Promjena svojstava titanijeve legure Ti6Al4V nitriranjem i PACVD prevlačenjem

Grubišić, Josip

Master's thesis / Diplomski 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:235:425282

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

DIPLOMSKI RAD

Josip Grubišić

Zagreb,2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Prof.dr.sc. Darko Landek

Student:
Josip Grubišić

Zagreb,2018.

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

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Darku Landeku na vremenu, savjetima i beskompromisnoj pomoći.

Zahvaljujem se tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pristupačnosti i pomoći tokom izrade diplomskog rada.

Na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog školovanja.

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:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **JOSIP GRUBIŠIĆ** Mat. br.: 0035196498

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Promjena svojstava titanijeve legure Ti6Al4V nitriranjem i PACVD prevlačenjem**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Modifying the properties of titanium alloy Ti6Al4V applying nitriding and PACVD coating**

Opis zadatka:

Zbog biokompatibilnosti te povoljnih mehaničkih i korozijskih svojstava titanijeva legura Ti6Al4V se primjenjuje za implantate u medicini. Za postizanje povišene otpornosti na kontaktne pritiske i trošenje legura se dodatno modificira i prevlači biokompatibilnim prevlakama. U radu treba opisati svojstva i medicinsku primjenu titanijeve legure Ti6Al4V te mogućnosti njenog nitriranja u plazmi i prevlačenja postupkom PACVD.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti radne parametre i provesti postupke nitriranja u plazmi i PACVD prevlačenja titanijeve legure Ti6Al4V prevlakom TiN/TiCN. Na proizvedenim uzorcima ispitati hrapavost, debljinu i adhezivnost prevlake, mikrostrukturu površinskog sloja i otpornost na elektrokemijsku koroziju. Usporedbom rezultata ispitivanja neprevučenih i prevučenih uzorka procijeniti utjecaj provedenih postupaka na mehanička i korozijska svojstva ispitane legure.
U radu treba navesti korištenu literaturu i dobivenu stručnu pomoć.

Zadatak zadan:
27. rujna 2018.

Rok predaje rada:
29. studenog 2018.

Predviđeni datum obrane:
05. prosinca 2018.
06. prosinca 2018.
07. prosinca 2018.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA VI
POPIS OZNAKA VII
SAŽETAK VIII
SUMMARY IX
1.UVOD 1
2.KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA TITANIJEVIH LEGURA 2
2.1. Kristalna struktura i osnovna svojstva titanija 2
2.2. Podjela legura titanija: 3
2.3.1. Legure α tipa 3
2.3.2. Legure β tipa 4
2.3.3. Legure α+β tipa 4
2.4 Biomedicinske legure titanija 5
3. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA TITANIJEVIH LEGURA 9
3.1. Postupci modificiranja površina 9
3.1.1. Toplinsko-kemijski postupci modificiranja 9
3.1.2. Oksidacija 10
3.1.3. Nitriranje 11
3.2. Postupci prevlačenja površina 13
3.2.1. Navarivanje i nataljivanje 14
3.2.2. Toplinsko – mehaničko prevlačenje 14
3.2.3. Kemijsko prevlačenje 14
3.2.4.Elekrokemijsko prevlačenje 15
3.2.5. Implantacija iona 16
3.2.6. Postupci prevlačenja u parnoj fazi 17
3.2.6.1. Postupak CVD 17
3.2.6.2. Postupak PA CVD 18
4. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA 19
4.1 Ispitivanja istosmjernom strujom 19
4.2 Elektrokemijska impendancijska sprektroskopija 20
5. PRIPREMA UZORAKA 21

6. ISPITIVANJE SVOJSTAVA POVRŠINE 25
6.1 Ispitivanje debljine prevlake 25
6.2. Ispitivanje hrapavosti 31
6.3. Ispitivanje adhezivnosti prevlake 34
7. ANALIZA KORODIRANE POVRŠINE 36
8. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA 38
8.1 Priprema i provedba ispitivanja 38
8.2 Potencijal otvorenog strujnog kruga 39
8.2 Elektrokemijska impendancijska sprektroskopija 43
9. MIKROSTRUKTURA RUBNOG SLOJA 49
10. ZAKLJUČAK 51
11. LITERATURA 52
Prilog 1: Ispitivanje debljine prevlake 54
Prilog 2: Ispitivanje hrapavosti 57
Prilog 3. Elektrokemijska isptivanja 61

POPIS SLIKA

Slika 1. Elementarne ćelije a) α titanija i b) β titanija [2] 2
Slika 2: Mikrostrukture titanijevih legura (povećanje 200:1):..... 5
Slika 3. Implantati izrađeni od metalnih biomaterijala [5] 6
Slika 4. Usporedba modula elastičnosti kosti i različitih metalnih biomaterijala [20] 8
Slika 5. Prikaz borirane površine Ti–6Al–4V legure slikane sa optičkim mikroskopom (a) i b) slika) i SEM-om (c) i d) slika) [9] 10
Slika 6. Prikaz nastanka TiO_2 spoja [19] 11
Slika 7. Raspored tvrdoće u presjeku nitriranog obratka [18] 12
Slika 8. Prikaz temperature i debljine sloja različitih postupaka prevlačenja [12]..... 13
Slika 9. Prikaz potrebne opreme i sheme postupka za anodnu oksidaciju [11]..... 15
Slika 10. Implantacija iona u čvrstu površinu obratka [18]..... 16
Slika 11. Prikaz postupka ionske implantacije [18]..... 16
Slika 12. Shematski prikaz CVD uređaja [15]..... 17
Slika 13. Shematski prikaz opreme za PA CVD postupak [12] 18
Slika 14. Elektrokemijska ćelija [17]..... 19
Slika 15. Shema određivanja parametara korozije metodom EIS-a [14]..... 20
Slika 16. Dimenzije ispitnih uzoraka..... 21
Slika 17. Uređaj Olymus X za određivanje kemijskog sastava 22
Slika 18. Uređaj za nitriranje u plazmi i prevlačenje postupkom PACVD 23
Slika 19. Uzorci uliveni u polimernu masu 24
Slika 20. Kalotester TRIBOtehnic..... 25
Slika 21. Karakteristične veličine na tragu trošenja nakon ispitivanja kalotestom 26
Slika 22., Trag trošenja (1) nakon ispitivanja kalotestom 27
Slika 23. Metalografska analiza: a) uzorci uliveni u polimernu masu, b) svjetlosni mikroskop OLYMPUS GX51 28
Slika 24. Prikaz debljine sloja uzorka prevučenog TENIFER postupkom..... 29
Slika 25. Prikaz debljine sloja uzorka nitriranog u plazmi..... 29
Slika 26. Prikaz debljine sloja TiN/TiCN na uzorku prevučenom postupkom PACVD..... 30
Slika 27. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_{max} za uzorke 31
Slika 28. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_z za uzorke..... 32
Slika 29. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_a za uzorke..... 32

Slika 30. Tvrdomjer korišten za ispitivanje adhezivnosti prevlake 34
Slika 31. Razredi adhezivnosti prema Rockwell C metodi testu 35
Slika 32. Izgled površine prevlake nakon utiskivanja indentora prema metodi Rockwell 35
Slika 33. Polazno stanje (povećanje 50x) 36
Slika 34. Uzorak prevučen TENIFER postupkom (povećanje 50x) 36
Slika 35. Uzorak nitriran u plazmi (povećanje 50x) 37
Slika 36. PACVD postupak (povećanje 50x) 37
Slika 37. Uzorak uronjen u elektrolit 38
Slika 38. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za polazno stanje Ti6Al4V 39
Slika 39. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V prevučen TENIFER postupkom 40
Slika 40. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V plazma nitriran 40
Slika 41. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V prevučen PACVD postupokom 41
Slika 42. Dijagram potencija otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu 42
Slika 43. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za polazno stanje uzorka 44
Slika 44. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za uzorak prevučen TENIFER postupkom 45
Slika 45. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za uzorak nitriran u plazmi 46
Slika 46. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za PACVD prevučen uzorak 47
Slika 47. Prikaz rubnog sloja uzorka prevučenog u TENIFER kupci 49
Slika 48. Prikaz rubnog sloja uzorka nitriranog u plazmi 49
Slika 49. Prikaz rubnog sloja uzorka prevučenog PACVD postupkom 50
Slika 50. Trag trošenja (2) nakon ispitivanja kalotestom 54
Slika 51. Trag trošenja (3) nakon ispitivanja kalotestom 55
Slika 52. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (0) 57
Slika 53. Profil hrapavosti za uzorak (0) 57
Slika 54. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (1) 58
Slika 55. Profil hrapavosti za uzorak (1) 58
Slika 56. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (2) 59
Slika 57. Profil hrapavosti za uzorak (2) 59
Slika 58. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (3) 60
Slika 59. Profil hrapavosti za uzorak (3) 60
Slika 60. Parametri isptivanja za uzorak (0) 61

Slika 61. Parametri isptivanja za uzorak (1) 61
Slika 62. Parametri isptivanja za uzorak (2) 62
Slika 63. Parametri isptivanja za uzorak (3) 62

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva čistog titanija [3] 3
Tablica 2. Mehanička svojstva biomedicinskih legura na bazi titana [5]..... 8
Tablica 3. Podjela uzoraka prema postupku prevlačenja površinskog sloja 21
Tablica 4. Kemijski sastav legure Ti6Al4V 22
Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja 23
Tablica 6. Parametri ispitivanja debljine prevlake 25
Tablica 7. Promjer traga trošenja nakon ispitivanja prevlake na kalotesteru 27
Tablica 8. Amplitudni parametri hrapavosti ispitnih uzoraka 31
Tablica 9. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka 33
Tablica 10. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak u polaznom stanju..... 44
Tablica 11. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak prevučen TENIFER postup 45
Tablica 12. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak nitriran u plazmi 46

POPIS OZNAKA

CPE_{dl}	Ss^ncm^2	konstantno fazni element dvosloja
CPE_{ok}	Ss^ncm^2	konstantno fazni element oksidnog sloja
CPE_{pr}	Ss^ncm^2	konstantno fazni element prevlake
D	mm/mm	Promjer kuglice
E	mV	Potencijal
Ekor	mV	Korozijski potencijal
Eok	mV	Potencijal otvorenog strujnog kruga
I	A	Jakost struje
Ra	µm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
Rd	N/mm2	Dinamička izdržljivost
Re	N/mm2	Granica tečenja
Rm	N/mm2	Vlačna čvrstoća
Rok	Ωcm2	otpor oksidnog sloja
Rp	kΩcm2	Polarizacijski otpor
Rpr	Ωcm2	otpor prevlake
S	m2	Površina radne elektrode
X	µm	Debljina vanjskog prstena
Y	µm	Udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena

SAŽETAK

U radu su prikazana ispitivanja korozijskih svojstava titanijeve legure Ti6Al4V. Ispitivani su uzorci legure koji su prevučeni TENIFER postupkom, nitrirani u plazmi, prevučeni PACVD dupleks postupkom (plazma nitrirano + TiN/TiCN) te legura u polaznom stanju. Provedena su ispitivanja otpornosti na koroziju i karakterizacija svojstava prevlake (adhezivnost, debljina prevlake) te analiza mikrostrukture površinskog sloja. Postupci ispitivanja otpornosti na koroziju u fiziološkoj otopini provedeni su postupkom elektrokemijske impendancijske sprektroskopije. Adhezivnost prevlake ispitivana je metodom Rockwell C dok je mikrostruktura anaizirana na svjetlosnom mikroskopu. Prema rezultatima ispitivanja najbolju otpornost na koroziju pokazali su uzorci nitrirani u plazmi.

Ključne riječi: Ti6Al4V, PACVD nitriranje u plazmi, adhezivnost prevlake, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

This paper presents the tests of corrosion properties of titanium alloy Ti6Al4V. The alloy samples that were tested were coated with TENIFER process, plasma nitrated, coated with PACVD duplex process (plasma nitride + TiN/TiCN) and alloy in the initial state. Corrosion resistance tests, characterization of coating properties (adhesion, coat thickness) and microstructure analysis of the surface layer were carried out. Corrosion resistance methods in psysiological saline were performed by electrochemical impendance spraying. The adhesiveness of the coating was carried out by the Rockwell C method while the microstructure was observed on a light microscope. According to the results of tests the best corrosion resistance showed nitrated plasma samples.

Key words: Ti6Al4V, PACVD, plasma nitrite, coating adhesion, electrochemical tests

1.UVOD

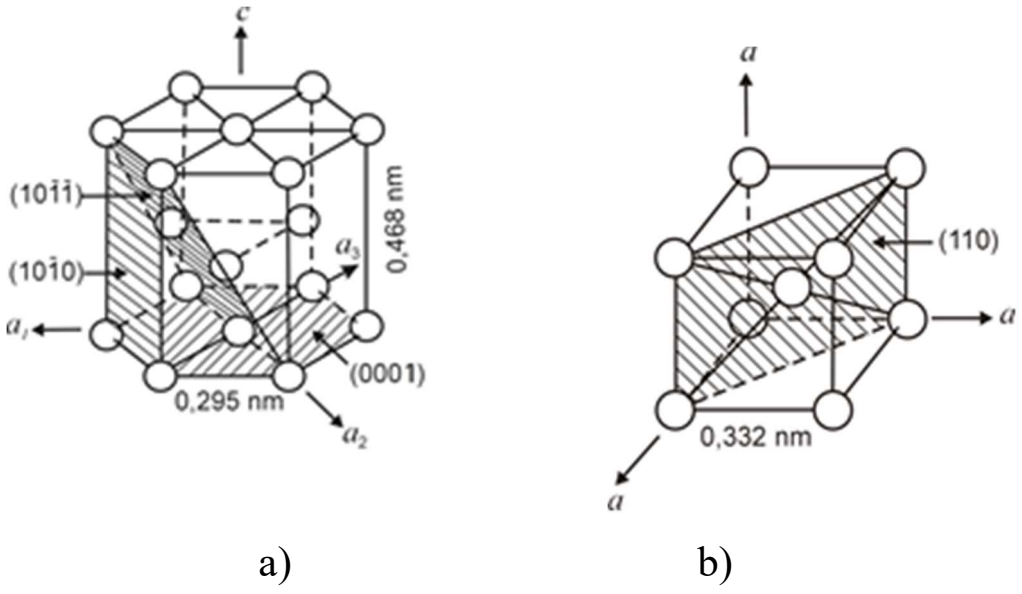
Titanijeve legure i titanij se koriste kao materijal implantata još od pedesetih godina prošlog stoljeća. Posljednjih desetljeća njegova upotreba postaje sve veća. Osim u biomedicini primjenu nalazi u svemirskoj industriji, zrakoplovstvu, kemijskoj industriji, automobilskoj industriji itd.

Titanij je metal srebrnosive boje i visokog sjaja, deveti je element po udjelu u Zemljinoj kori. Biološki je kompatibilan s ljudskim kostima i tkivom što ga čini idealnim materijalom za izradu medicinskih implantata. Vrlo je bitno od kojih materijala su izrađeni i kakva svojstva imaju implantati jer oni direktno utječu na kvalitetu zahvata te životni vijek. U većini slučaja se ne koristi čisti titanij, već je on legiran različitim elementima (Al, V, Mo, Nb…). Svojstva legiranog titanija se uobičajeno poboljšavaju postupcima modificiranja i prevlačenja. Pri tome se posebno nastoji povećati otpornost na trošenje uz zadržavanje dobre otpornosti na koroziju. U navedenom cilju u radu će se istražiti utjecaj postupaka nitriranja i prevlačenja prevakom TiN/TiCN na mehanička i korozijska svojstva titanijeve legure Ti6Al4V

2.KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA TITANIJEVIH LEGURA

2.1. Kristalna struktura i osnovna svojstva titanija

Komercijalni titanij može se pronaći u četiri klase čistoće, koje ovise o sadržaju malih količina kisika, ugljika, željeza, vodika i dušika. Količine tih elemenata značajno mijenjaju njegova svojstva [1]. Titanij je prijelazni materijal koji propada 4.b skupi periodnog sustava elemenata. U spojevima je najčešće II – IV valentan. Zbog nepotpune vanjske ljuske stvara čvrste otopine s većinom supstitucijskih elemenata. Titanij može kristalizirati u dvije alotropske modifikacije (slike 1) ovisno o termodinamičkim uvjetima. Zbog njegove kristalne rešetke postoji specifično stanje elektrona koje dopušta stvaranje jakih međuatomskih veza. Posljedica ovog svojstva je relativno mala gustoća (4,5 g/cm^3) i velika čvrstoća. Titanij posjeduje veliku otpornost na koroziju i za oko 30% je više čvrstoće od čelika uz 50% nižu gustoću. Pri niskim temperaturama ima gusto složenu heksagonsku strukturu koja je poznata kao α faza, dok pri višim temperaturama struktura prelazi u volumno-centriranu kubičnu, poznatiju kao β faza. Na temperaturu faznog prijelaza utječu suptitucijski i intersticijski elementi, tj. čistoća osnovnog metala. Temperatura prijelaza pri idealnim uvjetima je 882°C. Na slici 1a prikazana je heksagonska elementarna ćelija α faze. Elementarna ćelija kubične prostorno-centrirane β faze prikazana je na slici 1b.



a) b)

Slika 1. Elementarne ćelije a) α titanija i b) β titanija [2]

Dodavanjem legirajućih elemenata u čisti titanij dolazi do precipitacije sekundarnih faza ili do stvaranje čvrste otopine pri čemu se u oba slučaja značajno povećava čvrstoća legure u odnosu na čisti metal. Fini precipitati nastaju procesom starenja metastabilne strukture koja se dobiva brzim hlađenjem iz β područja. Heksagonska gusto složena struktura α faze ima višu vrijednost modula elastičnosti od kubično volumno centrirane strukture β faze. Dodatkom elemenata koji stabiliziraju β fazu omogućava se snižavanje modula elastičnosti ovih legura. Od svih legura koje se koriste kao biomedicinski materijali, titanij i njegove legure imaju vrijednosti modula elastičnosti najsličnije vrijednostima modula elastičnosti kosti (tablica 1.).

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva čistog titanija [3]

Gustoća [kg/m^3]	4500
Talište [ºC]	1670
Modul elastičnosti [N/mm^2]	110000
Toplinska rastezljivost [10 $^{-6}$/K]	9
Vlačna čvrstoća [N/mm^2]	250…700
Istezljivost [%]	>10
Lomna žilavost K_{IC} [MN/m$^{3/2}$]	80
Dinamička izdržljivost R_d [N/mm^2]	< 650

2.2. Podjela legura titanija:

Postoje tri najčešće klasifikacijske skupine legura titanija: α, α+β i β tipa. Ta klasifikacija dolazi prema njihovom položaju u pseudo-binarnom presjeku faznog dijagrama sa β-izomorfnim stabilizatorima [2].

Legure koje sadrže stabilizatore α faze (Al, B, Ga, Ge) poznate su kao legure α tipa ili α legure, dok se one koje sadrže 1-2 vol.% β-stabilizatora i oko 5-10 vol.% β faze označavaju kao „približno α“ legure. S povećanjem udjela β stabilizatora (Nb, Mo, Cr, Co), javljaju se legure α+β tipa. One sadrže 10 – 30% β faze u mikrostrukturi. Legure sa još više β-stabilizatora, u kojima se β faza može zadržati brzim hlađenjem, poznate su kao metastabilne β legure. One mogu procesom starenja prijeći u legure α+β tipa. Većina biomedicinskih legura titana pripada skupini α+β ili metastabilnim β legurama [2].

2.3.1. Legure α tipa

U α legurama je mala brzina difuzije elemenata koji uzrokuju krhkost. Zbog toga ih je najbolje upotrebljavati pri višim temperaturama, iako neke α legure imaju dobra svojstva i pri

nižim temperaturama. Glavna obilježja α legura jesu zavarljivost, čvrstoća, stabilnost pri povišenim temperaturama i žilavost. Otpornost na koroziju se ne razlikuje previše od drugih legura na bazi titanija, ali α legure se teže oblikuju deformiranjem. Mehanička svojstva su im neosjetljiva na mikrostrukturu. [4]. Najpoznatija legura ovog tipa je TiAl5Sn2,5 koja ima dobru oksidacijsku i korozijsku postojanost i dobru postojanost pri niskim temperaturama. Upotrebljava se za izradu svemirskih letjelica i zrakoplova. Legure „približno α“ tipa koje nastaju sporim hlađenjem legura iz β područja imaju (na sobnoj temperaturi) niže vrijednosti vlačne čvrstoće, duktilnosti i dinamičke izdržljivosti. Ipak ove legure imaju veću otpornost na puzanje zbog načina nastanka te bolju lomnu žilavost. Ovi utjecaji na mehanička svojstva proizlaze iz veličine zrna, oblika zrna i iz strukture granica zrna. Većina „približno α“ legura može se toplinski obrađivati i kovati u α+β faznom području, tako da su primarna α zrna uvijek prisutna u mikrostrukturi [1].

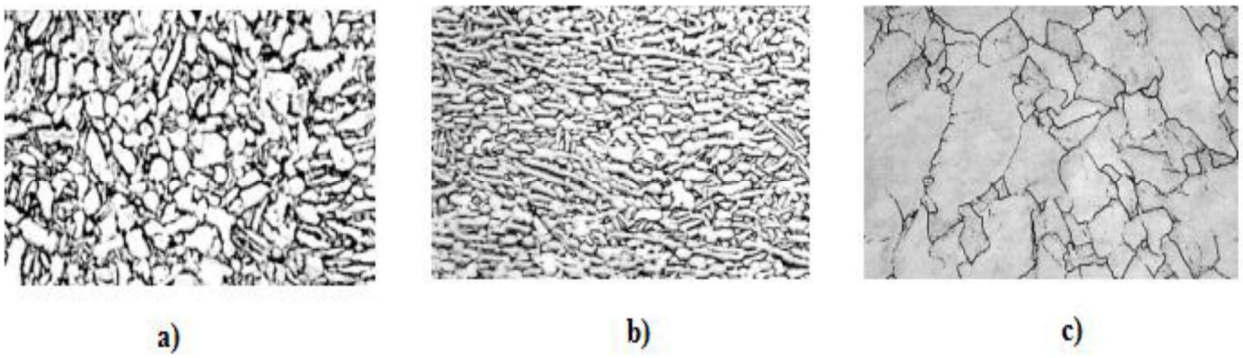
2.3.2. Legure β tipa

β legure su one legure koje sadrže dovoljnu količinu β stabilizatora da prošire α+β područje do sobne temperature. Potpuno stabilna β faza nastaje pri još većim udjelima β stabilizatora. Elementi koji se dodaju u tu svrhu su krom, molibden, željezo i vanadij. Čvrstoća ovih legura je pri sobnoj temperaturi podjednaka kao i za α+β legure, ali pri povišenim temperaturama imaju puno lošija mehanička svojstva. B legure imaju odličnu mogućnost oblikovanja. Glavna svojstva su joj povećana kovkost, obradivost u hladnom stanju i visoka čvrstoća. Također imaju veću gustoću od ostalih legura i čistog titanija. Imaju dobru zavarljivost i dobro se oblikuju pri sobnoj temperaturi zbog toga se često koriste u dentalnoj primjeni [1]

2.3.3. Legure α+β tipa

Legure α + β tipa su one legure koje nastaju kombinacijom udjela α i β faze. Kombinacijom tih legura dobivamo optimalni balans svojstava. Također te legure imaju dovoljnu količinu β stabilizatora da prošire α + β područje do sobne temperature. Različitim postupcima toplinsko–mehaničke obrade dobivaju se različite mikrostrukture i svojstva (slika 2.). Bitno svojstvo ovih legura je da se lakše oblikuju od legura α tipa, ali se teže zavaruju. Najpoznatija i najvažnija legura ove skupine je Ti6Al4V. Zbog odličnih mehaničkih svojstava

i dobre dostupnosti ona se uobičajeno koristi kao biomedicinski materijal. Također većina do sada proizvedenih titanijevih legura je α + β tipa [1,4].



Slika 2: Mikrostrukture titanijevih legura (povećanje 200:1):

a) α legura b) α + β legura c) β legura

2.4 Biomedicinske legure titanija

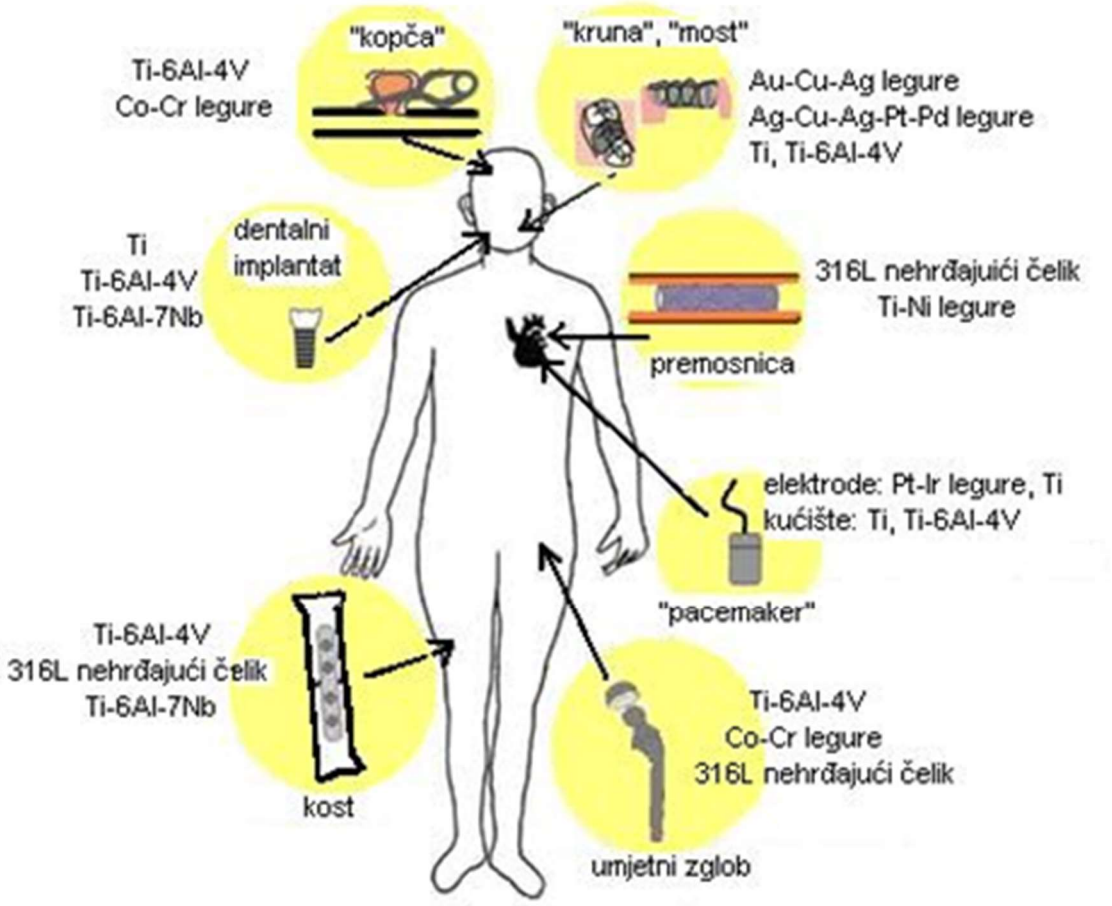
Biomaterijali su materijali na prirodnoj ili umjetnoj bazi koji se koriste za proizvodnju implantata. Oni se također koriste za zamjenu oštećene ili bolesne strukture kosti da bi joj se vratila prvobitna funkcija. Implementiraju se u različite dijelove ljudskoga tijela. Najčešće područje primjene im je u implantatima ugrađenim u koljenima, ramena i laktove te u primjeni za srčane zaliske, dentalne dijelove, stentove u arterijama itd. Također se koriste kao srčani simulatori, za rekonstruiranje urinarnog trakta i zamjenu kralješaka. Na slici 3. prikazano je nekoliko primjera implantata. Iz slike se vidi da se osim legura titanija za implantate koriste i legure CoCrMo te nehrđajući čelici legirani s titanijem.. [5].

Izbor biokompatibilnog materijala za specifičnu primjenu općenito ovisi o njegovim mehaničkim svojstvima (vlačnoj i savojnoj čvrstoći, dinamičkoj izdržljivosti, modulu elastičnosti, istezljivosti, žilavosti i dr.), kemijskim svojstvima površine te otpornosti na koroziju i trošenje.

Nakon pet do deset godina stari implantati se uobičajeno trebaju zamijeniti novima te je stoga izražena potreba za sve boljim i kvalitetnijim materijalima. Optimalni biomaterijali za implantate trebaju imati izvrsnu biokompatibilnost, visoku čvrstoću i dinamičku izdržljivost te nizak modul elastičnosti. Također ne smiju korodirati u dodiru s tjelesnim tekućinama, ne

smiju biti otrovni za ljudsko tijelo te moraju biti otporni na umor površine i ostale mehanizme trošenja.

[5]



Slika 3. Implantati izrađeni od metalnih biomaterijala [5]

Implantat koji služi kao zamjena za kost mora imati vrijednost modula elastičnosti koja je jednaka ili bliska onoj od kosti (slika 4.). Ta vrijednost varira između 4 i 40 GPa, ovisno o tipu kosti i smjeru mjerenja.

Za postizanje što dužeg vijeka trajanja implantata i da bi se bi se izbjegla zamjena implantata ponovnom operacijom, izbor materijala se temelji na kombinaciji visoke čvrstoće, visoke otpornosti na trošenje, niskog modula elastičnosti i visoke otpornosti na koroziju. Mala

otpornost na trošenje može dovesti do otpuštanje metalnih iona u okolišnje tkivo. Ti ioni nisu kompatibilni sa ljudskim tijelom te stoga mogu izazvati alergijske i toksične reakcije.

Sličnost modula elastičnosti implantata i kosti važna je zbog ravnomjernog rasporeda naprezanja i elastičnih deformacija mehaničkog sustava „implantat - kost“ koje održavaju zdravlje kosti i sprječavaju njenu razgradnju i atrofiranje. Zdrava kost (npr. bedrena) izložena je srednjim tlačnim naprezanjima koja se mogu odrediti prema izrazu [20]:

$$\sigma_{\text{kosti}} = \frac{E_{kosti} \cdot F}{E_{kosti} \cdot A_{kosti}} = \frac{F}{A_{kosti}} \quad (1)$$

Kost s ugrađenim implantatom izložena je srednjem naprezanju koji se može odrediti izrazom [20]:

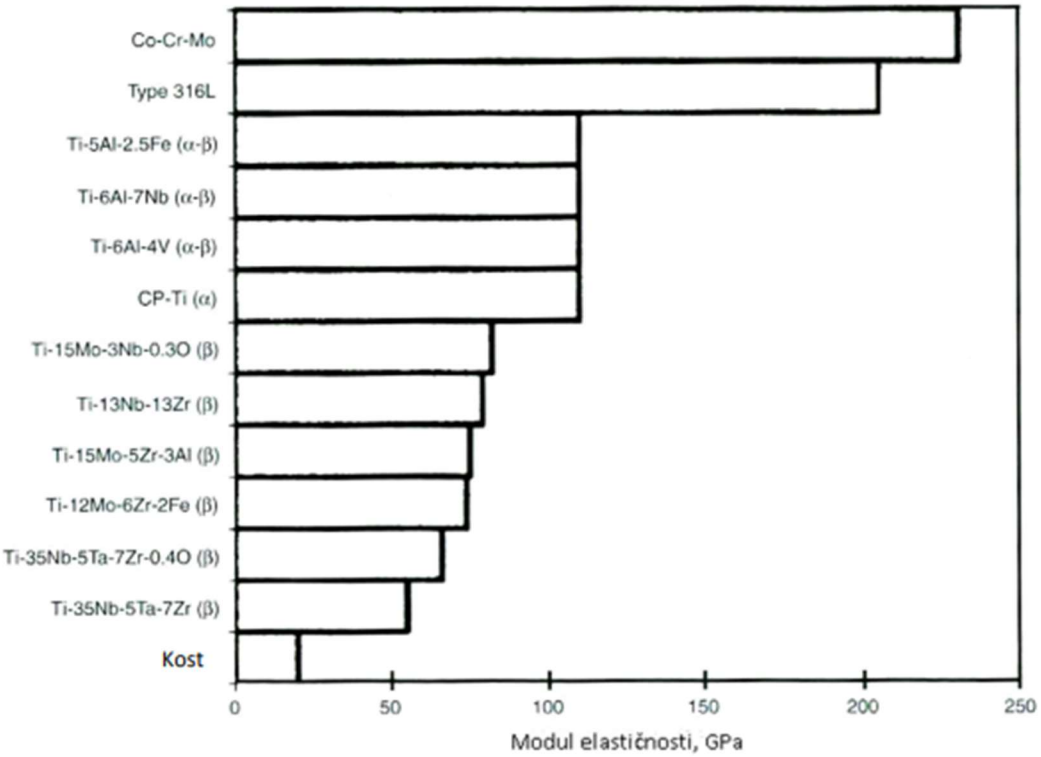
$$\sigma_{\text{kosti}} = \frac{E_{kosti} \cdot F}{E_{kosti} \cdot A_{kosti} + E_{impl} \cdot A_{impl}} \quad (2)$$

Pri čemu su oznake veličina u jednadžbama sljedeće:

- σ_{kosti} - naprezanje kosti
- E_{kosti} - modul elastičnosti kosti
- F – sila u osnovnom smjeru orijentacije kosti
- A_{kosti} – površina poprečnog presjeka kosti
- $A_{impl.}$ – površina poprečnog presjeka implantata

Iz izraza (1) i (2) slijedi da će kost s implantatom biti manje opterećena i manje izložena elastičnim deformacijama ako je produkt $E_{impl} \cdot A_{impl}$ veći. Njegovo smanjenje moguće je smanjenjem površine poprečnog presjeka i izborom materijala s nižim modulom elastičnosti. Suvremeni materijali, koji se najviše koriste kao medicinski implantati su titanij i titanijeve legure, Co-Cr legure te nehrđajući čelik AISI 316L. Co-Cr legure i nehrđajući čelici imaju viši modul elastičnosti od ljudske kosti, što može dovesti do nedovoljnog prijenosa opterećenja na kost koje dalje uzrokuje slabljenje kosti i povećanje naprezanja u implantatu.

Titanij i njegove legure (tablica 2.) se koriste za različite stvari u biomedicinskom području. Upotrebljavaju se za zamjenu zglobova ramena, koljena, laktova i kralježnice. Koriste se za izradu dijelova za ortodontsku kirurgiju te za izradu dentalnih implantanata. Od njih se izrađuju dijelovi za pričvršćivanje kosti kao što su: kirurški instrumenti, matice, zakovice, vijci i pločice [5].



Slika 4. Usporedba modula elastičnosti kosti i različitih metalnih biomaterijala [20]

Tablica 2. Mehanička svojstva biomedicinskih legura na bazi titana [5]

Materijal	Modul elastičnosti, E, GPa	Vlačna čvrstoća, R_m, MPa	Granica razvlačenja, $R_{p0,2}$, MPa	Istezanje, ε, %	Tip legure
Prva generacija biomaterijala (1950-1990. godine):					
Ti	100	240-550	170-485	15-24	α
TiAl6V4	112	895-930	825-869	6-10	α+β
TiAl6Nb7	110	900-1050	880-950	8-15	α+β
TiAl5Fe2,5	110	1020	895	15	α+β
TiNb13Zr13	79-84	973-1037	836-908	10-16	metastabil.β
TiMo12Zr6Fe2	74-85	1060-1100	1000-1060	18-22	β
Druga generacija biomaterijala (1990. godine do danas):					
TiNb35Zr7Ta5	55	596	547	19	β
TiNb29Ta13Zr4,6	65	911	864	13	β
TiNb35Ta5Zr7	66	1010	-	-	β
TiMo15Zr5Al3	82	-	838-1060	18-25	β

3. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA TITANIJEVIH LEGURA

Postupcima modificiranja i prevlačenja površina titanija i titanijevih legura prvenstveno se utječe na poboljšanje triboloških svojstava materijala. Primjenom postupaka inženjerstva površine moguće je poboljšati svojstva titanija i titanijevih legura nekoliko puta u odnosu na ne modificirani materijal, što uvelike produljuje eksploatacijski vijek implantata. Uobičajeni postupci koji se koriste u svrhu povećanja površinske tvrdoće titanovih legura jesu slijedeći:

- Postupci prevlačenja: PVD, CVD, PACVD, implantacija iona, postupci naštrcavanja;

- Toplinsko kemijske obrade: boriranje, nitriranje, karburiranje.

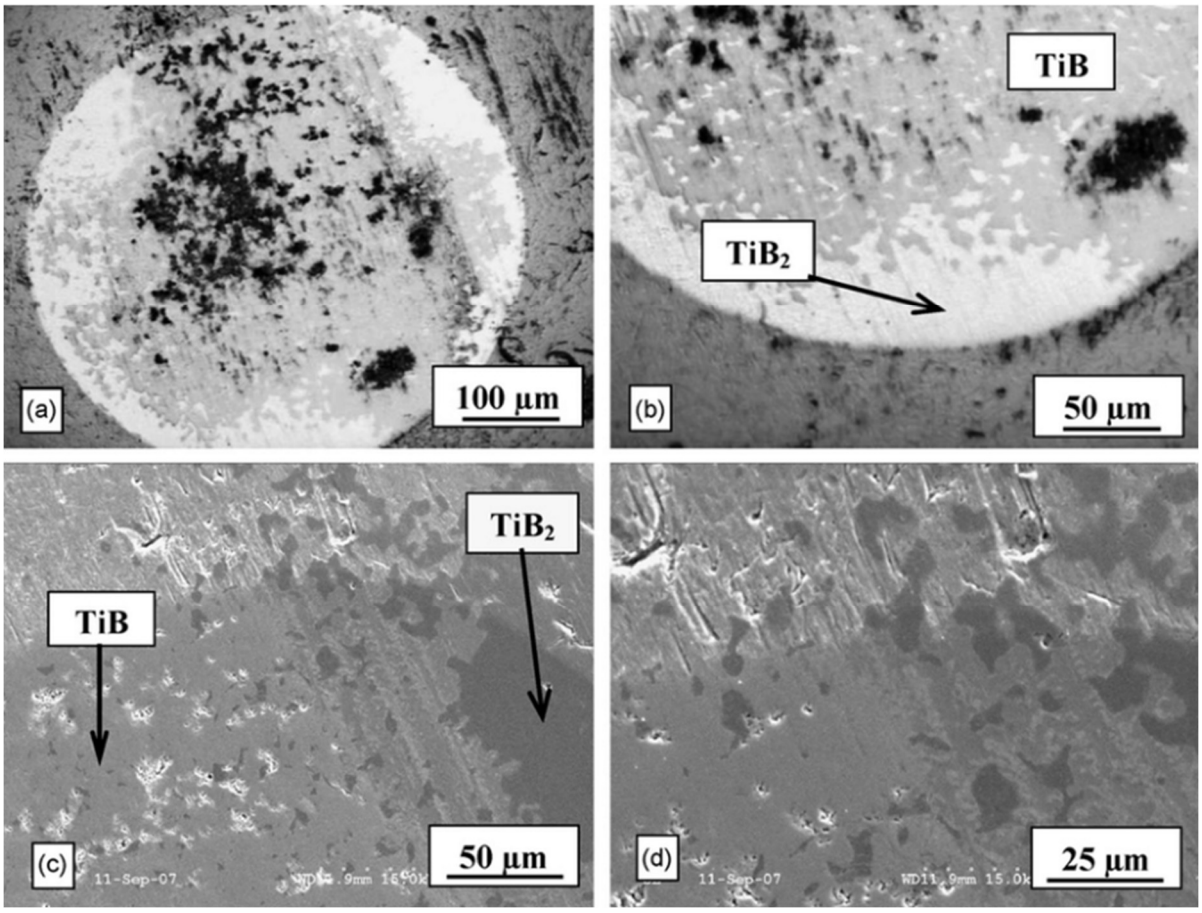
3.1. Postupci modificiranja površina

Modificiranje površinskih slojeva titanija i titanijevih legura provodi se primjenom mehaničkih, toplinsko-kemijskih i toplinskih postupaka koji se razlikuju prema vanjskom djelovanju. Postoje razlike između modificiranja i prevlačenja površina. Kod modificiranja površina novo nastali površinski sloj se od vanjske površine difuzijom širi prema unutrašnjosti materijala. U postupku prevlačenja površinski sloj nastaje na polaznoj površini bez napredovanja u unutrašnjost materijala [6].

3.1.1. Toplinsko-kemijski postupci modificiranja

Toplinsko-kemijski ili difuzijski postupci su okosnica modificiranja površina. Toplinsko-kemijskim postupcima nazivaju se svi oni postupci kod kojih se u površinu metalnog obratka difuzijom uvode atomi metalnih i/ili nemetalnih elemenata s ciljem modificiranja svojstava površina u nekom željenom smjeru (slika 5.). S ciljem osiguravanja što bolje pokretljivosti u procesu prijenosa tvari u površinu obratka, svim difuzijskim postupcima je potrebno određeno vrijeme difuzije, ali i dovoljno visoka temperatura (ako se proces ne oslanja na neki dodatni izvor energije, npr. kao postupci difuzije u plazmi). Temperatura postupka može narušiti svojstva osnovnog materijala, te je potrebno takve postupke provoditi na što nižim temperaturama, posebno ako je modificiranje površine

obratka posljednji korak u njegovoj obradi, ali i ukoliko je materijal obratka osjetljiv na povišene temperature [18]. Na slici 5 prikazana je borirana površina titanijeve legure Ti6Al4V za konstrukcijsku primjenu.

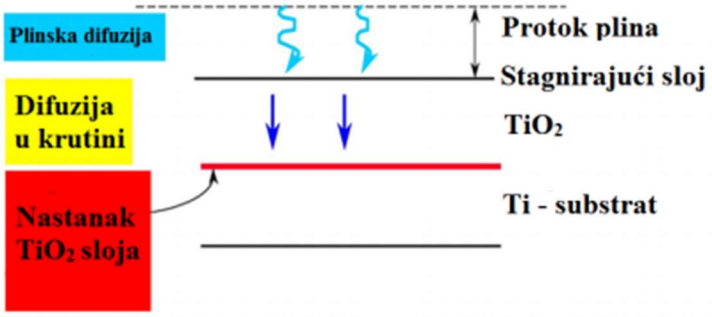


Slika 5. Prikaz borirane površine Ti–6Al–4V legure slikane sa optičkim mikroskopom (a) i b) slika) i SEM-om (c) i d) slika) [9]

3.1.2. Oksidacija

Oksidacija titanijevih legura i čistog titanija često se koristi u svrhu poboljšanja triboloških svojstava. Spontano nastajanje tankog oksidnog filma na površini titanijevih obradaka samo po sebi ne ulazi u kategoriju postupaka modificiranja površina. Cilj difuzije kisika u površinu titanija 8slika 6.) je promjena svojstava površine, ponajviše u smislu povećanja otpornosti na koroziju i sposobnosti urašćivanja u kost. nastanak oksidnog sloja također povećava tvrdoću površine titanijeve legure. U pokusima toplinske oksidacije titanija

primijećeno je kako se zagrijavanjem kemijski čistog titanija u temperaturnom rasponu od 850 do 1000 °C na zraku pod tlakom od ~ 1 do ~ 10 Pa postiže zamjetan porast površinske tvrdoće, uz pojavu ljuštenja oksidnog sloja i sniženja dinamičke izdržljivosti. Pokazalo se i kako zagrijavanjem titanija u zračnoj atmosferi na 350 °C u trajanju od 17 h vodi značajnom smanjenju faktora trenja – koji ostaje nizak čak i nakon uklanjanja krhkih spojeva sa same površine. U svjetlu rješavanja problema pojave ljuštenja površine nakon zagrijavanja u zračnoj atmosferi, provedena je oksidacija u solnim kupkama. Jedno od takvih rješenja je uranjanje obradaka od titana u kupku litij-karbonatnih soli uz zagrijavanje na 600-900 °C u trajanju 2-4 h, koje daje zadovoljavajuću kvalitetu modificiranih slojeva. Drugi postupak koji se često koristi u oksidaciji titanovih legura (posebice Ti6Al4V) nosi komercijalni naziv Tifran i predstavlja difuzijski postupak iz plinovite faze. Dostupna literatura ne iznosi detalje provedbe postupka, ali ukazuje na povećanje otpornosti na trošenje i postizanje samopodmazivosti površine [18].



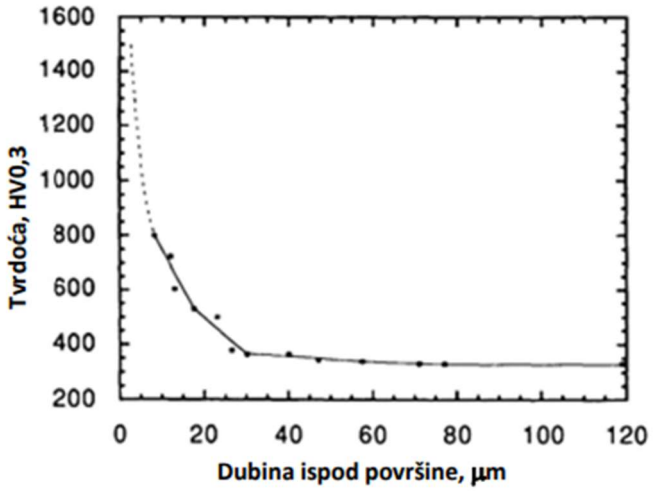
Slika 6. Prikaz nastanka TiO_2 spoja [19]

3.1.3. Nitriranje

Nitriranje titanija se provodi u svrhu poboljšavanja površine od trošenja te povećanja tvrdoće. Dušik je element visoke topivosti u α-Ti fazi u čvrstom stanju. On znatno povisuje čvrstoću obratka. Otapanjem > 12,7 % dušika u titanu (pri temperaturama ispod 1100 °C) izlučuje spoj TiN (preciznije Ti_2N). Ovaj je spoj tetragonalne kristalne strukture te ga karakterizira tvrdoća od ~ 1500 HV. Pri višim udjelima dušika, nastaje i TiN kristalna rešetka NaCl-tipa i tvrdoće koja doseže čak do ~ 3000 HV. Klasičnim postupcima nitriranja titana nastaju tri površinske zone: difuzijska zona dušikom ojačanog titana nad kojom nastaje sloj Ti2N, a povrh njega tanji sloj TiN. Nitriranje nije moguće provesti u zračnoj atmosferi (iako ista sadrži preko 70 % dušika) jer je afinitet titana prema stvaranju TiO_2 daleko izraženiji

nego li prema stvaranju nitrida. Stoga je nitriranje potrebno provoditi u čistoj dušičnoj atmosferi (dušik ili amonijak). Pri tlaku od 1 atm, ni dušik ni amonijak ne daju tehnički korisne slojeve na temperaturama ispod 800 °C. Amonijak je ipak bolji izbor jer će pri tlaku od 1,2 MPa omogućiti nastajanje deblje zone slojeva i dublje difuzijske zone. Negativna strana primjene amonijaka je difuzija vodika u obrađivanu površinu. Uklanajnje vodika se provodi naknadnim žarenjem na temperaturi između 300 do 400 °C, pri tlaku od 10 Pa [18].

Nitriranje u plazmi (ionsko nitriranje) je alternativa plinskom nitriranju. U ovom postupku se koriste radni plinovi poput dušika, smjesa dušik-vodik ili dušik-argon te disocirani amonijak. Temperature pri kojima se nitriranje površine može provesti snizuju se do 300 °C. Na nižim temperatura nitriranja postupak je dugotrajniji uz smanjenje najveće postizive dubine nitriranja (do oko 1 μm). Stoga je uobičajeno postupak nitriranja u plazmi provoditi u temperaturnom rasponu od 600 do 900 °C. Kako značajan dio potrebne energija dolazi iz plazme pojavljuju se velike razlike temperature ovisno o lokalnim omjerima površine i volumena obradaka. Također su značajne razlike u debljini zone spojeva između vrhova (kutova) obratka i kontinuiranih ploha. Slika 7. prikazuje promjenu tvrdoće nakon nitriranja u plazmi obratka od legure Ti6Al4V. Na slici je crtkanom linijom prikazan dio krivulje koji odgovara zoni spojeva (TiN i Ti_2N) [18].

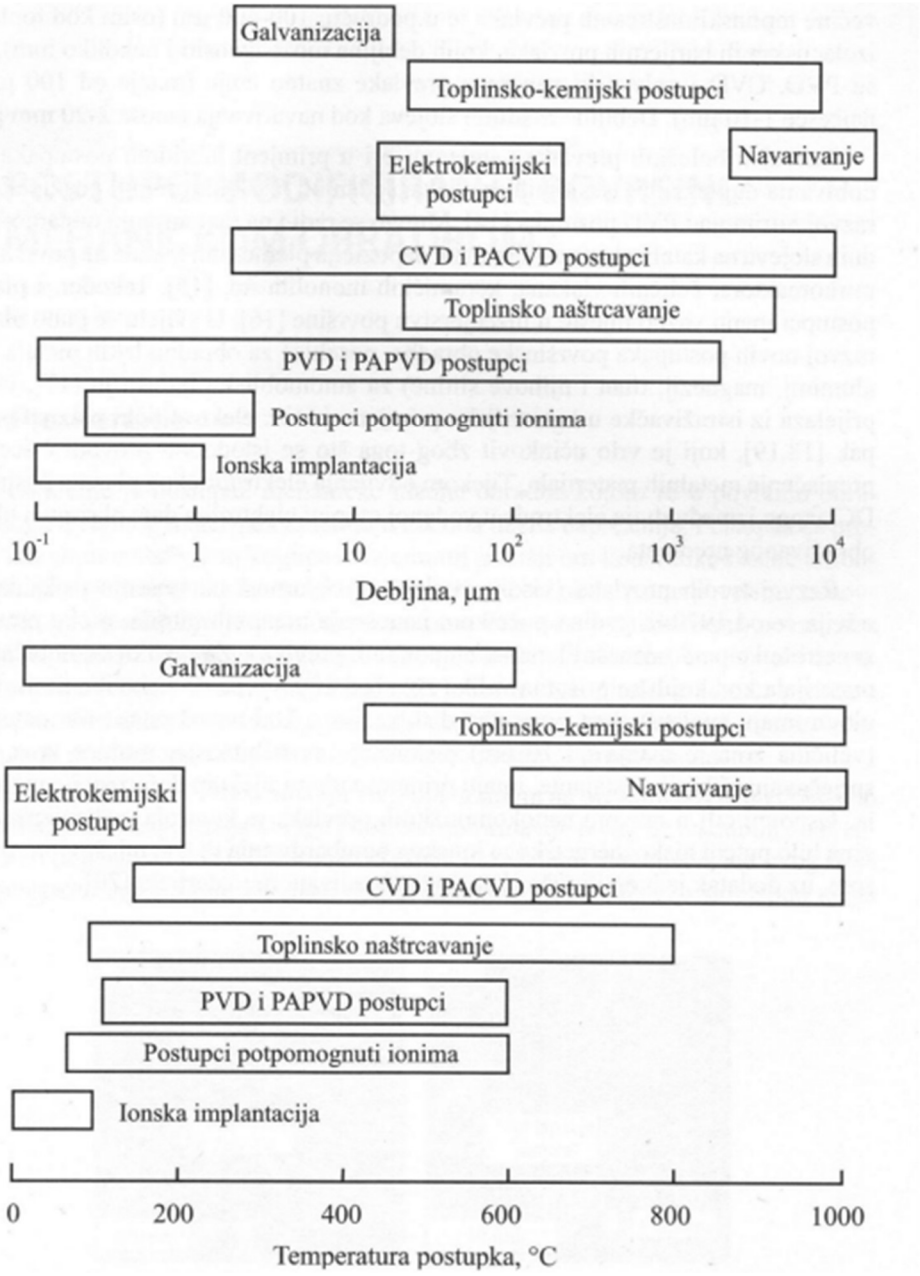


Slika 7. Raspored tvrdoće u presjeku nitriranog obratka [18]

Zadnji postupci iz skupine toplinsko kemijskog modificiranja su postupci površinskog legiranja primjenom lasera. To su novi postupci koji obećavaju velike mogućnosti, međutim, za sada njihova primjena nije široka, vjerojatno i radi visokih troškova opreme [6].

3.2. Postupci prevlačenja površina

Postupci prevlačenja površina se kao i postupci modificiranja površina mogu podijeliti u različite podskupine prema temeljnom mehanizmu (toplinski, mehanički, kemijski ili kombinacija) (slika 8) [6].



Slika 8. Prikaz temperature i debljine sloja različitih postupaka prevlačenja [12]

3.2.1. Navarivanje i nataljivanje

U postupcima navarivanja rastaljeni metal stvara novi površinski sloj na osnovnom materijalu. Na taj način se nanose metalni slojevi postupcima uranjanja u rastaljeni metal i postupcima navarivanja. Postupak navarivanja se provodi u cilju povećanja otpornosti prema kemijskom utjecaju i u cilju povećanja otpornosti na trošenje. Najčešće su to debeli slojevi koji se nakon trošenja mogu obnoviti i imaju široko polje tolerancija dimenzija. Postupak uranjanja u rastaljeni metal koji je nižeg tališta od čelika (Pb, Zn) uglavnom se primjenjuje za povećanje otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju [6].

3.2.2. Toplinsko – mehaničko prevlačenje

U postupcima toplinsko – mehaničkog prevlačenja provodi se rastaljivanje dodatnog materijala uz pomoć toplinske energije, a rastaljene čestice se usmjeravaju na površinu obrađivanog materijala i tamo kristaliziraju. Uz pomoć različitih postupaka naštrcavanja (plazmom, plamenom, elektrolučno, detonacijski) nanose se različiti metali i legure i mješavine s keramičkim materijalima u cilju povećanja otpornosti na trošenje ali u cilju povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju. Naštrcavanjem se za razliku od navarivanja nanose tanji slojevi jednolike debljine a moguće ih je također naknadno obnavljati [6].

3.2.3. Kemijsko prevlačenje

Kemijsko prevlačenje se provodi prvenstveno radi povećanja otpornosti na koroziju te kemijskom djelovanju. Postupci koji se provode su: sol-gel postupci, kromatiranje, fosfatiranje i bezstrujno niklanje. Određenim postupcima se, osim povišene otpornosti na koroziji na površini dobiva i povišena otpornost na trošenje. Tako se na primjer postupkom bezstrujnog niklanja postižu tvrdoće oko 500 HV zbog otopljenog fosfora u niklu. Dodatnom toplinskom obradbom dozrijevanja (starenja) pri temperaturama pri 400 °C postiže se povećanje tvrdoće do oko 1000 HV radi povoljnog djelovanja izlučenih precipitata niklova fosfida na otežavanje gibanja dislokacija [6].

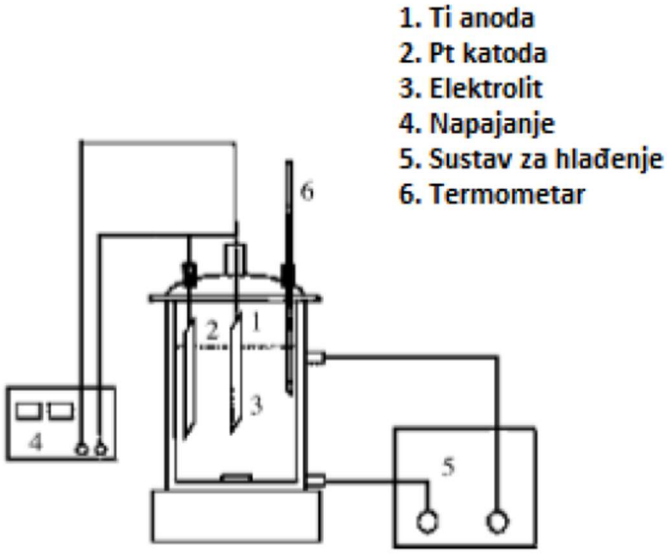
3.2.4.Elekrokemijsko prevlačenje

Uobičajeni postupak elektrokemijskog prevlačenja titanijevih legura je anodna oksidacije (slika 9). Anodna oksidacija ili elektrokemijsko nanošenje se temelji na procesu elektrolize pri kojem se provodi struja kroz elektrolit (taline i vodene otopine) pri čemu dolazi do kemijskih promjena u elektrolitu. Postupak se dobar zbog poboljšane adhezivnosti i povezivanja, a to je posebno korisno za primjenu u svemirskoj industriji. Može se koristiti i za povećanje debljine oksida zbog povećanja korozijske otpornosti i smanjenja ionskog otpuštanja i poroznosti prevlaka.

Kemijska svojstva i struktura anodnih oksida značajno ovise o parametrima procesa poput anodnog potencijala, sastava elektrolita, temperature i struje. Anodna oksidacija obuhvaća elektrodne reakcije u kombinaciji s električnim poljem i ionskom difuzijom kisika, što sve zajedno vodi do stvaranja oksidnog filma na anodnoj površini. Ona je dobro utvrđena metoda za stvaranje različitih tipova zaštitnih oksidnih filmova na metalima. Različite kiseline (npr. H_2SO_4 i H_3PO_4) se mogu koristiti kao elektroliti [11].Za određenu vrstu materijala i oblik anode treba odrediti slijedeće parametre anodne oksidacije [11].

-gustoću struje

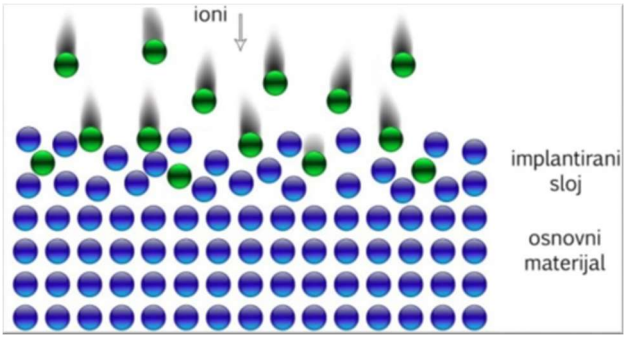
- temperaturu (najčešće 30...50 °C)
- svojstva kupke: vrsta i koncentracija elektrolita, pH-vrijednost
- vrstu i koncentraciju dodataka u kupci: sredstva za povećanje vodljivosti, depolarizatori, puferi, inhibitori, sredstva za povećanje sjaja prevlake, itd



Slika 9. Prikaz potrebne opreme i sheme postupka za anodnu oksidaciju [11]

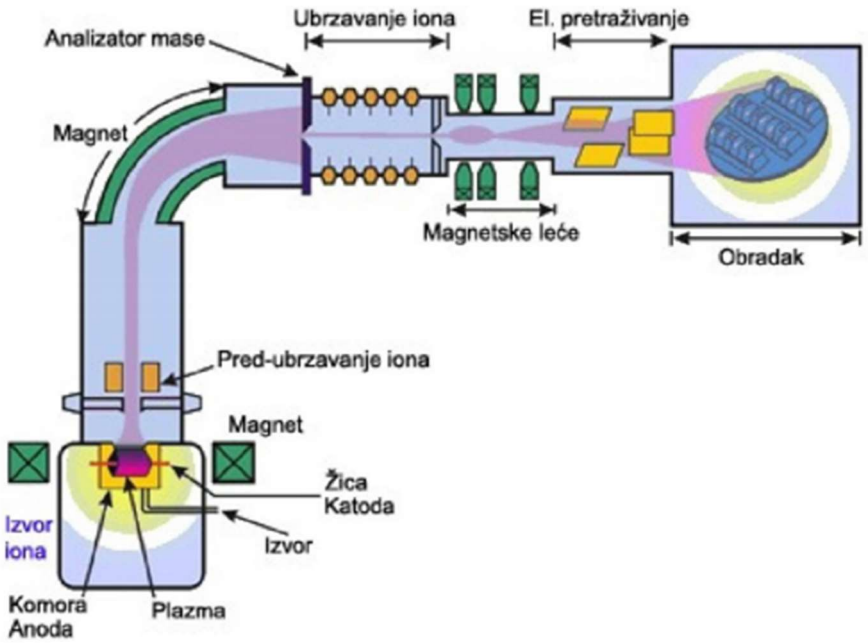
3.2.5. Implantacija iona

Implantacija iona je jedna od najraširenijih metoda prevlačenja titanijevih implantata. Najčešća je implantacija iona ionskog topa. Osnova ovog postupka jest modificiranje svojstava površina implantata što se javlja kao direktan rezultat ubacivanja (implantiranja) iona nekog drugog elementa u čvrstu površinu obratka (slika 10.). U površinu titanijevih legura uobičajeno se implantiraju ioni dušika.



Slika 10. Implantacija iona u čvrstu površinu obratka [18]

Prijenos materijala odvija se zahvaljujući visokim iznosima energije što je posljedica pobude i ubrzavanja pozitivnih iona implantiranog elementa (slika 11.). Pobuđeni ioni visoke kinetičke energije udaraju o čvrstu površinu i uspijevaju ostvariti prodor u površinske slojeve obratka [18].



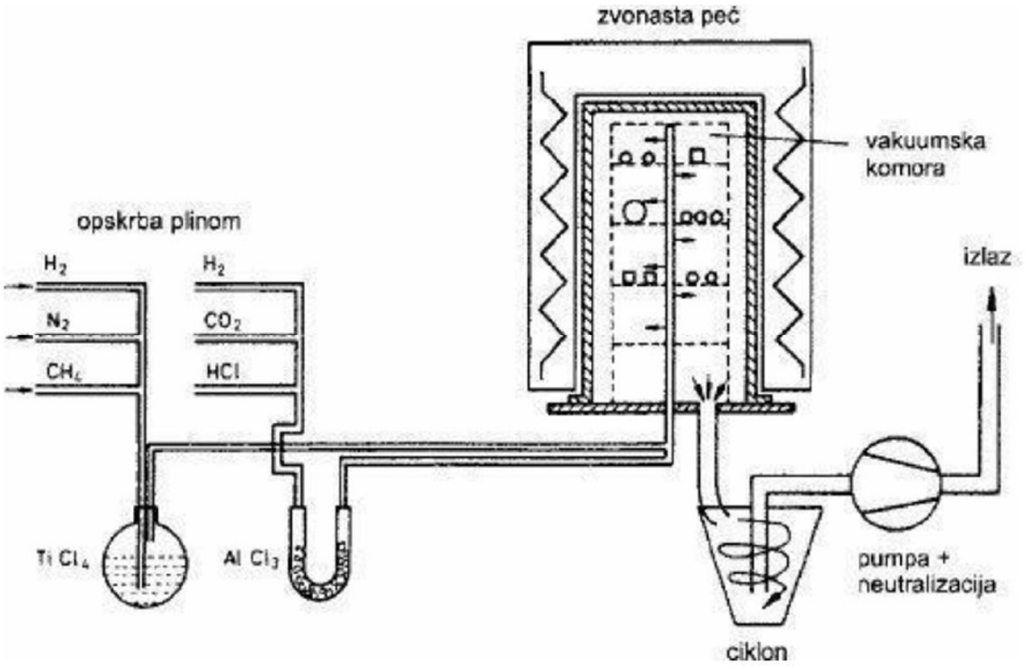
Slika 11. Prikaz postupka ionske implantacije [18]

3.2.6. Postupci prevlačenja u parnoj fazi

Postupci prevlačenja u parnoj fazi si u velikom porastu što se tiče korištenja. Taj porast se posebno vidi na području izrade konstrukcijskih elemenata i alata s ciljem povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Postupcima prevlačenja u parnoj fazi nanose se stabilni i tvrdi spojevi koji spadaju u podskupine neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B4C, SiC,..), oksidne keramike (Al2O3, TiO2,...), metaloorganskih spojeva Me:CH (W97C3,...) te dijamantu sličnog ugljika (DLC- Diamond Like Carbon). Razlikujemo postupke kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD) [6].

3.2.6.1. Postupak CVD

CVD (Chemical Vapour Deposition) postupci provode se najčešće za sinterirane tvrde materijale i to pri temperaturama od oko 1000°C .Pošto se prethodno sinteriranje provodi pri višim temperaturama pri CVD postupku ne dolazi do promjena dimenzija i mikrostrukture. Proces se odvija kao interakcija smjese plinova i zagrijane površine radnog komada. Prilikom zagrijavanja stvara se kemijska reakcija između korištenih plinskih komponenti pri visokim temperaturama i taloženja tih plinova na površinu radnog komada (slika 12.). Nastali talog stvara tanki zaštitni sloj koji djeluje kao prevlaka na površini obrađivanog materijala [13].

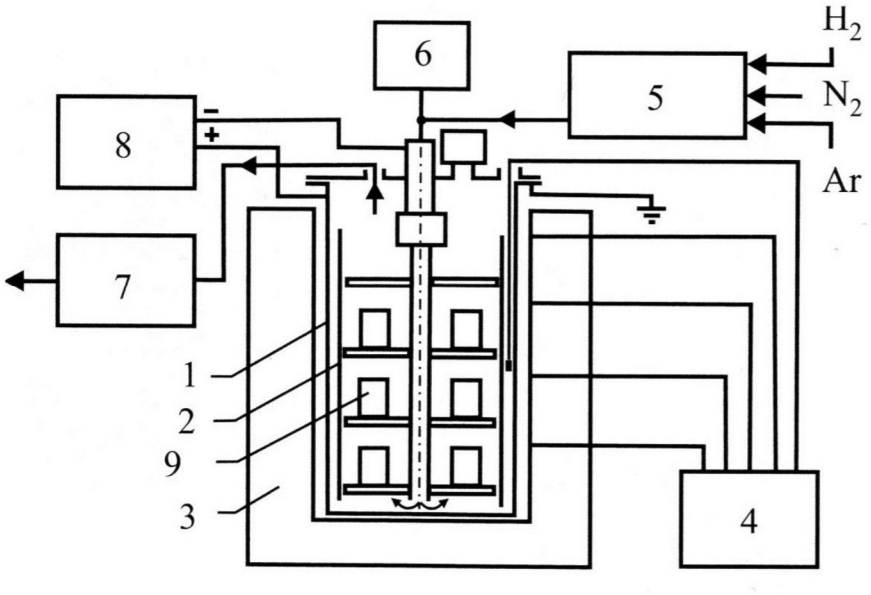


Slika 12. Shematski prikaz CVD uređaja [15]

3.2.6.2. Postupak PA CVD

Postupci PA CVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) uključuju elemente osnovnih procesa karakterističnih za CVD i PVD postupke što omogućuje sniženje temperature postupka do oko 200 °C (slika 13.) [6]. Postupak prevlačenja koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije za odvijanje taloženja na niskim temperaturama i umjerenim brzinama.

Kod PACVD postupka na svojstva prevlake utječu: sastav plina, parametri električnog pražnjenja, temperatura supstrata, tlak i volumen plina, čišćenje površine itd. Brzina nastajanja TiN sloja na čeliku raste s temperaturom, a maksimalna debljina sloja se postiže kod tlaka plina od 200 Pa. Osnovni nedostatci ovog procesa su: ne dobiva se uvijek čisti zaštitni sloj i postupak je skuplji (uporaba vakuumskog sustava za proizvodnju plazme i sofisticirani reaktor za održavanje plazme). Ovim se postupkom izbjegava dvostruko kaljenje kao osnovni nedostatak toplinski aktiviranog postupka CVD [12]



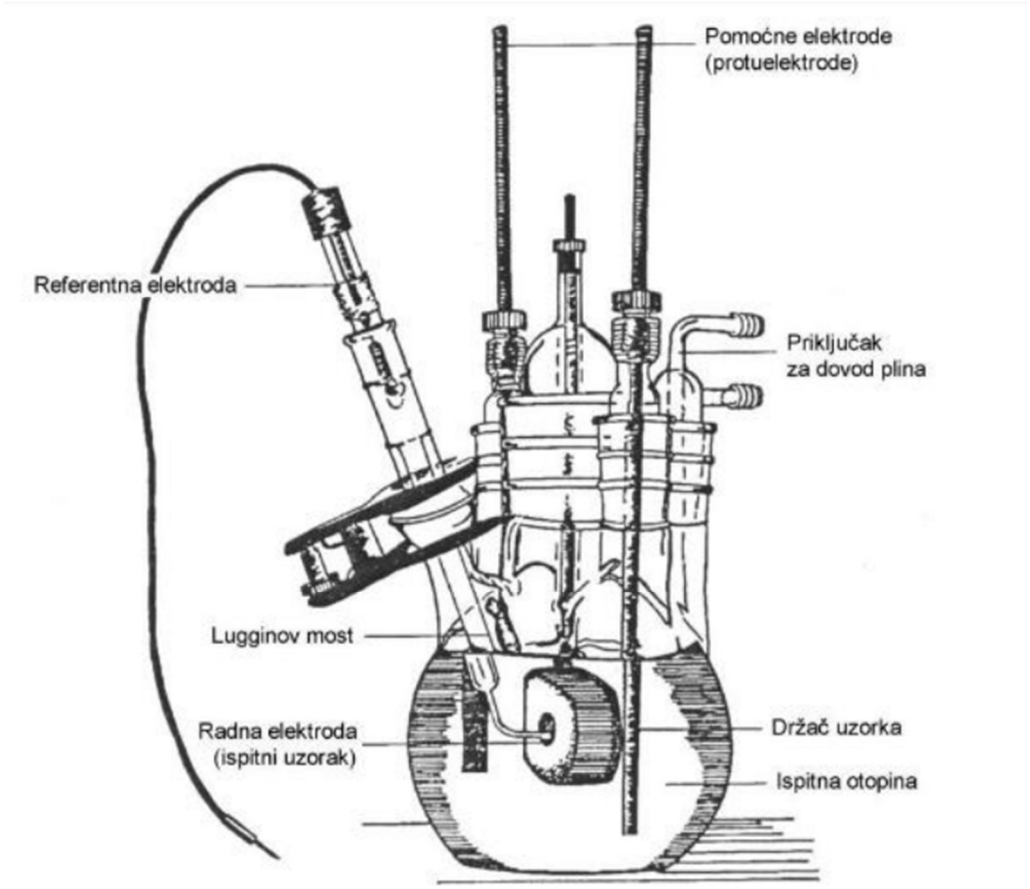
1-reakcijska komora, 2-unutarnji kontrolni sustav, 3-elektrootporno zagrijana retortna peć, 4-sustav za stabilizaciju i mjerenje temperature, 5-sustav za kontrolu plina, 6-mjerna jedinica za kontrolu nastalog spoja, 7-vakuumski sustav, 8-napajanje naponom, 9-osnovni materijal

Slika 13. Shematski prikaz opreme za PA CVD postupak [12]

4. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

4.1 Ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska ispitivanja se provode u elektrokemijskoj ćeliji (slika 14.) sastavljenoj od elektrolita i tri elektrode: radne (ispitivani metal), pomoćne (Pt, grafit ili dr.) i referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/$CuSO_4$ili dr.) i [15]. Slika 14. prikazuje standardnu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja istosmjernom strujom.

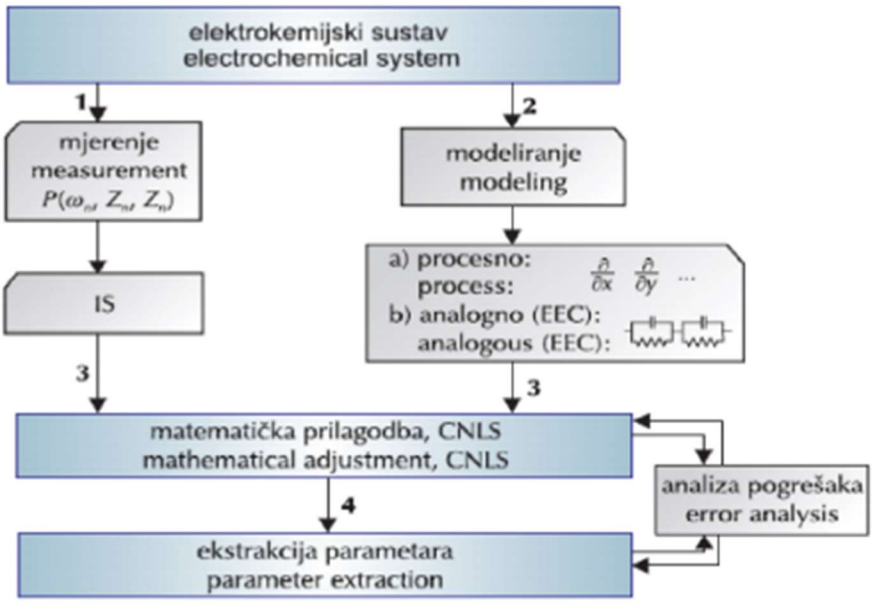


Slika 14. Elektrokemijska ćelija [17]

Međusobno povezivanje elektroda odvija se na potenciostatu (elektronički uređaj koji kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom tada je to potenciodinamička polarizacija. Na potenciostatičkoj polarizaciji se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.) [15].

4.2 Elektrokemijska impendancijska sprektroskopija

U radu će se osim ispitivanja otpornosti na elektrokemijsku koroziju istosmjernom strujom koristiti i ispitivanje elektrokemijske korozije izmjeničnom strujom metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ova metoda je elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, se primjenjuje za niz elektrokemijskih ispitivanja (slika 15.): ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, karakterizaciju materijala (uključujući i kemijski modificirane materijale) za elektrode u elektrokemijskim uređajima (npr. u galvanskim i gorivnim člancima, elektrokemijskim kondenzatorima, kemijskim senzorima, biosenzorima i dr.) te kao metoda za kontrolu rada navedenih elektrokemijskih uređaja. Osim navedenog EIS modom se može određivati površinska svojstva kao što su: brzina kemijskih reakcija, konstante brzina reakcije, električni kapacitet (mogućnost skladištenja naboja), difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije, te fizikalne veličina kao što su: vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, brzine generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja, prisutnost pora i raspuklina. Stoga se metoda EIS koristi se za istraživanje i razvoj u svim područjima tehničkih znanosti i struke. Međutim, učinkovito korištenje ove metode je otežano zbog nedostatka sveobuhvatnog i nedvosmislenog objašnjenje parametara ispitivanja i dobivenih rezultata [14].



Slika 15. Shema određivanja parametara korozije metodom EIS-a [14]

5. PRIPREMA UZORAKA

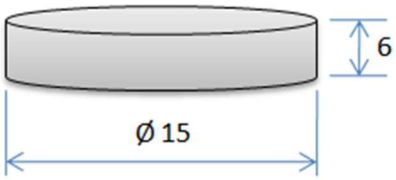
U radu su pripremljena po tri uzorka za svako dolje navedeno stanje površine, a ispitan je po jedan uzorak svako stanje (tablica 3):

- -legura Ti6Al4V (Polazno stanje)
- -legura Ti6Al4V nakon Tenifer postupka prevlačenja,
- -legura Ti6Al4V nitrirana u plazmi,
- -legura Ti6Al4V prevučena dupleks postupkom (nitriririrano u plazmi + prevučeno prevlakom titan nitrid/titan karbonitrid) (slika 18.)

Tablica 3. Podjela uzoraka prema postupku prevlačenja površinskog sloja

Broj uzorka	Postupak prevlačenja	Temperatura prevlačenja [ºC]	Vrijeme prevlačenja [h]
0	Polazno stanje	-	-
1	Tenifer postupak	580	4
2	Nitrirano u plazmi nitrirano	550	10
3	Dupleks postupak nitrirano u plazmi +PACVD TiN	500	26

Uzorci su izrezivani u obliku valjka promjera 15 [mm] i visina 6 [mm] što prikazuje slika 16.



Slika 16. Dimenzije ispitnih uzoraka

Tablica 4. prikazuje kemijski sastav legure Ti6Al4V koja je korištena za sve ispitne uzorke. Slika 17. prikazuje uređaj za mjerenje kemijskog sastava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu pomoću kojeg je izmjeren kemijski sastav legure.

Tablica 4. Kemijski sastav legure Ti6Al4V

Kemijski element	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Udio [%]	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	5,5-6,5	3,5-4-5	ostalo



Slika 17. Uređaj Olymus X za određivanje kemijskog sastava

Nakon izrade dio uzoraka je nitriran u solnoj kupci TENIFER, dio je nitriran u plazmi, a dio prevučen postupkom PACVD prevlakom TiN/TiCN. Parametri PACVD prevlačenja navedeni su u tablici 5, dok je izgled uređaja za prevlačenje prikazan na slici 18.

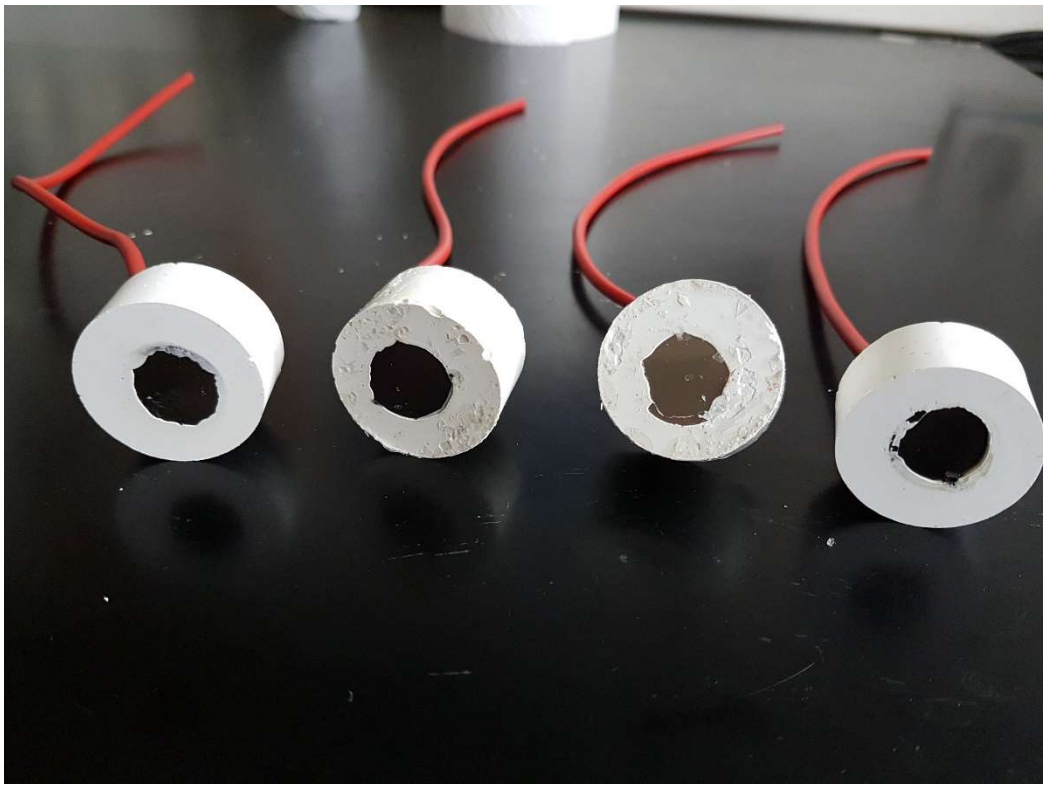


Slika 18. Uređaj za nitriranje u plazmi i prevlačenje postupkom PACVD

Tablica 5. Parametri PACVD prevlačenja

Napon generatora plazme	490 V
Snaga plazme	1650 W
Ukupni tlak	2 mbar
Temperatura prevlačenja	500 ºC
Vrijeme taloženja	4,5 h
Udio Ar	10 l/h
Udio H_2	140 l/h
Udio N_2	15 l/h
Udio $TiCl_4$	3 l/h

Uzorci izrezani na gore spomenute dimenzije nisu bili dovoljno dobro pripremljeni za sve vrste ispitivanja. Za potrebe elektrokemijskih ispitivanje uzorke je bilo potrebno uliti u polimernu masu (slika 19.) tako da samo gornjim dijelom površinskog sloja budu vidljivi, a ostatak da bude pokriven. Svrha polimerne mase je da samo jedan dio površine izloži djelovanju elektrolita



Slika 19. Uzorci uliveni u polimernu masu

6. ISPITIVANJE SVOJSTAVA POVRŠINE

6.1 Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake ispitivana je na kalotesteru TRIBOtehnic u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje. (Slika 20.) U ispitivanju je korištena abrazivna dijamantna pasta sa srednjim promjerom zrna 1 μm.



Slika 20. Kalotester TRIBOtehnic

Ispritivanje je provedeno na način da se prvo odabere kuglica željenog promjera (iz niza promjera: 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm). Veličina kuglice definira brzinu procesa trošenja. Veća kuglica ima veću masu stoga joj je potrebno manje vremena da „probije“ zaštitni sloj. Slika 20. prikazuje položaj ispitne kuglice pri rade te način rada. Također za ubrazavnje trošenja prevlake je dodana dijamantna pasta TRIBOtehnic. Parametri ispitivanja debljine prevlake navedeni su u tablici 6.

Tablica 6. Parametri ispitivanja debljine prevlake

Brzina vrtnje kuglice [o/min]	Vrijeme ispitivanja [s]	Promjer kuglice [mm]
500	45	25

Nakon ispitivanja kalotesterom ostaje trag trošenja koji se uobičajeno analizira na svjetlosnom mikroskopu (slika 22.). na tragu trošenja se određuju promjeri istrošenog prstena iz kojih se određuje debljina prevlake (slika 21.). Ispitivanje kalotestom je provedeno samo na uzorku s prevlakom PACVD s tri ponavljanja.

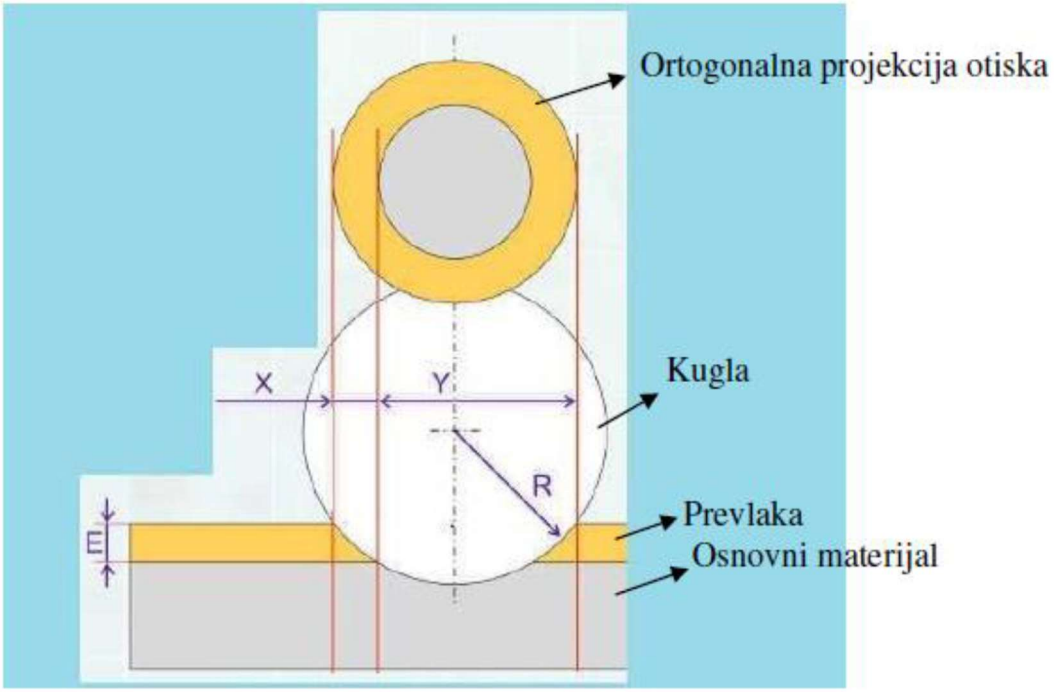
Debljina prevlake određuje se pomoću izraza:

$$E = \frac{X \, x \, Y}{promjer\ kuglice} \tag{3}$$

pri čemu je:

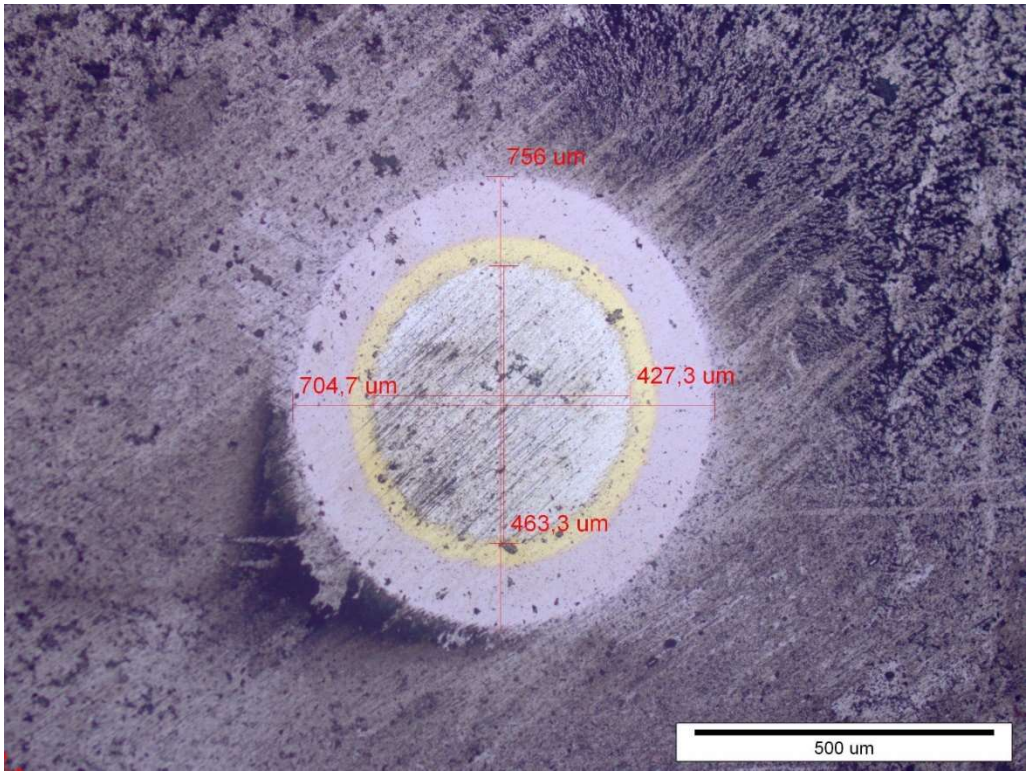
$$X = \frac{D-d}{2} \tag{4}$$

$$Y = D - X \tag{5}$$



Slika 21. Karakteristične veličine na tragu trošenja nakon ispitivanja kalotestom

Rezultati ispitivanja debljine prevlake PAACVD TiN/TiCN kalotetsom navedeni su u tablici 7.



Slika 22., Trag trošenja (1) nakon ispitivanja kalotestom

Tablica 7. Promjer traga trošenja nakon ispitivanja prevlake na kalotesteru

R.B. mjerenja	D_1 [µm]	d_1[µm]
1	730,85	445,3
2	767,7	504,65
3	835,65	620,65

Srednje vrijednosti promjera traga trošenja iznose:

$$D = 778{,}06\ \mu m$$

$$d = 523{,}53\ \mu m$$

Izračunate vrijednosti *X, Y i E* iznose:

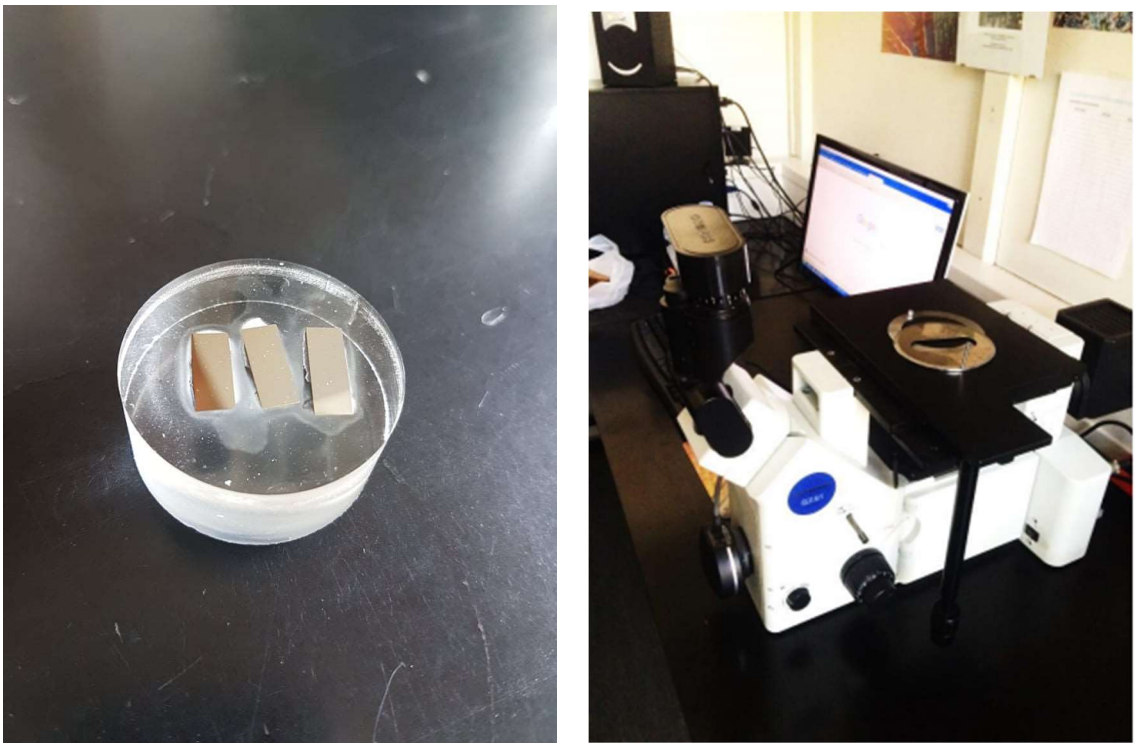
$$X = 127{,}265$$

$$Y = 650{,}795$$

Uvrštavanjem izračunatih vrijednosti X i Y u jednadžbu (3) dobiva se debljina prevlake

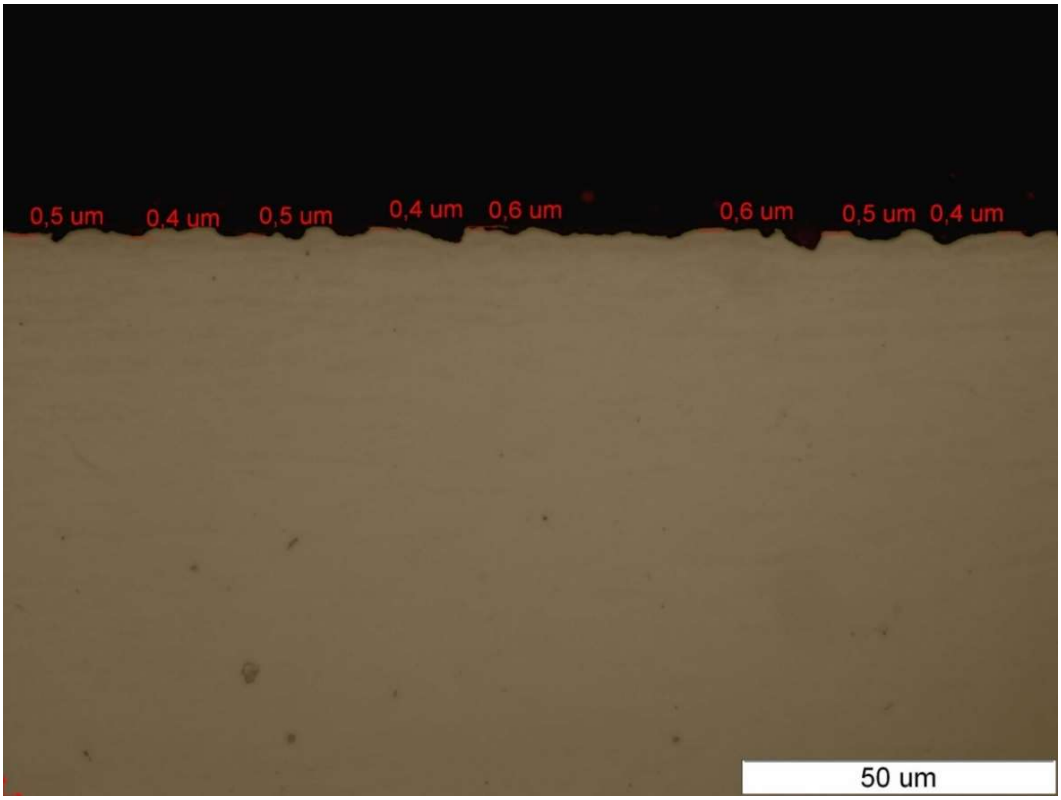
$$\boldsymbol{E = 3{,}31\ \mu m.}$$

Osim kalotestom, debljina prevlake PACVD TiN/TiCN određena je i direktnim mjerenjem na metalografskom uzorku na svjetlosnom mikroskopu. za analizu površinskog sloja svih modificiranih ili prevučenih uzoraka izrađen je metalografski uzorak prikazan na slici 23.a Mjerenje debljine prevlake i analiza mikrostrukture provedeni su na svjetlosnom mikroskopu Olimpys (slika 23.b) u Laboratoriju za materialografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

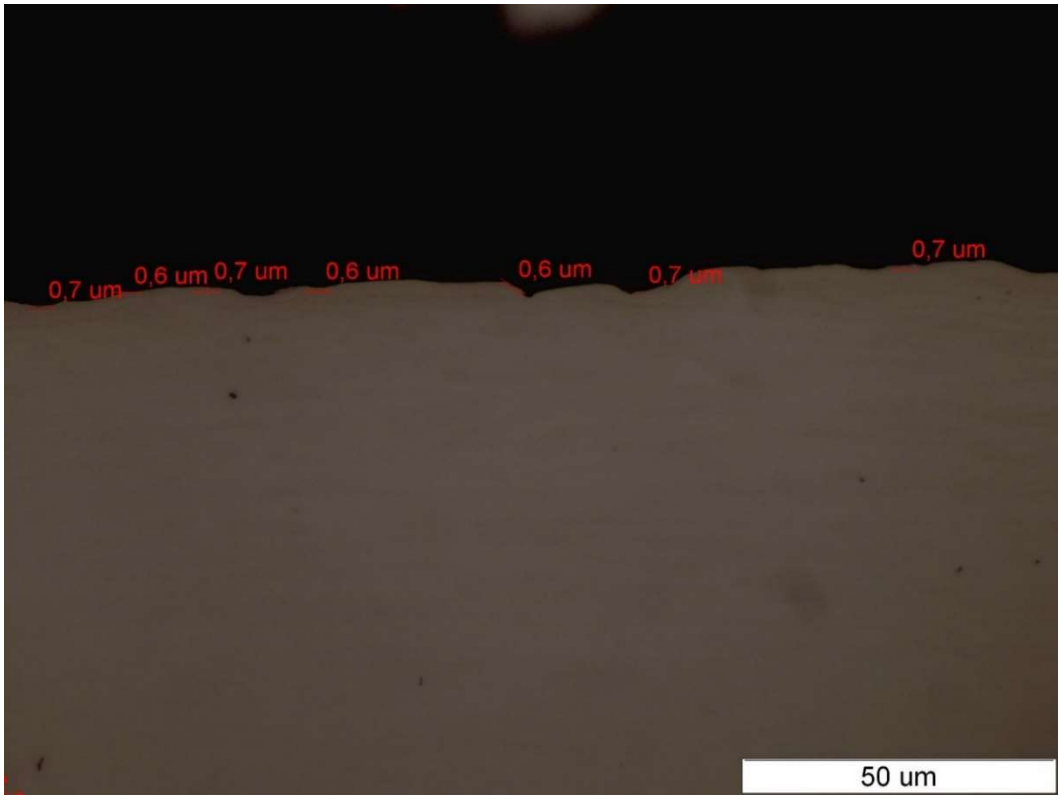


Slika 23. Metalografska analiza: a) uzorci uliveni u polimernu masu, b) svjetlosni mikroskop OLYMPUS GX51

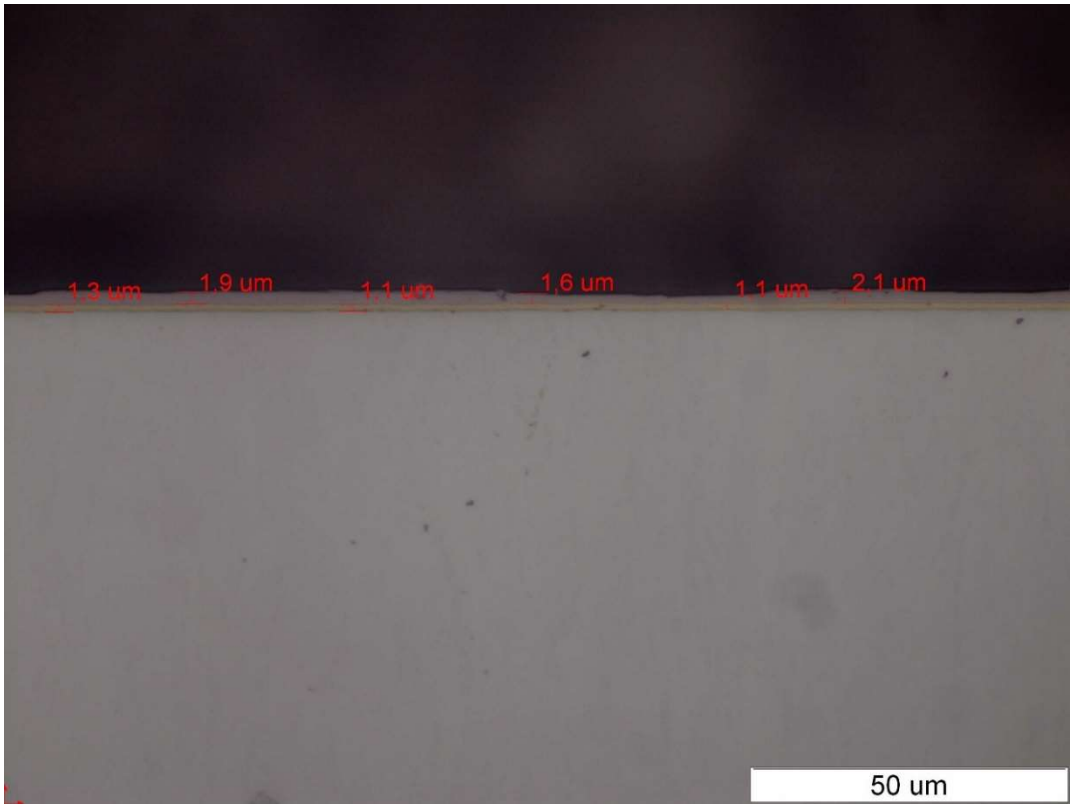
Izgled površinskog sloja ispitanih uzoraka u ne nagriženom stanju prikazan je na slikama 24 do 26. Na slikama su također označene izmjerene debljine uočenog površinskog sloja, odnosno prevlake.



Slika 24. Prikaz debljine sloja uzorka prevučenog TENIFER postupkom



Slika 25. Prikaz debljine sloja uzorka nitriranog u plazmi



Slika 26. Prikaz debljine sloja TiN/TiCN na uzorku prevučenom postupkom PACVD

Srednja debljina sloja za uzorak prevučen TENIFER postupkom iznosi:

$$E_{\mathrm{T}} = \frac{0{,}5+0{,}4+0{,}5+0{,}4+0{,}6+0{,}6+0{,}5+0{,}4}{8} = 0{,}4875\ \mu\mathrm{m} \qquad (6)$$

Srednja debljina sloja za uzorak prevučen nitriranjem u plazmi iznosi:

$$E_{\mathrm{PN}} = \frac{0{,}7+0{,}6+\ 0{,}7+0{,}6+0{,}6+0{,}7+0{,}7}{7} = 0{,}6571\ \mu\mathrm{m} \qquad (7)$$

Srednja debljina sloja za uzorak prevučen PACVD postupkom iznosi:

$$E_{\mathrm{PACVD}} = \frac{1{,}3+1{,}9\ +1{,}1+\ 1{,}6+1{,}1+2{,}1}{6} = 1{,}5167\ \mu\mathrm{m} \qquad (8)$$

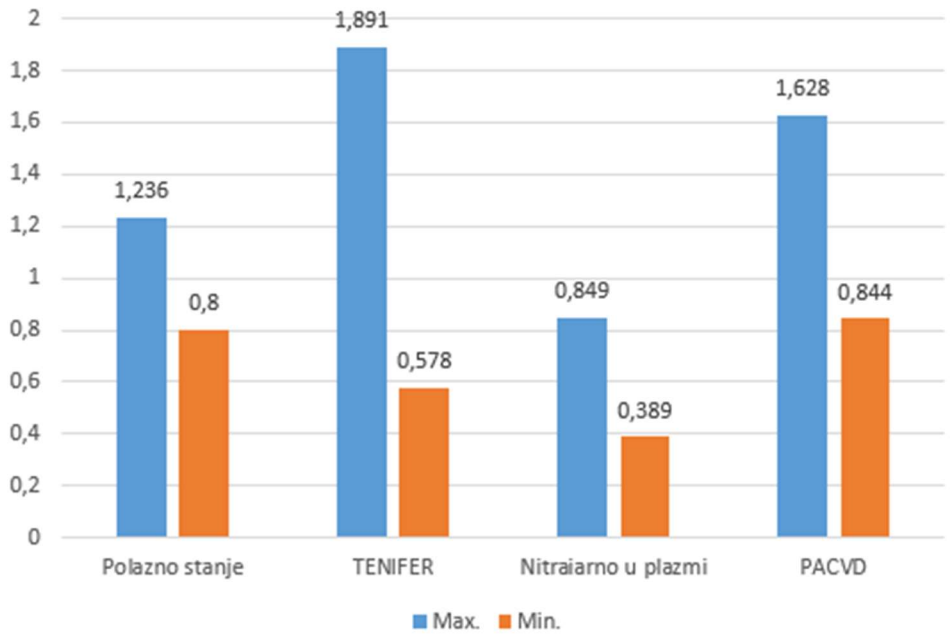
Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se PACVD postupkom prevlačenja dobiva najdeblji površinski sloj. Taj sloj je 2,5 do 3 puta deblji od debljine sloja dobivenog postupkom TENIFER i nitriranjem u plazmi.

6.2. Ispitivanje hrapavosti

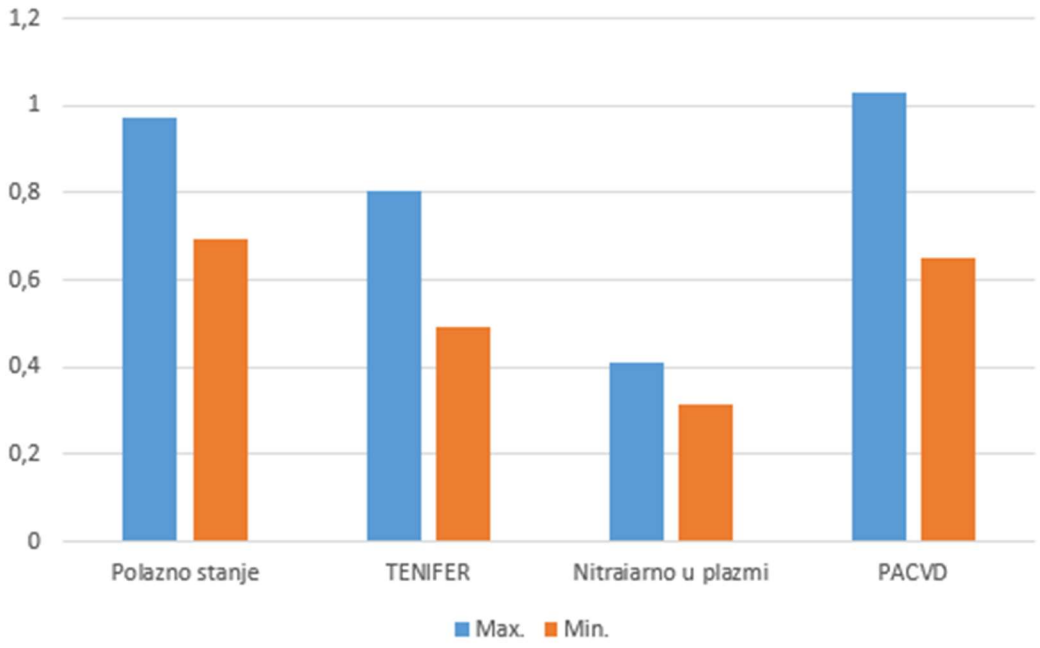
Ispitivanje površinske hrapavosti provedeno je na uređaju *Perthometer S&P* u Laboratoriju za precizna mjerenja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Vrijednosti osnovnih amplitudnih parametara hrapavosti prikazani su u tablici 8. i na slikama 27 do 29 dok su ostali parametri navedeni u prilogu rada. U tablici 9. prikazani su profili hrapavosti za sve ispitane uzorke.

Tablica 8. Amplitudni parametri hrapavosti ispitnih uzoraka

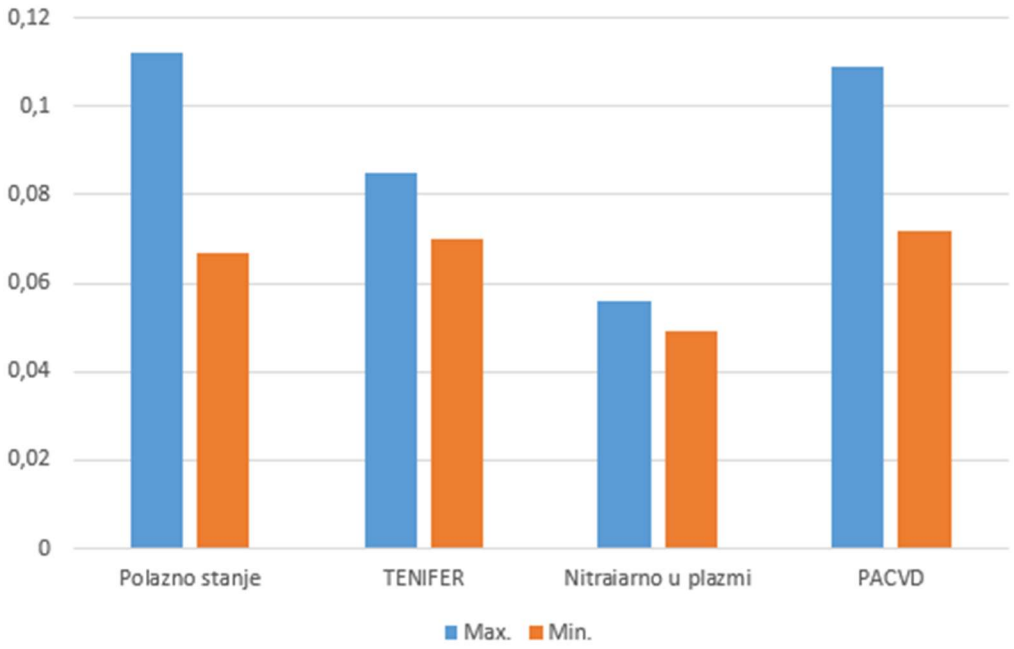
Amplitudni parametri [µm]	**Oznaka uzorka**			
	Polazno stanje	**TENIFER**	**Nitrirano u plazmi**	**PACVD**
R_{max}	1,018	1,235	0,618	1,236
R_z	0,834	0,650	0,364	0,841
R_a	0,089	0,078	0,053	0,091



Slika 27. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_{max} za uzorke

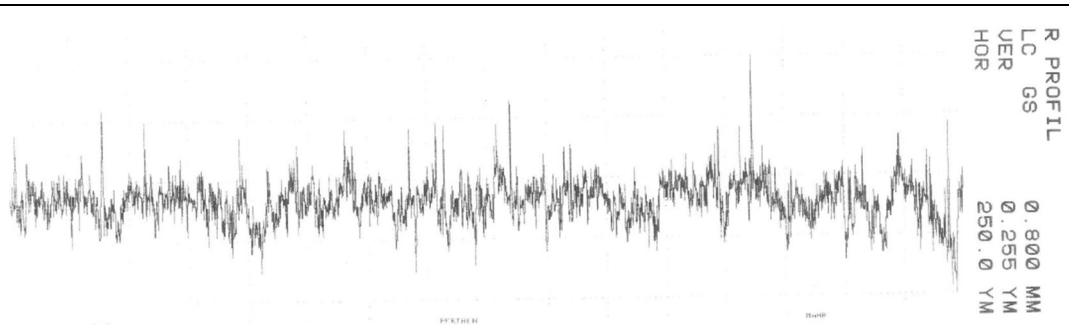
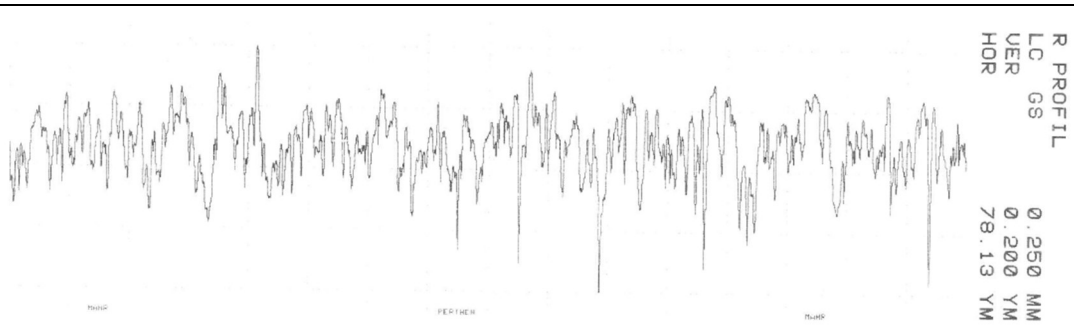
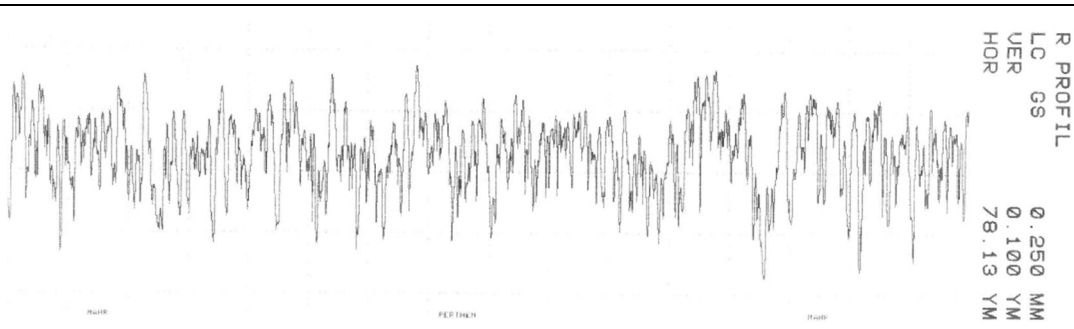
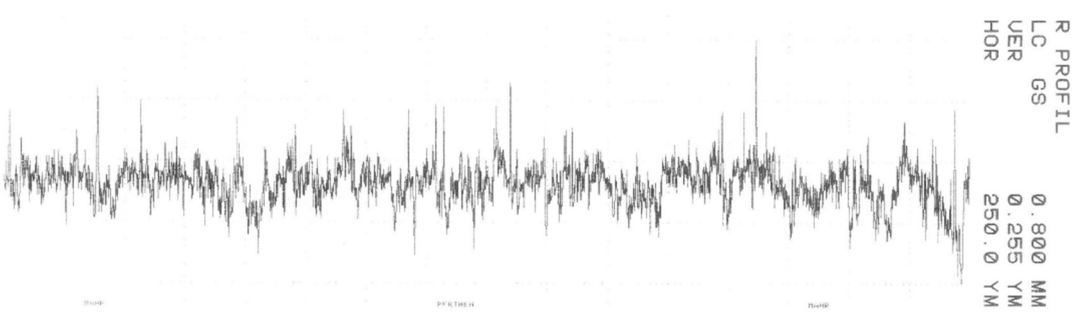


Slika 28. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_z za uzorke



Slika 29. Prikaz maksimalne. i minimalne vrijednosti parametra R_a za uzorke

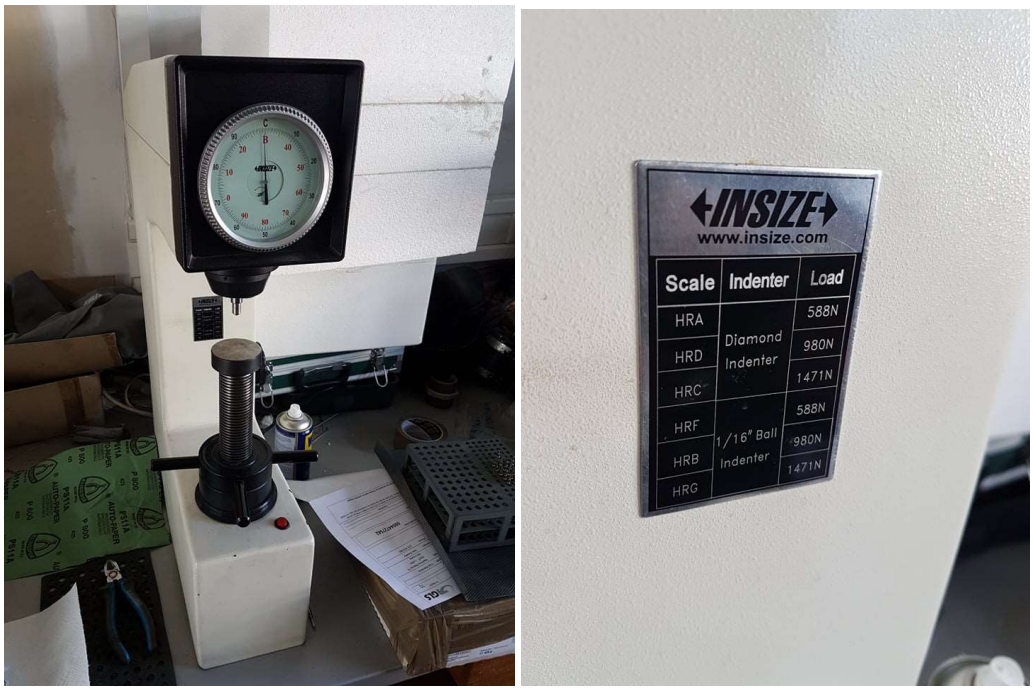
Tablica 9. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka

Oznaka uzorka	Profil hrapavosti
(0)	
(1)	
(2)	
(3)	

Promjena stanja površine djeluje i na promjenu hrapavosti što je vidljivo i iz rezultata. Prema profilima hrapavosti možemo se uočiti da su se kod svih uzoraka pojavili dodatni brjegovi koji su čini se rezultat stvaranja oksida ili nitrida.

6.3. Ispitivanje adhezivnosti prevlake

Ispitivanje adhezivnosti prevlake rađeno je uz pomoć Rockwell C metode na tvrdomjeru *Insize* utiskivanjem Rockwellova indentora u uzorak (slika 30.). Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje.



Slika 30. Tvrdomjer korišten za ispitivanje adhezivnosti prevlake

Razredi HF1 do HF4 označavaju zadovoljavajuću prionjivost koju karakterizira pojava mikropukotina ili vrlo male delaminacije prevlake dok su HF5 i HF6 razredi nezadovljavajuće adhezivnosti u kojima se javlja značajna delaminacija i odvajanje prevlake u neposrednoj blizini otiska (slika 31.).

HF1 – mali broj pukotina,

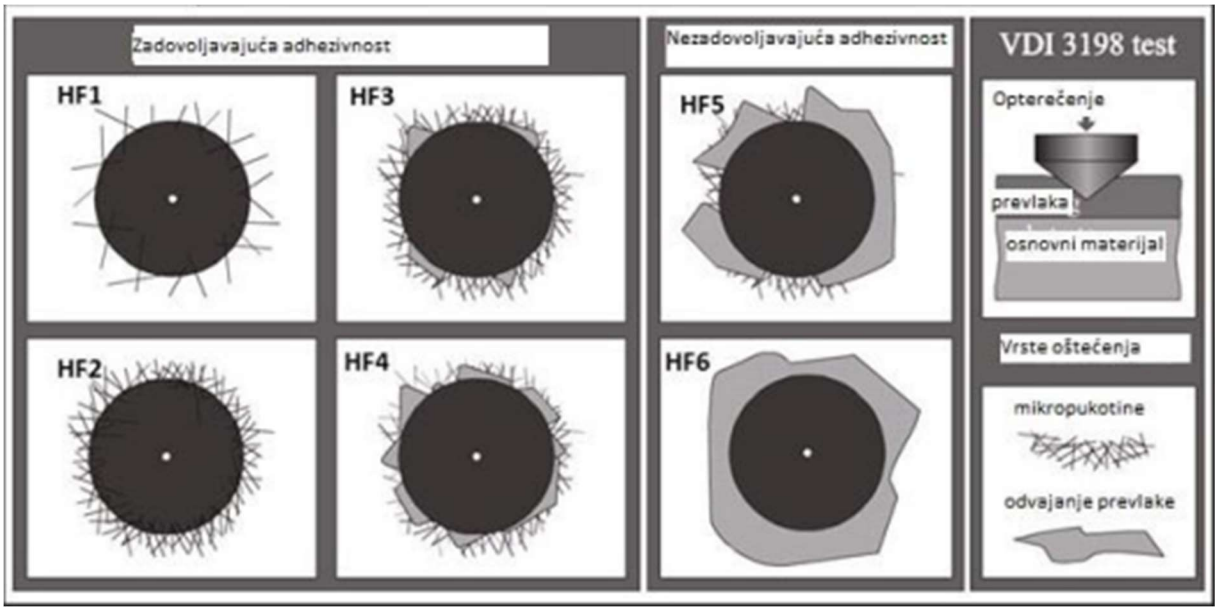
HF2 – veći broj pukotina, bez ljuštenja,

HF3 – pukotine uz slabo ljuštenje,

HF4 – pukotine uz djelomično ljuštenje,

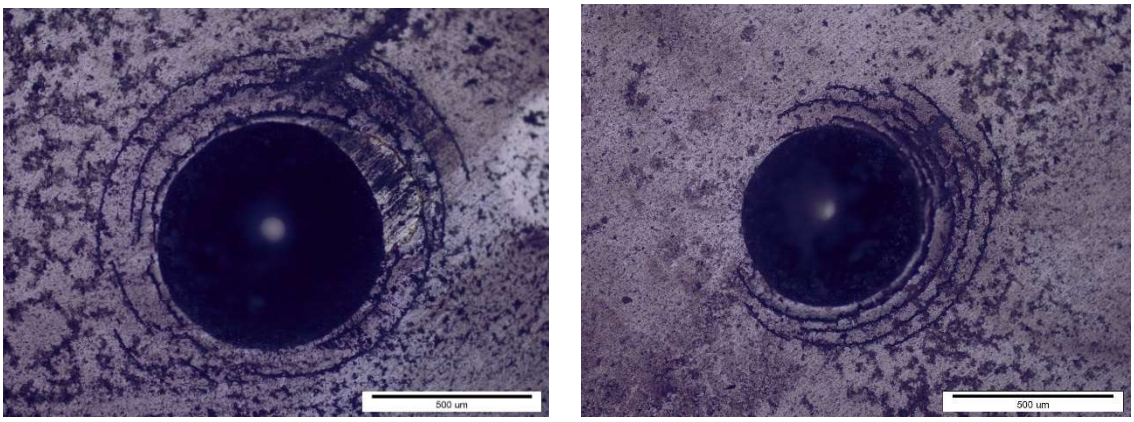
HF5 – pukotine uz prevladavajuće ljuštenje,

HF6 – potpuno ljuštenje prevlake



Slika 31. Razredi adhezivnosti prema Rockwell C metodi testu

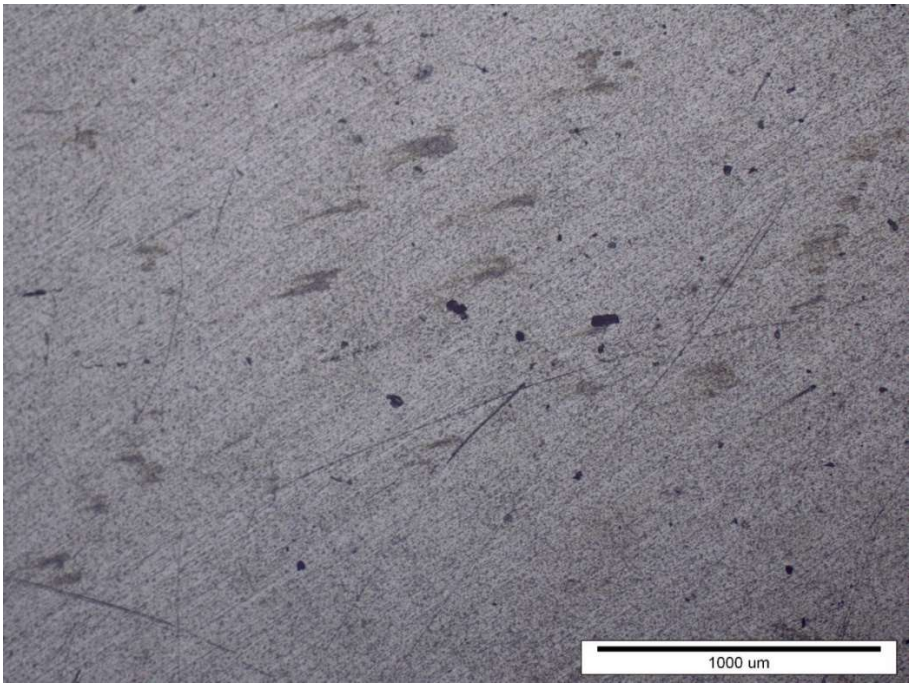
Iz slike 32. vidljivo je da je došlo do pojave većeg broja mikropukotina, ali da nije došlo do delaminacije. Adhezivnost PACVD prevlake se može svrstati u HF2 razred klasifikacije prevlake što znači da prevlaka pokazuje vrlo dobro svojstvo adhezivnosti na površinu polaznog materijala. HF2 razred klasifikacije nam pokazuje dobar izbor parametara pripreme i prevlačenja uzorka.



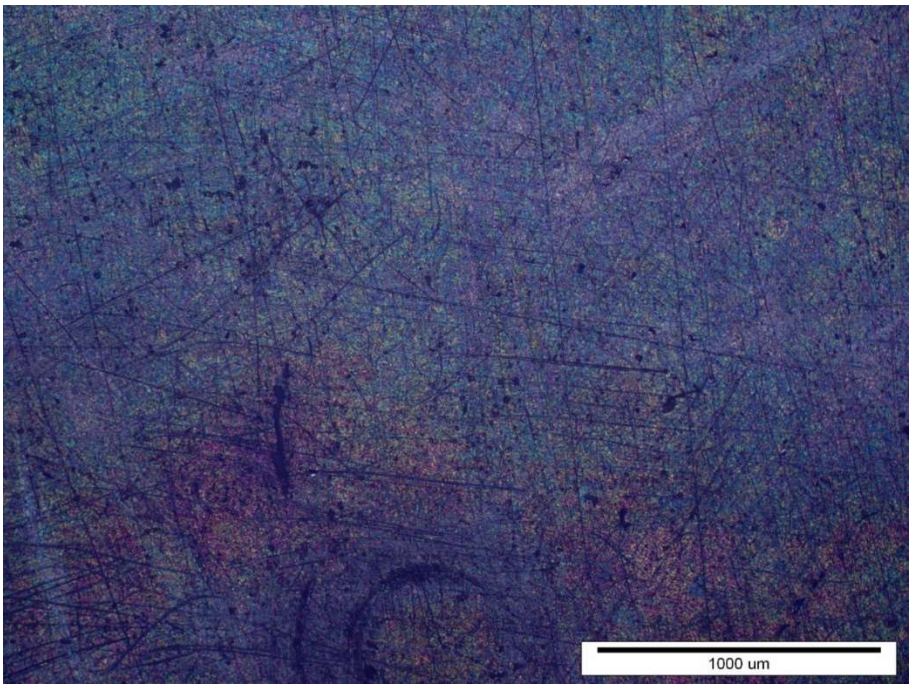
Slika 32. Izgled površine prevlake nakon utiskivanja indentora prema metodi Rockwell

7. ANALIZA KORODIRANE POVRŠINE

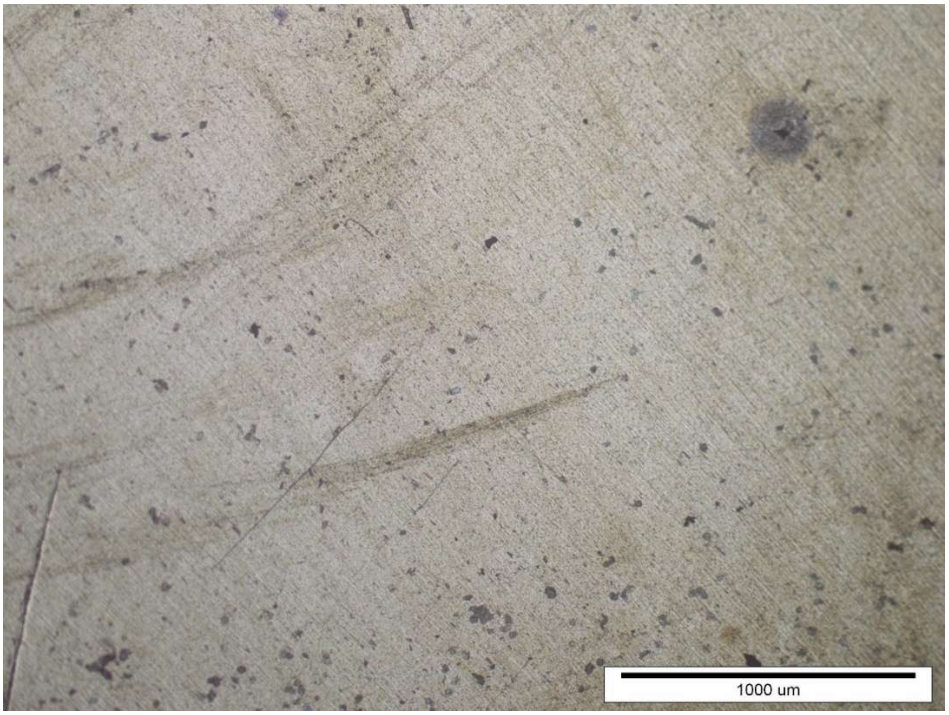
Analiza mirkostrukture je rađena na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51 koji se nalazi u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Analiza je rađena nakon postupka EIS. Prikaz korodirane površine je na slikama (33.-37).



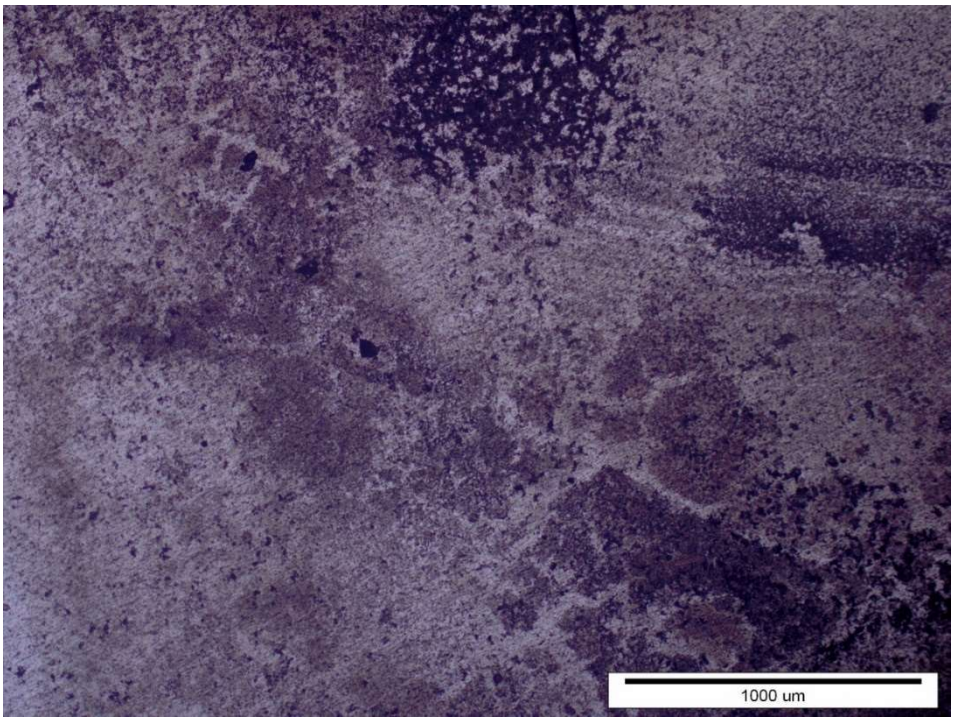
Slika 33. Polazno stanje (povećanje 50x)



Slika 34. Uzorak prevučen TENIFER postupkom (povećanje 50x)



Slika 35. Uzorak nitriran u plazmi (povećanje 50x)



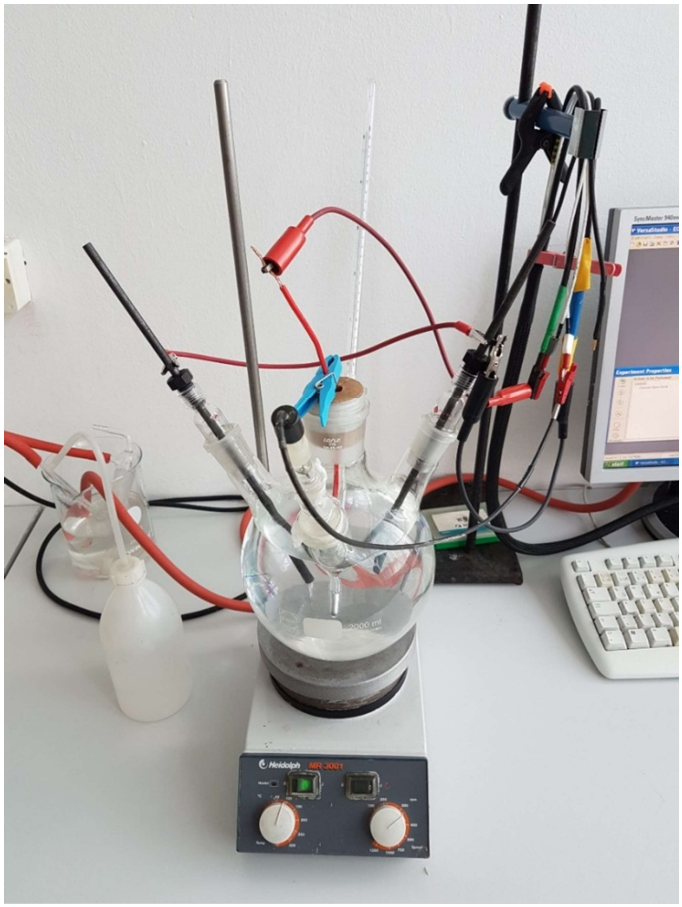
Slika 36. PACVD postupak (povećanje 50x)

Na svim ispitnim uzorcima pronađeni su tragovi točkaste korozije bez obzira na nitriranje ili prevlačenje legure.

8. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

8.1 Priprema i provedba ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivanja su provedena na uređaju *VersaSTAT 3*. Parametri korozije dobiveni su pomoću programa *VersaStudio*. Korišteni medij je bila fiziološka otopina, 0,9% NaCl pri temperaturi od 36 ºC. Za referentnu elektrodu korištena je zasićena kalomel elektroda čiji potencijal iznosi +0,242 prema standardnoj vodikovoj elektrodi, dok su grafitne elektrode korištene kao protuelektrode. Pri početka ispitivanja bilo je potrebno uzorke uliti u polimernu masu te izolirati uzorak nevodljivom trakom da se pristupna površina smanji na 1 cm^2 na kojem smo promatrali promjene koje se događaju prilikom ispitivanja. Slika 37. prikazuje uzorak uronjen u elektrolit i pripadajuću opremu



Slika 37. Uzorak uronjen u elektrolit

8.2 Potencijal otvorenog strujnog kruga

Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} se mjeri za svaki uzorak (slike 38.-41.). Na početku ispitivanja potrebno je medij ugrijati na traženu temperaturu od 36 ºC te pažljivo prispojiti referentnu elektrodu, grafitne elektrode i držače. Nakon što se uroni ispitni uzorak u elektrolit, električni krug između radne elektrode (uzorka) i protuelektrode se ostavlja otvorenim. Razlika potencijala između te dvije elektrode se promatra u ovisnosti o trajanju ispitivanja. Nakon određenog vremena dolazi do uspostavljanja stacionarnog stanja (otprilike pola sata vremena) s vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok}, odnosno korozijskom potencijalu $E_{kor.}$

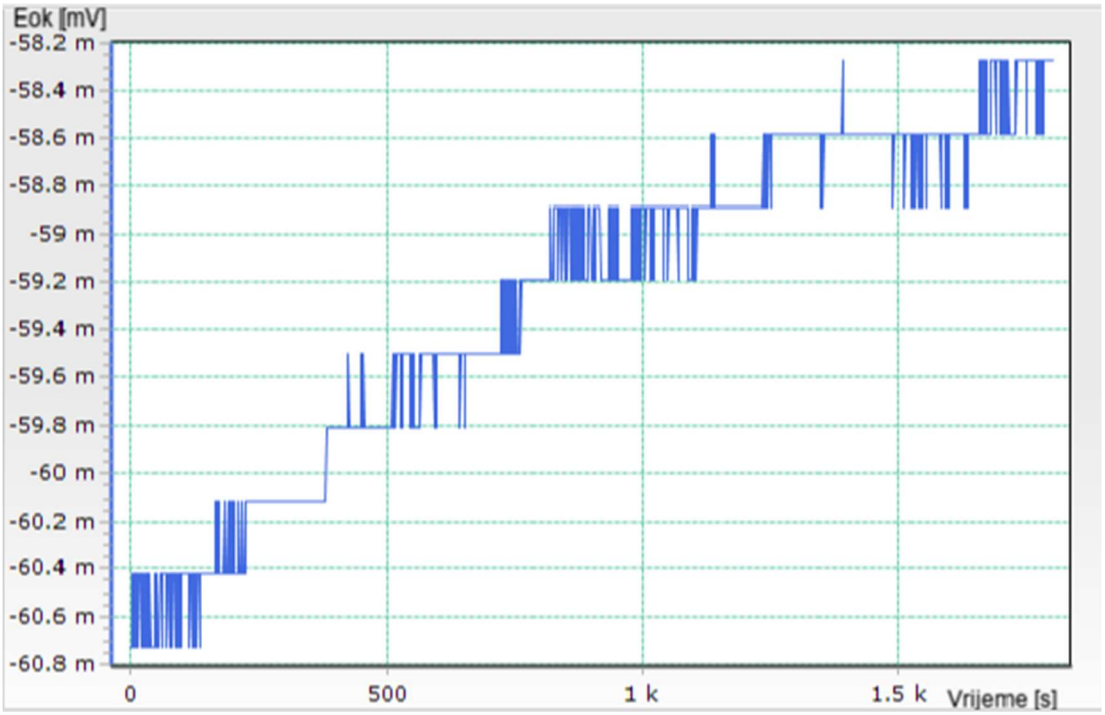


Slika 38. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za polazno stanje Ti6Al4V

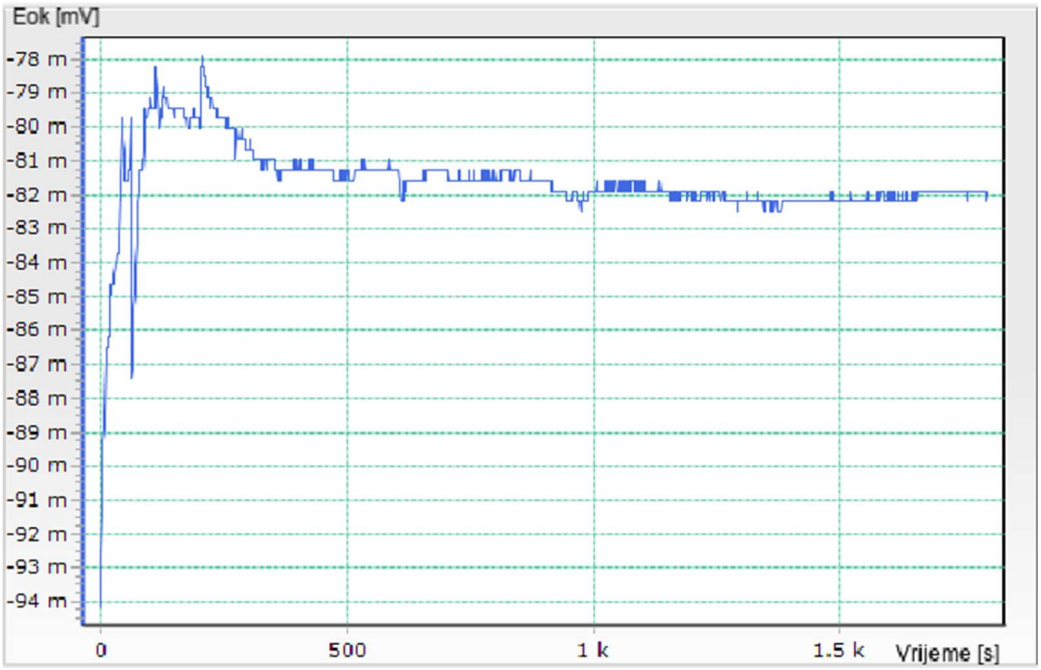
Što je potencijal viši to je uzorak skloniji pasivaciji. Iz slike 38 uočava se da se potencijal otvorenog strujnog kruga za toplinski ne obrađenu titanijevu leguru Ti6Al4V ustaljuje na oko -88 mV. Potencijal otvorenog strujnog kruga ispitnog uzorka nitriranog postupkom TENIFER ustaljuje na oko -72 mV. Za uzorak nitriran u plazmi potencijal otvorenog strujnog kruga iznosi oko -58 mV. Za ispitni uzorka prevučen prevlakom PACVD TiN/TiCN potencijal otvorenog strujnog kruga iznosi -82 mV.



Slika 39. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V prevučen TENIFER postupkom



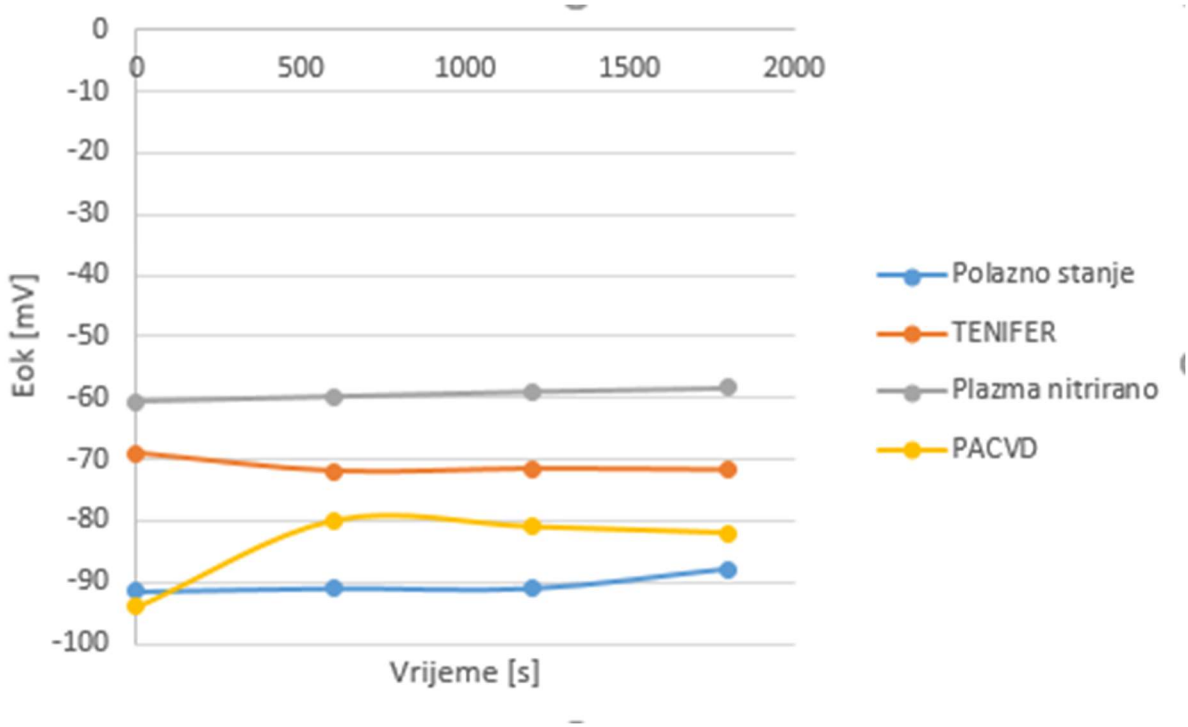
Slika 40. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V plazma nitriran



Slika 41. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak Ti6Al4V prevučen PACVD postupokom

Iz promjene potencijala otvorenog strujnog kruga na slikama 38 do 41 uočava se da tijekom mjerenja dolazi do dodatne manje pasivacije površine (s početnim nešto manjim vrijednostima korozijskog potencijala). Potom kod uzorka u polaznom stanju i nitriranog uzorka nastupa slična promjena smanjenja korozijskog potencijala, odnosno pasivacija površine. Kod uzorka nitriranog u solnoj kupci TENIFER i uzorka prevučenog prevlakom PACVD TiN/TiCN korozijski potencijal se s vremenom mjerenja smanjuje u odnosu na polaznu vrijednost što može biti posljedica prodiranja elektrolita u pore početno pasiviranog sloja, odnosno prevlake.

Usporedba svih krivulja promjene potencijala otvorenog strujnog kruga ispitanih uzoraka prikazana je na slici 42. Iz izgleda ovog dijagrama se uočava da je za sve ispitne uzorke karakterističan negativa korozijski potencijal i da su uzorci skloni korodiranju u fiziološkoj otopini. Također se uočava da je postupcima nitriranja postignut nešto manji korozijski potencijal, odnosno bolja pasivacija nego kod polaznog ili prevučenog uzorka.



Slika 42. Dijagram potencija otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu

8.2 Elektrokemijska impendancijska sprektroskopija

Elektrokemijska impendancijska sprektroskopija (EIS) provedena je nakon postupka određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga. Podatci dobiveni metodom su obrađivani u programskom paketu *ZsimpWin 3,60.* Korištena frekvencija u ispitivanju bil je od 0,01 Hz do 100 000 Hz.

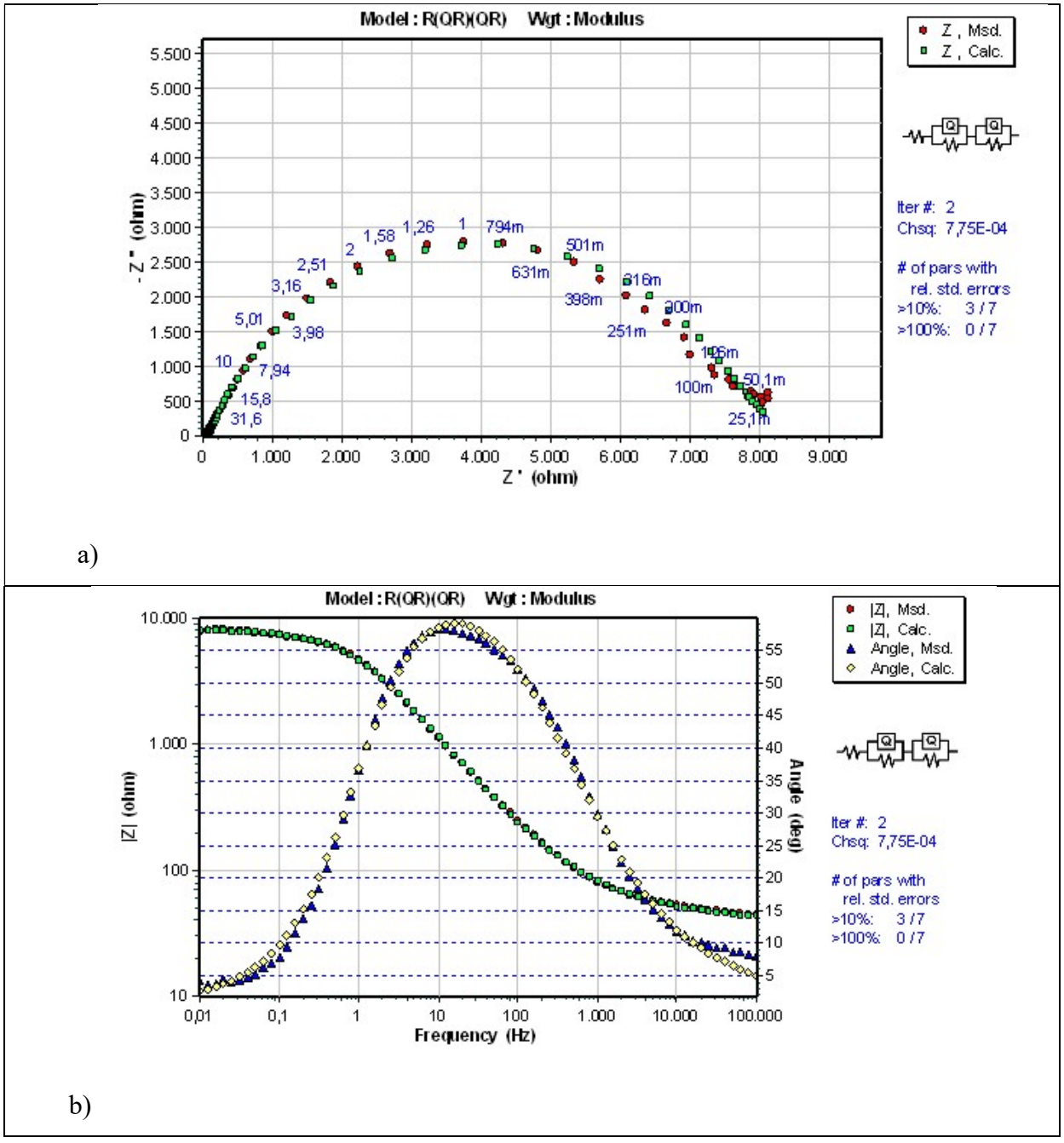
Rezultati ispitivanja prikazuju se u obliku Nyquistovih i Bodeovih dijagrama. S obzirom na izgled dijagrama odabire se odgovarajući električni krug koji najbolje opisuje ponašanje uzorka tijekom ispitivanja. Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impendancije (Z``) u odnosu na realnu komponentu impedancije (Z`) za svaku pobudnu frekvenciju. Bodeov dijagram impendacijski spektar prikazuje kao ovisnost logaritma apsolutne vrijednsoti impendancije $|Z|$ i faznog kuta φ, o logaritmu frekvencije f. U idućim slikama (43.-47.) prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svaki uzorak posebno (prilog 2).

Iz rezultata ispitivanja (slike 43 -46) i (tablice 10 -13) se zaključuje slijedeće:

1. U Bodeovom dijagramu za neprevučeni uzorak se uočava da je je maksimum faznog kuta oko 10 Hz što nam upućuje na to da je nastao tanki pasivni sloj oksida. Taj tanki pasivni sloj je potvrđen na modelu s dvoslojem koji se sastoji od oksidnog sloja i sloja otopljenih iona. Veća frekvencija nam sugerira da u korozijskim procesima sudjeluje tanji sloj materijala.
2. U Bodeovom dijagramu za uzorka obrađen postupkom TENIFER se uoačava da je maksimum faznog kuta oko 1 Hz. To nam upućuje da je nastao deblji pasivirani sloj koji je porozan. Maksimum kuta nam predstavlja debljinu na kojoj je uzorak kemijski promijenjen.
3. U Bodeovom dijagramu za uzorka nitriran u plazmi su vidljiva dva maksimuma faznog kuta. Manji maksimum nam odgovara pasivaciji površine u postupku nitriranja. Veći maksimum od preko 100 Hz sugerira da je nastao jako tanki pasivirani sloj koji je preko 10 puta tanji od sloja uzorka prevučenog TENIFER postupkom.
4. U Bodeovom dijagramu za prevučeni uzorka prevlakom PACVD TiN/TiCN vidljiv je maksimum faznog kuta oko 100 Hz. Veća frekvencija sugerira da u korozijskim procesima sudjeluje tanji sloj materijala.

Tablica 10. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak u polaznom stanju

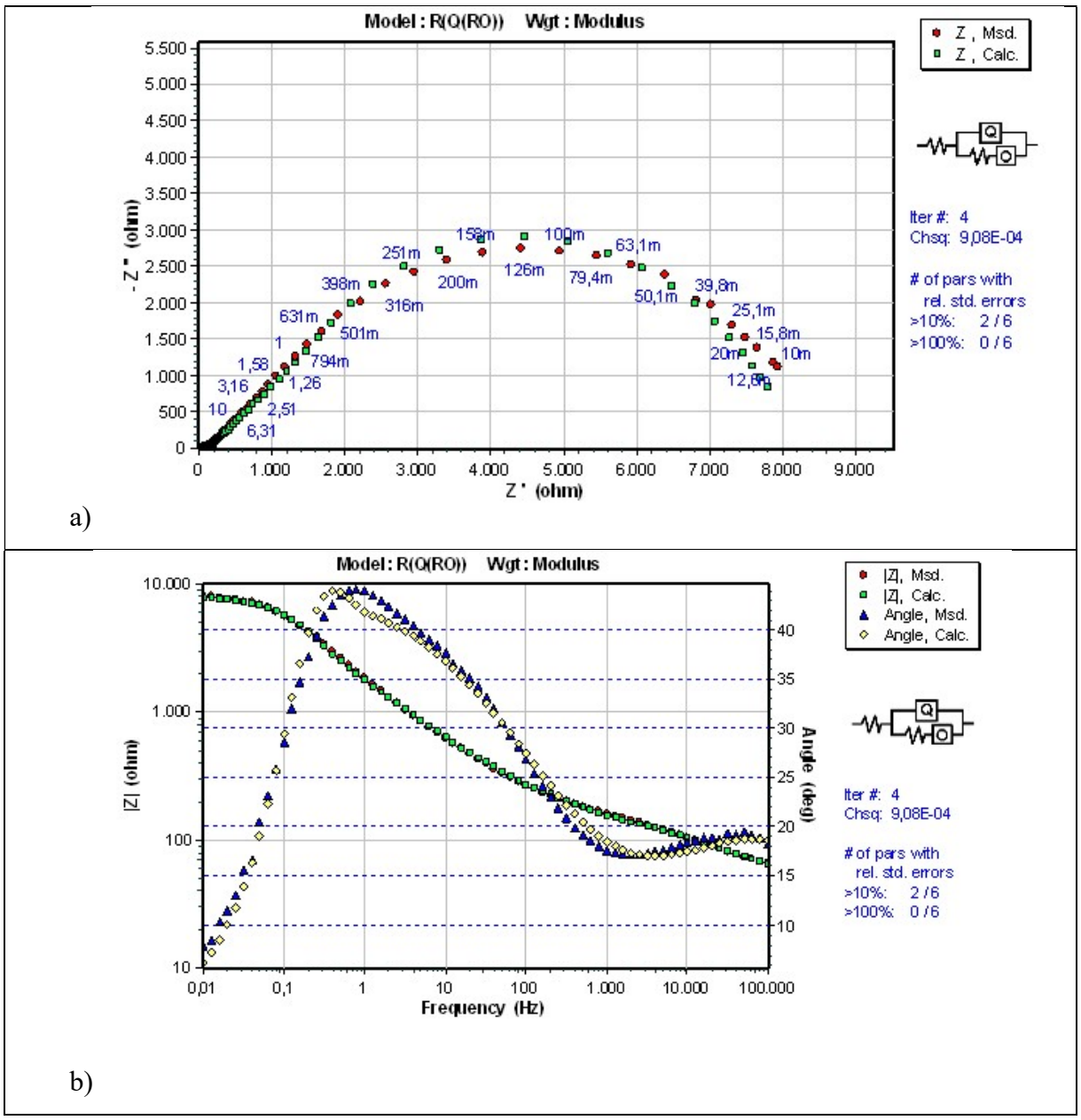
Uzorak	R_e [Ωcm^2]	CPE_{ok} [Ss^{n}cm^2]	R_{ok}[Ωcm^2]	CPE_{dl} [Ss^{n}cm^2]	R_{ct} [Ωcm^2]
Polazno stanje	3,81	$1{,}7585\cdot10^{-5}$	$1{,}256\cdot10^{3}$	$7{,}182\cdot10^{-5}$	$2{,}257\cdot10^{3}$



Slika 43. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za polazno stanje uzorka

Tablica 11. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak prevučen TENIFER postup

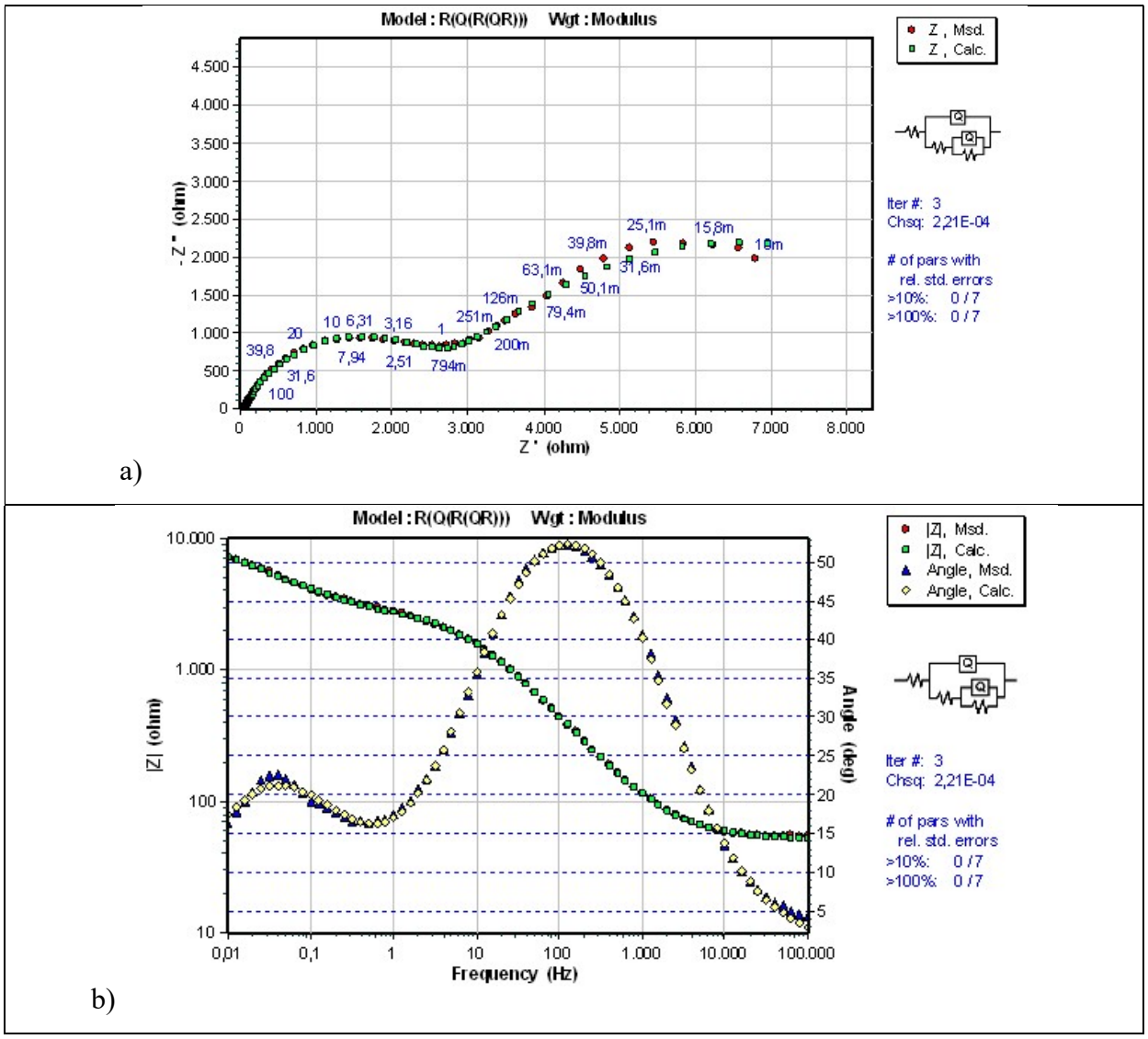
Uzorak	R_e [Ωcm^2]	CPE_{pr} [Ss^{n}cm^2]	R_{pr} [Ωcm^2]	CPE_{dl} [Ss^{n}cm^2]	R_{ct} [Ωcm^2]
Polazno stanje	4,898	$6{,}564 \cdot 10^{-4}$	$3{,}859 \cdot 10^{4}$	$2{,}2325 \cdot 10^{-10}$	$6{,}5425 \cdot 10^{5}$



Slika 44. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za uzorak prevučen TENIFER postupkom

Tablica 12. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorak nitriran u plazmi

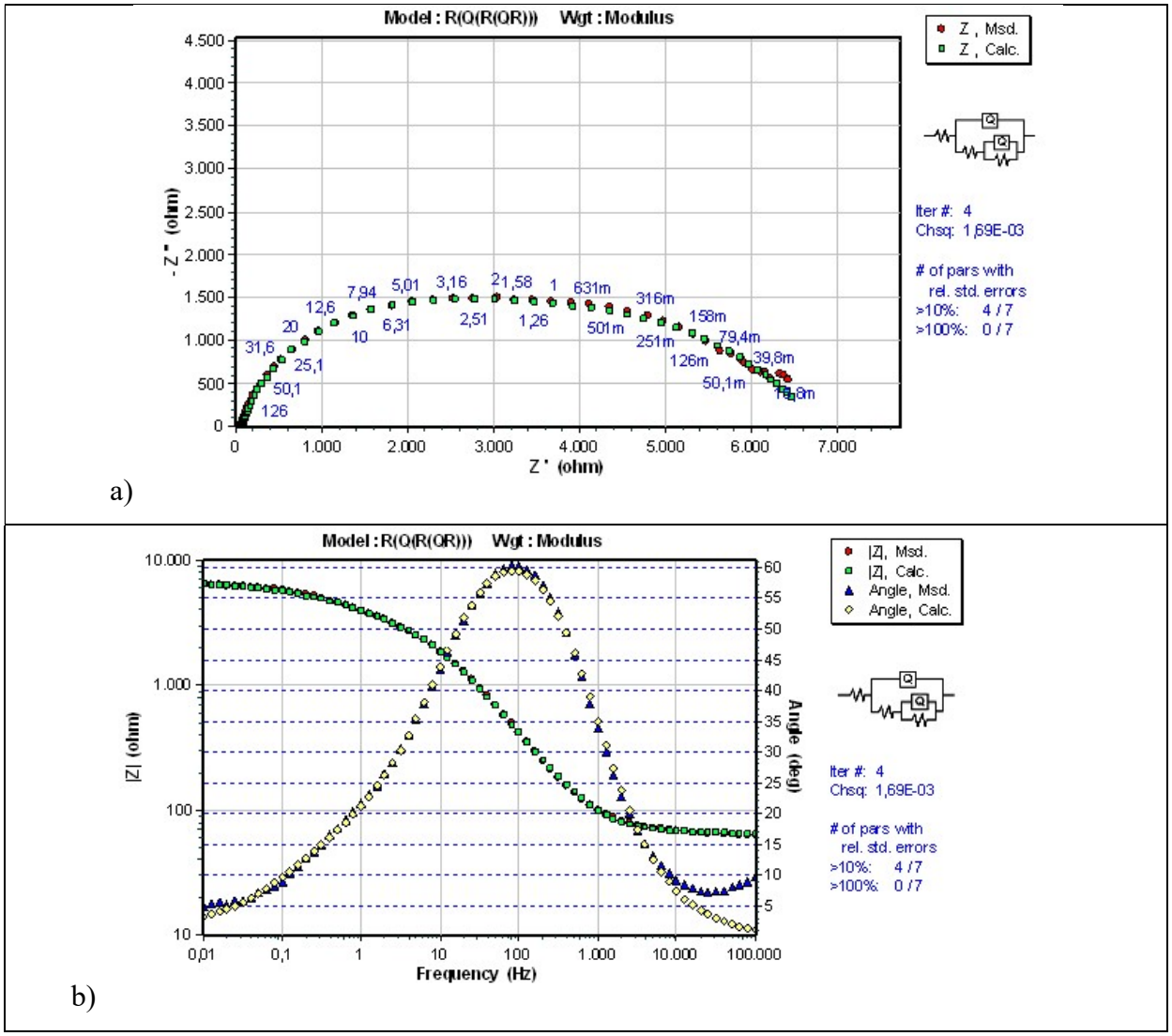
Uzorak	R_e [Ωcm^2]	CPE_{pr} [Ss^{n}cm^2]	R_{pr} [Ωcm^2]	CPE_{dl} [Ss^{n}cm^2]	R_{ct} [Ωcm^2]
Polazno stanje	$9{,}365 \cdot 10^{1}$	$6{,}564 \cdot 10^{-4}$	$3{,}859 \cdot 10^{4}$	$2{,}229 \cdot 10^{-10}$	1,966



Slika 45. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za uzorak nitriran u plazmi

Tablica 13. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za PACVD prevučen uzorak

Uzorak	R_e [Ωcm^2]	CPE_{pr} [Ss^{n}cm^2]	R_{pr} [Ωcm^2]	CPE_{dl} [Ss^{n}cm^2]	R_{ct} [Ωcm^2]
Polazno stanje	6,469	$1{,}228 \cdot 10^{-5}$	$8{,}242 \cdot 10^{-1}$	$3{,}092 \cdot 10^{3}$	3,607



Slika 46. a) Nyguistov i b) Bodeov dijagram za PACVD prevučen uzorak

Ekvivalentni električni krug koji je odabran za svaki ispitni uzorka najbolje opisuje ponašanje uzorka tijekom elektrokemijskih ispitivanja. Modeli nisu jednaki za svaki uzorak te su odabrani sljedeći modeli:

Za polazno stanje:

- R(QR)(QR)

Za uzorak prevučen tenifer postupkom:

- R(Q(RO))

Za uzorak plazma nitriran

-, R(Q(R(QR)))

Za uzorak prevučen PACVD postupkom

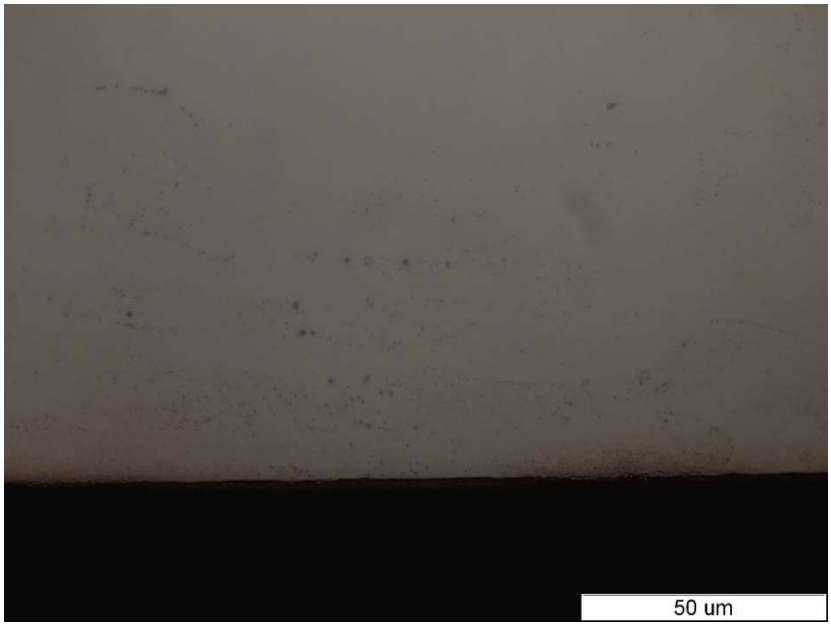
- R(Q(R(QR)))

Kod svih uzoraka je zajednička pojava djelomično poroznog pasiviranog sloja kroz koji . dolazi do gibanja iona, odnosno korozije. Pri tome otpor osnovnog materijala zajedno sa otporom pasiviranog sloja usporava procese korozije. Uzorak nitriran postupkom TENIFER čini se stvara nešto deblji pasivirani sloj u odnosu na ostale metode modificiranja i prevlačenja površine, ali ovaj sloj je čini se porozniji od ostalih jer manji fazni kut znači i manje kapacitivno (izolacijsko) djelovanje pasiviranog sloja u strujnom krugu „protulektroda-elektrolit-ispitni uzorak“.

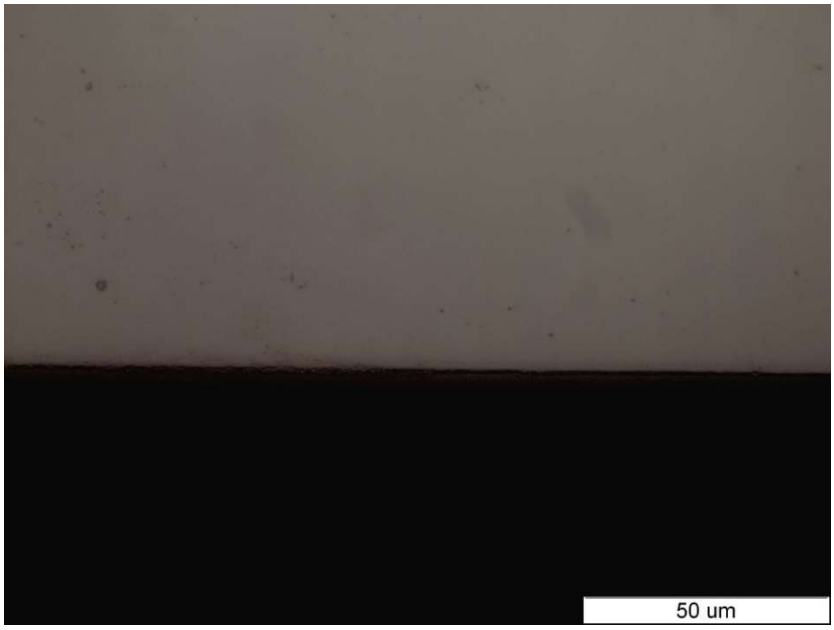
Uzorak nitriran u plazmi i PACVD prevučen uzorak postižu maksimalnu vrijednost faznog kuta na frekvenciji oko 100 Hz što ukazuje na uspostavu tankog oksidnog sloja koji djeluje kao električni izolator, odnosno usporava otapanje podloge i gibanje iona kroz rubni sloj elektrolita oko uzorka.

9. MIKROSTRUKTURA RUBNOG SLOJA

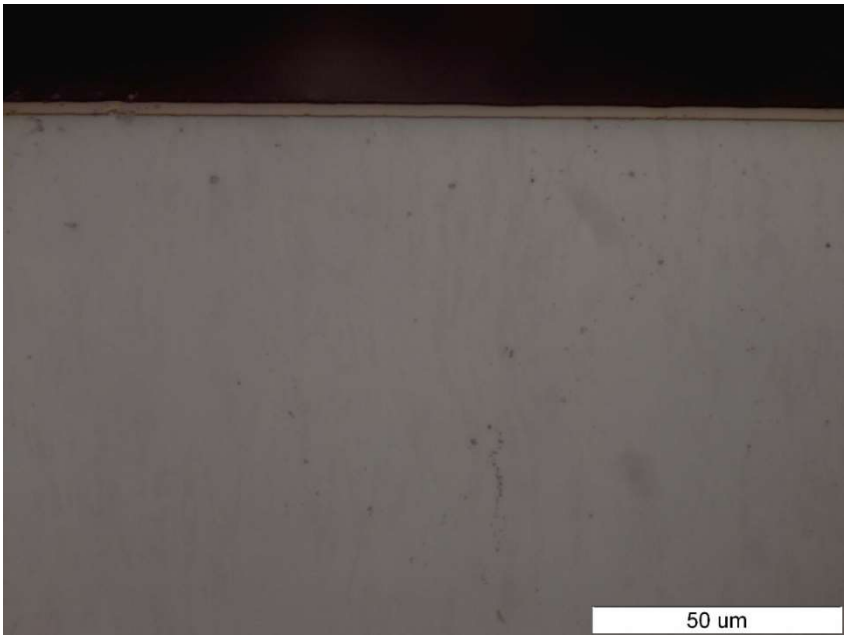
Analiza mikrostrukture rubnog sloja provedena je na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51 na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (Slike 47.-49.)



Slika 47. Prikaz rubnog sloja uzorka prevučenog u TENIFER kupci



Slika 48. Prikaz rubnog sloja uzorka nitriranog u plazmi



Slika 49. Prikaz rubnog sloja uzorka prevučenog PACVD postupkom

Iz slika je vidljivo da su slojevi nastali prevlačenjem jako tanki. Slojevi prevučeni TENIFER postupkom te nitriranjem u plazmi imaju izrazito malu debljinu. Postupak prevlačenja PACVD daje daje prevlako koja se može jasno razaznati na slici mikrostrukture (slika 49) . U jezgri uzoraka uočava se dvofazna mikrostruktura karakterističnog izgleda za $\alpha+\beta$ titanijevu leguru.

10. ZAKLJUČAK

Zbog biokompatibilnosti te dobrih mehaničkih i korozijskih svojstava titanijeva legura Ti6Al4V se koristi kao materijal za implantate u medicini. S ciljem poboljšanja tim svojstava legura se dodatno modificira i prevlači biokompatibilnim prevlakama. U radu su istražena svojstva ove legure u polaznom stanu te nakon primjene postupaka nitriranja u solnoj kupci TENIFER, nitriranja u plazmi i PACVD prevlačenja prevlakom TiN/TiCN.

Ispitivanje adhezivnosti PACVD prevlake TiN/TiCN utvrđena je njena dobra dobro adhezivnost na poliranoj površini legure Ti6Al4V te ravnomjerna debljina po čitavoj površini uzorka.

Ispitivana legura Ti6Al4V je sklona točkastoj koroziji. Primijenjeni postupci modificiranja i prevlačenja površine u manjoj mjeri su povećali otpornost na koroziju. pri tome je povećanje otpornosti na koroziju nešto bolje nakon primjene nitriranja u plazmi i PACVD prevlačenja u odnosu na nitriranje u solnoj kupci TENIFER.

U budućim istraživanjima preporučuje se istražiti optimalne parametere nitriranja u plazmi koji će značajnije utjecati na povećanje otpornosti na koroziju u fiziološkoj otopini.

11. LITERATURA

1. I. J. Polmear, *Light Alloys, Metallurgy of the light metals,* Third Edition, Arnold, London, 1995.
2. G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, Berlin, 2003.
3. Bišćan, V., Leutić, V.: Svojstva titana i njegovih legura, Stručni članak, Zagreb, 2012.
4. T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
5. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress in Material Science 54 (2009) 397-425
6. M. Stupnišek, B. Matijević; Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala; Fakuletet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.

   A. Bloyce (2010) Surface engineering in motorsport for improved tribological performance, Surface Engineering, 26:1-2, 55-60, DOI: 10.1179/174329409X455395
7. B. Liščić, M. Stupnišek, F. Cajner, T. Filetin: Toplinska obradba-Praktikum, FSB Zagreb, 1991.
8. https://www.researchgate.net/figure/Micrographs-of-the-smallest-wear-spot-of-the-borided-Ti-6Al-4V-060929-taken-with_fig5_223301580 dostupno (14.04.2018.)
9. https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1459861457-0-prezentacija_mat_ii_to_predavanja_kon.pdf dostupno (14.04.2018.)
10. X. Liu, P. K. Chu, C. Ding; Surface Modification of Titanium Alloys and Related Materials for BiomedicalApplications; Materials Science and Engineering R 47, 2004.
11. M.Gojić; Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Sisak,2010.
12. A.Wells, S.C. Yates; Chemical vapour deposition of titanium nitride on plasma nitrided steel; Metals Division, National Institute for Material research, Council for Scientist and Industrial Research, Pretoria South Africa, Journal of Materials Science, str 1481-1485
13. Magdić K., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., 12 – 41

14. T. Filetin, K. Grilec: *Postupci modificiranja i prevlačenja površina*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
15. Stupnišel-Lisac, E.; Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
16. Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
17. http://repozitorij.fsb.hr/5890/1/Ivan_Kumic_DOKTORSKI_RAD_2016.pdf (dostupno 17.11.2018.)
18. http://repozitorij.fsb.hr/7734/1/Bogdani%C4%87_2017_diplomski.pdf (dostupno 17.11.2018.)
19. Landek, D., Materijali i prevlake u medicini, podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.

Prilog 1: Ispitivanje debljine prevlake

$D_1 = D_{11} + D_{12} / 2$

$d_1 = d_{11} + d_{12} / 2$

$D_{11} = 756\ \mu m$

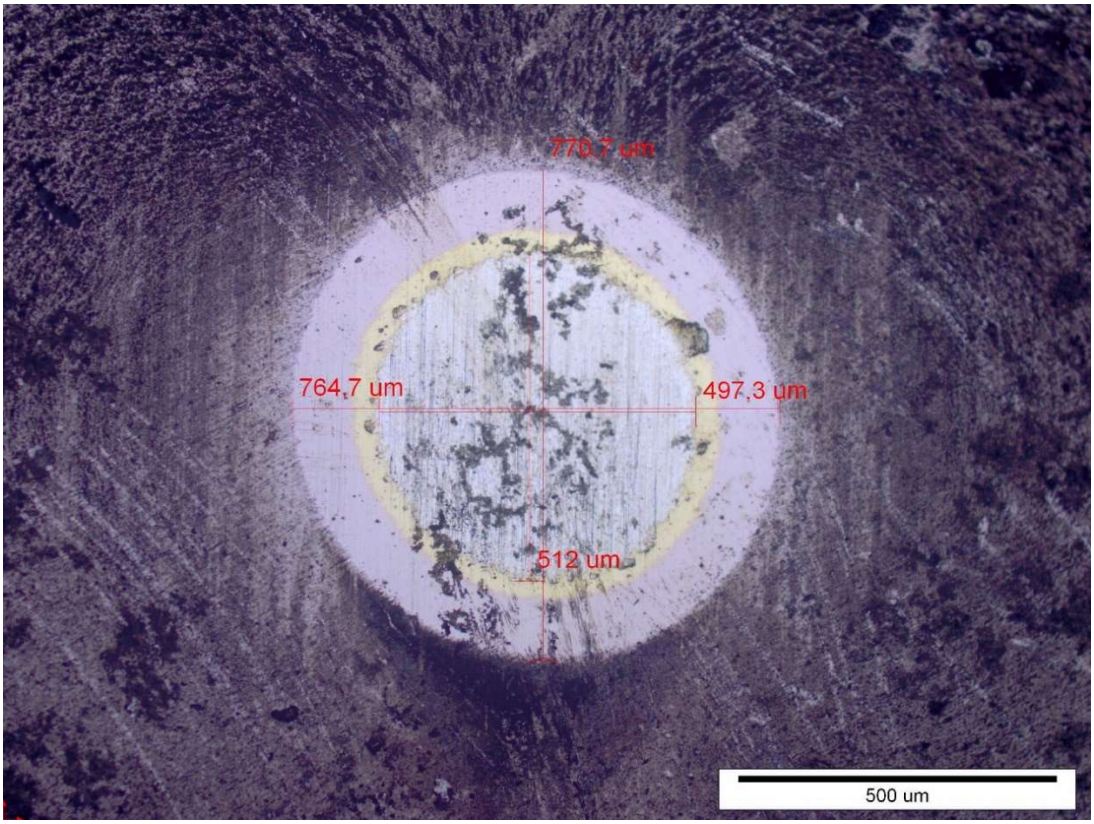
$D_{12} = 704{,}7\ \mu m$

$d_{11} = 427{,}3\ \mu m$

$d_{12} = 463{,}3\ \mu m$

$D_1 = 756 + 704{,}7 / 2 = 730{,}85\ \mu m$

$d_1 = 427{,}3 + 463{,}3 / 2 = 445{,}3\ \mu m$



Slika 50. Trag trošenja (2) nakon ispitivanja kalotestom

$D_2 = D_{21} + D_{22} / 2$

$d_2 = d_{21} + d_{22} / 2$

$D_{21} = 770,7\ \mu m$

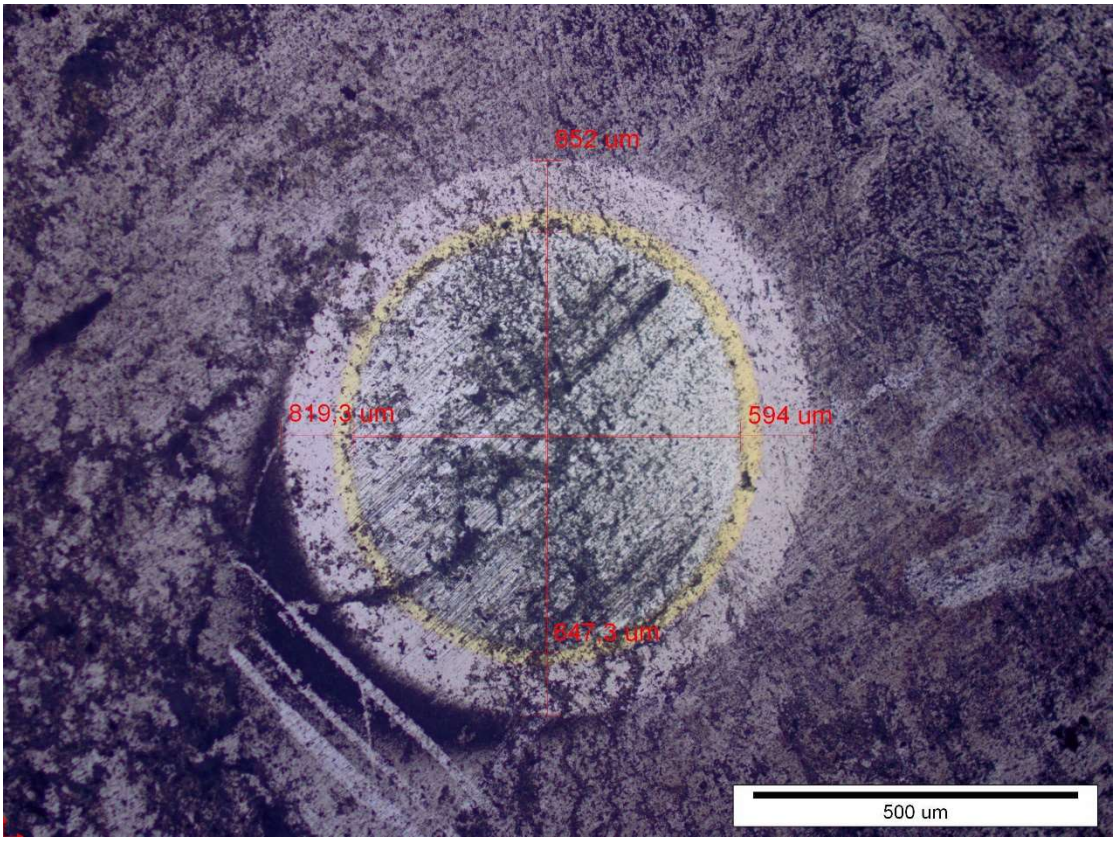
$D_{22} = 764,7\ \mu m$

$d_{21} = 512\ \mu m$

$d_{22} = 497,3\ \mu m$

$D_2 = 770,7 + 764,7 / 2 = 767,7\ \mu m$

$d_2 = 512 + 497,3 / 2 = 504,65\ \mu m$



Slika 51. Trag trošenja (3) nakon ispitivanja kalotestom

$D_3 = D_{31} + D_{32} / 2$

$d_3 = d_{31} + d_{32} / 2$

$D_{31} = 852$ µm

$D_{32} = 819{,}3$ µm

$d_{31} = 594$ µm

$d_{32} = 647{,}3$ µm

$D_3 = 852 + 819{,}3 / 2 = 835{,}65$ µm

$d_3 = 594 + 647{,}3 / 2 = 620{,}65$ µm

$D = D_1 + D_2 + D_3 / 3 = 730{,}85 + 767{,}7 + 835{,}65 / 3$

$d = d_1 + d_2 + d_3 / 3 = 445{,}3 + 504{,}65 + 620{,}65 / 3$

D = 778,06 µm

d = 523,53 µm

X = 127,265

Y = 650,795

E = 3,31 µm

Prilog 2: Ispitivanje hrapavosti

Polazno stanje

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 2

NR.:28.6.2018.
NAME:G.BARSIC

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

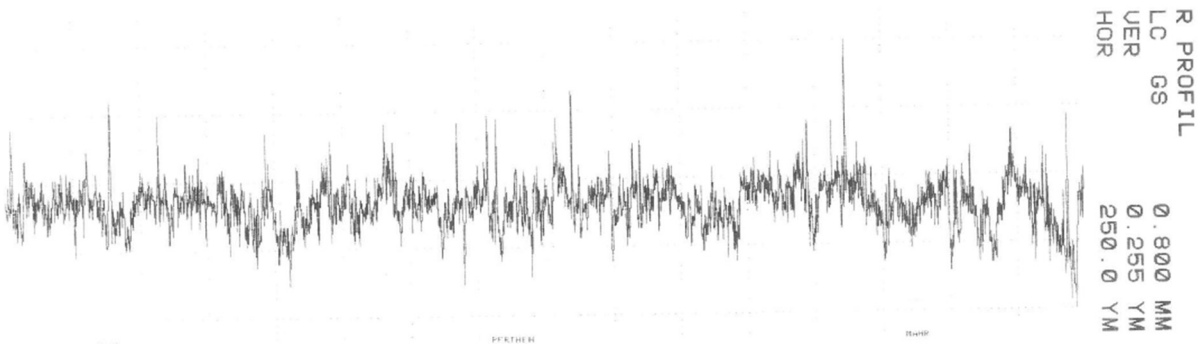
KENNWERT

LC GS 0.800 MM

STATISTIK N = 6

			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		

Slika 52. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (0)



Slika 53. Profil hrapavosti za uzorak (0)

TENIFER postupak

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen

LT 1.750 MM
LM 1.250 MM
UB 12.50 YM

LABORATORIJ
ZA PRECIZNA MJERENJA
DUZINA

FAKULTET STROJARSTVA
I BRODOGRADNJE
ZAGREB

OBJEKT:1

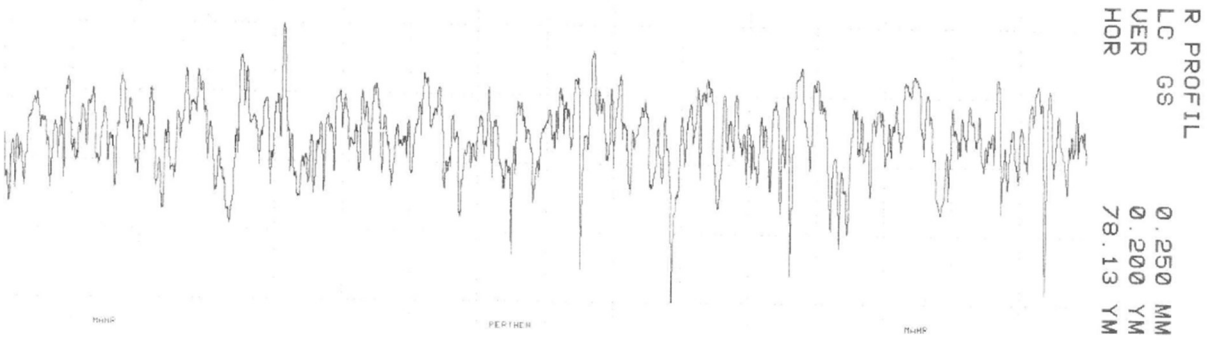
NR.:
NAME:HABEK

MESS.-NR.: 5
T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT — STATISTIK N = 5

	LC GS 0.250 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	1.126	0.655	1.314	1.891	0.578		
2	RZ	YM	0.636	0.121	0.315	0.807	0.492		
3	RA	YM	0.078	0.006	0.015	0.085	0.070		
4	RP	YM	0.535	0.361	0.851	1.123	0.272		
5	RPM	YM	0.269	0.074	0.179	0.395	0.216		
6	WT	YM	0.282	0.250	0.594	0.726	0.131		
7	RT	YM	1.180	0.609	1.275	1.891	0.616		
8	PT	YM	1.194	0.601	1.297	1.895	0.598		

Slika 54. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (1)



Slika 55. Profil hrapavosti za uzorak (1)

Uzorak nitriran u plazmi

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen

LT 1.750 MM
LM 1.250 MM
VB 12.50 YM

LABORATORIJ
ZA PRECIZNA MJERENJA
DUZINA

FAKULTET STROJARSTVA
I BRODOGRADNJE
ZAGREB

OBJEKT:2

NR.:
NAME:HABEK

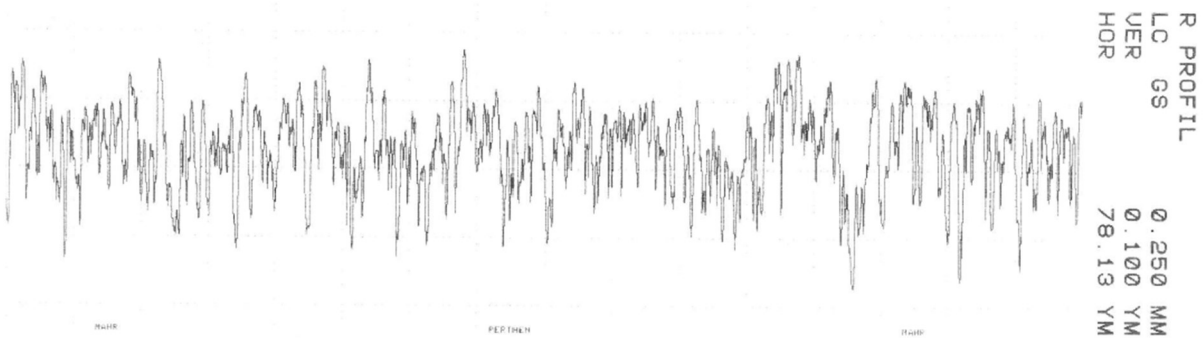
MESS.-NR.: 5
T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT

STATISTIK N = 5

	LC GS 0.250 MM		X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	0.598	0.168	0.458	0.847	0.389		
2	RZ	YM	0.365	0.035	0.092	0.410	0.317		
3	RA	YM	0.053	0.003	0.007	0.056	0.049		
4	RP	YM	0.144	0.013	0.032	0.163	0.130		
5	RPM	YM	0.127	0.006	0.016	0.137	0.121		
6	WT	YM	0.129	0.028	0.071	0.167	0.096		
7	RT	YM	0.606	0.169	0.466	0.855	0.389		
8	PT	YM	0.665	0.180	0.497	0.946	0.449		

Slika 56. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (2)



Slika 57. Profil hrapavosti za uzorak (2)

Uzorak prevučen PACVD postupkom

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

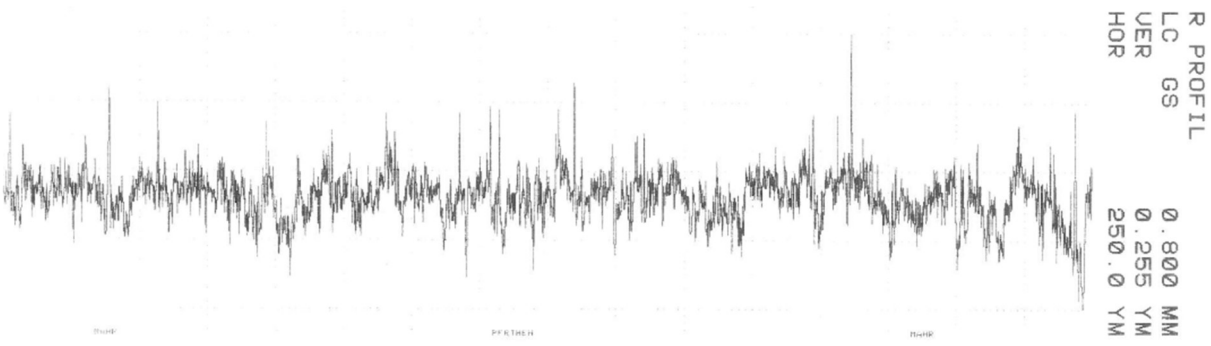
KENNWERT

LC GS 0.800 MM

STATISTIK N = 6

			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		

Slika 58. Rezultati parametara hrapavosti za uzorak (3)



Slika 59. Profil hrapavosti za uzorak (3)

Prilog 3. Elektrokemijska isptivanja

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	3,810E+001	3,811E+001	3,992
2	0	Q-Yo	1,761E-005	1,756E-003	40,100
3	0	Q-n	8,000E-001	3,400E-001	12,770
4	0	R	1,256E+003	1,255E+003	46,320
5	0	Q-Yo	3,443E-005	3,442E-005	1,808
6	0	Q-n	8,000E-001	7,953E-001	1,218
7	0	R	7,391E+003	7,390E+003	3,002

Slika 60. Parametri isptivanja za uzorak (0)

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	8,003E+000	1,793E+002	1,461E009
2	0	Q-Yo	7,858E-004	5,270E-004	7,705E007
3	0	Q-n	8,000E-001	1,283E-002	1,447E008
4	0	R	1,551E+004	6,167E+004	4,187E011
5	0	Q-Yo	1,128E-010	3,337E-010	3,685E013
6	0	Q-n	1,000E+000	5,393E-002	6,183E012
7	0	R	1,017E+006	2,915E+005	9,217E010

Slika 61. Parametri isptivanja za uzorak (1)

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	8,003E+000	1,793E+002	1,461E009
2	0	Q-Yo	7,858E-004	5,270E-004	7,705E007
3	0	Q-n	8,000E-001	1,283E-002	1,447E008
4	0	R	1,551E+004	6,167E+004	4,187E011
5	0	Q-Yo	1,128E-010	3,337E-010	3,685E013
6	0	Q-n	1,000E+000	5,393E-002	6,183E012
7	0	R	1,017E+006	2,915E+005	9,217E010

Slika 62. Parametri isptivanja za uzorak (2)

index	fixed	parameter	start	end	rel. std. error (%)
1	0	R	6,469E+001	6,468E+001	1,087
2	0	Q-Yo	1,228E-005	1,228E-005	6,661
3	0	Q-n	8,242E-001	8,242E-001	1,080
4	0	R	3,092E+003	3,092E+003	10,480
5	0	Q-Yo	1,664E-005	1,664E-004	17,400
6	0	Q-n	5,653E-001	5,653E-001	12,300
7	0	R	3,607E+003	3,607E+003	13,080

Slika 63. Parametri isptivanja za uzorak (3)