Tribološka i korozijska svojstva PACVD prevlake na titanijevoj leguri Ti6Al4V

Sedić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:235:240016

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Student: Marko Sedić

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Student:

Prof. dr. sc. Darko Landek Marko Sedić

Zagreb, 2018

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

Zahvaljujem se mentoru Darku Landeku, laborantu Ivanu Vovku, kolegi Mateju Ivanu Prezelju na svoj pruženoj pomoći.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala i mehatronika i robotika

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marko Sedić** Mat. br.: 0035202863

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Tribološka i korozijska svojstva PACVD prevlake na titanijevoj leguri Ti6Al4V**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Tribological and corrosion properties of PACVD coating on titanium alloy Ti6Al4V**

Opis zadatka:

Zbog biokompatibilnosti te povoljnih mehaničkih i korozijskih svojstava titanijeva legura Ti6Al4V se uobičajeno primjenjuje za implantate u medicini. U slučajevima djelovanja povišenih kontaktnim pritisaka i adhezijskog trošenja površina legure se dodatno modificira i prevlači biokompatibilnim prevlakama. U radu treba opisati svojstva i medicinsku primjenu titanijeve legure Ti6Al4V.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti radne parametre postupka PACVD i provesti prevlačenje titanijeve legure Ti6Al4V prevlakom TiN/TiCN. Na proizvedenim uzorcima ispitati hrapavost, debljinu i adhezivnost prevlake, otpornost na adhezijsko trošenje i otpornost na elektrokemijsku koroziju.

Usporedbom rezultata ispitivanja neprevučenih i prevučenih uzorka procijeniti utjecaj PACVD prevlake TiN/TiCN na korozijska i tribološka svojstva ispitane legure.

U radu treba navesti korištenu literaturu i dobivenu stručnu pomoć

Zadatak zadan:
30. studenog 2017.

Rok predaje rada:
1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SAŽETAK

Zbog svojih povoljnih mehaničkih i korozijskih svojstava titanove legure su korištene u izradi medicinskih i dentalnih implantata. U ovom radu uspoređena su tribološka svojstva titanove legure TiAl6V4 i PACVD postupkom nanesene prevlake TiN/TiCN. U eksperimentalnom dijelu ovog rada ispitana je: površinska hrapavost, debljina prevlake, adhezivnost prevlake i otpornost na elektrokemijsku koroziju. Variranjem iznosa normalne sile ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje. Na temelju rezultata donesena je procjena utjecaja PACVD prevlake TiN/TiCN na tribološka svojstva legure TiAl6V4. U pogledu mehaničkih svojstava ostvarena su poboljšanja, dok u pogledu korozijskih svojstava legura TiAl6V4 pokazuje bolja svojstva od PACVD prevlake TiN/TiCN.

Ključne riječi: tribološka svojstva, titanova legura, PACVD prevlaka

SUMMARY

Considering favorable mechanical and corrosion properties titanium alloys are used for building medical and dental implants. In this undergraduate thesis tribological properties of titanium alloy TiAl6V4 and PACVD coating TiN/TiCN are compared. In experimental part of this thesis surface roughness, coating thickness, coating adhesion and resistance to electrochemical corrosion is tested. Resistance to adhesion was tested, by varying the amount of normal force, Based on the results, the influence of PACVD TiN / TiCN coating on the tribological properties of the TiAl6V4 alloy is estimated. Furthermore, certain improvements in mechanical properties were made, as for the corrosion properties titanium alloy TiAl6V4 shows better performance than PACVD coaating TiN/TiCN.

Key words: tribological properties, titanium alloy, PACVD coating

SADRŽAJ:

1 Uvod 12
2 Svojstva i primjena legure TiAl6V4 13
2.1 Kemijski sastav i mikrostruktura legure TiAl6V4 13
2.2 Toplinska obrada i mehanička svojstva legure TiAl6V4 14
3 Primjena PACVD prevlačenja na titanovoj leguri TiAl6V4 16
3.1 Priprema površine 16
3.2 PACVD postupak 17
3.3 Svojstva prevlaka nanešenih PACVD postupkom 18
4 Metode ispitivanja prevlaka 19
4.1 Mjerenje hrapavosti površine 19
4.2 Kalotest 20
4.3 Adhezivnost prevlake 21
4.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje 22
4.5 Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju 23
5 Priprema uzoraka i provedba ispitivanja 26
5.1 Brušenje i poliranje površine 26
5.2 PACVD prevlačenje 27
5.3 Određivanje debljine prevlaka 28
5.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake 29
5.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje 30
5.6 Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju 32
6 Rezultati ispitivanja i diskusija 33
6.1 Hrapavost površine 33

6.2 Debljina prevlake određena kalotestom 34
6.3 Metalografska analiza i određivanje debljine prevlake mikroskopijom 35
6.4 Adhezivnost prevlake 38
6.5 Otpornosti na adhezijsko trošenje 39
6.6 Otpornost na elektrokemijsku koroziju 41
7 Zaključak 47

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Mikrostrutura legure TiAl6V4 [4] 13
Slika 2.2 Dijagram postupka rastvornog žarenja i dozrijevanja legure TiAl6V4[12] 14
Slika 3.1 Priprema površine otpraševanjem oksida s površine [5] 17
Slika 3.2 Shematski prikaz PACVD postupka [6] 18
Slika 4.1 Parametri hrapavosti [8] 19
Slika 4.2 Shema kalotesta [8] 20
Slika 4.3 Kriteriji adhezivnosti prema normi VDI 3198 [7] 21
Slika 4.4 Shematski prikaz ispitivanja [9] 22
Slika 4.5 Ćelija za ispitivanje elektrokemijske korozije [10] 23
Slika 5.1 Uzorci TiAl6V4 nakon pripreme za prevlačenje 26
Slika 5.2 Naprava za prevlačenje (a), šaržirani uzorci (b) nakon PACVD prevlačenja 27
Slika 5.3 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom: a) provedba ispitivanja, b) trag trošenja .. 28
Slika 5.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake VDI testom 29
Slika 5.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje 30
Slika 5.6 Raspored elektroda u elektrolitu 32
Slika 6.1 Dijagram usporedbe hrapavosti TiAl6V4 legure i prevlake TiN/TiCN 33
Slika 6.2 Tablica mjerenja nakon kalotesta 34
Slika 6.3 Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake TiN/TiCN kalotestom 34
Slika 6.4 Poprečni presjek prevlake TiN/TiCN na leguri TiAl6V4 (svjetlosna mikroskopija) 35
Slika 6.5 Mjerenje debljine prevlake na svjetlosnom mikroskopu 36
Slika 6.6 Mjerenje debljine prevlake na elektronskom mikroskopu 37
Slika 6.7 Usporedbe rezultata mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN 37
Slika 6.8 Trag indentora na prevlaci TiN/TiCN nakon ispitivanja adhezivnosti prema metodi VDI 3198 38
Slika 6.9 Promjena faktora trenja u ovisnosti o vremenu trošenja pri zadanom normalnom opterećenju (F_N) prevlake TiN/TiCN i neprevučene legure TiAl6V4 39
6.10 Dijagram širine traga trošenja pri opterećenjima za leguru TiAl6V4 i prevlaku TiN/TiCN 40
Slika 6.11 Prvo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4 41
Slika 6.12 Drugo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4 41

Slika 6.13 Treće mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4 42
Slika 6.14 Prvo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN..... 42
Slika 6.15 Drugo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN 43
Slika 6.16 Treće mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN 43
Slika 6.17 Linearna polarizacija legure TiAl6V4 44
Slika 6.18 Linearna polarizacija prevlake TiN/TiCN 44
Slika 6.19 Ciklička polarizacija legure TiAl6V4 45
Slika 6.20 Ciklička polarizacija prevlake TiN/TiCN 45
Slika 6.21 Legura TiAl6V4 nakon cikličke polarizacije..... 46
Slika 6.22 Prevlaka TiN/TiCN nakon cikličke polarizacije..... 46

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Kemijski sastav legure TiAl6V4 [12] 13
Tablica 2.2 Mehanička svojstva legure TIAl6V4 [12] 15
Tablica 5.1 Parametri PACVD prevlačenja 27
Tablica 5.4 Parametri ispitivanja elektrokemijske korozije 32
Tablica 6.1 Vrijednosti parametara hrapavosti TiAl6V4 legure i prevlake TiN/TiCN 33
Tablica 6.3 Usporedba debljine prevlake TiN/TiCN određene različitim metodama 36

POPIS MJERNIH OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
$R_{p\ 0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
A	-	Istezljivost
Z	-	Kontrakcija
K_{IC}		Lomna žilavost
ELI	-	Extra Low Interstitials – Smanjeni udio nečistoća
FCC	-	Face Centered Cubic – Plošno centrirana kubična rešetka
BCC	-	Body Centered Cubic – Prostorno centrirana kubična rešetka
KV	J	Udarni rad loma
HRC	-	Tvrdoća pream Rockwell-u
R_a	μm	Srednje artimetičko odstupanje profila
R_z	μm	Prosječna visina neravnina
D	μm	Debljina prevlake
X	μm	Parametar za određivanje debljine prevlake kalotestom
Y	μm	Parametar za određivanje debljine prevlake kalotestom
R	mm	Polumjer kuglice
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
E_{zpit}	V	Potencijal repasivacije
F	N	Sila
F_N	N	Normalna sila
F_T	N	Sila trenja
z	mm	otklon mjerne ure
R_{max}	μm	Maksimalna razlika neravnina
E	V	Električni potencijal
I	A	Električna struja

1 UVOD

U radu se opisuje medicinska primjena i ispituju svojstva titanove legure TiAl6V4. Zbog svoje bio-kompatibilnosti i povoljnih mehaničkih te korozijskih svojstava titanove legure se primjenjuju u izradi medicinskih i dentalnih implantata. Bio-kompatibilni materijali ne smiju reagirati s okolinom u kojoj se nalaze, te ih tijelo ne smije odbaciti. Nakon ugradnje u tijelo implantati mogu biti izloženi visokim kontaktnim pritiscima, trošenju i korozivnom djelovanju tkiva i tekućina. Kako bi se osigurala bolja dugotrajnost takvih proizvoda oni se dodatno podvrgavaju modificiranju i prevlačenju površine. Prevlake koje se koriste u tim postupcima također moraju biti biokompatibilne.

Postupak prevlačenja površine koji će se koristiti u ovom radu je PACVD (Plasma assisted chemical vapour deposition ili plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze) postupak. Ispitati će se svojstva TiN/TiCN prevlake na titanovoj leguri TiAl6V4. Svojstva koja će se ispitati su: hrapavost, debljina i adhezivnost prevlake, otpornost na adhezijsko trošenje i otpornost na elektrokemijsku koroziju. Također će biti napravljena usporedba rezultata ispitivanja prevučenih i neprevučenih ispitnih uzoraka, te procijenjen utjecaj PACVD prevlake na korozijska i tribološka svojstva ispitane legure.

2 SVOJSTVA I PRIMJENA LEGURE TIAL6V4

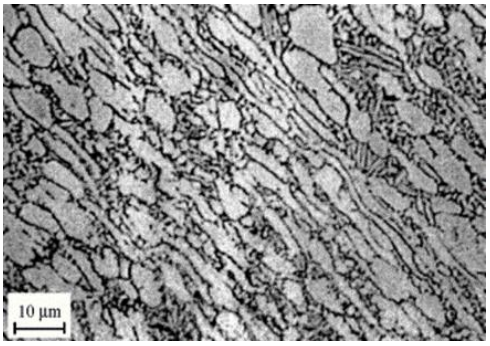
2.1 Kemijski sastav i mikrostruktura legure TiAl6V4

Titanova legura TiAl6V4 pripada legurama iz skupine alfa + beta (α+β) legura. Ova legura ima najširu primjenu od svih titanovih legura. Ona sadrži 90% Ti, 6% Al i 4% V. Uobičajen kemijski sastav legure TiAl6V4 naveden je u tablici 2.1. Ova legura posjeduje odlična mehanička svojstva uz dobru obradivost odvajanjem čestica i toplinski je očvrstljiva kao i ostale legure iz alfa + beta skupine titanijevih legura. Osim komercijalne legure TiAl6V4 koristi se i legura TiAl6V4 ELI (Extra Low Interstitials) s manje nečistoća (npr. kisik). Smanjenje udjela nečistoća ima za posljedicu smanjenje vlačne čvrstoće R_m i konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$, ali i povećanje istezljivosti A, kontrakcije Z i lomne žilavosti K_{1C}. Ova kombinacija svojstava je povoljna za udarno opterećene i lomno kritične dijelove. U eksperimentalnom dijelu ovog rada koristit će se komercijalna legura TiAl6V4.

Tablica 2.1 Kemijski sastav legure TiAl6V4 [12]

Kemijski element	C	Fe	N	O	Al	V	H	Ti
Maseni udio, %	0,08	0,25	0,05	0,20	5,50-6,75	3,5-4,5	0,01	Ostatak

Mikrostruktura legure TiAl6V4 sastoji se od α i β kristala. Kristali α su plošno centrirane rešetke (FCC), dok su β kristali prostorno centrirane rešetke (BCC). Ovakva kombinacija svojstava omogućuje toplinsku obradu legure.



Slika 2.1 Mikrostrutura legure TiAl6V4 [4]

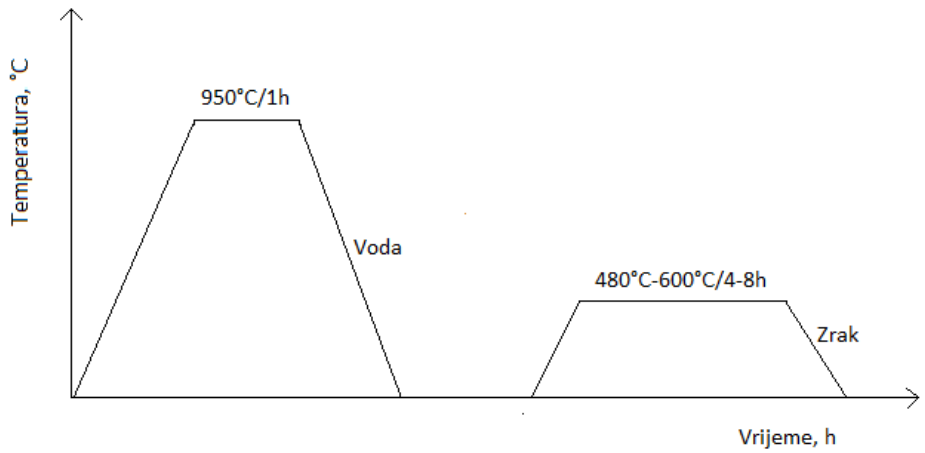
2.2 Toplinska obrada i mehanička svojstva legure TiAl6V4

Neke od toplinski obrada koje se primjenjuju za ovu leguru su: meko žarenje, betatizacijsko žarenje, rekristalizacijsko žarenje i rastvorno žarenje i dozrijevanje.

Meko žarenje je osnovna toplinska obrada ove legure, te se ona isporučuje u ovom stanju. Ovom toplinskom obradom moguće je postići vlačnu čvrstoću od 900 MPa. Također na ovaj način se povećava i dinamička izdržljivost same legure [13] .

Ukoliko je potrebno povećati lomnu žilavost legure provodi se betatizacijsko žarenje. Negativna strana ove toplinske obrade je sniženje otpornosti na umor. Ovo je pogodno kod dijelova s povećanim zahtjevima na vrijednosti lomne žilavosti, ali ne i kod dinamički opterećenih dijelova.

Rastvornim žarenjem i dozrijevanjem postiže se dobro očvrsnuće legure. Nakon ove obrade vrijednosti vlačne čvrstoće mogu iznositi oko 1100 MPa [13].



Slika 2.2 Dijagram postupka rastvornog žarenja i dozrijevanja legure TiAl6V4[12]

Mehanička svojstva legure ovise o toplinskoj obradi kojoj je legura podvrgnuta. U tablici 2.2 su dana mehanička svojstva legure u žarenom stanju u kojem se legura isporučuje od strane proizvođača.

Tablica 2.2 Mehanička svojstva legure TIAl6V4 [12]

Mehaničko svojstvo	Vrijednost
Vlačna čvrstoća (R_m), MPa	896
Konvencionalna granica razvlačenja ($Rp_{0,2}$),MPa	827
Istezljivost (A), %	10
Kontrakcija (Z), %	25
Udarni rad loma (KV), J	20 - 27
Tvrdoća, HRC	33

3 PRIMJENA PACVD PREVLAČENJA NA TITANOVOJ LEGURI TIAL6V4

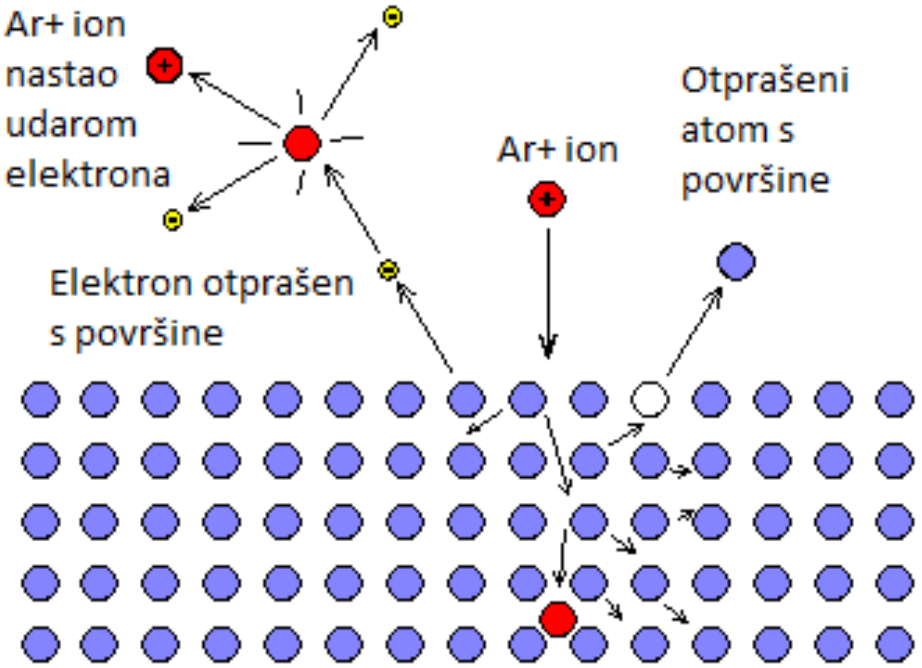
Titanova legura TiAl6V4 pokazuje izvrsna svojstva kao materijal za izradu medicinskih implantata. Razlog tomu su njena mehanička svojstva koja su slična mehaničkim svojstvima kosti, biokompatibilnost same legure i dobra otpornost na koroziju u biološkim otopinama. Glavni nedostatak ove legure je njena slaba otpornost na adhezijsko trošenje i velike kontaktne pritiske kojima je implantat izložen u svom životnom vijeku. Kako bi se otklonili ti nedostatci površina se dodatno prevlači i/ili modificira nekim od postupaka. U ovom radu će se razmatrati već spomenuti PACVD postupak. PACVD je postupak u kojem se prekursor u obliku tekućine dovodi u komoru za prevlačenje gdje se odvija kemijska reakcija u kojoj nastaje željena prevlaka. Kemijska reakcija se odvija u plazmi što je osnovna prednost u odnosu na CVD postupak jer su temperature znatno niže. Temperature kod CVD postupka se kreću oko 1000 °C dok se one za PACVD postupak kreću u rasponu od 500 °C do 750°C. Niže temperature procesa omogućuju: širu primjenu postupka, manje deformacije i manja zaostala naprezanja.

3.1 Priprema površine

Prevlake koje je moguće dobiti postupkom PACVD uobičajeno su debljina između 0,5 do 10 μm. Također titan ima veliki afinitet prema kisiku koji stvara oksidni sloj na površini pri atmosferskim uvjetima. Taj oksidni sloj značajno utječe na svojstva prevlake. Zbog toga je priprema površine izuzetno bitna kako bi se postigla optimalna svojstva prevlake. Površinu je moguće pripremiti na više načina kao što su mehanički i kemijski. U ovom radu koristiti će se mehanički način i sputtering postupak. Mehanički način je najjednostavniji i sastoji se od brušenja i poliranja uzorka do zrcalne površine.

Brušenje se provodi u više koraka s različitom gradacijom brusnog zrna. Nakon što je površina obrađena potrebno je čim prije provesti prevlačenje kako ne bi došlo do ponovne oksidacije površine.

Sputtering (slika 3.1) je proces u kojem se površina na koju se nanosi prevlaka bombardira ionima. Na taj način ioni izbijaju atome s površine te ju tako čiste. Sam proces je vezan na prevlačenje te se provodi neposredno prije u istom uređaju kao i prevlačenje. Za sputtering se najčešće koriste plinovi dušik ili argon. Cijeli proces se kao i samo prevlačenje provodi i vakuumu pod plazmom.

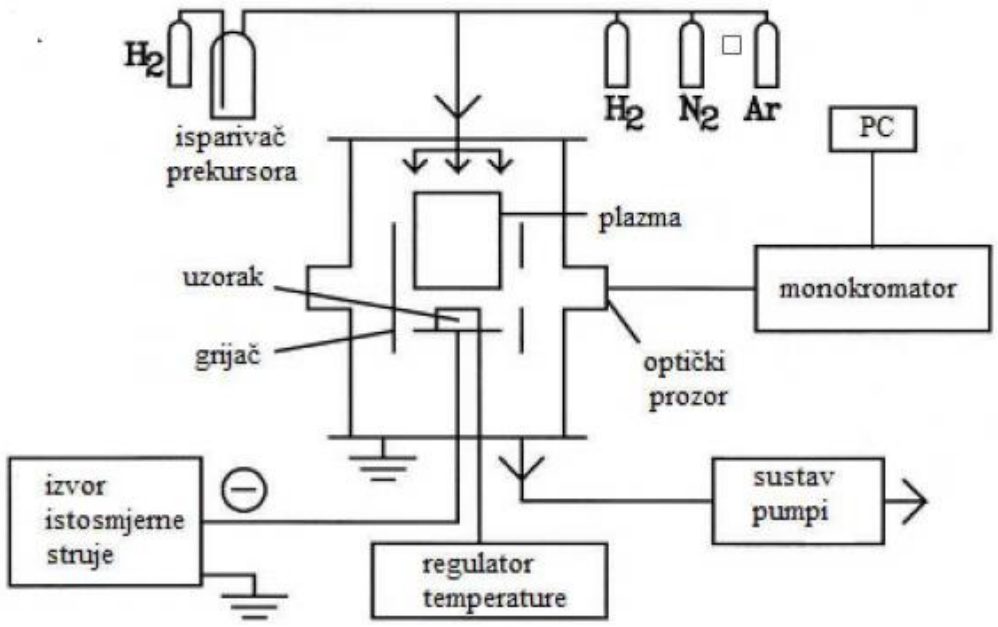


Slika 3.1 Priprema površine otprašivanjem oksida s površine [5]

3.2 PACVD postupak

PACVD (plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze) je postupak dobivanja tankih prevlaka. Postupak se provodi u plazmi koja osigurava niže temperature procesa i primjenu na većem broju materijala. Proces prevlačenja počinje pripremom površine koja je opisana u prethodnom dijelu. Dijelovi se zatim šaržiraju. Naprava za šaržiranje u ovom procesu ne mora rotirati jer se plazma stvara po cijeloj površini osim mjesta na kojima je predmet oslonjen. Ukoliko je potrebno napraviti prevlaku na cijeloj površini potrebno je dijelove ponovo šaržirati nakon prvog prevlačenja, te ponoviti postupak. Nakon šaržiranja iz komore se evakuira zrak kako bi se ostvario vakuum. U komori se zatim stvara plazma koja obavija dijelove.

Zatim se pokreće Sputtering ili otprašivanje kako bi se površina dodatno očistila. Sam proces je opisan u prethodnom dijelu. Tako pripremljena površina spremna je za prevlačenje. Često se prije nanošenja prevlake pripremljena površina nitrira u plazmi. Takvo nitriranje moguće je bez zone spojeva i osigurava dobru podlogu za nanošenje prevlake jer osigurava tvrdi potporni sloj. Taj sloj je dobar nositelj prevlake jer smanjuje razliku u tvrdoći prevlake i osnovnog materijala. Prevelika razlika u tvrdoći prevlake i osnovnog materijala rezultira pucanjem i delaminacijom prevlake.



Slika 3.2 Shematski prikaz PACVD postupka [6]

3.3 Svojstva prevlaka nanešenih PACVD postupkom

Trajnost današnjih implantata je ograničena na 10-15 godina. To je uzrokovano prethodno spomenutim uvjetima rada samog implantata. Zamjena implantata je složena i zahtjeva dug oporavak pacijenta. Kako bi se smanjilo trošenje implantata, a samim tim i produljio životni vijek implantata, te olakšalo pacijentima intenzivno se istražuju biokompatibilne prevlake. Jedan od načina nanošenja prevlaka je i spomenuti PACVD. PACVD prevlake donose niz dobrih svojstava u odnosu na neprevučene materijale kao što su: poboljšanu otpornost na elektrokemijsku koroziju, dobru adhezivnost prevlake, nisku površinsku hrapavost, poboljšanu biokompatibilnost te nizak faktor trenja. [1-3].

4 METODE ISPITIVANJA PREVLAKA

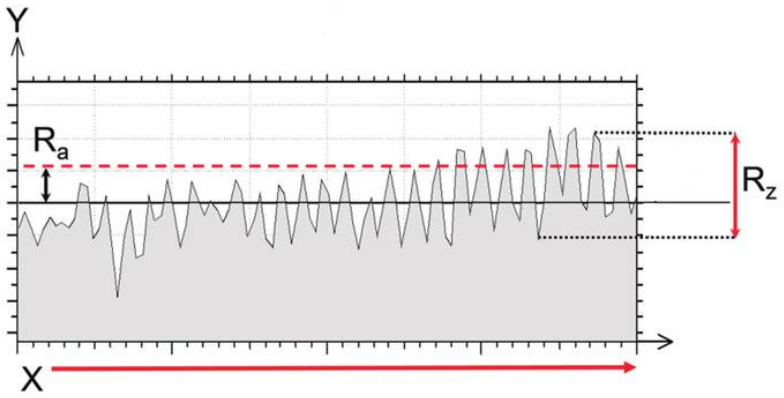
Kako bi utvrdili svojstva prevlake potrebno je provesti njenu karakterizaciju. Prevučeni uzorci će biti uspoređeni sa neprevučenom legurom kako bi se dobila potpuna slika. Kako je cilj ovog rada utvrditi kako će se ovako tretirana legura ponašati u tribološkom sustavu, kao što je implantat, posebna pozornost obratit će se na tribološka svojstva.

4.1 Mjerenje hrapavosti površine

Kako se implantati često nalaze u relativnom gibanju s drugim dijelovima, te samim tim i u kliznom trošenju hrapavost prevlake je izuzetno bitna. Prevelika hrapavost prevlake može uzrokovati značajno trošenje. To trošenje može uzrokovati niz problema kao što su: preveliko trošenje implantata, reakcija čestica trošenja s tkivom i slično. Hrapavost prevlake se mjeri na uređajima s ticalom. Sam postupak je jednostavan i brz. Uzorak se pozicionira na uređaj koji je povezan na računalo. Zatim se odrede parametri ispitivanja i pokrene se sam proces. Uređaj prelazi preko uzorka i na računalu prikazuje profil površine uzorka. Za profil hrapavosti se uzima referentna duljina, a ona ovisi o načinu obrade mjerene površine. Brzina ticala koje mjeri hrapavost pri referentnoj duljini mora biti konstantna. Najvažniji parametri, prikazani na slici 4.1, koji se dobivaju ovim postupkom su:

R_a srednje aritmetičko odstupanje profila

R_z prosječna visina neravnina.



Slika 4.1 Parametri hrapavosti [8]

4.2 Kalotest

Mjerenje debljine prevlake se provodi kalotestom. Postupak je brz i jednostavan. Ispitni uzorak se stavlja na uređaj koji uz pomoć metalne kuglice i dijamantne paste uklanja dio prevlake u obliku kugline kalote. Kuglica poznatog promjera pritišće normalnom silom prevlaku. Normalna sila je određena masom kuglice. Kuglica rotira konstantnom brzinom i odnosi dio prevlake. Nakon što je nastao otisak u obliku kugline kalote postupak se zaustavlja, te se uzorak stavlja na mikroskop i mjere vrijednosti. Debljina prevlake određuje se iz jednadžbe [8]:

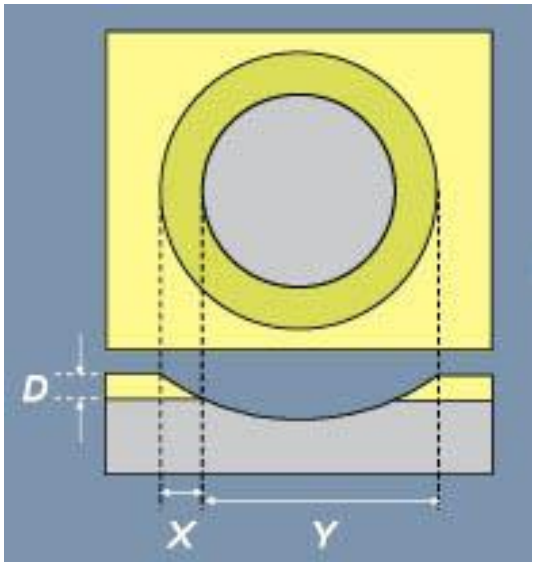
$$D = \frac{X * Y}{2R} \qquad (1)$$

Gdje je:

D debljina prevlake, μm

X,Y vrijednosti koje se izračunaju na temelju izmjerenih promjera kugline kalote, μm

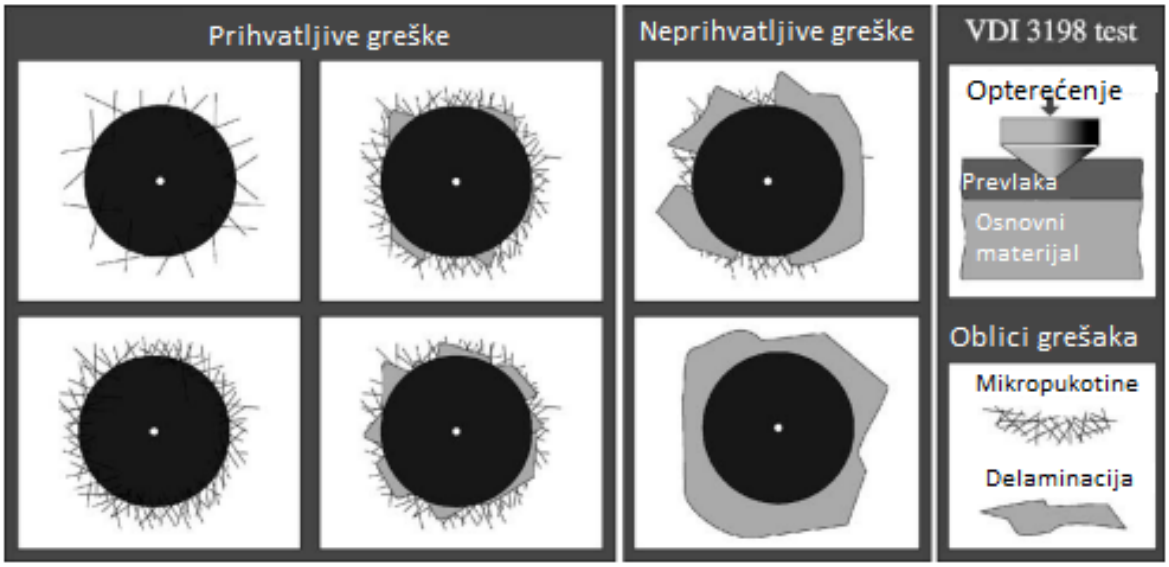
R polumjer kuglice, μm



Slika 4.2 Shema kalotesta [8]

4.3 Adhezivnost prevlake

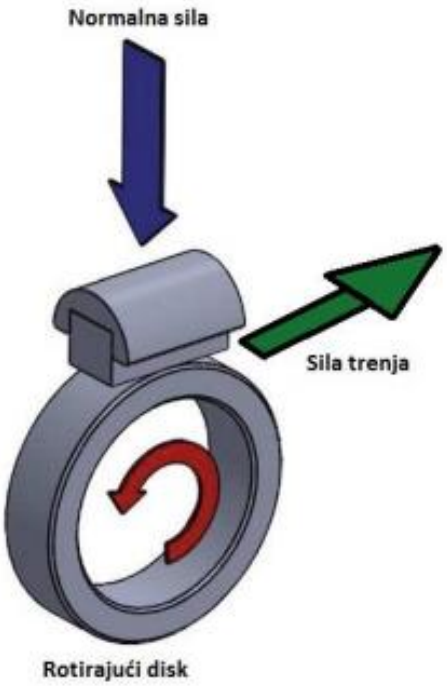
Ukoliko bi došlo do odvajanje prevlake od osnovnog materijala ta prevlaka ne bi zadovoljavala te se ne bi mogla koristiti. Kako bi bili sigurni da do toga neće doći u njenoj eksploataciji prevlaku je potrebno podvrgnuti ispitivanju. Adhezivnost prevlake se ispituje VDI 3198 metodom. Ova metoda je slična mjerenju tvrdoće metodom Rockwell C. Dijamantni indentor u obliku stošca se utiskuje u ispitni uzorak. Cilj je da indentor dođe do osnovnog materijala. Nakon što se ukloni opterećenje uzorak se promatra pod mikroskopom. Pod mikroskopom je moguće vidjeti mikropukotine i delaminaciju. Dobiveni rezultati se zatim uspoređuju s jednom od šest kategorija adhezivnosti (slika 4.3). Ova metoda je podložna subjektivnosti i ne daje kvantitativne rezultate što su njeni glavni nedostatci. Prednosti ove metode su jednostavnost i brzina.



Slika 4.3 Kriteriji adhezivnosti prema normi VDI 3198 [7]

4.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

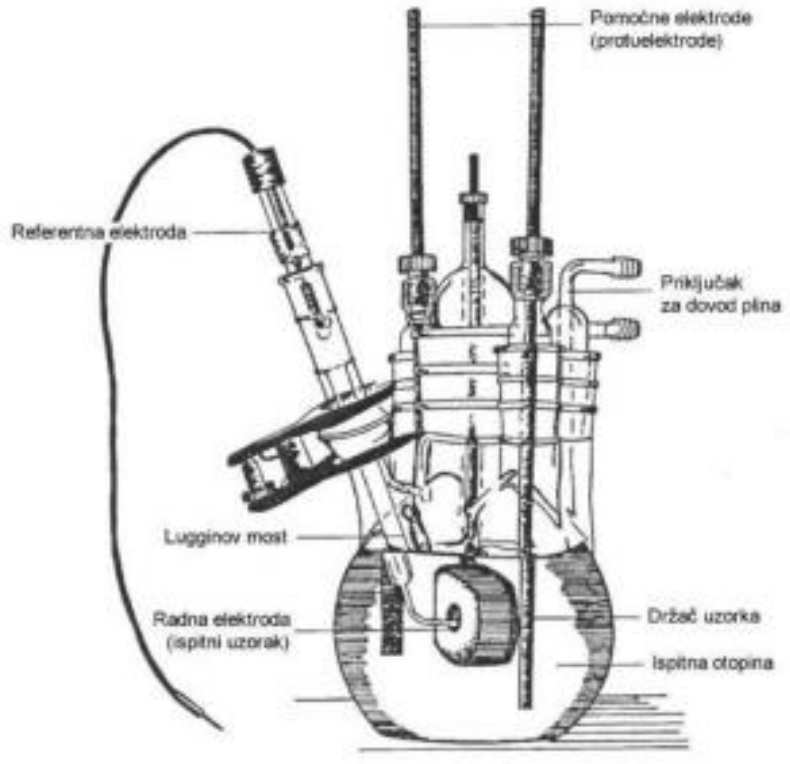
Najznačajnija vrsta trošenja kod medicinskih implantata koji su u relativnom gibanju kao što su zglobovi je adhezijsko trošenje. Posebno problematično je to što su implantati u teškim uvjetima kao što su tkiva i tekućine koje na njih nepovoljno djeluju. Da bi implantat bio primjenjiv on ne smije reagirati s okolinom. Reakcija implantata s okolinom uzrokovala bi niz zdravstvenih problema za pacijente. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provesti će se metodom „Block on Ring"- „Prizma po Prstenu". Uzorak u obliku prizme se učvršćuje u nosač te se stavlja u kontakt s prstenom (slika 4.4). Uzorak i prsten čine jedan tribo-par. Uzorak se pomoću sustava poluga i utega optereti konstantnom silom, dok prsten rotira konstantnom brzinom. Tijekom cijelog ispitivanja mjeri se sila trenja.



Slika 4.4 Shematski prikaz ispitivanja [9]

4.5 Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju

Osim činjenice da su implantati izloženi mehaničkim opterećenjima, oni su također izloženi nepovoljnom okolišu. Nepovoljan okoliš izaziva korozijska oštećenja na implantatima. Korozijska oštećenja smanjuju nosivi dio konstrukcije te samim tim ona ne može podnijeti naprezanja za koja je inicijalno konstruirana. Osim narušavanja mehaničkih svojstava materijala korozija narušava i biokompatibilnost samog materijala. Kao rezultat korozije nastaju korozijski produkti koji mogu reagirati s okolišem i tako izazvati niz problema za pacijente. Kako bi se sve to izbjeglo potrebno je odabrati korozijski postojan materijal. Kako bismo utvrdili korozijsku postojanost materijala uobičajeno se koriste tri metode: potencijal otvorenog strujnog kruga, linearnu polarizaciju i cikličku polarizaciju. Ispitivanja elektrokemijske korozije se provode u posebno konstruiranoj ćeliji s tri elektrode (slika 4.5): radnom, referentnom i protu-elektrodom.



Slika 4.5 Ćelija za ispitivanje elektrokemijske korozije [10]

Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} nam govori dolazi li do korozije u mediju u kojem je provedeno ispitivanje. To se ispituje praćenjem potencijala otvorenog kruga u vremenu. Ukoliko je potencijal otvorenog strujnog kruga negativan to pokazuje da je dolazi do korozije odnosno do otapanja materijala. Pozitivna vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ukazuje na to da ne dolazi do korozije, što znači da je uzorak otporan na koroziju u toj otopini. Ukoliko potencijal raste od negativnih vrijednosti prema pozitivnim dolazi do pasivacije uzorka odnosno stvaranja zaštitnog filma na površini koji zaustavlja koroziju.

Linearna polarizacija je metoda kojom se određuje polarizacijski otpor R_p. To je otpor prolazu čestica metala u elektrolit ili obrnuto. Polarizacijski otpor se određuje u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga. Otpornost na koroziju raste s porastom vrijednosti polarizacijskog otpora.

Dinamička metoda ispitivanja korozije kojom se određuje sklonost materijala prema nastanku pitting korozije. Pitting korozija je oblik lokalne korozije koju karakteriziraju jamice na površini materijala. Ispitivanje se provodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu sve dok ne postigne određenu jačinu. Zatim se ispitivanje prekida, a potencijal se vraća u katodnom pravcu. Ukoliko se pojavi pitting pri određenom potencijalu E_{pit} na materijalu to je moguće uočiti na dijagramu po skoku vrijednosti struje. Također na dijagramu je moguće uočiti i potencijal repasivacije E_{zpit}. To se uočava na mjestu gdje se petlja histereze zatvara odnosno gdje se struja izjednačava.

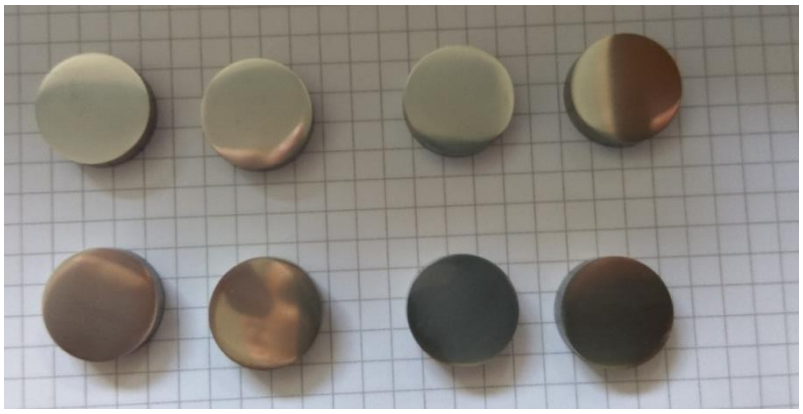
Eksperimentalni dio

5 PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA ISPITIVANJA

5.1 Brušenje i poliranje površine

Prvi korak u pripremi uzoraka je izrezivanje istih iz sirovca. Uzorci su tokareni iz šipke titanove legure. Nakon što su uzorci izrezani potrebno je pripremiti njihovu površinu. Uzorci su strojno brušeni na uređaju. Brzina rotacije brusnog papira je konstantna i iznosi 300 min^{-1}. Za brušenje se koriste vodootporni brusni papiri u slijedećem nizu gradacije: #120, #320, #500, #1000, #2000 i #4000. Za hlađenje i podmazivanje uzoraka koristi se voda. Vrijeme brušenja pri svakoj gradaciji je po potrebi, odnosno dok se ne uklone tragovi prethodnog brušenja.

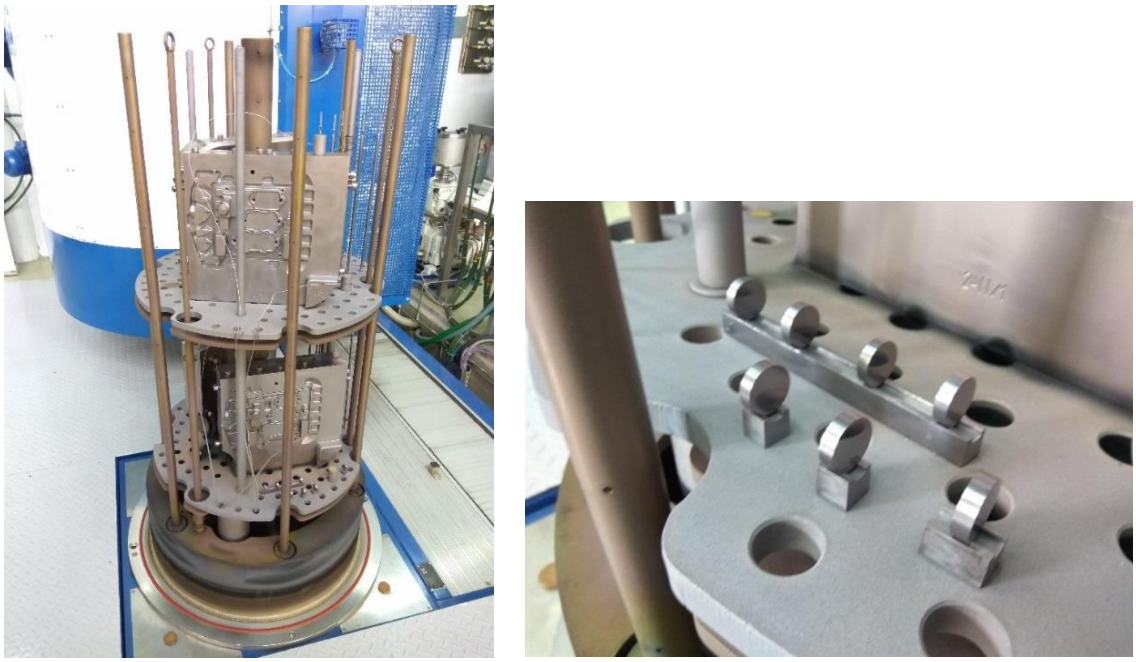
Nakon procesa prevlačenja tri uzorka su odrezana na metalografskoj rezalici. Pri tomu su hlađeni vodom kako ne bi došlo do mikrostrukturnih promjena, oksidacije i sl. Jedan od uzoraka je uliven u vodljivu polimernu masu kako bi se mogao promatrati elektronskim mikroskopom. Površina tog uzorka je zatim brušena gradacijama od: #120, #320 i #500. Brušenje je provedeno uz vodeno hlađenje i pri brzini od 300 min^{-1}. Sila pritiska na uzorak je ručna i nepoznatog je iznosa. Vrijeme brušenja svakog uzorka je po potrebi odnosno dok se ne uklone svi tragovi nastali prethodnim brušenjem. Poliranje uzorka je provedeno u dva koraka pri sili od 30 N i brzini vrtnje od 150 min^{-1}. Prvi korak je poliranje s dijamantnom pastom prosječne veličine čestica 3µm u trajanju od dvije minute. Drugi korak je poliranje s tekućinom Silica Suspension prosječne veličine čestice 0,04µm u trajanju od pet minuta. Na slici 5.1 prikazani su uzorci pripremeljeni za prevlačenje.



Slika 5.1 Uzorci TiAl6V4 nakon pripreme za prevlačenje

5.2 PACVD prevlačenje

U tablici 5.1 su navedeni parametri prevlačenja. Zbog sklonosti titana oksidaciji prevlačenje potrebno provesti odmah nakon pripreme uzoraka kako oni ne bi ponovno oksidirali. Prevlačenje se sastojalo od tri faze. Prva faza je sputtering ili otprašivanje. Otprašivanjem se dodatno površina očistila od oksida. Na slici 5.2 prikazani su dijelovi nakon prevlačenja.



a) *b)*

Slika 5.2 Naprava za prevlačenje (a), šaržirani uzorci (b) nakon PACVD prevlačenja

Tablica 5.1 Parametri PACVD prevlačenja

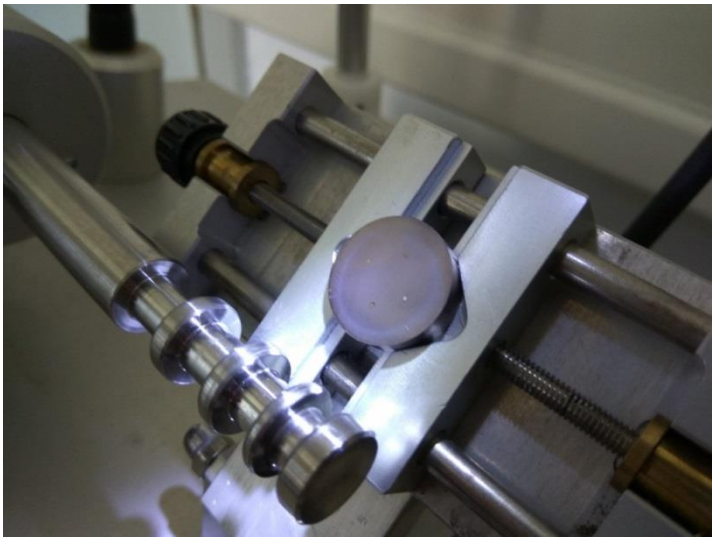
	Otprašivanje	TiN	TiCN
Vrijeme, h:min	2:00	1:30	5:30
Napon, V	540	490	490
Snaga plazme, W	1800	1650	1400
Temperatura, °C	500	500	500
Protok plinova, l/h			
Vodik (H_2)	140	140	140
Argon (Ar)	10	10	10
Metan (CH_4)	0	0	4,5
Titanov tetraklorid ($TiCl_4$)	0	3	3
Dušik (N_2)	23	15	13

5.3 Određivanje debljine prevlaka

Kalotest je proveden na uređaju TRIBOtechnic CALOTESTER (slika 5.3). Ispitivanje je provedeno pri brzini vrtnje kuglice od 500min^{-1} u trajanju od 25 sekundi. Pri ispitivanju je korištena kuglica promjera 25mm. Kako bi kuglica lakše uklanjala prevlaku korištena je suspenzija s dijamantnim česticama prosječne veličine 1µm. Nakon ispitivanja kalote su promatrane na optičkom mikroskopu pri povećanju od 50 puta.



a)



b)

Slika 5.3 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom: a) provedba ispitivanja, b) trag trošenja

5.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake

Adhezivnost prevlake ispitana je na Rockwell-ovom tvrdomjeru (slika 5.4) prema VDI 3198 metodi. Za opterećenje je korištena maksimalna sila koja se na uređaju može postići kako bi indentor došao do osnovnog materijala. Točan iznos sile je nepoznat. Napravljene su četiri indentacije na različitim mjestima na uzorku kako bi se utvrdilo postoji li različito ponašanje prevlake ovisno o mjestu utiskivanja. Indentacije moraju biti dovoljno udaljene jedna od druge kako međusobno ne bi utjecale jedna na drugu.



Slika 5.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake VDI testom

5.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Prije provođenja ispitivanja potrebno je kalibrirati mjernu uru. Kalibriranje mjerne ure je dovođenje u vezu pomaka koji se očitava na mjernoj uri i sile trenja. To se čini uz pomoć vage kojom za određene pomake očitamo vrijednosti mase odnosno sile trenja. Nakon toga linearizacijom podataka se određuje jednadžbu koja povezuje otklon mjerne ure i silu trenja:

$$F_T = 7{,}1786z - 7{,}3399 \quad (2)$$

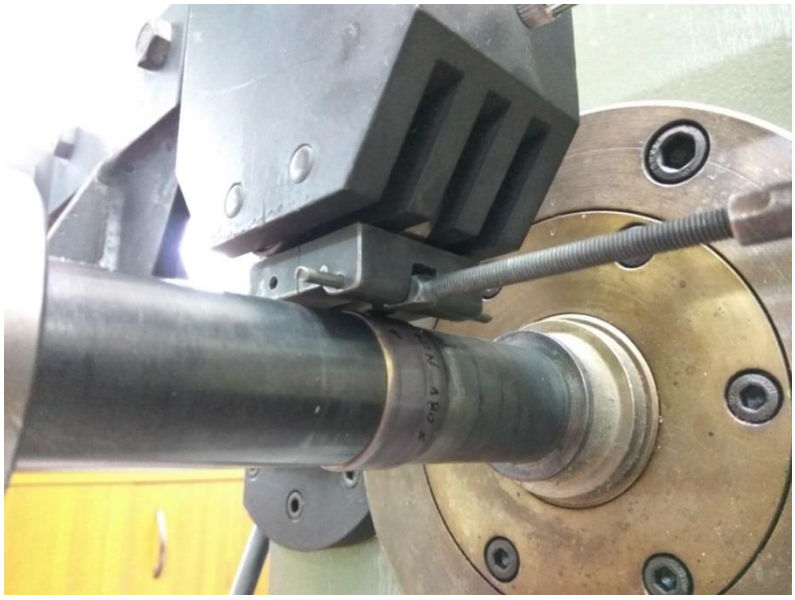
$$F_T = 6{,}3905z - 1{,}2082 \quad (3)$$

Gdje je:

F_T sila trenja (N),

z otklon mjerne ure (mm).

Regresijska jednadžba (2) vrijedi za prevučenu leguru dok jednadžba (3) vrijedi za neprevučenu titanovu leguru. Ispitivanja nisu obavljena u istom danu pa je bilo nužno ponoviti kalibraciju opruge prije ispitivanja. Na slici 5.5 prikazan je ispitni uzorak u zahvatu s kliznim prstenom tijekom ispitivanja.



Slika 5.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

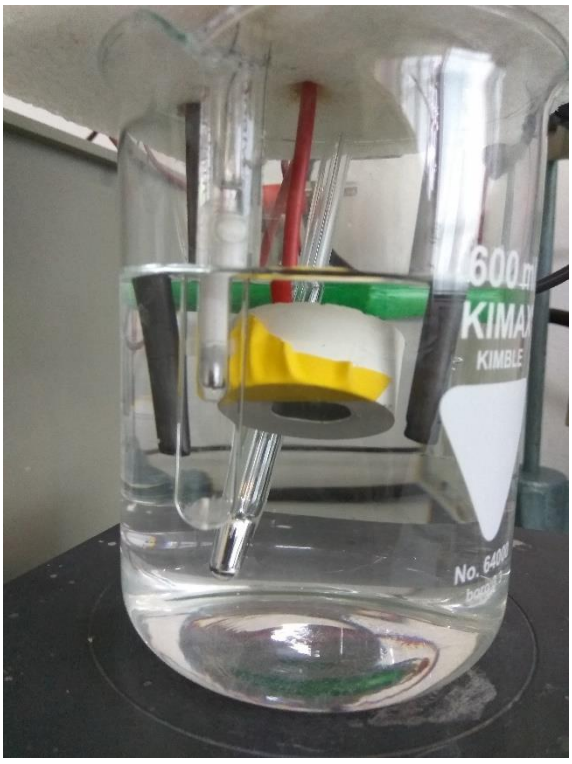
Ispitivanje pojedinog uzorka je trajalo 60 sekundi, a vrijednosti sile trenja su očitavani pri vremenima od: 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 sekundi. Ispitivanje je provedeno pri tri opterećenja od: 78,48 N, 156,96 N i 235,44 N. Pri svakom opterećenju napravljena su dva mjerenja. Prsten je na sebi također imao prevlaku TiN/TiCN debljine 2µm. Nakon što je provedeno ispitivanje uzorci su promatrani pod svjetlosnim mikroskopom kako bi se vidio trag trošenja. Nakon obrade dobivenih podataka napravljeni su dijagrami ovisnosti faktora trenja o vremenu pri zadanom opterećenju. Uspoređeno je ponašanje neprevučene legure i prevučene legure pri jednakom opterećenju. Također uspoređen je i trag trošenja neprevučene legure i prevučene.

5.6 Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju

Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala. Uzorci su spojeni na vodič i uliveni u polimernu masu. Cilj ispitivanja je bio utvrditi kako će se uzorci ponašati u specifičnim uvjetima kakvim su izloženi implantati u svom životnom vijeku. Parametri ispitivanja navedeni su u tablici 5.4. Položaj ispitnog uzorka u elektrokemijskoj ćeliji prikazan je na slici 5.6.

Tablica 5.2 Parametri ispitivanja elektrokemijske korozije

Temperatura, °C	36
Otopina	0,9% NaCl
Referentna elektroda	zasićena kalomelna

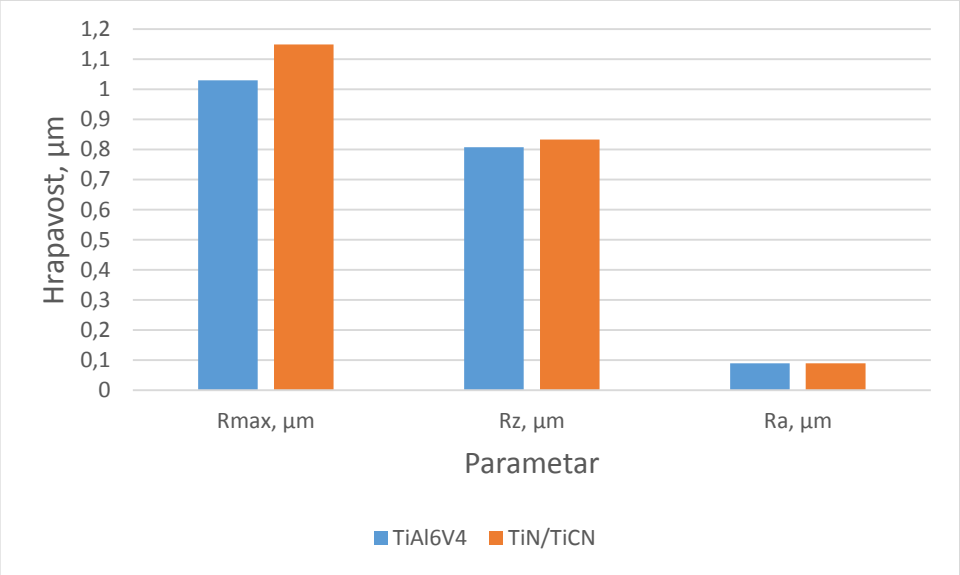


Slika 5.6 Raspored elektroda u elektrolitu

6 REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

6.1 Hrapavost površine

Nakon mjerenja hrapavosti uočava se da prevlačenje uzoraka nije značajnije utjecalo na hrapavost. To je pozitivno jer uzorke nakon toga nije potrebno dalje obrađivati, te su uvjeti za daljnja ispitivanja jednaki. Također daljnja obrada bi mogla biti problematična jer je prevlaka iznimno tanka i moglo bi doći do njenog probijanja. Manja hrapavost je pogodnija za dijelove koji su izloženi adhezijskom trošenju.



Slika 6.1 Dijagram usporedbe hrapavosti TiAl6V4 legure i prevlake TiN/TiCN

Tablica 6.1 Vrijednosti parametara hrapavosti TiAl6V4 legure i prevlake TiN/TiCN

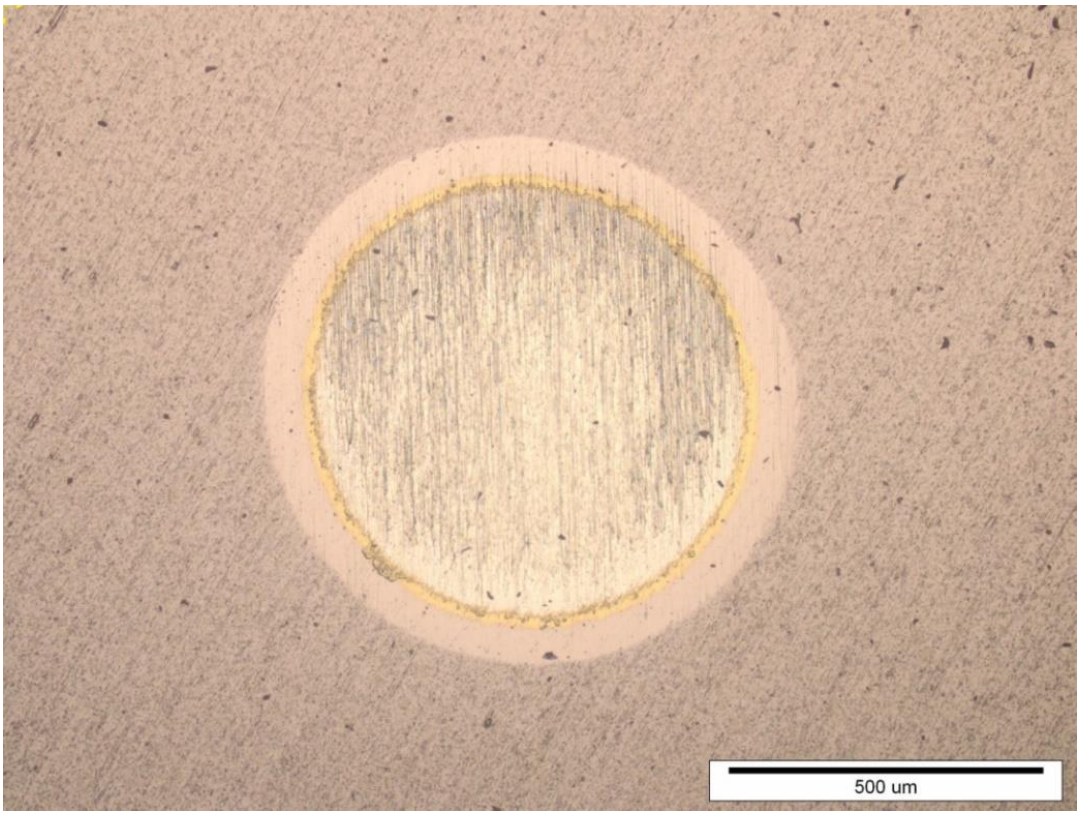
	TiAl6V4	TiN/TiCN
R_{max}, µm	1,03 ±0,18	1,149±0,275
R_z, µm	0,807±0,108	0,833±0,154
R_a, µm	0,089±0,019	0,089±0,015

6.2 Debljina prevlake određena kalotestom

Provedena su četiri mjerenja pri identičnim parametrima. Nakon obrade podataka dobivenih kalotestom dolazimo do prosječne debljine prevlake koja iznosi 3,2 µm uz standardno odstupanje σ =0,53µm.

Slika 6.2 Tablica mjerenja nakon kalotesta

Broj mjerenja	1	2	3	4	Prosjek, µm
Debljina prevlake, µm	3,26	3,70	3,51	2,49	3,24

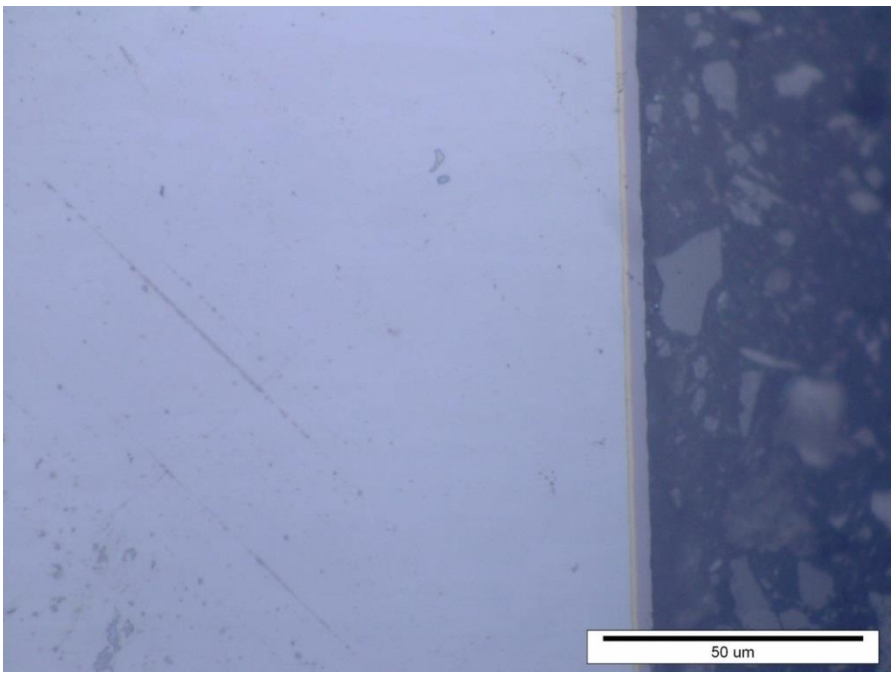


Slika 6.3 Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake TiN/TiCN kalotestom

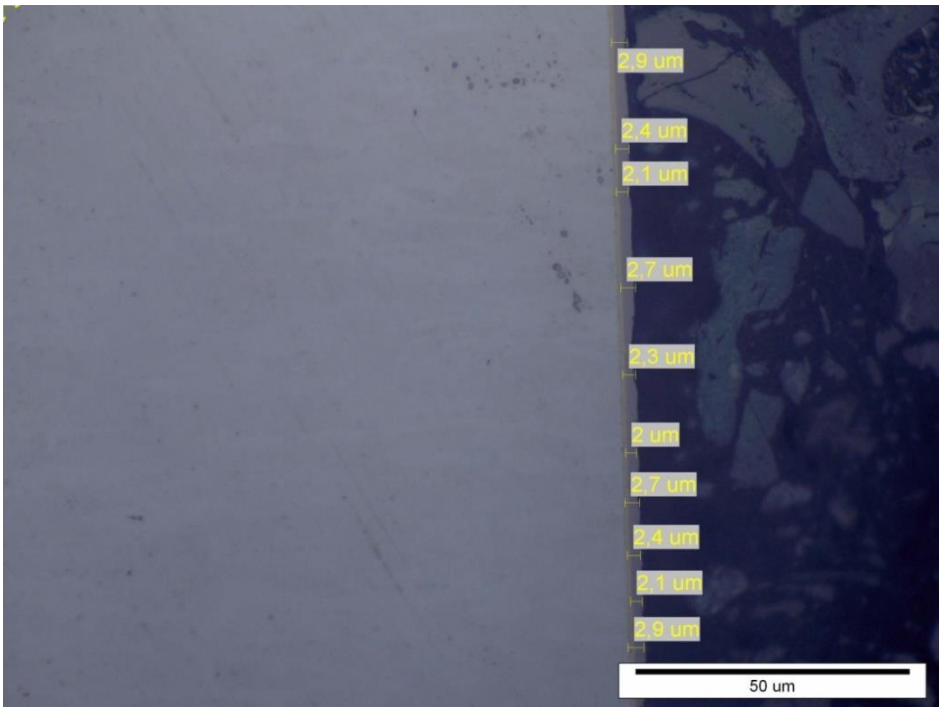
6.3 Metalografska analiza i određivanje debljine prevlake mikroskopijom

Pregledom metalografski pripremljene površine prevučenog uzorka uočava se dvoslojna PACVD prevlaka ravnomjene debljine slojeva. Uz podlogu se uočava zlatno žuti sloj TiN na kojem je nanešen sloj TiCN (slike 6.4, 6.5). Na slici 6.6 mikrostrukture snimljenoj na elektronskom mikroskopu uočava se uski međusloj između prevlake TiN i podloge. Ovaj sloj predstavlja mjesta s kojih je u tijeku metalografske pripreme otopljen titanijev oksid. U postupku PACVD prevlačenja ne uspijeva se potpuno ukloniti oksid s površine TiAl6V4 legure već ostaje prekriven prevlakom.

Na metalografski pripremljenim ispitnim uzorcima s prevlakom provedeno je određivanje debljine prevlake svjetlosnom mikroskopijom s povećanjem 100 puta (slike: 6.4, 6.5). Na temelju izmjerenih vrijednost na mikroskopu određena je debljina prevlake koja je poslužila za provjeru vrijednosti dobivene kalotestom. Prosječna debljina prevlake određena ovom metodom iznosi 2,45 μm uz standardno odstupanje od $\sigma = 0{,}33$ μm.



Slika 6.4 Poprečni presjek prevlake TiN/TiCN na leguri TiAl6V4 (svjetlosna mikroskopija)



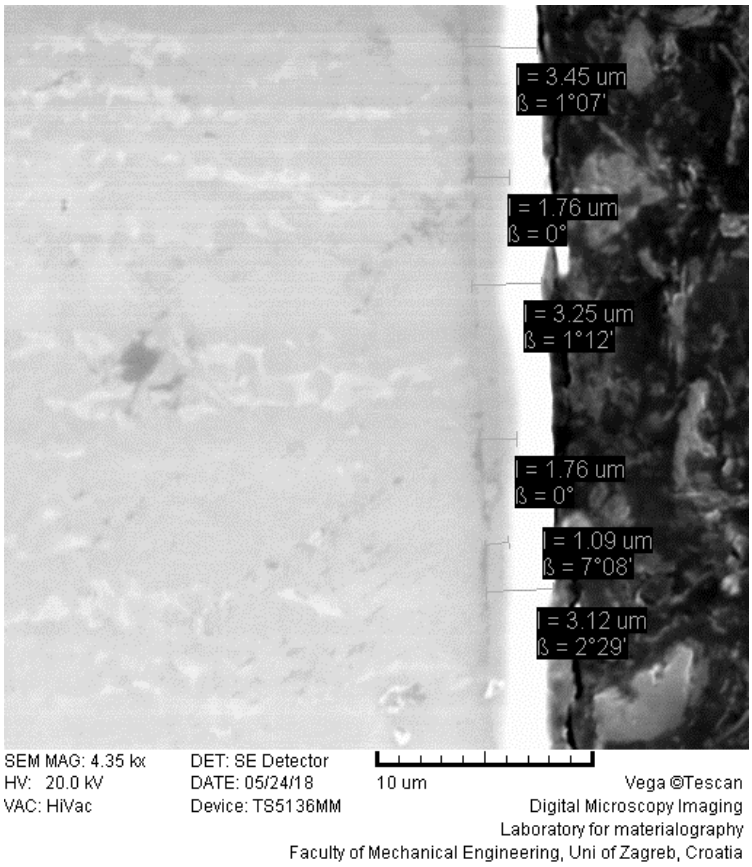
Slika 6.5 Mjerenje debljine prevlake na svjetlosnom mikroskopu

Debljina prevlake također je određena i skenirajućim elektronskim mikroskopom (slika 6.5). Pri tome je određena srednja debljina prevlake 2,4μm uz standardno odstupanje σ =0,99 μm.

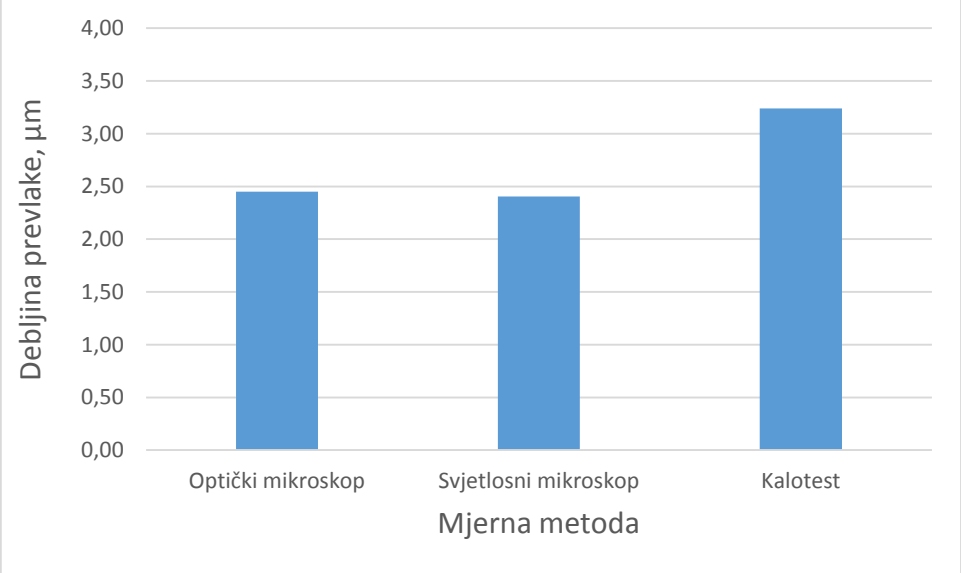
Tablicom 6.3 je dana usporedba metoda mjerenja prevlake. Može se uočiti da postoje određena odstupanja. Ona mogu biti rezultat više utjecaja na mjerenje. Mjerenja su provedena na različitim mjestima na uzorku što je znak da postoje određena odstupanja u debljini prevlake po poprečnom presjeku u odnosu na uzorak. Prevlaka ne može biti savršeno uniformno nanesena na uzorak, zbog geometrije uzorka, geometrije uređaja, geometrije generirane plazme oko uzorka i sl. Također određena odstupanja unose i mjerni uređaji s pripadajućim računalnim programima korištenim za mjerenje. Na mjernu nesigurnost utječe i mjeritelj svojim iskustvom. Ukoliko u obzir uzmemo standardno odstupanje vidimo da se vrijednosti preklapaju te možemo zaključiti da su mjerenja dobra (slika 6.7).

Tablica 6.2 Usporedba debljine prevlake TiN/TiCN određene različitim metodama

	Svjetlosni mikroskop	Elektronski mikroskop	Kalotest
Debljina prevlake, μm	2,45	2,405	3,24
Standardno odstupanje, μm	0,33	0,98	0,53



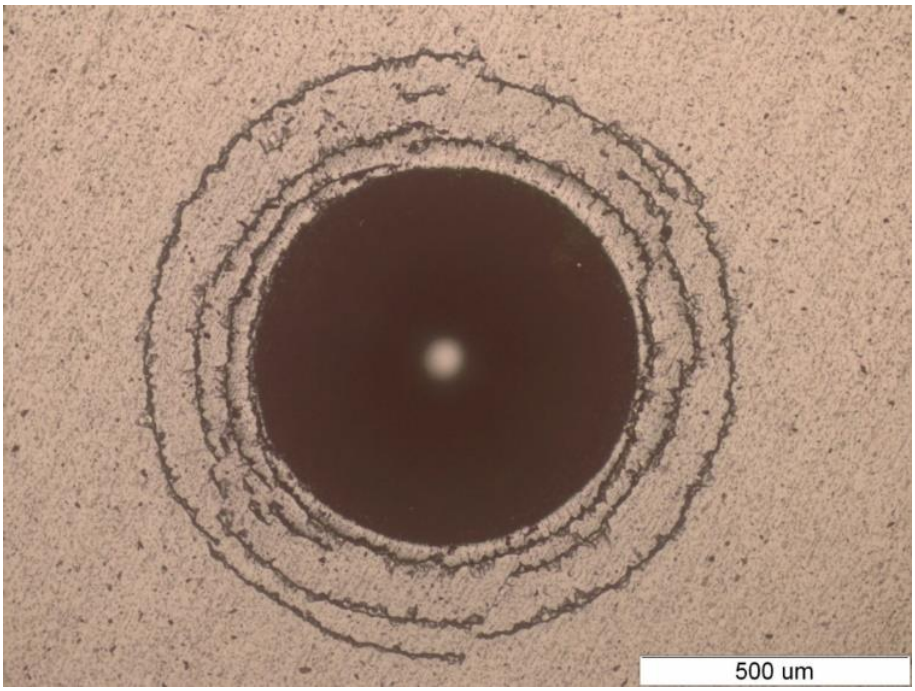
Slika 6.6 Mjerenje debljine prevlake na elektronskom mikroskopu



Slika 6.7 Usporedbe rezultata mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN

6.4 Adhezivnost prevlake

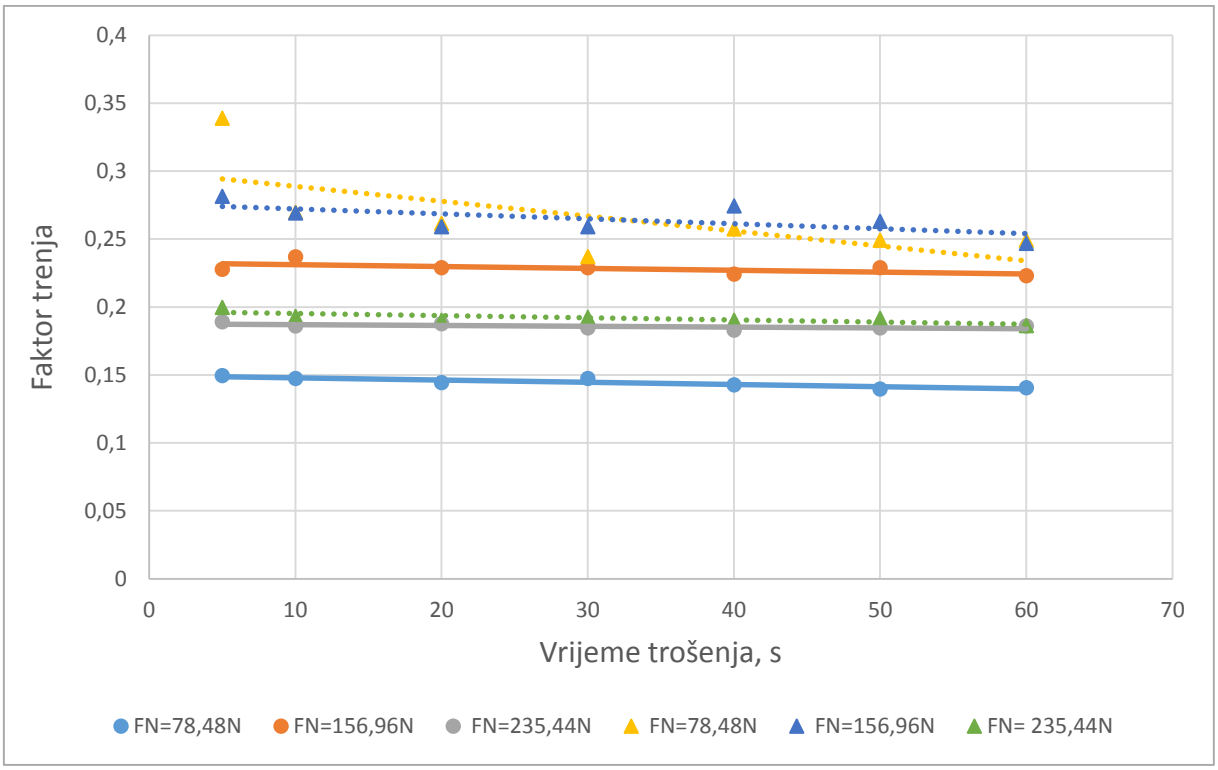
Na temelju provedenog VDI testa može se zaključiti da je adhezivnost prevlake dobra i odgovara drugom stupnju adhezivnosti (od prihvatljiva četiri). Na slici 6.8 prikazan je otisak indentora na kojem se oko mjesta utiskivanja pojavljuju mikropukotine bez delaminacije prevlake.



Slika 6.8 Trag indentora na prevlaci TiN/TiCN nakon ispitivanja adhezivnosti prema metodi VDI 3198

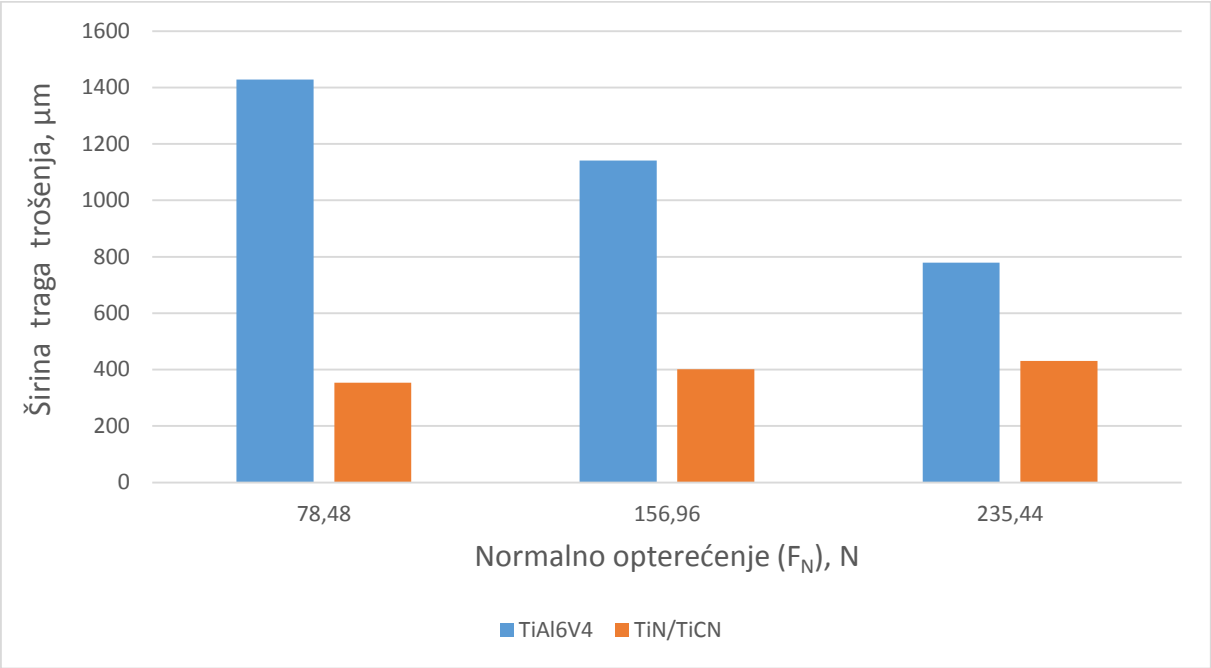
6.5 Otpornosti na adhezijsko trošenje

Prevučeni uzorci (na dijagramu 6.9 puna linija) pokazuju manji faktor trenja od neprevučenih. Faktor trenja raste s porastom opterećenja dok kod maksimalnog opterećenja on pada zbog uglačavanja uzorka. Kod neprevučenih uzoraka (točkasta linija) faktor trenja ima drugačiji karakter. S porastom opterećenja dolazi do pada vrijednosti faktora trenja. To je rezultat uglačavanja kao i kod prevučenih uzoraka. Uglačavanje je izraženije kod neprevučenih uzoraka, a razlog tomu je manja tvrdoća titanove legure.



Slika 6.9 Promjena faktora trenja u ovisnosti o vremenu trošenja pri zadanom normalnom opterećenju (F_N) prevlake TiN/TiCN i neprevučene legure TiAl6V4

Dijagram širine traga trošenja (slika 6.10) pokazuje značajno smanjenje širine traga neprevučenih uzoraka s porastom opterećenja. Kod prevučenih uzoraka situacija je nešto drugačija. S porastom opterećenja trag trošenja se povećava. Kod srednjeg i maksimalnog opterećenja trag trošenja prevučenih uzoraka je gotovo iste širine. Iz dijagrama se također može uočiti da je prevlaka TiN/TiCN otpornija na adhezijsko trošenje u odnosu na leguru TiAl6V4.

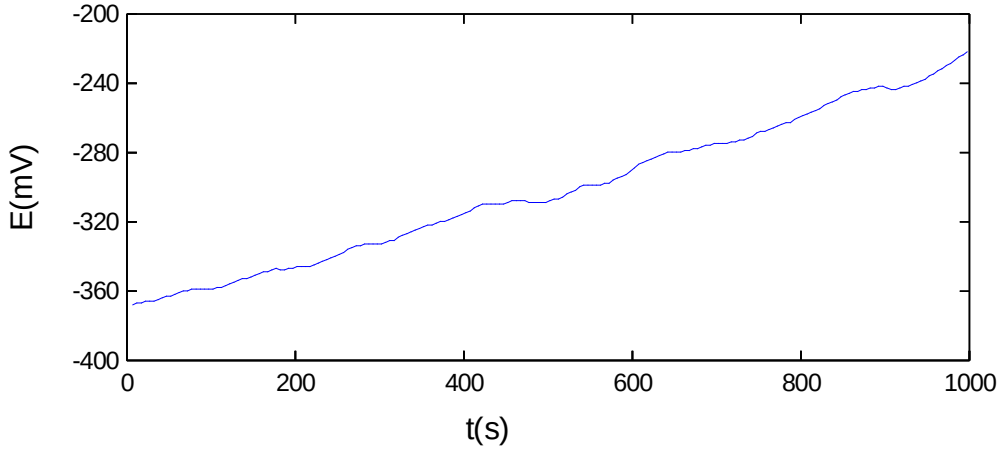


6.10 Dijagram širine traga trošenja pri opterećenjima za leguru TiAl6V4 i prevlaku TiN/TiCN

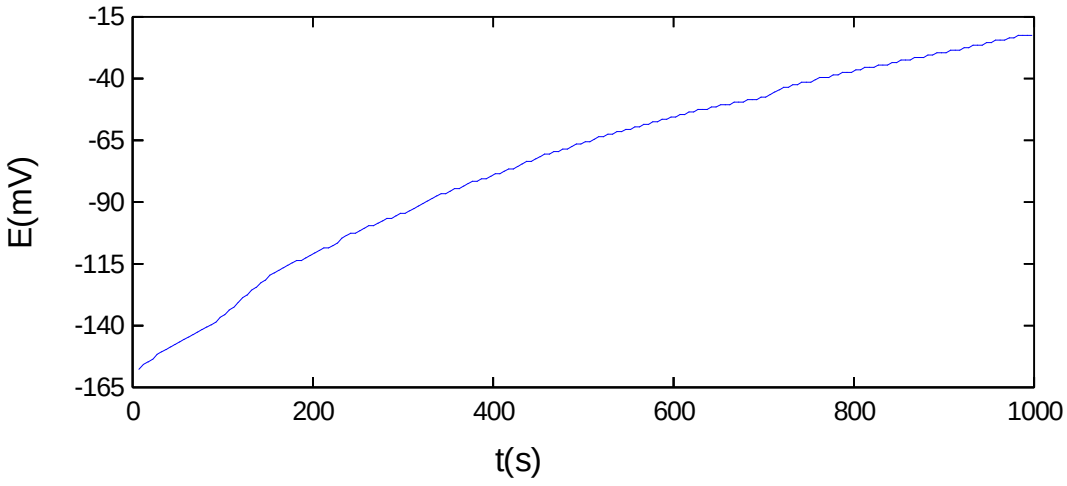
Iz dijagrama 6.10 se uočava značajno sniženje širine traga trošenja na prevučenim uzorcima. Kod opterećenja F_N = 78,48N trag trošenja je za 75% manji kod prevučene površine u odnosu na neprevučenu leguru TiAl6V4. Taj odnos se smanjuje porastom opterećenja pa je tako pri opterećenju F_N = 156,96N on iznosi 65% dok pri maksimalnom opterećenju od F_N = 235,44N iznosi 45%.

6.6 Otpornost na elektrokemijsku koroziju

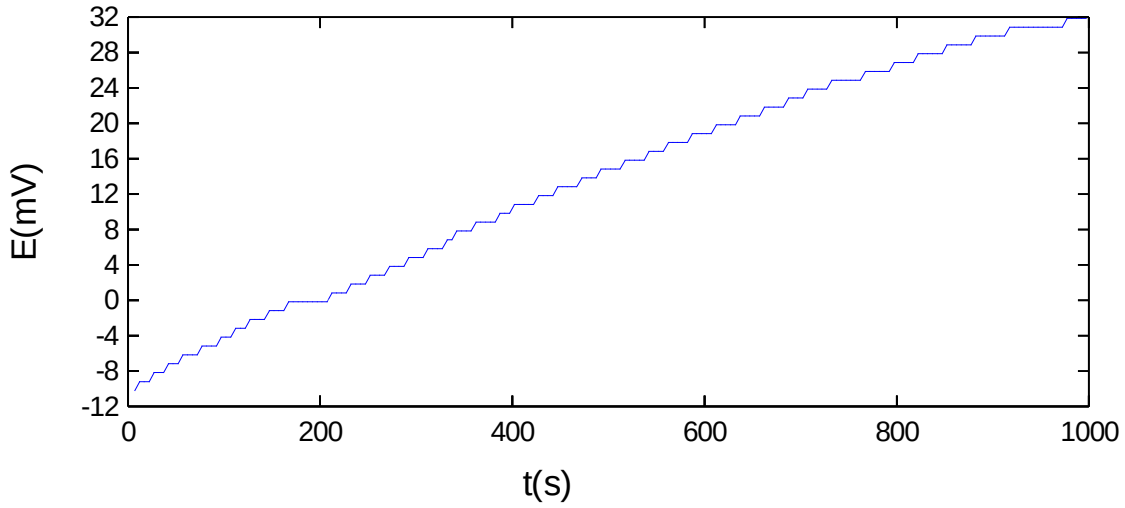
Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} za neprevučenu titanovu leguru je prikazan u dijagramima (slike 6.11, 6.12, 6.13). Napravljena su tri mjerenja kako bi se utvrdio trend ponašanja legure u otopini. Sva ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga su rađena u trajanju od 1000 sekundi. Na dijagramima je lako uočiv konstantan rast potencijala otvorenog strujnog kruga. Pri trećem mjerenju (slika 6.13) je vidljivo da potencijal poprima pozitivnu vrijednost što znači da se neprevučena legura pasivizira, to jest dolazi do stvaranje zaštitnog filma na njenoj površini. Zaštitni film zaustavlja daljnje otapanje materijala i poželjan je na površini.



Slika 6.11 Prvo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4

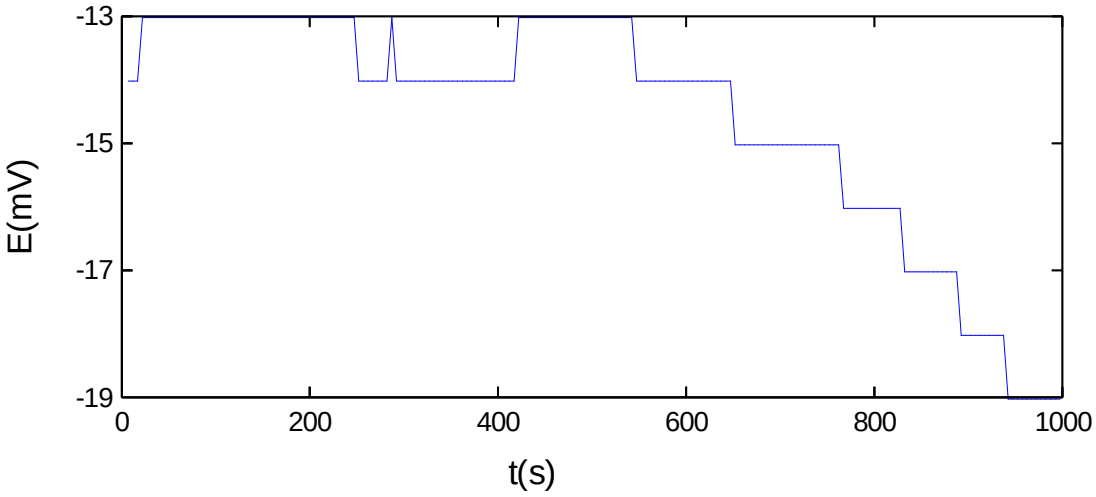


Slika 6.12 Drugo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4

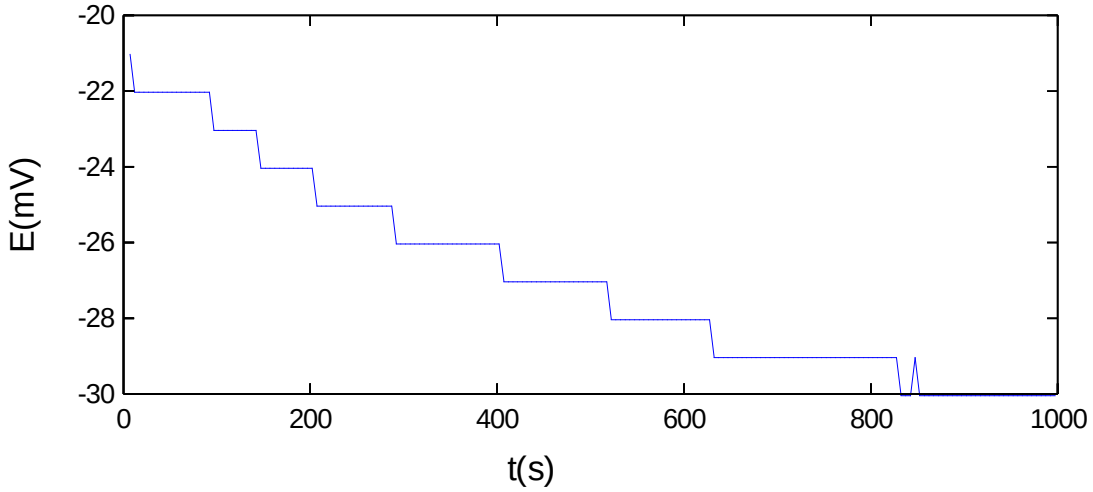


Slika 6.13 Treće mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga legure TiAl6V4

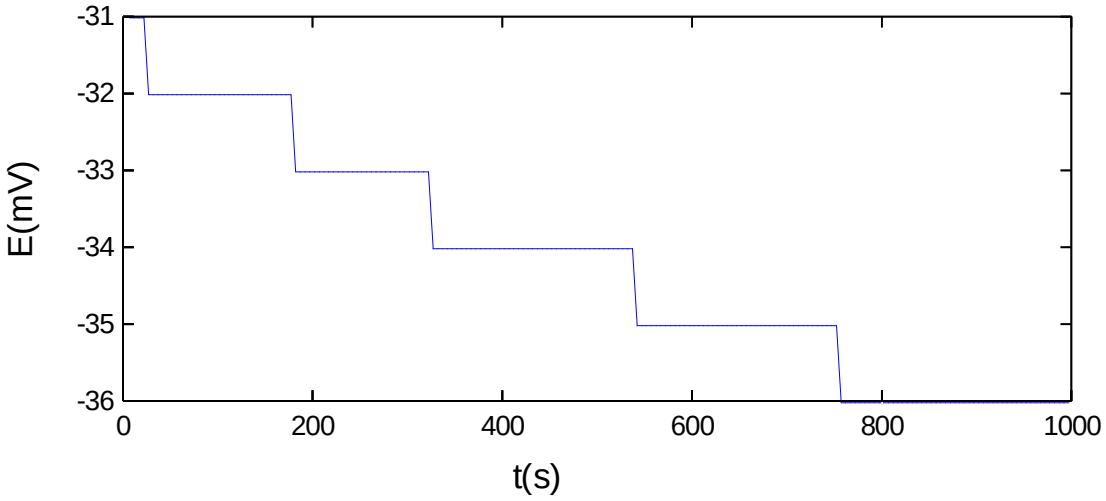
Potencijal otvorenog strujnog kruga kod prevlake TiN/TiCN (slike 6.14, 6.15, 6.16) pokazuje drugačije ponašanje. Tijekom sva tri mjerenja potencijal je negativan. Uz određene oscilacije na početku prvog mjerenja (slika 6.14) uočava se konstantan pad vrijednosti. To je jasan pokazatelj da dolazi do otapanja prevlake na površini.



Slika 6.14 Prvo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN

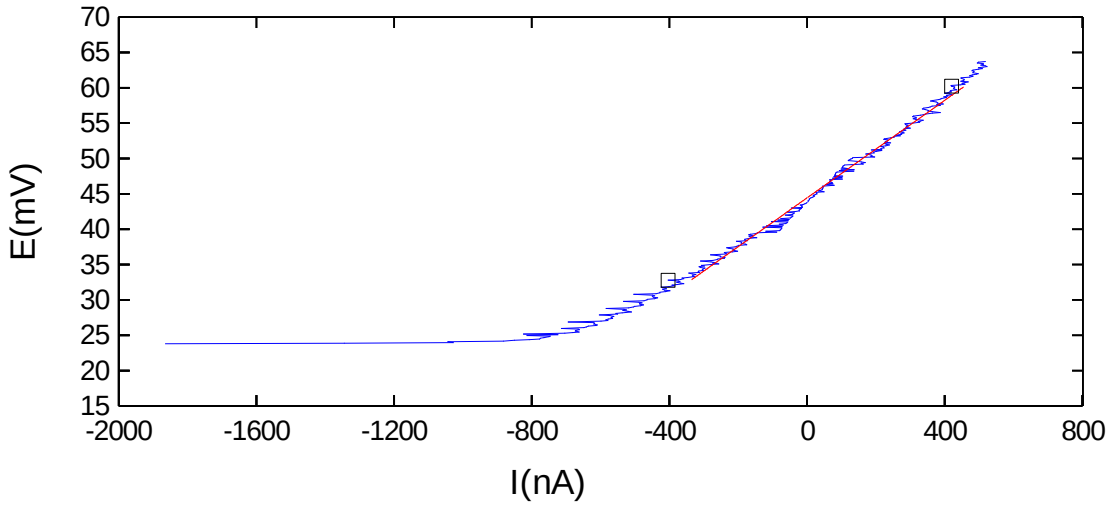


Slika 6.15 Drugo mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN

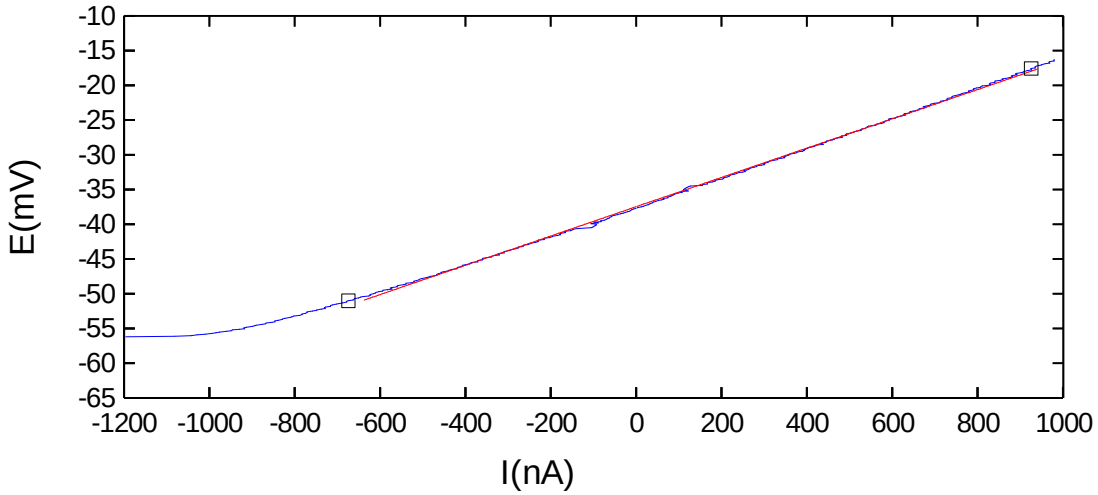


Slika 6.16 Treće mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga prevlake TiN/TiCN

Ukoliko pogledamo rezultate linearne polarizacije možemo uočiti da je polarizacijski otpor titanove legure odnosno neprevučenih uzoraka veći nego prevučene legure. Polarizacijski otpor neprevučene legure R_p = 34,48 kΩ, dok vrijednost prevučene legure iznosi R_p = 21,07 kΩ. Veći otpor neprevučenih uzoraka ukazuje na bolju korozijsku otpornost.

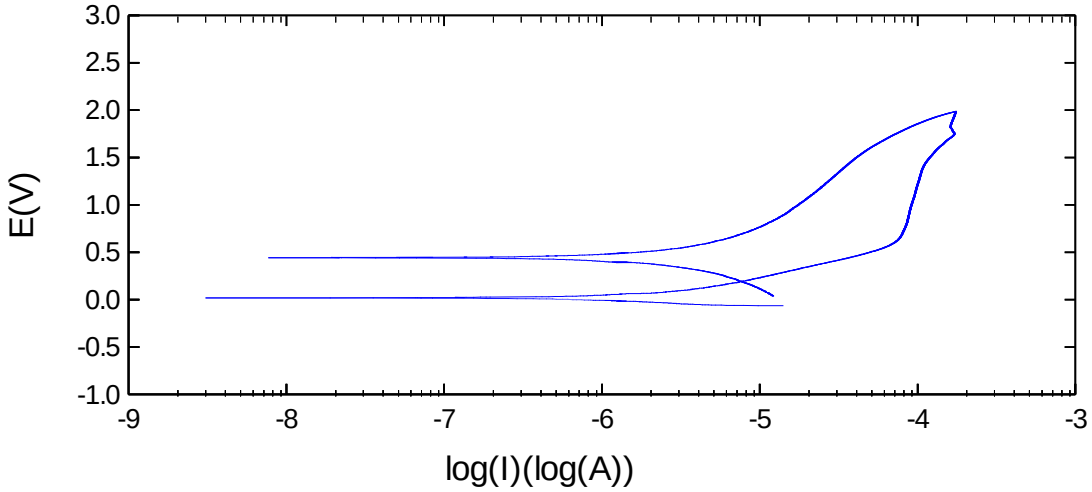


Slika 6.17 Linearna polarizacija legure TiAl6V4

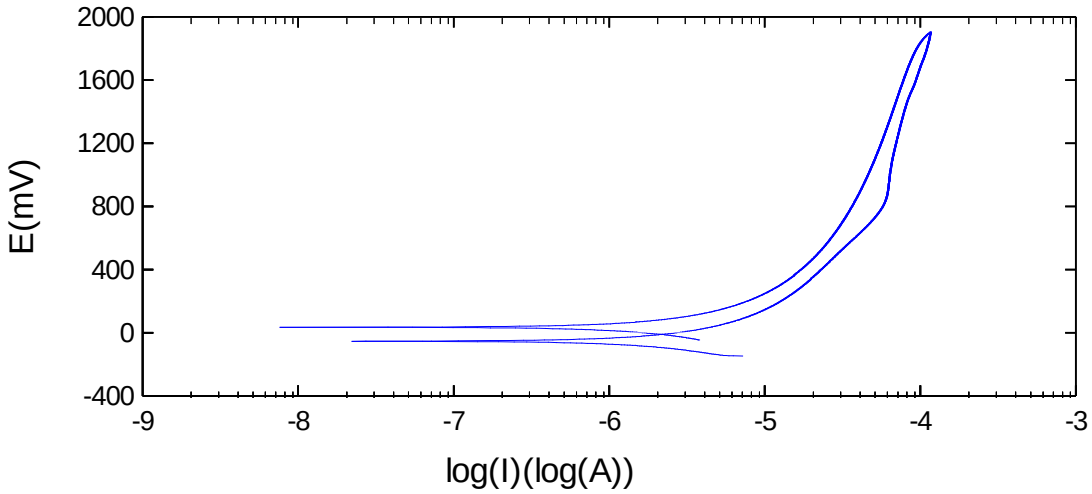


Slika 6.18 Linearna polarizacija prevlake TiN/TiCN

Ciklička polarizacija (slike 6.19, 6.20) ukazuje na otpornost na pitting koroziju. Legura TiAl6V4 se pasivizirala što je vidljivo po skoku električnog potencijala od 0,5V do 1,5V. Prevlaka TiN/TiCN pokazuje sličan trend, rast električnog potencijala od 0V do 0,8V a nakon toga značajnu promjenu u potencijalu od 0,8V pa do 1,9V.

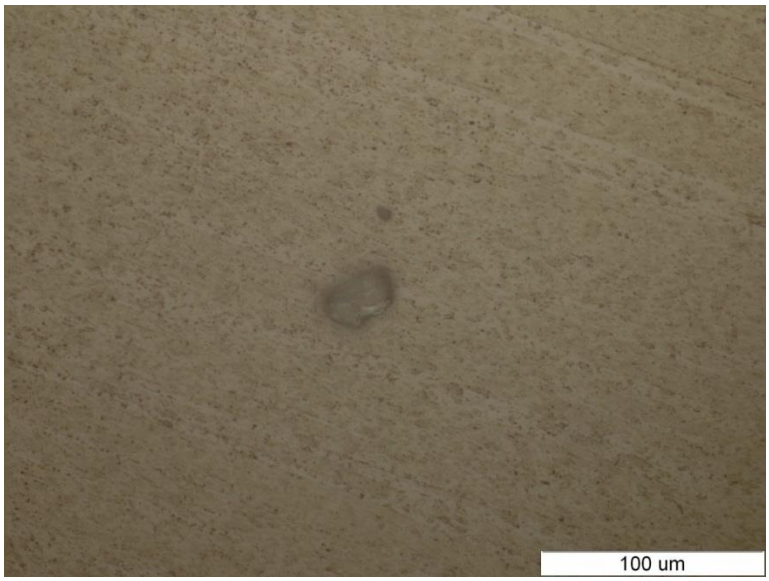


Slika 6.19 Ciklička polarizacija legure TiAl6V4

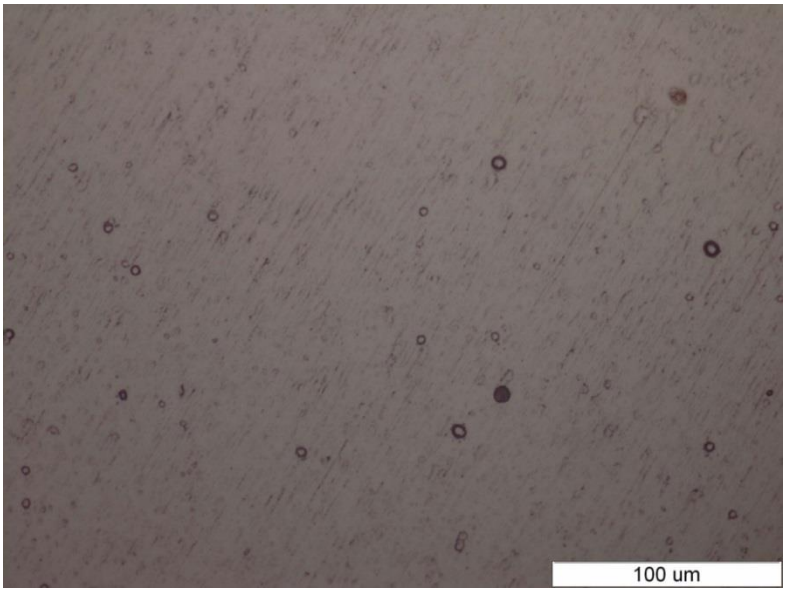


Slika 6.20 Ciklička polarizacija prevlake TiN/TiCN

Korodirane površine analizirane su na svjetlosnom mikroskopu. Nakon cikličke polarizacije može se uočiti da je na leguri TiAl6V4 došlo do stvaranja jamice (slika 6.21), odnosno do otapanja legure. Ako promatramo prevlaku TiN/TiCN pri identičnom povećanju nakon cikličke polarizacije možemo uočiti veći broj pittova (slika 6.22). Ciklička polarizacija pokazala je da legura TiAl6V4 otpornija na elektrokemijsku koroziju od prevlake TiN/TiCN.



Slika 6.21 Legura TiAl6V4 nakon cikličke polarizacije



Slika 6.22 Prevlaka TiN/TiCN nakon cikličke polarizacije

7 ZAKLJUČAK

Nakon rezultata dobivenih u eksperimentalnom dijelu rada vidimo da su prednosti dobivene prevlačenjem legure TiAl6V4 prevlakom TiN/TiCN dvojake. Mjerenje hrapavosti površine pokazalo je da je hrapavost prevlake TiN/TiCN slična hrapavosti legure TiAl6V4 prije PACVD prevlačenja što je početni uvjet za daljnja ispitivanja. Prosječna debljina prevlake iznosi 2,7μm što je povoljna debljina za PACVD prevlake. Prevlaka TiN/TiCN je ravnomjerno nanesena na površinu legure TiAl6V4. Pri svjetlosnom mikroskopu vidimo zlatno žuti sloj TiN koji je potporni sloj za TiCN. Na elektronskom mikroskopu se uočava i međusloj oksida nastalih nakon pripreme uzorka, koji nije moguće u potpunosti ukloniti otprašivanjem. Ispitivanjem je utvrđeno da je adhezivnost prevlake TiN/TiCN na leguri TiAl6V4 dobra. Otpornost na adhezijsko trošenje je poboljšano u odnosu na početno stanje, faktor trenja pri istom opterećenju je manji za 45% za F_N = 78,48N dok je s porastom opterećenja ta razlika manja. Pri F_N = 156,96N ta razlika iznosi 10% dok je pri F_N = 235,44N ona manja od 1%. Također razlika u širini traga trošenja za isto opterećenje se smanjuje s porastom opterećenja. Pri F_N = 78,48N iznosi 75% a pri većim opterećenjima je 65% i 45% . Prevlaka TiN/TiCN se pokazala manje korozijski postojanom u odnosu na samu leguru TiAl6V4. Nakon cikličke polarizacije na površini prevlake se pri istom povećanju uočava veći broj pittova u odnosu na leguru.

Ako razmatramo mehanička svojstva, prevlaka pokazuje napredak u odnosu na leguru što je i bio cilj postići. Otpornost na trošenje i faktor trenja su poboljšani prevučenom legurom u odnosu na neprevučeno stanje. S druge strane ukoliko razmatramo isključivo elektrokemijsku koroziju onda možemo uočiti da je prevlaka TiN/TiCN lošija u odnosu na samu leguru TiAl6V4.

Ovakva kombinacija svojstava nije poželjna za izradu implantata, ali bi se mogla iskoristiti u područjima gdje se zahtjeva mala masa, otpornost na opću koroziju, otpornost na adhezijsko trošenje. Kako bi se dobila potpunija slika potrebno je provesti daljnja istraživanja kako bi se utvrdilo postoji li mogućnost poboljšanja postojećeg stanja kako bi se poboljšala korozijska postojanost same legure.

Literatura

[1] Ching H.A., Choudhury D., Nine M. J., Abu Osman N. A., *Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants*, Science and Technology of Advanced Materials,(2014) 15:1, 014402,

[2] B. D. Beake, G. A. Bell, S. R. Goodes, N. J. Pickford & J. F. Smith, *Improved nanomechanical test techniques for surface engineered materials, Surface Engineering*, (2010) 26:1-2, 37-49,

[3] Rahman M., Reid I., Duggan P., Dowling D. P., Hughes G., Hashmi M.S.J., *Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature* , Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4865–4872

[4] Sekkal A.C., Langlade C., Vannes A.B., *Tribologically transformed structure of titanium alloy (TiAl6V4) in surface fatigue induced by repeated impacts,* Materials Science and Engineering A 393(1-2):140-146 · February 2005

[5] http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm

[6] Polović F., Cajner F., *Karakterizacija nitriranih i PACVD postupkom prevučenih površinskih slojeva*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb, 2015.

[7] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N., *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*, Journal of Materials Processing Technology 143–144 (2003) 481–485

[8] http://e.guhring.com/ProductsServices/CoatingServices/Calotest/

[9] Stilin K., Landek D., *Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure TiAl6V4 plazmatskim nitriranjem*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb, 2016.

[10] Stanić M., Alar V., Zaštita aluminijskih legura hlapljivim inhibitorima korozije, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb, 2016.

[11] https://www.researchgate.net/figure/Illustration-of-surface-roughness-parameters_fig1_323340273

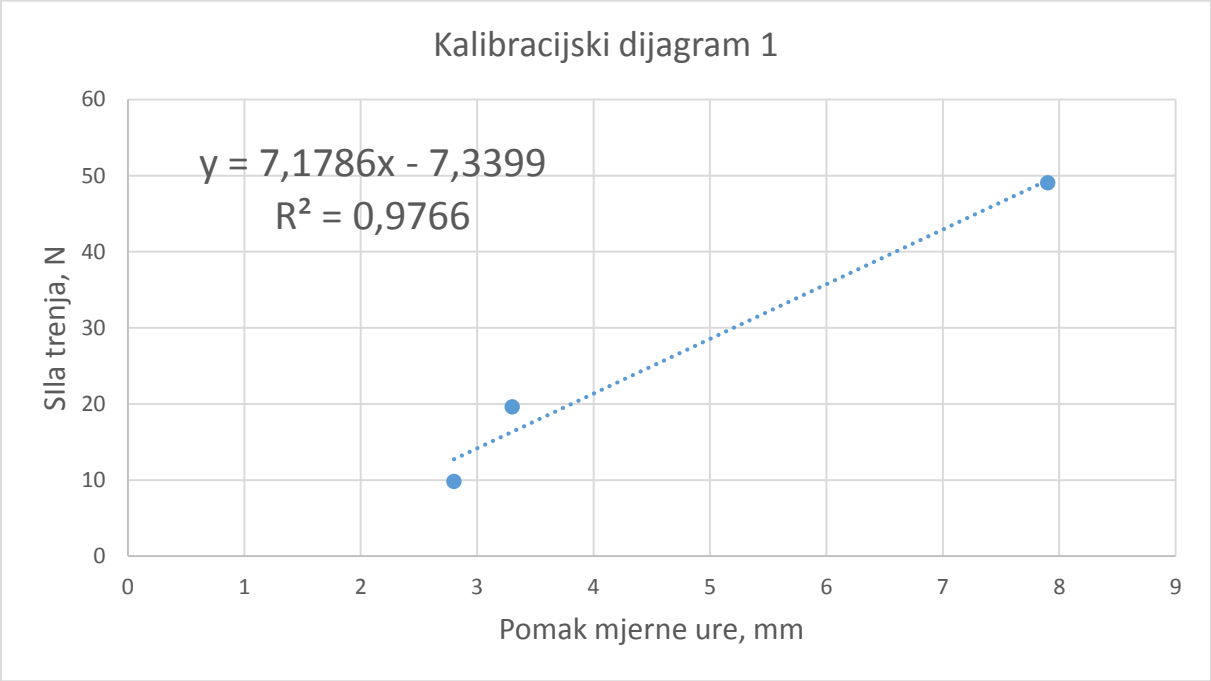
[12] RTI Titanium alloy guide, 2000.

[13] Ćorić D. *Posebni metalni materijali III. dio* Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb, 2017.

PRILOZI

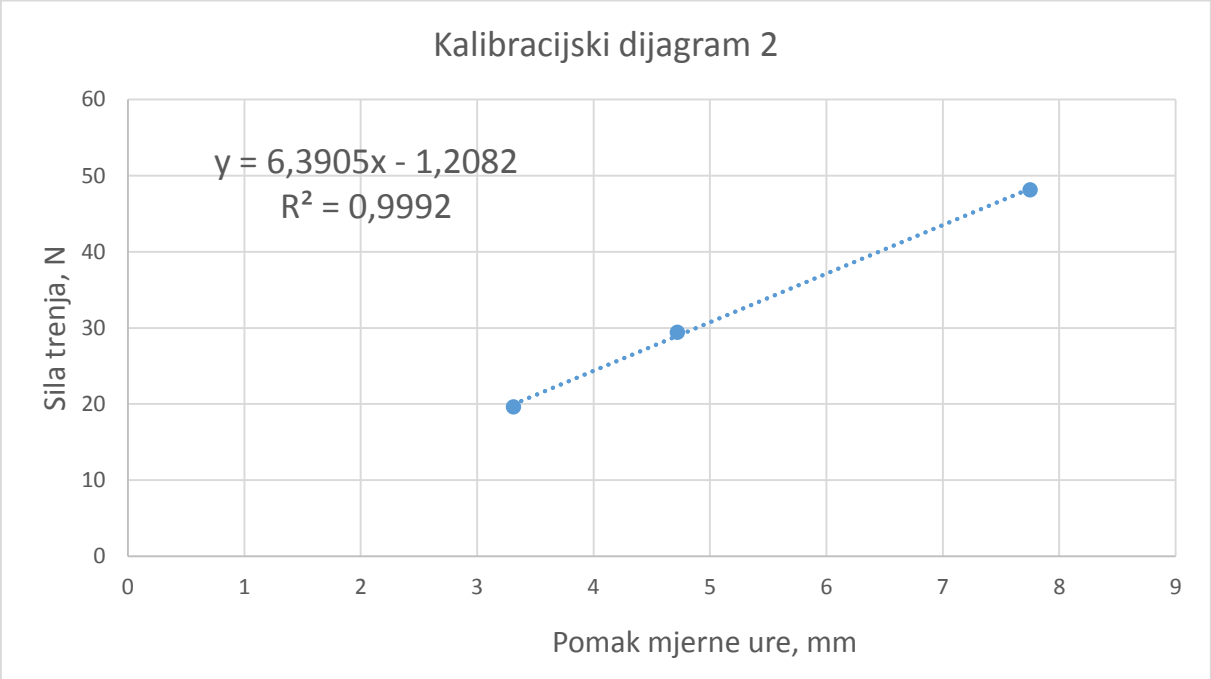
Prilog 1. Kalibracijski dijagram i tablica za prevlaku TiN/TiCN

Pomak, mm	Sila - masa*9,81
2,8	9,81
3,3	19,62
7,9	49,05



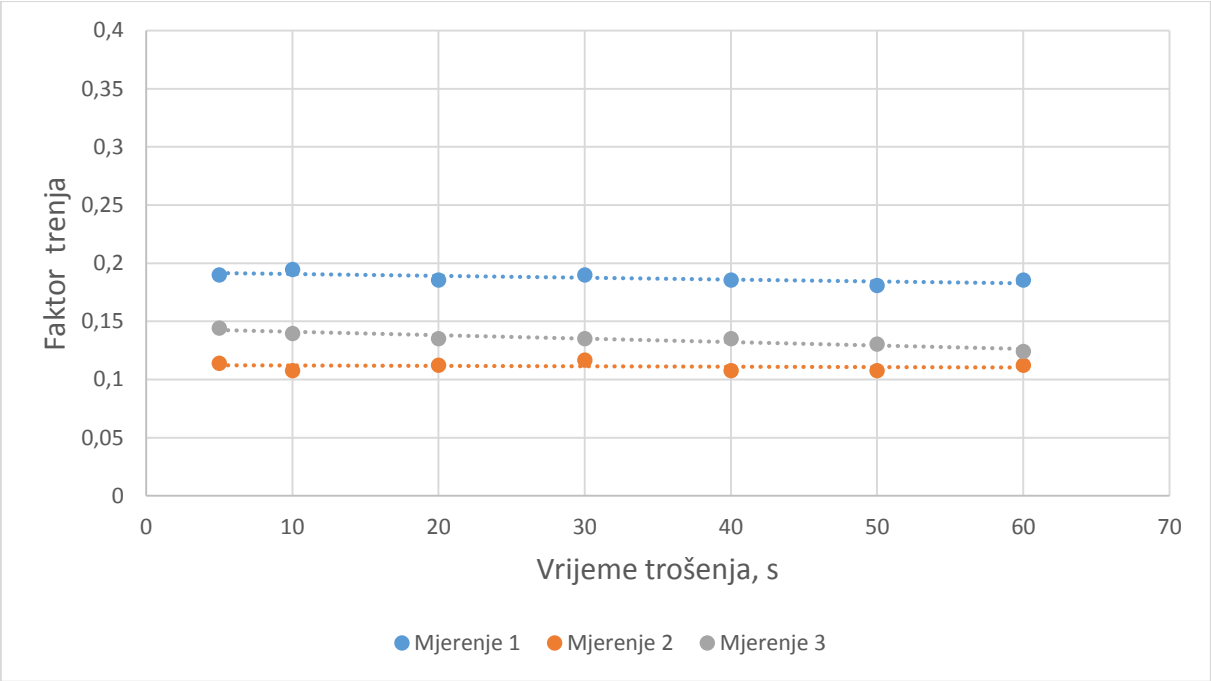
Prilog 2. Kalibracijski dijagram i tablica za leguru TiAl6V4.

Pomak, mm	Sila- masa*9,81
3,31	19,62
4,72	29,43
7,75	48,1671



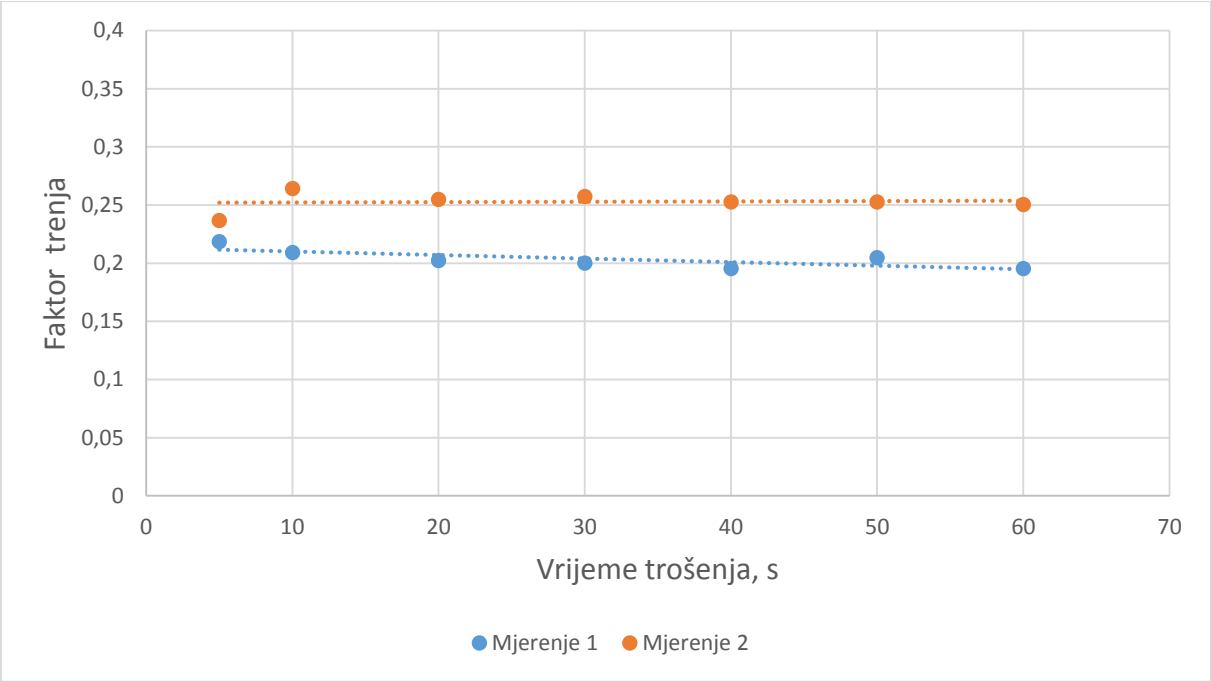
Prilog 3. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 78,48 N za prevlaku TiN/TiCN

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,19003262	0,114112156	0,144297401
10	0,194606142	0,107709225	0,139723879
20	0,185459098	0,112282747	0,135150357
30	0,19003262	0,116856269	0,135150357
40	0,185459098	0,107709225	0,135150357
50	0,180885576	0,107709225	0,130576835
60	0,185459098	0,112282747	0,124173904



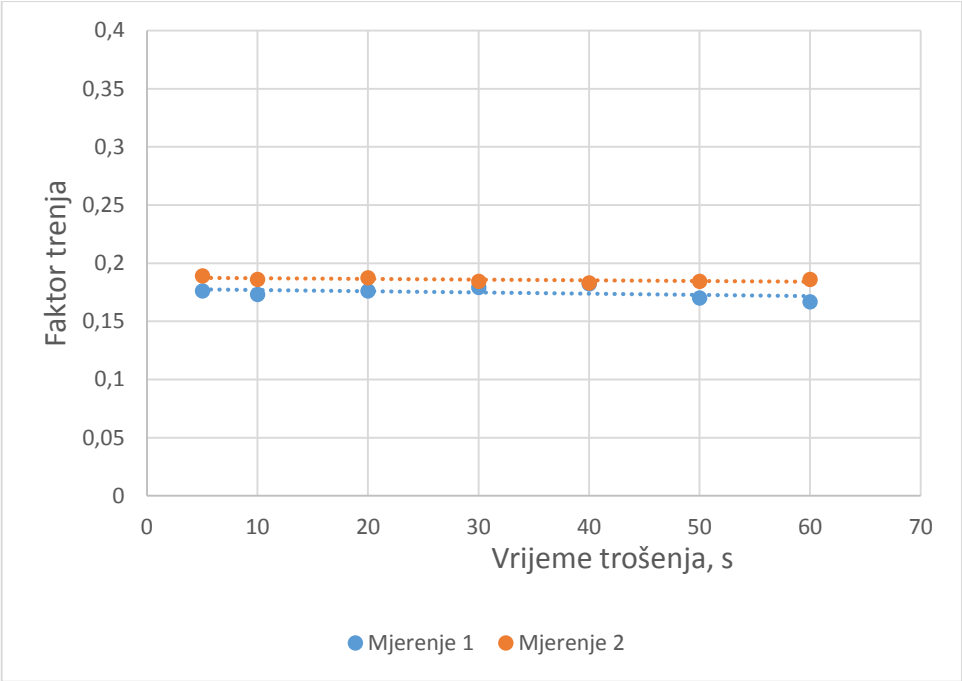
Prilog 4. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 156,96 N za prevlaku TiN/TiCN.

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,218501402	0,236795489
10	0,209354358	0,264236621
20	0,202494075	0,255089577
30	0,200207314	0,257376338
40	0,195633792	0,252802816
50	0,204780836	0,252802816
60	0,195633792	0,250516055



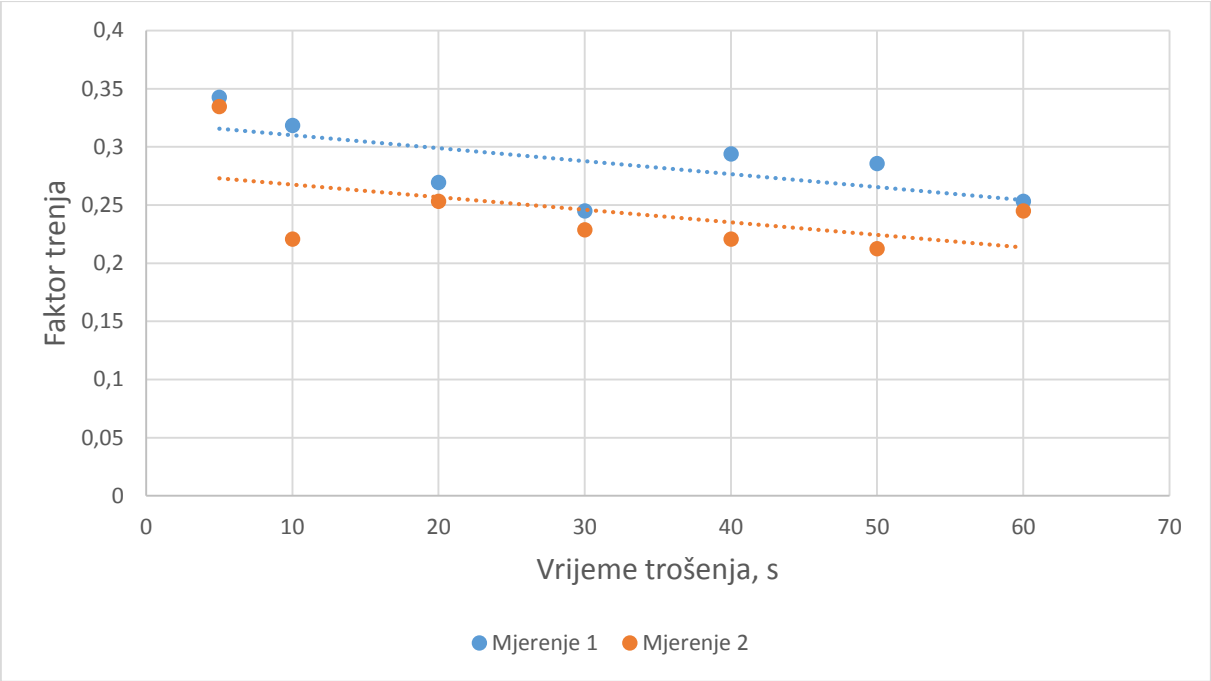
Prilog 5. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 235,44 N za prevlaku TiN/TiCN.

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,176157747	0,189157226
10	0,173108733	0,186095206
20	0,176157747	0,187626216
30	0,179206762	0,184564196
40	0,182255776	0,183033185
50	0,170059718	0,184564196
60	0,167010703	0,186095206



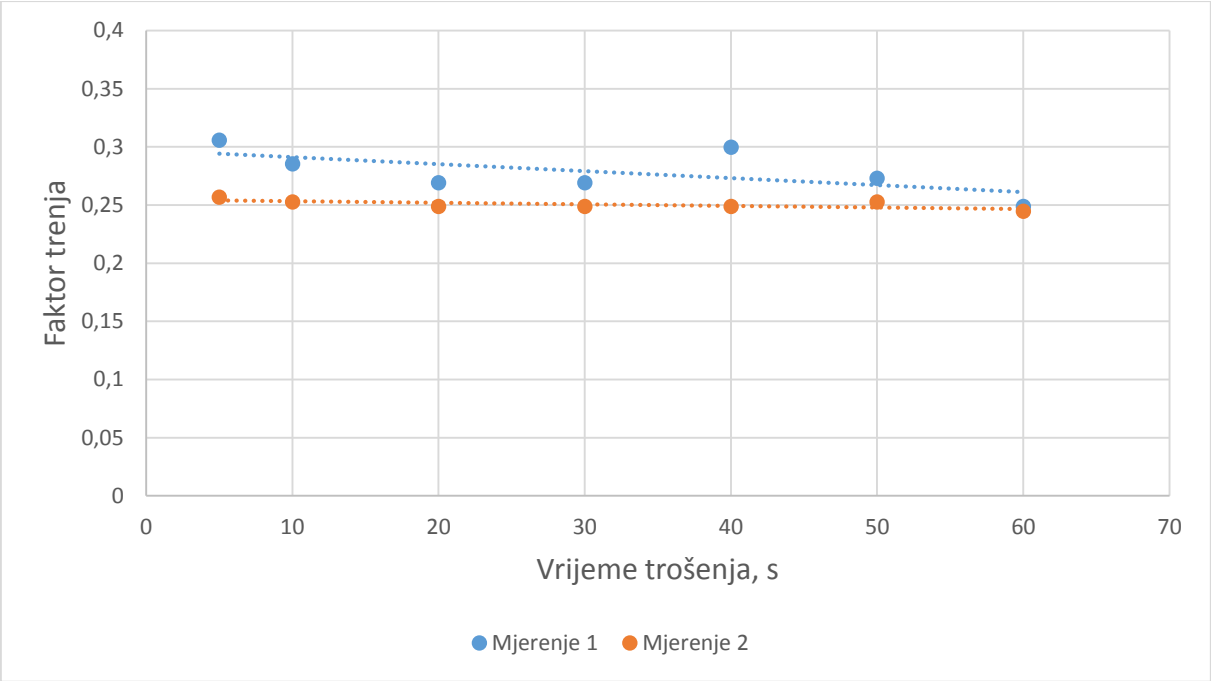
Prilog 6. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 78,48 N za leguru TiAl6V4.

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,342889908	0,334747069
10	0,318461391	0,220747324
20	0,269604358	0,25331868
30	0,245175841	0,228890163
40	0,294032875	0,220747324
50	0,285890036	0,212604485
60	0,25331868	0,245175841



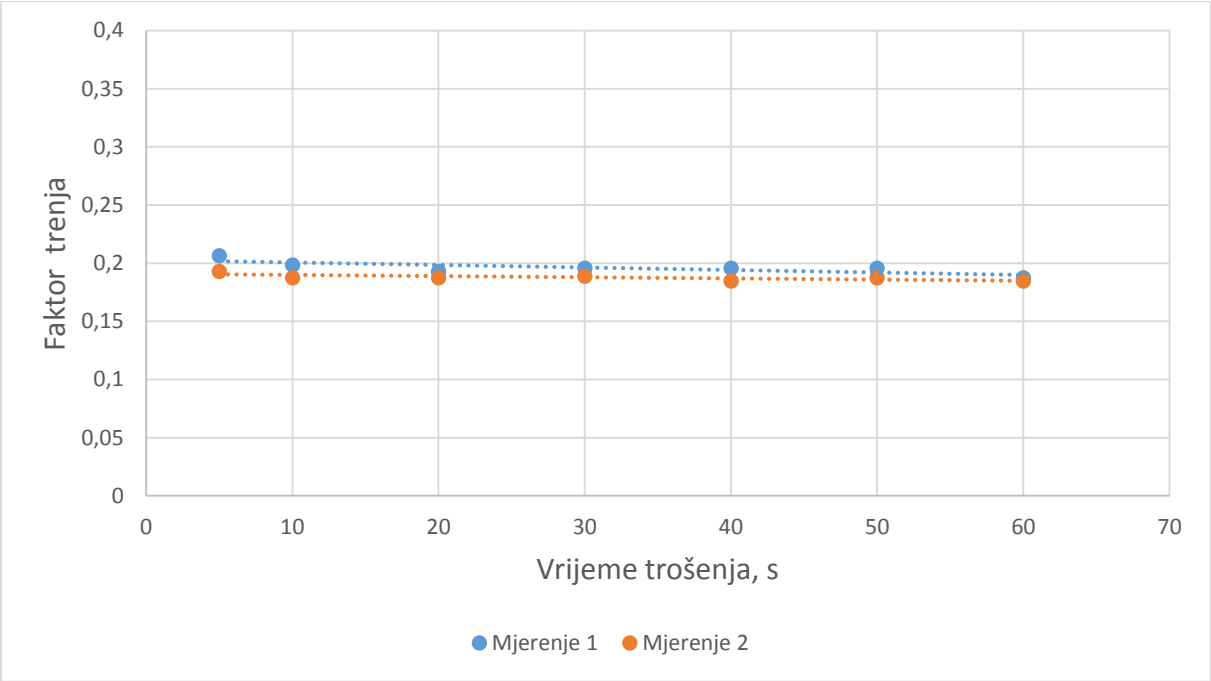
Prilog 7. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 156,96 N za leguru TiAl6V4.

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,305801797	0,256944763
10	0,285444699	0,252873344
20	0,269159021	0,248801924
30	0,269159021	0,248801924
40	0,299694667	0,248801924
50	0,273230441	0,252873344
60	0,248801924	0,244730505



Prilog 8. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri opterećenju 235,44 N za leguru TiAl6V4.

Vrijeme, s	Faktor trenja	Faktor trenja
5	0,206582144	0,193010746
10	0,198439305	0,187582187
20	0,193010746	0,187582187
30	0,195725025	0,188939326
40	0,195725025	0,184867907
50	0,195725025	0,187582187
60	0,187582187	0,184867907



Prilog 9. Tablica i dijagram faktora trenja u ovisnosti o vremenu pri sva tri opterećenja za leguru TiAl6V4 i prevlaku TiN/TiCN.

	TiN/TiCN			TiAl6V4		
Opterećenje, N	78,48	156,96	235,44	78,48	156,96	235,44
Vrijeme, s						
5	0,149481	0,227648	0,189157	0,338818	0,281373	0,199796
10	0,147346	0,236795	0,186095	0,269604	0,269159	0,193011
20	0,144297	0,228792	0,187626	0,261462	0,25898	0,190296
30	0,147346	0,228792	0,184564	0,237033	0,25898	0,192332
40	0,142773	0,224218	0,183033	0,25739	0,274248	0,190296
50	0,139724	0,228792	0,184564	0,249247	0,263052	0,191654
60	0,140639	0,223075	0,186095	0,249247	0,246766	0,186225

Prilog 10. Tablica mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN na svjetlosnom mikroskopu.

Mjerenje	Debljina prevlake, µm
1	2,9
2	2,4
3	2,1
4	2,7
5	2,3
6	2
7	2,7
8	2,4
9	2,1
10	2,9
Prosjek, µm	2,45
Standardno odstupanje, µm	0,334165628

Prilog 11. Tablica mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN na elektronskom mikroskopu.

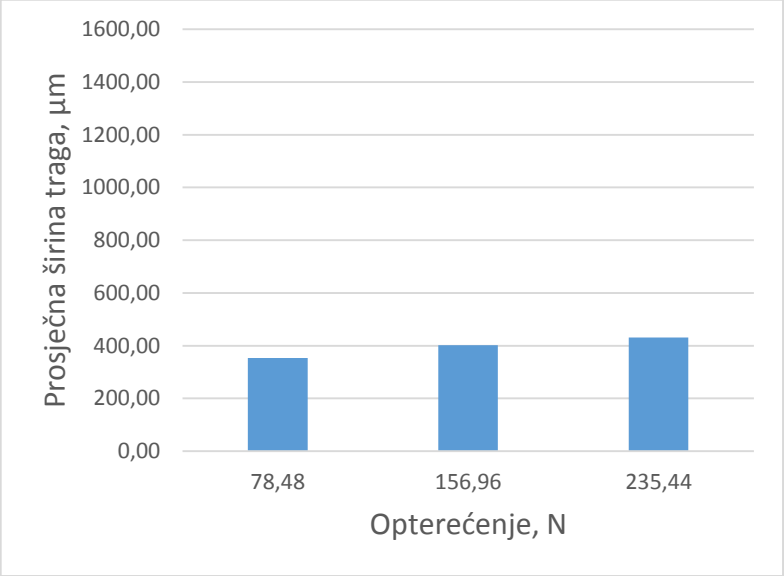
Mjerenje	Debljina prevlake, µm
1	3,45
2	1,76
3	3,25
4	1,76
5	1,09
6	3,12
Prosjek, µm	2,405
Standardno odstupanje, µm	0,98778034

Prilog 12. Tablica mjerenja širine traga trošenja prevlake TiN/TiCN za sva tri opterećenja.

Broj traga	1	2	3	4	5	6	7	8
Mjerenje	Opterećenje=78,48N			Opterećenje=156,96N				
1	491,3	366,3	170	332,5	361,3	357,5	630	250
2	437,5	391,3	187,5	358,8	316,3	363,8	573,8	250
3	340	382,5	295	380	465	422,5	542,5	360
4	338,8	381,3	312,5	386,3	415	391,3	513,8	377,5
5	380	446,3	223,8	380	372,5	410	553,8	297,5
6	352,5	610	258,8	352,5	406,3	388,8	540	306,3
Prosjek, µm	390,02	429,62	241,27	365,02	389,40	388,98	558,98	306,88

Broj traga	9	10	11	12
Mjerenje	Opterećenje=235,44N			
1	395	431,3	297,5	502,5
2	401,3	437,5	346,3	607,5
3	346,3	428,8	297,5	648,8
4	408,8	397,5	327,5	650
5	363,8	460	301,3	536,3
6	326,3	451,3	326,3	661,3
Prosjek, µm	373,58	434,40	316,07	601,07

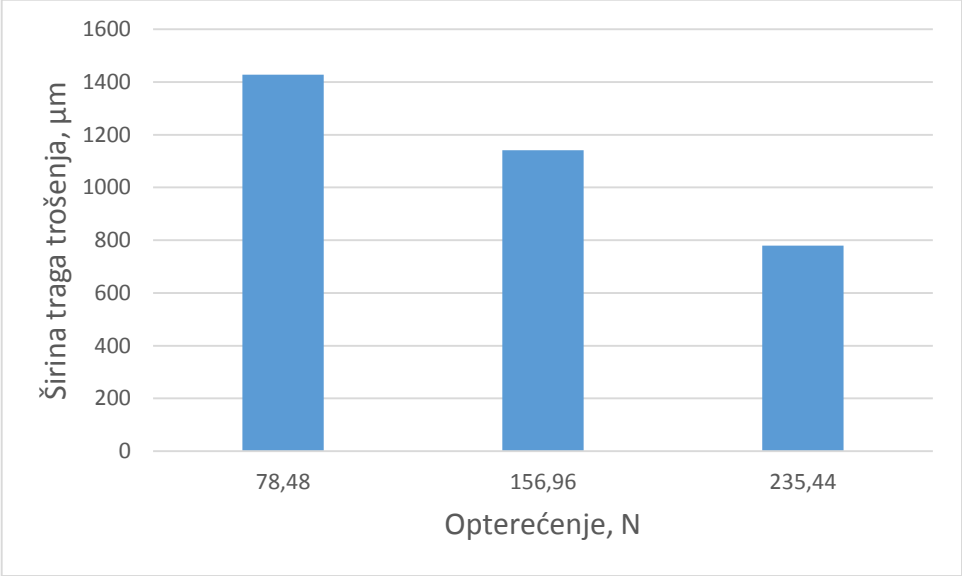
Prilog 13. Dijagram mjerenja traga trošenja prevlake TiN/TiCN za sva tri opterećenja.



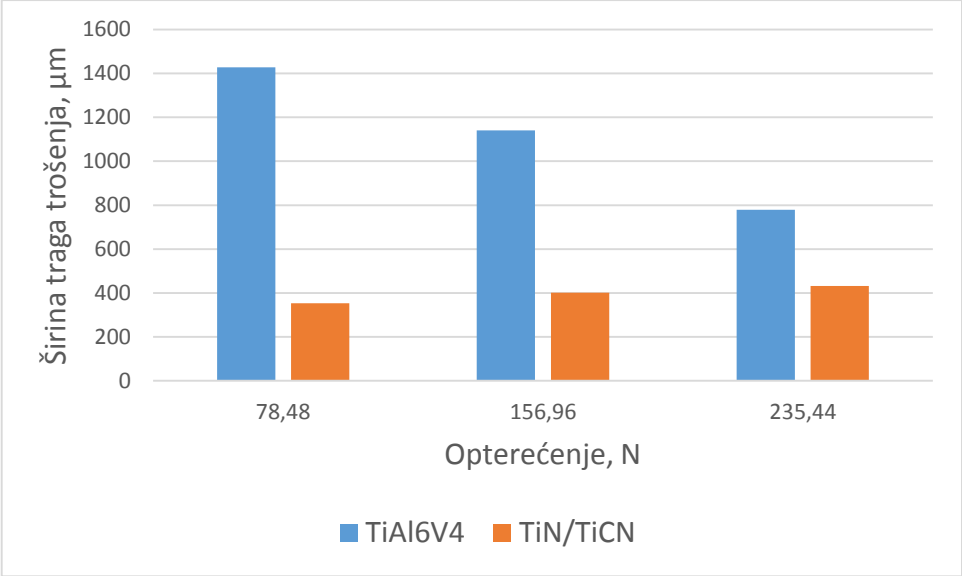
Prilog 14. Tablica mjerenja traga trošenja legure TiAl6V4 za sva tri opterećenja.

Broj traga	1	2	3	4	5	6
Mjerenje	Opterećenje=78,48N		Opterećenje=156,96N		Opterećenje=235,44N	
1	1363,8	1480	1641,3	698,8	1070	613,8
2	1355	1536,3	1616,3	665	1082,5	582,5
3	1343,8	1576,3	1616,3	667,5	1066,3	665
4	1048,8	1698,8	1598,8	605	812,5	676,3
5	1096,3	1647,5	1636,3	636,3	806,3	636,3
6	1071,3	1558,8	1611,3	621,3	832,5	625
7	1403,8	1587,5	1648,8	633,8	891,3	637,5
8	1392,5	1553,8	1661,3	636,3	852,5	640
9	1455	1537,5	1642,5	707,5	886,3	652,5
Prosjek, µm	1281,14	1575,17	1630,32	652,39	922,24	636,54

Prilog 13. Dijagram mjerenja traga trošenja legure TiAl6V4 za sva tri opterećenja.



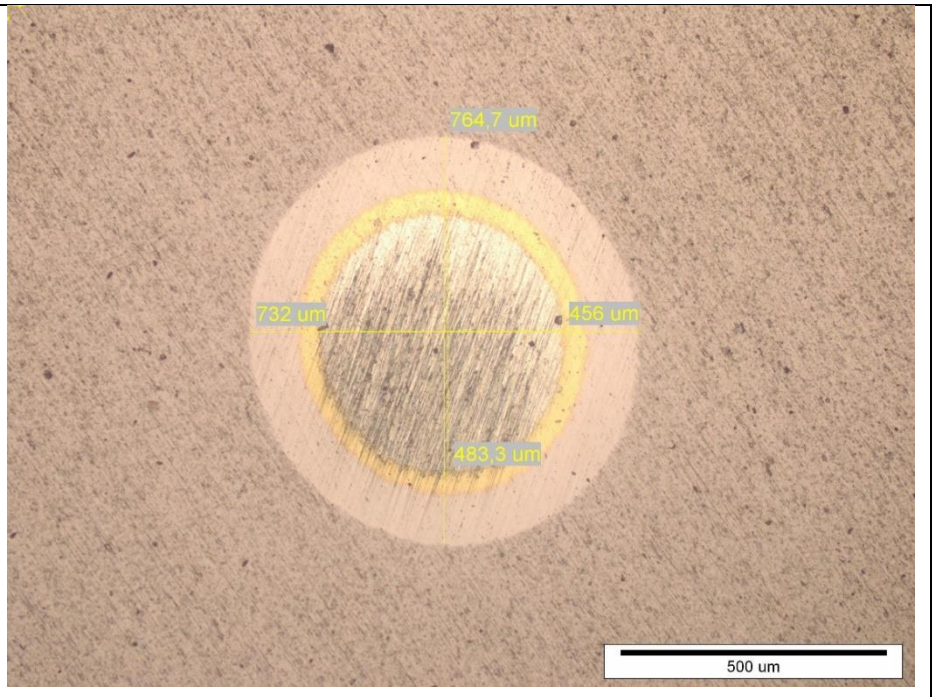
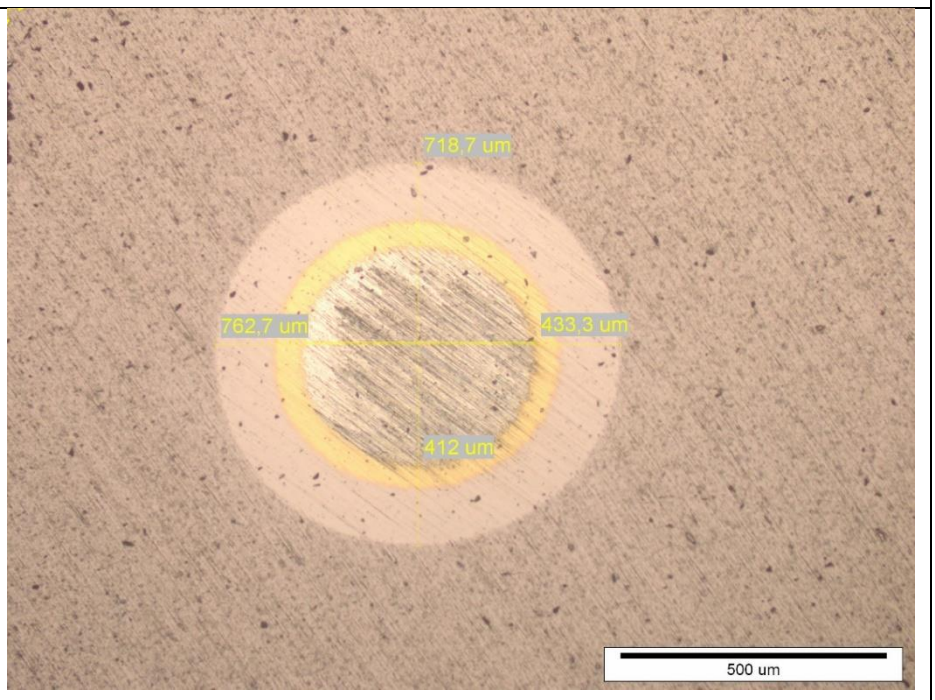
Prilog 15. Dijagram usporedbe traga trošenja legure TiAl6V4 i prevlake TiN/TiCN za sva tri opterećenja.

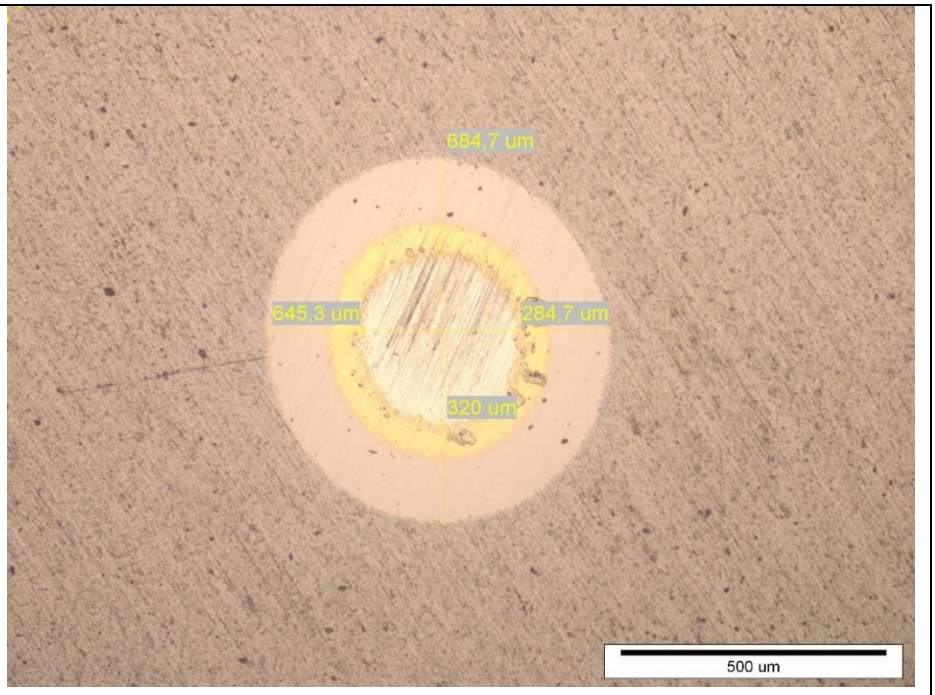
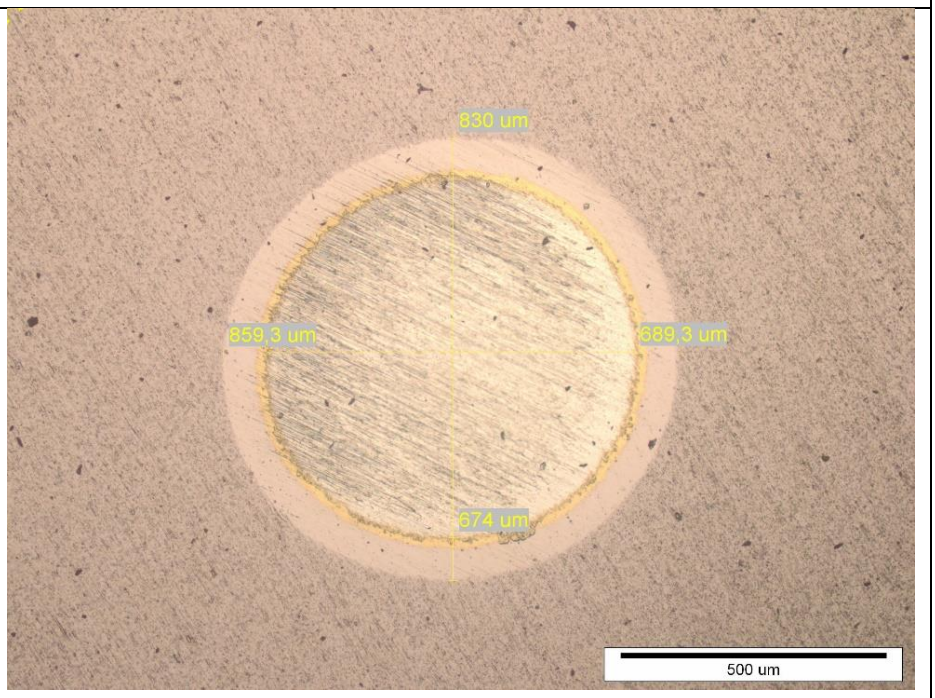


Prilog 16. Tablica mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN metodom kalotest

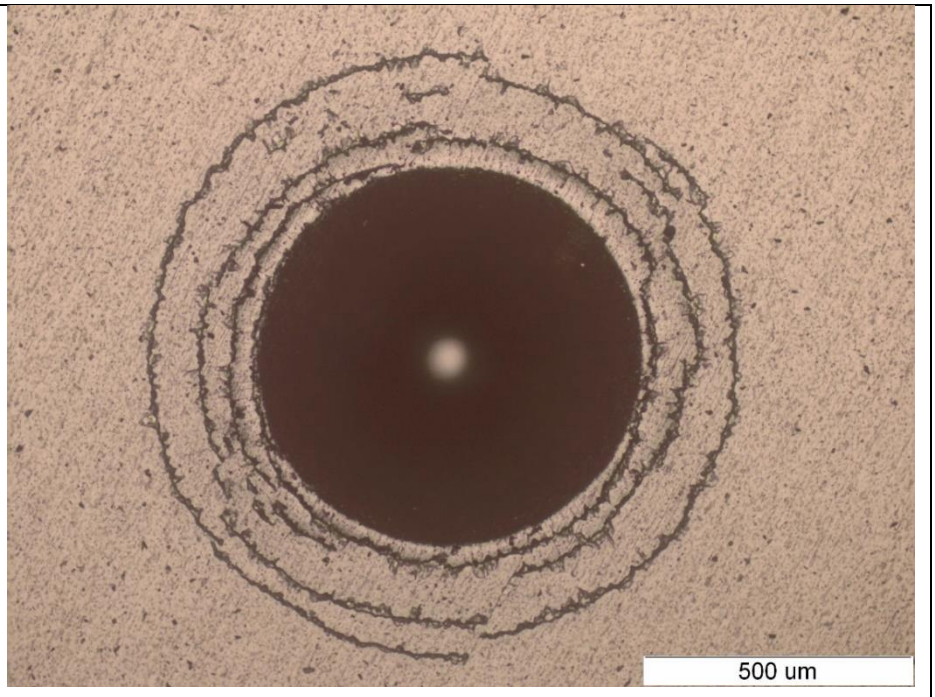
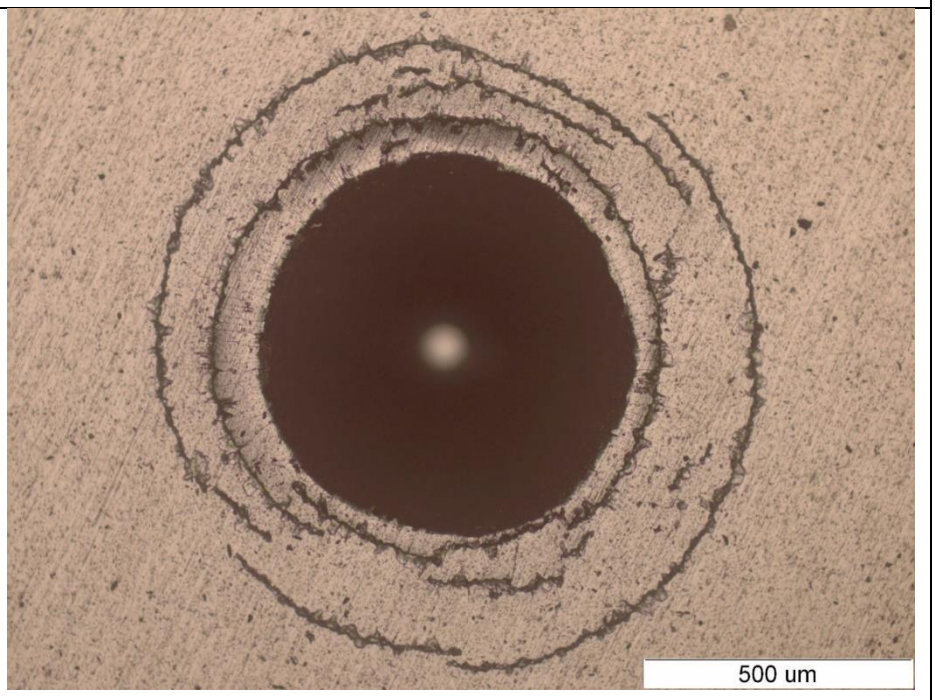
Trag	1	2	3	4
D1, µm	746,70	718,70	684,70	830,00
D2, µm	732,00	762,70	645,00	859,30
d1, µm	456,00	433,30	284,70	689,30
d2, µm	483,00	412,00	320,00	674,00
D-srednje, µm	739,35	740,70	664,85	844,65
d-srednje, µm	469,50	422,65	302,35	681,65
X=(Ds-ds)/2, µm	369,68	370,35	332,43	422,33
Y=Ds-X, µm	369,68	370,35	332,43	422,33
Debljina prevlake, µm	3,26	3,70	3,51	2,49
Prosjek, µm	3,24			
Standardno odstupanje, µm	0,53			

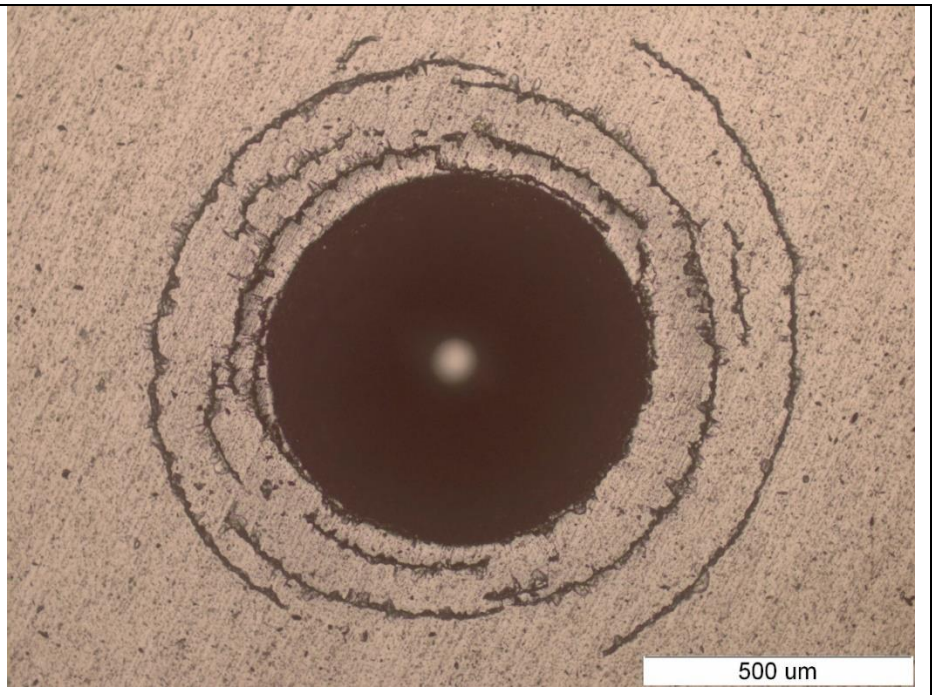
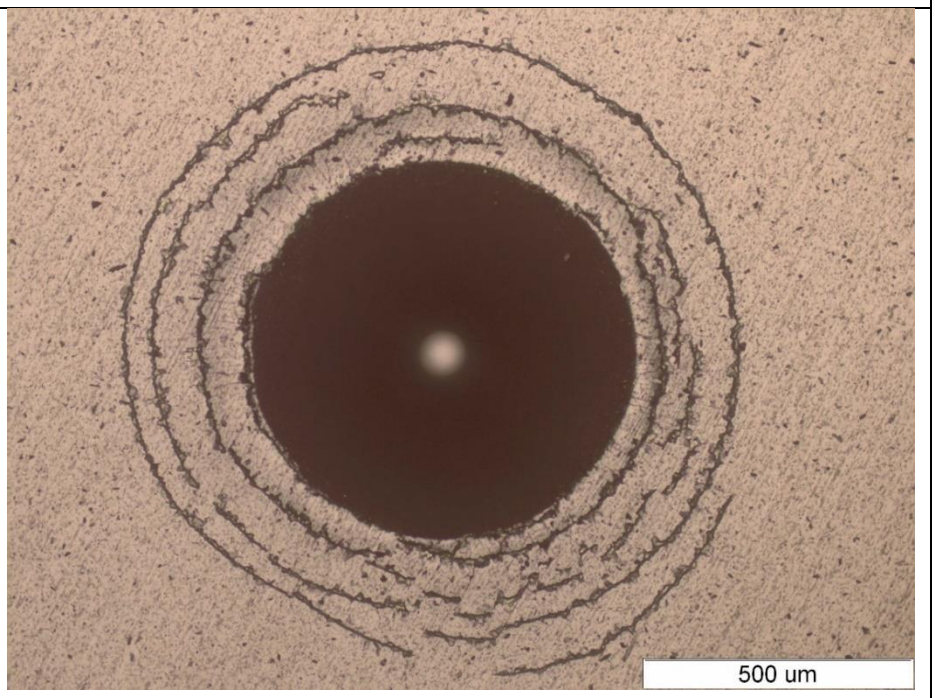
Prilog 17. Slike mjerenja debljine kalostestom za tragove 1, 2, 3 i 4.

Trag 1	
Trag 2	

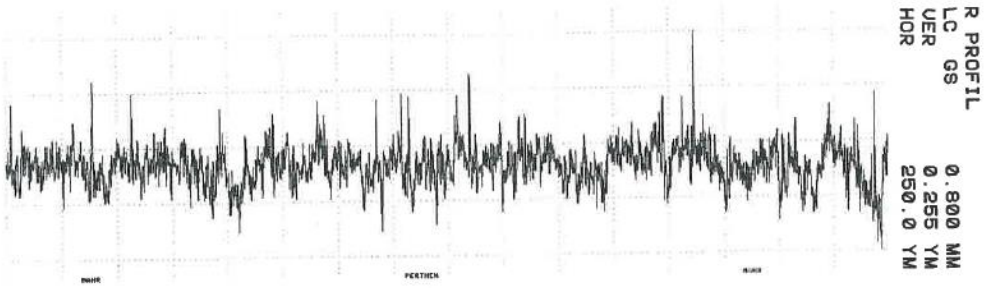
Trag 3	684,7 um 645,3 um 284,7 um 320 um 500 um
Trag 4	830 um 859,3 um 689,3 um 674 um 500 um

Prilog 18. Tragovi ispitivanja adhezivnosti prevlake po VDI testu.

Trag 1	
Trag 2	

Trag 3	
Trag 4	

Prilog 20. Profil hrapavosti i tablične vrijednosti ispitivanja hrapavosti legure TiAl6V4.



perthometer S8P 4.5

Perthen

LT	5.600 MM
LM	4.000 MM
VB	12.50 YM

LABORATORIJ
ZA PRECIZNA MJERENJA
DUZINA

FAKULTET STROJARSTVA
I BRODOGRADNJE
ZAGREB

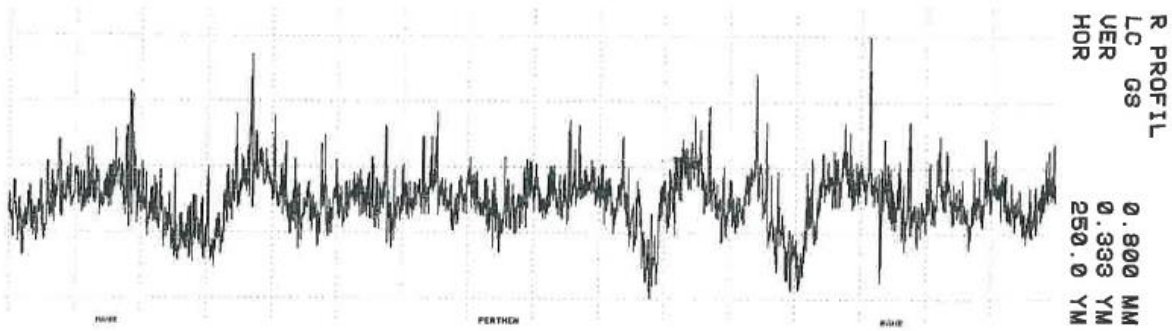
OBJEKT:UZORAK 2

NR.:28.6.2018.
NAME:G.BARSIC

MESS.-NR.: 6
T1 RHT 6-50 50 6

	KENNWERT		STATISTIK N = 6						
	LC GS 0.800 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	1.030	0.180	0.436	1.236	0.800		
2	RZ	YM	0.807	0.108	0.279	0.974	0.694		
3	RA	YM	0.089	0.019	0.045	0.112	0.067		
4	RP	YM	0.732	0.139	0.363	0.955	0.592		
5	RPM	YM	0.493	0.061	0.153	0.562	0.408		
6	WT	YM	0.869	0.669	1.547	1.851	0.304		
7	RT	YM	1.166	0.222	0.558	1.459	0.901		
8	PT	YM	1.670	0.689	1.521	2.640	1.118		

Prilog 21. Profil hrapavosti i tablične vrijednosti ispitivanja hrapavosti prevlake TiN/TiCN.



perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen

LT	5.600 MM
LM	4.000 MM
VB	12.50 YM

LABORATORIJ
ZA PRECIZNA MJERENJA
DUZINA

FAKULTET STROJARSTVA
I BRODOGRADNJE
ZAGREB

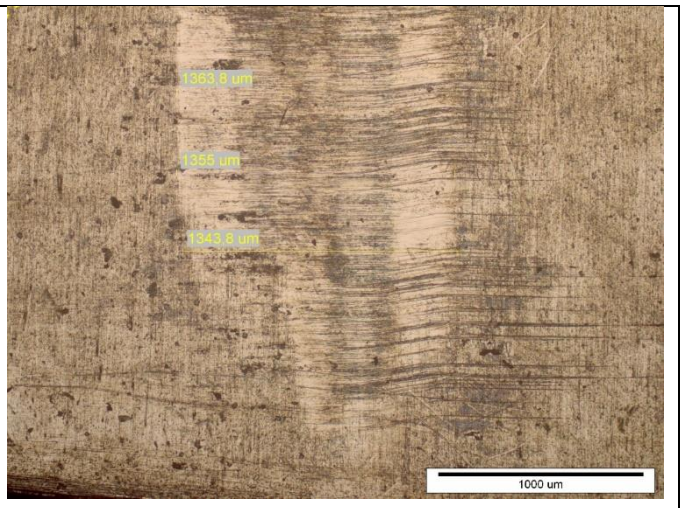
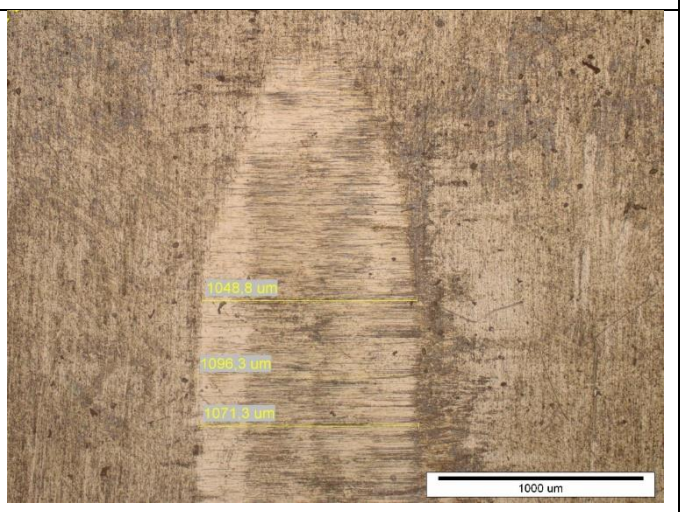
OBJEKT:UZORAK 1

NR.:28.6.2018.
NAME:G.BARSIC

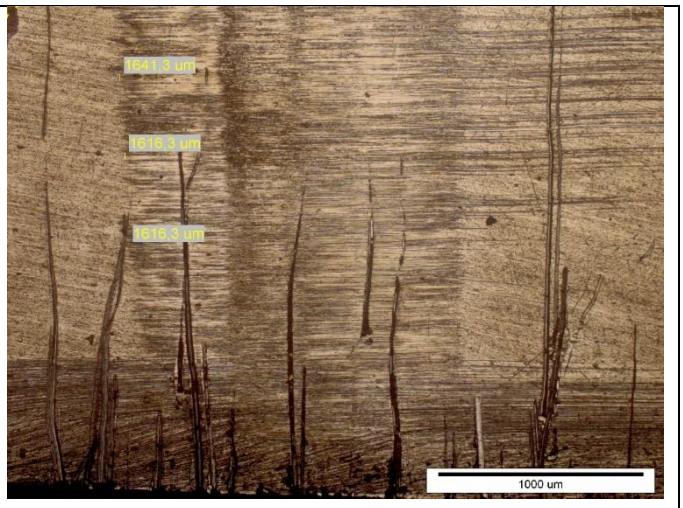
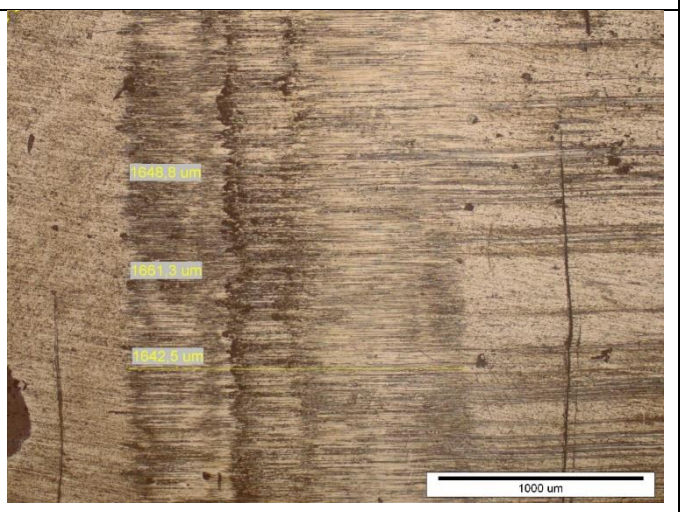
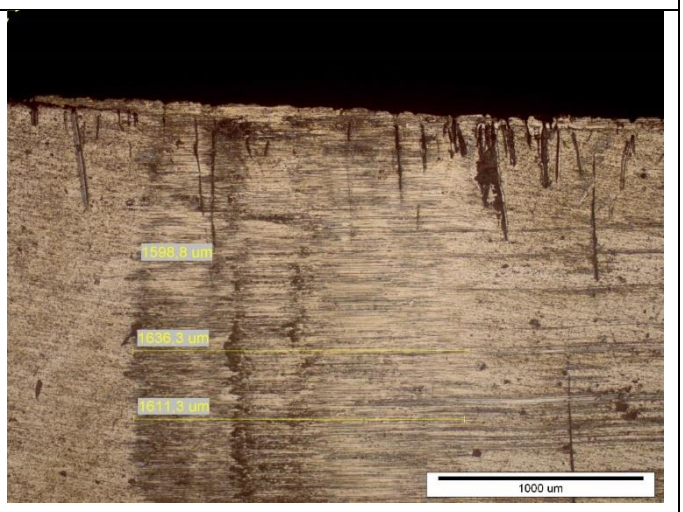
MESS.-NR.: 6
T1 RHT 6-50 50 6

	KENNWERT		STATISTIK N = 6						
	LC GS 0.800 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	1.149	0.275	0.784	1.628	0.844		
2	RZ	YM	0.833	0.154	0.375	1.028	0.653		
3	RA	YM	0.089	0.015	0.037	0.109	0.072		
4	RP	YM	0.772	0.239	0.641	1.135	0.494		
5	RPM	YM	0.504	0.099	0.257	0.639	0.382		
6	WT	YM	0.436	0.066	0.172	0.542	0.371		
7	RT	YM	1.212	0.268	0.742	1.656	0.915		
8	PT	YM	1.399	0.217	0.619	1.772	1.153		

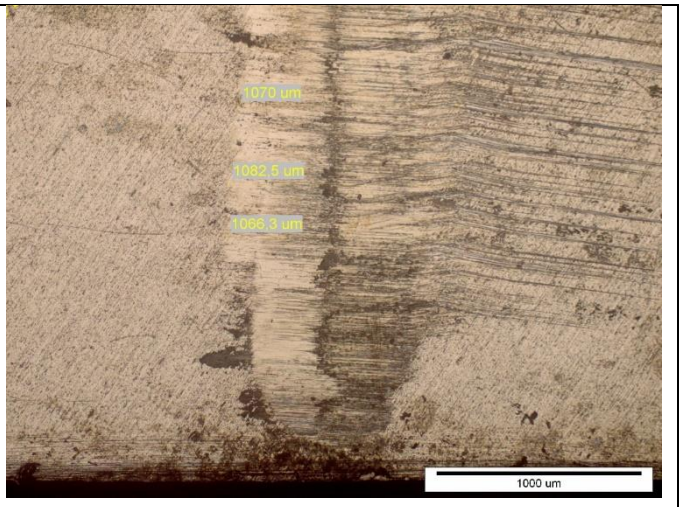
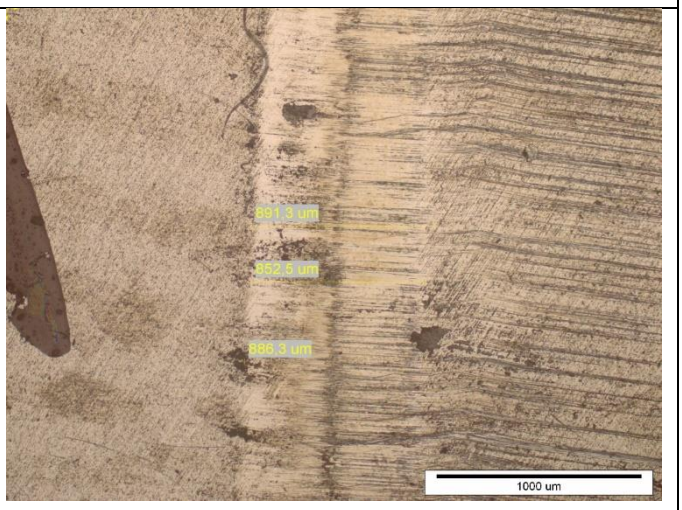
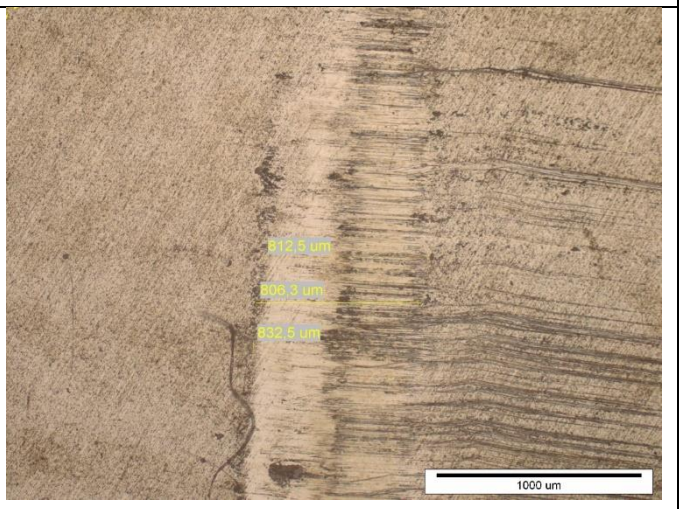
Prilog 22. Trag 1 ispitivanja adhezijskog trošenja za titanovu leguru TiAl6V4 pri opterećenju od 78,48 N.

Početak	
Sredina	
Kraj	

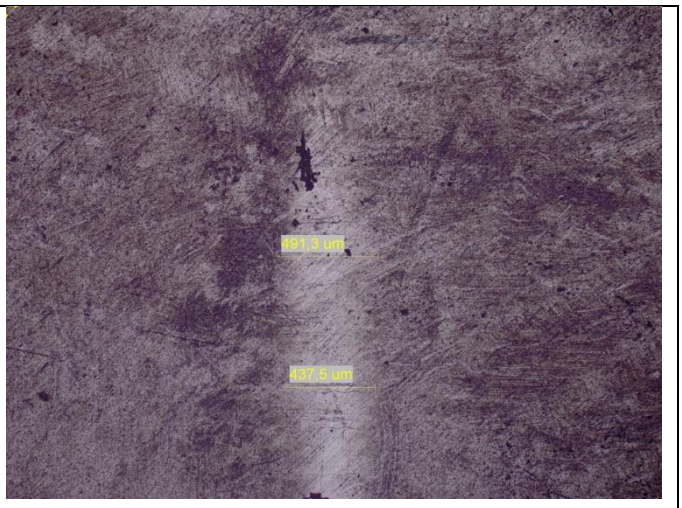
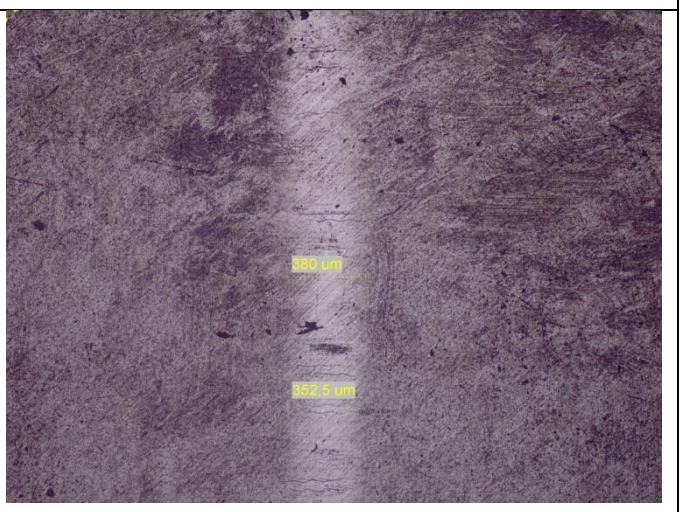
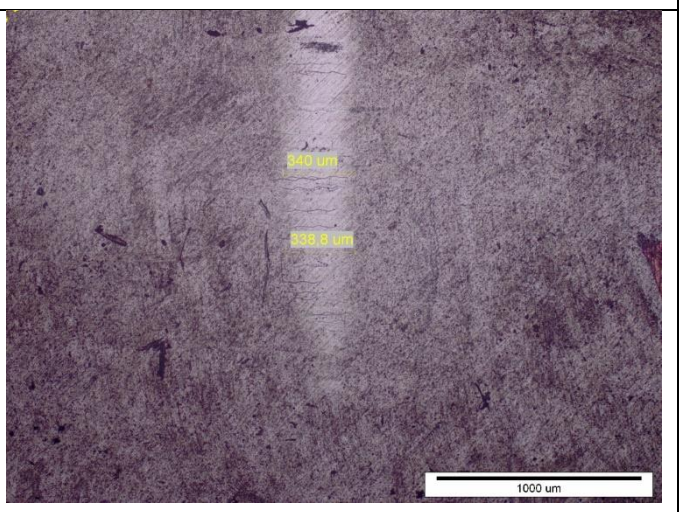
Prilog 23. Trag 2 ispitivanja adhezijskog trošenja za titanovu leguru TiAl6V4 pri opterećenju od 156,96 N.

Početak	
Sredina	
Kraj	

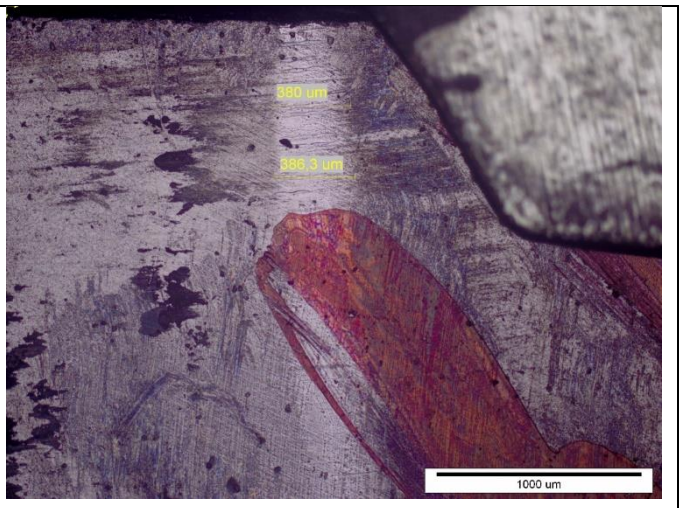
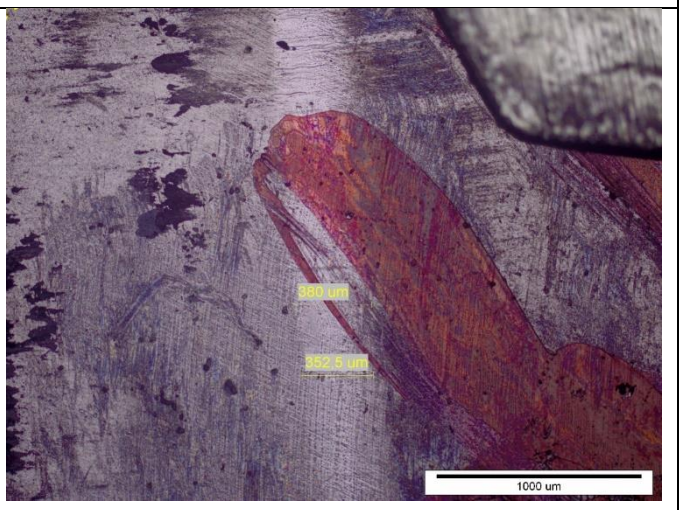
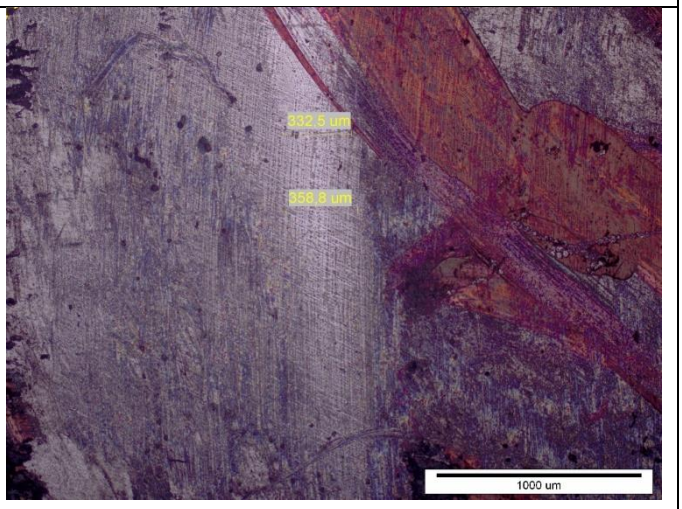
Prilog 24. Trag 3 ispitivanja adhezijskog trošenja za titanovu leguru TiAl6V4 pri opterećenju od 235,44 N.

Početak	
Sredina	
Kraj	

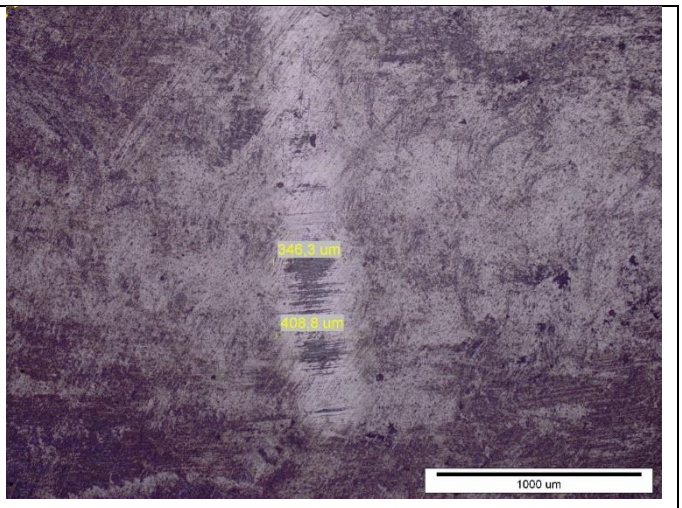
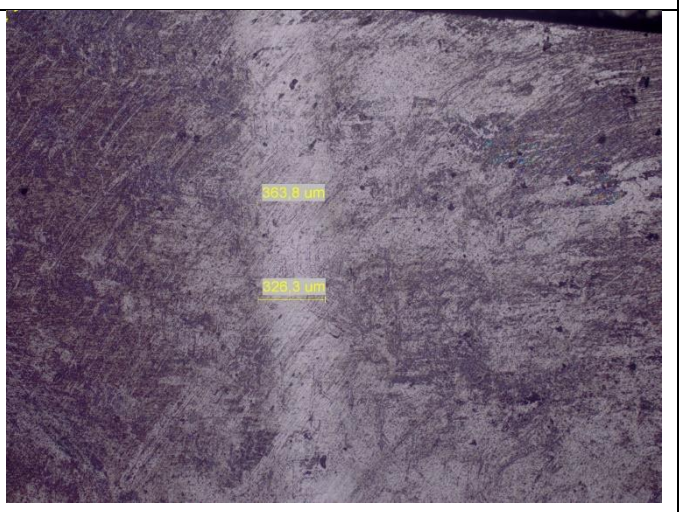
Prilog 25. Trag 4 ispitivanja adhezijskog trošenja za prevlaku TiN/TiCN pri opterećenju od 78,48 N.

Početak	
Sredina	
Kraj	

Prilog 26. Trag 5 ispitivanja adhezijskog trošenja za prevlaku TiN/TiCN pri opterećenju od 156,96 N.

Početak	
Sredina	
Kraj	

Prilog 27. Trag 6 ispitivanja adhezijskog trošenja za prevlaku TiN/TiCN pri opterećenju od 235,44 N.

Početna	
Sredina	
Kraj	