

# Tribološka svojstva prevučenih i neprevučenih tvrdih metala

---

**Delić, Korana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:965473>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-15**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Korana Delić**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

## **TRIBOLOŠKA SVOJSTVA PREVUČENIH I NEPREVUČENIH TVRDIH METALA**

Mentor:

Doc. dr. sc. Željko Alar, dipl. ing.

Student:

Korana Delić

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Željku Alaru na susretljivosti, stručnoj pomoći i prilici za pisanje ovoga rada. Posebne riječi pohvale upućujem asistentu Matiji Sakomanu na organizaciji eksperimentalnog dijela rada i konstantnoj pomoći prilikom njegove izrade.

Zahvaljujem i doc. dr. sc. Suzani Jakovljević na pomoći oko izrade SEM snimaka, te dr. sc. Gorani Baršić za mjerenja parametara hrapavosti.

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

Korana Delić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

|  |        |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum  | Prilog |
| Klasa:   |        |
| Ur.broj:   |        |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **KORANA DELIĆ** Mat. br.: 0035179168

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **TRIBOLOŠKA SVOJSTVA PREVUČENIH I NE PREVUČENIH TVRDIH METALA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COATED AND UNCOATED HARDMETALS**

Opis zadatka:

Tvrđi metali posjeduju povoljna svojstva kao što su visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, visok modul elastičnosti, visoka tlačna čvrstoća što omogućuje njihovu alatnu primjenu. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina teži primjeni ultrafinih čestica praha i naprednih postupka metalurgije praha i inženjerstva površina kojima se postiže znatno poboljšanje svojstava proizvoda. Jedan od mogućih postupaka prevlačenja je i plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Uspješno prevlačenje tvrdih metala omogućuje njihove primjene pri većim brzinama rezanja, manje tolerancije i duži vijek trajanja alata. Kvantifikacija otpornosti na trošenje prisutnim mehanizmima dotrajavanja alata ključan je korak pri razvoju alata naprednih svojstava.

U radu je potrebno sljedeće:

1. Opisati današnje značenje tvrdih metala i istaknuti njihova najvažnija svojstva.
2. Opisati postupak metalurgije praha.
3. Navesti područja primjene tvrdih metala.
4. Navesti razloge prevlačenja tvrdih metala i njihov utjecaj na konačna svojstva reznih alata.
5. Na komercijalno dostupnom alatu od tvrdog metala i onom prevučenom PACVD postupkom ispitati otpornost na trošenje nekom od raspoloživih metoda.
6. Ispitati hrapavost površine uzorka (alata) prije, nakon prevlačenja i nakon ispitivanja otpornosti trošenju nekom od raspoloživih metoda.
7. Obraditi i analizirati rezultate mjerenja.
8. Donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

5. svibnja 2016.

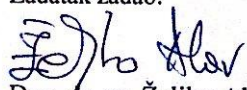
Rok predaje rada:

7. srpnja 2016.


Predvideni datum obrane:

13., 14. i 15. srpnja 2016.

Zadatak zadao:

  
Doc. dr. sc. Željko Alar

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

## SADRŽAJ

|   |     |
|---|-----|
| SADRŽAJ .....   | I   |
| POPIS SLIKA .....   | II  |
| POPIS TABLICA.....  | IV  |
| POPIS OZNAKA .....  | V   |
| SAŽETAK.....  | VI  |
| SUMMARY .....   | VII |
| 1. UVOD.....  | 1   |
| 2. TVRDI METALI .....   | 2   |
| 2.1. Metalurgija praha .....  | 2   |
| 2.1.1. Karakterizacija praha .....                                    | 4   |
| 2.1.2. Miješanje.....   | 6   |
| 2.1.3. Kompaktiranje praha.....                                       | 6   |
| 2.1.4. Sinteriranje .....   | 8   |
| 2.2. Svojstva tvrdih metala.....                                      | 10  |
| 2.3. Područja primjene tvrdih metala .....                            | 13  |
| 3. PREVLAČENJE TVRDIH METALA .....                                    | 16  |
| 3.1. Tvrde prevlake .....   | 17  |
| 3.1.1. Titan nitrid (TiN) .....                                       | 19  |
| 3.1.2. Titan karbo-nitrid (TiCN) .....                                | 21  |
| 3.2. PACVD postupak.....  | 22  |
| 4. OTPORNOST NA EROZIJSKO TROŠENJE .....                              | 25  |
| 4.1. Erozijska čestica.....   | 25  |
| 4.2. Utjecajne veličine.....  | 27  |
| 5. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 30  |
| 5.1. Plan i provedba ispitivanja.....                                 | 30  |
| 5.2. Izrada uzoraka .....   | 31  |
| 5.3. Prevlačenje uzoraka .....  | 32  |
| 5.4. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje.....                | 33  |
| 5.5. Analiza uzoraka skeniranjem elektronskim mikroskopom (SEM) ..... | 37  |
| 5.6. Mjerenje parametara hrapavosti .....                             | 38  |
| 6. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 40  |
| 6.1. Gubitak mase erozijskim trošenjem .....                          | 40  |
| 6.2. Parametri hrapavosti površine.....                               | 45  |
| 7. ZAKLJUČAK.....   | 50  |
| LITERATURA.....   | 51  |
| PRILOZI.....  | 52  |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| Slika 1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [1] .....   | 2  |
| Slika 2. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [1]...                  | 4  |
| Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [1].....   | 5  |
| Slika 4. Postupak jednoosnog kompaktiranja u kalupu [1].....  | 7  |
| Slika 5. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [1].....                                     | 9  |
| Slika 6. Ovisnost tvrdoće o %Co [1].....  | 11 |
| Slika 7. Ovisnost lomne žilavosti o %Co za pojedine skupine tvrdih metala [1] .....                         | 12 |
| Slika 8. Razne primjene tvrdih metala [6]:.....   | 14 |
| Slika 9. Udjeli troškova proizvodnje [8] .....  | 17 |
| Slika 10. Vrste struktura tvrdih prevlaka [9].....  | 18 |
| Slika 11. Svrđlo djelomično prekriveno slojem TiN [11].....   | 20 |
| Slika 12. Shematski prikaz strukture gradijentne TiCN prevlake [9] .....                                    | 22 |
| Slika 13. Shematski prikaz PACVD uređaja [9] .....  | 23 |
| Slika 14. Proces na površini supstrata za vrijeme prevlačenja PACVD postupkom [10].....                     | 24 |
| Slika 15. Proces trošenja erozijom česticama [16].....  | 26 |
| Slika 16. Jedinični sudar krute čestice s trošenom površinom [14] .....                                     | 26 |
| Slika 17. Utjecaj kuta udara na erozijsko trošenje krutim česticama [10] .....                              | 27 |
| Slika 18. Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje [10] .....                                  | 28 |
| Slika 19. Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu udara od 90°<br>[10] ..... | 28 |
| Slika 20. Oblik i dimenzije ispitanih uzoraka .....   | 30 |
| Slika 21. Peć za sinteriranje u atmosferi vodika proizvođača Alfa tim d.o.o., Hrvatska [1] ...              | 31 |
| Slika 22. PACVD uređaj tvrtke Rübige instaliran na Fakultetu strojarstva i brodogradnje [10]<br>.....       | 32 |
| Slika 23. Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupki .....   | 33 |
| Slika 24. Laboratorijska vaga .....   | 34 |
| Slika 25. Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju [15].....   | 35 |
| Slika 26. Čestice kvarcnog pijeska prikazane na: (a) SEM snimci [10]; (b) u posudi.....                     | 36 |
| Slika 27. Uređaj Tescan Vega TS5136LS, pretražni elektronski mikroskop (SEM) [15].....                      | 37 |
| Slika 28. Princip rada SEM-a .....  | 38 |
| Slika 29. Oprema za ispitivanje hrapavosti: (a) Perthometer S8P; (b) TimeGroup, MU 64-570<br>.....          | 39 |
| Slika 30. Gubitak mase uzorka 1 u ovisnosti o kutu upada erodenta.....                                      | 41 |
| Slika 31. Dino-Lite snimke površine uzorka 1:.....  | 41 |
| Slika 32. Snimke površine uzorka 1 dobivene svjetlosnim mikroskopom: .....                                  | 41 |
| Slika 33. Gubitak mase uzorka 2 u ovisnosti o kutu upada erodenta.....                                      | 42 |
| Slika 34. Površina uzorka 2 nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 60° dobivena: .....                   | 42 |
| Slika 35. Gubitak mase uzorka 3 u ovisnosti o kutu upada erodenta.....                                      | 43 |
| Slika 36. Površina uzorka 3 nakon trošenja pod kutom od 90° dobivena:.....                                  | 43 |
| Slika 37. Usporedba gubitaka mase ispitivanih uzoraka u ovisnosti o kutu upada erodenta ...                 | 44 |
| Slika 38. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 1 prije i poslije erozijskog<br>trošenja .....  | 46 |
| Slika 39. SEM snimke površine uzorka 1 uz povećanje od 400x: .....  | 46 |
| Slika 40. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 2 prije i poslije erozijskog<br>trošenja .....  | 47 |

---

|   |    |
|---|----|
| Slika 41. SEM snimke površine uzorka 2 uz povećanje od 400x: .....                                      | 47 |
| Slika 42. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 3 prije i poslije erozijskog trošenja ..... | 48 |
| Slika 43. SEM snimke površine uzorka 3 uz povećanje od 400x: .....                                      | 48 |
| Slika 44. SEM snimka površine uzorka 3 poslije trošenja uz povećanje od 2000x .....                     | 49 |



**POPIS TABLICA**

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1. Svojstva tvrdih metala tipa WC-Co [4] .....   | 11 |
| Tablica 2. Područja primjene različitih vrsta tvrdih metala [1].....   | 15 |
| Tablica 3. Poboľjšane karakteristike reznih alata nakon prevlaćenja površine [7] .....                                 | 19 |
| Tablica 4. Gubitak mase ovisno o kutu upada kvarcnog pijeska/erodenta .....  | 40 |
| Tablica 5. Vrijednosti parametara hrapavosti površine za sve uzorke prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja..... | 45 |

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b>          | <b>Jedinica</b> | <b>Opis</b>                            |
|------------------------|-----------------|--|
| $D$                    | mm              | promjer na kojem su pričvršćeni uzorci |
| $n_{\text{okr}}$       | okr/min         | broj okretaja osovine                  |
| $R_{\text{max}}$       | $\mu\text{m}$   | maksimalna dubina hrapavosti           |
| $R_z$                  | $\mu\text{m}$   | najveća visina profila hrapavosti      |
| $R_a$                  | $\mu\text{m}$   | srednje aritmetičko odstupanje profila |
| $T_t$                  | K               | temperatura taljenja                   |
| $v_u$                  | m/s             | brzina vrtnje uzoraka                  |
| $\Delta m$             | g               | gubitak mase                           |
| $\Delta m_{\text{uk}}$ | g               | ukupni gubitak mase                    |

## SAŽETAK

U radu su navedene prednosti prevlačenja reznih alata od tvrdih metala, kao i utjecaj prevlačenja na njihova konačna svojstva. Na uzorke od tvrdog metala nanese su TiN i TiN/TiCN tvrde prevlake uz pomoć plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD). Opisan je cjelovit postupak ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje, a rezultati su prikazani kao gubitak mase nakon 45 minuta trošenja kvarcnim pijeskom pod kutovima od 30°, 60° i 90°. Trošene površine su analizirane svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom. Prikazani su i rezultati hrapavosti površina prije i nakon trošenja erozijom. Prevučeni uzorci pokazuju bolju otpornost erozijskom trošenju pri ispitivanim kutovima u odnosu na neprevučeni uzorak, dok je do povećanja parametara hrapavosti nakon erozijskog trošenja došlo kod svih uzoraka.

Ključne riječi: tvrdi metali, erozijsko trošenje, PACVD, TiN, TiN/TiCN

## **SUMMARY**

This paper states the advantages for use of coatings on hardmetal cutting tools as well as the influence of coatings on their final properties. TiN and TiN/TiCN hard coatings are deposited on hardmetal samples by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD). The entire procedure of examining erosion resistance is described, and the results are presented as weight loss after 45 minutes of wear with quartz sand at angles of 30°, 60° and 90°. Worn surfaces were analysed by optical microscope and scanning electron microscope. Results of surface roughness before and after erosion wear are shown as well. Coated samples showed better resistance to erosive wear at impact angles in relation to non-coated sample, while an increase in the roughness parameters after erosion wear occurred in all samples.

Key words: hardmetals, erosive wear, PACVD, TiN, TiN/TiCN

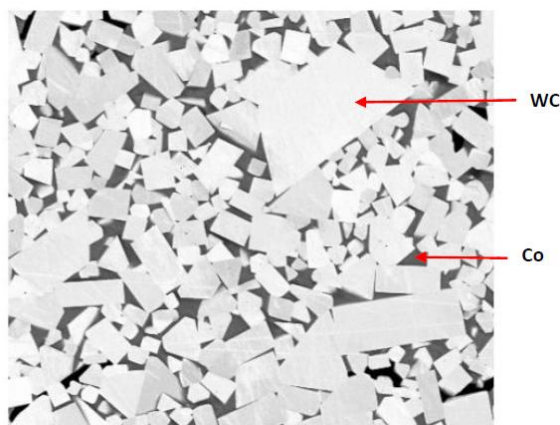
## 1. UVOD

Tvrđi metal ili Widia (ime nastalo od njemačkog izraza „wie diamant“) je kompozitni materijal prvi put proizveden 1927. godine metalurgijom praha [1]. Zbog povoljne kombinacije WC čestica u mekoj matrici ovaj materijal posjeduje odlična mehanička svojstva kao što su visoka tvrdoća, otpornost na trošenje, visok modul elastičnosti i tlačna čvrstoća, itd. Tijekom godina došlo je do značajnih modifikacija najčešće korištenog tvrdog metala na bazi WC-Co što je omogućilo njegovu primjenu u rudarstvu, građevinarstvu, obradi nemetala, plastike, keramike, drva i svih vrsta metala. Ipak, glavna primjena ostala je u području obrade metala gdje su suvremeni rezni alati izrađeni od tvrdih materijala doveli do značajnih promjena.

Zbog djelovanja opterećenja tijekom obrade izratka dolazi do trošenja oštrice alata što uzrokuje pad brzina rezanja, manje tolerancije izratka i kraći vijek trajanja alata. S ciljem smanjenja navedenih problema na površinu reznih alata nanose se tanke tvrde prevlake. Riječ je o prevlakama koje su od iznimne važnosti za industriju jer njihovom primjenom dolazi do povećanja otpornosti na trošenje, koroziju, naljepljivanje odvojenih čestica na alat, itd. - što značajno doprinosi produljenju radnog vijeka alata. Stoga se danas posebna pažnja pridodaje razvoju kvalitetnih postupaka prevlačenja koji dovode do značajnih ušteda na reznim alatima, skraćanju tehnološkog procesa obrade odvajanjem čestica i sniženju troškova izrade reznih alata.

## 2. TVRDI METALI

Tvrđi metali na bazi WC-Co najstariji su predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praša. Njihova odlična mehanička svojstva proizlaze iz tvrdog i krhkog WC, te mekše i žilavije matrice koju u većini slučajeva čini Co u udjelu između 3 i 25 % [1]. Zadaća Co je dvostruka, u prvom redu mora osigurati tekuću fazu tijekom sinteriranja (što rezultira velikom brzinom zgušnjavanja i velikom konačnom gustoćom), a potom treba razviti dvojaku dvofaznu ili višefaznu mikrostrukturu s velikom savojnom čvrstoćom i lomnom žilavošću. Dvofazna mikrostruktura WC-Co prikazana je na slici 1., a definirana je veličinom zrna karbidne faze, te volumnim udjelom i sastavom Co matrice. Ovisno o veličini zrna karbidne faze tvrđi metali mogu imati nano ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ), ultra finu ( $0,2 - 0,5 \mu\text{m}$ ), submikron ( $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ ), finu ( $0,8 - 1,3 \mu\text{m}$ ), srednju ( $1,3 - 2,5 \mu\text{m}$ ), grubu ( $2,5 - 6 \mu\text{m}$ ) ili ekstra grubu ( $> 6 \mu\text{m}$ ) strukturu. Svaka od navedenih struktura daje drugačije kombinacije mehaničkih svojstava čime se osigurava široko područje primjene tvrdih metala.



Slika 1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [1]

### 2.1. Metalurgija praša

Tvrđi metali proizvode se postupcima metalurgije praša, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Metalurgija praša je proces u kojem se iz proizvedenih čvrstih čestica metala, legure ili keramike promjera do  $150\mu\text{m}$  dobivaju proizvodi unaprijed određenog oblika i svojstava [2]. Postupci metalurgije praša sastoje se od

četiri osnovne tehnološke operacije: proizvodnje praha, stvaranja mješavine prahova, kompaktiranja praha i sinteriranja, a mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine [2]:

1. konvencionalni postupci i
2. postupci kojima se postižu pune gustoće.

Konvencionalni postupci sinteriranja najčešće su korišteni postupci proizvodnje gotovih dijelova metalurgijom praha. Karakteriziraju ih osnovne tehnološke operacije (slika 2.) tijekom kojih je potrebno uzeti u obzir čitav niz čimbenika. Proces započinje s izborom polaznih prahova i aditiva nakon čega slijedi miješanje praha osnovnog materijala i matrice uz dodatak tekućeg medija koji vodi ka smanjenju trenja između čestica praha i mlina. Postupak miješanja praha obuhvaća i proces sušenja mješavine pri čemu dolazi do uklanjanja tekućeg medija. U cilju što boljeg oblikovanja gotovog proizvoda provodi se plastifikacija kako bi se prah doveo u stanje tečenja. Nakon kompaktiranja praha u kalupu primjenom vertikalnog kretanja klipa provodi se postupak sinteriranja u pećima različitih (kontroliranih) atmosfera. Povišene temperature i duže vrijeme sinteriranja pomažu kod smanjenja pora i povećanja densifikacije. Na taj način se poboljšavaju mehanička svojstva poput rastezne čvrstoće, duktilnosti, žilavosti i dinamičke izdržljivosti. Prilikom sinteriranja mogu se primijeniti dva različita mehanizma sinteriranja – sinteriranje u krutoj i sinteriranje u tekućoj fazi, a koji će se mehanizam od ta dva izabrati ovisi o maksimalnoj temperaturi ciklusa sinteriranja [1, 2].

Postupci za postizanje pune gustoće uključuju: kovanje praha, injekcijsko prešanje metala, vruće izostatičko prešanje, sabijanje, toplo prešanje i ekstruziju. Razlog njihove primjene jest eliminacija poroziteta koja se zahtjeva za pojedina područja primjene (npr. primjene pri većim opterećenjima gdje su pore koncentrotori naprezanja). Do potpune eliminacije pora u ovim postupcima dolazi se uz pomoć tri mehanizma [2]:

1. plastičnim tečenjem – javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha,
2. puzanjem – javlja se kada su vrijednosti temperatura i naprezanja visoke, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini penjanja dislokacija,
3. difuzijom između granica zrna i kristalne rešetke – javlja se kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ima značajan utjecaj na brzinu zgušnjavanja.



**Slika 2. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [1]**

### 2.1.1. Karakterizacija praha

Postupci i konačni rezultati gotovog sinteriranog dijela određeni su karakteristikama praha jer isti omogućuju optimizaciju pojedinih parametara koji se odnose na mljevenje, kompaktiranje i sinteriranje, ali i na sastav, mikrostrukturu i konačna svojstva gotovog proizvoda. Prije nego što se definiraju parametri za dobivanje gotovog sinteriranog dijela potrebno je definirati karakteristike praha preko [2]:

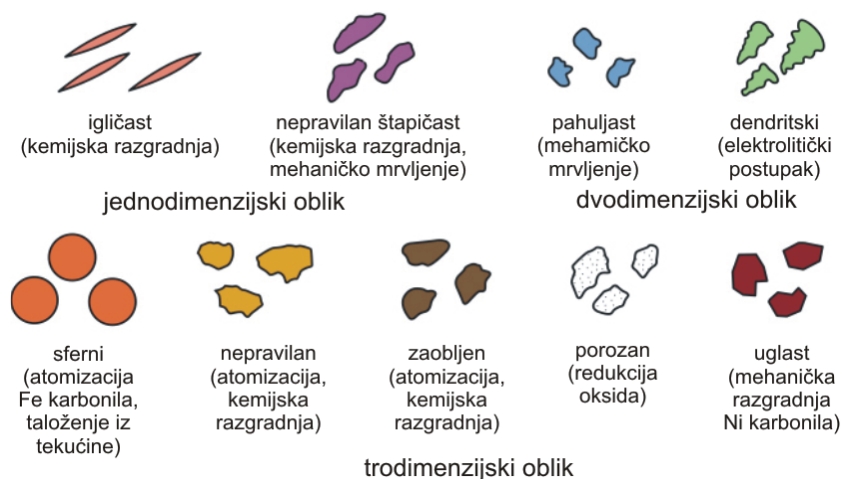
- kemijskih (sastav, čistoća),
- fizikalnih (dimenzije, oblik čestica) i
- metalurških svojstava (nasipna gustoća, stlačivost, brzina tečenja).

Analiza kemijskog sastava prahova uključuje određivanje udjela metalnih i nemetalnih nečistoća koje mogu biti prisutne u elementarnom stanju ili kao spojevi. Da je kemijski sastav praha vrlo bitan čimbenik koji utječe na kasnije operacije postupka metalurgije praha, ali i na konačna svojstva proizvoda, vidljivo je iz procesa sinteriranja. Naime, tijekom sinteriranja moguća je pojava raznih kemijskih reakcija između kompaktiranog komada i atmosfere gdje vrste reakcija i produkti ovise o kemijskom sastavu praha. Vrlo je važna i čistoća praha koja



ovisi o postupku dobivanja praha. Tako recimo stabilni filmovi oksida ili uključene čestice oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zbog svoje abrazivnosti izazivaju nepoželjno povećano trošenje alata. Njihova prisutnost ima nepovoljan utjecaj na mehanička svojstva (naročito na žilavost) jer ne mogu biti razbijeni tijekom procesa sinteriranja [1].

Kako bi se opisao i definirao oblik čestica praha koriste se dvije metode: analiza dimenzija čestica praha i analiza specifične površine čestica praha. Oblik čestica praha ovisi o sirovini i načinu dobivanja praha, a karakterizira se na temelju dimenzionalnosti i konture površine u tri osnovne skupine prikazane na slici 3. Tako čestice praha nepravilnog, štapičastog oblika posjeduju niže vrijednosti nasipne gustoće i brzine tlačenja, no vrlo dobru stlačivost i sinterabilnost, dok sferne čestice karakteriziraju više vrijednosti nasipne gustoće i brzine tlačenja, ali lošije karakteristike stlačivosti i sinteriranja [1]. Specifična površina praha ima velik utjecaj na sinterabilnost, a najčešća metoda njenog mjerenja naziva se BET metoda (Brunauer, Emmet & Teller) i zasniva se na fenomenu fizikalne adsorpcije plinova na vanjskoj i unutrašnjoj površini materijala [2].



**Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [1]**

### 2.1.2. Miješanje

Miješanje je tehnika čiji je primarni cilj postizanje homogene mješavine čestica praha u čvrstom stanju bez naknadnog smanjenja veličine čestica polaznih prahova. Provodi se zbog:

- pripreme pogodne raspodjele veličina čestica,
- sjedinjenja prahova iz kojih će tijekom sinteriranja nastati nove legure,
- dodataka sredstava za podmazivanje pri kompaktiranju, te zbog
- pripreme vezivnog sredstva potrebnog za oblikovanje prahova [2].

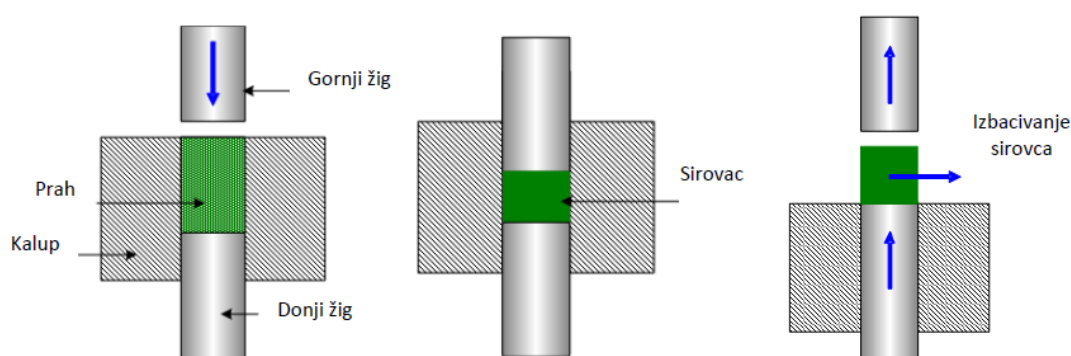
Razlikuju se miješanje, koje podrazumijeva prahove istog kemijskog sastava i istih ili različitih veličina čestica, i umiješavanje, koje podrazumijeva prahove različitog kemijskog sastava i različitih veličina čestica. Za postizanje homogene strukture dodaju se aditivi poput grafita i lubrikanata čija je glavna zadaća smanjenje trenja između mase praha i površine mlina. Postupak miješanja obavezno se provodi prije postupka kompaktiranja (iznimka je kompaktiranje samo jedne vrste praha), a može biti mokro ili suho, odnosno sa ili bez dodataka sredstva za podmazivanje [1].

### 2.1.3. Kompaktiranje praha

Postupkom kompaktiranja dolazi do povezivanja čestica praha u željenu formu, a isto se ostvaruje uz primjenu visokog pritiska, što vodi ka deformaciji čestica praha i uklanjanju poroziteta. Kompaktiranje praha može se provesti djelovanjem vanjskog tlaka na prah s jedne strane (jednoosno kompaktiranje) ili s dvije ili više strana pri relativno sporom kretanju klipa, odnosno klipova. Za dobivanje željene čvrstoće i dimenzija sirovca vrlo je bitna konstrukcija kalupa, ali i postizanje homogene gustoće što često predstavlja problem zbog nejednolikih prijenosa naprezanja kroz masu čestica praha. Glavni zadaci kompaktiranja prahova su [1, 2]:

- konsolidirati prah u željeni oblik,
- omogućiti željene konačne dimenzije uzimajući u obzir promjene dimenzija koje proizlaze iz sinteriranja,
- omogućiti željeni stupanj i vrstu poroznosti,
- omogućiti odgovarajući čvrstoću komada.

Na slici 4. prikazan je jednoosni postupak kompaktiranja u kalupu. Riječ je o najčešće upotrebljavanom postupku konsolidacije praha koji se sastoji od operacija popunjavanja kalupa česticama praha, primjene pritiska putem klipa, rasterećenja povlačenjem klipa i izbacivanjem zelenog komada. Ovim postupkom pritisak na čestice praha prenosi se pomoću klipa koji se pomiče po jednoj osi što stavlja ograničenja na proizvodnju određenih dijelova. Ako se kompaktiranje izvodi samo pomoću jednog klipa javljaju se razlike u vrijednostima zelene gustoće dijelova različite debljine što je moguće smanjiti primjenom dvostrukih klipova (gornjeg i donjeg).



Slika 4. Postupak jednoosnog kompaktiranja u kalupu [1]

Postupci kompaktiranja u kalupu općenito se dijele na postupke hladnog i toplog kompaktiranja. Hladnim kompaktiranjem moguće je kontrolirati dimenzije zahvaljujući dobro definiranom kalupu i visokim tlakovima prešanja, a zahvaljujući mehanizaciji i automatizaciji procesa isti je visoko pouzdan i nudi visoku razinu proizvodnje. Za razliku od hladnog kompaktiranja, koji je najčešće upotrebljavana metoda kompaktiranja, toplo kompaktiranje je relativno nov postupak kojim se postižu znatno bolja mehanička i fizikalna svojstva, kao i više vrijednosti gustoće kompaktiranih dijelova. I dok se za hladno kompaktiranje tipične vrijednosti postignutih gustoća nakon provedenog postupka kreću u rasponu od 75 do 85 %, kod toplog kompaktiranja te vrijednosti mogu iznositi čak do 92 %. Postupak toplog kompaktiranja zahtjeva strogu kontrolu temperature s ciljem izbjegavanja nejednoličnosti gotovog proizvoda kao posljedice pregrijavanja polimera (plastifikatora) dodanog prahu ili mješavini zbog smanjenja trenja između čestica praha i stranica kalupa. Zahvaljujući dodanom polimeru, nakon hlađenja, dolazi i do porasta čvrstoće kompaktiranog komada [1].

#### 2.1.4. Sinteriranje

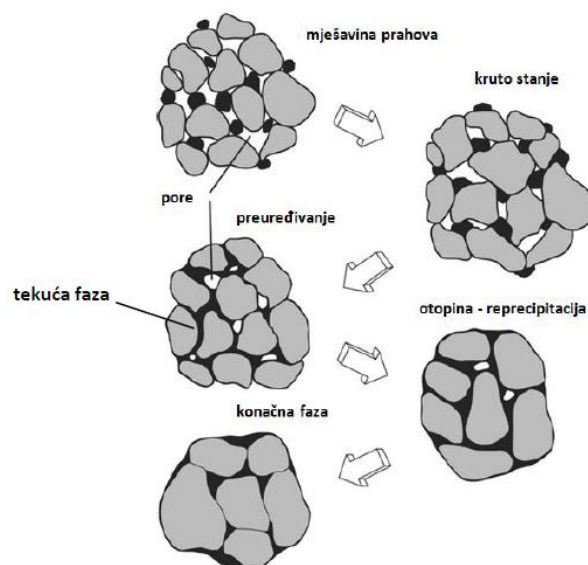
Sinteriranje je najznačajnija tehnološka operacija postupka metalurgije praha koja se definira kao tehnika za proizvodnju dijelova kontrolirane gustoće iz metalnih ili keramičkih prahova primjenom toplinske energije. Tijekom postupka sinteriranja dolazi do skupljanja, zgušnjavanja, nastanka čvrste otopine i konačne mikrostrukture, što ga čini iznimno složenim procesom. Prethodno kompaktirani komad zagrijava se u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi kao što je argon ili vodik, a najčešće se provodi pri temperaturi od 0,7 do 0,9  $T_t$ , gdje je  $T_t$  temperatura taljenja glavnog konstituenta metala ili legure. Zagrijavanjem na dovoljno visokoj temperaturi dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihova međusobnog povezivanja i nastanka čvrstog komada. Postupak sinteriranja može se podijeliti na dva tipa – sinteriranje u čvrstom stanju i sinteriranje u tekućem stanju. Procjenjuje se da se više od 70 % sinteriranih proizvoda dobiva postupkom sinteriranje u tekućem stanju kojeg karakteriziraju niski troškovi proizvodnje i dobra produktivnost.

Karakteristika sinteriranja u tekućem stanju je nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižava temperaturu sinteriranja. U prisustvu tekuće faze razlikuju se dva oblika sinteriranja [1]:

- tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijelog visoko temperaturnog dijela postupka (primjena za W-Ni-Fe i WC-Co sustave),
- tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem prelegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature (primjena kod alatnih i nehrđajućih čelika, superlegura).

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja odvija se kroz tri faze (slika 5.): preuređivanje, otopina – reprecipitacija i konačna faza. Razlikujemo primarno i sekundarno preuređivanje. Primarno preuređivanje je posljedica djelovanja kapilarnih sila, dok je sekundarno preuređivanje posljedica djelovanja tekuće faze. Do zgušnjavanja dolazi preraspodjelom malih čestica između velikih, a pore se eliminiraju zahvaljujući viskoznom strujanju. U kojoj mjeri će doći do zgušnjavanja tijekom ove faze ovisi o količini taline, veličini čestica i topivosti krutine u talini. Većina sustava ne posjeduje dovoljnu količinu tekuće faze kojom bi došlo do popunjavanja svih pora u fazi preuređenja pa se paralelno s njom javlja još jedna faza, faza otopine, koja dominantna postaje tek tijekom druge faze sinteriranja. Prijenosom

mase ili reprecipitacijom otopine mijenja se oblik čestica praha i dolazi do raspodjele veličine čestica što za posljedicu ima povećanje gustoće. Zbog promjene oblika zrna dolazi do boljeg slaganja među zrnima i popunjavanja preostalih pora. Posljedica otapanja malih zrna i reprecipitacija u veća zrna naziva se Ostwaldov efekt ili srašćivanje zrna. Konačnu fazu sinteriranja karakterizira vrlo sporo zgušnjavanje kao posljedica formiranja čvrste strukture. Tijekom ove faze dolazi do promjena zaostalih pora. Tlak zaostalog zraka unutar pore koji se ne može rastvoriti u materijalu onemogućuje zgušnjavanje, no ukoliko je zrak u matrici rastvorljiv, velike pore će rasti na račun malih pora mehanizmom srašćivanja. Tijekom posljednje faze dolazi i do sinteriranja u čvrstom stanju difuzijom što je posljedica kontakta između zrna [1, 2].



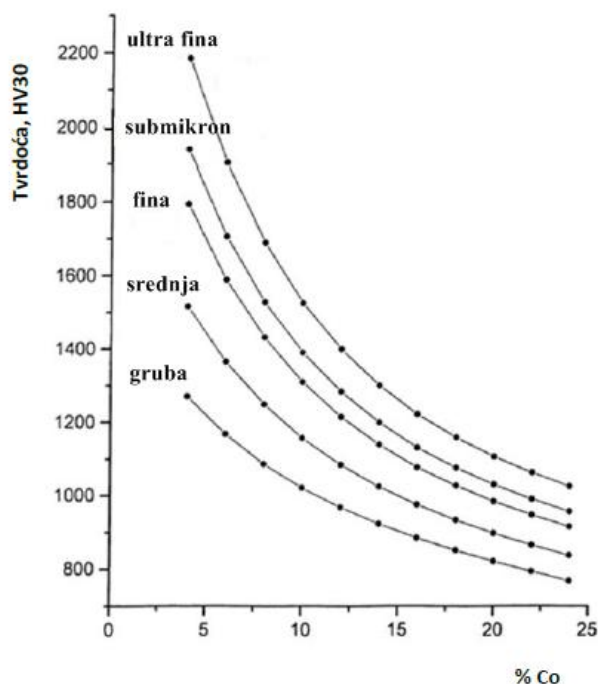
Slika 5. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [1]

## 2.2. Svojstva tvrdih metala

Sam naziv ovih materijala ukazuje na njihovo najvažnije svojstvo – tvrdoću. Osim tvrdoće tvrde metale karakterizira i zadovoljavajuća žilavost što u kombinaciji rezultira odličnim mehaničkim svojstvima. Zahvaljujući visokim iznosima tvrdoće (osobito na visokim temperaturama) i otpornošću na trošenje, tvrdi metali su danas nezamjenjivi u proizvodnji alata za sve vrste materijala i obrada odvajanjem čestica. Ti kompozitni materijali s keramičkom fazom ugrađenom u metalno vezivo kombiniraju tipična svojstva keramike, kao što su visoka tlačna čvrstoća i kemijska stabilnost, s tipičnim metalnim svojstvima poput dobre toplinske i električne vodljivost. Tu su još i:

- visoka temperatura taljenja,
- visok modul elastičnosti,
- visoka vlačna čvrstoća,
- dobra postojanost pri promjenama temperature,
- dobra prionjivost s metalnim taljevinama,
- izvrsna otpornost na koroziju [3].

Tvrdoća tvrdih metala potječe od čestica WC, a ovisi o kemijskom sastavu, veličini čestica polaznog praha, veličini zrna karbida nakon sinteriranja, mikrostrukturnim karakteristikama i parametrima sinteriranja. Kada se govori o utjecaju kemijskog sastava implicira se na postotak kobalta u tvrdom metalu, odnosno na omjer čestica WC i Co. S obzirom na to da je Co znatno mekši i žilaviji, povećanjem postotka Co u tvrdom metalu tipa WC-Co dolazi do smanjenja tvrdoće (slika 6.), no istu je moguće povećati dodatkom inhibitora rasta zrna (poput VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). U svom sastavu, tvrdi metali mogu sadržavati i male količine TiC, TaC i NbC karbida koji povoljno utječu na tvrdoću, otpornost plastičnoj deformaciji i smanjenje čvrstoće pri povišenim temperaturama što u konačnici rezultira smanjenjem deformacije ruba reznog alata [1].



Slika 6. Ovisnost tvrdoće o %Co [1]

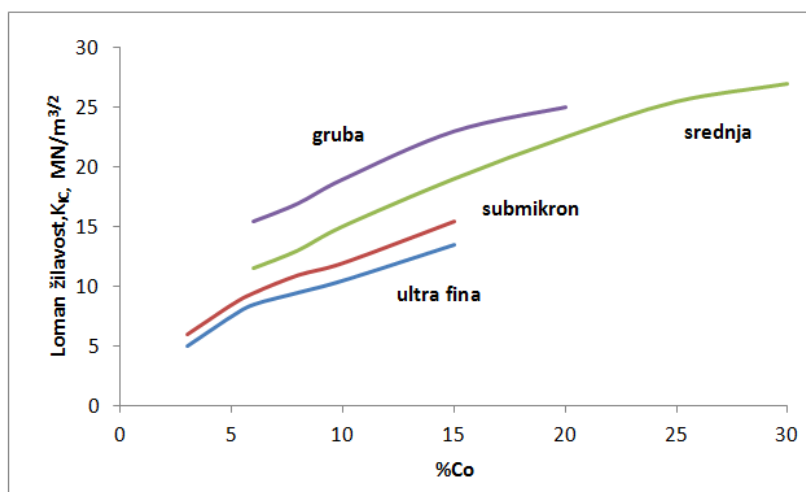
Na glavna svojstva tvrdih metala, tvrdoću i žilavost, utječe i veličina čestica WC. Naime, tvrdi metali istog sastava mogu se razlikovati po prosječnoj veličini zrna WC. Udio WC i Co, te razlike u veličini zrna WC dovode do razlike u glavnim svojstvima pa tako tvrdi metali s većom prosječnom veličinom WC zrna posjeduju veću žilavost i manju tvrdoću.

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala tipa WC-Co [4]

| maseni udio Co, % | gustoća, g/cm <sup>3</sup> | tvrdoća po Vickersu, HV | svojna čvrstoća, N/mm <sup>2</sup> | tlačna čvrstoća, N/mm <sup>2</sup> | modul elastičnosti, kN/mm <sup>2</sup> |
|-------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| 2,5               | 15,3                       | 1780                    | 1100                               | -                                  | 660                                    |
| 6                 | 14,9                       | 1550                    | 1600                               | 5300                               | 620                                    |
| 9                 | 14,6                       | 1450                    | 1850                               | 4900                               | 580                                    |
| 12                | 14,3                       | 1300                    | 2000                               | 4400                               | 570                                    |
| 15                | 13,9                       | 1250                    | 2200                               | 4000                               | 530                                    |
| 20                | 13,6                       | 950                     | 2400                               | 3700                               | 490                                    |
| 25                | 13,2                       | 850                     | 2400                               | 3400                               | 460                                    |

Tvrdoća tvrdih metala iznosi iznad 1000 HV30 [1], a najčešće se određuje po Vickersovoj metodi gdje je preporučena vrijednost primijenjenog opterećenja 294 N (HV30). Kod ultra finih i nano tvrdih metala koji posjeduju tvrdoću iznad 2000 HV30 postavljaju se dodatni zahtjevi za mjerenje tvrdoće zbog izuzetno male veličine otisaka. Osim nesigurnosti mjerenja dijagonale otisaka, velik problem kod mjerenja mikrotvrdoće ovih tvrdih metala predstavlja i stanje površine (zaostala naprezanja nastala tijekom brušenja) [1].

Žilavost tvrdih metala potječe od mekše i žilave matrice, a baš poput tvrdoće, ovisi o kemijskom sastavu i obrnuto je proporcionalna tvrdoći. To znači da žilavost raste s padom tvrdoće i porastom udjela Co u sastavu što je vidljivo i na slici 7.



Slika 7. Ovisnost lomne žilavosti o %Co za pojedine skupine tvrdih metala [1]



### 2.3. Područja primjene tvrdih metala

Zahtjevi tržišta, razvoj i primjena prahova sve manje veličine zrna, te napredak tehnologije utjecali su na svakodnevno širenje područja primjene tvrdih metala. Zahvaljujući vrlo dobrim svojstvima tvrdi metali se danas upotrebljavaju za izradu alata za obradu skidanjem strugotine i alata za obradu stijena i kamena, ali i za konstrukcijske dijelove otporne na trošenje. Tako se pločice od tvrdog metala i alati s pločicama od tvrdog metala (glodala, tokarski noževi,...) koriste za (slika 8.):

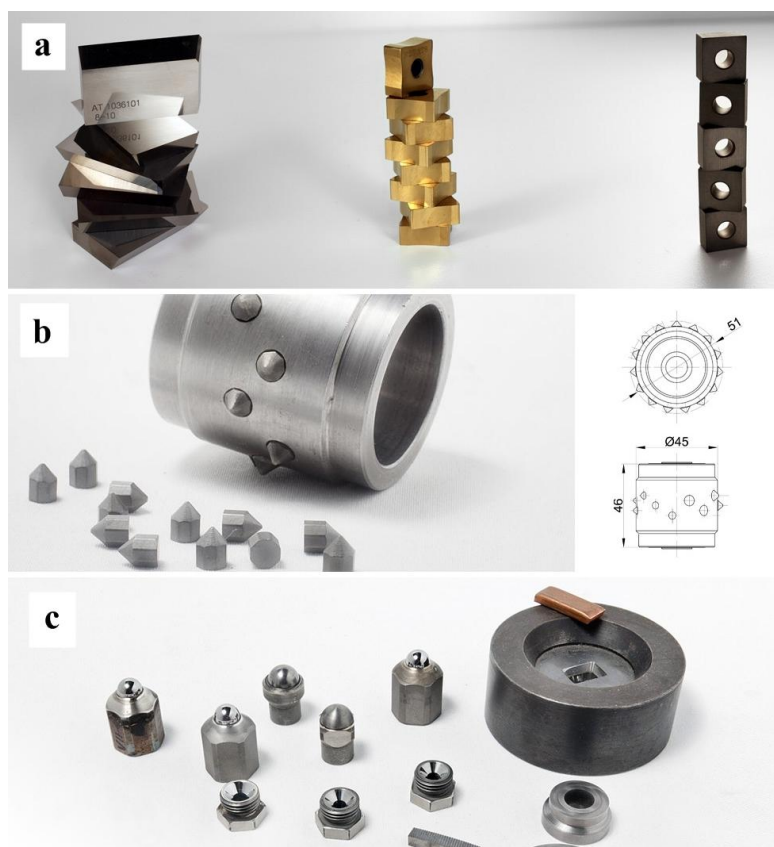
- obradu svih vrsta metala (glodanjem i tokarenjem) i svih vrsta obrada: finu, srednju i grubu,
- obradu nemetala, keramike i plastike,
- obradu obojenih metala,
- obradu drva i kamena,
- primjenu u rudarstvu (udarna i rotaciona bušenja),
- primjenu u građevinarstvu,
- izradu alata za probijanje, duboko vučenje i provlačenje žice,
- izradu konstrukcijskih dijelova otpornih na trošenje (valjaka, izmjenjivih košuljica, cilindara, turbinskih lopatica itd.) [6].

Podaci o svjetskoj proizvodnji tvrdih metala pokazuju da gotovo 67 % proizvedenih tvrdih metala otpada na proizvodnju reznih alata za obradu metala. 13 % ukupne proizvodnje odlazi na alate za rudarstvo, bušenje nafte i gradnju tunela, 11 % na alate za obradu drveta, a tek 9 % na građevinarstvo. Na temelju navedenih postotaka jasno je da je najvažnije područje primjene tvrdih metala izrada reznih alata u obradi materijala odvajanjem čestica [2].

Tvrđi materijali korišteni u tu svrhu podijeljeni su u šest skupina:

- **tvrdi metali skupine K** - prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput ljevova na bazi željeza, porculana, kamena, drva i polimernih materijala,
- **tvrdi metali skupine P** - prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom,
- **tvrdi metali skupine M** – prikladni za obradu korozijski postojanih čelika,
- **tvrdi metali skupine N** – prikladni za obradu Al i Mg legura, keramike,
- **tvrdi metali skupine S** – prikladni za obradu superlegura, titana i njegovih legura,
- **tvrdi metali skupine H** – prikladni za obradu tvrdih materijala.

Sastav tvrdih metala prikladnih za obradu odvajanjem čestica obradaka s kratkom strugotinom čini oko 90 % volframova karbida, WC, 0 – 4 % titanova karbida, TiC i/ili tantalova karbida, TaC, a ostatak otpada na kobalt, Co. Takvi tvrdi metali nisu prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom, kao ni žilavih materijala, zbog navarivanja strugotine na rezne oštrice. Materijali s dugom strugotinom obrađuju se tvrdim metalima koji u sastavu imaju do 43 % TiC i TaC. Takvi, višekarbidni tvrdi metali, toplinski su postojaniji i imaju znatno veću otpornost prema navarivanju strugotine. Ovisno o vrsti tvrdog materijala i vrsti obrade s njima je moguće postići različite brzine obrade. Tvrdi metali široke namjene pogodni su za obradu materijala i sa kratkom i sa dugom strugotinom, ali i teško obradivih materijala (visokolegirani čelici, neki obojeni metali). Upotrebljavaju se za obradu čelika do srednjih brzina rezanja, a sadrže 80 - 85 % WC, do 10 % TiC i/ili TaC i ostatak je Co [3, 4].



**Slika 8. Razne primjene tvrdih metala [6]:**  
**(a) pločice za obradu metala,**  
**(b) alat za obradu kamena,**  
**(c) konstrukcijski elementi otporni na trošenje**

Ultra fini i nano prahovi koriste se za proizvodnju mikroalata, posebice mikrosvrđala, za matične ploče u mini elektroničkoj opremi, kao što su pametni mobilni telefoni. Osim toga, tvrdi metali koriste se za izradu prstena na pločicama za izvlačenje ili za izradu matrica za preše, no s njima je moguće i obložiti izložena mjesta i dijelove strojeva kao što su ventiliska sjedišta i bridovi lopatica parnih turbina. Svoju primjenu su našli i u izradi alata za duboko bušenje Zemljine kore. Različite vrste tvrdih metala tipa WC-Co s masenim udjelom kobalta 6 - 17 % i veličinom karbidnih zrna do 10  $\mu\text{m}$  koriste se u rudnicima za kopanje ugljena i rude, te pri obradi kamena [2].

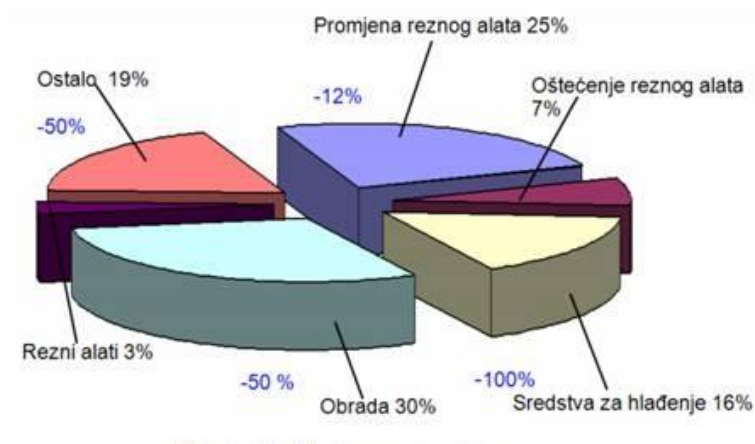
**Tablica 2. Područja primjene različitih vrsta tvrdih metala [1]**

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

### 3. PREVLAČENJE TVRDIH METALA

Obradu odvajanjem čestica karakterizira smanjenje volumena obradka zbog djelovanja reznog alata u svrhu postizanja konačnog oblika izratka. Bez obzira na konstantan porast novih metoda oblikovanja i proizvodnje, rezanje metala i drugih tehničkih materijala najzastupljeniji je postupak oblikovanja koji se koristi u proizvodnji tehničkih komponenti. Rezni alati važan su dio većine obradnih procesa u proizvodnji dijelova, a osim što obavljaju funkciju rezanja, omogućuju postizanje zahtijevane kvalitete površine i odgovarajuću točnost dijelova. Kako bi bili u mogućnosti obaviti navedene zadatke rezni alati najčešće se izrađuju iz tvrdih metala, ali i iz alatnih čelika, brzoreznih čelika, rezne keramike [7].

Takvi alati imaju značajan utjecaj na produktivnost i ukupne proizvodne troškove jer su parametri obrade (poput brzine odvajanja materijala) određeni tribološkim faktorima, a ne faktorima kao što su ograničenja stroja. Kao posljedica djelovanja svih opterećenja kojima je alat izložen tijekom obrade izratka javlja se trošenje oštrice reznog alata. Kada se alat za rezanje istroši operacija se prekida ne bi li se alat zamijenio ili naoštrio, a troškovi koji se javljaju za vrijeme zastoja stroja tijekom zamjene ili obnavljanja istrošenih alata predstavljaju značajan udio u ukupnim troškovima proizvodnje [7]. Smanjenje troškova proizvodnje najčešći je način povećanja dobiti proizvodnje. Promatrajući iznose pojedinih izvora troškova prema proizvođaču Titex, slika 9., vidljivo je da rezni alati predstavljaju tek mali dio ukupnih troškova strojne obrade, 3%, dok na oštećenja alata otpada 7% troškova. Pridoda li se tim podacima još i 25% troškova proizvodnje koji odlaze na zamjenu reznog alata, dobiva se značajan udio koji predstavlja stalne, svakodnevne, troškove proizvodnje. S ciljem smanjenja proizvodnih troškova, trošenja i produljenja vijeka trajanja alata na površinu se nanose tanke tvrde prevlake. Tanke tvrde površinske prevlake najuspješniju tribološku komercijalnu primjenu imaju upravo na reznim alatima koji nakon prevlačenja posjeduju izvanredne mehaničke i tribološke karakteristike (tablica 3.) koje im omogućuju da duži period ostanu u upotrebi, te tako proizvedu veći broj gotovih dijelova s istom točnošću.



Slika 9. Udjeli troškova proizvodnje [8]

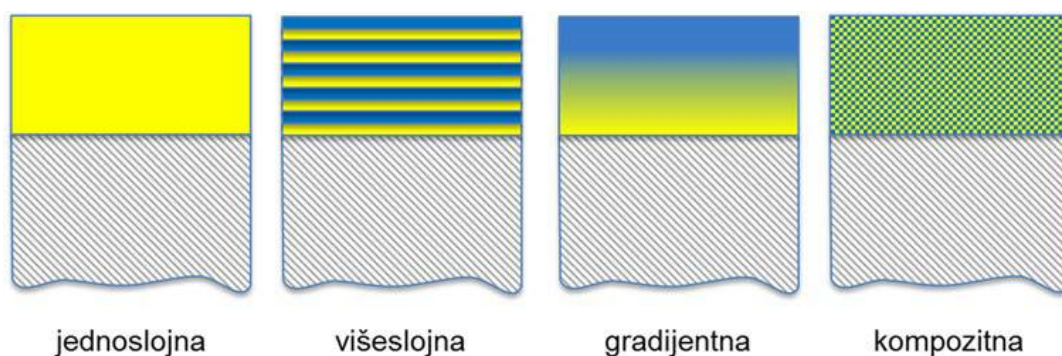
### 3.1. Tvrde prevlake

Ravnomjernim nanošenjem tankih tvrdih prevlaka na površinu alata poboljšavaju se njihove radne karakteristike, odnosno smanjuju se trenje i trošenje što dovodi do značajnih ušteda na energiji potrebnoj za rad strojarških sustava, te do značajnog produljenja vijeka trajanja elemenata strojeva. Uporaba površinskih prevlaka omogućuje da se specifična zahtijevana svojstva odabranog materijala koncentriraju upravo tamo gdje su najpotrebnija. Glavni povoljni učinak koji se ostvaruje njihovom uporabom je smanjenje trenja jer ono rezultira manjom razvijenom toplinom, manjim silama rezanja i smanjenom adhezijom između alata i obratka. Osim niske adhezije od materijala prevlake zahtjeva se i dobra otpornost na abrazijsko trošenje, visoka tvrdoća i kemijska inertnost. Prevlake mogu značajno promijeniti mehanička, toplinska, optička i električna svojstva površine i uglavnom nemaju utjecaja na svojstva osnovnog materijala.

Razvoj prevlaka otpornih na trošenje započeo je u 60-im godinama prošlog stoljeća kada su paralelno razvijani postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD). Ti postupci, skupa sa svojim modificiranim inačicama, danas igraju značajnu ulogu u mnogim industrijskim granama. No izbor najpogodnije prevlake za određenu primjenu i njenog načina taloženja često nije jednostavan proces s obzirom na to da je broj odgovarajućih tvrdih prevlaka, njihovih kombinacija, kao i različitih načina taloženja, u konstantnom porastu [7].

Prema mikrostrukтури tvrde prevlake se mogu podijeliti na sljedeće vrste (slika 10.):

- **jednoslojne prevlake** – sadrže jednu strukturu fazu,
- **višeslojne prevlake** – sadrže više slojeva različitog sastava s jasnim prijelazom između slojeva,
- **gradijentne prevlake** – sadrže više slojeva čiji se sastav postupno mijenja od jednog do drugog sloja bez da je prijelaz između slojeva jasno izražen,
- **kompozitne prevlake** – sadrže jednu fazu raspršenu u kontinuiranoj matrici [9].



Slika 10. Vrste struktura tvrdih prevlaka [9]

Njihova svojstva dijele se na:

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

Za tribološku primjenu od primarne su važnosti mehanička svojstva, odnosno tvrdoća. No kada se raspravlja o otpornosti na trošenje ne smije se zanemariti ni žilavost koja se kod gotovo svih vrsta materijala smanjuje s povećanjem tvrdoće. Iz tog razloga, današnji trendovi u razvoju triboloških prevlaka usmjereni su ka povećanju žilavosti prevlaka primjenom višeslojnih ili gradijentnih prevlaka sa slojevima različitih tvrdoća i žilavosti, ali i prema poboljšanju kemijske i toplinske otpornosti. Tvrdoća prevlake, osim što ovisi o debljini, strukturi, kemijskom sastavu prevlake i tvrdoći podloge, ovisi i o veličina zrna.

**Tablica 3. Poboľšane karakteristike reznih alata nakon prevlaćenja površine [7]**

|                                  | produženje trajanja alata (puta) | kvaliteta površine | karakteristike rezanja nakon prevlaćenja        | karakteristike nakon oštrenja |
|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|---|-------------------------------|
| tokarski noževi                  | 2 - 10                           | poboľšana          | povećana brzina rezanja i posmak                | smanjene                      |
| spiralna svrdla                  | 4 – 20                           | značajno poboľšana | povećana brzina rezanja, smanjenje sile posmaka | blago smanjene                |
| glodala                          | 3 – 10                           | poboľšana          | udvostručena brzina rezanja                     | blago smanjene                |
| rezní alati za izradu zupčanika  | 3 – 8                            | poboľšana          | povećana brzina rezanja                         | smanjene                      |
| ureznici                         | 4 – 10                           | poboľšana          | povećana brzina rezanja                         | zadržane                      |
| razvrtači                        | 3 – 6                            | poboľšana          | povećana brzina                                 | poboľšane                     |
| konusna svrdla, konusni upuštači | 2 – 10                           | poboľšana          | povećana brzina                                 | smanjene                      |
| provlakači                       | 3                                | značajno poboľšana | povećana brzina                                 | zadržane                      |
| pile                             | 20                               | poboľšana          | smanjena sila                                   | smanjene                      |
| noževi, oštrice                  | 10 - 500                         | poboľšana          | poboľšane                                       | zadržane                      |

### 3.1.1. Titan nitrid (TiN)

Titan nitrid (TiN) je izuzetno tvrda keramička prevlaka koja se može nanijeti na dijelove tvrdog metala u cilju zaštite površine alata ili konstrukcijskih dijelova od trošenja. Prevlake od TiN prvi put su komercijalno nanese na alat od tvrdog metala uz pomoć CVD metode, dok se u novije vrijeme više pažnje posvetilo njihovu dobivanju uz pomoć plazma potpomognutog kemijskog prevlaćenja iz parne faze (PACVD). Kao zaštitni sloj od erozije najčešće se koriste na reznim alatima od tvrdih metala kojima povećavaju vijek trajanja za 3

puta. Osim na tvrdim metalima, tvrdu zaštitnu prevlaku od TiN moguće je naći i na aluminijskim dijelovima, čeliku, titanovim legurama, a zbog svoje neotrovnosti koristi se i za prevlačenje kirurških instrumenata, ali i medicinskih umetaka (npr. umjetnih kukova). S obzirom na to da svojom bojom i izgledom TiN slojevi podsjećaju na zlato često se upotrebljavaju i u dekorativne svrhe.



**Slika 11. Svrldo djelomično prekriveno slojem TiN [11]**

Zbog odličnih triboloških svojstava TiN je privukao velik broj znanstvenika te je u tribološkom smislu najistraženija tvrda prevlaka. Detaljne analize prevlaka od TiN provedene su tek u posljednjih deset godina, a njegova prikladnost kao tribološke prevlake objašnjena je visokom tvrdoćom, visokim talištem, malim faktorom trenja, dobrim prijanjanjem na čelične površine i kemijskom stabilnošću. Zaključci doneseni na temelju ispitivanja pokazuju da s porastom temperature prevlačenja raste hrapavost TiN površina dok korozijska postojanost pada. Poznato je i da veća zaostala tlačna naprezanja i viši modul elastičnosti prevlake znače i njenu veću lomnu žilavost. Kako bi se smanjila zaostala tlačna naprezanja između prevlake i podloge, ali i kako bi se povećala prionjivost prevlake, TiN može poslužiti kao potporni sloj TiCN sloju u višeslojnom sustavu prevlaka [9].

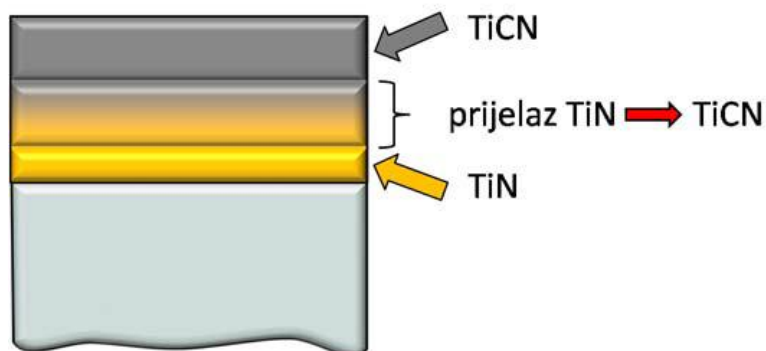
Kada je u pitanju otpornost na erozijsko trošenje materijali prevučeni slojem titan nitrida debljine 1 do 10  $\mu\text{m}$  pokazuju znatno bolju otpornost nego neprevučeni materijali. Pokazano je da otpornost na trošenje ovisi o tvrdoći sustava kojeg čine prevlaka i supstrat, obliku čestica erodenta i kutu udara, stoga veća tvrdoća sustava daje manje erozijsko trošenje.



Debljina prevlake također utječe na ovu vrstu trošenja, te se očekuje da će deblje prevlake pružiti veću otpornost kada su izložene normalnom udaru oštrih čestica u odnosu na tanje prevlake. No treba naglasiti da tanje prevlake osiguravaju bolju otpornost eroziji kada su izložene udaru okruglih čestica koje od površinu udaraju pod kutom od 45°. Sloj TiN debljine 2  $\mu\text{m}$  pokazuje veću stopu trošenja s porastom temperature između 200 i 400 °C jer s porastom temperature dolazi do smanjenja tvrdoće. Iznad 400 °C prevlake pružaju minimalan zaštitni sloj od erozije (i korozije) zbog povećanja stope oksidacije [10, 12].

### 3.1.2. Titan karbo-nitrid (TiCN)

TiCN prevlaka razvijena je za zahtjevnije primjene, a poznata je po boljoj tvrdoći pri visokim temperaturama i otpornosti prema oksidaciji od TiC prevlake, ali i po znatno boljoj mehaničkoj otpornosti i toplinskoj stabilnosti u odnosu na TiN prevlaku. Sive je boje i tvrdoće oko 3200 HV 0,01, što je više od uobičajeno korištene TiN prevlake (oko 2500 HV 0,01) [10]. Nastaje supstitucijom atoma N s atomima C u FCC kristalnoj rešetki TiN, gdje uslijed razlike u veličini atoma i napreznja u kristalnoj rešetki dolazi do povećanja tvrdoće TiCN prevlake. Prepoznatljivost ove prevlake očituje se kada se nataloži preko neke druge prevlake, kao što je npr. TiN prevlaka. Arhitektura takvih prevlaka može se mijenjati tijekom procesa prevlačenja podešavanjem ravnoteže dušika i ugljika u sloju, a iznimno je bitna jer o njoj ovise svojstva dobivene prevlake. Sve češće upotrebljavane TiN/TiCN prevlake obično predstavljaju gradijentnu prevlaku koja započinje slojem TiN-a koji poboljšava adhezivnosti, nakon toga slijedi gradijentni prijelaz iz TiN-a u TiCN, te na kraju sloj čistog TiCN. Tako nataložena prevlaka omogućuje bolju prionjivost među slojevima i smanjenje zaostalih napreznja u prevlaci - dolazi do izbjegavanja naglog prijelaza mehaničkih svojstava slojeva različitih karakteristika u prevlaci [9, 10].



Slika 12. Shematski prikaz strukture gradijentne TiCN prevlake [9]

### 3.2. PACVD postupak

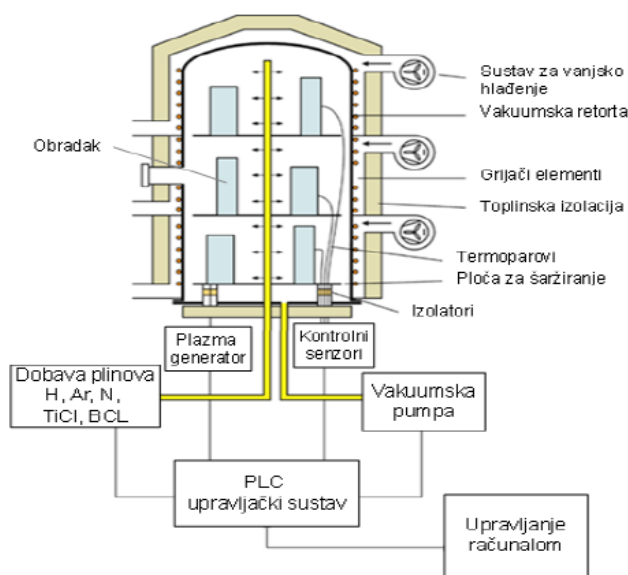
Nedostaci PVD (fizikalno prevlačenje iz parne faze) i CVD (kemijsko prevlačenje iz parne faze) postupaka doveli su do povećanog zanimanja za jednu njihovu inačicu, PACVD ili plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze. PACVD postupak svoj razvoj duguje novim dostignućima na području izrade vakuumskih peći i primjene plazme u obradi materijala jer su upravo oni omogućili taloženje visokokvalitetnih TiN i TiCN prevlaka na tvrde metale i čelike pri temperaturama između 480 i 560 °C.

Od samih početaka razvoja ove tehnologije postizala se vrlo dobra prionjivost prevlaka na predmete od tvrdih metala, dok su se problemi javljali kod prionjivosti prevlaka na čeličnim materijalima. Osim korištenja optimalne temperature obrade, ustanovilo se da veliku ulogu igra i čistoća kontaktne površine – jer što je površina čišća to su jače veze između supstrata i prevlake. Optimalna čistoća mora se postići nekim od prikladnih postupaka čišćenja prije postavljanja supstrata u reaktor gdje slijedi kemijsko čišćenje plazmom u kombinaciji s fizičkim uklanjanjem kontaminirajućih elemenata prskanjem teškim ionima [9]. Kako se svojstva prevlaka uvelike razlikuju ovisno o tlaku tako je za dobivanje kvalitetnih prevlaka važan i odabir optimalnog tlaka u procesu, kao i dobro poznavanje svojstava plazme.

Slika 13. prikazuje shematski prikaz PACVD uređaja čiji su sastavni dijelovi:

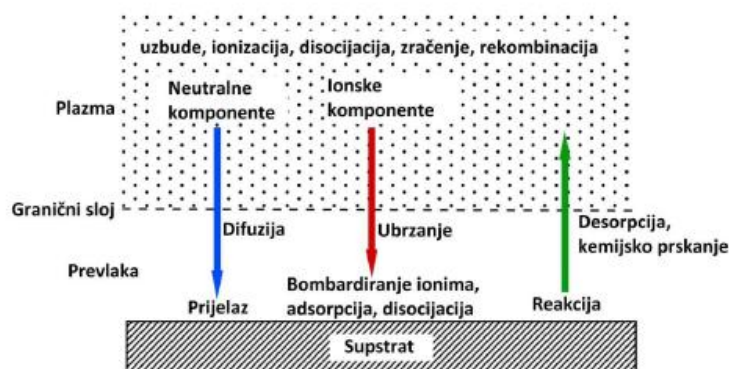
- PLC regulacijski sustav,
- vakuumska pumpa,

- vakuumaska komora s grijačima,
- sustav za dobavu plinova ( $N_2$ , Ar,  $H_2$ ,  $CH_4$ ),
- generator plazme,
- prekursor ( $TiCl_4$ ,  $BCl_3$ ), te
- sustav za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja.



**Slika 13. Shematski prikaz PACVD uređaja [9]**

Uređaj za PACVD postupak koristi energiju elektrona (kemijski aktiviranu plazmu) kao aktivacijsku metodu koja omogućuje prevlačenje na nižim temperaturama i umjerenim brzinama. Plazmu je moguće aktivirati na više načina: pulsiranjem istosmjerne struje (DC) ili izmjenične struje (AC), izbojima radio frekvencije (RF), primjenom mikrovalne pobude (MW) i dr. Dovođenjem električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku manjem od 1,3 kPa osigurava se razbijanje plina i stvaranje plazme koja se sastoji od elektrona, iona i električni pobuđenih vrsta. Pri kontaktu s elektronima dolazi do ioniziranja i razgrađivanja plinskih reaktanata i nastanka kemijski aktivnih iona i radikala koji se podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji na ili u neposrednoj blizini zagrijane površine osnovnog materijala na koju se taloži tanki film (slika 14.). Kemijska reakcija taloženja odvija se na relativno niskoj temperaturi od približno 500 °C čime se štiti osnovni materija i omogućuje stvaranje kvalitetne visoko prionjive prevlake.



Slika 14. Procesi na površini supstrata za vrijeme prevlačenja PACVD postupkom [10]

Prednosti PACVD postupka su:

- relativno niska temperatura odvijanja procesa što omogućava taloženje prevlaka na materijale osjetljive na povišene temperature,
- mikrostruktura prevlake i njeno taloženje mogu se zasebno kontrolirati,
- mogućnost nitriranja prije samog postupka čime se osigurava bolja adhezivnost prevlake na osnovni materijal,
- povećana korozijska postojanost zbog čega se materijal može primjenjivati u agresivnim medijima bez straha od brzog oštećenja,
- povećana otpornost na trošenje prevučениh alata što rezultira duljim radnim vijekom i većim brzinama rada,
- taloženjem određenih prevlaka postižu se povoljna toplinska i električna provodljivost zbog čega se postupak sve češće koristi u mikroelektroničkoj industriji.

Nedostaci PACVD postupka:

- otežano nanošenje slojeva visoke čistoće,
- zahtjeva korištenje vakuumskeg sustava za dobivanje plazme, ali i sofisticiranih reaktora za njeno održavanje,
- korištenje plazme visoke ionske energije (preko 20 eV) može oštetiti krhku podlogu prilikom snažnog bombardiranja ionima,
- pri primjeni istosmjernog izvora struje postoji opasnost od nastanka tlačnih napreznja u prevlaci,
- svojstva prevlake ovise o mješavini plina u reaktoru [10, 13].

## 4. OTPORNOST NA EROZIJSKO TROŠENJE

Erozijsko trošenje definira se kao razaranje površine materijala zbog djelovanja mlaza tekućine, pare ili krutih čestica. Riječ je o vrlo štetnoj vrsti trošenja koja vrlo brzo uzrokuje nepravilnosti i koju nije lako kontrolirati. Kod erozije se u osnovi radi o relativnoj sposobnosti čestice erodenta da uzrokuje plastičnu deformaciju ili lom zrna. Razlikujemo tri vrste erozije [14]:

1. erozija krutim česticama – gubitak materijala s površine krutog tijela uzrokovan česticama u struji fluida,
2. erozija kapljevnom – trošenje izazvano strujanjem kapljevine ili plina s kapljicama,
3. kavitacijska erozija – trošenje pri strujanju kapljevine u kavitacijskom režimu (nastajanje i naglo implodiranje mjehurića pare izaziva visoke lokalne udarne tlakove ili temperature).

Ovisno o parametrima ispitivanja i o vrsti materijala, stupanj opasnosti od pojedinih osnovnih mehanizama trošenja će biti više ili manje izražen. U ovom radu ispitana je otpornost tvrdih materijala na eroziju krutim česticama koja je pobliže opisana u daljnjem tekstu.

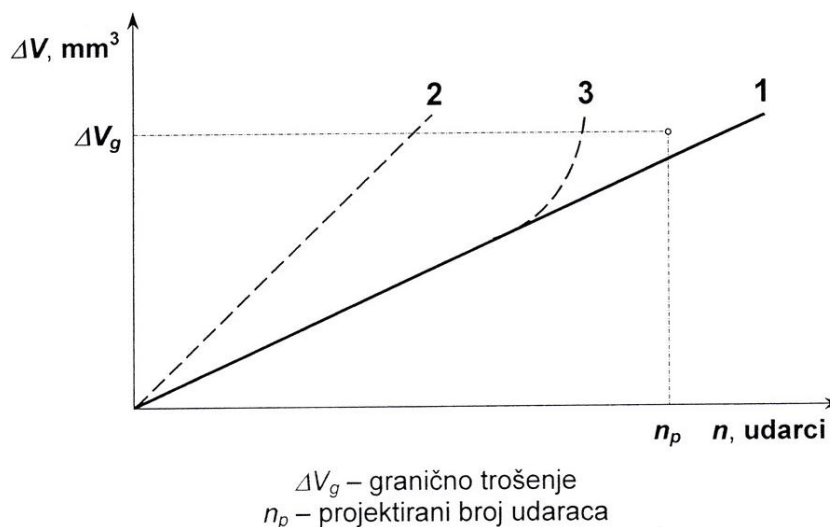
### 4.1. Erozijska erozija krutim česticama

Ovaj oblik erozijskog trošenja podrazumijeva uklanjanje materijala s površine krutog tijela uzastopnim utjecajem tvrdih čestica koje putuju, i o površinu udaraju, znatnim brzinama. Iako je kod erozije česticama dominantan mehanizam trošenja abrazijom ne smije se zanemariti značajna uloga umora površine. Kako mehanizam trošenja nije isti za svaki tip materijala eroziju je potrebno promatrati kao eroziju krhkih i eroziju duktilnih materijala. Do trošenja krhkih materijala dolazi uslijed nastanka i propagacija mikropukotina na površini materijala, dok duktilni materijali pokazuju gubitak mase uslijed plastične deformacije površine [15].

Dijagram na slici 15. prikazuje procese trošenja erozijom krutim česticama:

- pravac 1 – tijek normalnog procesa trošenja dijelova tribosustava bilo da se radi o mehanizmu abrazije ili o umoru površine,

- pravac 2 – tijek procesa trošenja za slučaj kada je mehanizam abrazije intenzivniji od predviđenog,
- krivulja 3 – tijek procesa trošenja za slučaj preranog umora površine.

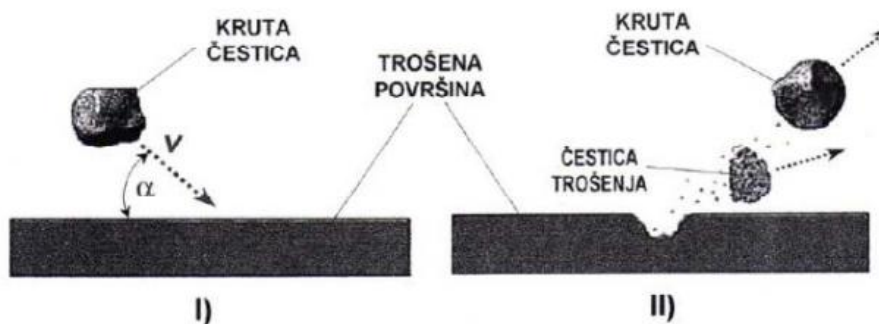


Slika 15. Procesi trošenja erozijom česticama [16]

Učinci i utjecaji različitih čimbenika mehanizama abrazije i umora površine opisuju se na razini jediničnog sudara čestice s trošenom površinom, što je prikazano na slici 16.

Jedinični sudar sastoji se od dvije faze [14]:

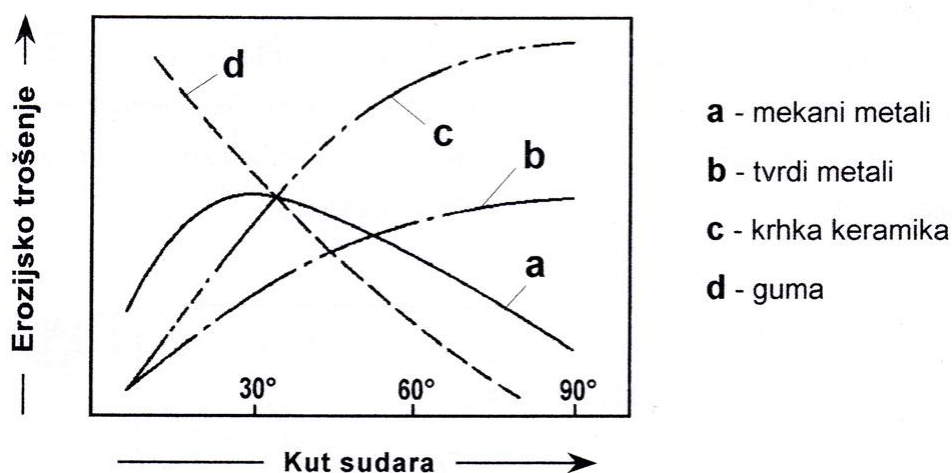
- I. „upad“ krute čestice određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te njezin trenutni sudar s trošenom površinom materijala,
- II. odbijanje krute čestice od trošene površine uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.



Slika 16. Jedinični sudar krute čestice s trošenom površinom [14]

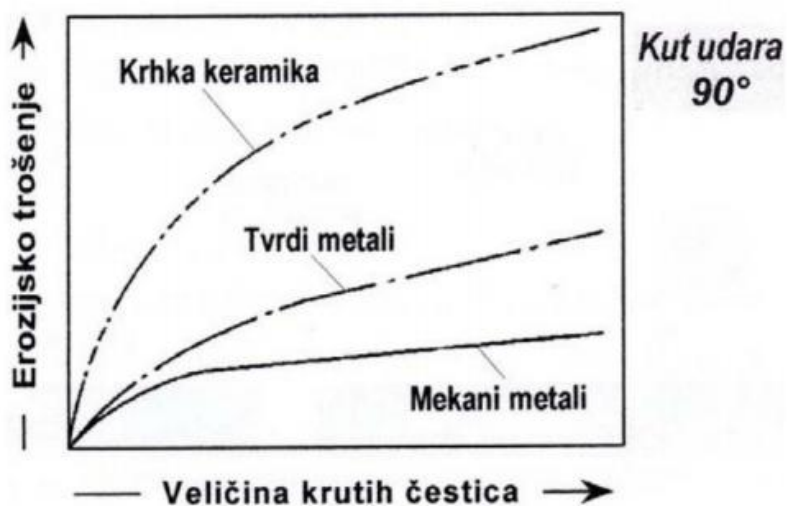
## 4.2. Utjecajne veličine

Glavni čimbenici kod određivanja stope trošenja erozijom su veličina zrna WC, udio veziva, oblik i geometrija abrazivnih čestica, kut udara i brzina udara o trošenu površinu, te tvrdoća i lomna žilavost. Ovisno o kutu udara čestica o trošenu površinu razlikujemo abrazivnu (mali kut upada čestica, dolazi do izbijanja zrna iz površinskih slojeva te do plastične deformacije) ili udarnu (povećanje kuta upada čestica, dolazi do izbijanja zrna iz površinskih slojeva, bez utroška kinetičke energije na plastičnu deformaciju) eroziju. Na slici 17. jasno se vidi kako s porastom kuta sudara raste erozijska postojanost mekanih metala i gume (a i d), dok otpornost eroziji pada s porastom kuta sudara kod tvrdih i krhkih materijala (b i c). Tako mekani metali najveće erozijsko trošenje ostvaraju pri manjim kutovima sudara (oko 30°), a tvrdi metali pri kutu od oko 90°.



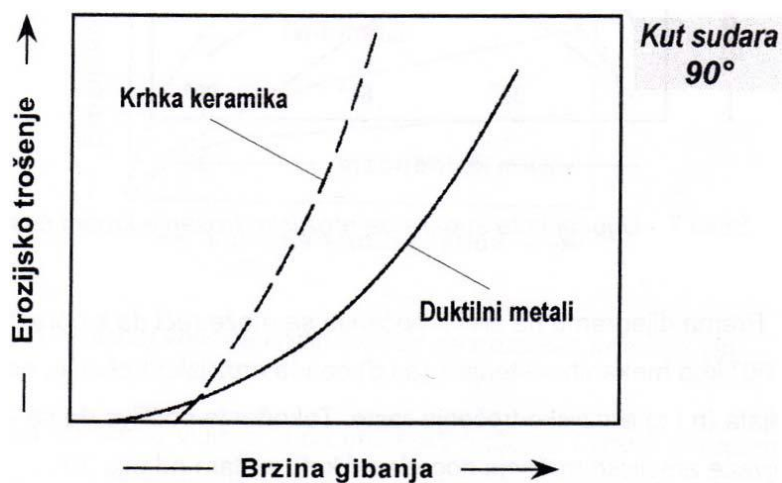
Slika 17. Utjecaj kuta udara na erozijsko trošenje krutim česticama [10]

Velik utjecaj na brzinu trošenja erozijom ima i veličina čestica erodenta. Slika 18. pokazuje kako s porastom veličine čestica pada otpornost erozijskom trošenju što se objašnjava većom udarnom energijom koja se prenosi na trošenu površinu u trenutku udara. Uz veličinu čestica erodenta važnu ulogu ima i njihov oblik jer se erozijsko trošenje mijenja u ovisnosti o tome jesu li čestice pravilnog ili nepravilnog oblika. Iako su duktilni materijali otporniji eroziji pri manjim kutovima upada erodenta, istraživanjima je utvrđeno da upotrebom erodenta nepravilnog oblika i kod njih dolazi do većeg trošenja pri kutu od 90° u odnosu na manje kutove.



Slika 18. Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje [10]

Brzina gibanja krutih čestica ima vrlo važan utjecaj na intenzitet erozijskog trošenja krutim česticama jer određuje njihovu udarnu energiju. Iako s porastom brzine gibanja čestica erodenta raste i intenzitet erozijskog trošenja (slika 19.), istraživanja su pokazala da erozijski učinak ovisi o svojstvima trošene površine jer je za početak erozijskog trošenja tvrdih metala i keramike potreban niži minimum udarne energije nego kod čelika.



Slika 19. Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu udara od 90° [10]



Veličina zrna WC još je jedan važan parametar koji utječe na otpornost erozijskom trošenju. Istraživanja su pokazala da se otpornost erozijskom trošenju povećava što je veličina zrna WC manja, tj. tvrdi metali ultrafinih razreda pokazuju oko dva puta veću otpornost prema trošenju u odnosu na fine razrede WC-Co tvrdih metala. Ovisno o veličini zrna WC javljaju se različiti mehanizmi trošenja na što snažno utječe i veličina abrazivnih čestica koje pod kutom udaraju o površinu tvrdog metala. Ako su čestice karbida približne veličine ili veće od abrazivnih čestica, vezivo i karbidi nisu u istovremenoj interakciji s abrazivnim česticama (prvo dolazi do uklanjanja veziva, a potom do izbijanja karbidnih zrna). No ako su čestice karbida manje od abrazivnih čestica dolazi do istovremene interakcije veziva i karbida s abrazivnim česticama [17].

Sadržaj veziva također utječe na otpornost trošenju - ovisno o visokom ili niskom udjelu kobalta dolazi do pojave različitih mehanizama trošenja. Kod tvrdih metala s niskim sadržajem kobalta može doći do istovremenog trošenja veziva i zrna WC pri čemu zrna WC kontroliraju otpornost prema trošenju. Kod tvrdih metala s visokim udjelom kobalta dolazi do pucanja veziva, te do loma i izbijanja karbidnih zrna, pa u tom slučaju otpornost prema trošenju ovisi o vezivu, odnosno kobaltu [17]. S povećanjem sadržaja veziva povećava se i stopa trošenja, a otpornost na trošenje se smanjuje.

Tvrdoća i lomna žilavost važna su mehanička svojstva koja utječu na otpornost prema erozijskom trošenju. Tvrdoća je svojstvo koje ovisi o veličini zrna WC, jer kako se veličina zrna WC smanjuje tako se tvrdoća povećava, a s povećanjem tvrdoće ostvaruje se i povećanje otpornosti na erozijsko trošenje. Problem koji se javlja pri povećanju tvrdoće je istovremeno smanjenje lomne žilavosti i proizvodnja krhkog materijala. Stoga je za određenu primjenu iznimno bitno naći povoljnu kombinaciju oba svojstva koja će dovesti do poboljšanja radnih karakteristika elemenata od tvrdih metala.

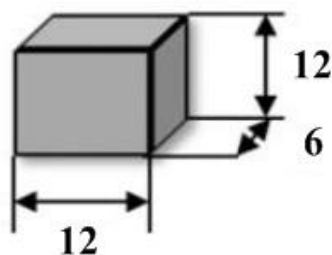
## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Plan i provedba ispitivanja

Ispitivanja predstavljena u radu provedena su na tri uzorka od tvrdog metala. Uzorci u obliku kvadra s dimenzijama prema slici 20. proizvedeni su postupkom metalurgije praha (odnosno postupkom sinteriranja u atmosferi vodika) u tvrtki Alfa tim d.o.o., Hrvatska. Jedan uzorak je bio neprevučeni dok su na preostala dva uzorka PACVD postupkom nanosene tanke tvrde prevlake TiN i TiN/TiCN. Postupak prevlačenja tvrdih slojeva PACVD postupkom proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Uzorci s nanesenim prevlakama, kao i osnovni materijal bez prevlake, u radu su označeni oznakama:

- neprevučeni uzorak – 1
- TiN prevlaka na osnovnom uzorku – 2
- TiN/TiCN gradijentna prevlaka na osnovnom uzorku – 3

Otpornost na erozijsko trošenje neprevučenog uzorka i uzoraka prevučenih TiN i TiN/TiCN tvrdim prevlakama određena je: (a) SEM analizom morfologije površine uzoraka prije i poslije trošenja, (b) mjerenjem parametara hrapavosti ( $R_{max}$ ,  $R_z$  i  $R_a$ ) prije i poslije trošenja, te (c) mjerenjem mase uzoraka prije i poslije trošenja pri različitim kutu ( $30^\circ$ ,  $60^\circ$  i  $90^\circ$ ) upada erodenta.



Slika 20. Oblik i dimenzije ispitanih uzoraka

## 5.2. Izrada uzoraka

Postupak izrade uzoraka sastojao se od operacija mljevenja, sušenja, parafiniranja, granuliranja, kompaktiranja, predsinteriranja i sinteriranja u atmosferi vodika.

Miješanje WC praha s 9 % Co provedeno je postupkom kugličnog mljevenja u vodoravnom kugličnom mlinu. Kako bi se izbjegla kontaminacija praha prilikom mljevenja, kao medij za mljevenje, korištene su kuglice od tvrdog metala. Za vrijeme trajanja postupka prahu je dodan heksan (tekući medij) koji je po završetku mljevenja, postupkom vakuumske destilacije, eliminiran iz mješavine. Nakon uklanjanja tekućeg medija provedeno je parafiniranje s ciljem lakšeg oblikovanja sirovca tijekom postupka kompaktiranja, dok je granulacijom uz pomoć sita mješavina prahova dovedena u svojstvo tečenja. Uzorci su zbijeni na preši za jednoosno kompaktiranje pri sobnoj temperaturi, nakon čega je pri temperaturi od 800 °C uslijedilo predsinteriranje u svrhu uklanjanja parafina. Sinteriranje, kao posljednja operacija, provedeno je u protočnoj peći u atmosferi vodika (slika 21.). Kako bi se zaštitili od plinova iz atmosfere peći i kako bi se postigao optimalan sadržaj C u sustavu, predsinterirani sirovci položeni su u grafitne ladice i prekriveni aluminijevim oksidom. [1]



Slika 21. Peć za sinteriranje u atmosferi vodika proizvođača Alfa tim d.o.o., Hrvatska [1]

### 5.3. Prevlačenje uzoraka

Postupak PACVD prevlačenja proveden je u industrijskoj vakuumskoj peći Rübiger GmbH type PC 70/90c koja se nalazi u Laboratoriju za toplinsku obradu, Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a prikazana je na slici 22. Navedeni uređaj opremljen je mikropulsirajućim plazma generatorom koji je upravlján naponom, a nudi mogućnost plazmatskog nitiranja i prevlačenja.

Čišćenje uzoraka provedeno je postupkom ionskog otprašivanja nakon čega je jedan uzorak prevučen tankom TiN prevlakom, dok je TiN prevlaka kod drugog uzorka predstavljala vezivni sloj između podloge i TiCN prevlake. Parametri prevlačenja, temperatura, protok plina, napon, snaga plazme, vrijeme pulsiranja i tlak, izabrani su na temelju preporuka proizvođača PACVD sustava, ali i prijašnjih istraživanja - a programirani su i regulirani putem korisničkog sučelja i programabilnog logičkog kontrolera. Promjenom protoka plinova, tj. postupnim smanjenjem udjela  $N_2$  i uvođenjem  $CH_4$ , došlo je do nastanka gradijentnog prijelaza iz TiN u TiCN sloj nakon čega je uslijedilo nanošenje čistog TiCN sloja. Gradijentnim prijelazom ublažava se skokovita promjena između mehaničkih svojstava u prevlaci, smanjuju zaostala naprezanja i povećava prionjivost između slojeva [9, 10].



Slika 22. PACVD uređaj tvrtke Rübiger instaliran na Fakultetu strojarstva i brodogradnje [10]

#### 5.4. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Postupak ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje zasniva se na izlaganju ispitivanog materijala struji fluida u kojem se nalaze krute čestice. Ispitivanje se provodi pri različitim kutovima upada abrazivnog sredstva u određenom vremenskom periodu, a njegovi rezultati prikazuju se kao gubitak mase do kojeg je došlo tijekom ispitivanja. Riječ je o dugotrajnom postupku koji zahtjeva konstantnu pažnju ne bi li se izbjeglo zaustavljanje protoka pijeska, ali i nošenje zaštitne maske za usta i nos zbog značajne količine pijeska koja se javlja u zraku za vrijeme rada uređaja. Cjelokupni postupak ispitivanja može se prikazati kroz sljedeće korake:

1. čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupki,
2. mjerenje (početne) mase uzoraka,
3. umetanje i pričvršćivanje uzoraka u držače uzoraka,
4. izlaganje uzoraka česticama abrazivnog sredstva kroz definirani vremenski period,
5. vađenje uzoraka i ponovno čišćenje,
6. mjerenje gubitka mase.

Digitalni ultrazvučni čistač uz pomoću kojeg se provodilo čišćenje uzoraka prikazan je na slici 23. Prvi korak u uklanjanju neželjenih čestica s uzoraka bio je punjenje spremnika uređaja dovoljnom količinom vode tako da uzorci koje je potrebno očistiti budu potpuno pokriveni istom. Podešavanjem vremena čišćenja na period od 180 sekundi započinjao je rad ultrazvuka kojim se stvara toplina koja zagrijava vodu u spremniku. Po završetku čišćenja uslijedilo je vađenje uzoraka i njihovo sušenje na zraku, nakon čega su bili spremni za vaganje.



Slika 23. Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupki

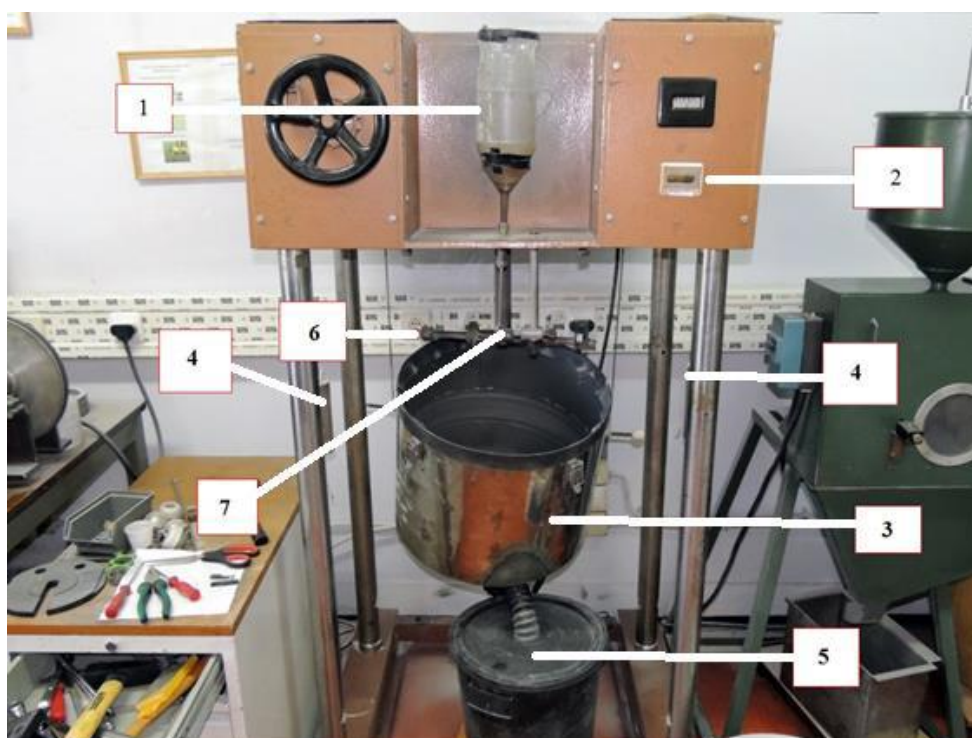
Laboratorijska vaga proizvođača Mettler Toledo na kojoj je mjerena početna masa svakog uzorka, kao i gubitak mase uzoraka nakon erozijskog trošenja, vidljiva je na slici 24. Navedena analitička vaga s rezolucijom 0,001g nalazi se u Laboratoriju za ispitivanja mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje, gdje je i provedeno vaganje uzoraka. Nakon što se utvrdila vodoravnost plohe na kojoj je smještena vaga slijedilo je stavljanje očišćenog uzorka u njenu komoru, te očitavanje mase u gramima.



**Slika 24. Laboratorijska vaga**

Otpornost na erozijsko trošenje neprevučenog uzorka od tvrdog metala, kao i uzoraka prevučenih TiN i TiN/TiCN tvrdim prevlakama, ispitivana je uz pomoć uređaja za ispitivanje erozijskog trošenja suhim pijeskom koji se nalazi u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Iako se oprema za ispitivanje otpornosti na eroziju razlikuje od laboratorija do laboratorija, osnovni elementi svakog uređaju (slika 25.) su:

1. spremnik pijeska i dovodna cijev,
2. kućište elektromotora s prekidačem,
3. zaštitni bubanj sa sustavom za odvod pijeska,
4. sustav za podizanje i spuštanje bubnja,
5. spremnik za prihvat korištenog pijeska
6. držač uzoraka i
7. mlaz erodenta.



Slika 25. Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju [15]

Tijekom procesa ispitivanja uzorci koji su pričvršćeni u držačima uzoraka pod istim ili različitim kutovima rotiraju se kako bi se osigurala dovoljna brzina udara čestica o površinu. Brzina vrtnje uzoraka određena je prema sljedećoj formuli:

$$v_u = \frac{D \cdot \pi \cdot n_{okr}}{60} = 24,27 \text{ m/s}$$

gdje je:

$v_u$  – brzina vrtnje uzoraka, m/s

$D$  – promjer na kojem su pričvršćeni uzorci, mm ( $D = 322$  mm)

$n_{okr}$  – broj okretaja osovine, okr/min ( $n_{okr} = 1440$  okr/min).

Osim broja okretaja uređaja i brzine vrtnje uzoraka bitni su i parametri:

- vrijeme trajanja ispitivanja: 45 min

- kutovi udara mlaza abrazivnog sredstva u uzorak: 30°, 60° i 90°.

Uređaj na kojem su provedena ispitivanja ima mogućnost istovremenog ispitivanja dva uzorka pri istim ili različitim kutovima trošenja čija podešavanja idu preko prirubnica za podešavanje nagiba. Nakon izbora kuta pod kojim će abraziv doći u kontakt s površinom uzorka, uzorci su uz pomoć gumenih držača stavljeni i učvršćeni u držače uzoraka samog uređaja. Upotreba gumenih držača je u ovom slučaju bila nužna jer su dimenzije uzoraka bile nešto manje od dimenzija predviđenih uređajem. Guma je dodana ne bi li se ispitni uzorci osigurali od ispadanje i oštećivanje tijekom 45-ominutnog postupka ispitivanja. Dovođenjem uređaja u radni položaj slijedilo je podizanje zaštitnog bubnja i sipanje odgovarajuće vrste pijeska u spremnik abrazivnog sredstva. Zbog usporedivosti rezultata pazilo se da protok pijeska kroz mlaznicu bude konstantan tijekom cjelokupnog vremena trajanja ispitivanja.

Svaki od uzoraka ispitivao se prvo pod kutom upada abraziva od  $30^\circ$ , potom pod kutom od  $60^\circ$  i na kraju pod kutom od  $90^\circ$ . Jedan interval ispitivanja trajao je 45 min, a pri svakoj promjeni kuta ispitivanja abrazivu se izlagala erodirana površina uzorka. Kako bi se odredila erozijska otpornost uzorci su se nakon završetka svakog intervala ispitivanja čistili i vagali prema već opisanom postupku. Jedan ciklus trošenja, čišćenja i vaganja trajao je 65 – 70 min.

Na slici 26. vidljivo je korišteno abrazivno sredstvo, kvarcni pijesak tvrdoće oko 1150 HV i veličine čestica 0,1 – 0,3 mm. Zbog velikog broja ispitivanja navedeni pijesak se upotrebljavao više puta, a posebna pažnja se posvećivala ispravnom zatvaranju posude u kojoj se nalazio kako bi se izbjeglo nakupljanje vlage koja u postupku ispitivanja može izazvati zastoj protoka pijeska u mlaznici.

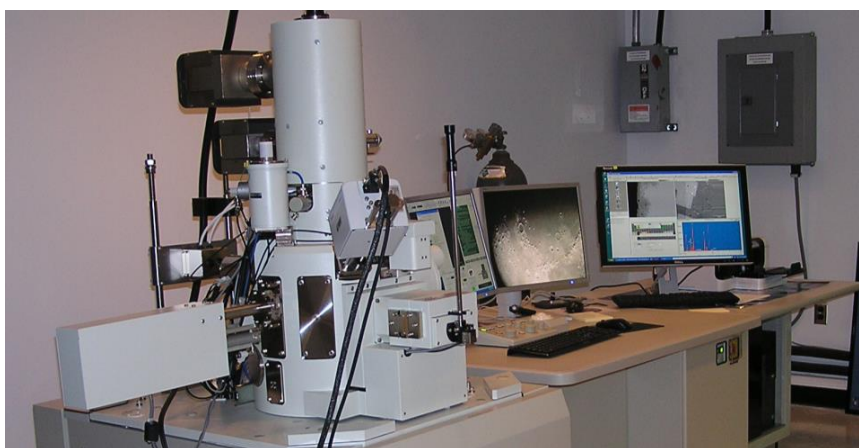


**Slika 26. Čestice kvarcnog pijeska prikazane na: (a) SEM snimci [10]; (b) u posudi**



## 5.5. Analiza uzoraka skening elektronskim mikroskopom (SEM)

Morfologija površine uzoraka analizirana je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), uređajem Tescan Vega TS5136LS (slika 27.) u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Prvo su fotografirane polirane površine neprevučenog uzorka i uzoraka prevučениh TiN i TiN/TiCN prevlakom, a nakon podvrgavanja ispitivanju otpornosti na erozijsko trošenje, fotografirana je i erodirana površina svakog od uzoraka. Promatrana je i snimljena mikrostruktura uzoraka od tvrdog metala pri povećanjima od  $400 \times$  i  $2\ 000 \times$ .

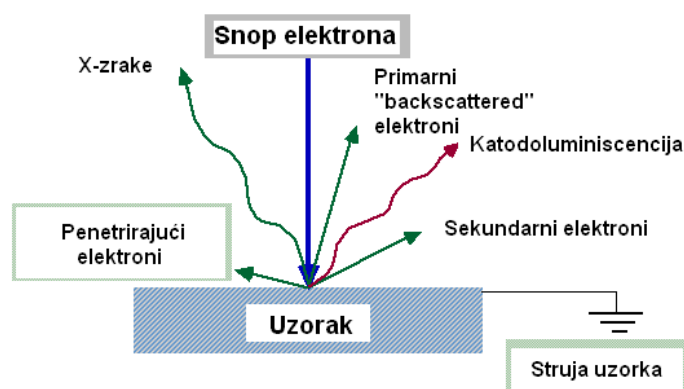


Slika 27. Uređaj Tescan Vega TS5136LS, pretražni elektronski mikroskop (SEM) [15]

Rad skening elektronskog mikroskopa temelji se na preciznom skeniranju površine ispitivanog uzorka fokusiranim snopom elektrona. Jedan ili više uzoraka stavljaju se u nosač smješten u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda koja se nalazi u emisijskoj komori. Obično se elektroni uslijed topline emitiraju od strane volframove katode, te se ubrzavaju na putu prema anodi koja se (baš poput katode) nalazi pod visokim naponom. Razlog korištenja volframa za izradu katode leži u činjenici da volfram ima najvišu točku taljenja od svih metala pa je stoga sposoban izdržati veliku toplinu potrebnu za emitiranje elektrona. Elektronski snop energije između nekoliko stotina elektronvolti i  $100\text{ keV}$  fokusira se i usmjerava na površinu uzorka pomoću magnetskih leća, a razlučivanje i dubina prodiranja ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom (tzv. spot). Prilikom udara zrake primarnih elektrona o površinu ispitivanog uzorka dolazi do gubitka energije

elektrona. Površinski slojevi apsorbiraju energiju, te emitiraju elektrone i elektromagnetsku radijaciju čime se dolazi do slike površine (slika 28.).

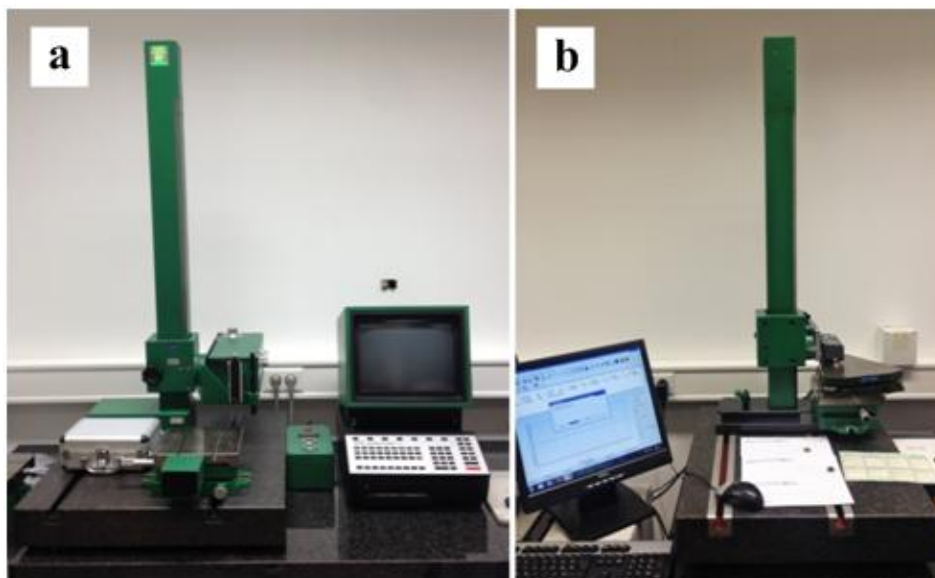
Upadni elektroni vraćaju se kao sekundarno raspršeni elektroni koji se mogu koristiti za dobivanje trodimenzionalne slike površine ili kao primarno raspršeni elektroni (engl. Backscattered Electrons) koji prikazuju kontraste među različitim kemijskim sastavima uzoraka. I dok su sekundarni elektroni posebno pogodni za proučavanje morfologije jer površinu uzorka prikazuju u velikoj rezoluciji, BSE osim što se koriste za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka također smanjuju i efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka čime se osigurava snimanje uzorka koji nisu električni vodljivi [15, 18].



Slika 28. Princip rada SEM-a

## 5.6. Mjerenje parametara hrapavosti

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je kontaktnom metodom korištenjem dva elektro-mehanička uređaja s ticalom. Na uređaju Perthometer S8P (slika 29. (a)) izmjereni su parametri hrapavosti uzorka prije erozijskog trošenja, dok su na uređaju oznake MU 64-570 proizvođača TimeGroup (slika 29. (b)) izmjereni parametri hrapavosti nakon provedenog ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje. Ispitivanja su provedena u Nacionalnom laboratoriju za duljinu RH na Fakultetu strojarstva i brodogradnje gdje je sljedivost rezultata mjerenja parametara hrapavosti osigurana preko državnog etalona hrapavosti RH.



**Slika 29. Oprema za ispitivanje hrapavosti: (a) Perthometer S8P; (b) TimeGroup, MU 64-570**

Na sva tri uzorka provedeno je mjerenje na pet profila hrapavosti uz korištenje ticala radijusa zakrivljenosti  $5\mu\text{m}$  i Gauss-ovog filtra, uz različite granične vrijednosti cutt-off-a. Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je u skladu sa zahtjevima sljedećih normi:

- HRN EN ISO 4287:1997 Geometrijske specifikacije proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Nazivlje, definicije i parametri teksture površine
- HRN EN ISO 4288:1996 Geometrijske specifikacije proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Pravila i postupci pri procjenjivanju teksture površine
- DIN EN ISO 3274:1996 Geometrijske specifikacije proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Nazivne karakteristike kontaktnih uređaja

Kod korištenih uređaja s ticalom računalo je upravljački centar koji kontrolira cijeli proces mjerenja. Iгла ticala pomiče se konstantnom brzinom po površini uzorka, a nožica pretvara mehaničko gibanje ticala u analogni električni signal pomoću pretvornika. Signal se pojačava u pojačalu i digitalizira u A/D pretvaraču prije nego što se proslijedi i obradi pomoću računala. Na osnovu signala dobiva se stvarna slika profila u obliku dijagramskog zapisa, te se određuju parametri hrapavosti [15]. Prema gore navedenom standardu ISO 4287 ti parametri se definiraju kao:

- $R_{\text{max}}$  – maksimalna dubina hrapavosti,
- $R_z$  – najveća visina profila hrapavosti,
- $R_a$  – srednje aritmetičko odstupanje profila.

## 6. REZULTATI I RASPRAVA

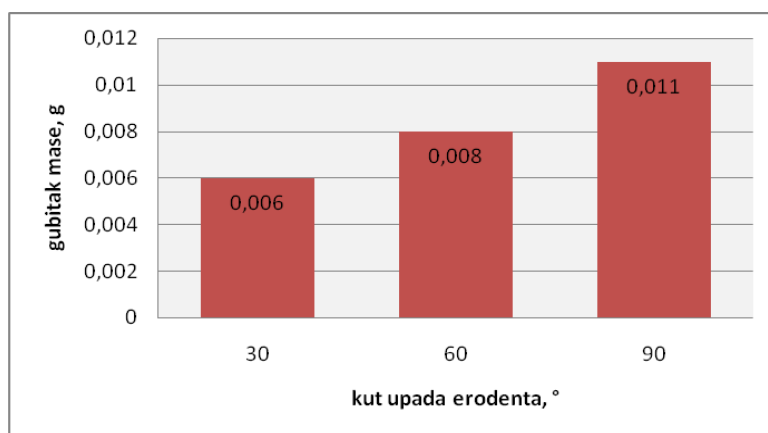
### 6.1. Gubitak mase erozijskim trošenjem

Gubitci mase neprevučenog uzorka od tvrdog metala, kao i uzoraka prevučenih TiN i TiN/TiCN tvrdim prevlakama, određeni su nakon erozijskog trošenja suhim česticama kvarcnog pijeska pri kutovima upada od 30°, 60° i 90°. Mase uzoraka prije početka ispitivanja i rezultati dobiveni nakon ciklusa ispitivanja od 45 min prikazani su u tablici 4., dok su gubitci mase uzoraka u grafičkom obliku prikazani na slikama 30., 33. i 35.

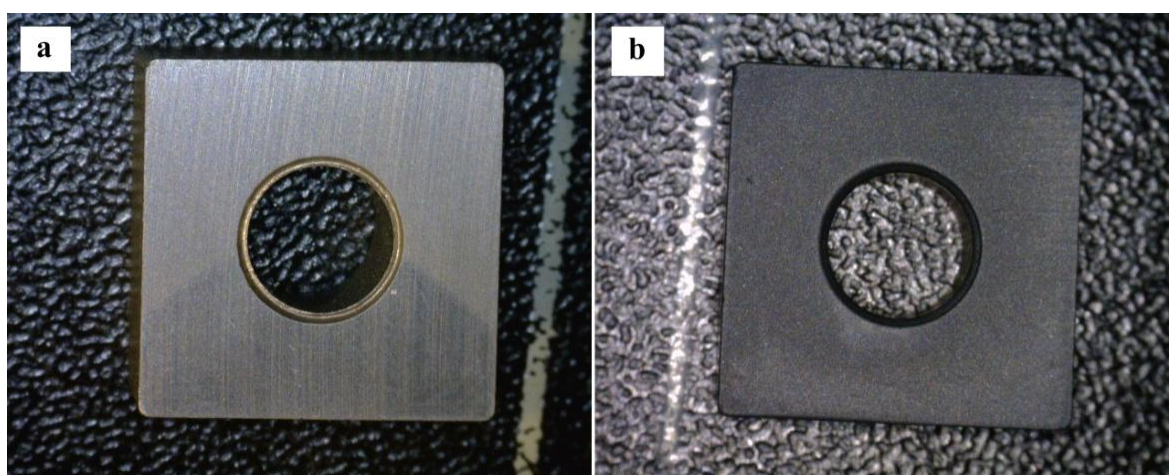
**Tablica 4. Gubitak mase ovisno o kutu upada kvarcnog pijeska/erodenta**

| Oznaka uzorka | Početna masa, [g] | Gubitak mase ovisno o kutu upada erodenta, $\Delta m$ , [g] |       |       |                       |
|---------------|-------------------|---|-------|-------|-----------------------|
|               |                   | 30°   | 60°   | 90°   | $\Delta m_{uk}$ , [g] |
| 1             | 13,176            | 0,006   | 0,008 | 0,011 | 0,025                 |
| 2             | 13,186            | 0,002   | 0,006 | 0,009 | 0,017                 |
| 3             | 13,205            | 0,004   | 0,005 | 0,005 | 0,014                 |

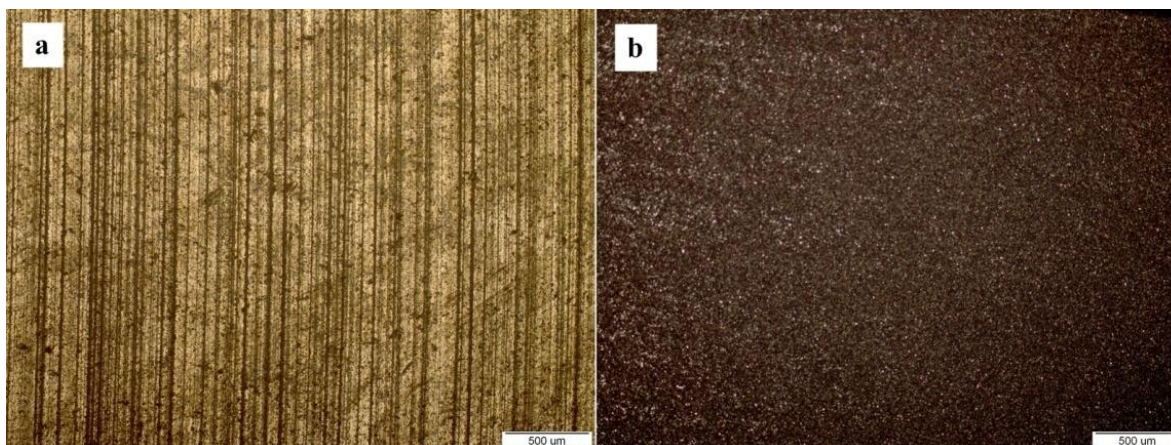
Usporede li se rezultati gubitka mase svih uzoraka nakon erozijskog trošenja pri kutovima upada erodenta od 30°, 60° i 90° zaključuje se da je do najvećeg gubitka mase došlo kod uzorka 1. Izgled njegove površine prije trošenja i nakon trošenja pod kutom od 90° prikazan je na slici 31., a dobiven je Dino-Lite digitalnim mikroskopom. Na slici je jasno vidljivo da je trošenje nastupilo po cijeloj površini uzorka, a dobivena, grublja, površina (slika 31. (b)) rezultat je izbivanja karbidnih čestica iz matrice kobalta.



Slika 30. Gubitak mase uzorka 1 u ovisnosti o kutu upada erodenta

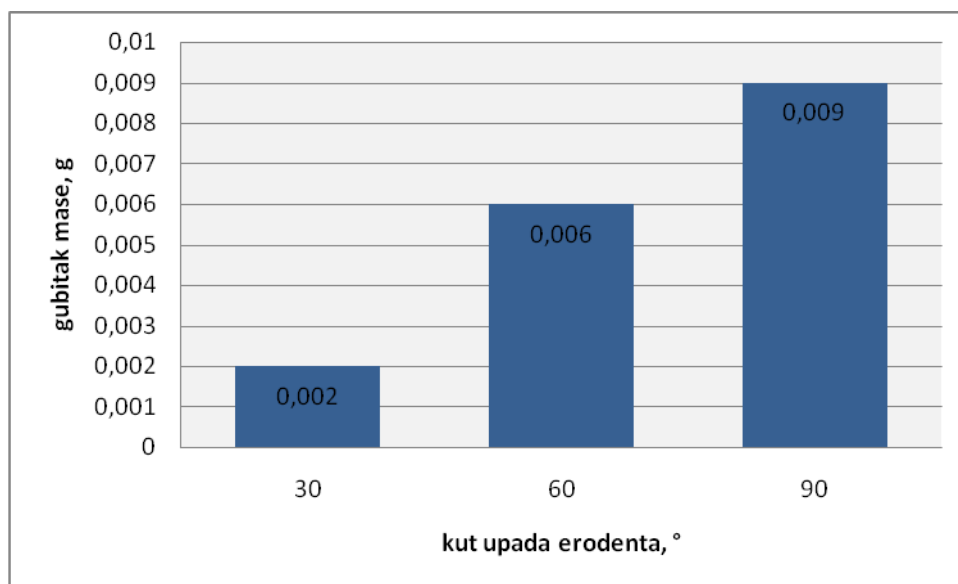


Slika 31. Dino-Lite snimke površine uzorka 1:  
(a) prije trošenja  
(b) poslije trošenja pri kutu upada erodenta od 90°

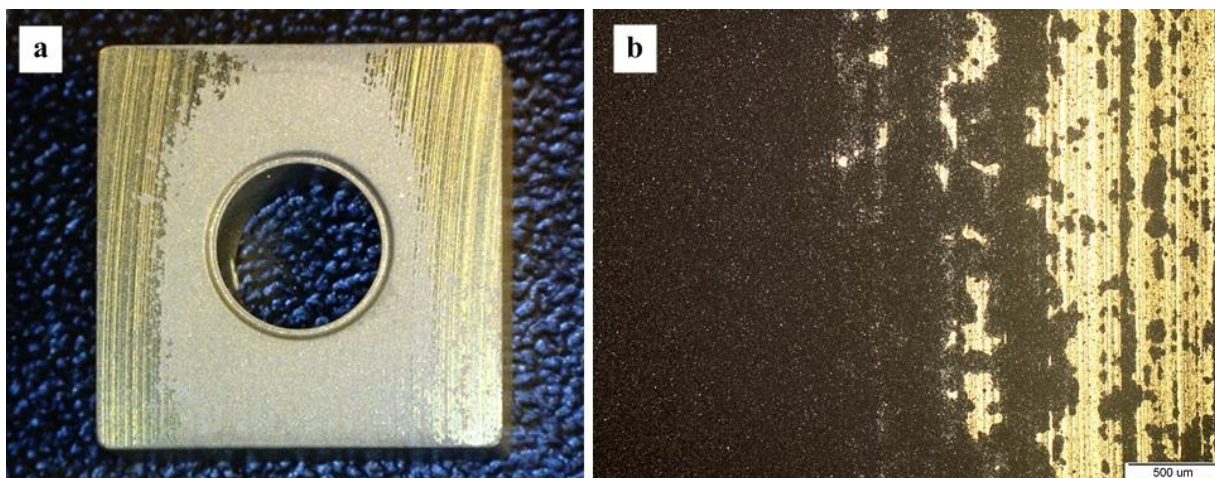


Slika 32. Snimke površine uzorka 1 dobivene svjetlosnim mikroskopom:  
(a) prije trošenja  
(b) poslije trošenja pri kutu upada erodenta od 90° uz povećanje od 50x

Iako je uzorak 2 zahvaljujući tankoj tvrdoj TiN prevlaci pokazao nešto bolju otpornost na erozijsko trošenje u odnosu na uzorak 1, nakon izlaganja abrazivnom sredstvu pod kutovima od 30°, 60° i 90° došlo je do trošenja većeg dijela navedene prevlake. Slika 34. (a) snimljena je Dino-Lite digitalnim mikroskopom, a prikazuje izgled površine uzorka 2 nakon izlaganja abrazivnom sredstvu pod kutom od 60°, dok slika 34. (b) prikazuje istu površinu snimljenu svjetlosnim mikroskopom.

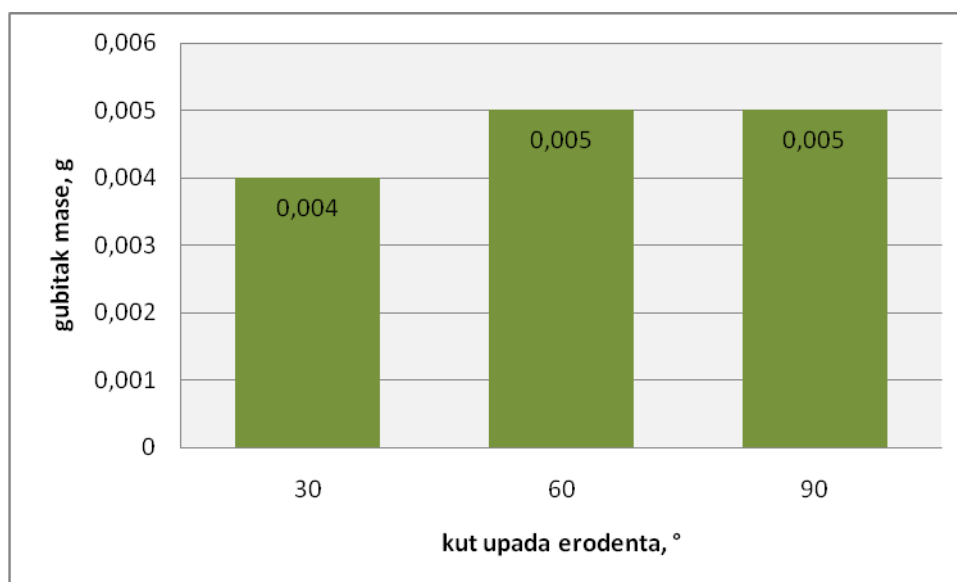


Slika 33. Gubitak mase uzorka 2 u ovisnosti o kutu upada erodenta

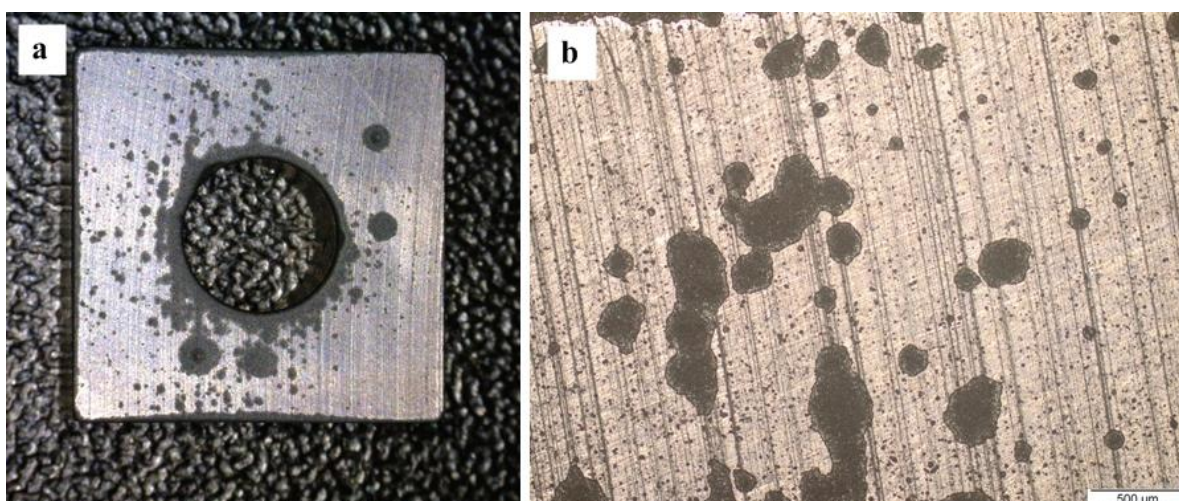


Slika 34. Površina uzorka 2 nakon trošenja pri kutu upada erodenta od 60° dobivena:  
(a) Dino-Lite digitalnim mikroskopom  
(b) svjetlosnim mikroskopom uz povećanje od 50x

Usporede li se rezultati, ali i slike svih uzoraka nakon trošenja, vidljivo je da najveću otpornost na erozijsko trošenje pokazuje uzorak 3. Kako izgleda njegova površina nakon trošenja pri kutu od  $90^\circ$  prikazano je na slici 36.



Slika 35. Gubitak mase uzorka 3 u ovisnosti o kutu upada erodenta

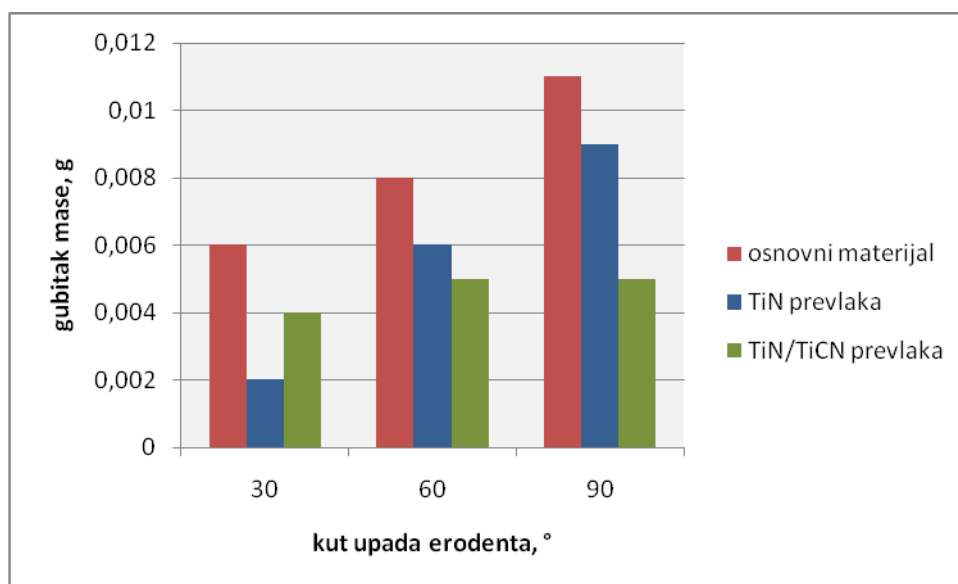


Slika 36. Površina uzorka 3 nakon trošenja pod kutom od  $90^\circ$  dobivena:  
(a) Dino-Lite digitalnim mikroskopom  
(b) svjetlosnim mikroskopom uz povećanje od 50x

Na temelju prikazanih rezultata zaključujemo da tvrde prevlake na uzorcima od tvrdog metala povoljno utječu na njihovu otpornost prema erozijskom trošenju. Ostvareni porast otpornosti prema ovom obliku trošenja posljedica je nešto viših tvrdoća prevučenih površina u odnosu na tvrdoću neprevučene površine. Najbolju otpornost u ovom slučaju daje TiN/TiCN prevlaka što je i očekivan rezultat.

Iz slike 37. koja prikazuje usporedbu gubitka mase svih uzoraka vidljivo je da je kod neprevučenog uzorka i uzorka prevučenog TiN prevlakom došlo do većeg trošenja pri kutu upada erodenta od  $90^\circ$  nego pri  $30^\circ$  ili  $60^\circ$ . Navedeno ponašanje karakteristično je za krhke materijale kod kojih zbog znatno većih naprezanja pod kutom udara od  $90^\circ$  dolazi i do većih iznosa erozijskog trošenja. Za usporedbu, duktilni materijali maksimalnu stopu erozijskog trošenja pokazuju pod utjecajima kutova između  $30^\circ$  i  $60^\circ$ .

Uzorak prevučen TiN/TiCN prevlakom pokazao je relativno malu razliku u gubitku mase kod sva tri kuta. Mogući razlog tome je vjerojatno nešto viša tvrdoća i bolja prionjivost prevlake na osnovni materijal.



Slika 37. Usporedba gubitaka mase ispitivanih uzoraka u ovisnosti o kutu upada erodenta



## 6.2. Parametri hrapavosti površine

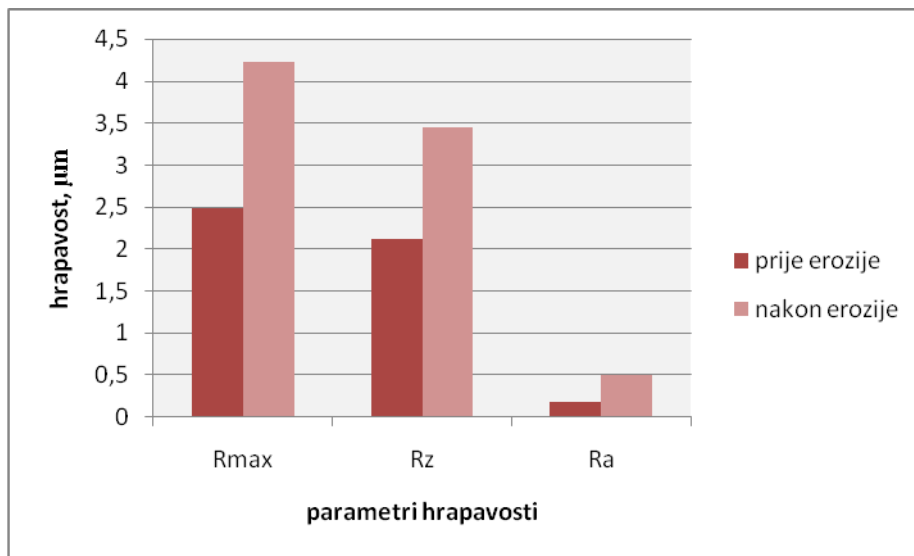
Na svim uzorcima tvrdog metala izmjereni su parametri hrapavosti prije i nakon erozijskog trošenja. Parametri hrapavosti  $R_{\max}$ ,  $R_z$  i  $R_a$  netrošenih površina određeni su Petrometrom. Provedeno je mjerenje na pet profila hrapavosti, a na papirnatoy traci je ispisana linearna dvodimenzionalna informacija izražena putem parametara hrapavosti. Parametri hrapavosti nakon erozijskog trošenja abrazivnim sredstvom pod kutovima od  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  i  $90^\circ$  dobiveni su uz pomoć drugog uređaja, TimeGroup, MU 64-570. Izmjerene vrijednosti za sve uzorke prije i nakon trošenja dane su u tablici 5. i na slikama 38., 40. i 42.

**Tablica 5. Vrijednosti parametara hrapavosti površine za sve uzorke prije i nakon ispitivanja erozijskog trošenja**

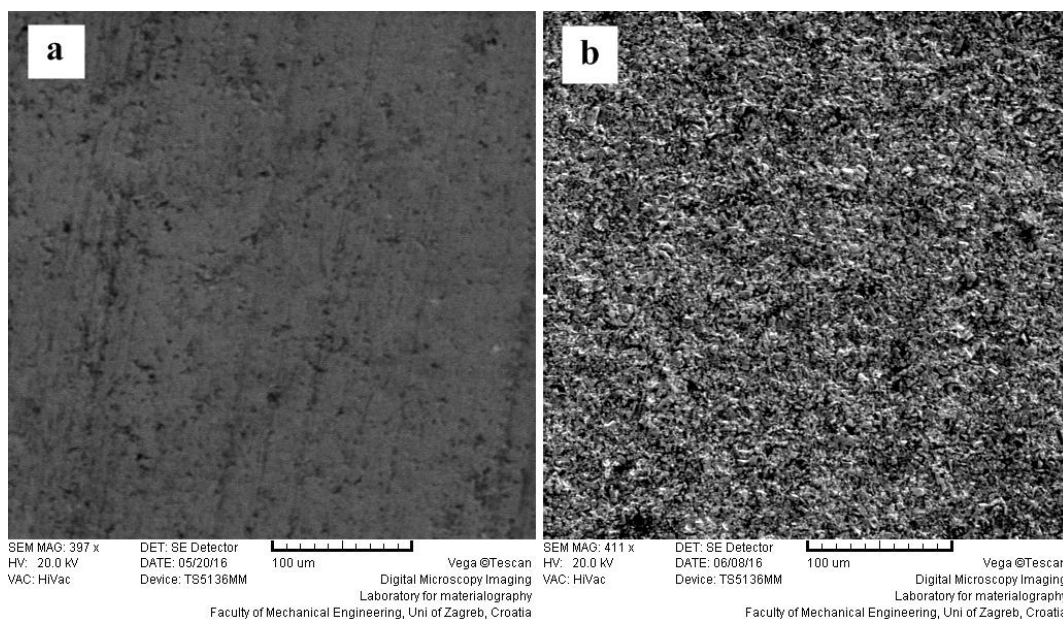
| Uzorak |               | Parametri hrapavosti           |                           |                           |
|--------|---------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|        |               | $R_{\max}$ , [ $\mu\text{m}$ ] | $R_z$ , [ $\mu\text{m}$ ] | $R_a$ , [ $\mu\text{m}$ ] |
| 1      | prije erozije | 2,481                          | 2,126                     | 0,185                     |
|        | nakon erozije | 4,218                          | 3,453                     | 0,505                     |
| 2      | prije erozije | 2,829                          | 2,351                     | 0,205                     |
|        | nakon erozije | 4,867                          | 3,779                     | 0,577                     |
| 3      | prije erozije | 2,500                          | 1,958                     | 0,179                     |
|        | nakon erozije | 6,070                          | 4,165                     | 0,655                     |

Dobiveni rezultati pokazuju da je kod svih uzoraka došlo do povećanja parametara hrapavosti nakon erozijskog trošenja česticama kvarcnog pijeska. Porast parametara hrapavosti površine najmanji je kod uzorka 1, a najveći kod uzorka 3.

Kod uzorka 1 došlo je do jednolikog odnošenja materijala s površine, pa je stoga promjena parametara hrapavosti kod njega najmanje izražena. SEM snimka površine navedenog uzorka prije i poslije erozijskog ispitivanja pod kutovima od 30°, 60° i 90° prikazana je na slici 39. (uz isto povećanje od 400 ×).

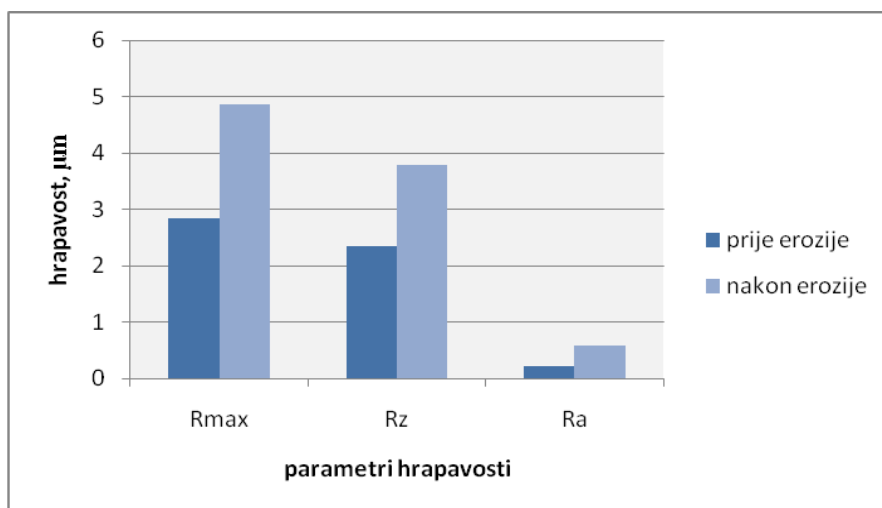


Slika 38. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 1 prije i poslije erozijskog trošenja

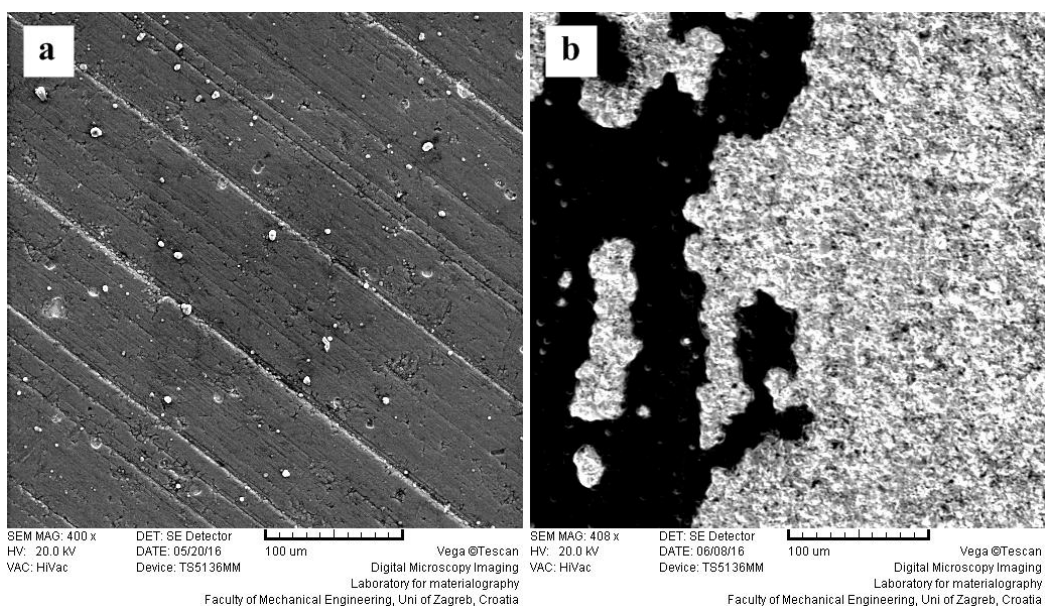


Slika 39. SEM snimke površine uzorka 1 uz povećanje od 400x:  
(a) prije trošenja  
(b) poslije trošenja

Iznosi parametara hrapavosti za uzorak 2 slični su iznosima dobivenim kod uzorka 1. Razlog tomu leži u podatku da je TiN prevlaka s uzorka broj 2 gotovo u potpunosti potrošena nakon što je 135 minuta bila izložena djelovanju abrazivnog sredstva. Na slici 41. prikazan je dio površine uzorka s TiN prevlakom prije i poslije erozijskog trošenja. Obje slike su dobivene uz povećanje od  $400\times$ , a na slici (b), osim dijela prevlake koji se nije potrošio, vidljiva je i površina osnovnog materijala koja je usporediva s površinom sa slike 39 (b).



Slika 40. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 2 prije i poslije erozijskog trošenja

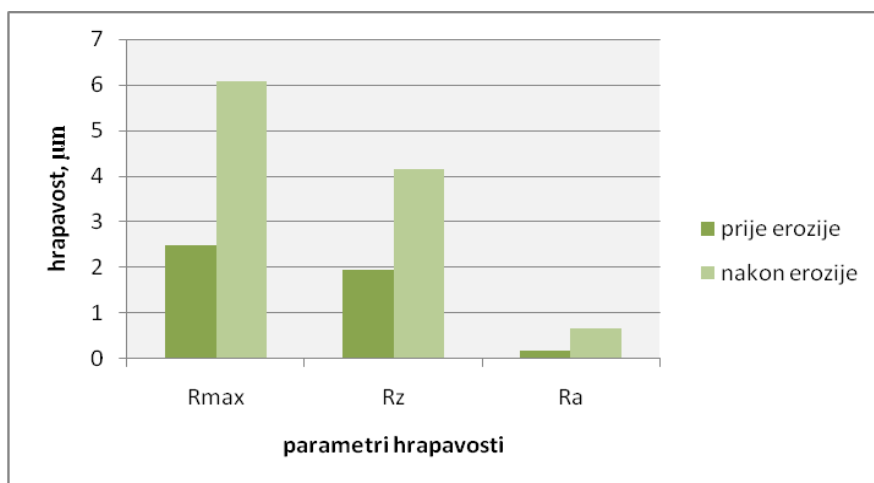


Slika 41. SEM snimke površine uzorka 2 uz povećanje od  $400\times$ :

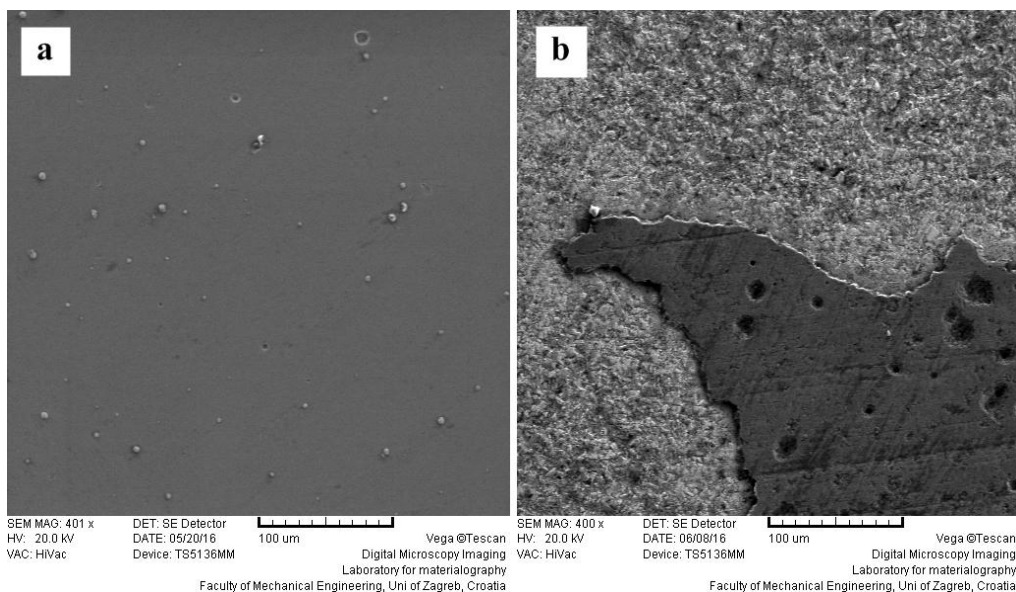
(a) prije trošenja

(b) poslije trošenja

Porast parametara hrapavosti najznačajniji je kod uzorka 3. Kod navedenog uzorka najvidljivije su promjene na površini prevlake jer je potrošen tek malen dio iste. Na slici 43. prikazana je SEM snimka površine navedenog uzorka prije i poslije erozijskog trošenja uz povećanje od  $400\times$ . Na slici 44. prikazan je dio površine sa slike 43. (b) uz povećanje od  $2000\times$  gdje su mjesta izbijanja zrna kao posljedice udara čestica erodenta uočljivija, ali i gdje je jasno vidljivo oštećenje prevlake.

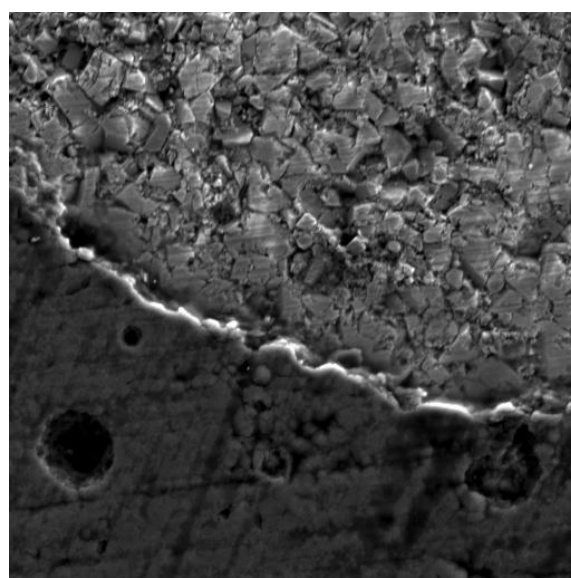


Slika 42. Vrijednosti parametara hrapavosti površine uzorka 3 prije i poslije erozijskog trošenja



Slika 43. SEM snimke površine uzorka 3 uz povećanje od  $400\times$ :

- (a) prije trošenja  
(b) poslije trošenja



SEM MAG: 2.00 kx    DET: SE Detector    20 um    Vega ©Tescan  
HV: 20.0 kV    DATE: 06/08/16    Digital Microscopy Imaging  
VAC: HiVac    Device: TS5136MM    Laboratory for materialography  
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

**Slika 44. SEM snimka površine uzorka 3 poslije trošenja uz povećanje od 2000x**

## 7. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje prevučena su dva uzorka od tvrdog metala tvrdim prevlakama TiN i TiN/TiCN, postupkom PACVD, dok je jedan uzorak ostao neprevučen. Osim provedenog ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje djelovanjem kvarcnog pijeska, u radu se ispitala i hrapavost površine uzoraka prije i nakon navedenog ispitivanja. Iz rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Nanošenjem tvrdih prevlaka postupkom PACVD na tvrdi metal postiže se veća otpornost na erozijsko trošenje. Ovaj zaključak proizlazi iz analize gubitka mase nakon trošenja gdje se pokazalo da je najveći gubitak imao neprevučeni uzorak.
- Kut upada erodenta utječe na otpornost trošenju, no kod gradijentnih prevlaka je taj utjecaj manji. Kod neprevučenog uzorka i uzorka prevučenog TiN prevlakom došlo je do većeg trošenja pri kutu upada erodenta od 90° dok je uzorak prevučen gradijentnom TiN/TiCN prevlakom pokazao relativno malu razliku u eroziji kod sva tri kuta.
- Tvrdća prevlake utječe na otpornost erozijskom trošenju. Uzorak prevučen gradijentnom TiN/TiCN prevlakom pokazao je najbolju otpornost prema erozijskom trošenju zahvaljujući najvišoj teorijskoj tvrdoći među ispitivanim uzorcima.
- Erozijskim trošenjem dolazi do povećanja parametara hrapavosti površine. Porast parametara hrapavosti površine najmanji je kod neprevučenog uzorka kod kojeg je došlo do jednolikog izbijanja karbidnih čestica iz matrice kobalta, a najveći kod uzorka prevučenog gradijentnom TiN/TiCN tvrdom prevlakom kod kojeg je potrošen tek malen dio iste.

## LITERATURA

- [1] Aleksandrov – Fabijanić, T.: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2014.
- [2] Slokar, Lj.: Metalurgija praha i sinter materijali, Sisak, 2015.
- [3] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2009.
- [4] Burnać, J.: Utjecaj toplinske obrade na svojstva tvrdog metala, FSB, Zagreb, 2012.
- [5] Hrvatska enciklopedija, Tvrdi metali, <http://www.enciklopedija.hr/>, (dostupno na dan 14.06.2016.)
- [6] Alfa tim, Tvrdi metali, <http://www.alfatim.hr/proizvodni-program/tvrđi-metal/d6/>, (dostupno na dan 28.06.2016.)
- [7] Holmberg, K., Matthews, A.: Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, 1998.
- [8] Levatić, R.: Testiranje naprave za mjerenje sila rezanja na tokarskom obradnom centru, FSB, Zagreb, 2009.
- [9] Kovačić, S.: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [10] Jačan, J.: Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje tvrdih prevlaka proizvedenih PACVD postupkom, FSB, Zagreb, 2016.
- [11] Svrdlo djelomično prekriveno slojem TiN, <http://www.concept-tooling.co.uk/images/products/51.JPG>, (dostupno na dan 07.06.2016.)
- [12] Titanij, Ti, Opća enciklopedija (1977) 3. izdanje (osam svezaka)
- [13] Tadić, J.: Ispitivanje korozijske postojanosti PACVD slojeva, FSB, Zagreb, 2015.
- [14] Grilec, K.: Materijali otporni trošenju, Podloge za predavanje, FSB, Zagreb, 2015.
- [15] Sakoman, M.: Tribološka svojstva kompozitne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> keramike, FSB, Zagreb, 2014.
- [16] Sabolić, T.: Otpornost na eroziju česticama izotermički poboljšanog nodularnog lijeva, FSB, Zagreb, 2008.
- [17] Adeva-Rodil, T.: Edge effect on abrasive wear mechanisms and wear resistance in WC-6wt.%Co hardmetals, 2006.
- [18] Šimeg, L.: Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, FSB, Zagreb, 2014.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc