

Karakterizacija PACVD TiN prevlake na Ti6Al4V leguri

Brkić, Robert

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:830825>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Robert Brkić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Student:

Robert Brkić

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na ukazanom povjerenju i na pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se prof. dr. sc. Darku Landeku na korisnim savjetima prilikom analize dobivenih rezultata i na pruženoj literaturi. Također se zahvaljujem asistentu dr. sc. Marinu Kurteli na pomoći tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Mojoj obitelji i prijateljima veliko hvala na strpljenju i podršci tijekom svih godina studiranja.

Robert Brkić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-04/22-6/1
Ur. broj:	15-1703-22-

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ROBERT BRKIĆ** Mat. br.: 0035206787

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija PACVD TiN prevlake na Ti6Al4V leguri**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of PACVD TiN coatings on Ti6Al4V alloy**

Opis zadatka:

Titanij i njegove legure pronalaze sve veću primjenu u industriju zbog svojih dobrih mehaničkih i korozivskih svojstava. Najveći problem titanijevih legura je njihova slaba otpornost na trošenje. Kako bi se poboljšala tribološka svojstva titanijevih legura te produljio njihov vijek trajanja, sve je veća primjena postupaka prevlačenja tankim tvrdim prevlakama.

U radu je potrebno:

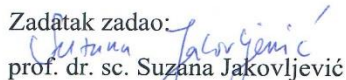
- 1) Dati pregled dosadašnjih istraživanja u području inženjerstva površina povezanih s toplinskom obradom Ti6Al4V legure i postupaka pripreme površine prije nanašanja prevlake.
- 2) Pripremiti ispitne uzorke od Ti6Al4V legure za prevlačenje PACVD prevlakom TiN debljine $2 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.
- 3) Izmjeriti hrapavost površine uzoraka.
- 4) Provesti ispitivanje kuta kvašenja.
- 5) Ispitati prionjivost prevlake utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198.
- 6) Odrediti debljinu prevlake kalotestom.
- 7) Izmjeriti tvrdoću prevlake.
- 8) Elektrokemijskim metodama odrediti korozivna svojstva TiN prevlake.
- 9) Komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

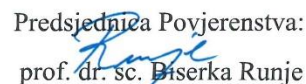
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
3. ožujka 2022.

Rok predaje rada:
5. svibnja 2022.

Predviđeni datum obrane:
9. svibnja do 13. svibnja 2022.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
POPIS KRATICA	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
2. TITANIJ I NJEGOVE PRIMJENE	2
2.1. Svojstva titanija i njegove legure	2
2.2. Toplinska obrada titanijevih legura.....	5
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA TITANIJEVIH LEGURA	11
3.1. Podjela postupaka i vrste prevlaka.....	11
3.2. PACVD postupak prevlačenja	14
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	16
4.1. Čišćenje površine prije nanošenja TiN prevlake na alatni čelik	16
4.2. Utjecaj klora na niski faktor trenja nakon PACVD prevlačenja slojem TiN.....	17
5. EKSPERIMENTALNI DIO	18
5.1. Cilj rada.....	18
5.2. Uzorci za ispitivanja.....	18
5.3. Priprema uzoraka	19
5.3.1. Toplinska obrada uzoraka	19
5.3.2. Mehanička pred-obrada uzoraka.....	21
5.3.3. Kemijsko nagrizanja uzoraka.....	22
5.3.4. Prevlačenje uzoraka postupkom PACVD slojem TiN.....	27
5.4. Provedba i rezultati ispitivanja.....	28
5.4.1. Mjerenje hrapavosti	28

5.4.2. Mjerenje kuta kvašenja	38
5.4.3. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i tvrdoće prevlake (nanotvrdoća)	41
5.4.4. Određivanje debljine prevlake kalotestom.....	43
5.4.5. Ispitivanje prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198.....	46
5.4.6. Ispitivanje korozijskih svojstava	48
5.5. Analiza rezultata	52
6. ZAKLJUČAK.....	55
LITERATURA.....	56
PRILOZI.....	58

POPIS SLIKA

Slika 1.	Kristalne strukture čistog titanija (polimorfija) [3]	3
Slika 2.	Čisti titanij [4]	3
Slika 3.	Rastopno žarenje i dozrijevanje $\alpha+\beta$ titanijevih legura [5]	6
Slika 4.	Dijagram ovisnosti čvrstoće i duktilnosti TiAl6V4 legure u ovisnosti o temperaturi rastopnog žarenja [5].....	6
Slika 5.	Konstruktivski materijali zrakoplova Boeing 777 [5]	7
Slika 6.	Primjeri primjene titanijevih legura: a) lopatice rotora turbine; b) dijelovi helikoptera; c) ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja; d) kućište rotora plinske turbine [5]	8
Slika 7.	Primjeri primjene titanijevih legura u medicini (zubni implantat, proteza, umjetni kuk) [5].....	9
Slika 8.	Podmornica s trupom od titanijeve legure [7]	10
Slika 9.	Muzej znanosti u Glasgow-u [8]	10
Slika 10.	Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [10].....	11
Slika 11.	Rezni alati prevučeni slojem TiN [12]	13
Slika 12.	Shematski prikaz PACVD postupka prevlačenja [11]	14
Slika 13.	Ovisnost udjela dušika o prionjivosti prevlake [14].....	16
Slika 14.	Promjene faktora trenja u ovisnosti o kliznoj udaljenosti i o udjelima klora [15]	17
Slika 15.	Dijagram provedene toplinske obrade na uzorcima od T5 do T12	20
Slika 16.	Ispitni uzorci prije provedenog prevlačenja	20
Slika 17.	Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka	21
Slika 18.	Kemijsko nagrivanje uzoraka u otopini $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	22
Slika 19.	Stereo mikroskop za snimanje mikrostrukture uzoraka	23
Slika 20.	Površina uzorka T7 prije nagrivanja.....	23
Slika 21.	Površina uzorka T7 nakon 30 sekundi nagrivanja.....	24
Slika 22.	Površina uzorka T9 nakon 120 sekundi nagrivanja.....	24
Slika 23.	Površina uzorka T11 nakon 420 sekundi nagrivanja.....	25

Slika 24.	Dijagram ovisnosti parametra R_a hrapavosti o vremenu nagrizanja.....	26
Slika 25.	Uzorci prije prevlačenja	27
Slika 26.	Uzorci nakon prevlačenja.....	28
Slika 27.	Shematski prikaz amplitudnih parametara hrapavosti površine [16]	29
Slika 28.	a) Pomicanje ticala po ispitnom uzorku, b) uređaj za mjerenje hrapavosti.....	29
Slika 29.	Grafički prikaz parametara hrapavosti prije prevlačenja.....	31
Slika 30.	Grafički prikaz parametra R_a prije prevlačenja	31
Slika 31.	Profili hrapavosti za uzorke prije prevlačenja	33
Slika 32.	Grafički prikaz parametara hrapavosti nakon prevlačenja	34
Slika 33.	Grafički prikaz parametra R_a nakon prevlačenja.....	35
Slika 34.	Profili hrapavosti za uzorke nakon prevlačenja	36
Slika 35.	Shematski prikaz hidrofobnih i hidrofilnih površina [17].....	38
Slika 36.	Shematski prikaz određivanja kontaktnog kuta (kuta kvašenja) [9]	38
Slika 37.	Goniometar	39
Slika 38.	Dijagramski prikaz izmjerenih vrijednosti kuta kvašenja	40
Slika 39.	Grafički prikaz rezultata mjerenja nanotvrdoće prevlake	42
Slika 40.	Shematski prikaz mjerenja debljine prevlake kalotestom [18]	43
Slika 41.	a) uređaj za mjerenje debljine prevlake, b) otisak na uzorku T2, c) otisak na uzorku T4, d) otisak na uzorku T12	44
Slika 42.	Određene debljine TiN prevlake	45
Slika 43.	Ocjenjivanje adhezivnosti prema normi VDI 3198 [19].....	46
Slika 44.	Rockwell-ov C tvrdomjer za ispitivanje prionjivosti, otisci na uzorcima T2 i T10 (ostatak mjerenja u prilogu)	47
Slika 45.	Grafički prikaz kategorija prionjivosti uzoraka.....	47
Slika 46.	Grafički prikaz rezultata mjerenja korozijskog potencijala	49
Slika 47.	Ekvivalentni strujni krug korišten pri opisivanju rezultata uzoraka.....	50
Slika 48.	a) Nyquistov dijagram za uzorak T1, b) Bodeov dijagram za uzorak T1	51
Slika 49.	Usporedba parametra R_a prije i nakon prevlačenja	52
Slika 50.	Usporedba parametra R_z prije i nakon prevlačenja	53

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [1].....	2
Tablica 2. Prevlake u primjeni kod PACVD postupka i njihova svojstva [11].....	12
Tablica 3. Kemijski sastav $\alpha+\beta$ titanijeve legure oznake Ti6Al4V (TiAl6V4) [7].....	18
Tablica 4. Popis ispitnih uzoraka, njihovo stanje i operacije pripreme.....	19
Tablica 5. Trajanje kemijskog nagrizanja	22
Tablica 6. Utjecaj vremena nagrizanja na parametar hrapavosti R_a	25
Tablica 7. Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN prevlakom	27
Tablica 8. Rezultati mjerenja hrapavosti prije prevlačenja, μm	30
Tablica 9. Rezultati mjerenja hrapavosti nakon prevlačenja, μm	34
Tablica 10. Rezultati mjerenja kuta kvašenja.....	40
Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće osnovnog materijala	41
Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće prevlake.....	42
Tablica 13. Rezultati određivanja debljine prevlake	45
Tablica 14. Rezultati mjerenja korozijskog potencijala, E_{kor} [mV]	48
Tablica 15. Parametri EIS ispitivanja.....	50
Tablica 16. Rezultati EIS ispitivanja.....	51

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
C	F/cm^2	kapacitet dvosloja na granici faza
d	μm	unutarnji promjer otiska kuglice
D	μm	vanjski promjer otiska kuglice
e	μm	debljina prevlake
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
l_n	mm	duljina ocjenjivanja
r	μm	radijus ticala
R	μm	radijus čelične kuglice
R_a	μm	srednje aritmetičko odstupanje profila
R_p	μm	najveća visina vrha profila
R_v	μm	najveća dubina dna profila
R_z	μm	najveća visina profila
$R1$	Ωcm^2	otpor elektrolita
$R2$	Ωcm^2	otpor prevlake
$R3$	Ωcm^2	otpor dvosloja
$Q-n$	F/cm^2	kapacitet prevlake
$Q-Y_0$	F/cm^2	razlika između naboja i kapaciteta
λ_c	mm	granična vrijednost filtra

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
BCC	<i>Body centered cubic</i> – kubična prostorno centrirana rešetka
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> – kemijsko prevlačenje iz parne faze
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
HCP	<i>Hexagonal close packed</i> – heksagonska gusta slagana rešetka
PACVD	<i>Plasma assisted chemical vapour deposition</i> – plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze

SAŽETAK

Glavni cilj ovog rada bio je provesti karakterizaciju TiN prevlake na uzorcima od titanijeve legure i utvrditi koji postupci pripreme rezultiraju najboljim svojstvima prevlake u smislu prionjivosti, tvrdoće i otpornosti na koroziju.

U teorijskom dijelu rada opisana su svojstva titanija i njegovih legura, posebice legure Ti6Al4V. Navedena su područja primjene i objašnjeni su parametri toplinske obrade titanijevih legura. Nadalje, dan je pregled postupaka inženjerstva površina s posebnim naglaskom na kemijsko prevlačenje u parnoj fazi. Objašnjen je postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze i zbog čega je superioran sličnim postupcima.

U eksperimentalnom dijelu rada naveden je način pripreme uzoraka prije prevlačenja. Uzorci su prevučeni slojem TiN postupkom PACVD. Izmjerena je hrapavost uzoraka prije i nakon prevlačenja te je ispitivan kut kvašenja. Izmjerena je tvrdoća uzoraka, debljina prevlake i kategorija prionjivosti. Provedena su elektrokemijska ispitivanja korozijskih svojstava.

Utvrđeno je da različiti postupci pripreme uzoraka utječu ponajviše na vrijednosti nanotvrdoće i debljine prevlake.

Ključne riječi: Ti6Al4V legura, PACVD, TiN prevlaka, kut kvašenja, tvrdoća, debljina prevlake, prionjivost prevlake, EIS

SUMMARY

The main goal of this paper was to perform TiN coating characterization on titanium alloy samples and to determine which pre-treatment methods result in the best properties regarding coating adhesion, hardness and corrosion resistance.

In the theoretical part, properties of titanium and titanium alloys were described, particularly ones of Ti6Al4V alloy. Application of titanium alloys and parameters for heat treatment were also explained in the theoretical part. Furthermore, surface engineering methods were mentioned with emphasis on chemical vapour deposition procedures. It is explained why PACVD is superior to similar processes.

Different samples and pre-treatment methods were listed in the experimental part. Samples were coated with TiN layer using PACVD. Surface roughness was measured before and after coating procedure, alongside with contact angle. Measurements of hardness, coating thickness and adhesion were carried out. Corrosion properties were tested using electrochemical methods.

It is determined that different pre-treatment methods affect coating properties, mostly hardness and coating thickness.

Key words: Ti6Al4V alloy, PACVD, TiN coating, contact angle, hardness, coating thickness, coating adhesion, EIS

1. UVOD

Titanij i titanijeve legure posjeduju mnoga dobra svojstva zbog kojih se ponajviše primjenjuju u zrakoplovstvu, proizvodnji raznih projektila, brodogradnji i biomedicini. Dobra svojstva titanijevih legura uključuju: visoku specifičnu čvrstoću, izvrsnu korozijsku postojanost, odličnu dinamičku izdržljivost i biokompatibilnost. S obzirom na visoku temperaturu tališta titanij ima vrlo dobru toplinsku stabilnost u usporedbi s drugim materijalima sličnih mehaničkih svojstava. Titanij je polimorfan materijal i pojavljuje se u dva strukturna stanja: HCP kristalna rešetka (α titanij) i BCC kristalna rešetka (β titanij). Legiranjem α ili β stabilizirajućim elementima nastaju titanijeve legure. S obzirom na to koja kristalna rešetka prevladava u mikrostrukтури, legure titanija dijela se na α , $\alpha+\beta$ i β legure. Jedna od najpoznatijih $\alpha+\beta$ legura je Ti6Al4V na koju otpada 50% proizvodnje svih proizvoda od titanija.

Toplinska obrada titanijevih legura uključuju različite postupke žarenja koji se provode s ciljem povećanja čvrstoće, lomne žilavosti i otpornosti na umor. Toplinska obrada koja se ponajviše primjenjuje kod $\alpha+\beta$ legura s ciljem povećanja čvrstoće je rastopno žarenje i dozrijevanje. Od iznimne je važno poznavati ispravne parametre toplinske obrade (temperatura i vrijeme) da ne bi došlo do pojave neželjenih posljedica i narušavanja mehaničkih svojstava.

Kako bi se poboljšala trajnost strojnih dijelova izrađenih od titanijevih legura, pogotovo u smislu otpornosti na razne mehanizme trošenja, primjenjuju se postupci prevlačenja tankim i tvrdim prevlakama. Jedna od najčešće primjenjivanih prevlaka karakteristične zlatne boje koja povećava tvrdoću i otpornost na trošenje je TiN (titanijev nitrid). Nanošenje tankih i tvrdih prevlake najvećim se dijelom ostvaruje pomoću postupaka fizikalnog i kemijskog prevlačenja iz parne faze. PACVD predstavlja najbolji mogući izbor s obzirom na učinkovitost, pouzdanost i ekonomičnost procesa nanošenja prevlake.

Od iznimnog je značaja način pripreme uzoraka i odabir parametara procesa koji u konačnici određuju svojstva dobivene prevlake.

2. TITANIJ I NJEGOVE PRIMJENE

2.1. Svojstva titanija i njegove legure

Titanij je metalni materijal vrlo povoljnih svojstava zbog čega nalazi primjenu u mnogim visokotehnološkim granama. Titanij je jednako čvrst ili čvršći od čelika a ima upola manju masu. Drugim riječima **specifična čvrstoća** veća mu je nego ona od čelika. Ima odličnu **korozivsku postojanost** zahvaljujući vrlo tankom i postojanom oksidnom sloju koji se stvara na njegovoj površini u oksidirajućoj okolini. Druga važna svojstva titanija su visoka **dinamička izdržljivost**, **toplinska stabilnost** i odlična **biokompatibilnost**.

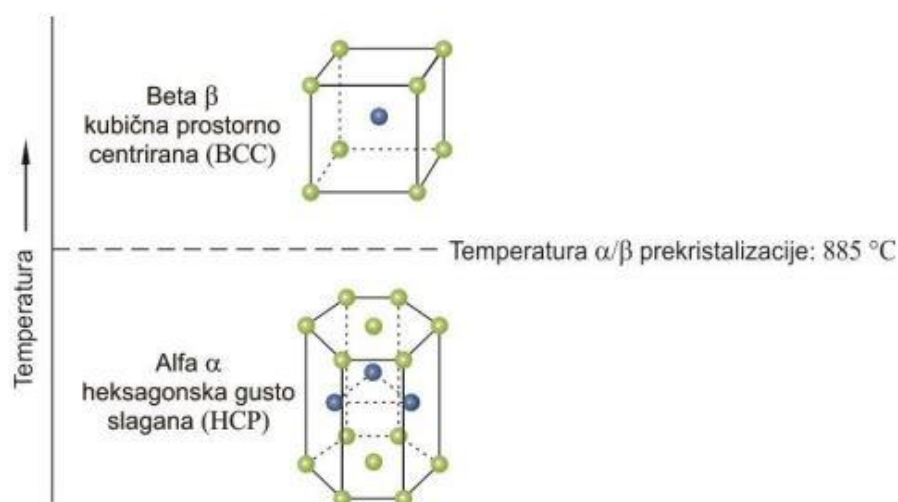
Titanij kao i aluminij spada u vrlo raširene elemente te ga u zemljinoj kori ima oko 0,7%. Titanij se u prirodi nalazi u rudama kao rutil (TiO_2) i ilmenit (FeTiO_3). Glavna nalazišta su u Rusiji, Kanadi, Norveškoj, Australiji, Indiji i južnoj Africi. Industrijska proizvodnja titanija započela je u drugoj polovici dvadesetog stoljeća kada se zbog svojih dobrih svojstava (mala gustoća, visoko talište, visoka čvrstoća) nametnuo kao materijal doba svemirskih istraživanja. Glavni ograničavajući faktor šire upotrebe titanija i njegovih legura jest visoka cijena koja proizlazi iz velikih proizvodnih troškova i troškova prerade. [1]

U tablici 1 mogu se vidjeti osnovna fizikalna i mehanička svojstva titanija. Vlačna čvrstoća i istežljivost uvelike ovise o stanju obrade (pogotovo toplinske obrade), legirnim elementima i udjelu nečistoća. Za usporedbu gustoća čelika iznosi oko 7800 kg/m^3 , talište 1540°C , modul elastičnosti 210000 N/mm^2 , toplinska rastežljivost $12 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [2], dok su vlačna čvrstoća i istežljivost približno jednaki titaniju.

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [1]

gustoća	kg/m^3	4500
talište	$^\circ\text{C}$	1670
modul elastičnosti	N/mm^2	110000
toplinska rastežljivost	$10^{-6}/\text{K}$	9
vlačna čvrstoća	N/mm^2	250...700
istežljivost	%	>10

Titanij je kao i mnogi drugi metali polimorfan materijal što znači da mijenja svoju strukturu u ovisnosti o temperaturi na kojoj se nalazi. Tako na sobnoj temperaturi ima heksagonsku gusto slaganu HCP rešetku (α -titan) dok nakon 885 °C ima kubičnu prostorno centriranu BCC rešetku (β -titan). Na slici 1 mogu se vidjeti dva oblika kristalnih rešetki u ovisnosti o temperaturi.



Slika 1. Kristalne strukture čistog titanija (polimorfija) [3]

Čisti titanij je nemagnetičan, dobro toplinski vodljiv, ima malu toplinsku rastezljivost, nema prijelazne temperature žilavosti (zbog čega je pogodan za primjenu na niskim temperaturama), tvrd, sjajan i korozijski otporan metal. Na slici 2 može se vidjeti uzorak čistog titanija.



Slika 2. Čisti titanij [4]

Dodavanjem drugih elemenata u titanijevu strukturu (legiranjem) nastaju titanijeve legure koje se prema mikrostrukturi mogu podijeliti na α , $\alpha+\beta$ i β legure. U prisutnosti drugih elemenata mijenja se temperatura α/β prekrystalizacije i udjeli α odnosno β faze u mikrostrukturi. Elementi koji stabiliziraju α fazu i povećavaju temperaturu α/β prekrystalizacije nazivaju se α stabilizatorima i oni su: Al, O, N i C. S druge strane, elementi koji stabiliziraju β fazu i snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije nazivaju se β stabilizatorima. U β stabilizatore spadaju: Mo, V, Nb, Ta (β izomorfni – imaju veliku topivost u titaniju). Drugu skupinu čine: Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu (β eutektoidni – ograničene topljivosti, tvore intermetalne spojeve) [3].

Pojedini elementi kao što su kositar (Sn) i cirkonij (Zr) spadaju u neutralne elemente jer niti povećavaju niti smanjuju temperaturu α/β prekrystalizacije. Međutim, ti elementi često se dodaju titaniju jer povećavaju čvrstoću tvoreći intersticijske i supstitucijske kristale mješance koji deformiraju kristalnu rešetku.

Alfa i približno α legure sadrže najvećim dijelom α fazu i tek malu količinu β faze. Ove legure nisu toplinski očvrstljive. Karakterizira ih osrednja čvrstoća, dobra zavarljivost, dobra lomna žilavost i vrlo dobra otpornost na puzanje u temperaturnom rasponu od 300 do 590°C. Dominantan legirni element ove skupine je aluminij koji utječe na povećanje čvrstoće. Primjer komercijalno dostupne α legure jest TiAl5Sn2,5.

Legure na koje otpada najveći udio proizvodnje titanijevih materijala su $\alpha+\beta$ legure. One posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su do temperature od 400°C. Ove legure nisu toliko otporne puzanju kao što su α i približno α legure, tako da su pogodne za kratkotrajno izlaganje povišenim temperaturama. Očvrstljive su toplinskom obradom, naročito rastopnim žarenjem i dozrijevanjem čime se postižu visoke vrijednosti čvrstoće (1100 MPa i više).

Najvažnija $\alpha+\beta$ legura je **TiAl6V4** koji se proizvodi u jednakoj količini kao sve ostale titanijeve legure. Ova legura sadrži 6% Al, 4% V i 90% Ti. Razvijena je 1950-ih godina i ima odlična mehanička svojstva i dobru obradljivost. [3]

Posljednju skupinu titanijevih legura čine β legure. One sadrže visok udio β faze odnosno BCC kristalne rešetke. Zbog svoje mikrostrukture povećano su osjetljive na toplinsku obradu, dobro zavarljive i puno bolje oblikovljive u odnosu na prve dvije skupine legura. Beta legure postižu vrlo visoku čvrstoću nakon provedene toplinske obrade (do 1380 MPa). Nedostatak im je slabija otpornost na povišene temperature i krhkost na nižim temperaturama. Također,

povećana im je gustoća zbog dodavanja β stabilizatora kao što su: Cr, Mo i V. Neke β legure su: TiV10Fe2Al3, TiV15Al3Cr3Sn3 i TiMo15Al3Nb2,7Si0,25. [3]

2.2. Toplinska obrada titanijevih legura

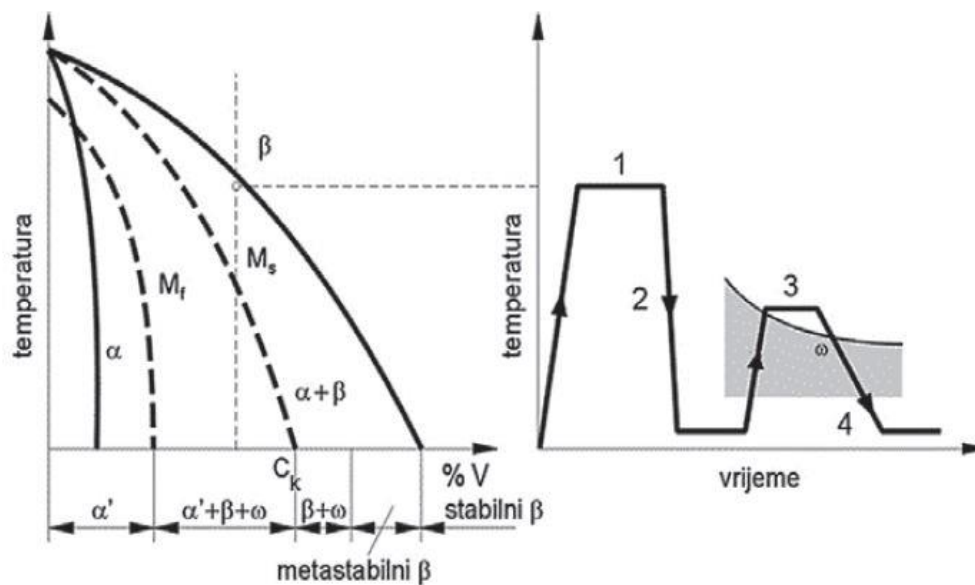
Toplinska obrada titanijevih legura podrazumijeva različite postupke žarenja: žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja, meko žarenje, žarenje na dupleks strukturu, rekristalizacijsko žarenje itd...

Najčešća toplinska obrada $\alpha+\beta$ legura koja osigurava maksimalnu čvrstoću je rastopno žarenje i dozrijevanje. Rastopnim tj. homogenizacijskim žarenjem postiže se β fazna mikrostruktura koja se brzim hlađenjem u vodi (gašenjem) zadržava sve do sobne temperature. Nakon toga slijedi dozrijevanje pomoću kojeg se izlučuju sitni precipitati α faze u β matricu koji povećavaju čvrstoću. Radi se o mehanizmu očvršnuća stvaranjem precipitata i dispergiranih čestica čime se otežava gibanje dislokacija.

Rastopno žarenje odvija se u blizini temperature α/β prekrystalizacije, visoko u dvofaznom $\alpha+\beta$ području. U tom području udio β faze je visok dok je udio α faze nizak. Prilikom gašenja legura sa sadržajem vanadija ispod kritičnog (C_k) dolazi do transformacije β faze u igličastu α' fazu po mehanizmu martenzitne pretvorbe. Ovaj titanijev martenzit nije sličan onom kod čelika već je to relativno mekana i prezasićena faza. Naknadnim zagrijavanjem (dozrijevanjem) dolazi do izlučivanja β čestica iz prezasićenog titanijevog martenzita čime se povećava čvrstoća legure (α' prelazi u $\alpha + \beta$). [5]

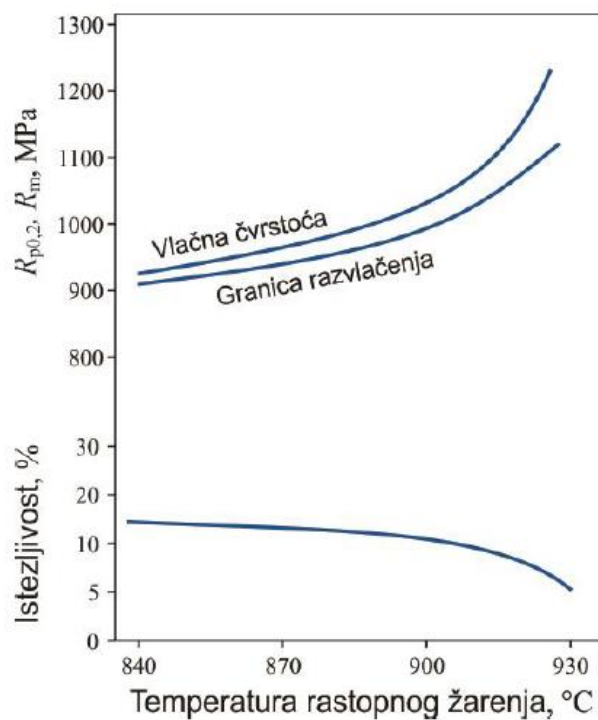
Tijekom provođenja ove toplinske obrade može doći do stvaranje metastabilne ω faze koja se može pojaviti pri gašenju ili dozrijevanju. Pojavu ove faze treba svakako izbjeći zbog povećanja krhkosti legure.

Na slici 3 može se vidjeti fazni dijagram titanijeve legure u ovisnosti o temperaturi i o masenom udjelu vanadija u mikrostrukturi. Pokraj njega nalazi se dijagram toplinske obrade gdje su brojevima od 1 do 4 redom označeni koraci pri toplinskoj obradi: rastopno žarenje, gašenje, dozrijevanje i hlađenje. Horizontalnom i okomitom crtkanom linijom označene su fazne transformacije za točno određenu $\alpha+\beta$ leguru sa sadržajem vanadija ispod kritičnog udjela (C_k). Gašenjem s temperature žarenja postiže se mikrostruktura koja se sastoji od β faze, α' faze (titanijev martenzit) i krhke ω faze.



Slika 3. Rastopno žarenje i dozrijevanje $\alpha+\beta$ titanijevih legura [5]

Na slici 4 može se vidjeti utjecaj temperature rastopnog žarenja na čvrstoću i duktilnost $\alpha+\beta$ legure. Uobičajena temperatura žarenja iznosi 905 do 925 °C. Daljnjim povećanjem temperature žarenja dolazi do značajnog pada istežljivosti.



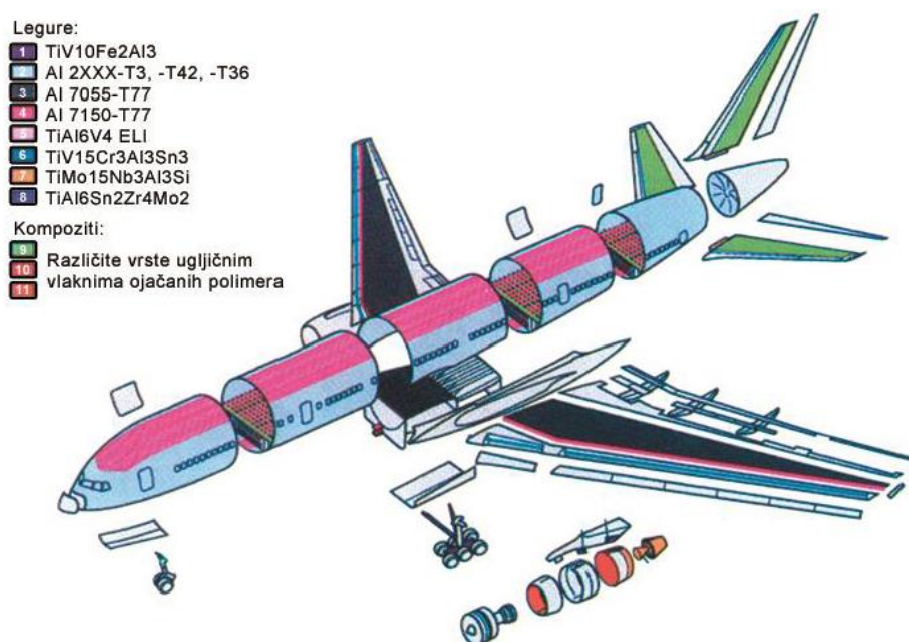
Slika 4. Dijagram ovisnosti čvrstoće i duktilnosti TiAl6V4 legure u ovisnosti o temperaturi rastopnog žarenja [5]

2.3. Primjena titanijevih legura

Zbog svojih odličnih karakteristika titanij i titanijeve legure upotrebljavaju se u mnogim granama industrije gdje njegova svojstva opravdavaju visoku cijenu. Od 1950-ih godina titanij, titanijeve legure i kompoziti s metalnom titanijevom matricom nametnuli su se kao vrlo važan konstrukcijski materijal što je dovelo do intenzivne primjene u zrakoplovnoj, medicinskoj i kemijskoj industriji te u brodogradnji. Zbog visoke čvrstoće, male mase, toplinske stabilnosti i visoke dinamičke izdržljivosti, titanij je u zrakoplovstvu superioran materijal. Primjerice, jedna od prvih razvijenih titanijevih legura TiAl6V4, široko se koristi u zrakoplovnoj industriji zbog kombinacije čvrstoće, žilavosti i otpornosti na visoke temperature.

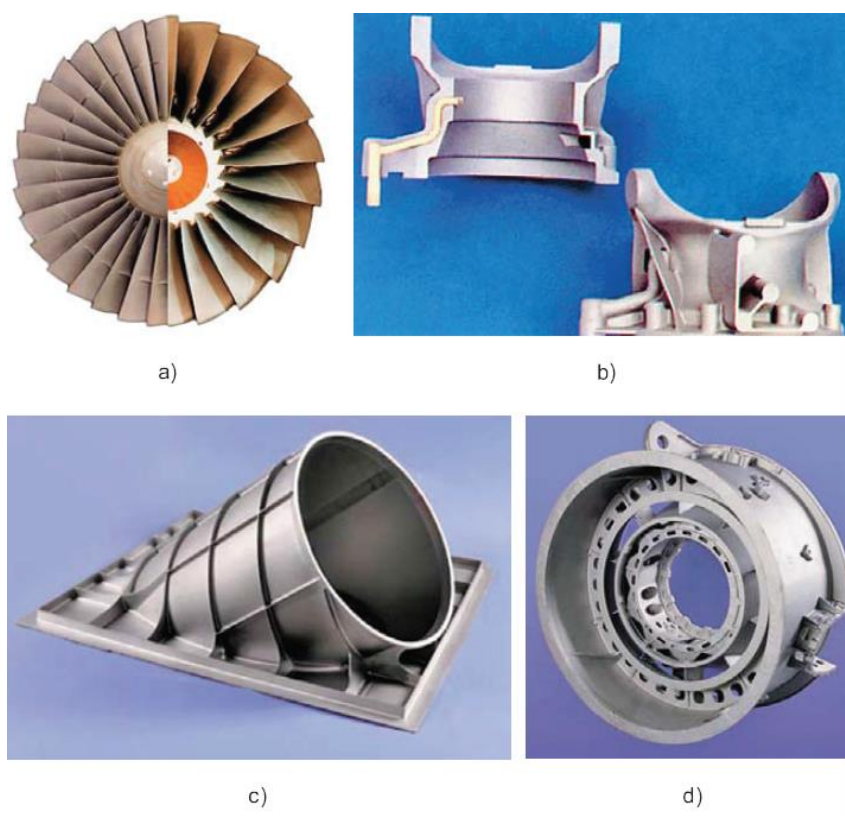
Tvrtka Boeing prva je koristila titanijevu leguru Ti10V2Fe3Al (Ti-1023) za izradu podvozja Boeing-serije zrakoplova što je dovelo do značajnog smanjenja mase. Za zadovoljavanje potreba primjene na visokim temperaturama 1960-ih godina razvijena je legura Ti6Al2Sn4Zr2Mo0,1Si koja se može koristiti do temperature od 540 °C. [6]

Na slici 5 mogu se vidjeti različiti materijali od kojih je načinjen zrakoplov Boeing 777. Prevladavaju aluminijske legure i ugljičnim vlaknima ojačanimi kompoziti te oko 10% titanijevih legura. Postotak titanijevih legura koji se primjenjuje kod izrade novih modela zrakoplova u stalnom je porastu.



Slika 5. Konstrukcijski materijali zrakoplova Boeing 777 [5]

Titanijeve legure koriste se za izradu funkcionalnih dijelova motora, turbina i kompresora gdje su materijali izloženi dinamičkom opterećenju i visokim temperaturama. Gornja granica primjene titanijevih legura iznosi oko 600°C nakon čega nastupa pojačano puzanje i visokotemperaturna oksidacija. Na slici 6 mogu se vidjeti primjeri primjene titanijevih legura u zrakoplovnoj industriji.



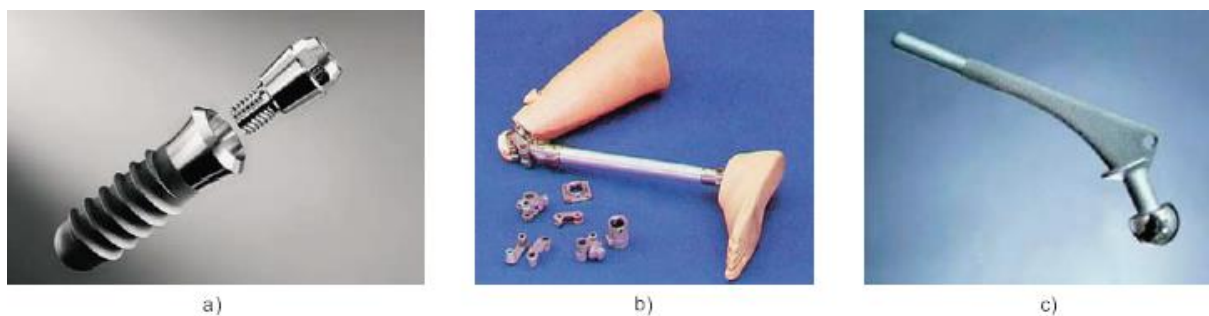
Slika 6. Primjeri primjene titanijevih legura: a) lopatice rotora turbine; b) dijelovi helikoptera; c) ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja; d) kućište rotora plinske turbine [5]

Drugo važno područje primjene titanija i titanijevih legura jest primjena u medicini. Na slici 7 mogu se vidjeti razna medicinska pomagala izrađena od titanijevih legura kao što su: zubni implantati, proteze udova, umjetni kukovi ili koljena... Općenito govoreći, najčešće korišteni biomedicinski materijali su nehrđajući čelici, kobalt-krom legure i titanijeve legure. Jedan od najvažnijih kriterija primjene takvih materijala jest modul elastičnosti. Ukoliko je modul elastičnosti materijala koji se koristi kao implantat značajno veći od modula elastičnosti kosti, tj. dijela tijela kojeg zamjenjuje, može doći do nepravilne raspodjele naprezanja što dovodi do oštećenja i odumiranja susjednih koštanih stanica.

Iz tog razloga potrebno je kao materijal implantata odabrati onaj sa modulom elastičnosti što bližim osnovnom materijalu. Ovdje su titanijeve legure u prednosti pred drugim

biomedicinskim materijalima jer imaju manji modul elastičnosti (110 GPa) koji je bliži onom od kosti. Također, istraživanja pokazuju da se titanij ponaša inertno u ljudskom tijelu i ne uzrokuje nikakve alergije ni druge simptome. S druge strane, pojedini elementi sadržani u nehrđajućim čelicima kao što su krom i nikal mogu uzrokovati oštećenja jetre, bubrega, krvnih stanica i neke kožne bolesti. [6]

Iz navedenih razloga titanij i titanijeve legure spadaju u biokompatibilne materijale i u prednosti su ispred nehrđajućih čelika i kobalt-krom legura. Također, titanijeve legure su nemagnetične što znači da na njih ne utječu nikakva elektromagnetska polja koja se pojavljuju prilikom snimanja magnetskom rezonancom ili tijekom grmljavinskog nevremena, što dodatno utječe na sigurnost.



Slika 7. Primjeri primjene titanijevih legura u medicini (zubni implantat, proteza, umjetni kuk) [5]

Materijali koji se koriste u brodogradnji i proizvodnji pomorskih objekata moraju zadovoljavati nekoliko ključnih kriterija kao što su visoka čvrstoća i korozijska postojanost, ponajviše u morskoj vodi. Titanij i titanijeve legure posebno su poznate po otpornosti na koroziju u morskoj vodi te visokoj specifičnoj čvrstoći zbog čega se koriste kao konstrukcijski materijal u brodogradnji. Ove legure često se koriste za proizvodnju izmjenjivača topline, podvodne konstrukcije, oplata brodova i podmornica, visokotlačne ventile i protupožarne sustave. Najčešće korištene legure u brodogradnji su Ti6Al4V i Ti6Al4V ELI (engl. *extra low interstitials*). Legure s oznakom ELI sadrže smanjeni udio nečistoća (kisik, dušik, ugljik, željezo) zbog čega imaju oko 25% veću lomnu žilavost ali su manje čvrste od uobičajenih Ti legura. [6]

Na slici 8 može se vidjeti podmornica čiji je trup izrađen od titanijeve legure.



Slika 8. Podmornica s trupom od titanijeve legure [7]

Zbog svoje kombinacije mehaničkih i kemijskih svojstava titanijeve legure nalaze primjenu i u mnogim drugim granama industrije kao što su: automobilska industrija, kemijska industrija, arhitektura i izrada sportskih rekvizita. Titanijeve legure sve se više primjenjuju u arhitekturi za izradu unutarnjih i vanjskih obloga, krovova, zaštitnih obloga za stupove i spomenike itd. Uz otpornost na atmosfersku koroziju i malu masu, titanij ima niski koeficijent toplinskog rastezanja koji je sličan onomu za staklo, granit i beton, što znači da su potencijalna toplinska naprezanja vrlo mala. Na slici 9 može se vidjeti zgrada muzeja znanosti u Glasgow-u čija je vanjska oplata velikim dijelom načinjena od titanijevih legura.



Slika 9. Muzej znanosti u Glasgow-u [8]

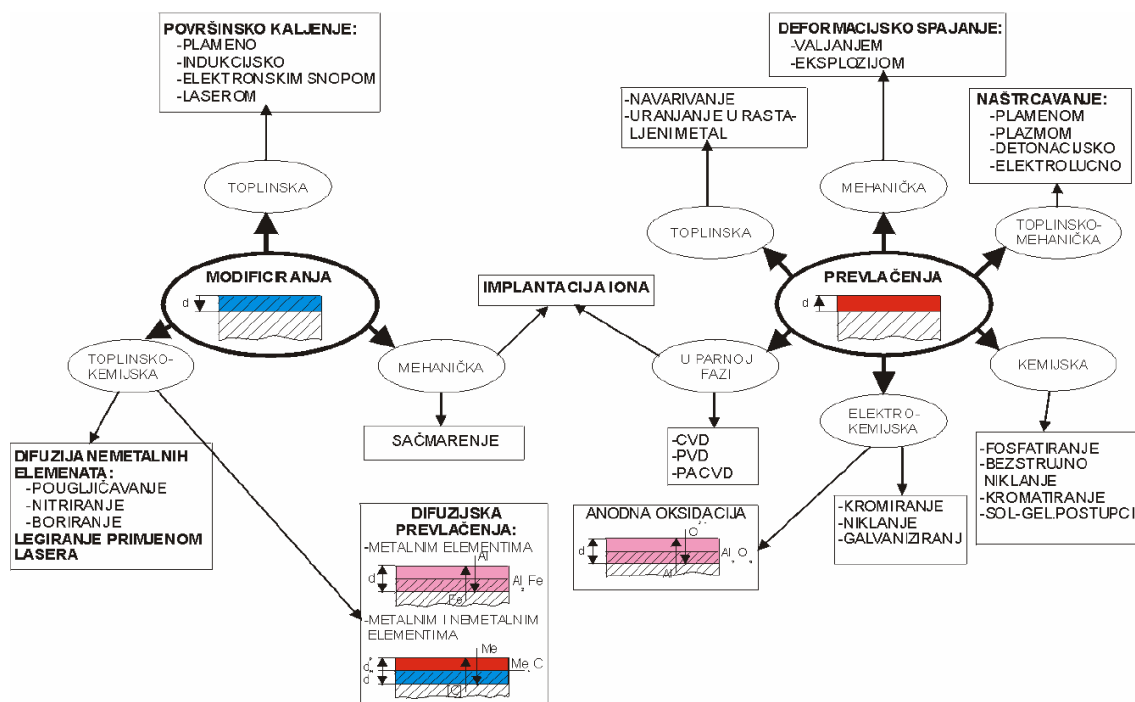
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA TITANIJEVIH LEGURA

3.1. Podjela postupaka i vrste prevlaka

Inženjerstvo površina je znanstvena disciplina koja se bavi poboljšavanjem eksploatacijskih svojstava materijala postupcima **modificiranja** i **prevlačenja** površine. Postoji velik broj postupaka inženjerstva površina koji se ugrubo mogu podijeliti na te dvije cjeline. Na slici 10 može se vidjeti shematski prikaz postupaka modificiranja i prevlačenja.

Modificiranje površine podrazumijeva postupke kod kojih površinski sloj nastaje ispod obrađivane površine. U postojeću površinu se mehaničkim, toplinskim ili toplinsko-kemijskim putem unose neke nove kvalitete koje doprinose boljim eksploatacijskim svojstvima. Mehanička modificiranja najčešće podrazumijevaju unos naprezanja željenog smjera i iznosa u površinu obratka. Toplinski postupci kao što je površinsko kaljenje temelje se na površinskim faznim transformacijama dok toplinsko-kemijski postupci mijenjaju sastav i strukturu osnovnog materijala u površinskim slojevima. [9]

S druge strane, postupcima prevlačenja stvara se novi sloj na već postojećoj površini osnovnog materijala.



Slika 10. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [10]

Postupci prevlačenja također se mogu podijeliti u nekoliko podskupina s obzirom na temeljni mehanizam nanošenja nove prevlake. U toplinska prevlačenja spadaju postupci kod kojih se primjenom topline tali metalni materijal koji potom kristalizira na površini osnovnog materijala i na taj način stvara novi sloj. Kod toplinsko-mehaničkih postupaka toplina se također koristi za taljenje dodatnog materijala čije se čestice potom mehaničkim udarom usmjeravaju na površini obrađivanog predmeta i tamo kristaliziraju. Kemijski i elektro-kemijski postupci poput fosfatiranja, kromiranja i niklanja koriste se uglavnom radi povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. [10]

Difuzijska prevlačenja predstavljaju poveznicu ove dvije kategorije s obzirom na to da sadrže elemente modificiranja površine i prevlačenja.

Postupci prevlačenja koji su od posebnog značaja za konstrukcijske elemente i alate s ciljem povećanja njihove otpornosti i trajnosti su postupci prevlačenja u parnoj fazi. Zajednička komponenta svim postupcima u parnoj fazi je ta da se materijal kojim se obradak prevlači u jednom trenutku nalazi u plinovitoj (parnoj) fazi i kao takav se prenosi i taloži na površinu osnovnog materijala. U tablici 2 mogu se vidjeti najčešće vrste prevlaka u primjeni kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi i njihova svojstva.

Tablica 2. Prevlake u primjeni kod PACVD postupka i njihova svojstva [11]

Prevlaka	Boja	Tvrdoća HV 0,010	Maksimalna temperatura primjene (°C)	Svojstva
TiN	zlatna	2500	500	univerzalna prevlaka, povećava tvrdoću i trajnost obratka
TiCN	siva	3200	450	veća tvrdoća od TiN
TiAlN	ljubičasto-crna	3400	700	visoka otpornost na oksidaciju
TiB ₂	srebrna	5000	900	otpornost prema rastaljenom aluminiju, visoka

				otpornost na abraziju
TiBN	boja mjedi	4000	750	bolja adhezija od TiB ₂

Na slici 11 može se vidjeti cijeli niz reznih alata (svrdla, glodala, razvrtala, alati za izradu zupčanika) koji su prevučeni slojem TiN. Titanijev nitrid spada u skupinu neoksidne keramike a karakterizira ga visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, visoko talište, kemijska stabilnost i dobra električna vodljivost. Prevlaka od TiN jedna je od prvih prevlaka koje su se počele koristiti s ciljem povećanja tvrdoće i trajnosti alata. Danas se ova prevlaka osim za zaštitu različitih alata koristi i u kemijskoj industriji, kod izrade poluvodiča i u dekorativne svrhe zbog svoje zlatne boje.

Ostali navedeni materijali prevlaka razvijeni su kasnije te predstavljaju daljnja poboljšanja nekih specifičnih svojstava. Primjerice, prevlaka od TiB₂ (titanijev diborid) posjeduje veliku otpornost na abrazijsko trošenje i otpornost prema rastaljenom aluminiju te se gotovo isključivo koristi kod prevlačenja kalupa za tlačni lijev aluminija.



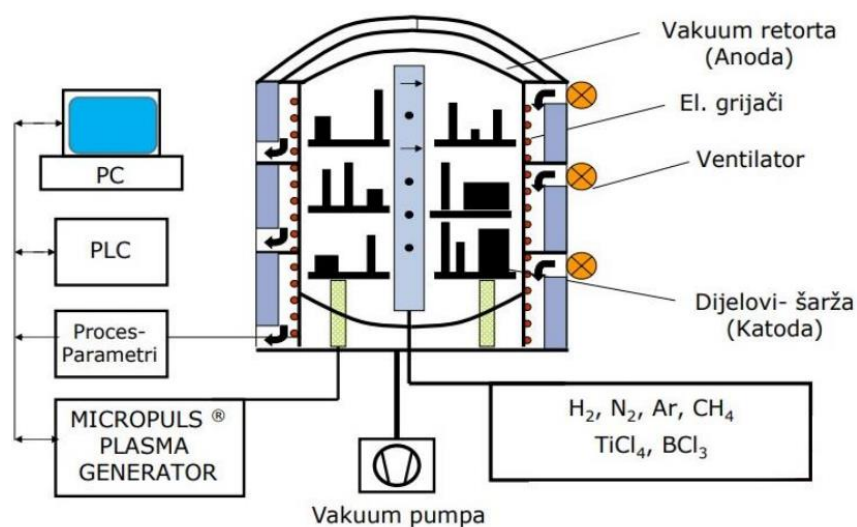
Slika 11. Rezni alati prevučeni slojem TiN [12]

3.2. PACVD postupak prevlačenja

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD - engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je poboljšana inačica postupka kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD – engl. *Chemical Vapour Deposition*). CVD postupak uključuje prevlačenje metala pomoću plinskih atmosfera na temperaturama od 800 do 1000 °C. Vrste prevlaka mogu biti oksidna i neoksidna keramika, metalorganski spojevi i dijamantu sličan ugljik (DLC). Kemijskim reakcijama u toplinski aktiviranom okolišu talože se novi slojevi na osnovnom materijalu. Važni elementi u kemijskim reakcijama CVD postupka su prekursori tj. nositelji metalnih elemenata (primjerice TiCl_4) koji ulaze u reakciju s ostalim plinovima pri stvaranju prevlake. Prije početka procesa potrebno je uspostaviti vakuum kako ne bi došlo do nepoželjnih reakcija s drugim elementima i nečistoćama. Nedostatak CVD postupka prevlačenja su potrebne visoke temperature procesa (800 – 1000 °C) koje uzrokuju deformacije obradaka. Prednosti CVD postupka uključuju dobru adhezivnost prevlake i mogućnost obrade kompliciranih geometrija.

PACVD postupak koristi električnu energiju, putem ionizacije plinova, kako bi olakšao kemijske reakcije i uspješno proveo proces prevlačenja. Na taj način potrebne su znatno niže temperature obrade koje se kreću oko 500 °C. Zbog niskih temperatura obrade ne javljaju se deformacije obradaka i nisu potrebne nikakve naknadne toplinske obrade.

Na slici 12 može se vidjeti shematski prikaz PACVD postupka prevlačenja s označenim ključnim elementima procesa.



Slika 12. Shematski prikaz PACVD postupka prevlačenja [11]

PACVD postupak sadrži mnogo radnih parametara kao što su: temperatura obrade, tlak obrade (u milibarima – poželjno što bliže vakuumu), trajanje procesa, protok reakcijskih plinova, napon elektroda i snaga plazme. Plazma nastaje na način da se plinu dovodi električna energija dovoljno visokog napona pri niskom tlaku i povišenoj temperaturi. Upravo ta plazma potpomaže kemijske reakcije i kemijski aktivira proces.

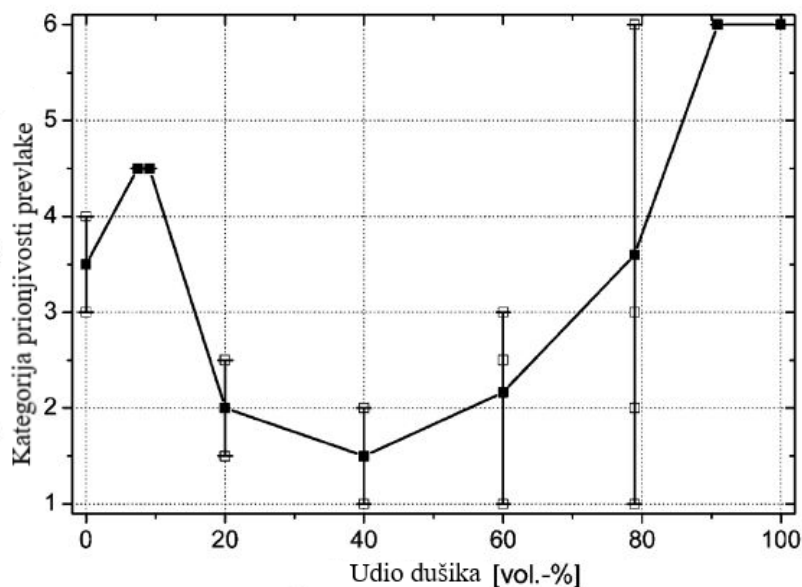
Prije procesa prevlačenja PACVD postupkom nerijetko se u istoj vakuumskoj retorti provodi čišćenje površine tj. otprašivanje u plazmi. Radi se o ionskom bombardiranju površine obratka pri čemu aktivirani plinovi (N_2 , Ar, H_2) ulaze u kemijske reakcije s nečistoćama koje zatim transformiraju u hlapljive spojeve. Plinovi za otprašivanje sastoje se najvećim dijelom od vodika (oko 90%) i od argona ili dušika (oko 10%). „Udaranjem iona dolazi do čišćenja površine obrađivanog predmeta od oksida i drugih nečistoća“. [13]

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

4.1. Čišćenje površine prije nanošenja TiN prevlake na alatni čelik

Prije nanošenja TiN prevlake PACVD postupkom na uzorke od alatnog čelika u radu [14], provedeno je čišćenje otprašivanjem u plazmi (engl. *sputter cleaning*) i nitriranje površine. Otprašivanje se provodi radi postizanje što veće čistoće površine (bez oksida i drugih spojeva) dok se nitriranjem stvara potporni sloj koji će bolje i uz veću adhezivnost primiti na sebe novu prevlaku. Postupci pripreme površine provedeni su koristeći smjesu plinova H₂, N₂, i Ar. Adhezivnost prevlake TiN debljine 3,5 μm procijenjena je prema normi VDI 3198 i 6 odgovarajućih kategorija.

Na slici 13 može se vidjeti ovisnost udjela dušika u smjesi za pripremu površine o prionjivosti prevlake. Utvrđeno je da se najbolje svojstva prevlake (1. kategorija prema VDI 3198) postižu sa sastavom smjese koja sadrži 40% dušika i 60% vodika. Potporni nitrirani sloj od izuzetne je važnosti za adhezivnost prevlake jednako kao i čišćenje površine i uklanjanje svih oksidnih slojeva.



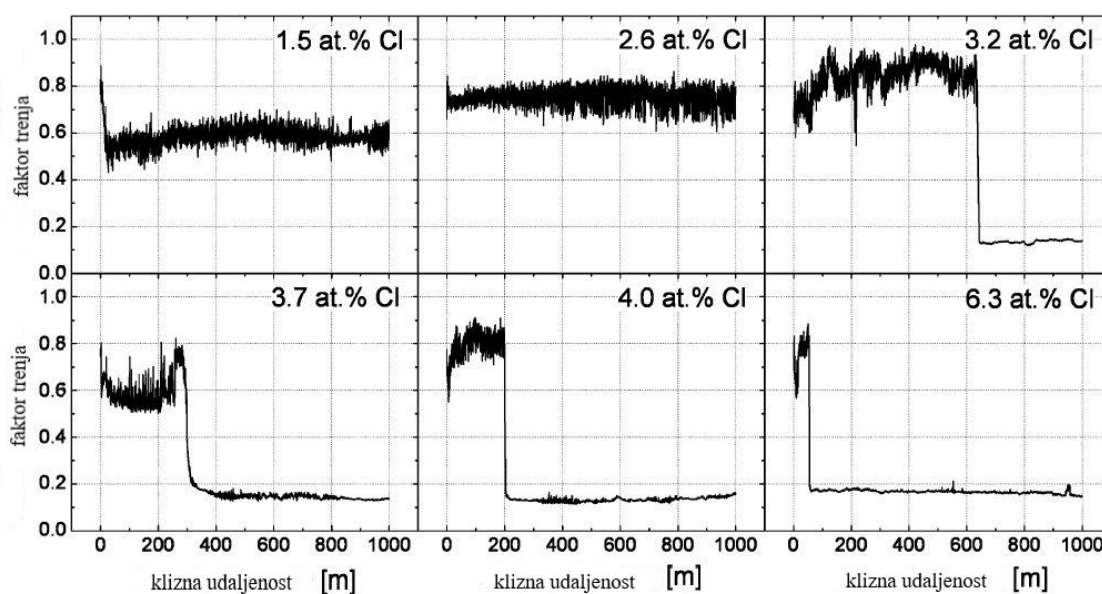
Slika 13. Ovisnost udjela dušika o prionjivosti prevlake [14]

4.2. Utjecaj klora na niski faktor trenja nakon PACVD prevlačenja slojem TiN

Prilikom provedbe PACVD postupka kao prekursor za taloženje TiN koristi se TiCl_4 (titanijev tetraklorid) koji se tijekom kemijske reakcije potpomognute plazmom raspada na titanij i klor. Molekule klora mogu na taj način prijeći u malim količinama u osnovni materijal. Isto se može postići implantacijom iona. [15]

Prema [15], mali udjeli klora u osnovnom materijalu mogu pozitivno utjecati na smanjenje faktora trenja prevlake. Pozitivan učinak klora potvrđen je eksperimentom kuglica-na-disku (engl. ball-on-disc). Najbolji rezultati postižu se s udjelom klora do 4 %; pri toj vrijednosti još ne dolazi do značajnijeg pada tvrdoće i abrazijske otpornosti.

Na slici 14 mogu se vidjeti promjene faktora trenja u ovisnosti o kliznoj udaljenosti eksperimenta i o udjelima klora. S oko 1,5 % klora na površini osnovnog materijala faktor trenja je konstantan tokom cijelog perioda ispitivanja od 1000 metara i iznosi oko 0,6. Ukoliko se postotak klora povisi na 4 % faktor trenja kratko vrijeme pokusa ostaje 0,6 a zatim pada na vrlo niske vrijednosti od 0,14 do 0,17.



Slika 14. Promjene faktora trenja u ovisnosti o kliznoj udaljenosti i o udjelima klora [15]

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Cilj rada

Cilj rada je provesti karakterizaciju titanijevih uzoraka koji su prevučeni TiN prevlakom. Potrebno je zaključiti koji način pripreme osnovnog materijala (Ti6Al4V) rezultira najboljim svojstvima prevlake.

U tu svrhu provedena su sljedeća ispitivanja:

- Mjerenje hrapavosti
- Mjerenje kuta kvašenja
- Ispitivanje prionjivosti prevlake utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198
- Određivanje debljine prevlake kalotestom
- Mjerenje tvrdoće prevlake i mjerenje tvrdoće osnovnog materijala
- Ispitivanje korozivskih svojstava uzoraka

5.2. Uzorci za ispitivanja

Korišteno je 12 uzoraka titanijeve legure Ti6Al4V. Uzorci su kvadratnog oblika dimenzija 17x17x7 mm i označeni oznakama od T1 do T12.

Propisani kemijski sastav uzoraka može se vidjeti u tablici 3. Svi uzorci izrađeni su od istog osnovnog materijala (Ti6Al4V) no razlikuju se po načinu njihove pripreme za nanošenje prevlake, što je navedeno u sljedećoj tablici. Osim aluminijskog i vanadijskog kemijski sastav titanijeve legure čini i određeni udio nečistoća koji ne smije prekoračiti maksimalne vrijednosti. Ostatak kemijskog sastava legure čini čisti titanij i to oko 90 %. Visoka topivost kisika i dušika u titaniju stvara određene probleme kod zagrijavanja legura pri čemu se stvara površinski otvrdnut oksidni sloj koji se mora naknadno ukloniti nekim od mehaničkih postupaka.

Tablica 3. Kemijski sastav $\alpha+\beta$ titanijeve legure oznake Ti6Al4V (TiAl6V4) [7]

Kemijski element	Al	V	N	C	H	Fe	O	Ti
Maseni udio, %	6	4	max 0,05	max 0,10	max 0,0125	max 0,30	max 0,20	ostatak

Uzorci su pripremani u paru, obje strane 17x17 mm, kako bi se na svakom paru uzoraka provelo što više ispitivanja. Primjerice, na uzorku T2 provedeno je ispitivanje mikrotvrdoće, mjerenje debljine i prionjivosti prevlake dok su na uzorku T1 provedena korozijska ispitivanja. U tablici 4 može se vidjeti popis uzoraka i njihov način pripreme prije prevlačenja slojem titanijevog nitrida (TiN). Oznake u tablici predstavljaju:

- TO – toplinski obrađen uzorak (rastopno žarenje i dozrijevanje)
- MP – mehanička pred obrada (brusnim papirom oznake P4000)
- DP – završna obrada dijamantnom pastom (prosječni promjer zrna 3 μm)
- kem. nagrivanje – kemijsko nagrivanje uzorka u otopini HNO_3 , HF i H_2O_2 određeni vremenski period
- PREV – prevlačenje postupkom PACVD slojem TiN.

Tablica 4. Popis ispitnih uzoraka, njihovo stanje i operacije pripreme

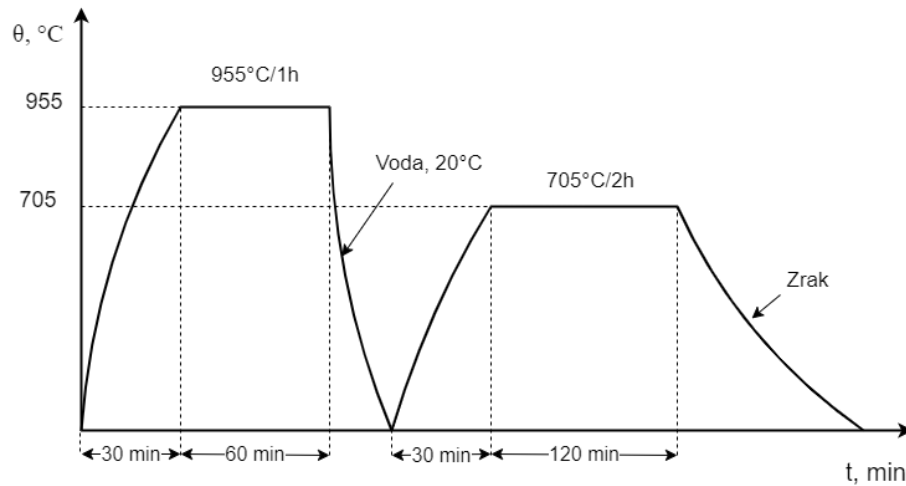
Uzorci	Stanje uzoraka	Operacije pripreme uzoraka
T1 i T2	sirovo	MP + DP + PREV
T3 i T4	sirovo	MP + PREV
T5 i T6	TO	MP + PREV
T7 i T8	TO	MP + DP + kem. nagrivanje 30 s + PREV
T9 i T10	TO	MP + DP + kem. nagrivanje 120 s + PREV
T11 i T12	TO	MP + DP + kem. nagrivanje 420 s + PREV

5.3. Priprema uzoraka

5.3.1. Toplinska obrada uzoraka

Na uzorcima označenim oznakama od T5 do T12 provedena je toplinska obrada – rastopno žarenje i dozrijevanje. Na slici 15 može se vidjeti dijagram provedene toplinske obrade. Uzorci su homogenizacijski žareni 60 minuta na temperaturi 955 °C i nakon toga gašeni u vodi. Nakon žarenja uzorci su dozrijevani 120 minuta na temperaturi 705 °C i potom hlađeni na zraku do sobne temperature. Uzorci su prethodno stavljeni u zagrijanu peć, a vrijeme ugrijavanja iznosi 30 minuta. Nakon provedene toplinske obrade uzorcima je porasla čvrstoća i tvrdoća što je analizirano u rezultatima koji slijede.

Toplinska obrada uzoraka provedena je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 15. Dijagram provedene toplinske obrade na uzorcima od T5 do T12

Na slici 16 mogu se vidjeti ispitni uzorci nakon provedene toplinske obrade a prije prevlačenja slojem TiN. Po završetku toplinske obrade na uzorcima se pojavio neželjeni oksidni sloj koji je uklonjen naknadnom mehaničkom obradom i pripremom uzoraka.



Slika 16. Ispitni uzorci prije provedenog prevlačenja

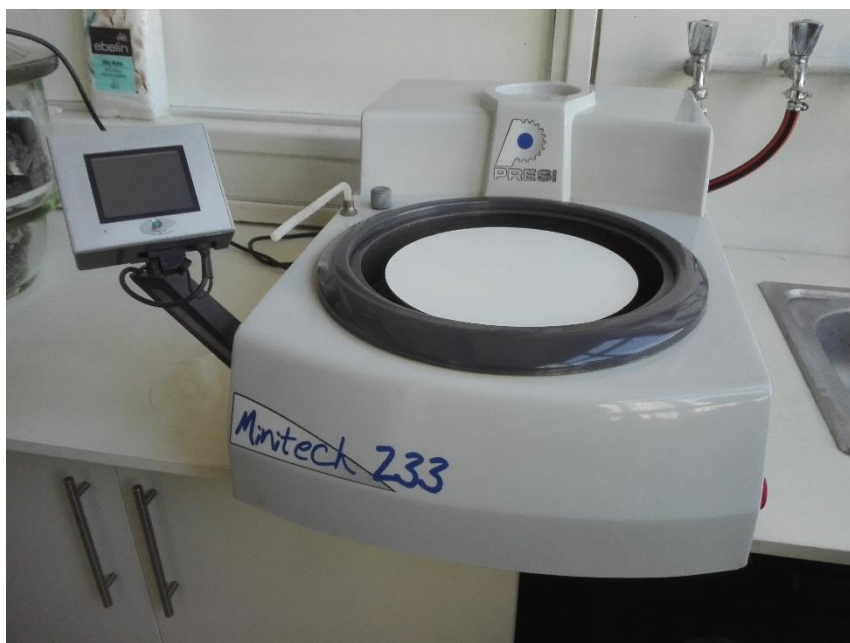
5.3.2. Mehanička pred-obrađa uzoraka

Mehanička pred-obrađa uzoraka provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Mehanička pred-obrađa može se podijeliti na brušenje brusnim papirom oznake P4000 i završnu obrađu dijamanomnom pastom prosječne veličine čestica 3 μm .

Brušenje je provedeno brusnim papirima postupno povećavajući granulacije do papira oznake P4000. Broj u nazivu kvalitete papira označava broj otvora na situ na površini od jednog kvadratnog inča. Vrijedi pravilo da što je veći broj u nazivu papira to je manji srednji promjer abrazivnih čestica na njemu. Materijal abrazivnih čestica je silicijev karbid (SiC). Postupak brušenje je takav da se na uređaj postavi brusni papir određene granulacije te se uz konstantu brzinu vrtnje iznosa 300 min^{-1} i dotok vode uzorak rukom pritišće prema dolje.

Završna obrađa dijamanomnom pastom provodi se na sličan način no umjesto brusnog papira na uređaj se postavlja disk i tkanina te na njega određena količina dijamanomne paste koja zatim troši uzorak. Kod poliranja brzina vrtnje iznosila je 150 min^{-1} .

Na slici 17 može se vidjeti uređaj za brušenje i poliranje uzoraka „Mintech 233“ proizvođača PRESI.



Slika 17. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka

5.3.3. Kemijsko nagrivanje uzoraka

Kemijsko nagrivanje uzoraka provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Nagrizani su uzorci s oznakama od T7 do T12.

Postupak nagrivanja sastoji se od ulijevanja otopine dušične kiseline, fluorovodične kiseline i vodikovog peroksida ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$) u posudicu u koju se zatim dodaju ispitni uzorci koji se nagrivaaju određeni vremenski period (tablica 5). U nagrivaajućoj otopini dolazi do otapanja metala a mjehurići na površini uzoraka predstavljaju molekule vodika.

Na slici 18 može se vidjeti postupak nagrivanja.

Tablica 5. Trajanje kemijskog nagrivanja

Uzorci	Trajanje kemijskog nagrivanja
T7, T8	30 sekundi
T9, T10	120 sekundi
T11, T12	420 sekundi



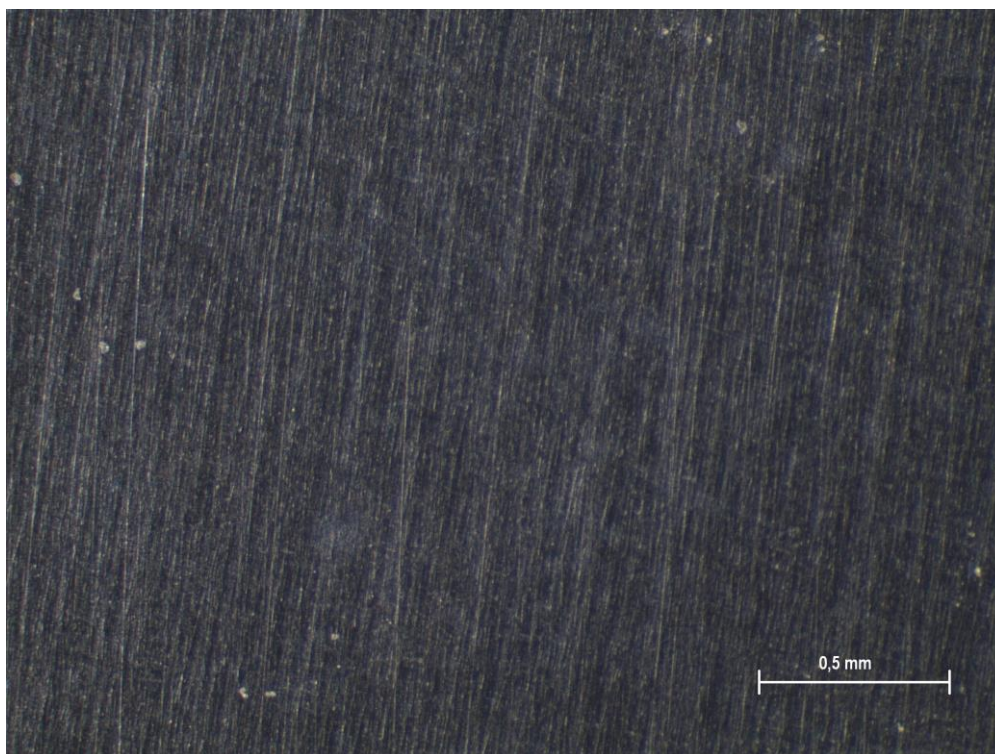
Slika 18. Kemijsko nagrivanje uzoraka u otopini $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$

Kao potvrdu uspješnog kemijskog nagrivanja snimljene su slike mikrostrukture uzoraka. Mikrostruktura je snimana na stereo mikroskopu „Leica MZ6“ pri povećanju od $50\times$. Na slici 19 može se vidjeti stereo mikroskop korišten za snimanje nagrivenih uzoraka. Nakon

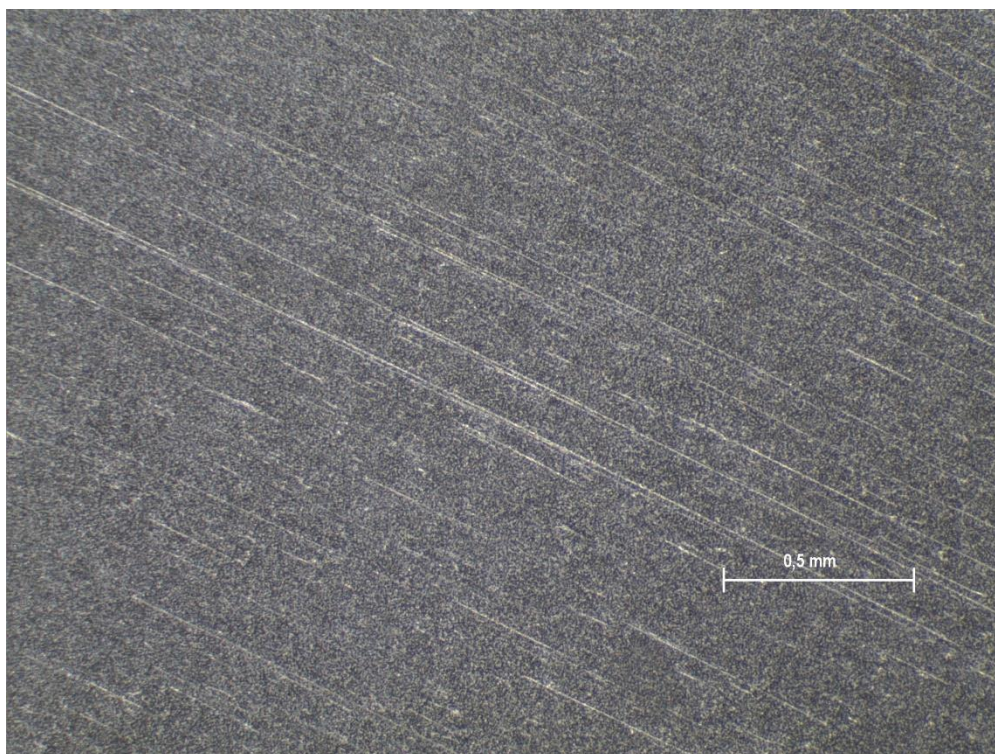
snimanja mikrostrukture uzoraka jasno je vidljiva razlika između različitih vremena nagrivanja. Na slikama od 20 do 23 može se vidjeti progresivno nagrivačko djelovanje otopine na površinu uzoraka. Na slici 20 prikazana je površina uzorka T7 prije nagrivanja.



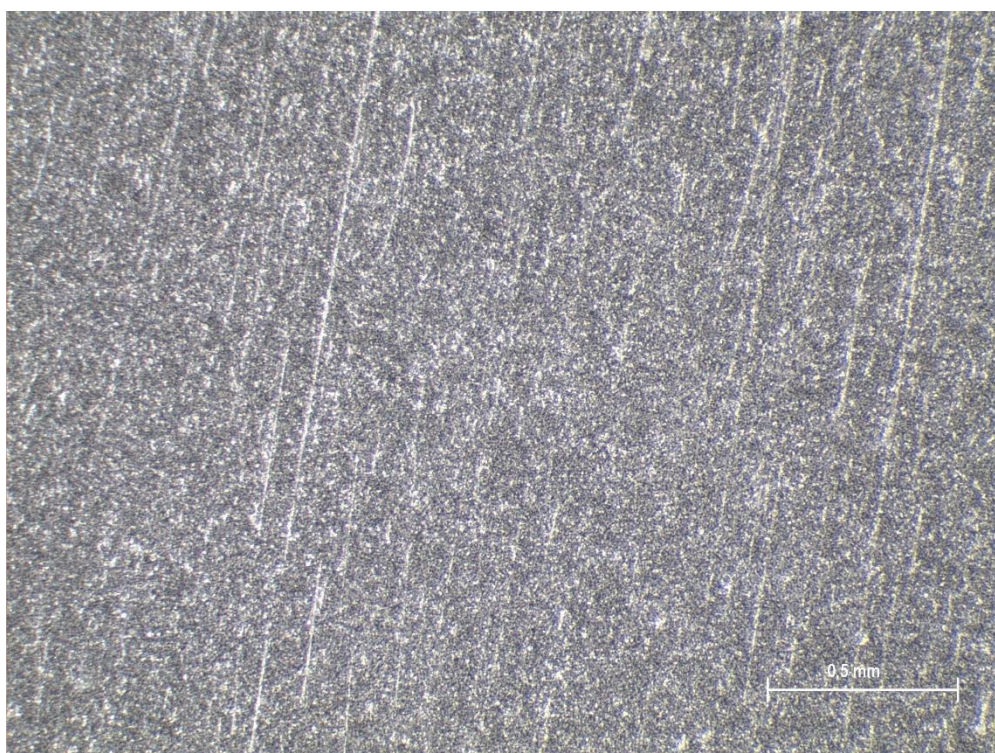
Slika 19. Stereo mikroskop za snimanje mikrostrukture uzoraka



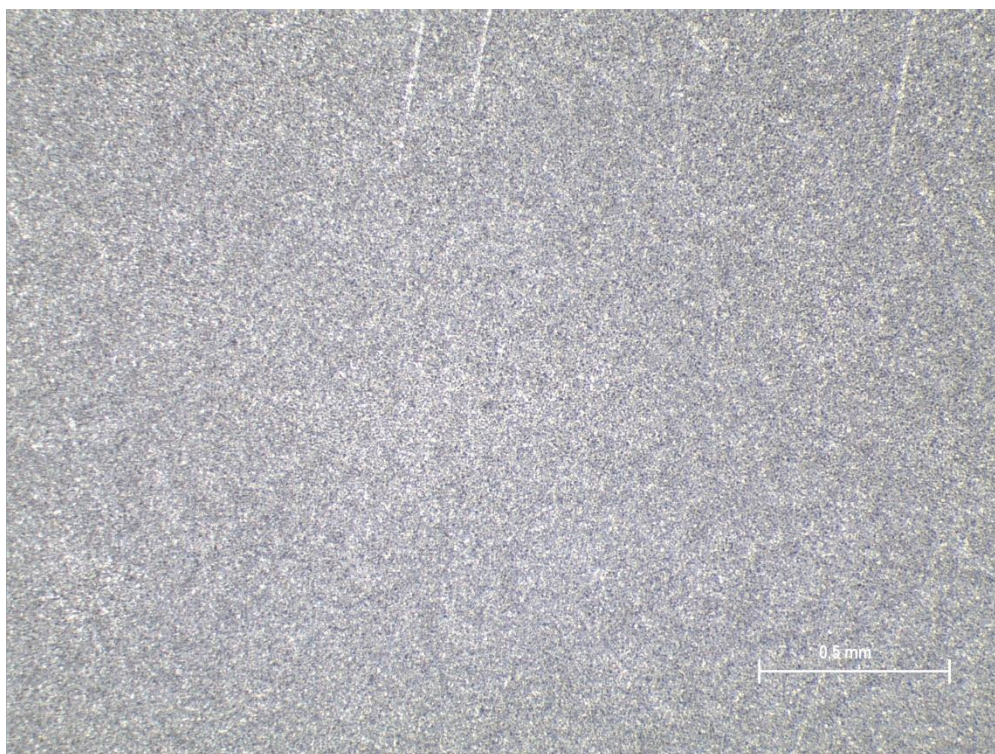
Slika 20. Površina uzorka T7 prije nagrivanja



Slika 21. Površina uzorka T7 nakon 30 sekundi nagrivanja



Slika 22. Površina uzorka T9 nakon 120 sekundi nagrivanja

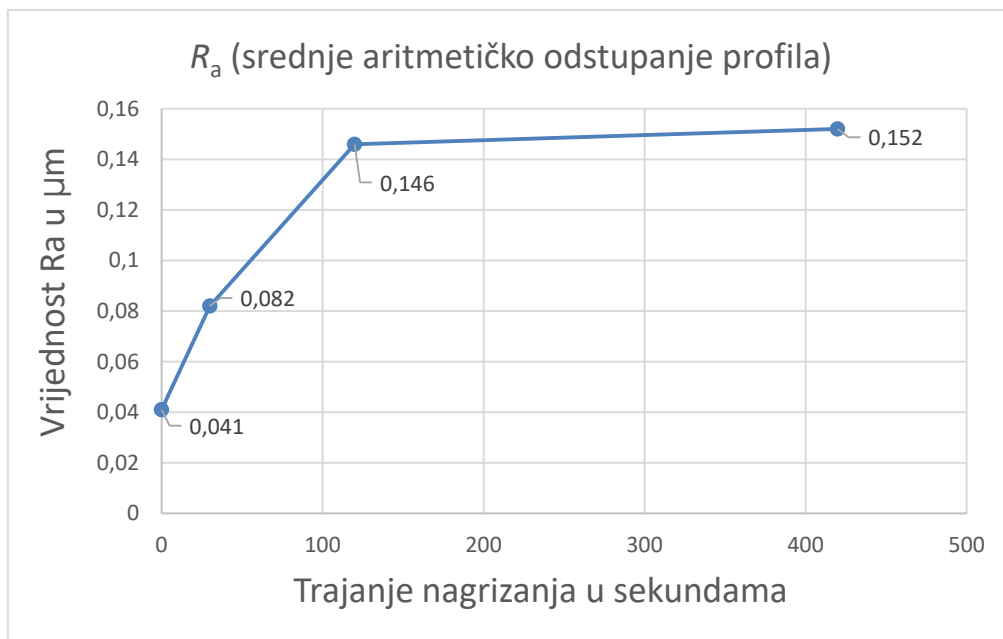


Slika 23. Površina uzorka T11 nakon 420 sekundi nagrizanja

Ukupna vremena nagrizanja i vrijednosti parametra hrapavosti R_a prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Utjecaj vremena nagrizanja na parametar hrapavosti R_a

Vrijeme nagrizanja, s	Hrapavost R_a , μm
0	0,041
30	0,082
120	0,146
420	0,152



Slika 24. Dijagram ovisnosti parametra R_a hrapavosti o vremenu nagrizanja

Iz tablice i iz dijagrama na slici 24 vidljivo je da dulje držanje uzoraka u otopini povećava hrapavost površine. Najznačajnije povećanje hrapavosti vidljivo je od 0 do 120 sekundi držanja. Između tih vrijednosti držanja hrapavost je porasla s 0,041 na 0,146 μm . Nakon 120 sekundi hrapavost tek blago raste do vrijednosti od 0,152 μm .

5.3.4. *Prevlačenje uzoraka postupkom PACVD slojem TiN*

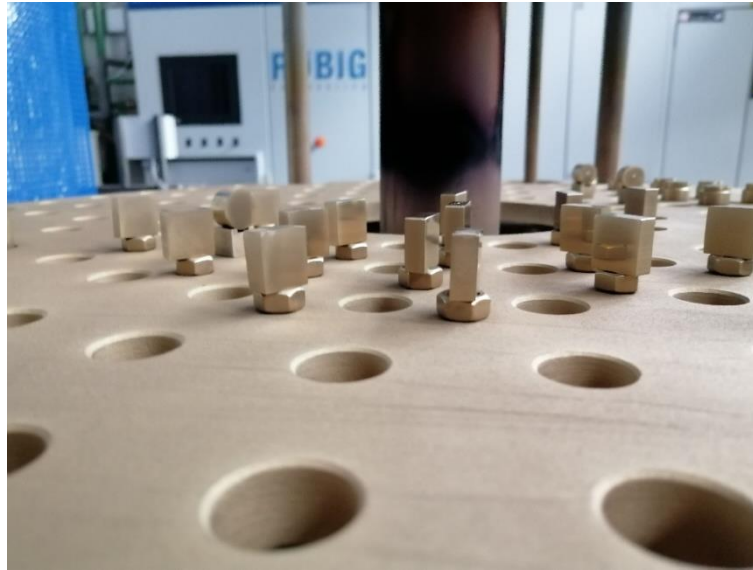
Nakon pripreme svi uzorci prevučeni su slojem TiN postupkom PACVD. Postupci otprašivanja u plazmi i prevlačenja provedeni su u Laboratoriju za inženjerstvo površina Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. U tablici 7 navedeni su parametri procesa otprašivanja u plazmi (čišćenja površine) i prevlačenja slojem TiN. Na slikama 25 i 26 mogu se vidjeti ispitni uzorci postavljeni na držač obradaka prije odnosno nakon prevlačenja.

Tablica 7. Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN prevlakom

Opis koraka	Otprašivanje u plazmi	Prevlačenje TiN
Temperatura [°C]	520	520
Trajanje [h]	2	6
Tlak [mbar]	2	2
Protok H ₂ [l/h]	250	250
Protok Ar [l/h]	10	13
Protok N ₂ [l/h]	20	45
Protok TiCl ₄ [l/h]	0	7,5
Napon [V]	500	450
Snaga plazme [W]	5000	3000



Slika 25. Uzorci prije prevlačenja



Slika 26. Uzorci nakon prevlačenja

5.4. Provedba i rezultati ispitivanja

5.4.1. Mjerenje hrapavosti

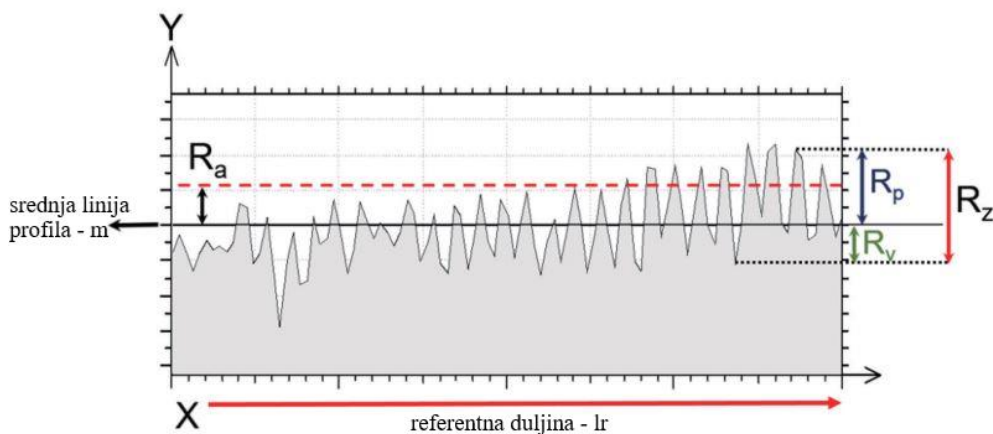
Hrapavost je svojstvo površine koje opisuje kratkovalne nepravilnosti koje su posljedica proizvodnog procesa tj. rezultat postupka obrade. Ono ne uključuje dugovalne devijacije kao što su odstupanje od oblika i valovitost koje mogu biti posljedica rada stroja.

Parametri hrapavosti profila dijele se u nekoliko kategorija a najznačajniji su amplitudni parametri koji opisuju varijacije po visini snimljenog profila. Mjerenje hrapavosti provodi se pomicanjem ticala uzduž duljine ispitivanja (l_t), a na način da se ticalo pomiče uvijek okomito na smjer obrade uzorka.

Najvažniji amplitudni parametri hrapavosti su:

- Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a – aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti profila y , u granicama referentne duljine l_r
- Najveća visina vrha profila, R_p – najveći snimljeni vrh profila u granicama l_r
- Najveća dubina dna profila, R_v – najveći snimljeni dol profila u granicama l_r
- Najveća visina profila, R_z – zbroj najvećeg vrha i najveće udubine profila snimljene u granicama l_r
- Ukupna visina profila, R_t (R_{max}) – zbroj najvećeg vrha i najveće dubine profila ali snimljene na cijeloj duljini vrednovanja, l_n ($l_r = l_n / 5$)

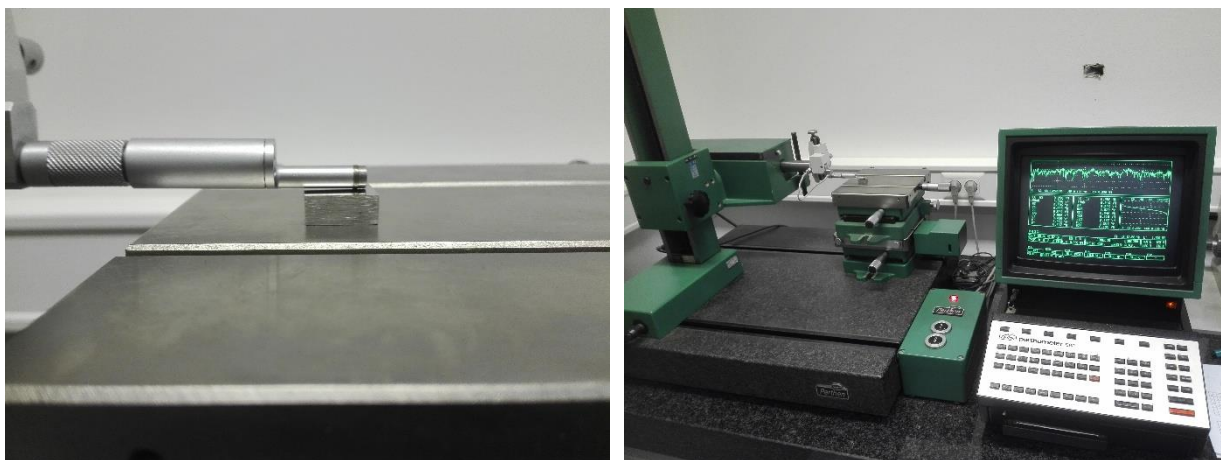
Na slici 27 može se vidjeti shematski prikaz opisanih amplitudnih parametara. Srednja linija profila (m) dobiva se tako da je zbroj kvadrata udaljenosti y od srednje linije jednak minimalnoj vrijednosti.



Slika 27. Shematski prikaz amplitudnih parametara hrapavosti površine [16]

Mjerenja ispitnih uzoraka prije i nakon prevlačenja provedena su kontaktnom metodom korištenjem mjernog uređaja Perthometer S8P, proizvođača Mahr Perthen, u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Sljedivost rezultata mjerenja osigurana je državnim etalonom hrapavosti Republike Hrvatske.

Ispitivanje stanja hrapavosti uzoraka provedeno je mjerenjem na četiri profila hrapavosti jednoliko distribuiranih po mjernoj površini. Korišteni mjerni uređaj može se vidjeti na slici 28.



Slika 28. a) Pomicanje ticala po ispitnom uzorku, b) uređaj za mjerenje hrapavosti

Uvjeti mjerenja bili su sljedeći:

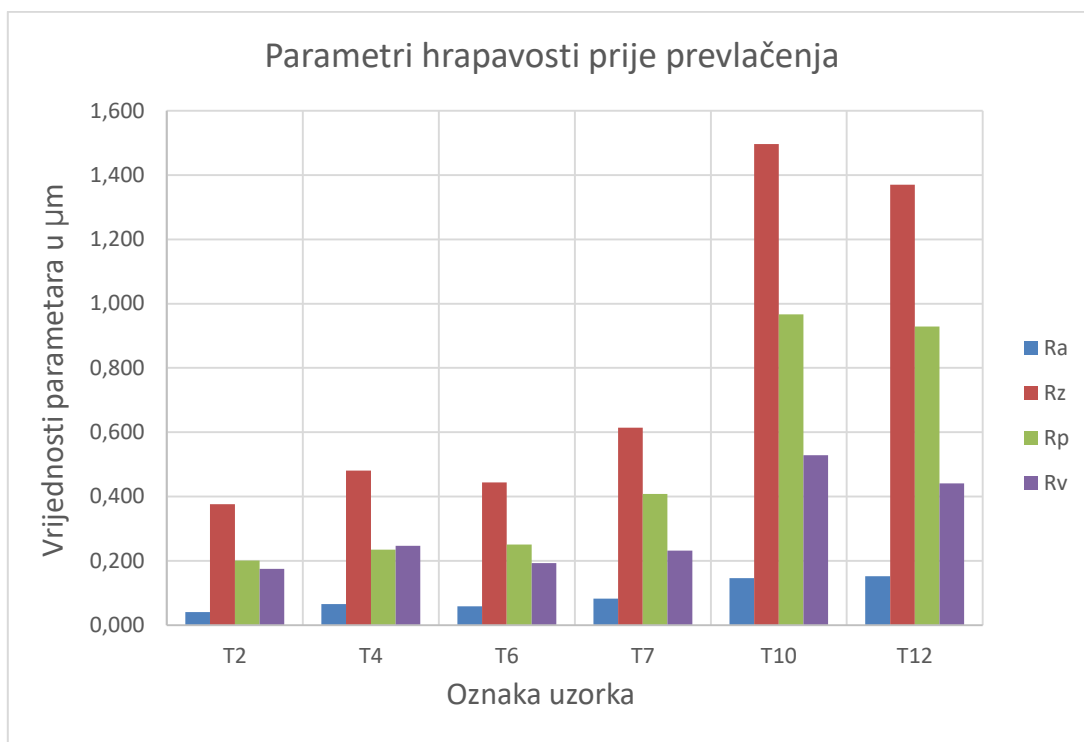
- Vrsta filtracije: Gauss-ov filter
- Granična vrijednost: $\lambda_c = 0,8$ mm
- Radijus ticala: $r = 5$ μm
- Duljina ocjenjivanja: $ln = 4$ mm

U tablici 8 mogu se vidjeti dobiveni rezultati mjerenja hrapavosti uzoraka prije prevlačenja. Sve vrijednosti parametara hrapavosti izražene su u mikrometrima (μm). U stupcima ispod oznake \bar{x} navedene su aritmetičke sredine svih četiri mjerenja na jednom uzorku. Ispod oznake R naveden je raspon četiri mjerenja, odnosno razlika između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti.

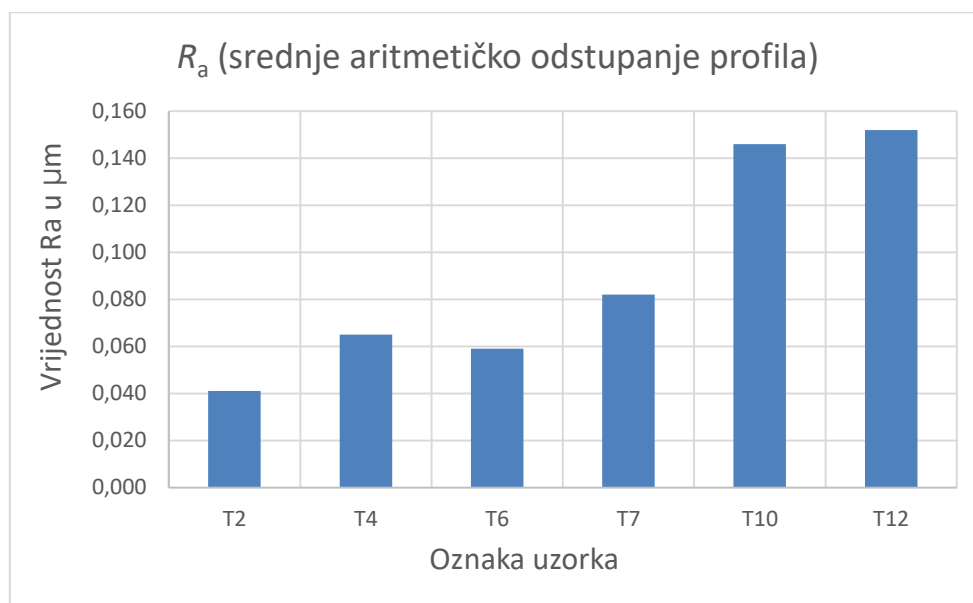
Tablica 8. Rezultati mjerenja hrapavosti prije prevlačenja, μm

Uzorak	\bar{x}				R			
	R_a	R_z	R_p	R_v	R_a	R_z	R_p	R_v
T2	0,041	0,376	0,201	0,175	0,012	0,095	0,147	0,087
T4	0,065	0,481	0,235	0,247	0,017	0,072	0,094	0,030
T6	0,059	0,444	0,251	0,193	0,012	0,069	0,132	0,072
T7	0,082	0,614	0,408	0,232	0,006	0,081	0,102	0,080
T10	0,146	1,496	0,967	0,529	0,020	0,218	0,128	0,184
T12	0,152	1,370	0,929	0,441	0,017	0,277	0,089	0,359

Na slici 29 može se vidjeti grafički prikaz rezultata mjerenja hrapavosti prije prevlačenja. Zbog neprikladne skale za parametar R_a , na slici 30 može se vidjeti zaseban grafički prikaz parametra R_a nakon provedenih mjerenja.



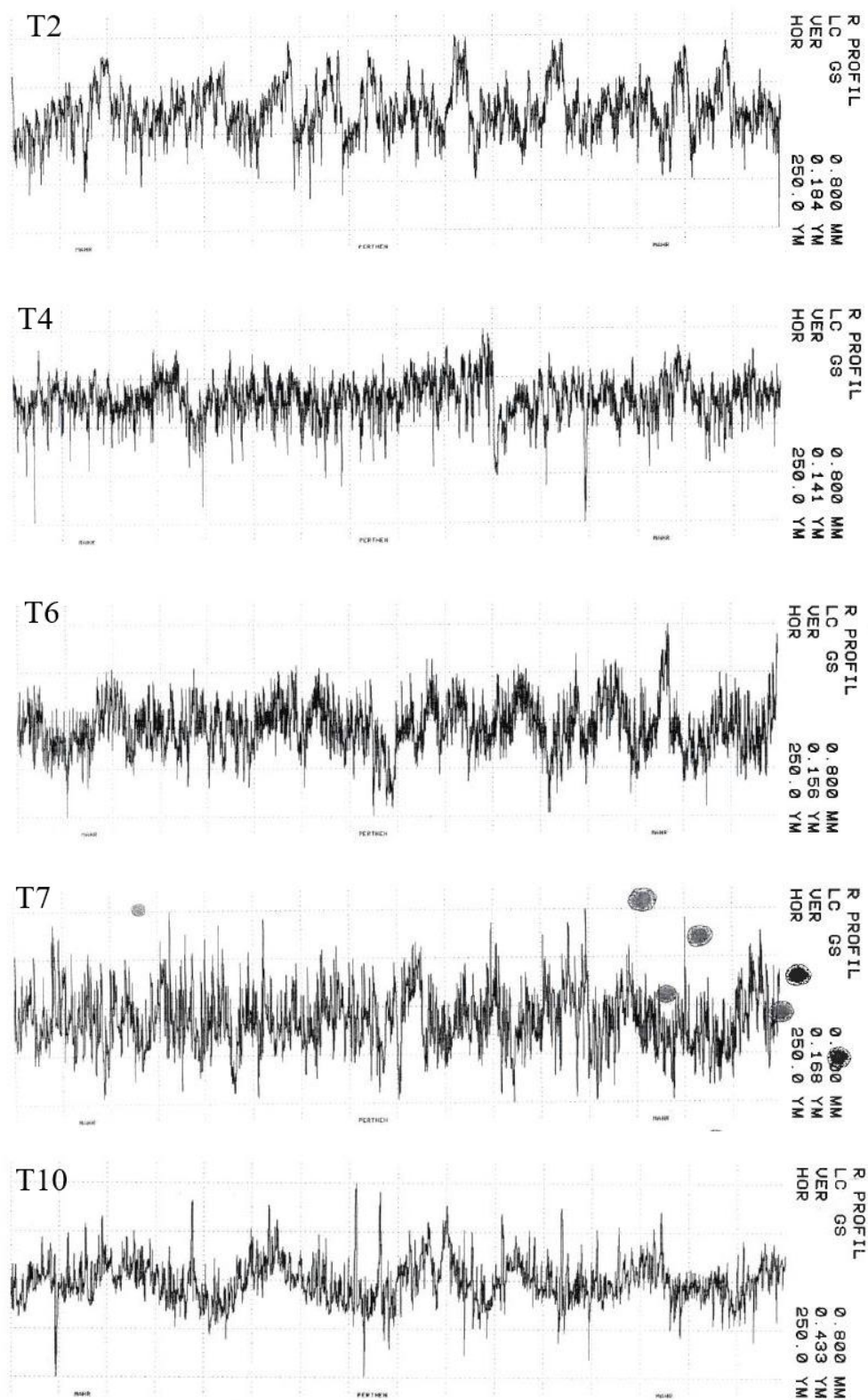
Slika 29. Grafički prikaz parametara hrapavosti prije prevlačenja

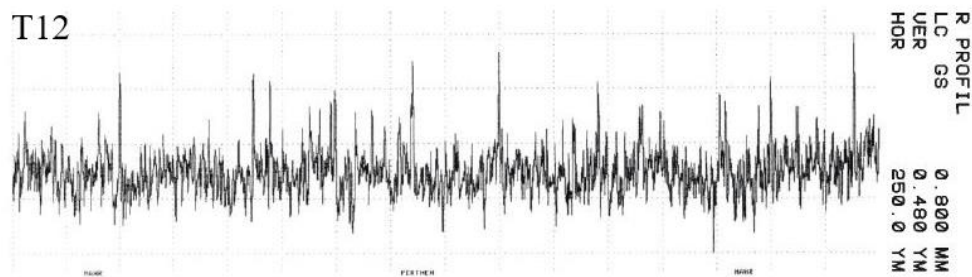


Slika 30. Grafički prikaz parametra R_a prije prevlačenja

Iz rezultata sa slika 29 i 30 može se vidjeti da najmanju vrijednost svih parametara hrapavosti ima uzorak T2 koji je brušen i poliran. Uzorci T4 i T6 imaju tek neznatno veće vrijednosti hrapavosti od uzorka T2 dok uzorci T7, T10 i T12 zbog kemijskog nagrivanja pokazuju značajno veće vrijednosti parametara hrapavosti od T2.

U nastavku su na slici 31 dani profili hrapavosti za sve uzorke nad kojima je provedeno mjerenje.





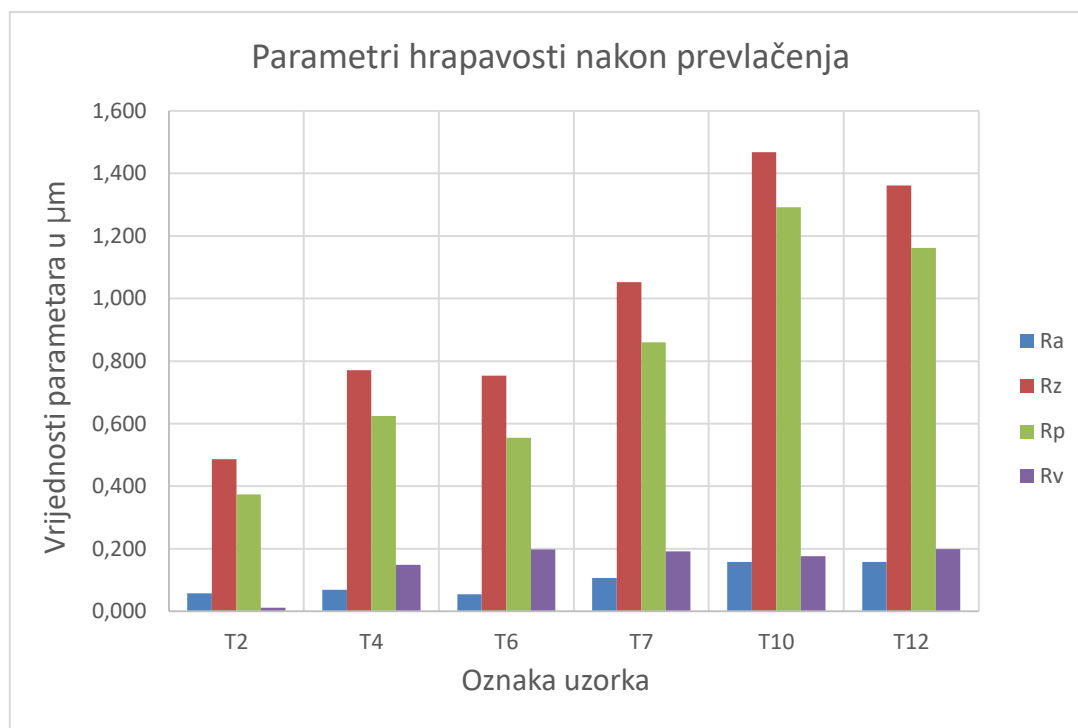
Slika 31. Profili hrapavosti za uzorke prije prevlačenja

Pregledom profila hrapavosti može se zaključiti da uzorak T12 ima najujednačeniji izgled profila površine uz tek nekoliko izbočenja. Kod uzorka T10 vidljiva je značajna valovitost i odstupanje od oblika. Uzorak T7 ima najgrublji izgled profila površine uz značajne promjene amplituda i neujednačenost. Kod uzorka T2, T4 i T6 može se primijetiti velik broj izbočenja i udubljenja u profilu.

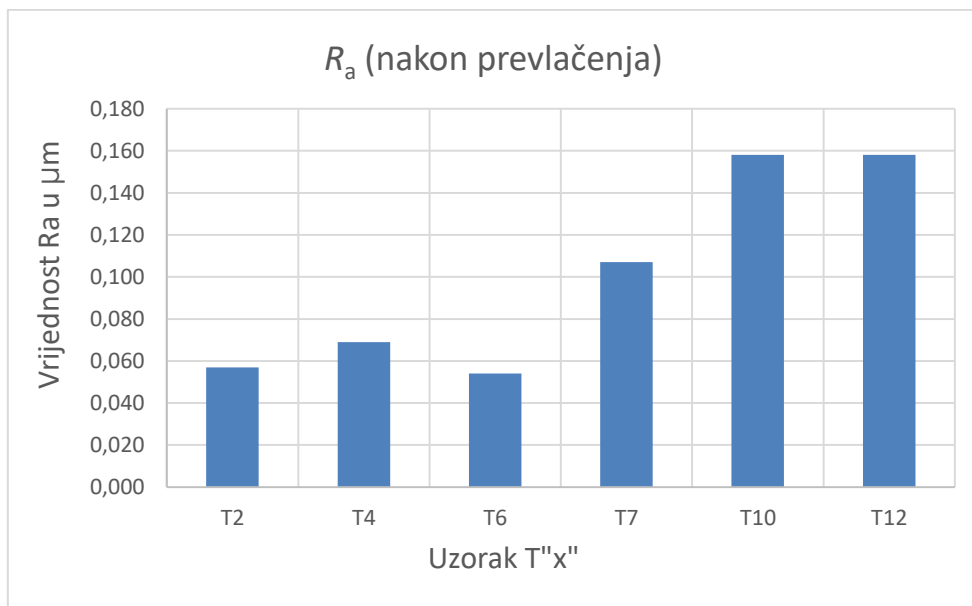
U tablici 9 prikazani su rezultati mjerenja hrapavosti nakon prevlačenja. Kao i u prijašnjoj tablici dane su srednje vrijednosti amplitudnih parametara nakon četiri mjerenja i raspon najveće i najmanje izmjere. Na slikama 32 i 33 može se vidjeti grafički prikaz parametara hrapavosti nakon prevlačenja.

Tablica 9. Rezultati mjerenja hrapavosti nakon prevlačenja, μm

Uzorak	\bar{x}				R			
	R_a	R_z	R_p	R_v	R_a	R_z	R_p	R_v
T2	0,057	0,486	0,374	0,011	0,014	0,114	0,152	0,038
T4	0,069	0,771	0,624	0,148	0,013	0,384	0,338	0,212
T6	0,054	0,753	0,555	0,198	0,011	0,523	0,318	0,282
T7	0,107	1,052	0,860	0,192	0,022	0,062	0,084	0,075
T10	0,158	1,468	1,292	0,176	0,016	0,192	0,267	0,125
T12	0,158	1,362	1,162	0,199	0,012	0,187	0,031	0,213



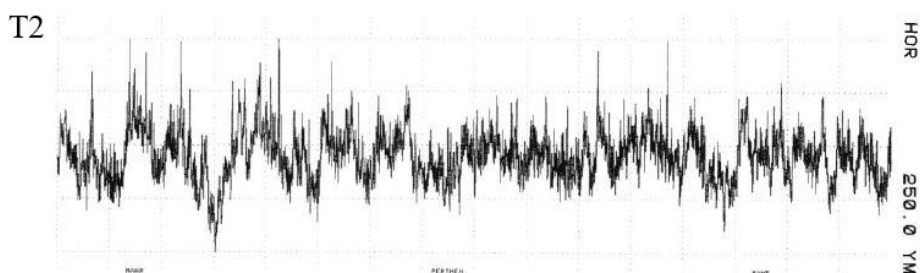
Slika 32. Grafički prikaz parametara hrapavosti nakon prevlačenja

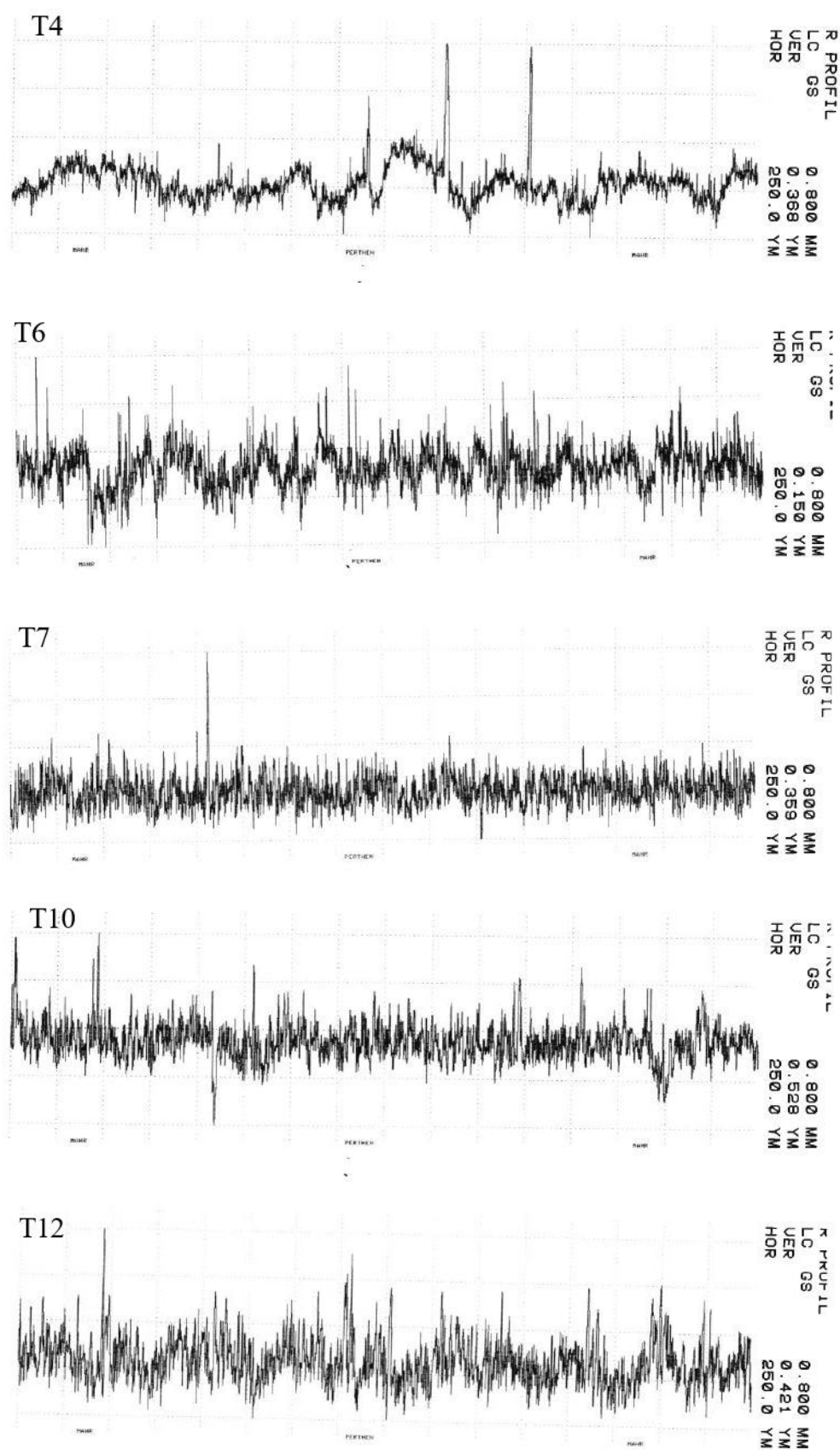


Slika 33. Grafički prikaz parametra R_a nakon prevlačenja

Iz grafičkih rezultata može se vidjeti da najmanje vrijednosti parametra R_a nakon prevlačenja imaju prva tri uzorka dok je kod nagrizanih uzoraka hrapavost veća. U usporedbi s podacima prije prevlačenja može se reći da se sveukupna hrapavost povećala kod svih uzoraka. Može se primijetiti vrlo mala vrijednost parametra R_v (najveći dol profila) nakon prevlačenja dok se parametar R_p (najveći vrh profila) povećao.

Na slici 34 slijedi prikaz profila hrapavosti za sve uzorke nakon prevlačenja.





Slika 34. Profili hrapavosti za uzorke nakon prevlačenja

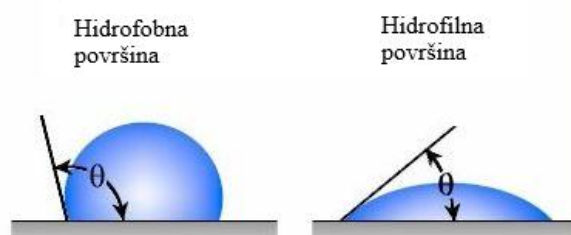
Pregledom profila hrapavosti može se reći da najujednačeniji izgled profila imaju uzorci T7, T10 i T12. Kod uzorka T6 vidljiva je jedna široka brazda koja narušava izgled profila dok su kod uzorka T4 prisutna odstupanja od oblika po cijeloj površini. Profil hrapavosti uzorka T2 prilično je neujednačen s dosta izbočenja i udubljenja.

5.4.2. Mjerenje kuta kvašenja

Mjerenjem kuta kvašenja ili kontaktnog kuta (engl. *contact angle*) određuje se slobodna površinska energija tj. snaga polja privlačnih sila na površini materijala. Što je kut kvašenja veći to je slobodna površinska energija manja i takve površine su hidrofobne. S druge strane, što je kut kvašenja manji slobodna površinska energija je veća i takve površine su hidrofilne.

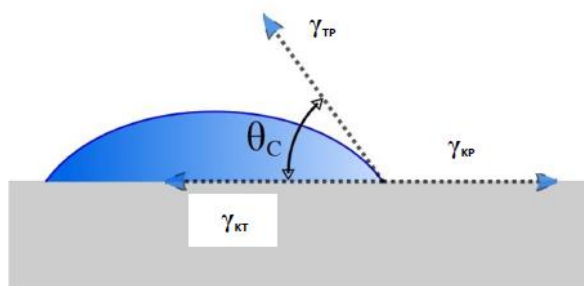
Kod visoko hidrofilnih površina kontaktni kut kapljice i te površine kreće se između 0° i 30° . Sve površine kod kojih je kontaktni kut do 90° smatraju se hidrofilnima spram ispitne kapljice. Kada kut kvašenja premašuje vrijednost od 90° , ispitna površine smatra se hidrofobna i kvašenje je loše.

Na slici 35 može se vidjeti shematski prikaz kontaktnog kuta kod hidrofobnih odnosno hidrofilnih površina.



Slika 35. Shematski prikaz hidrofobnih i hidrofilnih površina [17]

Kut kojeg zatvaraju ravnina površine krutog tijela ravnina koja prati liniju kapljice pri dodiru s krutinom naziva se kut kvašenja. Na slici 36 može se vidjeti shematski prikaz određivanja kontaktnog kuta (označen s θ_C) pri čemu γ_{KT} predstavlja granicu krutog tijela i tekućine, γ_{TP} granicu tekućine i plina i γ_{KP} granicu krutine i plina.



Slika 36. Shematski prikaz određivanja kontaktnog kuta (kuta kvašenja) [9]

Mjerenje kuta kvašenja provedeno je u Laboratoriju za adheziju i adhezive Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. U ovom radu kontaktni kut određivan je metodom viseće kapi na uređaju koji se naziva goniometar (slika 37). Mjerenja se provode na sljedeći način: kap testne kapljevine (deionizirana voda) volumena $2 \mu\text{L}$ nanese se na supstrat pomoću sustava za injektiranje. Nakon uspostavljanja ravnoteže (10 – 30 sekundi) mjeri se kut koji kapljica zatvara s površinom ispitnog uzorka. Tijekom mjerenja uzorak i kapljica prate se preko optičkog sustava (povećanje od 0,7 do 4,5x) spojenog na računalo. Rezultati se prikazuju kao srednja vrijednost kuta kvašenja nakon 10 mjerenja.



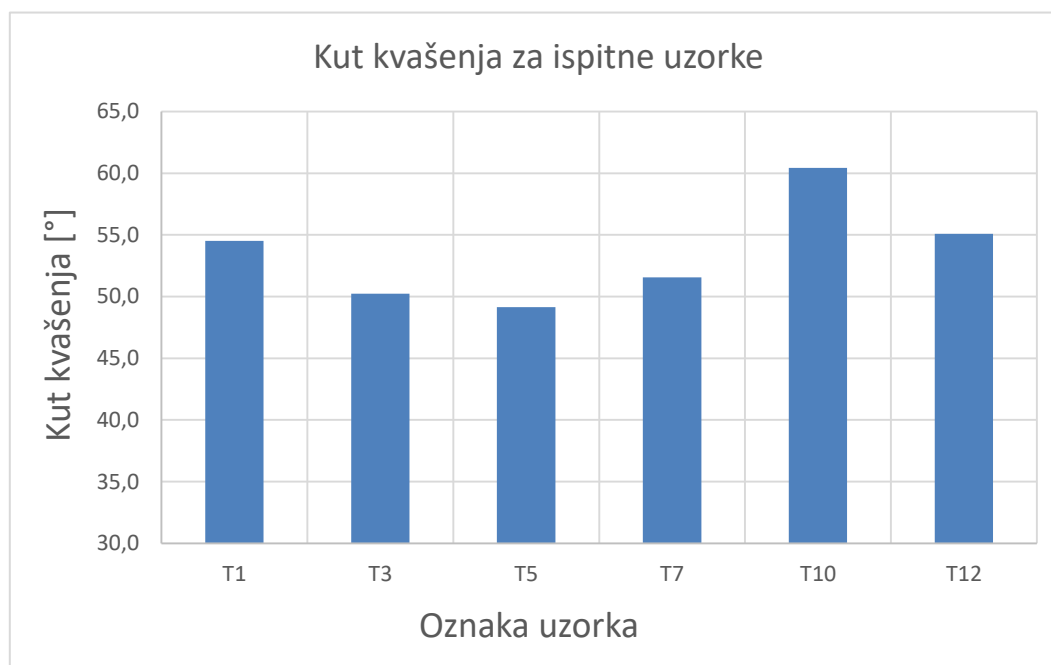
Slika 37. Goniometar

Rezultati mjerenja kuta kvašenja prikazani su u tablici 10. Kod svakog mjerenja mjeri se kontaktni kut s lijeve odnosno s desne strane kapi te se prosječna vrijednost $CA(M)$ unosi u tablicu. Nakon deset mjerenja najveća i najmanja vrijednost kontaktnog kuta se odbacuju i izračunava se prosjek \overline{CA} za taj uzorak.

Na slici 38 može se vidjeti grafički prikaz rezultata mjerenja s prosječnim vrijednostima kontaktnog kuta za sve uzorke. Najmanju prosječnu vrijednost kontaktnog kuta ima uzorak T5 dok najveću ima uzorak T10. Sve dobivene vrijednosti kreću se u intervalu od 40° do 64° što ukazuje na malu diferenciranost između uzoraka u smislu iznosa slobodne površinske energije.

Tablica 10. Rezultati mjerenja kuta kvašenja

Uzorak	T1	T3	T5	T7	T10	T12
CA(M) [°]	57,3	45,4	41,1	46,9	58,2	56,3
	59,7	46,4	58,0	50,0	57,5	56,2
	50,4	47,3	51,0	46,8	60,3	56,1
	53,2	52,9	53,0	52,2	61,0	53,2
	54,8	57,9	41,7	53,3	64,1	52,2
	55,4	43,0	46,7	52,7	61,1	49,9
	57,3	49,6	40,8	52,3	63,8	56,3
	48,0	59,2	60,9	58,3	57,6	60,6
\overline{CA} [°]	54,5	50,2	49,1	51,6	60,4	55,1

**Slika 38. Dijagramski prikaz izmjerenih vrijednosti kuta kvašenja**

Nakon provedenog mjerenja može se zaključiti da svi uzorci pokazuju hidrofilan karakter površine. Uzorci T10 i T12 imaju nešto veće vrijednosti kuta kvašenja i shodno tome manje vrijednosti slobodne površinske energije. Uzorci T3 i T5 imaju najmanje vrijednosti kuta kvašenja koji se kreće oko 50°. Ne može se reći da postoje velika odstupanja u dobivenim rezultatima među uzorcima te su oni u rasponu od 10°.

5.4.3. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i tvrdoće prevlake (nanotvrdoća)

Tvrdoća osnovnog materijala i tvrdoća prevlake vrlo su bitna svojstva koja ukazuju prvenstveno na otpornost materijala na trošenje što utječe na životni vijek proizvoda i eksploatacijska svojstva. Mjerenje tvrdoće osnovnog materijala provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu metodom prema Vickersu gdje je indentor četverostrana dijamantna piramida. Izmjerene su vrijednosti tvrdoće HV1 pri opterećenju utegom mase od 1 kg.

U tablici 11 mogu se vidjeti rezultati mjerenja tvrdoće osnovnog materijala u polaznom stanju i nakon provedene toplinske obrade. Mjerenja su ponavljana pet puta nakon čega je izračunata srednja vrijednost. Tvrdoća osnovnog materijala mjerena je na 2 uzorka, jedan u polaznom stanju i jedan nakon toplinske obrade, s obzirom na to da nema bitne razlike između uzoraka u te dvije skupine.

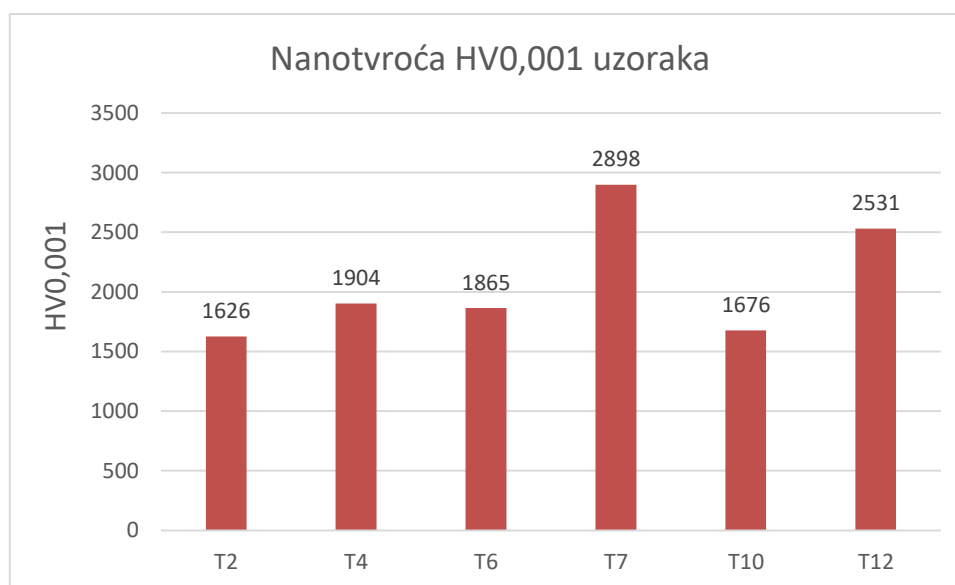
Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće osnovnog materijala

Stanje uzoraka	Polazno stanje, HV1	Toplinski obrađeno, HV1
	349	713
	338	638
	336	759
	355	713
	332	688
$\overline{HV1}$	342	702

Mjerenje tvrdoće prevlake na svim uzorcima nakon prevlačenja provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu metodom prema Vickersu. Izmjerene su vrijednosti tvrdoće HV0,001 pri opterećenju utegom mase 1 gram (nanotvrdoća). Tvrdoća je mjerena na uređaju DUH-211/211S proizvođača Shimadzu Corporation. U tablici 12 mogu se vidjeti rezultati mjerenja. Ispitivanje je ponavljano deset puta i dana je srednja vrijednost. Na slici 39 može se vidjeti grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće prevlake na ispitnim uzorcima.

Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće prevlake

Uzorak	T2	T4	T6	T7	T10	T12
HV0,001	1685,0	1921,9	1331,2	2976,6	3268,6	5422,1
	1712,9	1462,6	2242,3	1829,9	1031,8	1862,4
	2515,8	2053,2	1197,6	3954,1	4566,1	1539,9
	1229,1	2286,2	2396,9	4702,2	1428,8	3596,4
	1216,1	1682,0	2801,5	2868,2	2622,5	1353,1
	1422,3	1626,0	2822,6	3528,5	1524,4	2420,3
	896,8	2305,2	1593,6	4363,3	1993,0	5253,2
	927,1	1413,6	2385,7	1225,8	1584,1	1810,5
	2364,9	3019,1	1288,2	3815,7	1337,4	1448,4
	2285,9	1266,1	1833,4	1419,0	1514,1	2420,9
$\overline{HV0,001}$	1626	1904	1865	2898	1676	2531

**Slika 39. Grafički prikaz rezultata mjerenja nanotvrdoće prevlake**

Mjerenjem tvrdoće osnovnog materijala u polaznom i toplinski obrađen stanju potvrđen je uspješan postupak toplinskog očvrnuća titanijeve legure. Tvrdoća je porasla s vrijednosti od 350 do 700 HV1. Nakon provedenog mjerenja nanotvrdoće vidljivo je da uzorci T2, T4 i T6 ne prelaze vrijednost od 2000 HV0,001 dok uzorci T7 i T12 veće iznose tvrdoće.

5.4.4. Određivanje debljine prevlake kalotestom

Tijekom karakterizacije prevlake jedan od ključnih koraka jest određivanje njezine debljine. U ovom radu debljina prevlake određivana je metodom utiskivanja kalote. Ova metoda sastoji se od utiskivanja čelične kuglice određenog promjera na uzorak, dodavanja nekoliko kapi dijamentne suspenzije i trošenja prevlake. Nakon određenog vremena trošenja na uzorku ostaje specifičan otisak koji je shematski prikazan na slici 40. Otisak koji je nastao snima se s određenim povećanjem i pomoću jednadžbe (1) izračunava se debljina.

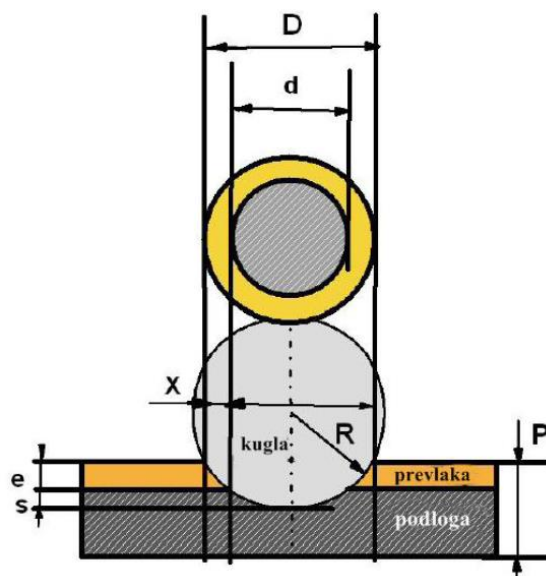
U jednadžbi (1) oznake predstavljaju:

e – debljina prevlake [μm]

D – vanjski promjer otiska kuglice [μm]

d – unutarnji promjer otiska kuglice [μm]

R – radijus čelične kuglice [μm]



Slika 40. Shematski prikaz mjerenja debljine prevlake kalotestom [18]

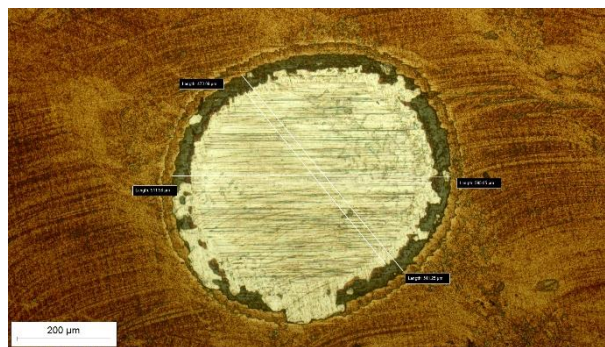
$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R} [\mu\text{m}] \quad (1)$$

Mjerenje debljine prevlake kalotestom provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Promjer korištene čelične kuglice iznosio je 25 mm, brzina vrtnje 300 min^{-1} i trajanje trošenja 30 sekundi. Pri svakom ispitivanju korištena je dijamentna suspenzija sa zncima veličine $1 \mu\text{m}$. Na slici 41 može se vidjeti uređaj na

kojem je provedeno mjerenje i nekoliko snimljenih tragova trošenja. Ostatak snimljenih otisaka dan je u prilogu na kraju rada. Otisci su snimljeni pomoću svjetlosnog mikroskopa Olympus GX 51 pri povećanju od 50x. Snimanje je provedeno u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



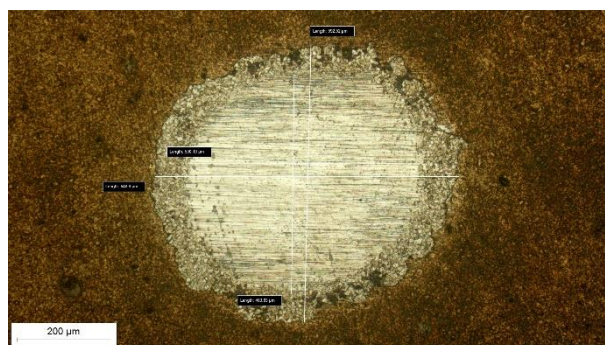
a)



b)



c)



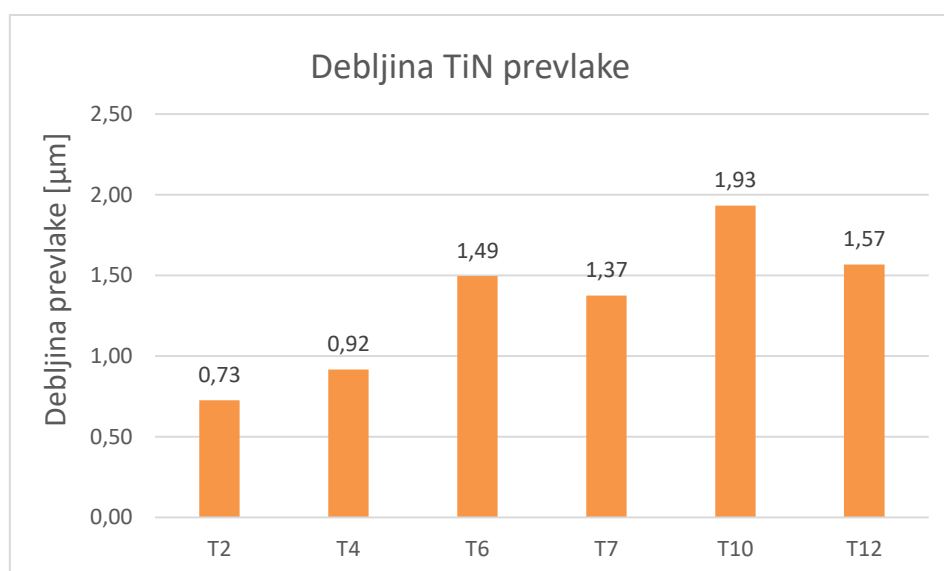
d)

Slika 41. a) uređaj za mjerenje debljine prevlake, b) otisak na uzorku T2, c) otisak na uzorku T4, d) otisak na uzorku T12

Na svakom uzorku provedena su dva ispitivanja tj. ostavljena dva otiska kuglice nakon trošenja. Pomoću snimki izmjereni su vanjski i unutarnji promjeri otisaka i koristeći jednadžbu (1) izračunata je debljina prevlake. U tablici 13 i na slici 42 mogu se vidjeti rezultati određivanja debljine prevlake.

Tablica 13. Rezultati određivanja debljine prevlake

Uzorak	D_1	D_2	D_{sr} [μm]	d_1	d_2	d_{sr} [μm]	e [μm]
T2	568,15	540,41	554,28	492,34	476,42	484,38	0,73
T4	625,05	562,07	593,56	548,63	472,55	510,59	0,92
T6	573,86	600,46	587,16	425,76	458,09	441,92	1,49
T7	595,43	693,79	644,61	478,31	576,27	527,29	1,38
T10	594,38	637,16	615,77	400,52	462,15	431,33	1,93
T12	585,64	620,71	603,18	428,45	481,98	455,22	1,57

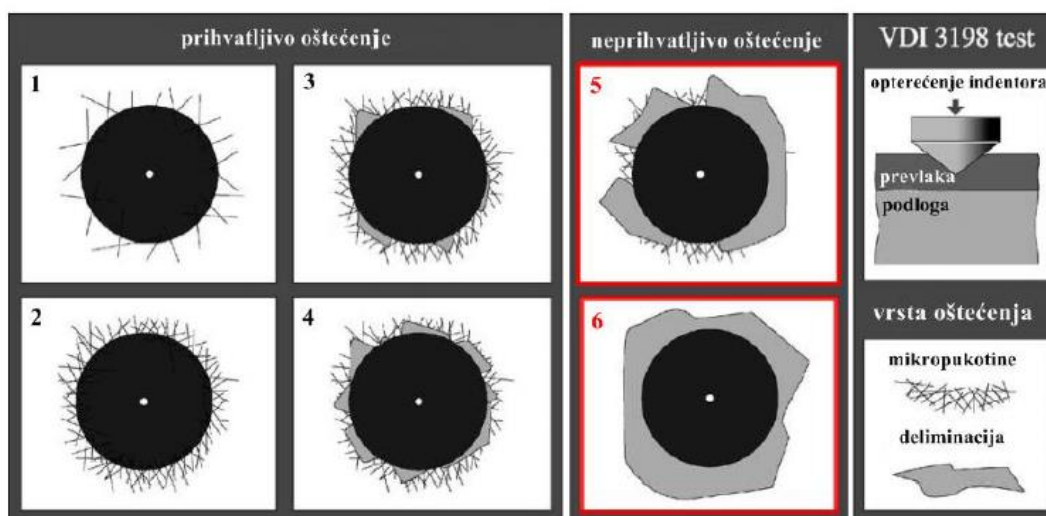
**Slika 42. Određene debljine TiN prevlake**

Iz dobivenih podataka vidi se da najveću debljinu prevlake imaju uzorci od T6 do T12 (oko 1,5 μm) dok uzorci T2 i T4 imaju manje debljine koje ne prelaze 1 μm .

5.4.5. Ispitivanje prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198

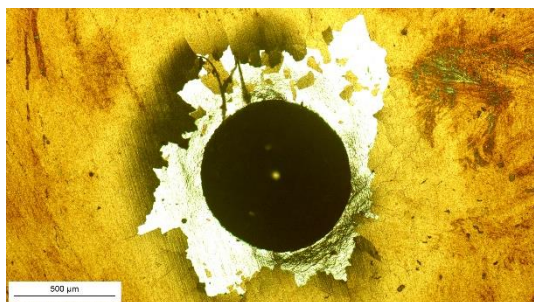
„Adhezija ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine (različitih materijala) drže zajedno uslijed fizikalnih, kemijskih ili mehaničkih veza.“ [17] Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198 spada u kvalitativne metode ocjenjivanja što znači da ne postoje nikakve mjerljive veličine i rezultati se uspoređuju prema referentnim tablicama i katalozima. Norma VDI 3198 propisuje utiskivanje indentora na tvrdomjeru Rockwell C.

Postupak se sastoji od utiskivanja dijamantnog stožca određenom silom na uzorak pri čemu se probija prevlaka. Nakon probijanja prevlake otisak se snima i traže se tragovi mikropukotina i delaminacije oko utisnuća. Postoji šest razreda oštećenja prevlake od kojih prva četiri spadaju u prihvatljive razine oštećenja. Ukoliko je dominantni efekt oštećenja onaj popraćen mikropukotinama, adhezivnost je na zadovoljavajućoj razini. S druge strane, delaminacija nije prihvatljiv način oštećenja i ukazuje na nisku razinu adhezivnosti prevlake. Na slici 43 mogu se vidjeti prihvatljive i neprihvatljive kategorije oštećenja.



Slika 43. Ocjenjivanje adhezivnosti prema normi VDI 3198 [19]

Ispitivanje prionjivosti prevlake provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na svakom uzorku napravljena su četiri mjerenja utiskivanjem HRC indentora silom 1471 N. Na slici 44 može se vidjeti Rockwell-ov C tvrdomjer na kojem su provedena ispitivanja. Na slici 45 može se vidjeti grafički prikaz razreda prionjivosti prevlaka, a ostatak slika dan je u prilogu.



Slika 44. Rockwell-ov C tvrdomjer za ispitivanje prionjivosti, otisci na uzorcima T2 i T10 (ostatak mjerenja u prilogu)



Slika 45. Grafički prikaz kategorija prionjivosti uzoraka

Iz navedenog grafikona može se vidjeti da svi uzorci spadaju u posljednje dvije kategorije adhezivnosti prema normi VDI 3198. Dominantna vrsta oštećenja kod svih mjerenja je delaminacija što upućuje na slabu prionjivost prevlake na svim uzorcima neovisno o njihovoj pripremi.

5.4.6. Ispitivanje korozivskih svojstava

Ispitivanja korozivskih svojstava provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Mjerenja su provedena pomoću potenciostata VersaSTAT pri čemu je radna elektroda uzorak ispitne površine 0.785 cm^2 a referentna elektroda zasićena kalomelna (ZKE).

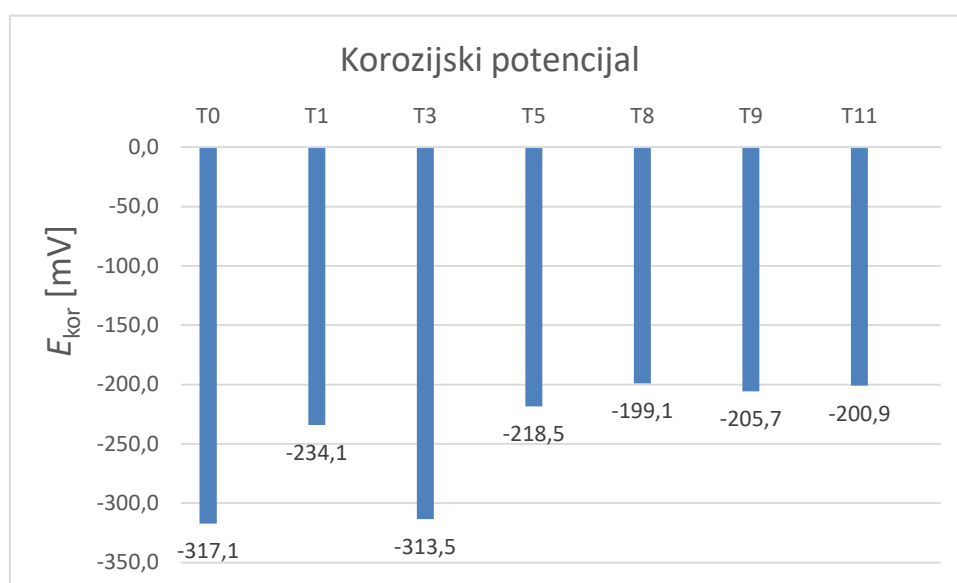
Korozivski potencijal otvorenog strujnog kruga mjeri se na način da se uzorak izlaže elektrolitu (otopina 3,5 % NaCl) i spaja na uređaj za mjerenje korozivskog potencijala. Uzorak se spaja na radnu elektrodu, referentna elektroda služi samo za usporedbu s obzirom da ima poznatu vrijednost potencijala. Vrijeme ispitivanja korozivskog potencijala je 16 minuta.

U tablici 14 i na slici 46 mogu se vidjeti rezultati mjerenja korozivskog potencijala otvorenog strujnog kruga. Na svakom uzorku napravljena su dva mjerenja i izračunata je prosječna vrijednost. Oznaka T0 predstavlja uzorak titanijeve legure bez prevlake TiN. Što je korozivski potencijal negativniji, to je sklonost koroziji veća.

Tablica 14. Rezultati mjerenja korozivskog potencijala, E_{kor} [mV]

Uzorak	E_{kor} [mV]	$\overline{E_{kor}}$ [mV]
T0_1	-245,9	-317,1
T0_2	-388,3	
T1_1	-278,5	-234,1
T1_2	-189,8	
T3_1	-308,6	-313,5
T3_2	-318,4	
T5_1	-200,6	-218,5
T5_2	-236,5	

T8_1	-183,1	-199,1
T8_2	-215	
T9_1	-182,8	-205,65
T9_2	-228,5	
T11_1	-243,2	-200,9
T11_2	-158,6	



Slika 46. Grafički prikaz rezultata mjerenja korozijskog potencijala

Iz dobivenih rezultata mjerenja korozijskog potencijala otvorenog strujnog kruga može se zaključiti da uzorci T8, T9 i T11 pokazuju nešto veće vrijednosti E_{kor} što ukazuje na veću otpornost koroziji u otopini NaCl. Kod ta tri uzorka vrijednosti se kreću oko -200 mV dok je kod referentnog uzorka T0 i uzoraka T1, T3 i T5 korozijski potencijal negativniji.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) spada u metode ispitivanje korozivskih svojstava izmjeničnom strujom. Rezultati EIS ispitivanje prikazani su tablično i u Nyquistovom odnosno Bodeovom dijagramu. Nyquistov dijagram pokazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' o realnoj komponenti Z' za određeni niz frekvencija. Bodeov dijagram pokazuje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije i frekvencije.

Za provedbu mjerenja korišten je software VersaSTUDIO a za obradu podataka ZsimpWin.

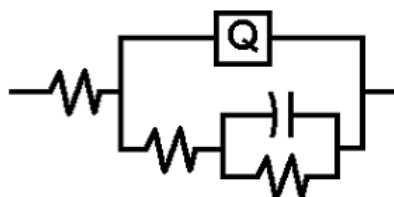
Parametri ispitivanja prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Parametri EIS ispitivanja

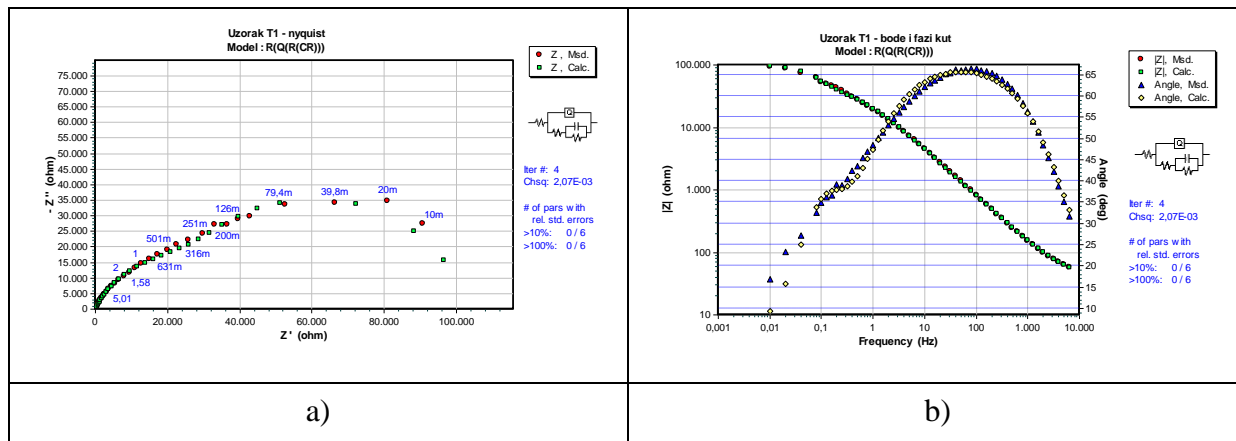
Parametri	Vrijednost parametra
Frekvencija, raspon	0,01 – 100000 Hz
Amplituda	100 - 200 mV
Površina ispitivanja	0,785 cm ²
Gustoća materijala	4,43 g/ml
Ekvivalentna masa	23,934 g
Vrijeme izlaganja	15 min

Na slici 47 prikazan je ekvivalentni strujni krug korišten pri analizi rezultata prevučениh uzoraka. Prvi otpor predstavlja otpor elektrolitu, drugi otpor je otpor dvosloja (između prevlake i podloge) i treći je otpor prevlake.

Na slici 48 prikazani su dijagrami EIS ispitivanja za uzorak T1. Ostatak dijagrama dan je u prilogu. U tablici 16 prikazani su dobiveni rezultati otpora za sve uzorke. Što je veći otpor prolasku elektrolita to je korozivska otpornost bolja.



Slika 47. Ekvivalentni strujni krug korišten pri opisivanju rezultata uzoraka



Slika 48. a) Nyquistov dijagram za uzorak T1, b) Bodeov dijagram za uzorak T1

U tablici 16 izmjerene veličine predstavljaju:

$R1$ – otpor elektrolita [Ωcm^2]

$Q-Y_0$ – razlika između naboja i kapaciteta [F/cm^2]

$Q-n$ – kapacitet prevlake [F/cm^2]

$R2$ – otpor prevlake [Ωcm^2]

C – kapacitet dvosloja na granici faza [F/cm^2]

$R3$ – otpor dvosloja (granica prevlake i osnovnog materijala) [Ωcm^2]

Tablica 16. Rezultati EIS ispitivanja

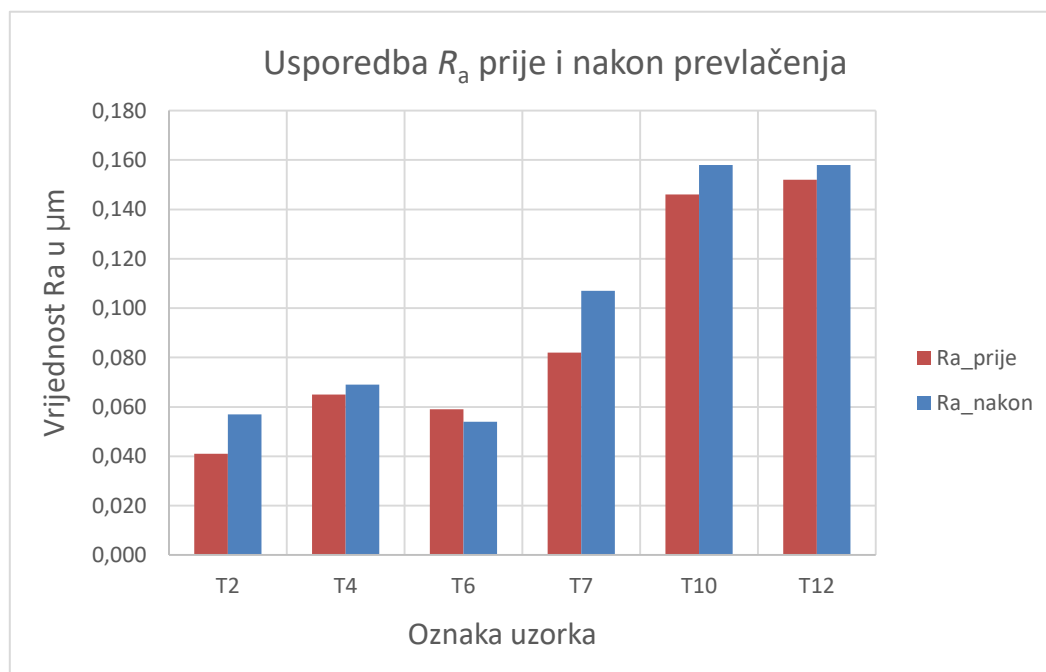
Uzorak	$R1$ [Ωcm^2]	$Q-Y_0$ [F/cm^2]	$Q-n$ [F/cm^2]	$R2$ [Ωcm^2]	C [F/cm^2]	$R3$ [Ωcm^2]
T1	36	$9,2 \cdot 10^{-6}$	0,76	$4,97 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,39 \cdot 10^4$
T3	19	$2,69 \cdot 10^{-4}$	0,66	$0,33 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^4$
T5	20	$7,53 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,23 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^4$
T8	20	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,79	$0,77 \cdot 10^4$	$7,322 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^4$
T9	19	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,73	$0,91 \cdot 10^4$	$4,71 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^4$
T11	20	$1,03 \cdot 10^{-4}$	0,75	$0,27 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^4$
T0	25	$3,16 \cdot 10^{-5}$	0,89	$28,7 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$14,3 \cdot 10^4$

Nakon provedenog EIS ispitivanja može se zaključiti kako referentni uzorak T0 koji na sebi nema nikakvu prevlaku ima daleko bolju korozivsku otpornost nego prevučeni uzorci. Otpor pokrovnog sloja na T0 uzorku iznosi $28,7 \Omega\text{cm}^2$ dok se otpor za prevučene uzorke kreće oko $1 \Omega\text{cm}^2$ uz izuzetak uzorka T1 koji ima nešto veću vrijednost otpora.

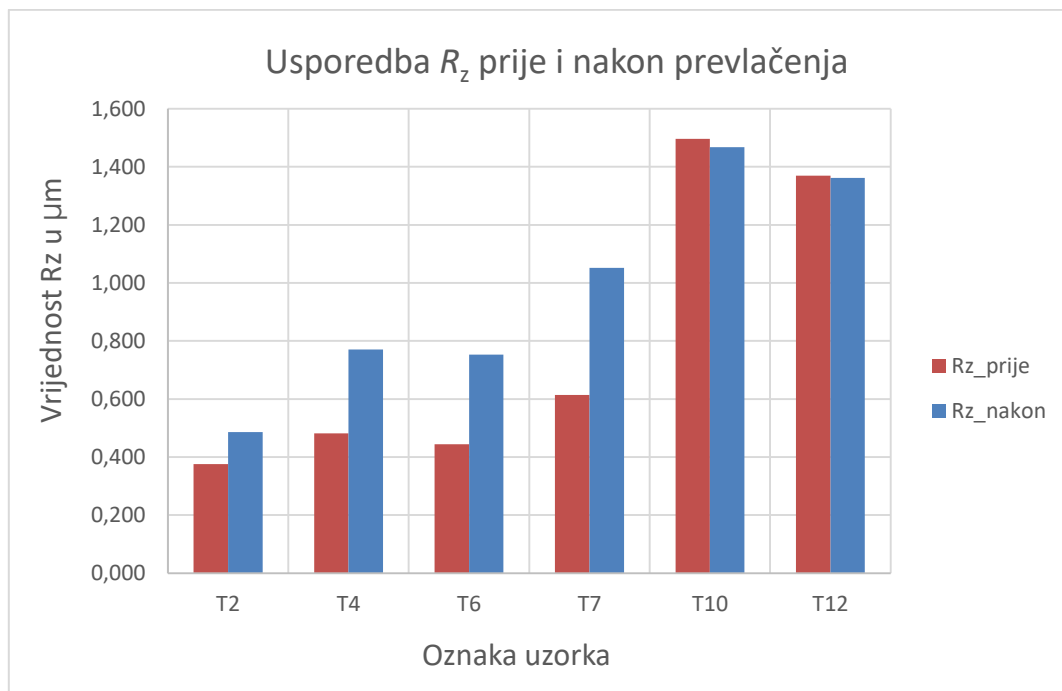
5.5. Analiza rezultata

Rezultati mjerenja hrapavosti prije prevlačenja pokazuju da najmanje vrijednosti parametara hrapavosti ima uzorak T2 koji je brušen i poliran, što je u skladu s očekivanjima. Također, razumljivo je da najveće vrijednosti parametara hrapavosti imaju uzorci koji su kemijski nagrizeni prije prevlačenja slojem TiN. Može se primijetiti da kod uzorka T12 koji je nagrizen 420 sekundi, parametar R_z blago pada dok parametar R_a i dalje raste. Navedeno je idealna situacija koja se želi postići kemijskim nagrivanjem prije nanošenja prevlake; vrhovi i izbočine se smanjuju dok sveukupna hrapavost i dalje raste.

Nakon prevlačenja svi parametri hrapavosti su porasli za mali iznos, što se može vidjeti na slikama 49 i 50.



Slika 49. Usporedba parametra R_a prije i nakon prevlačenja



Slika 50. Usporedba parametra R_z prije i nakon prevlačenja

Rezultati mjerenja kuta kvašenja upućuju na to da su površine ispitnih uzoraka prije prevlačenja hidrofilnog karaktera. Može se reći da sve površine imaju visoke vrijednosti slobodne površinske energije. Kemijski nagrizani uzorci s većom hrapavošću površine imaju nešto veće vrijednosti kuta kvašenja.

Prosječna izmjerena tvrdoća osnovnog materijala u sirovom stanju iznosi 342 HV1, dok nakon toplinske obrade tvrdoća raste na 702 HV1. Ovo je u skladu s očekivanjima i potvrda je uspješno provedene toplinske obrade koje ima za cilj povećanje čvrstoće titanijeve legure (ujedno raste tvrdoća).

Prevlaka TiN pokazuje puno veće vrijednosti tvrdoće od osnovnog materijala i one se kreću oko 2000 HV0,001. Najveće vrijednosti nanotvrdoće postižu uzorci koji su kemijski nagrizani (uz izuzetak uzorka T10) i one iznose za uzorke T7 i T12 2900 odnosno 2500 HV0,001.

Debljina prevlake na uzorcima T2 i T4 manja od 1 µm, na ostalima viša od toga. Najveća debljina prevlake je na uzorku T10 i iznosi 1,9 µm. Može se zaključiti da toplinski neobrađeni uzorci imaju manje vrijednosti debljine prevlake koje ne prelaze 1 µm.

Ispitivanje prionjivosti prevlake na svim uzorcima pokazuje vrlo loše rezultate i svi uzorci mogu se svrstati u posljednje dvije kategorije adhezivnosti uslijed neprihvatljivih oštećenja i potpune delaminacije. Potrebno je pronaći potencijalne uzroke za ovakvu lošu prionjivost TiN prevlake na podlozi od titanijeve legure. Slabija adhezivnost prevlake prema literaturi [20], [14], [15] posljedica je niže temperature prevlačenja i nedovoljnog otprašivanja TiO₂ s površine uzoraka. Za postizanje bolje adhezivnosti preporučuje se prevlačenja na višim temperaturama (primjerice 550 °C) i otprašivanje na nižim tlakovima (vakuum) i nižim temperaturama.

Mjerenja korozijskog potencijala pokazuju da kemijski nagrizani uzorci s većom debljinom prevlake imaju nešto veću otpornost prema koroziji. Rezultati EIS ispitivanja ukazuju na to da titanijeve legura bez prevlake ima bolje korozijska svojstva od prevučenih uzoraka zahvaljujući oksidnom sloju na svojoj površini. Razlike među uzorcima gotovo da i nema s obzirom na vrijednosti otpora elektrolitu s izuzetkom uzorka T1 kod kojeg je izmjerena veća vrijednost otpora ($4,97 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}^2$).

6. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Mjerenjem hrapavosti jasno je vidljiva razlika između različitih metoda pripreme uzoraka. Uzorci koji su mehanički pred-obrađeni imaju vrijednosti parametra hrapavosti R_a oko $0,05 \mu\text{m}$, a kemijski nagriženi od $0,08$ do $0,15 \mu\text{m}$. Parametri hrapavosti nakon prevlačenja slojem TiN imaju blagi porast vrijednosti, osim parametra R_v (najveća dubina dna profila) koji ostaje isti ili se smanjuje.
- Uzorci pokazuju hidrofilan karakter površine i vrijednosti kuta kvašenja su u rasponu od 49° do 61° .
- Nanotvrdoća kemijski nagriženih uzoraka iznosi oko $2500 \text{HV}_{0,001}$, a izmjerena debljina prevlake je u rasponu od $1,5$ do $1,9 \mu\text{m}$. Kod mehanički pred-obrađenih uzoraka izmjerena nanotvrdoća iznosi od 1600 do $1900 \text{HV}_{0,001}$, dok je debljina prevlake u rasponu od $0,7$ do $1,5 \mu\text{m}$.
- Prevlake na svim ispitnim uzorcima su slabe adhezivnosti i pripadaju razredima prionjivosti 5 i 6 prema metodi VDI 3198. Loša adhezivnost posljedica je neodgovarajućih parametara postupka prevlačenja i otprašivanja, naročito temperature i tlaka obrade.
- Vrijednosti dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ukazuju na to da osnovni materijal bez prevlake ima znatno veću otpornost prema koroziji nego prevučeni uzorci. Ovo je posljedica bolje prionjivosti prirodnog oksidnog sloja koji se stvara na površini titanijevih legura (TiO_2).

LITERATURA

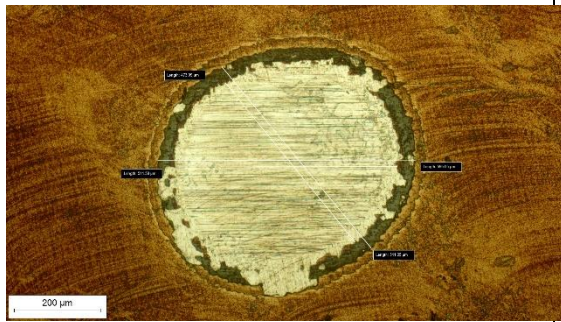
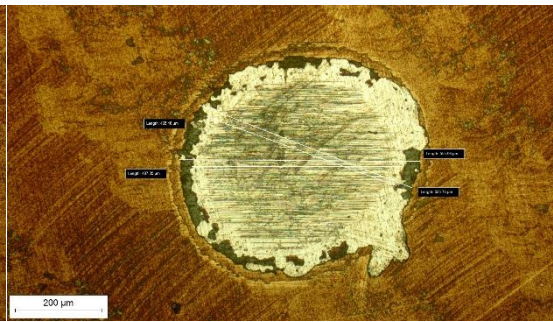
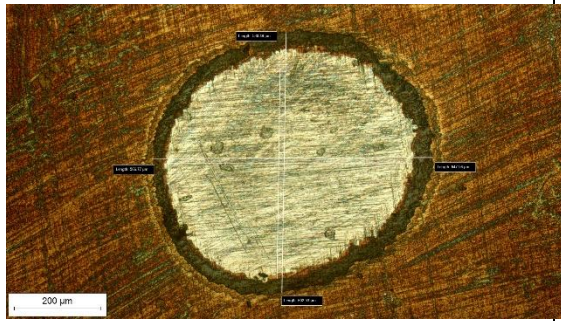
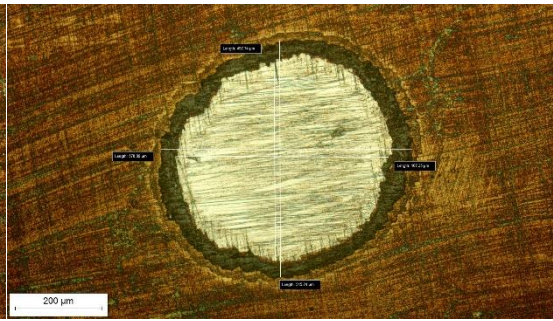
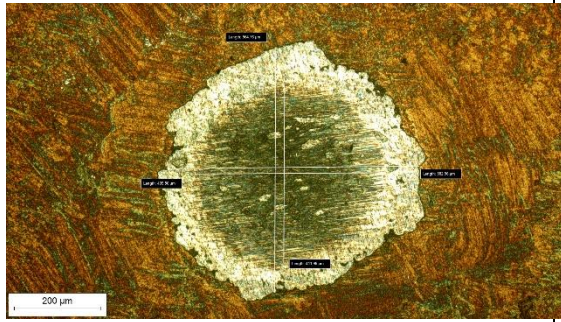
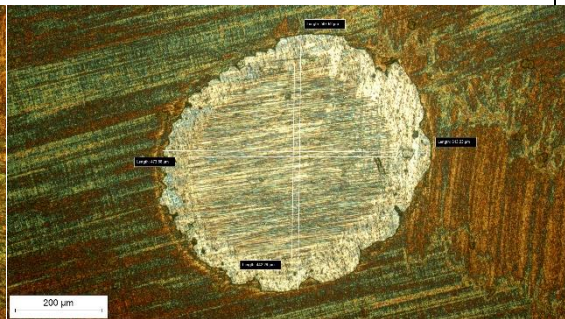
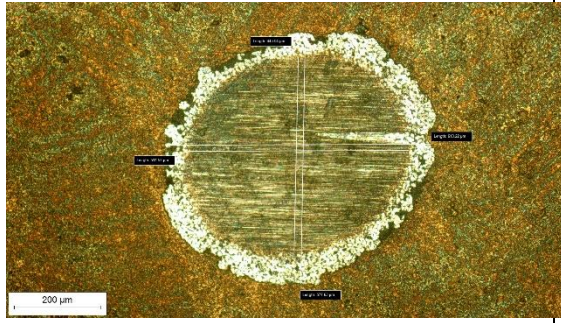

- [1] Filetin T, Kovačiček F, Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5; 2013. 190–196 p.
- [2] Kraut B. Strojarski priručnik. 11.izd. Zagreb: Sajema; 2009.
- [3] Ćorić D. Svojstva i primjena titana i njegovih legura (Prvi dio). Zavarivanje. 2016;59(5–6):125–31. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/173152>
- [4] Chemistry of Titanium. Dostupno na: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block/3_d-Block/Block/Group_04%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Titanium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block/3_d-Block/Block/Group_04%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Titanium)
Pristup: 05.04.2022.
- [5] Ćorić D. Svojstva i primjena titana i njegovih legura (Drugi dio). Zavarivanje [Internet]. 2017;60(1–2). Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/182093>
- [6] Zhang L, Chen L, Wang L. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests. *Adv Eng Mater.* 2020;1901258:1–37. doi: 10.1002/adem.201901258
- [7] Ćorić D. Posebni metalni materijali - 3. dio. 1. izdanje. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb; 2017.
- [8] Glasgow Science Centre and Tower. Dostupno na: https://sh.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Glasgow_Science_Centre_and_Tower.jpg
Pristup: 10.04.2022.
- [9] Kumić I. Doktorski rad: Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2016.
- [10] Matijević B, Stupnišek M. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala. *Felixmetal.*
- [11] Matijević B. Iskustva u primjeni PACVD tehnologije u praksi. Znanstveno-stručni skup: Primjena novih inovativnih postupaka inženjerstva površina. Slavonski Brod; 2016.
- [12] Titanium-nitride-coating-J&C Grinding. Dostupno na: <https://jcgrinding.com/our-coatings/attachment/titanium-nitride-coating/> Pristup: 15.04.2022.

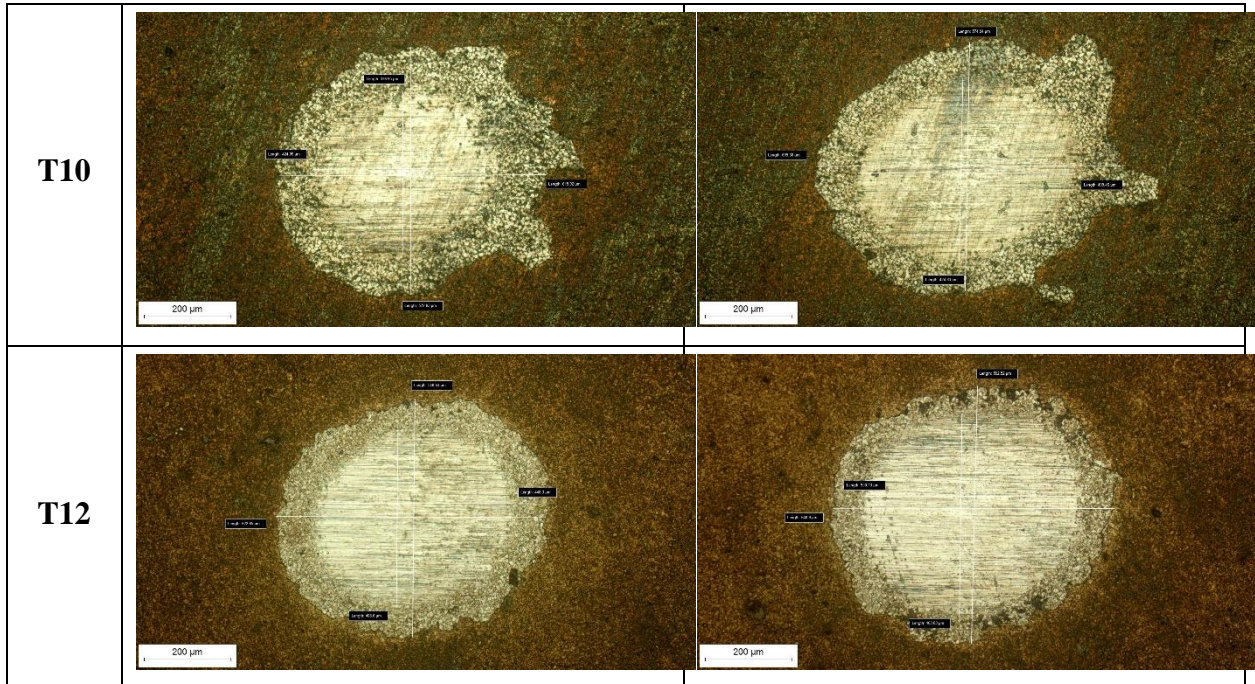
- [13] Kovačić S, Landek D. Vježbe iz kolegija "Tribologija i inženjerstvo površina." 2018.
- [14] Stoiber M, Wagner J, Mitterer C, Gammer K, Hutter H, Lugmair C, et al. Plasma-assisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel. *Surf Coatings Technol.* 2003;175(03):687–93. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00353-0
- [15] Badisch E, Stoiber M, Fontalvo GA, Mitterer C. Low-friction PACVD TiN coatings : influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties. *Surf Coatings Technol.* 2003;175:450–4. doi: 10.1016/S0257-8972
- [16] Tekçe N, Fidan S, Tuncer S, Kara D, Demirci M. The effect of glazing and aging on the surface properties of CAD / CAM resin blocks. *J Adv Prosthodont.* 2018;50–7. doi: 10.4047/jap.2018.10.1.50
- [17] Landek D, Kumić I. Vježbe iz kolegija "Tribologija i inženjerstvo površina. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.
- [18] TRIBOtechnik Calotester User's guide.
- [19] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *J Mater Process Technol.* 2003;144:481–5. doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5
- [20] U ZC, Peng H, Xie G, Shi Y. Annealing studies of TiN films deposited by plasma-assisted CVD. *Surf Coatings Technol.* 2001;237–41.

PRILOZI

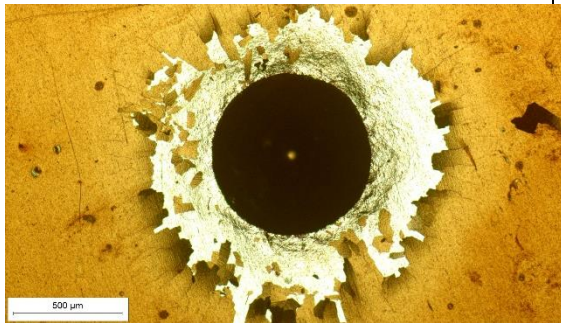
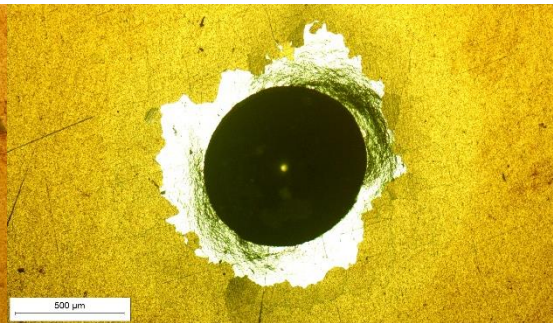
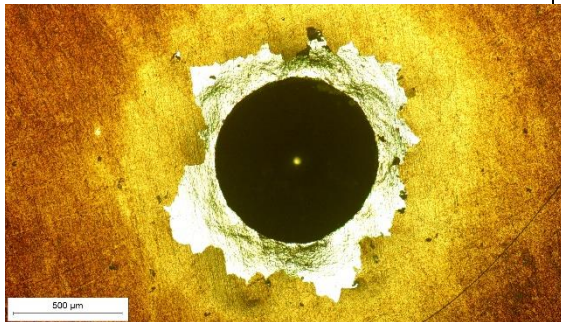
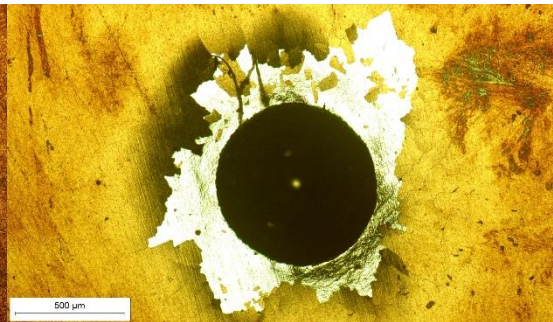
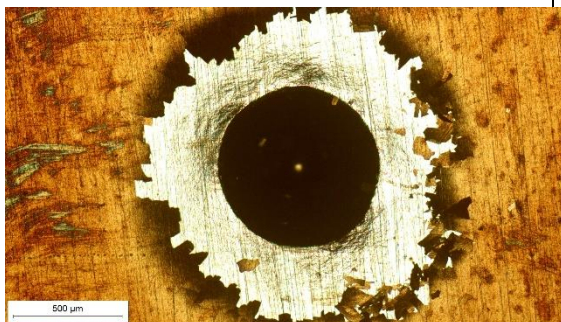
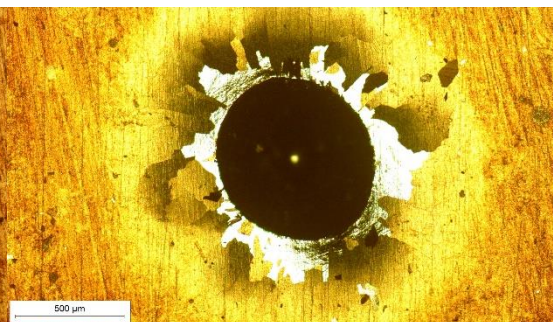
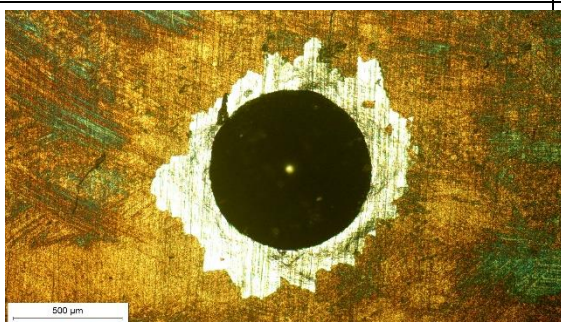
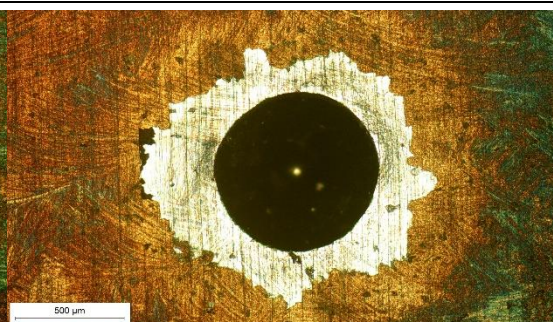
- I. CD-R disk
- II. Otisci nakon određivanja debljine prevlake kalotestom
- III. Otisci nakon ispitivanja prionjivosti prema metodi VDI 3198
- IV. Dijagrami EIS ispitivanja

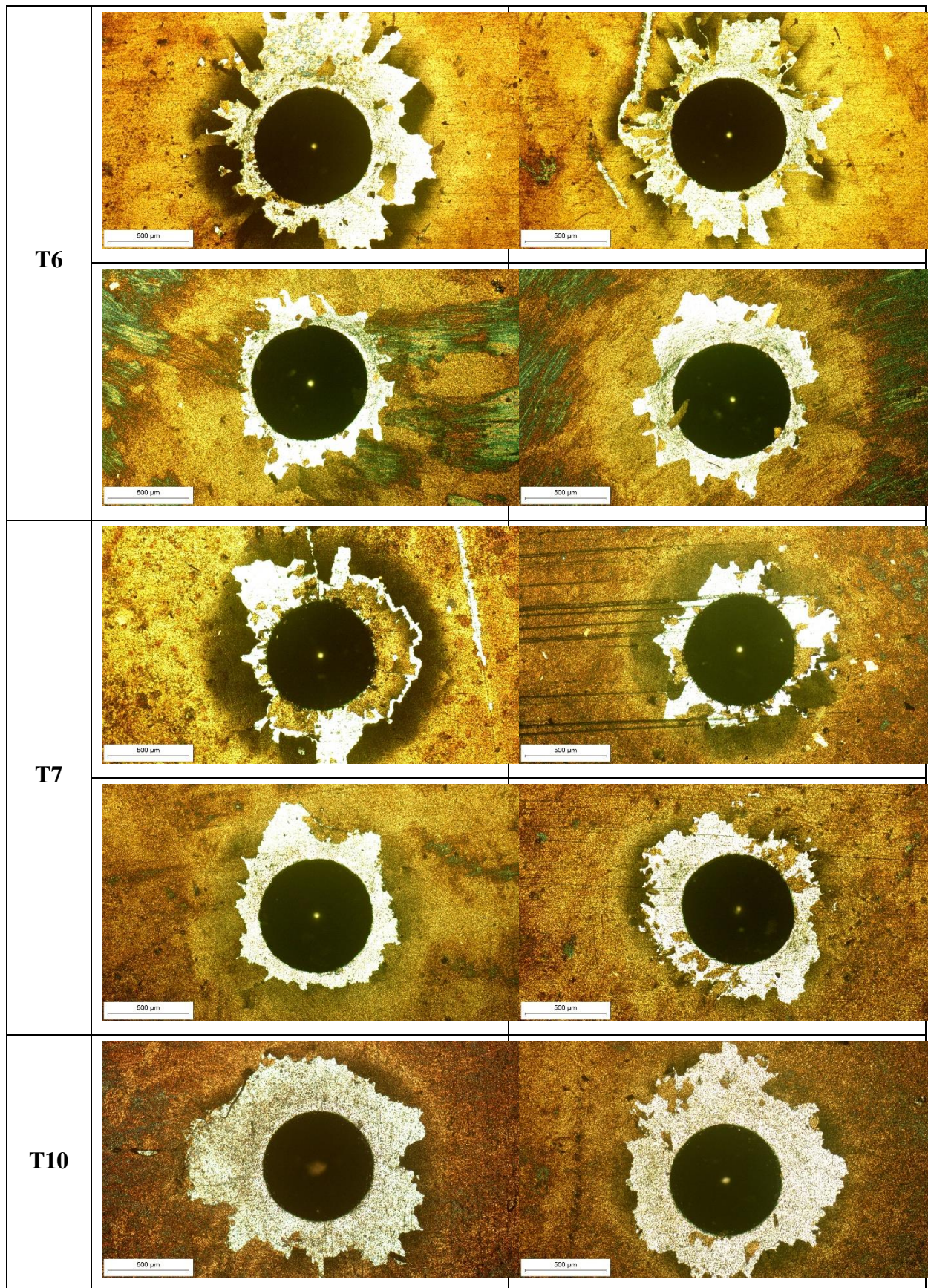
Prilog II. – Otisci nakon određivanja debljine prevlake kalotestom

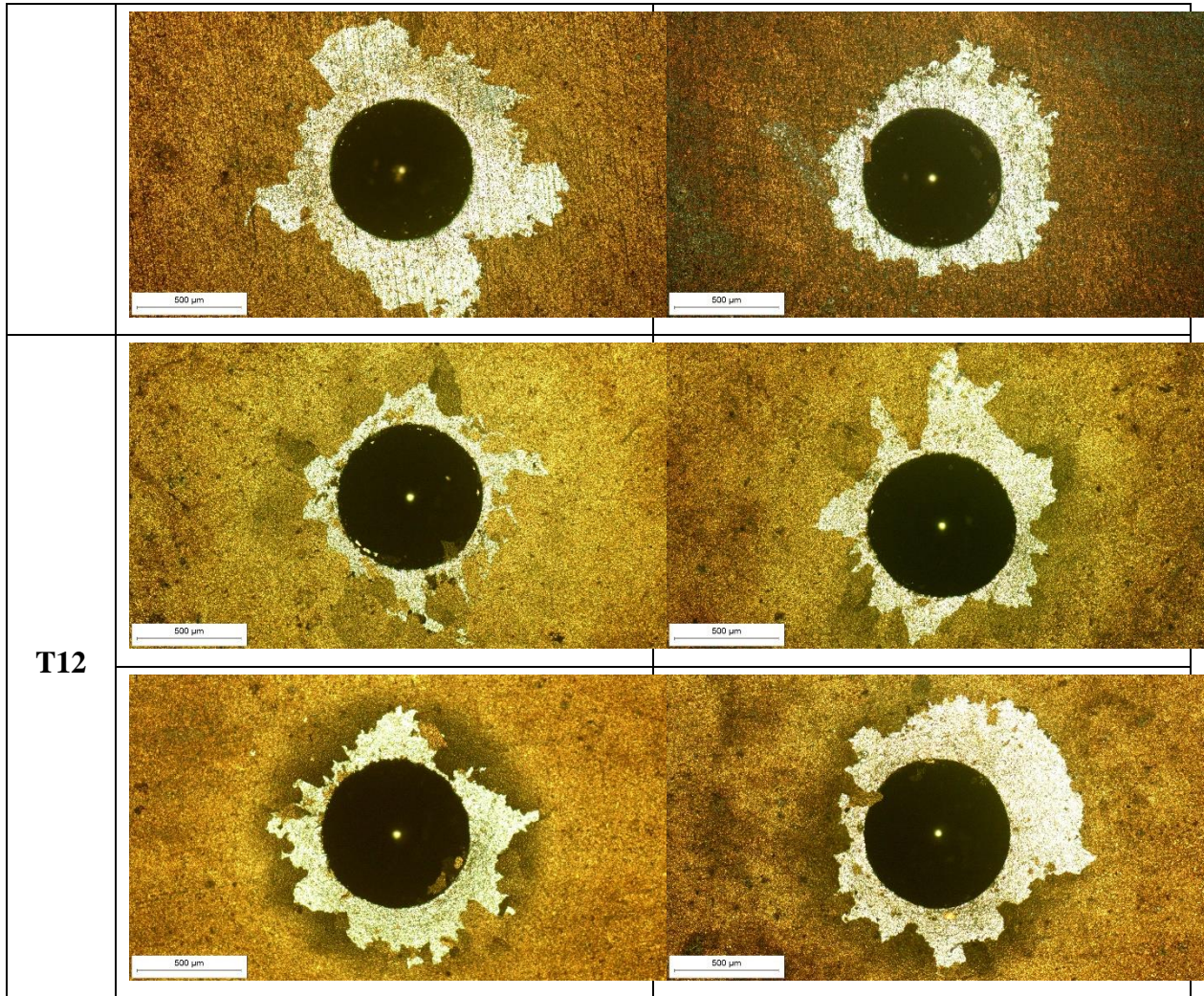
	Redni broj mjerenja	
Uzorc i	1	2
T2		
T4		
T6		
T7		



Prilog III. – Otisci nakon ispitivanja prionjivosti prema metodi VDI 3198

	Redni broj mjerenja	
Uzorc i	1	2
T2		
	3	4
		
T4		
		





Prilog IV. – Dijagrami EIS ispitivanja

Uzorci	Nyquistov dijagram	Bodeov dijagram
T1	<p>Uzorak T1 - nyquist Model: R(Q(R(CR)))</p> <p>Legend: Z, Med. (red circle), Z, Calc. (green square)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 2,07E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>	<p>Uzorak T1 - bode i fazi kut Model: R(Q(R(CR)))</p> <p>Legend: Z , Med. (red circle), Z , Calc. (green square), Angle, Med. (blue triangle), Angle, Calc. (black diamond)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 2,07E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>
T3	<p>Uzorak T3 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z, Med. (red circle), Z, Calc. (green square)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 4,52E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 1 / 6 >100%: 0 / 6</p>	<p>Uzorak T3 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z , Med. (red circle), Z , Calc. (green square), Angle, Med. (blue triangle), Angle, Calc. (black diamond)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 4,52E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 1 / 6 >100%: 0 / 6</p>
T5	<p>Uzorak T5 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z, Med. (red circle), Z, Calc. (green square)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 1,97E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>	<p>Uzorak T5 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z , Med. (red circle), Z , Calc. (green square), Angle, Med. (blue triangle), Angle, Calc. (black diamond)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 1,97E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>
T8	<p>Uzorak T8 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z, Med. (red circle), Z, Calc. (green square)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 4,52E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>	<p>Uzorak T8 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z , Med. (red circle), Z , Calc. (green square), Angle, Med. (blue triangle), Angle, Calc. (black diamond)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 4,52E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 0 / 6 >100%: 0 / 6</p>
T9	<p>Uzorak T9 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z, Med. (red circle), Z, Calc. (green square)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 7,41E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 1 / 6 >100%: 0 / 6</p>	<p>Uzorak T9 Model: R(Q(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Legend: Z , Med. (red circle), Z , Calc. (green square), Angle, Med. (blue triangle), Angle, Calc. (black diamond)</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 7,41E-03</p> <p># of pars with rel. std. errors >10%: 1 / 6 >100%: 0 / 6</p>

