredstvo za obradu	Temperatura, °C	Trajanje obrade, h
Plinsko nitriranje	Amonijak, dušik	450-590	0,5-100
Plinsko nitrokarburiranje	Amonijak + dodaci za otpuštanje ugljika	550-620	1,5-4
Nitrokarburiranje u soli	Rastaljene soli koje sadrže cijanide	560-580	0,2-3
Plazmatsko nitriranje	Dušik+vodik	300-590	0,2-30
Plazmatsko nitrokarburiranje	Dušik+vodik+ dodaci za otpuštanje ugljika	300-500	0,2-30

Pregledom postojeće literature i uvidom u trenutno stanje u području istraživanja jasno je kako se postupci nitriranja tvrdih metala predominantno provode u plinskim atmosferama. Iz tog razloga u ovom poglavlju ukratko je objašnjeno nitriranje u plinskoj atmosferi, te su komentirani rezultati nekih istraživanja.

Postupak nitriranja u plinskoj atmosferi provodi se u plinu koji sadrži dušik (najčešće amonijak) na temperaturama između 495 i 560 °C te pod tlaku od 250 Pa (za čelike). Amonijak (NH<sub>3</sub>) disocira u peći (uz metalne predmete kao katalizatore) prema jednadžbi:



Slobodan dušik difundira u površinske slojeve metalnih predmeta, u peć treba stalno dovoditi novi NH<sub>3</sub> jer su neiskorišteni atomi dušika prešli u molekularno stanje N<sub>2</sub>. Stupanj disocijacije amonijaka kontrolira dovođenje dušika, o čemu direktno ovisi apsorbirana količina dušika i kvaliteta nitriranog sloja. [17]

Znatno poboljšanje efekata nitriranja osiguravaju jaki nitridotvorci kao što su Al, V, Cr, Mo, Ti i Nb.

#### 4.1. Nitiranje tvrdih metala u plinu

Kao što je već navedeno u poglavlju 4.4, u znanstvenom radu [15] autora: C. F. Barbatti i drugih, uzorci tvrdih metala na bazi Co i Ni nitirani su u plinu pri temperaturi između 1150°C i 1350°C. Plin koji se koristio je čisti dušik N<sub>2</sub> pod tlakom od 65 bara. Proces nitiranja trajao je tri sata.

Svi uzorci pokazivali su ujednačenu raspodjelu faza u osnovnom materijalu, u kojima su WC zrna poligonalnog oblika, te (Ti, Ta, Nb) C zrna okruglog oblika ugrađena u Co vezujuću fazu. Uzorci koji nisu podvrgnuti nitiranju, pokazuju homogenu raspodjelu faza tijekom cijelog volumena. Prosječne veličine zrna WC i FCC faze su 1,5 μm i 3 μm. Segmenti Co-veziva variraju u veličini, ali ne prelaze 2 μm maksimalne veličine zrna. Nitirani uzorci s oba veziva Co i Ni stvorili su sloj bogat FCC rešetkom u podpovršinskoj zoni.

SEM (eng. *Scanning electron microscope*) slike površine uzoraka pokazuju učinak nitiranja na njihovu mikrostrukturu. U usporedbi s ne-nitiranim uzorcima, površina nitiranih uzoraka obogaćena je sa Ti, a do neke mjere također sa Ta i Nb. EDS-analiza (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) u SEM-u i TEM-u (eng. *Transmission electron microscopy*) kao i rendgenskoj difrakciji ukazuju da je glavna komponenta u podpovršinskoj zoni (Ti, Ta, Nb, W) (C, N) sa FCC kristalnom rešetkom. Osim ove FCC kristalne rešetke, podpovršinska zona uz nitirane slojeve također sadrži mala WC zrna. Mikroskopske snimke nitiranih uzoraka u poprečnom presjeku otkrivaju da je prosječna debljina FCC sloja oko 10 μm za nitirane uzorke s kobaltom kao vezivom.

Korozija tvrdih metala u agresivnom mediju napreduje uglavnom putem otapanja veziva. Pokusi su pokazali da je to također slučaj sa WC-Co i WC-Ni tvrdim metalima.

Zur Megede i Heitz bili su prvi autori koji su naglasili postojanje galvanskih efekata spajanja između katodne WC faze i anodne metalne matrice u znanstvenom izvještavanju o usporedbi korozijskog ponašanja tvrdih metala s vezivima Co i Ni. [18]

Elektrokemijsko ponašanje nitiranih tvrdih metala s FCC kristalnom rešetkom u podpovršinskom sloju nije bilo istraženo. Rezultati prikazani u znanstvenom radu [15] pokazuju da tretman nitiranja može snažno poboljšati otpornost na koroziju (W, Ti) C-tvrdih metala.

Korozija koja se zbiva u tvrdim metalima uvijek se zbiva u vezivu, ne u karbidima (karbidi su korozijski postojani u tvrdom metalu). Analizom rezultata iz znanstvenog rada [15] zaključeno je da je cilj nitriranja u plinu pri uvjetima koji su navedeni na početku poglavlja bio postizanje površinskog sloja sa čim manjim udjelom čistog kobalta kao veziva u površinskom sloju.

Površinski sloj (Ti, Ta, Nb) (C, N) proteže se do nekoliko mikrometara i gotovo je kompaktan. U znanstvenom radu [13] bilo je potrebno rastvoriti (Ti, Ta, Nb)C zagrijavanjem na temperaturi između 1150°C i 1350°C, te nitriranjem stvoriti potrebne (Ti, Ta, Nb) (C, N), bogate FCC kristalnom rešetkom, te onemogućiti korozivnom mediju dodir sa vezivnom fazom materijala.

U ovom radu odabrani su uzorci tvrdih metala sa Co kao vezivom umjesto Ni. Razlog tome jest što Co u fazi sinteriranja bolje popunjava praznine između karbidnih zrna u usporedbi sa Ni. Samim time Co ima i bolja mehanička svojstva od Ni. Moglo bi se reći da se Co bolje „razlijeva“ od Ni između karbidnih zrna u procesu sinteriranja. Nadalje treba naglasiti da Co kao vezivo ima slabiju korozivnu postojanost od Ni.

#### **4.2. Nitriranje u plazmi**

Nitriranje u plazmi, također poznato kao i ionsko nitriranje, je vrsta plinskog nitriranja pojačanog stvaranja plazme oko dijela koji se nitrira. Dijelovi koji trebaju biti nitrirani povezani su kao katoda, a zidovi peći su anoda. Kada se kroz komoru za plazmatsko nitriranje provede električna struja, komora se ponaša kao statičko električno polje električnog potencijala između 0,3 i 1KV [19].

Kod nitriranja u plinu amonijak se razdvaja kemijskom reakcijom da bi dospio u površinu obratka. U slučaju nitriranja u plazmi, procesni plinovi se uvode odvojeno. Jedna od kombinacija koja se često koristi je dušik + vodik. Argon se također koristi u početnim fazama kao plin za raspršivanje plazme s ciljem površinskog čišćenja podloge koja se nitrira [19].

Molekule dušika visoke čistoće se pod djelovanjem visokih napona (400-1200 V) disociraju i ioniziraju. Disocirani i ionizirani dušik se ubrzava prema površini katode (površini obratka) te velikom brzinom udara o nju.



Tijekom ionskog nitriranja pojavit će se reakcije na površini nitriranog materijala. U prvoj reakciji se uklanjaju nečistoće s površine obratka djelovanjem redukcijske reakcije s vodikom što se naziva *sputtering* odnosno ionsko čišćenje. Utjecaj iona vodika ili argona koji bombardiraju radnu površinu otpuštaju kontaminante koji će biti izvađeni vakuumskim sustavom. Uklanjanje ovih nečistoća dopuštaju difuziju dušika u površinu obratka, a kinetička energija iona trenutno prelazi u toplinsku energiju koja dodatno zagrijava uzorak. Ujedno, uslijed spomenutih udara, iz površine obradaka izbijaju se elektroni i atomi osnovnog i legiranih elemenata te nemetalni atomi poput kisika. U plazmi se izbijeni atomi različitih elemenata vežu s visokoreaktivnim atomima dušika, a nitridni spojevi se povratno adsorbiraju na površini obratka.

Medij za nitriranje u plazmi je smjesa plinova u sustavu dušik – vodik, koji se ioniziraju u vakuumske peći pod tlakom od 100 Pa do 1000 Pa. S obzirom na visoki energetske efekt plazme, radne temperature nitriranja u plazmi mogu biti značajno smanjene u usporedbi sa nitriranjem u solnoj kupci ili plinskim nitriranjem. Isto tako ova metoda pogodna je za nitriranje obradaka tankostjenih oblika. Uobičajen raspon temperatura nitriranja u plazmi metalnih obradaka je u području između 350 °C i 600 °C [19].

Zbog niskih temperatura procesa, proces nitriranja je najprikladniji difuzijski proces kada je riječ o pojavi temperaturnih napreznja u obratku. Struktura rešetke obratka, koja se mijenja unošenjem dušika, također smanjuje rizik od adhezije.

Naknadne obrade nakon nitriranja u pravilu nema. Naknadna obrada je iznimka u slučaju predugog trajanja procesa. Rast površine iznosi 10-25 µm, ovisno o dubini nitriranja. Međutim, tijela s tankim stjenkama ili porozni materijali rastu više. Stoga se dimenzijska odstupanja mogu učinkovito smanjiti [19].

### **Ekološki aspekt**

Postupak nitriranja u plazmi je jedan od ekološki prihvatljivijih metoda površinskog otvrdnjavanja zbog činjenice da se ne koriste toksični plinovi. Uspoređujući ih sa sustavima za nitriranje u plinu, na primjer, postrojenja za nitriranje u plazmi emitiraju 2.700 puta manje CO/ CO<sub>2</sub> i 5.500 puta manje NO<sub>x</sub> nego postrojenja za nitriranje u plinu [19].

## **Materijali i primjene nitriranja u plazmi**

Širok raspon materijala može se nitrirati bez problema u plazmi [19]:

- čelici, čelici za nitriranje, alatni čelici,
- austenitni i martenzitni čelici koji sadrže visoke udjele kroma,
- sinterirani materijali,
- lijevano željezo,
- legure titana.

## **Prednosti nitriranja u plazmi**

Nitriranje u plazmi je najnovija tehnologija nitriranja, iako je komercijalna upotreba bila ograničena tijekom prvih 50 godina otkako je izumljena, novi izumi smanjili su troškove opreme i omogućili da se tehnologija širi na industrijskoj razini. Neke od prednosti procesa nitriranja u plazmi su [19]:

- a) Ekološki prihvatljivi plinovi: Različiti od nitriranja u plinu i u solnoj kupci, koji proizvode otrovne plinove, nitriranje u plazmi koristi plinove kao što su dušik, vodik i argon, koji nisu štetni za ljude ili okoliš.
- b) Nema opasnosti od požara: iako vodik može biti opasan, u slučaju nitriranja u plazmi ne postoji opasnost od požara zbog vakuuma koji se koristi u komori kojim se smanjuje razina kisika.
- c) Kraći vremenski ciklus: svojstva plazme povećavaju brzinu taloženja dušika na čelične površine zbog bombardiranja iona i prisustva visoko aktivne faze.
- d) Automatizacija: Niska uključenost operatera smanjuje rizik od predstavljanja problema tijekom proizvodnje, povećava pouzdanost i omogućava ponovljivost procesa.
- e) Niska potrošnja procesnih plinova: ovo zajedno s niskom potrošnjom energije, rezultira niskim operativnim troškovima.

- f) Jednostavnost selektivnog nitriranja: Nitriranje u plazmi omogućuje selektivno nitriranje, tj. nitrira samo odabranih područja istog dijela.
- g) Slabo razugljičenje: Kod rada pod vakuumom, niska količina kisika je prisutna u procesnoj komori. Time se izbjegava reakcija ugljika s kisikom i razugljičenje površine.
- h) Niski troškovi opreme za održavanje i vrlo niski troškovi rada.

### **Nedostaci nitriranja u plazmi**

Plazma kao tehnologija obrade materijala intenzivno se razvila u zadnjih dvadeset godina. Ova tehnologija omogućava mnoge različite procese obrade materijala od zavarivanja, preko premazivanja do difuzijskih procesa. Mnoge različite alternative ove tehnologije su dostupne, ali nisu sve komercijalizirane. Glavni razlog za to je trošak opreme na tržištu što ga čini ekonomski neodrživim za mnoge industrijske primjene. Inicijalni trošak opreme postaje jedan od najvećih nedostataka procesa nitriranja u plazmi u odnosu na nitriranje u solnoj kupci ili uobičajeni proces nitriranja u plinu [19].

## 5. Eksperimentalni dio

Cilj eksperimentalnog rada jest ispitati mogućnost nitriranja u plazmi tvrdog metala i potencijalne efekte koje ono ima na tvrde metale s Co kao vezivom.

Analizom prethodnih znanstvenih rezultata primjene nitriranja na tvrdim metalima na bazi Co i Ni za cilj diplomskog rada postavljen je razvoj novih površinskih slojeva primjenom tehnologije nitriranja u plazmi na tvrdim metalima na bazi Co te vrednovanje svojstava novog površinskog sloja koji će tvrdim metalima poboljšati svojstava i korozijsku postojanost. S tim ciljem provedena su ispitivanja i usporedba svojstava tvrdih metala s modificiranim postojećim površinskim slojevima u odnosu na svojstva istoga u polaznom stanju. Pri izradi plana istraživanja ovog diplomskog rada, na temelju postavljene hipoteze rada i definiranih ciljeva istraživanja, izrađen je koncept eksperimentalnih ispitivanja koji se sastoji od: pripreme materijala, izrade i obrade uzoraka, karakterizacije i ispitivanja svojstava površinskih slojeva te analize rezultata. Garantirani kemijski sastav tvrdih metala dan je u tablici 3.

**Tablica 3. Garantirani kemijski sastav tvrdog metala oznake P10 i K10**

Vrsta TM	WC (%)	Co (%)	TiC (%)	TaC (%)	NbC (%)	Parafin (%)	Veličina zrna ( $\mu\text{m}$ )
P 10	74,3	8,80	17,50	1,1824	0,076	2	5
K 10	93,98	6,02	-	-	-	2	1

Odabrani su uzorci tvrdih metala s Co kao vezivom umjesto Ni. Razlog tome jest što Co u fazi sinteriranja bolje popunjava praznine između karbidnih zrna u usporedbi sa Ni. Samim time Co ima i bolja mehanička svojstva od Ni. Sve navedeno i opravdava veću zastupljenost Co kao veziva u odnosu na Ni. Ipak, treba naglasiti da Co kao vezivo ima slabiju korozijsku postojanost od Ni.

Detalji pripreme uzoraka:

1. Brušenje uzoraka kompozitnom dijamantnom pločom MD-Piano 120 radi postizanja planparalelnosti površina i ravnanja. Brušenje je provedeno uz pritisak silom od oko 30 N uz ispiranje vodom.

2. Obrada je nastavljena pločama MD-Largo i MD-Allgro (sukcesivno), također uz pritisne sile od oko 30 N. Obje ploče primjenjene su uz nanošenje dijamante suspenzije; u slučaju MD-Largo primijenjena je suspenzija s dijamantnim česticama veličine 9  $\mu\text{m}$ , a obrada MD-Allgro pločom obavljena je uz primjenu suspenzije s dijamantnim česticama veličine 6  $\mu\text{m}$ .

3. Obrada je završena poliranjem tkaninama (MD-DAC) uz primjenu suspenzije s dijamantnim česticama veličine 3  $\mu\text{m}$  i silom pritiska od oko 30 N, te zatim poliranjem primjenom suspenzije s dijamantnim česticama veličine 1  $\mu\text{m}$  uz silu pritiska od 25 N.

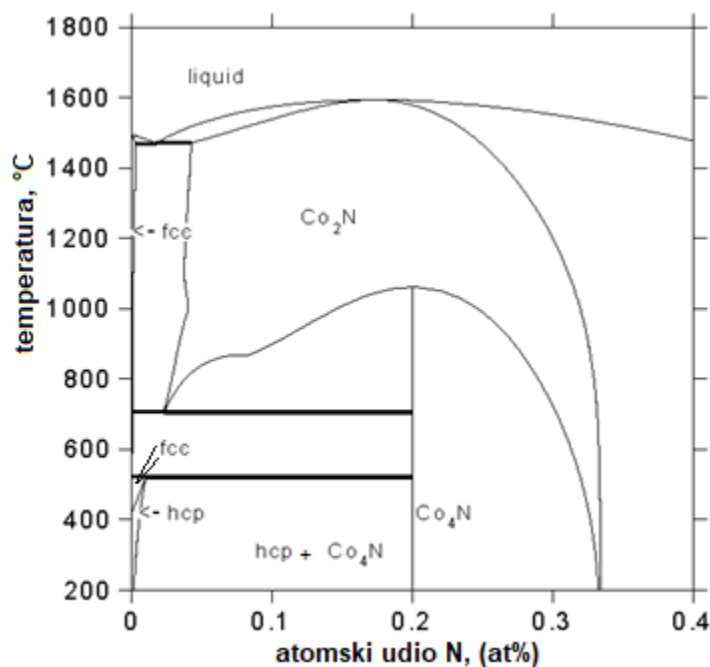
Sve navedne ploče i tkanine (s navedenim trgovačkim imenima) proizvod su kompanije Struers.

## 5.1 Nitiranje u plazmi ispitnih uzoraka

U poglavlju 5.2 razjašnjeno je nitiranje u plinu sa ciljem poboljšanja korozivne postojanosti tvrdih metala na bazi Co mehanizmom rastvaranja (Ti, Ta, Nb)C, te naknadnim stvaranjem potrebnih (Ti, Ta, Nb)CN (karbonitrida) na površini kako bi se ostavilo što manje mjesta za Co kao vezivo u podpovršinskom i površinskom sloju.

Cilj ovog rada je postizanje boljih korozivskih svojstava nitiranjem u plazma tvrdih metala na bazi Co što bi se moglo postići potpuno drugačijim mehanizmom stvaranja korozivski postojanijeg sloja u vidu čvrste otopine ili spoja u sustavu Co-N.

Uz činjenicu da je molekulu  $N_2$  ionizacijom moguće rastaviti na ione, te da će elementarni ioni N reagirati s Co na površini tvrdog metala (čak i izglednije pri temperaturama iznad  $417^\circ\text{C}$ ), očekujemo nastanak spojeva na površini tvrdih metala koji su korozivski postojaniji. Takve pretpostavke potkrijepljene su faznim dijagramom Co-N na slici 15.

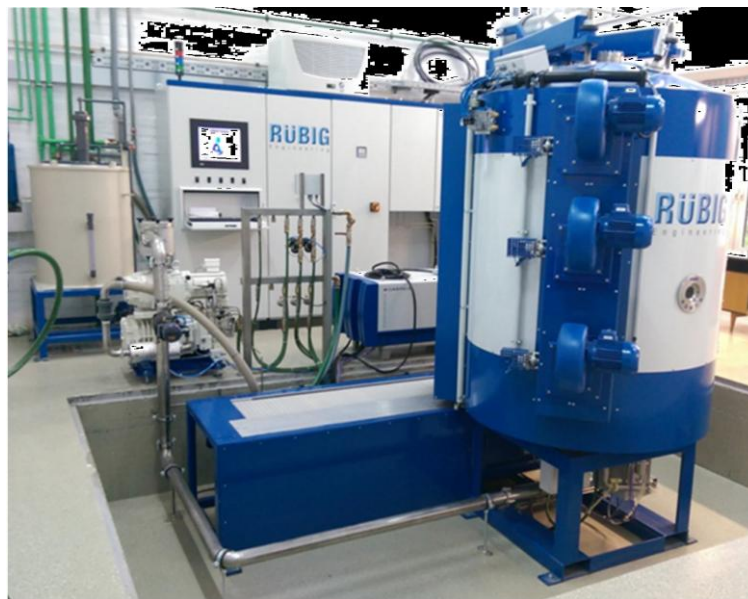


Slika 15. Dio faznog dijagrama Co-N [20]

Iz dijagrama na slici 15. vidljivo je da se Co iznad temperature  $417^{\circ}\text{C}$  nalazi u stabilnoj alfa-modifikaciji kubične, plošno centrirane kristalne rešetke (FCC), a ispod temperature  $417^{\circ}\text{C}$  Co postojana je beta-modifikacija guste heksagonske kristalne rešetke (HCP) [21].

Nitriranje u plazmi provedeno je na temperaturi iznad  $417^{\circ}\text{C}$  da bi se ušlo u FCC područje Co. Temperatura procesa prikazana u tablici 3. postavljena je na  $500^{\circ}\text{C}$ , sa ciljem stvaranja nove faze Co i N.

Uređaj primijenjen za obradu uzoraka nitriranjem u plazmi je MICROPULS PACVD PC 70/90, proizvođača Rübige GmbH&Co KG. Navedeni uređaj, osim što omogućuje provedbu postupka ionskog nitriranja, omogućuje i nanošenje jednoslojnih i višeslojnih tankih prevlaka tehnologijom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) ili PACVD. Uređaj je prikazan na slici 16.



**Slika 16. Uređaj MICROPULS PACVD PC 70/90 (Rübige GmbH&Co KG) [22]**

U cilju povećanja difuzije dušika u površine uzoraka, konačni odabir parametara procesa nitriranja u plazmi nešto su drugačiji od uobičajenog procesa nitriranja čelika u plazmi i njihov je pregled dan u tablici 4. Prije nitriranja plazmi, u uređaju za nitriranje i prevlačenje proveden je dodatni postupak ionskog čišćenja površine (eng. *sputtering*) kako bi se dobila čista površina, kao jedan od preduvjeta za postizanje dobre prionjivosti prevlake. Proces *sputteringa* sastavni je dio procesa nitriranja u plazmi i temelji se na bombardiranju površine

ionima dušika, vodika i argona izbijajući nečistoće s površine obradka. S druge strane, otprašivanje može imati negativan utjecaj na hrapavost površine te uzrokovati nejednaku raspodjelu nitriranog sloja ili čak oštećenje površine u slučaju krivo zadanih parametara procesa.

S obzirom na to da je difuzija izrazito vremenski i temperaturno ovisan proces, temperatura obrade bila je 500°C, a trajanje procesa produženo za čak 2 sata u odnosu na uobičajeni postupak (u što nije uračunato vrijeme *sputteringa* od dodatna 2 sata koji prethode samom nitriranju). Protoci plinova (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i Ar) korištenih u procesu također su prikazani u tablici 4.

**Tablica 4. Prikaz parametara procesa sputtering i nitriranja u plazmi**

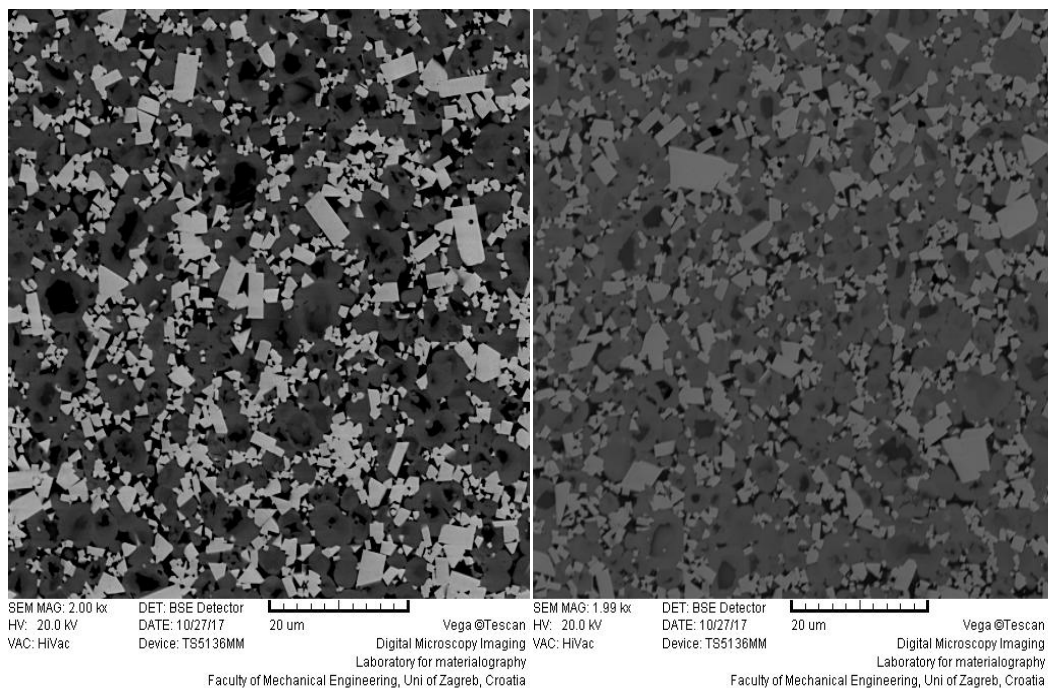
PARAMETRI PROCESA	SPUTTERING	NITRIRANJE u plazmi
Temperatura	500°C	500°C
Trajanje	01:40 h	8 h
Protok H <sub>2</sub>	200 l/h	190 l/h
Protok N <sub>2</sub>	20 l/h	10 l/h
Protok Ar	10 l/h	10 l/h
Sastav plinske smjese	87% H <sub>2</sub> , 10% N <sub>2</sub> , 3% Ar	90% H <sub>2</sub> , 5% N <sub>2</sub> , 5% Ar
Snaga plazme	1000 W	1800 W
Napon	420 V	560 V
Tlak	1,7 mbar	2 mbar



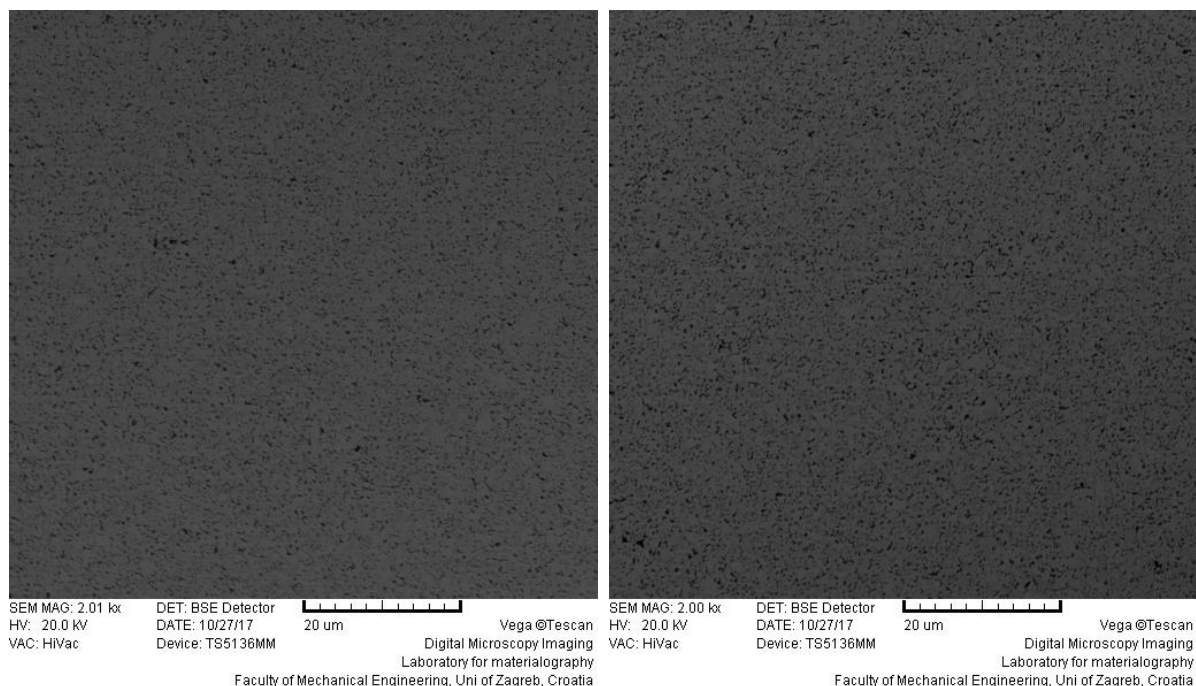
## 6. Mikrostrukturna ispitivanja

### 6.1 Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom

Mikrostrukturna analiza površina uzoraka provedena je primjenom elektronske mikroskopije na uređaju TESCAN VEGA 5136MM (skenirajući elektronski mikroskop – SEM). Mikroskopske snimke uzoraka snimljene su u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Analizu površina uzoraka nije bilo moguće provesti svjetlosnom mikroskopijom iz razloga što bi za postizanje visoko reflektivne površine bilo potrebno površine metalografski pripremiti, a to bi značilo i oštećivanje modificiranih površina. Površine su snimljene primjenom elektronske mikroskopije. Slike 17. i 18. prikazuju mikrostrukture površina uzoraka u polaznom i u nitriranom stanju.



**Slika 17. Mikrostruktura površine uzorka P10, polazno stanje (lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje 2000x**



**Slika 18. Mikrostruktura površine uzorka K10, polazno stanje (lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje 2000x**

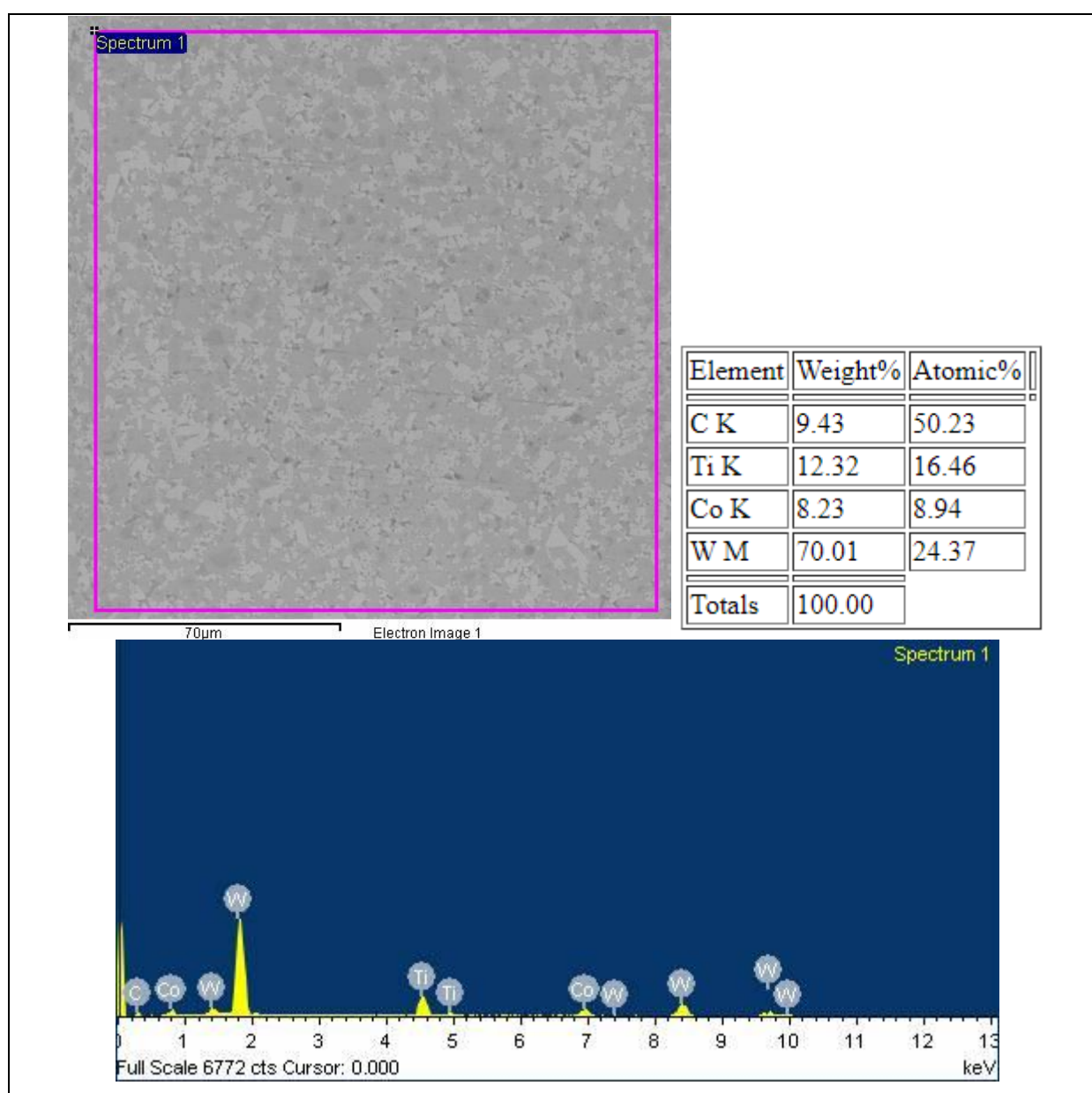
Iz dobivenih slika mikrostrukture uočeno je sljedeće: Vidljive su jasne razlike između karbida u uzorcima P10 i K10. Na površini uzorka P10 jasno se uočavaju (Ti, Ta, Nb) C koji nisu prisutni u površini K10 uzorka, bijele su boje i poligonalnog oblika. Iako nije provedena analiza rendgenskom difrakcijom, za očekivati je (obzirom na sastav) kako se tu radi pretežno o titanovom karbidu (uz primjese tantalovog i/ili niobijevog karbida). Na slikama P10 uzorka ipak su najzastupljeniji volframovi karbidi (ili WC) koji su prikazani kao masa sive boje koja obavija prethodno spomenuta poligonalna svjetlija zrna. Na površini uzorka K10 (Ti, Ta, Nb) karbidi nisu prisutni (niti ih je obzirom na sastav bilo i moguće očekivati), a volframovi karbidi (ili volfram-karbidi ili WC) ne iscrtavaju jasno svoje linije pa time nije niti moguće dobiti uvid u dimenzije i oblik pojedinačnih zrna. Kobalt je prisutan na površini oba uzorka P10 i K10 u polaznom i nitriranom stanju. Na slikama, Co je crne boje te popunjava područja različitih veličina i oblika, bez uočljivih lokacija posebno naglašene koncentracije, što dokazuje da je dobro popunio sve pore i šupljine u fazi sinteriranja te da se jednoliko rasporedio u ukupnoj masi između prisutnih karbida. Drugim riječima, u uzorcima nije uočen porozitet.

Usporedbom stanja uzorka prije i nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi, ključno je napomenuti kako se ne uočavaju značajnije promijene mikrostrukture. Nije uočen nastanak

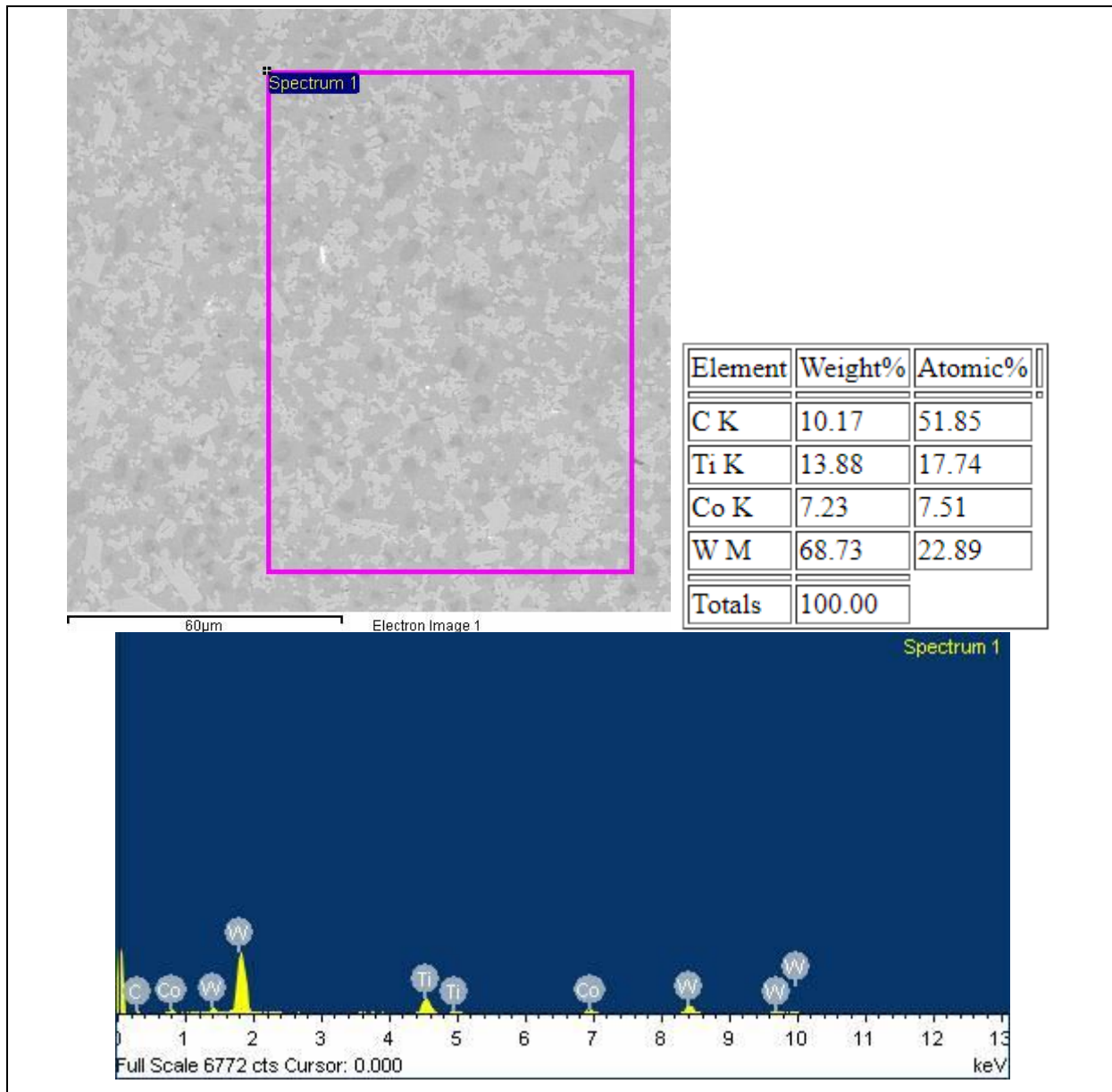
novih faza na površni tvrdih metala. Ipak, primjetne su neke suptilnije razlike. U slučaju uzoraka P10 moguće je uočiti kako je snimka površine nakon provedenog nitriranja nešto slabije definirana (slabijeg je kontrasta) što daje naslutiti da su nitriranjem ipak nastupile određene promjene u elektromagnetskim karakteristikama površine. Nadalje, na slici 17. usporedbom površina uzoraka K10 u oba stanja, uočljiva je nešto jače izražena faza Co veziva (tamna područja), što za sada daje naslutiti da je u postupku ionskog čišćenja došlo do oštećivanja površinskih karbida te da je uslijed toga jednostavno *otkriveno* šire područje Co veziva oko njih.

## 6.2 EDS analiza

Mikrografski prikazi uzoraka prikazani na slikama 19- 22. snimljeni su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz dodatnu mikroanalizu (energijaska disperzivna spektroskopija) rasprostranjenosti elemenata u označenim područjima. Mikroanaliza kemijskog sastava izvršena je pomoću EDS (eng. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) detektora inkorporiranog u ranije spomenutom elektronskom mikroskopu. Slike 19 - 22 daju uvid u spektar kemijskih elemenata na površina uzoraka u polaznom i nitriranom stanju. Analiza je provedena u područjima na slikama označenim ljubičastim okvirom.

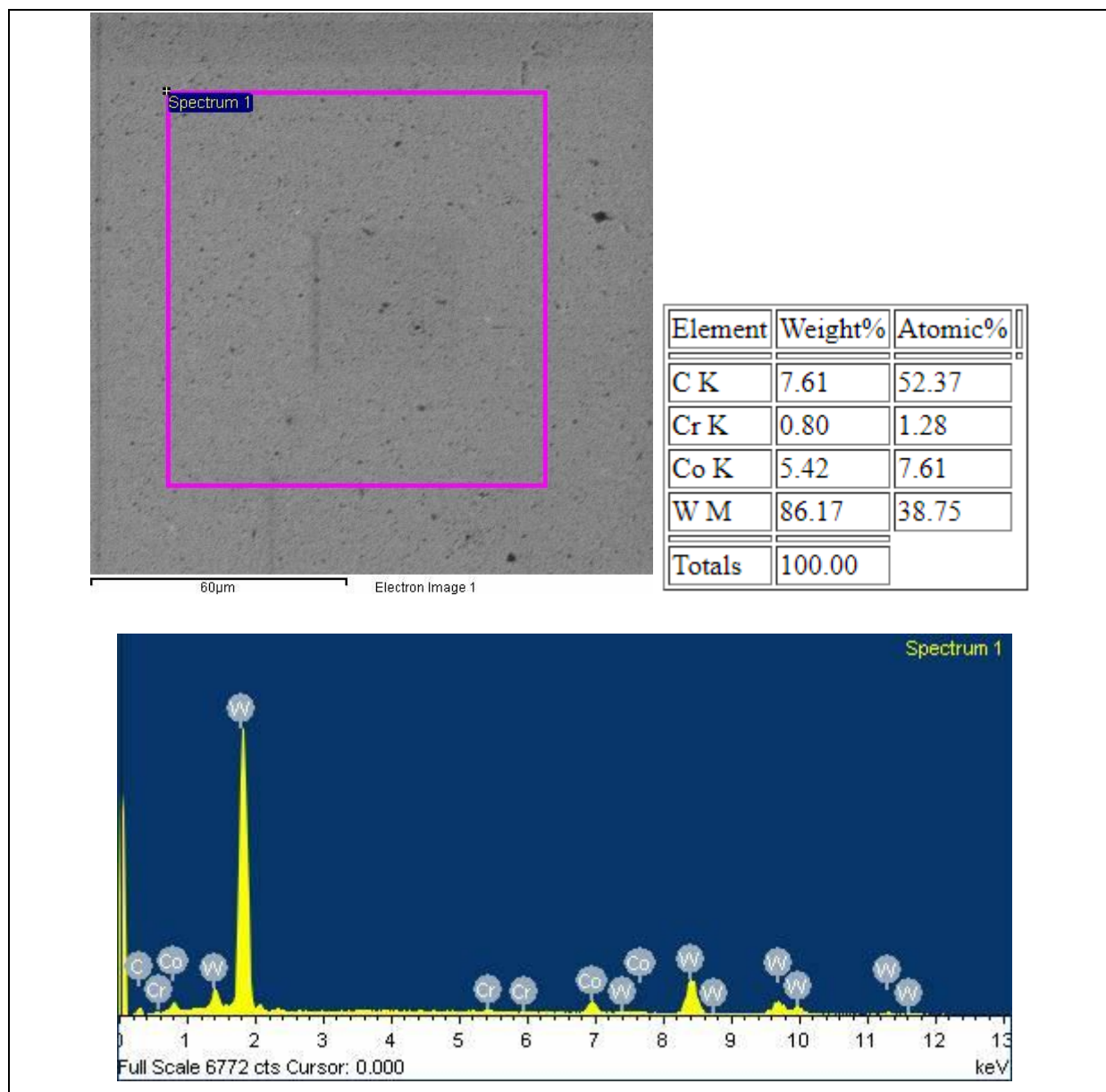


Slika 19. Rezultati EDS analize površine uzorka P10 – polazno stanje

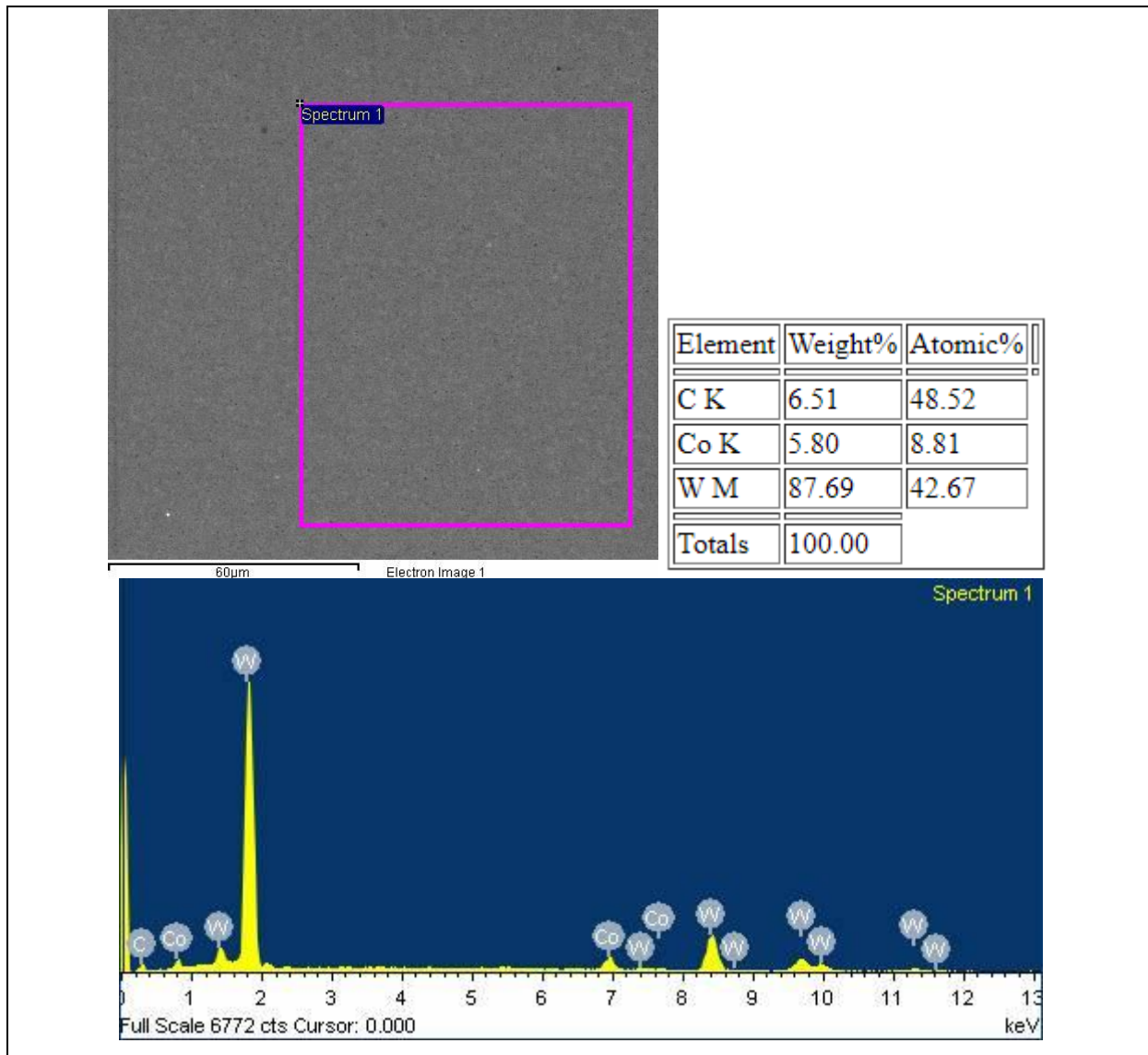


**Slika 20. Rezultati EDS analize površine uzorka P10 – nitrirano stanje**

Na uzorku tvrdog metala oznake P10 uočeno je da se reducirao maseni udio kobalta na površini nakon postupka nitriranja u plazmi. Na istom uzorku vidljiva je i promjena masenog udjela titana prije i nakon nitriranja. Postoji mogućnost da je uslijed bombardiranja površine uzorka pri ionskom čišćenju došlo do izbijanja atoma Co i WC iz površine uzorka P10, te samim time je porastao maseni udio titana u površini.



Slika 21. Rezultati EDS analize površine uzorka K10 – polazno stanje



**Slika 22. Rezultati EDS analize površine uzorka K10 – nitrirano stanje**

U slučaju uzorka K10, uspoređujući ga sa uzorkom P10 (i sličnim djelovanjem ionskog čišćenja na Co i WC) tu bi promjena udjela u stanjima prije i poslije nitriranja treba praktički izostati. U rezultatima se uočava kako je u polaznom stanju manji udio relevantnih elemenata jer u ukupnoj sumi svih masenih udjela postoji i maseni udio Cr, koji se tu pojavio kao neka nečistoća na samoj površini.

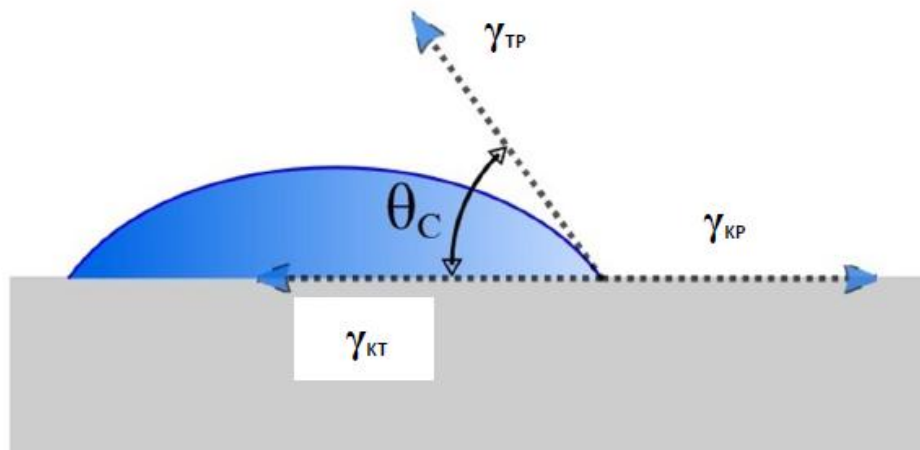
EDS analizom uočeno je da niti u jednom uzorku nije registrirana pojava dušika po provedenom postupku nitriranja u plazmi.



## 7. Mjerenje kuta kvašenja i utvrđivanje slobodne površinske energije

Mjerenja i analiza kuta kvašenja, te utvrđivanje slobodne površinske energije na uzorcima tvrdih metala oznaka P10 i K10 u osnovnom stanju te u obrađenom stanju postupkom ionskog nitriranja, provedeno je na Katedri za tiskovne forme, Grafičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Određivanjem kuta kvašenja (ili kontaktnog kuta) na nekoj površini zapravo se detektira njezina slobodna površinska energija. Što je kut kvašenja veći, to je manja slobodna površinska energija uzorka. Slika 23. prikazuje mjerenje kuta kvašenja (kontaktnog kuta).

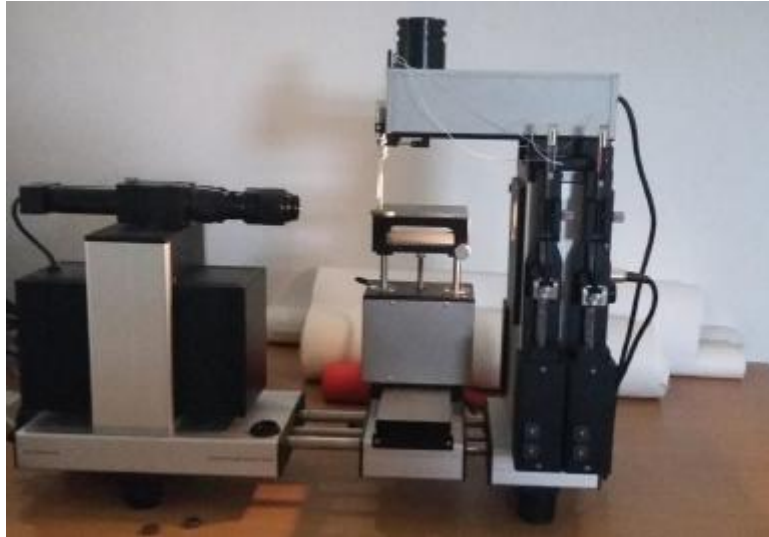


Slika 23. Shematski prikaz mjerenje kuta kvašenja [22]

Kut kvašenja ( $\theta_c$  na slici 23.) je kut što ga zatvaraju granice krutog tijela i tekućine  $\gamma_{KT}$  (ravnina površine krutog tijela) s granicom tekućine i plina  $\gamma_{TP}$ . Kvašenje površine određenom tekućinom je tim slabije, odnosno površina je tim hidrofobnija što je kut kvašenja veći. Što je kut kvašenja manji, površina je hidrofilnija.

Za mjerenje kuta kvašenja korištena je metoda poznata kao *Sessile drop test* (metoda viseće kapi) primjenom goniometra *Dataphysics OCA30* (slika 24.). Spomenuti goniometar ima programsku podršku *SCA20* pomoću čijeg se sučelja upravlja pomakom uzoraka, doziranjem odabranih tekućina te u konačnici digitaliziranje snimaka i obrade snimljenog sadržaja.





**Slika 24. Uređaj za ispitivanje kuta kvašenja Dataphysics OCA30 [22]**

Provedeno je mjerenje kontaktnog kuta referentnim tekućinama, destiliranom vodom, glicerolom te dijodometanom. Zbog specifičnih polarnih karakteristika bilo koje od tekućina, za utvrđivanje slobodne površinske energije čvrstih uzoraka nije dovoljno izvršiti mjerenje kuta kvašenja s jednom već barem s dvije tekućine.

U ovom radu mjerenje se obavilo s tri različite referentne tekućine: jednom izraženo polarnom (destilirana voda), jednom izraženo nepolarnom (dijodmetan) i jednom umjereno polarnom (glicerol). Tablica 5. prikazuje karakteristične površinske napetosti referentnih tekućina.

**Tablica 5. Polarne karakteristike površinske napetosti referentnih tekućina [22]**

Referentne tekućine	Površinska napetost (uk.), mN/m	Disperzna komponenta, mN/m	Polarna komponenta, mN/m	Autor vrijednosti površinske napetosti
Destilirana voda	72,8	21,8	51	Ström i drugi
Glicerol (99,5 %)	63,4	37	26,4	Ström i drugi
Dijodmetan (99 %)	50,8	50,8	0	Ström i drugi

Mjerenje kontaktnog kuta svakom od referentnih tekućina ponavljano je 5 puta na uzorcima svakog od navedenih stanja. Kontakt između tekućine i uzorka je snimljen te je kasnijom obradom video snimaka izvršeno mjerenje kontaktnog kuta. Mjerenja su provedena koristeći metodu *Laplace-Young*. Doziranjem kapljica poznatog i konstantnog volumena od  $0,001 \text{ mm}^3$  na površine uzoraka, uz poznavanje površinske napetosti referentnih tekućina, određivanjem oblika kapljica na površinama uzoraka i mjerenjem kuta kvašenja moguće je izračunati slobodnu površinsku energiju čvrstih površina uzoraka te odrediti iznose njenih sastavnih komponenti.

Svaka snimka ispitivanja/ mjerenja započinje u trenutku kontakta kapljice i površine uzorka. Svaka snimka traje cca. 5 sekundi, mjerenje kuta kvašenja je uvijek izvršeno po prolasku istog vremena (otprilike 2 sekunde) od kontakta i odvajanja kapljice od igle dozatora. Definiranje određenog vremenskog intervala bitno je jer kapljice različitih tekućina na različitim površinama mijenjaju svoju geometriju, te na taj način omogućavamo iste uvjete za svako mjerenje, odnosno ponovljivost. Nakon snimanja ponašanja svake pojedinačne kapljice svih referentnih tekućina na svakom od uzoraka pristupilo se geometrijskoj analizi snimljenog sadržaja. Srednje vrijednosti kutova kvašenja za daljnju analizu dane su u tablici 6.

**Tablica 6. Srednje vrijednosti izmjerenih kutova kvašenja referentnim tekućinama na uzorcima P10 i K10 površina svih stanja obrade**

uzorak	stanje uzorka	destilirana voda	glicerol	dijodmetan
P10	polazno	67,9°	80,7°	53,5°
	nitirano	80,7°	77°	51,6°
K10	polazno	51,45°	68,9°	51,8°
	nitirano	58,3°	75,175°	50,55°

Slobodna površinska energija se javlja kao posljedica privlačnih sila koje djeluju između atoma i molekula. Sile čestica koje se nalaze u masi tvari (okružene su istovrsnim česticama) međusobnog djelovanja su jednake po iznosu ali suprotnog smjera, te se kompenziraju i njihova rezultanta jednaka je nuli. Čestice na površini čvrstog materijala ne mogu u potpunosti kompenzirati sile međudjelovanja, već su te sile kompenzirane tek djelomično i u smjeru čestica ispod same čvrste površine. Suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti iste tvari naziva se površinskom energijom. Logikom kako u prirodi sve teži stanju niže energije, za zaključiti je da istome teži i slobodna površinska energija nekog sustava. Tako će i tekućina tim bolje kvasiti površinu neke čvrste tvari što joj više time smanjuje suvišak energije površinskog sloja. Drugim riječima, što je površinska napetost tekuće faze manja u odnosu na površinsku napetost čvrste faze i kut kvašenja će biti manjeg iznosa [23].

Na veličinu kontaktnog kuta utječe slobodna površinska energija triju faza (čvrste, tekuće i plinovite), a njihova međuzavisnost prikazuje se Laplace-Youngovom jednadžbom [22]:

$$\sigma_s = \gamma_{SL} + \sigma_l \cos \theta \quad (4)$$

gdje su  $\sigma_s$  površinska napetost čvrste tvari,  $\gamma_{SL}$  međufazna napetost između čvrste tvari i tekućine,  $\sigma_l$  površinska napetost tekućine,  $\theta$  kontaktni kut. Utjecaj plinovite faze u ovom izrazu djeluje kao sastavni dio površinske napetosti tekućine  $\sigma_l$ . Određivanje slobodne površinske energije te njezinih komponenata provodi se indirektno mjerenjem kontaktnog kuta između tekućine poznate slobodne površinske energije i čvrste površine ispitivanog uzorka. Kako se u ovom konkretnom slučaju ne radi o površinama koje (sve) svojom hrapavosti odgovaraju izrazito glatkim površinama, već tekuća faza dolazi u dodir i s čvrstom podlogom, ali i s prazninama koje sadrže plinovitu fazu, za određivanje slobodne površinske energije primijenjena je OWRK metoda (Owens, Wendt, Rabel i Kaeble metoda) [22].

Površinska napetost  $\sigma$  svake faze se može rastaviti na polarnu  $\sigma^P$  i disperznu  $\sigma^D$  komponentu površinske napetosti [22]:

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D \quad (5)$$

Owens i Wendt, uvrstavaju jednadžbu za površinsku napetost (5) u Laplace-Youngovu jednadžbu (4), uz sljedeću jednakost za međufaznu napetost sustava čvrsto-tekuće ( $\gamma_{SL}$ ) [22]:

$$\gamma_{SL} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \sqrt{\sigma_l^D \sigma_s^D} - 2 \sqrt{\sigma_l^P \sigma_s^P} \quad (6)$$

gdje je  $\sigma_l$  površinska napetost tekuće faze,  $\sigma_s$  površinska napetost krute faze,  $\sigma^D$  disperzna komponenta, a  $\sigma^P$  polarna komponenta površinske napetosti. Uvrštavanjem jednadžbi (5) i (6) u (4) moguće je doći do izraza za izračunavanje kuta kvašenja za neki poznati sustav površina čemu je doprinio Kaebler kombiniranjem više tekućina, a Rabel izrazom za određivanje polarne i disperzne komponente površinske napetosti [22]:

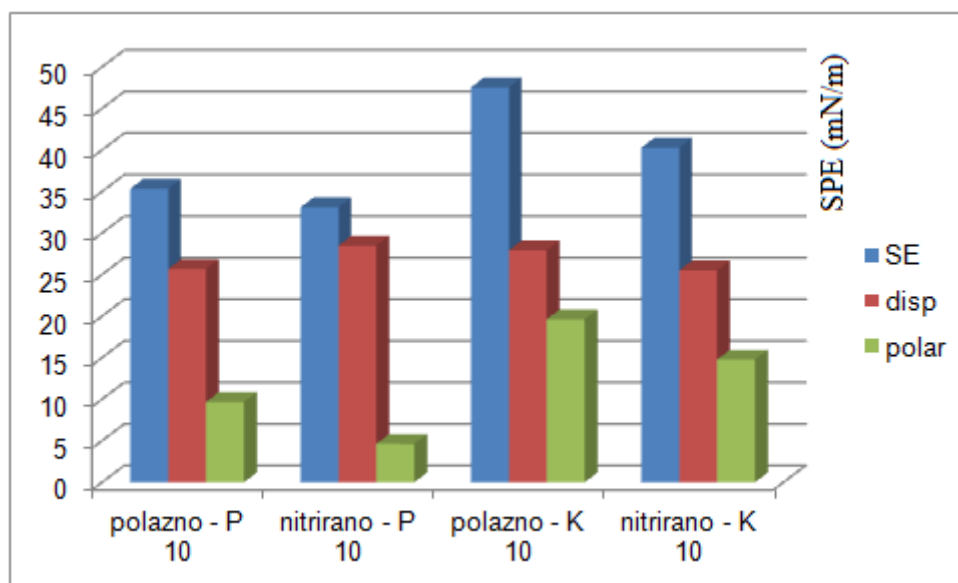
$$\frac{(1 + \cos \theta) \sigma_s}{2 \sqrt{\sigma_s^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (7)$$

gdje je  $\sigma_s$  površinska napetost krute faze,  $\sigma_l$  površinska napetost tekuće faze, a  $\sigma^D$  disperzna komponenta površinske napetosti,  $\sigma^P$  polarna komponenta površinske napetosti.

Izračunavanjem srednjih vrijednosti kutova kvašenja svih navedenih referentnih tekućina, program navedenim proračunima daje konačne vrijednosti slobodnih površinskih energija i njenih komponenata za uzorke svih ispitivanih stanja. Rezultati su prikazani u tablica 7. te histogramski na slici 25.

**Tablica 7. Rezultati analize slobodne površinske energije uzoraka**

STANJE UZORKA	SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA, mN/m	DISPERZNA KOMPONENT, mN/m	POLARNA KOMPONENT, mN/m
polazno - P 10	35,35	25,68	9,67
nitirano - P 10	33,12	28,5	4,63
polazno - K 10	47,55	27,94	19,62
nitirano - K 10	40,3	25,52	14,78

**Slika 25. Grafički prikaz promijene vrijednosti slobodne površinske energije te njezine disperzne i polarne komponente**

Ako se kapljica destilirane vode (kao najpolaranija kapljica s kojom se radilo ispitivanje) dobro disperzira (rasprši) po površini uzorka (mali kut kvašenja) tada su i pojedine komponente slobodne površinske energije nekih čvrstih faza polarne. Nasuprot tomu neke pojedine komponente slobodne površinske energije nekih čvrstih faza biti će disperzne ako se nanese kapljica dijodmetana (kao isključivo disperzne kapljice sa kojom se radilo ispitivanje) dobro disperzira po površini uzorka.

Analizirajući i uspoređujući rezultate iz tablica 6. i 7. možemo uočiti da se na uzorku P10 smanjila slobodna površinska energija (SPE) nakon postupka nitiranja u plazmi. To potvrđuje i činjenica da se kut kvašenja mjeren doziranjem sa najpolarnijom tekućinom (destiliranom vodom) promijenio za cca. 13° nakon postupka nitiranja u plazmi. Iako se SPE

na uzorku P10 smanjila nakon nitriranja u plazmi, disperzna komponenta SPE se povisila nakon postupka nitriranja u plazmi. Samim time polarna komponenta SPE se smanjila. Iz takvih rezultata možemo zaključiti da je površina uzorka P10 nakon procesa nitriranja u plazmi postala hidrofobnija.

Slični rezultati pojavili su se i ispitivanjem uzorka K10. SPE se nakon ionskog nitriranja smanjila za cca. 15 %, od toga se disperzna faza SPE smanjila za 5 %, odnosno polarna faza SPE se smanjila za cca. 10 %.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su površine nakon postupka nitriranja u plazmi postale disperzivnije, odnosno površine manje disperziraju (kvase) najpolarniju tekućinu po svojoj površini. To nas navodi na zaključak da će slabijim kvašenjem površine doći i do manje korozije u prisustvu naglašeno polarnih tekućina poput različitih vodenih otopina na površini uzoraka, to jest postoji mogućnost da će uzorci postati korozijski postojaniji.

## 8. Hrapavost površine

Hrapavost površine, često samo hrapavost, mjera je za teksturu površine. Hrapavost tehničkih površina pa tako i supstrata i prevlaka ima velik utjecaj na kvalitetu promatranog dijela kao i njegove trajnosti jer površine su tijekom svojeg životnog ciklusa izložene različitim vrstama opterećenja. Jedna od najznačajnijih opterećenja su mehanička i kemijska opterećenja, koja za posljedicu imaju trošenje elemenata u dodiru i korozijsko djelovanje. Površinska hrapavost se definira kao sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta, a uzrokovana je postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima (mikrostruktura materijala, greške u vođenju alatnog stroja, deformacije uslijed cikličkog naprezanja).

Hrapavost se kvantificira vertikalnim odstupanjima stvarne površine od njenog idealnog oblika. Ako su ta odstupanja velika- površina je gruba, a ako su mala- površina je glatka. Hrapave se površine obično troše brže i imaju veće koeficijente trenja od glatkih površina. Veličina hrapavosti može utjecati na brzinu korozije [24,25].

Ispitivanje hrapavosti površina uzoraka prije i nakon provedbe postupka ionskog nitriranja provedeno je na elektroničko-mehaničkom uređaj s ticalom Perthometer S8P (slika 26.) u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina, FSB-a, UNIZG-a prema normama ISO 4288:1996, ISO 4287:1997 i ISO 3274:1996.



Slika 26. elektroničko-mehaničkom uređaj s ticalom Perthometer S8P [26]

Parametri ispitivanja hrapavosti površine:

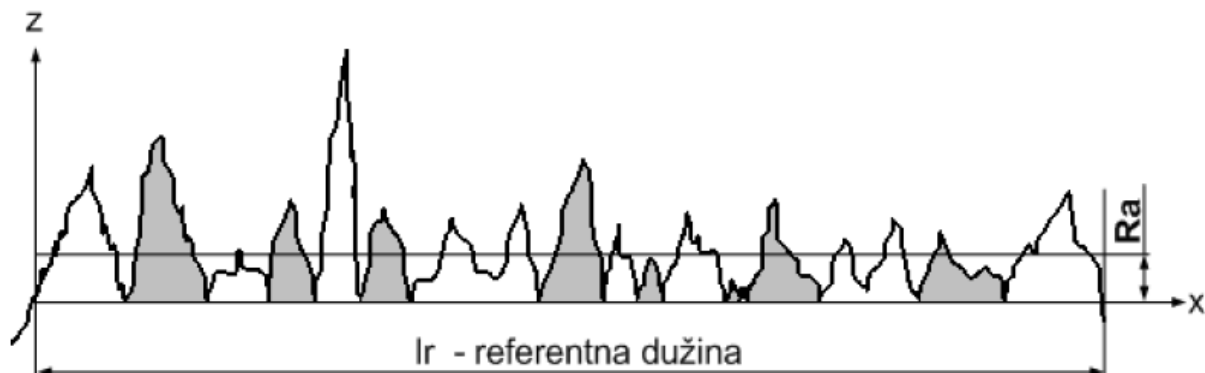
- vođenje s jednom nožicom, ticalo radijusa  $r = 5 \mu\text{m}$ ,
- broj tragova-  $N=6$ ,

- duljina ispitivanja-  $l_t$  ( $l_t = 7 \cdot l_r$ )=0.560 mm,
- duljina vrednovanja-  $l_n$  ( $l_n = 5 \cdot l_r$ )=0.40 mm,
- referentna duljina-  $l_r$  je iznosom jednaka graničnoj vrijednosti električnog filtra  $\lambda_c=0.080$ mm.

Mjerenja su provedena s ciljem uočavanja promjena parametara hrapavosti površina nakon postupka nitriranja u plazmi.

Osnovni parametar hrapavosti na koji se velika većina znanstvenih publikacija referira jest parametar  $R_a$ .

$R_a$  predstavlja aritmetičku sredinu apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije (referentne dužine) –  $l_r$  (slika 27.).



Slika 27. Srednje aritmetičko odstupanje  $R_a$  [25]

Međutim  $R_a$  ne daje nikakve informacije o obliku nepravilnosti na površini. Moguće je dobiti slične  $R_a$  vrijednosti za vrlo različite profile. Iz tog razloga je korisno navesti parametre  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_z$  (slika 27.) Na slikama 27. i 28. os  $x$  predstavlja srednju liniju profila.

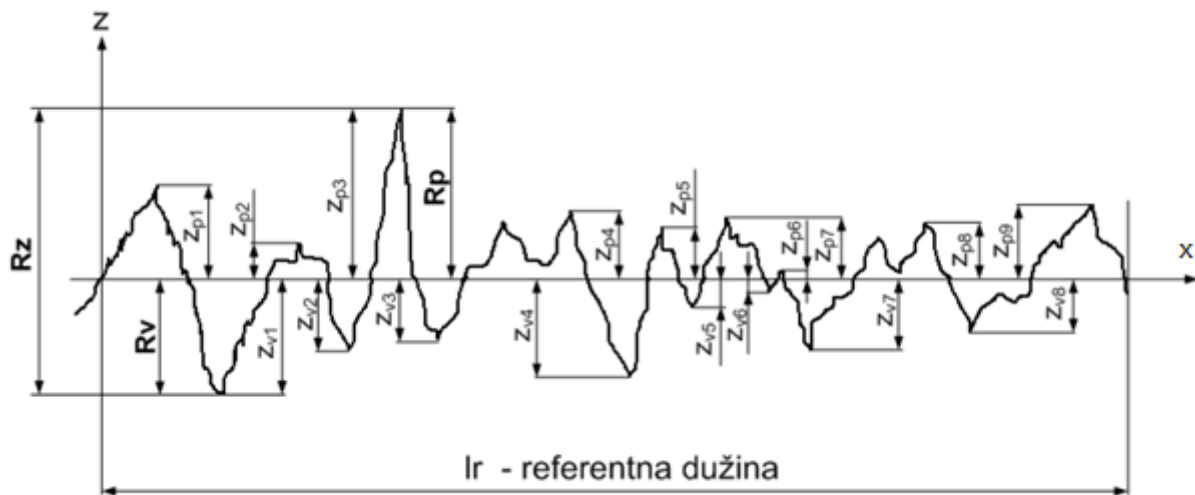
$R_p$ - najveća visina vrha profila na referentnoj dužini.

$R_v$ - najveća dubina dola profila na referentnoj dužini.

$R_z = R_p + R_v$  je najveća visina profila unutar referentne dužine.



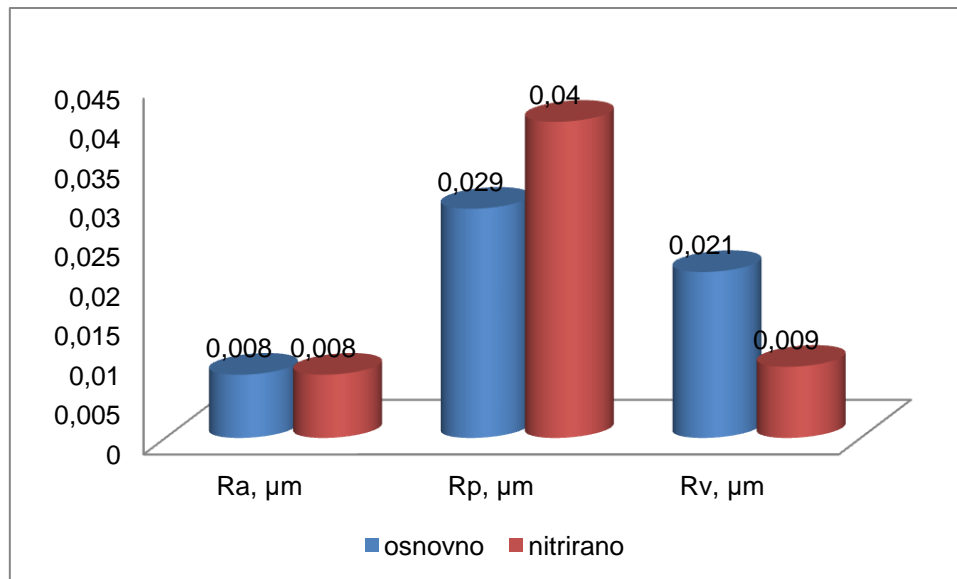
Teško je jednim amplitudnim parametrom, kao što je  $Ra$ , prikazati površinu dosljedno i učinkovito. Zbog toga se za stratificirane površine karakterizacije provodi na osnovu krivulja udjela materijala. Dva važna aspekta profila razmatraju se odvojeno: gornja površina koju obično dobijemo brušenjem i duboki dolovi koji ostanu netaknuti obradom. Gornja površina određuje period uhodavanja, tijelo definira karakteristike trošenja, a dolovi karakteristike podmazivanja.



Slika 28. Vrijednosti  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_z$  na profilu hrapavosti [25]

Tablica 8. Prikazuje srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak P10

parametri hrapavosti P 10	osnovno	nitrirano	promjena (nitrirano-osnovno)
$R_a, \mu\text{m}$	0,008	0,008	0
$R_z, \mu\text{m}$	0,05	0,049	-0,001
$R_p, \mu\text{m}$	0,029	0,04	0,011
$R_v, \mu\text{m}$	0,021	0,009	-0,012



**Slika 29. Grafički prikaz promjene parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak P10**

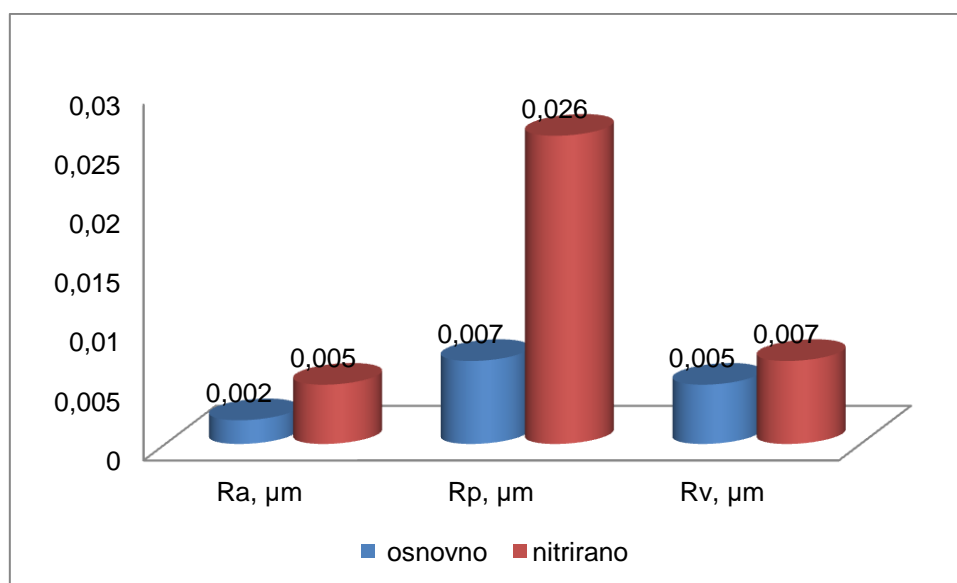
Nakon provedenog procesa nitriranja u plazmi parametar  $Ra$  ostao je u oba uzorka gotovo nepromijenjen. Kao što je prethodno navedeno parametar  $Ra$  ne daje stvarnu informaciju o promijeni hrapavosti površine, to jest ne otkriva mijenja li se hrapavost površine na račun rasta vrhova ili produbljivanja dolova profila. S druge strane, ukoliko bi se dogodilo da promjene visina vrhova i dubina dolova imaju podjednak trend,  $Ra$  ne bi ukazao na prisutnu promjenu. Zato će daljnja analiza pokazati promjenu ostalih parametara, osobito bitnih  $Rp$  i  $Rv$ .

Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine prikazani su u tablicama 8. i 9., te radi lakše usporedbe i histogramski na slikama 29. i 30.

Iz priloženih rezultata za uzorak P10 uočljivo je da se parametar  $Rv$  smanjio, odnosno smanjila se dubina dolova profila hrapavosti. Dolovi profila su se u procesu ionskog nitriranja zapunili. Parametar  $Rp$  se povećao, dakle povećala se visina vrhova profila. Do promjene parametra  $Rp$  došlo je uslijed pomicanja srednje linije profila.

**Tablica 9. Prikazuje srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak K10**

parametri hrapavosti K 10	osnovno	nitrirano	promjena (nitrirano-osnovno)
Ra, $\mu\text{m}$	0,002	0,005	0,003
Rz, $\mu\text{m}$	0,012	0,033	0,021
Rp, $\mu\text{m}$	0,007	0,026	0,019
Rv, $\mu\text{m}$	0,005	0,007	0,002

**Slika 30. Grafički prikaz promjene parametara hrapavosti površine prije i nakon procesa ionskog nitriranja za uzorak K10**

Promjena parametra  $R_p$  za uzorak K10 veća je u usporedbi sa istim parametrom promjene za uzorak P10 nakon ionskog nitriranja. Međutim, promjena parametra  $R_v$  za uzorak K10 suprotnog je predznaka u odnosu na isti parametar promijene uzorka P10. Odnosno kao što je već navedeno dolovi profila uzorka P10 su se smanjivali, dok su se dolovi profila hrapavosti za uzorak K10 povećavali (produbili). Moguće je da se i u uzorku pomakla srednja linija profila što se referira kao povećanje parametra  $R_p$ , a vrhovi profila u stvarnosti nisu rasli.

Iz dobivenih rezultata i analize istih uočeno je sljedeće, na uzorku K10 koji ima viši maseni udio WC-a u površini, te koji u površini nema (Ti, Ta, Nb)C došlo je do veće promjene parametara hrapavosti.

Pretpostavka je da se WC više degradira uslijed ionskog čišćenja (*sputtering*) odnosno bombardiranja površine uzorka ionima od (Ti, Ta, Nb)C. Dakle samim time se i topografija površina uzorka K10 više degradirala uslijed postupka u odnosu na uzorak P10. Kod uzorka P10 moguće je da se parametar *Ra* uopće nije promijenio baš zbog činjenice što su veliki poligonalni (Ti, Ta, Nb)C štitili WC od degradacije. Što se tiče promjene parametra *Rv* u uzorku P10, odnosno zapunjavanja dolova profila, jedna od mogućnosti je da su se čestice (Ti, Ta, Nb)C odvojile uslijed bombardiranja površine ionima, te zapunile dolove profila.

## 9. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja karakteristike površinskih slojeva tvrdih metala na bazi WC-Co, dvije vrste uzoraka tvrdih metala (P10 i K10) površinski su modificirani postupkom nitriranja u plazmi. Na uzorcima su provedena sljedeća ispitivanja: određivanje parametara hrapavosti površine, mjerenje kuta kvašenja i slobodne površinske energije te morfološka analiza.

Iz rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- provođenjem postupka nitriranja u plazmi za uzorke tvrdih metala na bazi WC-Co ne uočavaju se značajnije promijene mikrostrukture, te nije uočen nastanak novih faza na površini tvrdih metala,
- EDS analizom uočeno je da niti u jednom uzorku nije registrirana pojava dušika po provedenom postupku nitriranja u plazmi,
- mjerenjem kuta kvašenja i određivanjem slobodne površinske energije može se zaključiti da su površine nakon postupka nitriranja u plazmi postale disperzivnije, odnosno površine manje disperziraju (kvase) najpolarniju tekućinu po svojoj površini,
- Nakon provedenog procesa nitriranja u plazmi parametar *Ra* ostao je u oba uzorka gotovo nepromijenjen.

Nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi očekivao se nastanak novih spojeva Co i N na površini tvrdih metala, do čega nije došlo. Jedan od mogućih razloga što nije došlo do očekivanih spojeva je taj da nije ispravno proveden postupak nitriranja, a što primjenjenim metodama kvantifikacije nismo mogli potvrditi. Također, u budućim istraživanjima trebalo bi variranjem tehnoloških parametara nitriranja u plazmi pokušati postići spoj Co i N, prvenstveno podizanjem temperature procesa.

**LITERATURA**

- [1] T. Kilner, A. J. Dempsey, R. M. Pilliar, G. C. Weatherly: The effects of nitrogen additions to acobalt-chromium surgical implant alloy, *Journal of Materials Science*, 22(1987)2, 575–580.
- [2] Predel B.: Co-N (Cobalt-Nitrogen). *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry vol 5c.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993, 1-3.
- [3] Tehnologija proizvodnje nemetalnog i klasičnog tvrdog metala, SinterMAK d.o.o.
- [4] Hugo M. Ortner, Peter Ettmayer, Hans Kolaska, Ivi Smid: The history of the technological progress of hardmetals, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49(2015)3, 3-8.
- [5] T. Aleksandrov Fabijanić: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Disertacija, FSB, Zagreb, 2014.
- [6] <http://www.hero-m.mse.kth.se/page.php?pid=141>.
- [7] Lj. Slokar: Metalurgija praha i sinter materijali, Metalurški fakultet, interna skripta Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2015.
- [8] G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2002.
- [9] <http://www.calphad.com/tungsten-cobalt-carbon.html>.
- [10] B. Roebuck, M. Gee, E.G. Bennett, R. Morrell: Centre for Materials Measurement and Technology, NPL: A National Measurement Good Practice Guide No. 20, *Mechanical Tests for Hardmetals*, 1999.
- [11] Siphilisiwe Ndlovu: The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale, Doktorski rad, Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.
- [12] Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Jin-Kook Yoon, Jung-Mann Doh: Consolidation of ultra fine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(2007)1, 46-52.
- [13] F. Thümmeler, R. Oberacker, *An Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, London, 1993.
- [14] S. Sinan Akkaya, Erdem Sireli, Berk Alkan, M. Kursat Kazmanli, Mustafa Ürgen: Effect of cathodic arc plasma treatment on the properties of WC–Co based hard metals, *Surface & Coatings Technology*, 206(2011)7, 1759–1764

- [15] C. F. Barbatti, F. Sket, J. Garcia, A. Pyzalla: Influence of binder metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals (W, Ti) C, *Surface & Coatings Technology* 201(2006), 3314-3327.
- [16] F. Cajner: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, nastavni materijali 2012./2013, Predmet "Toplinska obrada", Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2012.
- [17] D. Krumes: Toplinska obrada, Strojarški fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [18] D. zur Megede, E. Heitz, Mater: Das Korrosionsverhalten von Hartmetall-Verbundwerkstoffen in chloridhaltigen wäßrigen Lösungen, . *Materials and Corrosion*, 37(1986)207, 207–294.
- [19] Andres Bernal: Investigation on nitriding with emphasis in plasma nitriding process, current technology and equipment, MATERIALS PROCESSING ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY - KTH STOCKHOLM -100 44, January 2006.
- [20] <http://steel.ndsl.kr/htm/Co-N.htm>.
- [21] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/spojevi.html>.
- [22] Ivan Kumić, Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Disertacija, FSB, Zagreb, 2016.
- [23] T. Cigula: Kvalitativna analiza slobodnih površina tiskovnih formi, Doktorski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [24] Mahović, S.: Predavanja– Hrapavost, FSB, Zagreb, 2011.
- [25] Runje, B.: Predavanja– Teorija i tehnika mjerenja, FSB, Zagreb, 2010.
- [26] Ante Jović, Završni rad, Umjeravanje elektroničko – mehaničkog uređaja s ticalom (surtronic 25), FSB, Zagreb, 2012