Ispitivanje svojstava prevlake PACVD TiN na titanijevoj leguri Ti6Al4V

Josić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:235:813226

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Josić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Student:

Marko Josić

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku na stručnim savjetima i pomoći.

Marko Josić

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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARKO JOSIĆ** Mat. br.: 0036459624

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje svojstava prevlake PACVD TiN na titanijevoj leguri Ti6Al4V**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation of PACVD TiN coating properties on titanium alloy Ti6Al4V**

Opis zadatka:

Titanijeve legure primjenjuju se u konstrukcijskim i biomedicinskim primjenama u kojima se zahtjeva kombinacija dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju, dok se otpornost na trošenje nastoji povećati primjenom postupaka modificiranja i prevlačenja površine. Izradom konstrukcijskih dijelova i implantata od titanijevih legura postupcima aditivnih tehnologija moguće je postići smanjene mase u odnosu na konvencionalno proizvedene legure uz zadržavanje iste nosivosti konstrukcije ili implantata. U radu treba opisati primjenu titanijeve legure Ti6Al4V u elementima konstrukcija i biomedicini te usporediti njena svojstva nakon proizvodnje aditivnim tehnologijama u odnosu na konvencionalno proizvedenu leguru.

U eksperimentalnom dijelu rada treba provesti ispitivanje adhezivnosti i otpornosti na adhezijsko trošenje prevlake PACVD TiN nanesene na uzorke legure Ti6Al4V proizvedene aditivnim i konvencionalnim postupkom. Na temelju rezultata istraživanja vrednovati značajnost utjecaja podloge na svojstva prevlake.

Navesti u radu korištenu literaturu i stručnu pomoć

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
24. rujna 2020.	26. studenog 2020.	30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao: prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva: prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

1 Uvod ... 1
2 Titanij i njegove legure ... 2
2.1 Proizvodnja titanija ... 3
2.2 Svojstva titanija i njegovih legura ... 3
2.3 Titanijeve legure ... 6
2.4 Primjena titanijevih legura ... 8
2.5 Titanij kao biomaterijal ... 9
2.5.1 Biokompatibilnost ... 9
2.5.2 Zahtjevi na biomaterijale ... 10
2.5.3 Biokompatibilni metali ... 10
3 Aditivna proizvodnja titanijevih legura ... 13
3.1 Ekonomske značajke aditivno proizvedenih metala ... 13
3.2 Prednosti i nedostaci aditivnih postupaka ... 14
3.3 Primjena aditivne proizvodnje ... 15
3.4 Aditivna proizvodnja titanija ... 16
3.5 Postupci aditivne proizvodnje metala i legura ... 16
3.5.1 Selektivno lasersko srašćivanje metala ... 16
3.5.2 Taljenje snopom elektrona ... 17
3.6 Pregled istraživanja metalnih materijala proizvedenih aditivnim postupcima ... 18
3.6.1 Istraživanja aditivne proizvodnje legure Ti6Al4V ... 20
4 Postupci modificiranja i prevlačenja ... 26
4.1 Tribološke prevlake ... 27
4.2 Postupci prevlačenja iz parne faze ... 27
4.2.1 CVD postupak ... 27
4.2.2 PVD postupak ... 29
4.2.3 Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze (PACVD) ... 30
4.2.4 Usporedba CVD, PVD i PACVD postupka prevlačenja ... 31
5 Pregled istraživanja svojstava triboloških prevlaka na titanijevim legurama ... 33
5.1 Otpornost na trošenje tvrdih prevlaka na titanijevim legurama ... 33
5.2 Adhezivnost tvrdih prevlaka na titanijevim legurama ... 34
5.3 Otpornost triboloških prevlaka na reakcijsko nataljivanje ... 36
5.4 Toplinska stabilnost triboloških prevlaka ... 37
5.5 Faktor trenja triboloških prevlaka ... 37
6 Metode ispitivanja otpornosti na trošenje tankih prevlaka ... 40
6.1 Priprema ispitivanja ... 40
6.2 Ispitivanje mikrotvrdoće prevlaka ... 41

6.3 Ispitivanje prionjivosti prevlaka 41
6.3.1 Ispitivanje brazdanjem 42
6.4 Ispitivanje debljine prevlake 43
6.5 Ispitivanje otpornosti na klizno trošenje metodom "prizma po prstenu" 44
6.6 Ispitivanje metodom „suhi pijesak/gumeni kotač“ 45
7 Ispitivanja svojstava prevlake TiN na titanijevoj leguri Ti6Al4V 48
7.1 Priprema uzoraka i ispitivanja 48
7.2 Ispitivanje hrapavosti površine 49
7.3 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 52
7.4 Ispitivanje debljine prevlake 56
7.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje 59
8 Zaključak 67

POPIS SLIKA

Slika 1 Postupak selektivnog laserskog srašćivanja metalnog praha [11] 17
Slika 2 Postupak taljenja metalnog praha snopom elektrona 18
Slika 3 Usporedba mikrostrukture 3D printanog i kovanog X2CrNiMo17-12-2 čelika [25] 19
Slika 4 Usporedba istezljivosti za Ti6Al4V proizveden 3D printanjem i konvencionalno [28] 20
Slika 5 Usporedba lomne površine SLM uzorka (desno) i kovanog uzorka (lijevo) [31] 21
Slika 6 Dijagram statičkog vlačnog ispitivanja za SLS uzorak i uzorak podvrgnut HIP postupku [29] 23
Slika 7 Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti za SLS i HIP postupak [29] 23
Slika 8 Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti SLM uzoraka s različitim parametrima proizvodnje [30] 24
Slika 9 Pojednostavljeni prikaz kemijskog prevlačenja iz parne faze [14] 28
Slika 10 Pojednostavljeni prikaz PVD postupka [14] 30
Slika 11 Broj ciklusa koje je alat izdržao u ovisnosti o vrsti prevlake [13] 36
Slika 12 Utjecaj sadržaja klora na faktor trenja 38
Slika 13 ispitivanje nanotvrdoće tankih tvrdih prevlaka [3] 41
Slika 14 Shematski prikaz uređaja za ispitivanje prevlaka brazdanjem [14] 42
Slika 15 Podjela pukotina u tragu brazdanja [14] 43
Slika 16 Uređaj za ispitivanje skliznog tošenja prema metodi "prizma po prstenu" [14] .. 44
Slika 17 Shema uređaja "suhi pijesak/gumeni kotač" [14] 45
Slika 18 Vakuumska peć PC 70/90 S za nitriranje u plazmi i PACVD prevlačenje 48
Slika 19 Referentna duljina profila, l, srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a, i srednje kvadratno odstupanje profila, R_q 49
Slika 20 Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake HRC metodom [3] 52
Slika 21 Ispitivanje adhezivnosti prevlake TiN na Rockwell-ovom tvrdomjeru 53
Slika 22 Šest razreda klasifikacije mjerenja prionjivosti prevlake metodom HRC [3] 54
Slika 23 Rezultat ispitivanja prionjivosti TiN prevlake na konvencionalno proizvedenoj leguri 55
Slika 24 Rezultat ispitivanja prionjivosti TiN prevlake na EBM leguri 56
Slika 25 TRIBOtechnic Calotester 57
Slika 26 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom 57
Slika 27 Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake nanešene na EBM leguru 58
Slika 28 Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake nanešene na konvencionalno dobivenu leguru 59
Slika 29 Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje 60
Slika 30 Kalibracija savojne opruge na uređaju za ispitivanje adhezijskog trošenja 60
Slika 31 Promjena faktora trenja u vremenu za EBM uzorak 63
Slika 32 Promjena faktora trenja u vremenu za konvencionalno dobiven uzorak 64
Slika 33 Mjerenje širine traga trošenja prevlake TiN na EBM leguri Ti6Al4V 65
Slika 34 Mjerenje širine traga trošenja prevlake TiN na konvencionalno dproizvedenoj leguri Ti6Al4V 65

POPIS TABLICA

Tablica 1 Kemijska i fizikalna svojstva titanija [1] 3
Tablica 2 Karakteristična mehanička svojstva metalnih biomedicinskih materijala [6] 11
Tablica 3 Mehanička svojstva čelika X2CrNiMo17-12-2 u 3D printanom i kovanom stanju [25] 19
Tablica 4 Temperature nanošenja kod CVD i PACVD postupka [4] 31
Tablica 5 Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze [3] 32
Tablica 6 Parametri prevlačenja legure Ti6Al4V prevlakom PACVD TiN 48
Tablica 7 Parametri hrapavosti u polaznom stanju i nakon prevlačenja PACVD TiN prevlakom 50
Tablica 8 Parametri hrapavosti u polaznom stanju i nakon prevlačenja PACVD TiN prevlakom za EBM leguru 51
Tablica 9 Parametri ispitivanja debljine prevlake 57
Tablica 10 Srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje sile trenja 62
Tablica 11 Srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje faktora trenja 62
Tablica 12 Rezultati mjerenja traga trošenja prevlake PACVD TiN na ispitnim uzorcima 66

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
A	%	istezljivost
D	mm	Promjer kuglice
E_d	µm	Debljina prevlake
F	N	Sila utiskivanja
h	mm	Dubina utiskivanja
L_c	N	Kritična sila
R_m	MPa	Vlačna čvrstoća
$R_{p0,2}$	MPa	Konvencionalna granica razvlačenja
X	mm	Debljina vanjskog prstena
Y	mm	Udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena

POPIS KRATICA

Kratica	Opis
CVD	*Chemical vapour deposition* – kemijsko prevlačenje iz parne faze
DLC	*Diamond like carbon* – dijamantu sličan ugljik
EBM	*Electron beam melting – taljenje snopom elektrona*
HIP	*Hot isostating pressing* – vruće izostatsko prešanje
PVD	*Physical vapour deposition* – fizikalno prevlačenje iz parne faze
PACVD	*Plasma assisted chemical vapour deposition* – plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze
SLM	*Selective laser melting* – selektivno lasersko taljenje
SLS	*Selective laser sintering* – selektivno lasersko sinteriranje

SAŽETAK

Na početku teorijskog dijela rada opisana su najvažnija svojstva titanijevih legura. Opisana su i dva glavna načina proizvodnje titanijevih legura: konvencionalne metode i aditivne tehnologije. Pregledom dosadašnjih istraživanja uspoređena su mehanička svojstva titanijevih legura dobivenih konvencionalnim metodama i aditivnim tehnologijama. Na samom kraju teorijskog dijela opisane su mogućnosti poboljšanja otpornosti na trošenje titanijevih legura.

U eksperimentalnom dijelu rada prevlaka PACVD TiN nanešena je na aditivnom tehnologijom proizvedenu titanijevu leguru Ti6Al4V i na konvencionalno proizvedenu titanijevu leguru Ti6Al4V. Uspoređena su sljedeća svojstva: hrapavost površine, prionjivost prevlake, debljina prevlake i otpornost na adhezijsko trošenje.

Ključne riječi: titanij, aditivne tehnologije, PACVD, TiN, prionjivost, VDI 3198, kalotest, faktor trenja

SUMMARY

At the beginning of the theoretical part, the most important properties of titanium alloys are described. Two main ways of producing titanium alloys are also described: conventional and additive technologies. A review of previous research compares the mechanical properties of titanium alloys obtained by conventional methods and titanium alloys obtained by additive technologies. At the very end of the theoretical part, the possibilities of improving the wear resistance of titanium alloys are described.

In the experimental part of the paper PACVD TiN coating is applied on additive technology produced titanium alloy Ti6Al4V and on conventionally produced titanium alloy Ti6Al4V. The following properties were compared: surface roughness, coating adhesion, coating thickness and adhesion wear resistance.

Key words: titanium, additive technologies, PACVD, TiN, adhesion, VDI 3198, calotest, friction factor

1 Uvod

Titanijeve legure primjenjuju se u proizvodima visoke uporabne vrijednosti u kojima dolaze do izražaja njihova izvrsna mehanička svojstava, odlična otpornost na koroziju i biokompatibilnosti. Ovakvi proizvodi koriste se u izradi zrakoplova, svemirskoj tehnologiji, kemijskoj, farmaceutskoj i procesno-energetskoj industriji te biomedicini. Razvojem aditivnih tehnologija primjena titanijevih legura proizvedenih u obliku praška dobiva još veću važnost za brzu izradu prototipnih dijelova za robotiku, automobilsku industriju, biomedicinu i stomatologiju. U radu će se opisati postupci aditivne proizvodnje dijelova od titanijeve legure Ti6Al4V i mogućnostima povišenja otpornosti na trošenje titanijevih legura..

U eksperimentalnom dijelu rada provest će se nanošenje PACVD prevlake TiN na uzorke titanijeve legure Ti6Al4V proizvedene konvencionalnim postupcima i aditivnim postupkom, sinteriranjem elektronskim snopom. Uzorci sinterirani elektronskim snopom proizvedeni su u realizaciji međunarodnog projekta H2020-810708 — INEX-ADAM - INcreasing EXcellence on ADvanced Additive Manufacturing**. U** analizi i diskusiji rezultata ispitivanja usporedit će se svojstva prevlake TiN nanešene na obje vrste legura i predložiti smjernice daljnjih ispitivanja

2 Titanij i njegove legure

Titanij se kao i aluminij ubraja u vrlo raširene elemente. U zemljinoj kori ima ga oko 0,7 %. Iako je već davno bilo dokaza o postojanju titanija, tek je 1825 godine Berzelius uspio prvi proizvesti titanij. U prirodi titanij se nalazi kao rutil (TiO_2) i ilmenit ($FeTiO_3$). Glavna nalazišta su u Rusiji, Kanadi, Norveškoj, Australiji, Indiji, južnoj i srednjoj Africi [23].

Titanij je srebrnastobijeli metal, nemagnetskih svojstava i važan tehnički materijal. U hladnom je stanju krhak i može se pretvoriti u prah, a ugrijan do užarenosti je kovak i lako se oblikuje defomiranjme Njegova važnost kao tehničkog materijala proizlazi iz svojstsva koja su usporedljiva sa svojstvima nehrđajućih i visokočvrstih te se posebno ističu svojstva velike mehaničke čvrstoće, dobre žilavosti i odlične korozijske postojanosti. Titanij nije dobar vodič topline i elektriciteta jer mu je vodljivost daleko slabija od bakra. Prednost titanija u odnosu na čelike je manja gustoća koja iznosi polovicu gustoće čelika

U hladnom stanju titanij ne reagira s anorganskim kiselinama i vrućim lužinama, ali se pri povišenoj temperaturi otapa u koncentriranoj fluoridnoj, klorovodičnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini. Korozivno djelovanje sumporne kiseline najjače je pri njezinom udjelu od 80%. Pri povišenoj temperaturi titan reagira s organskim kiselinama: mravljom, oksalnom, trikloroctenom i trifluoroctenom kiselinom. Titanovo kemijsko ponašanje pokazuje mnoge sličnosti sa silicijem i cirkonijem. U vodenim otopinama, osobito u nižih oksidacijskih stanja ima sličnosti s otopinama kroma i vanadija. Čisti titan nije topljiv u vodi, ali je topljiv u koncentriranim kiselinama [1].

Vlačna čvrstoća titanij i njegovih legure iznosi od 250 do 700 N/mm^2. Ove vrijednosti su slične vlačnoj čvrstoći općih konstrukcijskih čelika. Titanij ima visoku temperaturu taljenja 1670°C, koja je za oko 400°C viša od tališta čelika. Fizikalna i mehanička svojstva titanija prikazana su u donjoj tablici (**Tablica *1***).

Tablica 1 Kemijska i fizikalna svojstva titanija [1]

gustoća	kg/m^3	4500
talište	°C	1670
modul elastičnosti	N/mm^2	110000
toplinska rastezljivost	$10^{-6}/K$	9
vlačna čvrstoća	N/mm^2	250…700
istezljivost	%	>10

2.1 Proizvodnja titanija

Industrijska proizvodnja titanija započela je nakon II. svjetskog rata pri čemu je korišten postupak dobivanja titanija i njegovih legura odvija se u nekoliko faza. Prva faza u proizvodnji je dobivanje granula koje se u dobivanju titanijevih legura miješaju s legirnim dodacima,. Zatim slijedi prešanje u odgovarajući oblik i zavarivanje otpresaka u elektrode duljine 4 do 5 m, koje se dalje pretaljuju u vakuumskim elektrolučnim pećima. Da bi se postigla maksimalna homogenost, dobiveni ingoti se ponovno pretaljuju, pri čemu ingoti dobiveni prvim taljenjem služe kao elektrode za drugo taljenje. Slijede faze: toplo kovanje, tokarenje za otklanjanje površinskih onečišćenja i rezanje na potrebne dimenzije za daljnju preradu u konačne proizvode [23].

Proizvodni troškovi i troškovi prerade titanija i legura još su uvijek vrlo visoki, pa se opća uporaba titanija i njegovih legura ograničava na proizvode visoke uporabne vrijednosti i one koji se ne mogu izraditi od drugih materijala za zadanu namijenu [23].

2.2 Svojstva titanija i njegovih legura

Titanij je konstrukcijski materijal s velikim brojem mogućih primjena, zbog svoje visoke čvrstoće, niske gustoće i odlične korozijske postojanosti. No važno je spomenuti da svojstva titanijevih legura mogu značajno varirati, ovisno o vrsti legure i njenom mikrostrukturnom stanju. Kako je titanij polimorfan metal koji pokazuje alotropske transformacije kristalne rešetke, ovo svojstvo također značajno utječe na svojstva njegovih legura.

Osnovne prednosti primjene titanija i njegovih legura jesu sljedeće [2]:

- **Ušteda na težini:** visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanovim legurama supstituciju čelika u mnogim primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. S gustoćom od oko 4500 kg/m^3 titanove legure

dvostruko su lakše od čelika i niklovih superlegura te su odličnog omjera čvrstoće i gustoće. Titanijeve legure zadržavaju visoku specifičnu čvrstoću u intervalu temperatura od -200 do 550 °C, što im osigurava značajnu prednost pred drugim tehničkim materijalima.

- **Visoka dinamička izdržljivost:** titanove legure imaju veću dinamičku izdržljivost od primjerice aluminija pa se često koriste za ciklički visokoopterećene dijelove.
- **Korozijska postojanost:** korozijska otpornost titanovih materijala znatno je bolja od aluminijevih i čeličnih legura. Titanove legure visoko su postojane u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. Ovo svojstvo proizlazi iz pojeve vrlo stabilne i postojane oksidne prevlaci koja nastaje na površini metala. Ovaj oksidni sloj nositelj je otpornosti na koroziju titanija i njegovih legura. Ako dođe do oštećenja oksidne prevlake, ona se iznova obnavlja.
- **Odlična biokompatibilnost:** titan i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im omogućuje široku primjenu u biomedicini.

U novije vrijeme istražuje se primjenatitanijevih legura se za izradu izmjenjivača topline u postrojenjima za desalinizaciju morske vode i obalnim energanama hlađenim morskom ili boćatom (mješavina morske i slatke vode) vodom. U odnosu na uobičajene materijale titanij ima bolju toplinsku vodljivost pri kapljičastoj kondenzaciji. Ovdje se razlika u povećanoj cijeni postrojenja dijelom nadoknađuje manjom gustoćom, odnosno olakšanom konstrukcijom, u odnosu na primjenu čelika [23].

Sve titanijeve leguresu dobro zavarljive pod zaštitnim plinom ili u vakuumu, pri čemu zavar mora ostati pod zaštitnom atmosferom do završetka hlađenja. Kvaliteta zavara može se jednostavno kontrolirati mjerenjem tvrdoće jer se svako povećanje udjela kisika ili dušika odražava na povećanju tvrdoće [23].

Titanij i njegove legure su nemagnetične, dobro provode toplinu i imaju malu toplinsku rastezljivost. Toplinska rastezljivost niža je od toplinske rastezljivosti čelika i dvostruko manja u usporedbi s aluminijem, što jamči visoku dimenzijsku stabilnost u uvjetima rada u promjenjivom temperaturnom polju . Neke legure titana s heksagonskom kristalnom strukturom (α legure) zadržavaju dobru žilavost i pri niskim temperaturama [2].

Krutost titanovih materijala, određena je vrijednošću modula elastičnosti od 110 GPa te kao takva zadovoljava za većinu konstrukcijskih primjena. Dijelovi od titanija pokazuju veću krutost od aluminijevih dijelova, ali su u usporedbi s čelikom elastičniji.

2.3 Titanijeve legure

Prema prisutnih mikrostrukturnim fazama titanijeve legure mogu se podijeliti na alfa legure, alfa+beta legure i beta legure.

Alfa legure

Glavna svojstsva titanijevih alfa legura jesu dobra zavarljivost, žilavost, čvrstoća i stabilnost pri povišenim temperaturama te dobra žilavost i čvrstoća pri sniženim temperaturama [23]. Ove legure postojane su prema puzanju u području temperatura od 315 do 590 °C. Budući da zadržavaju čvrstoću pri povišenim temperaturama i najbolje su otporne puzanju od svih titanovih legura, u pravilu su namijenjene visokotemperaturnim primjenama [2].

Otpornost na oksidaciju i koroziju alfa legura je jednako dobra kao i kod β- i (α+β) legura.

Alfa legure se teže oblikuju deformiranjem i nisu toplinski očvrstljive.

U ovu grupu ulaze legure titana s aluminijem kao glavnim legirnim elementom, te kositrom i cirkonijem. najviše korištena alfa legura je legura TiAl5Sn2,5. Glavna su joj svojstva: oksidacijska i korozijska postojanost i odlična svojstva pri niskim temperaturama. Koristi se za dijelove zrakoplova i svemirskih letjelica [23].

Ostale α-legure razvijene za dijelove motora imaju dobru kombinaciju vlačne čvrstoće i granice puzanja na temperaturama od 370 do 550 °C, kao i zadovoljavajuću žilavost i dinamičku izdržljivost [23].

Alfa + beta legure

Titanijeve legure iz skupine alfa+beta skupine posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i predstavljaju glavni dio proizvodnje titanovih materijala. Nasuprot α-legurama, (α+β)-legure mogu se toplinski obraditi do umjereno visokih čvrstoća, premda nisu sklone očvrsnuću u tolikoj mjeri kao β-legure. Primjenjive su na temperaturama 315 - 400°C. Oblikovljivost im je bolja nego kod α-legura [2].

Najvažnija (α+β) legura je Ti6Al4V koja se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanovim materijalima. Sadrži 90 %Ti, 6 %Al i 4 %V pri čemu aluminij stabilizira α fazu dok vanadij stabilizira β fazu. Ova legura ima odlična mehanička svojstva te dobru obradljivost i zavarljivost [2].

Gnječena Ti6Al4V legura često se toplinski obrađuje slijedećim toplinskim obradama [2]:

- **Meko žarenje** (najčešća toplinska obrada). Mekim žarenjem se postiže vlačna čvrstoća od približno 900 MPa, dobra otpornost na umor, osrednja lomna žilavost i umjerena brzina rasta pukotine.
- **Rekristalizacijsko žarenje** koristi se za dijelove koji zahtijevaju povećanu otpornost na pojavu oštećenja. Njime se neznatno snizuje čvrstoća i dinamička izdržljivost, a povećava lomna žilavost i usporava brzina rasta pukotine.
- **Betatizacijsko žarenje** maksimalno povećava lomnu žilavost i usporava rast pukotine, ali snizuje vrijednosti dinamičke izdržljivosti.
- **Rastvorno žarenje i dozrijevanje** (starenje)osigurava maksimalnu čvrstoću od 1100 MPa i veću.

Iako sve spomenute mikrostrukture ove legure ispoljavaju otprilike jednake vrijednosti čvrstoće, u pogledu dinamičkih naprezanja s visokim brojem ciklusa ističe se meko žarena struktura koja iskazuje ponajbolju dinamičku izdržljivost [5]. Osim komercijalne kvalitete za serijsku proizvodnju, ova legura se proizvodi u posebnoj kvaliteti Ti6Al4V ELI (eng. *Extra Low Interstitial*) legura, s niskim sadržajem kisika (< 0,13%). Ova kvaliteta legure namijenjena je primjenama za kritične elemente kod kojih se zahtjevaju visoke vrijednosti lomne žilavosti i za uporabuna sniženim temperaturama. Zbog niskog sadržaja kisika ELI legura ima znatno bolju žilavost (za 25 %) od komercijalne legure [2].

Beta legure

Beta legure mogu postići visoku čvrstoću toplinskom obradom i obradom defomacijom u hladnom stanju. Ove legure suizvrsne duktilnosti i postižu visoki omjer vrijednosti specifične čvrstoće (omjer čvrstoća/gustoća) j i dobro su zavarljive. Glavna prednost β-legura je sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem [23]. Neke legure ove skupine mogu se oblikovati i na sobnoj temperaturi. Toplinsko očvrsnuće se rastvornim žarenjem i dozrijevanjem. β-legure su općenito dobro prokaljive, visoke lomne žilavosti i dobre otpornosti na rast pukotine, ali su ograničeno primjenjive pri povišenim temperaturama, zbog sklonosti puzanju [2]. Do 300°C zadržavaju znatan dio čvrstoće koju su imale pri sobnoj temperaturi. Duljim držanjem pri temperaturama iznad 320 °C ipak postupno gube stabilnost izlučenih precipitata u postupku dozrijevanja [23].

2.4 Primjena titanijevih legura

Zahvaljujući iznimnim svojstvima titanijeve legure se koriste u zrakoplovnoj industriji za izradu lopatica kompresora i dijelove mlaznih motora, kućišta i drugih visokoopterećenih dijelova. Primjerice, kod Boeinga 777, titanijeve legure zastupljene s oko 10% mase zrakoplovne konstrukcije. Zrakoplov Blackbird bio je prvi avion u cijelosti načinjen od titanijevih legura. Osim toga titanijeve se legure upotrebljavaju za izradu projektila i satelita u svemirskoj industriji. Zbog otpornosti na djelovanje morske vode, sve se više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice. Osim navedenog, koriste se u nekim drugim industrijama gdje dolaze do izražaja njegova otpornost na koroziju i visoke temperature, a to su tekstilna i kemijska industrija kao i proizvodnja papira [1].

2.5 Titanij kao biomaterijal

Biometalni materijali ili biokompatibilni metalni materijali su definirani materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma. Primjenjuju se kao nadogradnja ili zamjena strukturnih dijelova ljudskog organizma. Zbog odgovarajućih mehaničkih karakteristika i izvrsne otpornosti na koroziju, biokompatibilni materijali primjenjuju se za izradu medicinskih implantata poput umjetnih zglobova, umjetnog srca, spojnica, fiksiranih pločica, žica, stentova, pacemaker elektroda i drugih pomagala [1].

2.5.1 Biokompatibilnost

Materijali primjenjivi u medicini mogu se svrstati u dvije skupine: one koji se ugrađuju u ljudski organizam, te one koji nisu namijenjeni ugradnji, već se koriste za izradu alata i instrumenata koje je, primjerice, moguće naći u operacijskim dvoranama. U slučaju materijala čija je namjena obnavljanje neke funkcije unutar ljudskog organizma, moguće je klasificirati zahtjeve na njihova svojstva prema kruterijima izbora materijala za tu specifičnu funkciju [5].

Prilikom izbora adekvatnog materijala za izradu svakog implantata potrebno je poznavati specifičnosti sredine u kojoj moraju zadanu funkciju – unutrašnjost ljudskog tijela. Ono što unutar ljudskog organizma predstavlja ekstreme su kemijski (bolje rečeno, biološki) te biomehanički uvjeti. Definicija biokompatibilnosti nije jednostavna, a razvijala se i nadograđivala usporedo se razvojem materijala u medicinskoj primjeni. Donedavno, biokompatibilnim materijalima su se jednostavno smatrali oni koji, slijedom principa inertnosti, ne nanose štetu organizmu. Drugim riječima, da bi se neki materijal smatrao biokompatibilnim ne smie toksično djelovati na tkiva ili ih na bilo koji način oštećivati. Definicija koja je naslijedila ovu spomenutu, u fokusu drži načelo interaktivnosti, tumačeći biokompatibilnost kao sposobnost materijala da obavlja namijenjenu funkciju uz reakciju koja je u toj specifičnoj namjeni prihvatljiva [5].

2.5.2 Zahtjevi na biomaterijale

Najčešći uzroci neuspjeha ugradnje implantata jesu: trošenje implantata, korozijska oštećenja, niska dinamička izdržljivost i neusklađenost modula elastičnosti između kosti i implantata [7]. Dizajn implantata i izbor biomaterijala ovisi o medicinskoj primjeni. Razvoj novih materijala zahtjeva suradnju znanstvenika i inženjera materijala, biomedicinskih inženjera itd. Da bi implantati izdržali dulji vremenski period moraju posjedovati sljedeća svojstva [7]:

- Mehanička svojstva: mehanička svojstva odlučuju koji materijal se treba odabrati za određenu primjenu. Najvažnija svojstva su tvrdoća, vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i istezljivost. Sposobnost materijala da izdrži promjenjiva ciklička opterećenja određena je dinamičkom izdržljivošću.
- Biokompatibilnost: materijali koji se koriste za implantate ne smiju izazvati nikakvu reakciju u ljudskom tijelu. Uspjeh biomaterijala ovisi o reakciji ljudskog tijela na implantat, što određuje biokompatibilnost materijala.
- Visoka otpornost na koroziju i na trošenje: uporabni period materijala određen je otpornošću na abrazijsko trošenje i na druge vrste trošenja. Razvoj implantata s visokom otpornošću na koroziju i na trošenje ključan je za dugotrajnost materijala u ljudskom sustavu.

2.5.3 Biokompatibilni metali

Metalni implantati uglavnom se koriste u dvije primjene: kao zamjena za kompletne zglobove (kuk, zglob, rame) ili za fiksiranje prijeloma kosti. [6]. Legure titana, kobalt-krom legure i nehrđajući čelici su materijali najčešće rabljeni u te svrhe zbog njihove čvrstoće, otpornosti na koroziju, netoksičnosti, izdržljivosti, čvrstoće i žilavosti. Osim navedenih prednosti ovi materijali imaju i neke nedostatke kao što su: krutost veća od krutosti ljudske kosti, velika specifična težina materijala i nepropusnost rendgenskih zraka [1].

Mehanička svojstva metala ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturi. Proizvodni procesi kao što su: lijevanje, kovanje, dozrijevanje i hladno oblikovanje također utječu na mehanička svojstva. Različite vrste metalnih legura razlikuju se u mehaničkim svojstvima i korozijskoj otpornosti. [6]. U donjoj tablici su navedena mehanička svojstva metalnih biomaterijala (**Tablica *2***).

Tablica 2 Karakteristična mehanička svojstva metalnih biomedicinskih materijala [6]

Materijal	Postupak obrade	Modul elastičnosti [GPa]	Granica razvlačenja [MPa]	Vlačna čvrstoća [MPa]
X2CrNiMo17122	žaren	190	331	586
X2CrNiMo17122	Hladno kovan	190	1213	1351
Co28Cr6Mo	lijevan	210	448-517	655-889
Co28Cr6Mo	toplo kovan	210	896-1200	1399-1586
Co20Cr15W10Ni	Toplo kovan	210	484-648	951-1220
Co20Cr15W10Ni	Hladno kovan	210	1606	1896
Co35Ni35Cr20Mo10	Kovan	232	965-1000	1206
Ti6Al4V	Hladno oblikovan	100-110	830-1070	920-1140
Ti6Al7Nb	-	110	810-1010	870-1010
Ti5Al2.5Fe	-	110-115	780	860
Ti12Mo6Zr2Fe	-	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti13Nb13Zr	-	64-83	435-905	705-1035
Ti29Nb13Ta4.6Zr	-	65	400	1000-1050
Ti30Nb	-	63-80	500	700
Ti30Ta	-	60-70	590	740

Odlična mehanička svojstva i biološka inertnost titana i njegovih legura u odnosu na živi organizam, uz dobru kemijsku postojanost, omogućila su primjenu titanija i njegovih legura za implantate u medicini [1]. Titanijeve legure su u prednosti u odnosu na Co-Cr legure i nehrđajuće čelike zbog svoje superiorne korozijske postojanosti, boljih mehaničkih svojstava te značajno niže krutosti (modula elastičnosti koji se približava onome kojega posjeduje sama kost) [5].

Već je ranije spomenuto da je neusklađenost između modula elastičnosti kosti i implantata jedan od najčešćih razloga neuspjeha ugradnje implantata. Modul elastičnosti titanijevih legura puno je bliži vrijednostima modula elastičnosti kosti nego kod ostalih biokompatibilnih materijala. Kod titanijevih legura vrijednosti se kreću između 55 i 110 GPa, dok su kod nehrđajućeg čelika 210 GPa, a kod CoCr legura 240 GPa [7].

Zbog bolje oseointegracije površine metalnih implantata se modificiraju i prevlače prevlakama hidro-oksi apatita i titanijevog dioksida pri čemu može doći do , degradacije svojstva poput otpornosti na umor (u slučaju Co-Cr legura s 200-250 na tek 150 MPa). Kod primjene titanijevih legura nema pojave značajnije degradacije svojstava nakon ovih modifikacija površine. Tako se uz poboljšanje oseointegrativnih svojstava površine, može utjecati i na nešto lošija svojstva otpornosti na trošenje i preosjetljivosti na zarezno djelovanje titana i njegovih legura [5]. Površine titana mogu biti obrađene na različite načine: u cilju smanjenja stupnja hrapavosti (ako se radi o zglobnim kontaktnim segmentima) ili u cilju povećanja stupnja hrapavosti (ukoliko su u pitanju površine namijenjene fiksiranju u koštanom tkivu [5].

Najčešće korištene titanijeve legure za materijale implantata su čisti titanij i legura Ti6Al4V. Čisti titanij koristi se u primjenama gdje je korozijska otpornost najvažnije svojstsvo, kao što je to slučaj u dentalnoj medicini. Što se tiče legure Ti6Al4V, njezina mehanička svojstva i kemijska stabilnost mogu se mijenjati različitim parametrima proizvodnje i toplinske obrade [6].

Ispitivanjem uzroka lomova kod metalnih implantata zaključeno je je u značajnom broju slučajeva uzrok loma metalnih implanata nedovoljna ili smanjena dinamička izdržljivost. Dinamička izdržljivost ovisna je o mikrostrukturi materijala, proizvodnom procesu i toplinskoj obradi. Dinamička izdržljivost legure Ti6Al4V viša je od dinamičke izdržljivosti čelika X2CrNiMo17122 (AISI 316L) [6]. Otpornost na trošenje također je važan čimbenik. CoCr legure imaju veću otpornost na trošenje od titanijevih legura i nehrđajućih čelika, ali kao što je ranije spomenuto, nekim od postupaka inženjerstva površina može se poboljšati otpornost na trošenje titanijevih legura [9].

Titan je također jedinstven i učinkovit materijal i za zubne nadomjestke, posebno krunice i mostove koje štiti od agresivnih tjelesnih tekućina i ne izaziva alergijske reakcije. Nakit, okviri naočala, satovi i drugi estetski dodaci sve se više izrađuju od titanovih legura [1].

3 Aditivna proizvodnja titanijevih legura

Do početka XI stoljeća se većina metalnih implantata proizvedena tradicionalnim postupcima: kovanjem, lijevanjem, valjanjem i obradom odvajanjem čestica. U posljednjih 30 godina razvijena je nova proizvodna tehnologija - aditivna proizvodnja. Kao što samo ime govori, novi pristup temelji se na dodavanju materijala samo tamo gdje je to potrebno da bi se izgradio funkcionalan metalni dio. Aditivna proizvodnja može biti definirana kao proces spajanja materijala sloj po sloj da bi se dobio dio iz konstruiranog 3D modela [8].

Aditivne tehnologije koriste izvor topline da bi selektivno rastalilo sirovi materijal i izradio gotov dio u jednom proizvodnom postupku. Aditivne postupke može se podijeliti prema sirovom materijalu (polimeri, metali i keramika), prema početnom stanju sirovog materijala (prah ili žica), prema izvoru topline (laserski snop ili snop elektrona). Različiti sektori industrije, od automobilske i zrakoplovne do industrije nakita i biomedicinske industrije, prihvatili su aditivne tehnologije zbog brojnih prednosti koje nude proizvođačima i potrošačima. Prednosti su: prilagodljivost proizvoda, smanjivanje troškova alata i troškova energije i mogućnost proizvodnje prema zahtjevima. Također, kod proizvodnje ortopedskih proizvoda aditivne tehnologije nude mogućnost realizacije vrlo kompleksnih oblika [8].

3.1 Ekonomske značajke aditivno proizvedenih metala

Konvencionalno proizveden metalni dio može iziskivati više proizvodnih procesa procesa kao što su: lijevanje, valjanje, kovanje, obrada odvajanjem čestica, zavarivanje… Isti taj metalni dio može biti proizveden koristeći samo aditivnu proizvodnju metala što eliminira sve prethodno navedene procese [24]. Svaki metalni dio proizveden 3D printanjem metala izrađen aditivnim postupcima može biti proizveden u vrlo kratkom vremenu što omogućuje pojedinačnu proizvodnju prema narudžbama. Aditivna proizvodnja metala smanjuje potrebu za montažom i sklapanjem više dijelova na način da integrira više dijelova u jedan dio [24].
Također se smanjuje [24]:

- vrijeme proizvodnje,
- broj potrebnih proizvodnih procesa,
- ukupna težina metalnog dijela,
- troškovi,
- količina potrošenog materijala.

Utrošak materijala kod aditivne proizvodnje metala daje 30% uštede u odnosu na konvencionalne metode obrade odvajanjem čestica.

Dokazano je da primjena aditivnih tehnologija ima prednosti kod dijelova s [24]:

- visokim omjerom mase ulaznog i izlaznog materijala,
- kompleksnim oblikom,
- visokom cijenom sirovog materijala,
- dugotrajnom i skupom obradom odvajanjem čestica.
-

3.2 Prednosti i nedostaci aditivnih postupaka

Prednosti aditivne proizvodnje metala jesu sljedeće [24]:

- može se proizvesti bilo kakav složeni oblik (s rastom složenosti oblika ne raste cijena proizvoda),
- eliminacija klasičnih alata (moguća direktna proizvodnja bez uporabe klasičnih alata),
- smanjenje mase (masa se smanjuje pomoću softvera za optimizaciju oblika),
- smanjuje se potreba za montažom i spajanjem dijelova na način da se integrira dijelove u jedan dio,
- eliminacija brojnih koraka proizvodnje (mogućnost proizvodnje dijela na konačni oblik),
- kraće vrijeme i niža cijena izrade prototipova,

Nedostaci aditivnih postupka jesu sljedeći [24]:

- spori postupak nadogradnje materijala sloj po sloj,
- visoki proizvodni troškovi kod većih serija rezultat su spore nadogradnje materijala sloj po sloj i visoke cijene metalnog praha,
- dobivanje željene hrapavosti i dimenzijske točnosti zahtjeva naknadnu obradu,
- veličina dijela je ograničena veličinom komore,
- ne postoji mogućnost rada s limovima,
- lošija mikrostruktura (poroznost),
- slabija mehanička otpornost i otpornost na trošenje nego kod konvencionalnih metoda.

3.3 Primjena aditivne proizvodnje

Izrada prototipova

Jedna od glavnih primjena aditivnih tehnologija je izrada prototipova. Izrada prototipova je vrlo važna u razvoju proizvoda. Kod izrade prototipova aditivnim tehnologijama preskaču se koraci kao što je izrada radioničkih nacrta i projektiranje i izrada alata te se direktno iz 3D modela izrađuje 3D prototip. Ušteda u vremenu je jako velika [37].

Izrada kalupa

Aditivnom tehnologijom mogu se izraditi kalupi za injekcijsko prešanje polimera i za lijevanje metala. Izrada kalupa aditivnim tehnologijama pokazala se kao odlično rješenje jer skraćuje vrijeme izrade i smanjuje troškove. Da bi dijelovi dobiveni ovom tehnologijom postigli očekivana mehanička svojstva, dimenzijsku točnost i kvalitetu površine potrebni su naknadni procesi obrade odvajanjem čestica [37].

Automobilska i zrakoplovna industrija

Primjena aditivnih tehnologija u zrakoplovstvu je učestala zbog mogućnosti proizvodnje dijelova kompleksnih oblika jednostavno bez izrade alata. Glavni cilj automobilske i zrakoplovne industrije je proizvodnja laganih automobila i zrakoplova. Zbog svoje mogućnosti da proizvedu dijelove smanjene mase, aditivne tehnologije su našle široku primjenu u zrakoplovstvu i automobilskoj industriji. Istraživanja su pokazala sljedeće prednosti uporabe aditivnih tehnologija u zrakoplovstvu [38]:

- Skraćenje vremena uvođenja proizvoda za 30 do 70 %,
- Uštede kod uvođenja proizvoda za oko 45 %,
- Uštede kod proizvodnih troškova za 30 do 35 %.

Medicinske primjene

Aditivne tehnologije su dovele do razvoja na području medicine [39]:

- Dizajniranje i razvoj medicinskih implantata,
- Poboljšanje čvrstoće implantata,
- Smanjenje vremena izrade,
- Omogućavanje planiranja prije kirurškog zahvata,

- Proizvodnja materijala sa sličnim svojstvima gotovo jednakim ljudskoj kosti,
- Proizvodnja laganih implantata,
- Poboljšanje kvalitete implantata,
- Jeftinija izrada implantata.

3.4 Aditivna proizvodnja titanija

Poznato je da je sposobnost hladnog oblikovanja titanija ograničena i da ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije, potrebna su česta međužarenja. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja, ali se ne smije prijeći temperatura 950 °C zbog velikog afiniteta titanija prema kisiku, vodiku, dušiku i ugljiku. Nedostatak titanija je i to što se pri toplinskoj obradi, ili tijekom deformiranja na zraku, površina prekriva oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti [2]. Konvencionalno proizvedeni titanijje vrlo teško obradljiv odvajanjem čestica zbog visoke žilavosti, a također postoji i opasnost od zapaljenja odvojenih čestica [23].

Navedeni nedostaci konvencionalnih proizvodnih postupaka daju mogućnost aditivnim tehnologijama da pokažu sposobnost proizvodnje dijelova s jednako dobrim ili čak i boljim svojstvima. Također je moguća proizvodnja na gotovo konačan oblik. Na primjer, aditivnim tehnologijama moguće je proizvesti porozne dijelove te na taj način prilagoditi mehanička svojstva da se mogu uspoređivati s ljudskim kostima. Vrijednosti krutosti titanijevih legura mogu se spustiti do vrijednosti između 3 do 40 GPa [8].

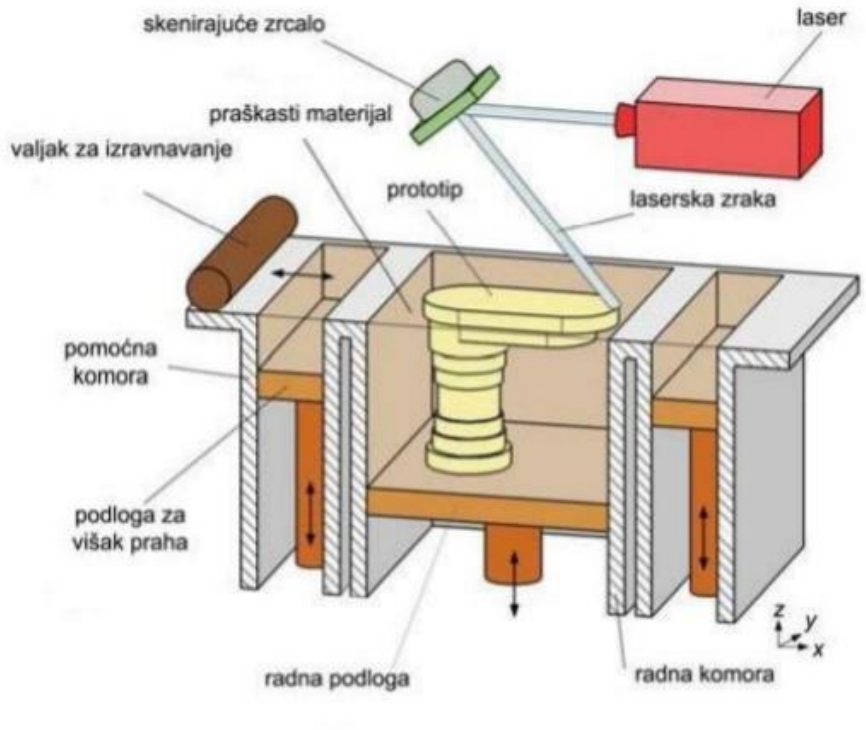
3.5 Postupci aditivne proizvodnje metala i legura

Kod tehnologije srašćivanja metalnog praha toplinska energija selektivno ugrijava i pretaljuje malo područje metalnog praha. U radu će se od niza novorazvijenih postupaka u ovom području aditivne proizvodnje opisati postupci selektivnog srašćivanja laserskim snopom (SLS) i taljenja snopom elektrona (EBM) [10].

3.5.1 Selektivno lasersko srašćivanje metala

Tehnologija SLS razvijena je na Sveučilištu Texas od strane Carla Deckarda i suradnika. U postupku se prah metalnog materijala valjkom ravnomjerno raspoređuje po radnoj površini ispod koje je cilindar s klipom. Nakon srašćivanja jednosg sloja praha, klip se pomiče prema

dolje za debljinu jednog sloja praha i novi prah prah valjkom ponovo raširio po površini. Laserska zraka se postavlja iznad površine čvrsto zbijenog praha te selektivno rastaljuje i spaja zrna. Zatim se klip opet pomiče prema dolje i nanosi se novi sloj praha na koji djeluje laserska zraka. Na taj se način gradi metalni dio. Komora se održava na temperaturi nešto nižoj od temperature tališta praha tako da laserska zraka malo podiže temperaturu i uzrokuje srašćivanje [10]. Na donjoj slici (**Slika *1***) je prikazan princip izvedbe postupka selektivnog laserskog srašćivanja .

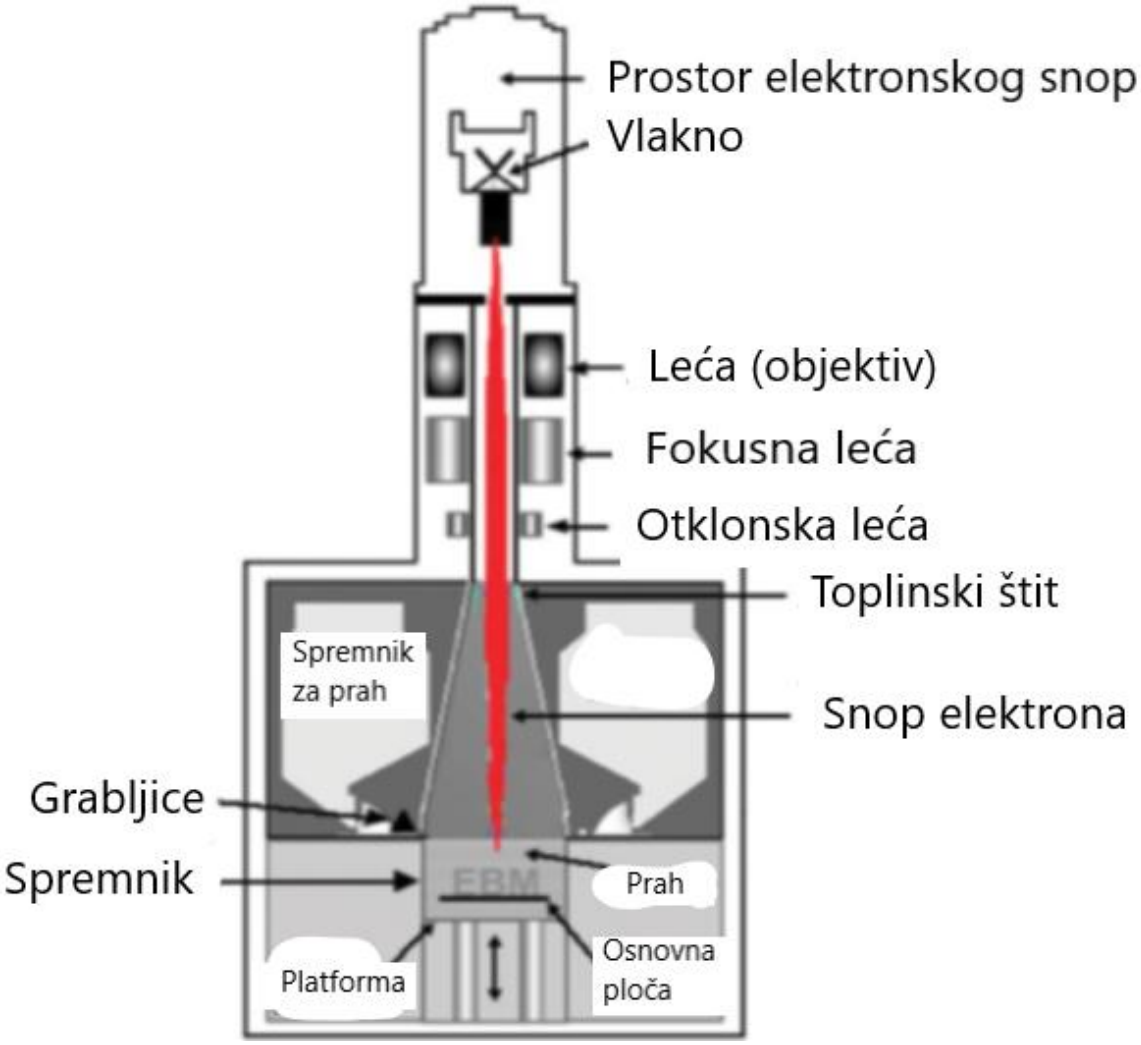


Slika 1 Postupak selektivnog laserskog srašćivanja metalnog praha [11]

3.5.2 Taljenje snopom elektrona

Taljenje snopom elektrona proizvodi metalne dijelove taljenjem metalnog praha elektronskim snopom sloj po sloj u visokom vakuumu. Kao i kod ostalih aditivnih tehnologija za pripremu proizvodnje se koristi 3D CAD model. Tehnologija taljenja snopom elektrona ne zahtjeva dodatnu toplinsku obradu. Jedna od primjena je i popravak strojnih dijelova složene geometrije (npr. turbine). Prednost u odnosu na SLS tehnologiju je dobivanje metalnih dijelova dobrih mehaničkih svojstava. Nedostaciove tehnologije jesu: visoka cijena postupka, potreba za visokim vakumom, mogućnost srašćivanja metalnih materijala dobre električne

vodljivosti i emitiranje slabijeg γ-zračenja iz uređaja tijekom rada [11]. Na donjoj slici je prikazan postupak taljenja snopom elektrona i glavni dijelovi uređaja (**Pogreška! Izvor eference nije pronađen.**).

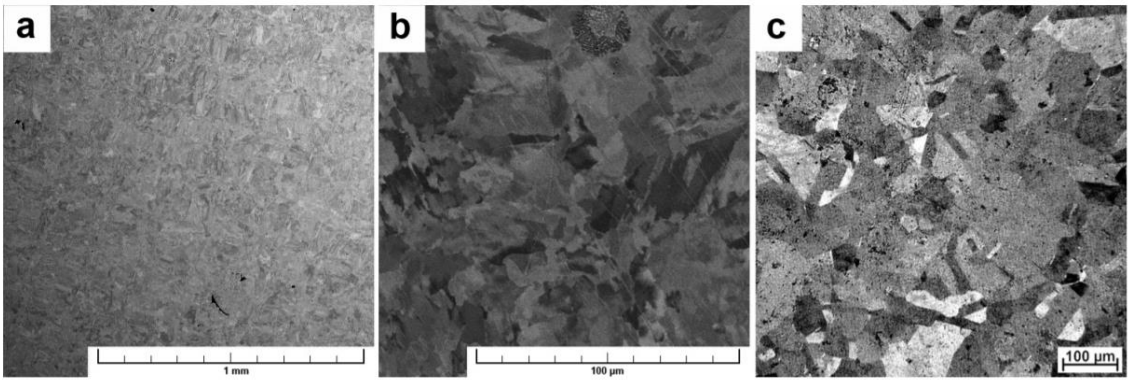


Slika 2 Postupak taljenja metalnog praha snopom elektrona

3.6 Pregled istraživanja metalnih materijala proizvedenih aditivnim postupcima

Znanstvenici Fousova, Vojtech, Kubasek, Dvorsky i Machova su uspoređivali mikrostrukturu i mehanička svojstva nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 dobivenog različitim tehnologijama – aditivnom tehnologijom (selektivno lasersko taljenje, eng. SLM) i klasičnim toplim kovanjem. Kod SLM postupka ulazni materijal je X2CrNiMo17-12-2 čelik u formi finog metalnog praha. Da bi su utvrdilo jesu li mehanička svojstva čelika dobivenog 3D printanjem jednako dobra kao mehanička svojstva čelika dobivenog kovanjem, provedeni su

statički vlačni test, tlačni test i mjerenje tvrdoće [25]. Provedena je i analiza mikrostrukture svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom. Mikrostrukture su prikazane na sljedećoj slici (**Slika *3***).



Slika 3 Usporedba mikrostrukture 3D printanog i kovanog X2CrNiMo17-12-2 čelika [25]

Na slici 3 a i b prikazana je mikrostruktura 3D printanog čelika, a na slici 3.c mikrostruktura kovanog čelika. Mikrostrukture postignute sinteriranjme i kovanjem su jako slične [25]. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava navedeni su u donjoj tablici (**Tablica *3***).

Tablica 3 Mehanička svojstva čelika X2CrNiMo17-12-2 u 3D printanom i kovanom stanju [25]

	X2CrNiMo 17-12-2 (3D printan)	**X2CrNiMo 17-12-2 kovan**
Vlačni test		
$R_{p0,2}$ (MPa)	567	622
R_m (MPa)	635	717
A (%)	43	54
Tlačni test		
$R_{p0,2}$ (MPa)	497	505
Tvrdoća		
HV1	207	205

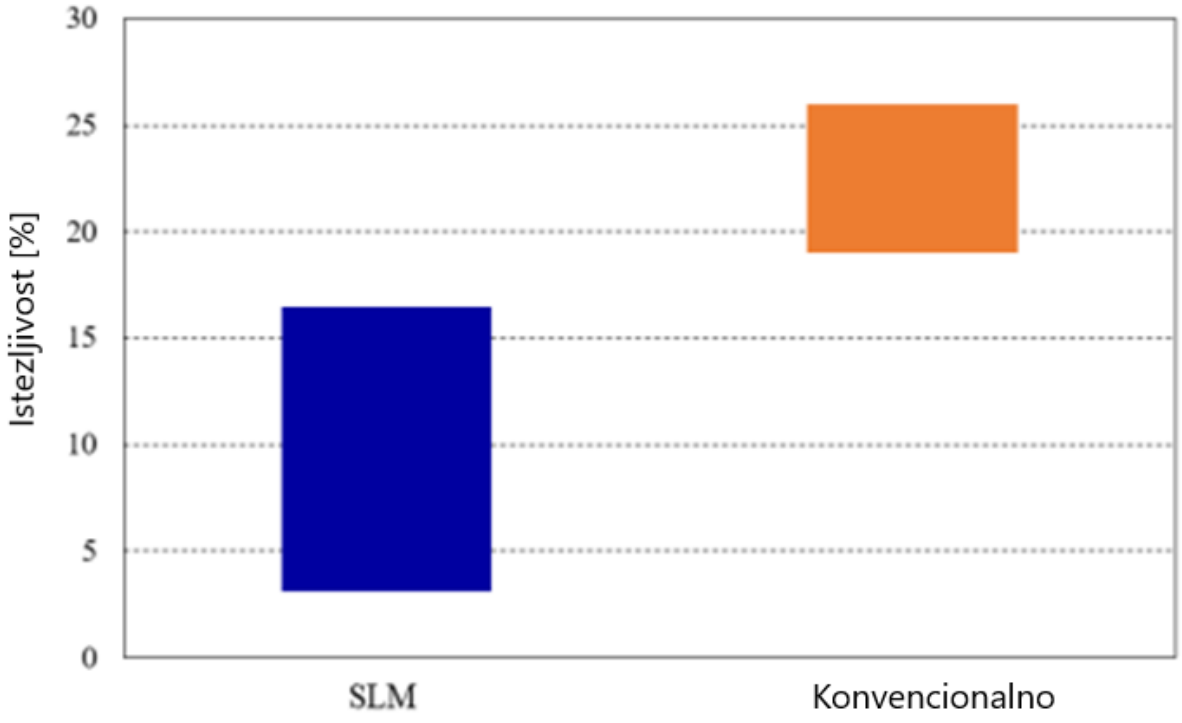
Kod vlačnog testa kovani uzorak ima nešto višu granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću od 3D printanog uzorka. Kod tlačnog testa vrijednosti su gotovo identične. Iz provedenih istraživanja

autori su zaključili je da se 3D printanjem mogu dobiti podjednako dobra mehanička svojstva kao i kovanjem [25].

3.6.1 Istraživanja aditivne proizvodnje legure Ti6Al4V

Znanstvenici **Karolewska i Ligaj** [28] su u svom radu uspoređivali svojstva titanijeve legure Ti6Al4V za uzorke izrađene aditivnim postupcima s uzorcima proizvedenim konvencionalnim metalurškim metodama. Koristili su dosadašnje radove u kojima napravljena statička vlačne ispitivanja na uzorcima izrađenim aditivnom tehnologijom (selektivno lasersko taljenje) i metalurškim metodama. Uspoređivane su vrijednosti konvencionalne granice razvlačenja vlačne čvrstoće i istezljivosti A.

Uočava se da uzorci dobiveni selektivnim laserskim taljenjem imaju veće vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće od uzoraka dobivenih konvencionalnim metodama. U dijagramu se također vidi veće rasipanje rezultata granice razvlačenja i vlačne čvrstoće uzoraka dobivenih aditivnim postupkom. To se može pripisati parametrima selektivnog laserskog taljenja kao što su: snaga lasera, brzina lasera i debljina sloja materijala. To je razlog rasipanju vrijednosti. Donja slika 5 s prikazuje usporedbu vrijednosti istezljivosti za uzorke dobivene selektivnim laserskim taljenjem i konvencionalnim metodama (**Slika *4***).



Slika 4 Usporedba istezljivosti za Ti6Al4V proizveden 3D printanjem i konvencionalno [28]

Iz slike 4 uočava se da uzorci proizvedeni selektivnim laserskim taljenjem imaju niže vrijednosti istezljivosti od onih dobivenih metalurškim metodama. Može se zaključiti da više vrijednosti parametara čvrstoće imaju za posljedicu niže vrijednosti istezljivosti.

Losertova, Kubeš, Drapala, Dostalova, Sevostyanov, Di Cocco i Iacoviello [31] su uspoređivali mehanička svojstva i Ti6Al4V legure dobivene SLM postupkom 3D printanja s onima dobivenim konvencionalnim kovanjem. Lomna površina nakon statičkog vlačnog ispitivanja SLM uzoraka ukazuje na krhki lom dok lomna površina konvencionalno proizvedene legure ima duktilniji karakter lomne površine. Usporedba lomnih površina je prikazana na slici (**Slika *5***).



Slika 5 Usporedba lomne površine SLM uzorka (desno) i kovanog uzorka (lijevo) [31]

Uzorci dobiveni SLM postupkom imaju više vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće (1021 MPa i 1263 MPa) od onih dobivenih kovanjem (863 MPa i 978 MPa), ali im je istezljivost niža za 47 %.

Iz prethodnih istraživanja se može zaključiti da je istezljivost aditivno proizvedenih uzoraka značajno niža u odnosu na one dobivene konvencionalnim metodama. Jedan od načina da se poboljša istezljivost 3D printanih strojnih dijelova je naknadna toplinska obrada.

Znanstvenici **Liang, Sun, Zhang, Wu i Chang** [32] podvrgnuli su ditivno proizvedene uzorke Ti6Al4V legure toplinskoj obradi na temperaturi 850 °C u trajanju 4 h. Istezljivost uzoraka bila je 45 % viša u odnosu na netretirane uzorke.

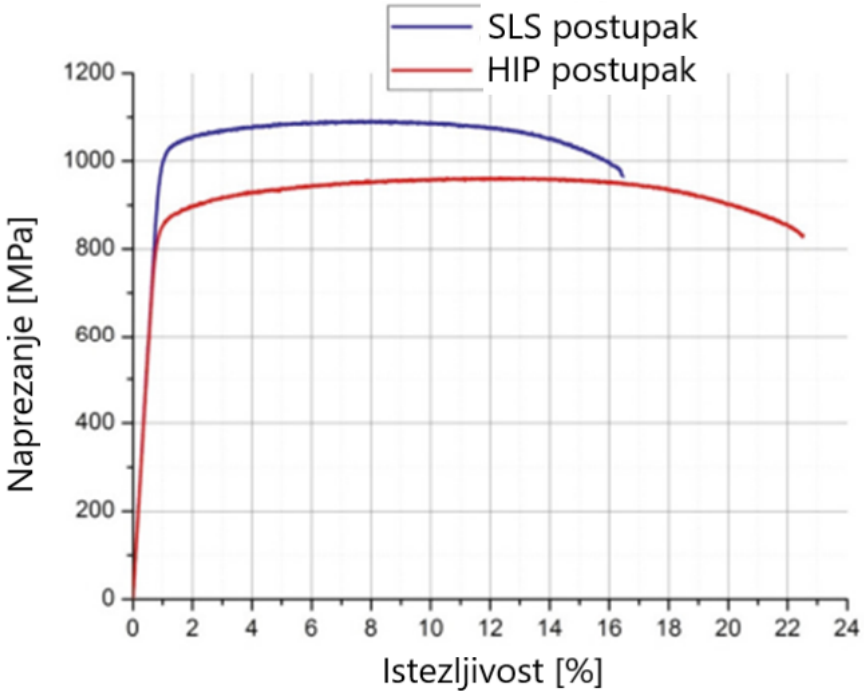
Frkan, Konecna, Nicoletto i Kunz [33] podvrgnuli su uzorke Ti6AL4V legure toplinskoj obradi na različitim temperaturama (740 °C i 900 °C). Dinamička izdržljivost uzoraka tretiranih na 900 °C bila je viša od one uzoraka tretiranih na 740 °C što može biti posljedica bolje istezljivosti uzoraka obrađenih na 900 °C (A = 18 % u odnosu na A = 13 %).

Jedan od načina povećanja dinamičke izdržljivosti i istezljivosti aditivno proizvedenih uzoraka je i površinska obrada. Znanstvenici **Yao-Cheng Wu, Che-Nan Kuo, Yueh-Chun Chung, Chee-How Ng i Jacob C. Huang** [34] istraživali su utjecaj poliranja na mehanička svojstva Ti6Al4V legure dobivene EBM postupkom. Uočili su da je došlo do značajnog porasta kod istezljivosti (53 %), dok se modul elastičnosti i vlačna čvrstoća nisu promijenili.

Kahlin, Ansell, Basu, Kerwin, Newton, Smith i Moverare [35] također su istraživali utjecaj površinske obrade na dinamičku izdržljivost. Uzorcima obrađenim različitim postupcima površinske obrade porasla je dinamička izdržljivost u odnosu na neobrađene uzorke. Treba istaknuti da su vrijednosti dinamičke izdržljivosti obrađenih uzoraka bile podjednake uzorcima dobivenim konvencionalnim kovanjem što je vrlo važno za širu primjenu aditivnih tehnologija.

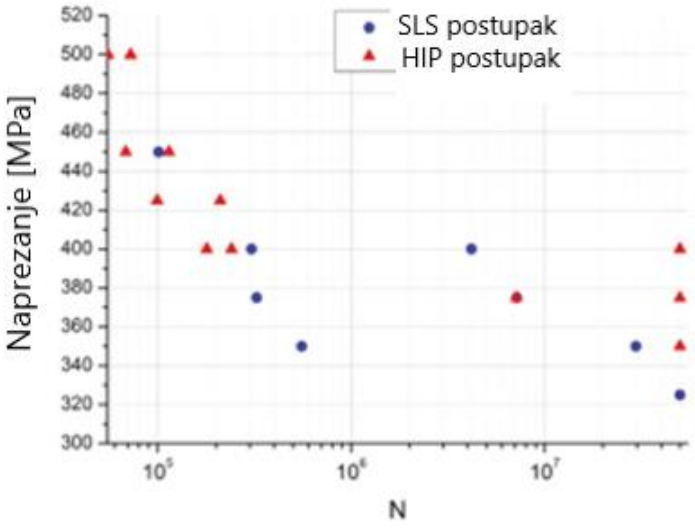
Dinamička izdržljivost može se poboljšati i postupkom vrućeg izostatskog prešanja. **Benedetti, Cazzolli, Fontanari i Leoni** [29] su u svom radu uspoređivali dinamičku izdržljivost uzoraka dobivenih selektivnim laserskim srašćivanjem (eng. selective laser sintering – SLS) s onima koji su nakon ovog postupka bili podvrgnuti nadnadnom vrućem izostatskom prešanju (eng. *hot isostatic pressing* – HIP). Postupak 3D printanja bio. Od ranije je poznato da nakon SLS postupka uzorci imaju određenu poroznost i površinsku hrapavost što negativno utječe na dinamičku izdržljivost. Glavna svrha primjene HIP postupka bila je postizanje potpune gustoće i uklanjanje pora iz mikrostrukture.

Iz dijagrama statičkog vlačnog ispitivanja prikazanog na slici (**Slika 6**) se može očitati da aditivno proizvedeni uzorci imaju veću granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću, dok HIP uzorci imaju bolju istezljivost.



Slika 6 Dijagram statičkog vlačnog ispitivanja za SLS uzorak i uzorak podvrgnut HIP postupku [29]

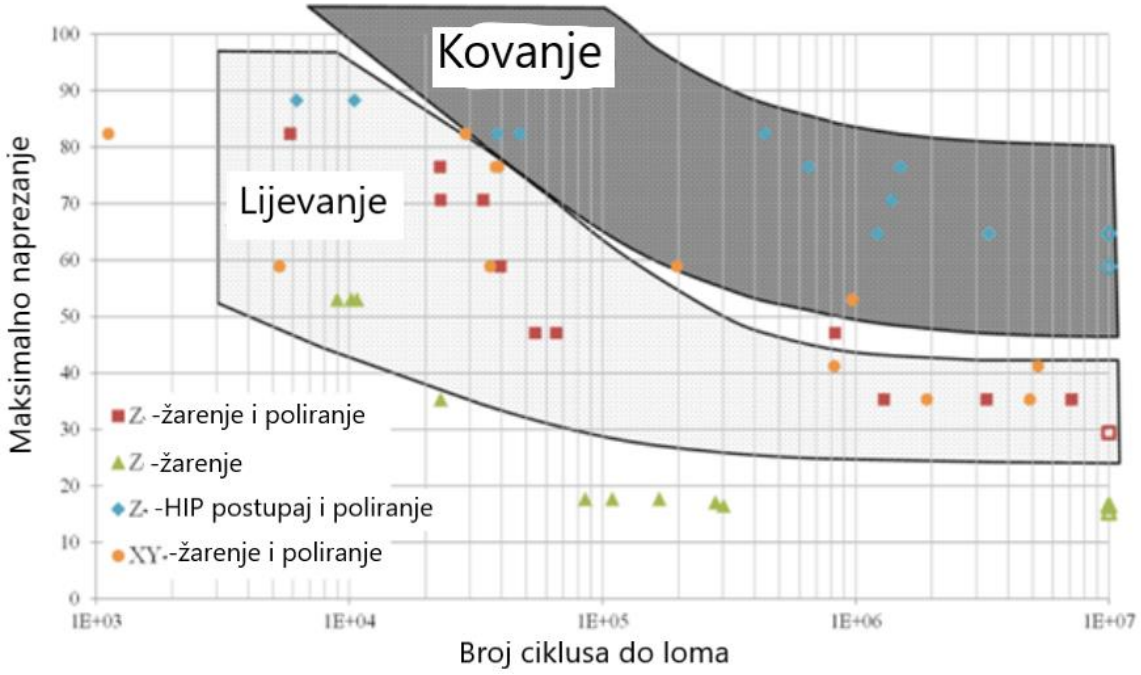
Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti dani su na slici 8. 3D printani uzorci dostižu 50 milijuna ciklusa kad se naprezanje smanji na 325 MPa. To se može smatrati sigurnosnim limitom. Uzorci podvrgnuti HIP postupku dostižu 50 milijuna ciklusa kad se naprezanje smanji na 350 MPa.



Slika 7 Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti za SLS i HIP postupak [29]

Iz dijagrama (**Slika *7***) se vidi da su vrijednosti dinamičke izdržljivosti kod dugotrajnijih ciklusa bolje za uzorke podvrgnute HIP postupku. Jedan od razloga bolje dinamičke izdržljivosti HIP uzoraka je bolja istezljivost. Istezljivost omogućuje zaustavljanje širenja pukotine plastičnom deformacijom. Što se tiče hrapavosti površine, ona je slična kod obje skupine uzoraka tako da nije utjecala na dinamičku izdržljivost.

Chastand, Tezenas, Cadoret, Quaegebuer, Maia i Charkaluk [30] također su istraživali dinamičku izdržljivost uzoraka Ti6Al4V dobivene aditivnim tehnologijama. Uzorke su podijelili na četiri skupine: prva skupina izrezana u smjeru Z osi i polirana, druga skupina izrezana u smjeru Z osi i nepolirana, treća skupina izrezana u X-Y smjeru i polirana i četvrta skupina izrezana u smjeru Z osi i obrađena HIP postupkom te polirana. X-Y ravnina je ravnina paralelna sa slojevima, a Z os je okomita u odnosu na nanesene slojeve. Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti prikazani su na donjoj slici (**Slika *8***).



Slika 8 Rezultati ispitivanja dinamičke izdržljivosti SLM uzoraka s različitim parametrima proizvodnje [30]

Izrezivanje uzoraka iz različitih smjerova nije imalo utjecaj na rezultate. Hrapavost površine imala je veliki utjecaj na dinamičku izdržljivost. Kod uzoraka obrađenih odvajanjem čestica i poliranjem dinamička izdržljivost bila je duplo veća u odnosu na nepolirane uzorke. HIP postupak obrade također je imao veliki utjecaj na rezultate. Dinamička izdržljivost pri 10^7 je za oko 90% nakon HIP postupka u odnosu na SLM uzorke. Jedan od razloga je bolja duktilnost uzoraka dobivenih HIP postupkom. Iz dijagrama se vidi da se vrijednosti dinamičke izdržljivosti Ti6Al4V legure dobivene SLM postupkom mogu usporediti s vrijednostima konvencionalno lijevanih uzoraka, dok se vrijednosti uzoraka dobivenih HIP postupkom mogu usporediti s onima dobivenim konvencionalnim kovanjem.

Znanstvenici **Jamshidi, Aristizabal, Kong, Villapun, Cox, Grover i Attallah** [36] također su istraživali utjecaj HIP obrade i poliranja na mehanička svojstva. Zaključili su da uzorci obrađeni HIP postupkom i poliranjem imaju jednako dobru granicu razvlačenja i istezljivost kao i uzorci dobiveni konvencionalnim metodama (kovanje te kovanje i dozrijevanje).

Iz pregleda dosadašnjih istraživanja se može zaključiti da se naknadnim postupcima obrade uzoraka dobivenih aditivnim tehnologijama mogu dobiti jednako dobra mehanička svojstva kao kod uzoraka dobivenih konvencionalnim metodama (kovanje i obrada odvajanjem čestica).

4 Postupci modificiranja i prevlačenja

Primjenom postupaka modificiranja i prevlačenja mogu se postići značajno drugačija svojstva površine obrađivanog materijala u odnosu na jezgru. To se, prije svega, odnosi na povišenje tvrdoće i otpornosti na trošenje, povećanje otpornosti na koroziju i smanjenje faktora trenja, čime se može značajno se povećavati uporabni vijek obrađivanog proizvoda. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti materijala, dok se kod prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini materijala. Posljednjih desetljeća istraživanja su usmjerena prema razvoju dupleks postupaka koji se sastoje od dva ili više postupaka modificiranja i/ili prevlačenja površina. Kombinacijom različitih toplinsko-kemijskih postupaka moguće je objediniti karakteristike obaju postupaka i postići kombinaciju svojstava koja se ne mogu postići svakim postupkom zasebno. Prilikom odabira postupka mora se u potpunosti uzeti o obzir očekivane radne uvjete strojnog dijela [3].
Modificiranje površinskih slojeva metalnih materijala može se provesti primjenom postupaka koji se u osnovi razlikuju prema vanjskom djelovanju koje može biti mehaničko, toplinsko ili toplinsko-kemijsko [14]:

- Mehaničko modificiranje (najpoznatiji postupak je sačmarenje),
- Toplinsko modificiranje (postupci površinskog kaljenja plamenom, indukcijski, elektronskim snopom i laserom),
- Toplinsko-kemijsko modificiranje (pougljičavanje, nitriranje, boriranje).

Postupci prevlačenja mogu se svrstati u sljedeće podskupine [14]:

- Toplinska prevlačenja (navarivanje, uranjanje u rastaljeni metal),
- Mehanička prevlačenja (valjanje, eksplozijsko spajanje),
- Toplinsko-mehaničko prevlačenje (naštrcavanje plazmom, električnim lukom, plamenom, detonacijskim pištoljem),
- Kemijsko prevlačenje (bezstrujno niklanje, fosfatiranje, kromatiranje, sol-gel postupci),
- Elektrokemijsko prevlačenje (kromiranje, niklanje, galvaniziranje),
- Prevlačenja u parnoj fazi (kemijsko taloženje iz parne faze, fizikalno taloženje iz parne faze, plazmom aktivirano kemijsko taloženje iz parne faze).

4.1 Tribološke prevlake

Idealna prevlaka morala bi ispuniti sljedeće zahtjeve [14]:

- dobra prionjivost na osnovni materijal,
- dovoljna tvrdoća zbog otpornosti na abraziju,
- dovoljna žilavost radi sprečavanja ljuštenja,
- dobra kemijska postojanost,
- prilagođenost podlozi.

Prevlake velike tvrdoće povećavaju otpornost prodiranju stranih čestica u osnovni materijal te su zbog toga pogodne za primjenu u uvjetima abrazijskog i erozijskog trošenja. Prema vrsti materijala prevlake se mogu podijeliti na nitridne, karbidne, oksidne, boridne i tvrde ugljične [14].

4.2 Postupci prevlačenja iz parne faze

U posljednje vrijeme intentivan je razvoj i primjena postupaka prevlačenja iz parne faze (eng. V*apour Deposition*) kojima je osnovni cilj povećanje otpornosti na trošenje. Dodatno se povisuje korozijska i kemijska postojanost, otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju i toplinski umor. Iako se ne radi strogo o toplinsko-kemijskim (difuzijskim) postupcima, adsorpcija igra važnu ulogu u učvršćenju sloja na podlogu (osnovni materijal). Prvenstveno se radi o procesima taloženja (nanošenja) zaštitnog sloja različitog sastava u odnosu na osnovni materijal, koji nije difundirao u podlogu. Slojevi su vrlo tanki i tvrdi te mogu biti spojevi oksidne keramike (Al_2O_3, TiO_2,…), neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B_4C, SiC,…) te dijamantu sličnog ugljika (eng. *DLC-Diamond Like Carbon*). Postoje postupci kemijskog (eng. *Chemical Vapour Deposition*) i fizikalnog (eng. *Physical Vapour Deposition*) prevlačenja u parnoj fazi te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) [3].

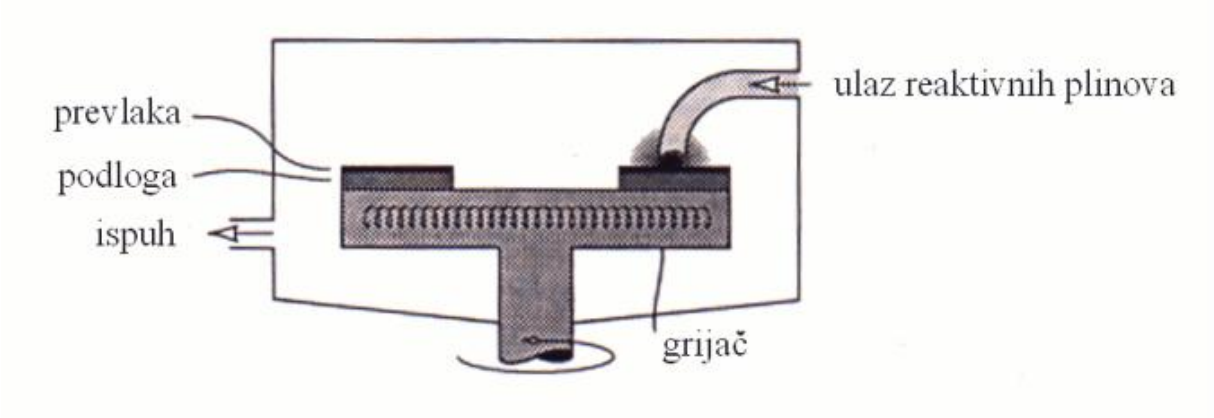
4.2.1 CVD postupak

CVD postupak je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem koji se provodi na temperaturama između 800-1000°C u struji reakcijskog plina, a uključuje interakciju između smjese plinova u aktivnom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i površine zagrijanoga osnovnog materijala [3].

Tečenje pare postiže se razlikom tlaka ili upotrebom nosećeg plina koji je usmjerava prema površini obratka. Reaktivni plin ili drugi materijal u parnom stanju često se dodaje da bi se proizveo spoj metala i nemetala iz plina. Npr. ako se uvodi dušik za vrijeme isparavanja titana, tada se proizvodi prevlaka titan nitrida (TiN) [14].

CVD prevlaka nastane toplinskim rastvaranjem ili kemijskom reakcijom (s plinom ili parom) blizu atmosferskog tlaka. Budući da će para kondenzirati na bilo kojoj relativno hladnoj površini koju dodiruje, svi dijelovi sustava taloženja moraju biti vrući kao izvor pare. Podloga se obično grije električnim otporom, indukcijski ili infracrvenim zračenjem. Za vrijeme postupka materijal prevlake nanosi se na vruću podlogu [14].

Postupci kemijskog taloženja iz parne faze pri nižem tlaku dopuštaju nanošenje prevlaka visoke kvalitete na velike površine podloge velikim brzinama nanošenja. CVD prevlake obično pokazuju odličnu prionjivost [14]. Pojednostavljeni prikaz CVD postupka prikazan je na donjoj slici (**Slika *9***).



Slika 9 Pojednostavljeni prikaz kemijskog prevlačenja iz parne faze [14]

Upravo visoka temperatura, koja je viša od svih temperatura popuštanja predstavlja najveći nedostatak CVD postupka te se iz toga razloga najčešće primjenjuje kod prevlačenja tvrdih metala i keramike. Budući da se prethodno sinteriranje provodi pri višim temperaturama, pri postupku CVD nema promjene mikrostrukture i dimenzija. S druge strane, prevlačenje čelika CVD postupkom usko je povezano s tehnološkim poteškoćama zbog mikrostrukturnih promjena i deformacija osnovnog materijala te potrebe za naknadnom toplinskom obradom [3].

CVD postupak ima nekoliko važnih prednosti koje su u mnogim slučajevima od presudnog značaja za odabir ovog procesa. Prednosti SVD postupka jesu slijedeće [4]:

- Pri CVD postupku nije nužno „line-of-sight“ nanošenje, što je generalna karakteristika isparavanja i ostalih PVD procesa. Duboka udubljenja, rupe i ostali problemi trodimenzionalne konfiguracije najčešće se s lakoćom mogu ispraviti.
- Velika brzina nanošenja i dobivanje slojeva velike debljine. Proces je nekada ekonomičniji od PVD procesa.
- Oprema potrebna za CVD postupke pod normalnim uvjetima ne zahtjeva visok stupanj vakuuma i prilagodljiva je većini procesnih potreba.

Neki od nedostataka CVD postupka jesu slijedeći [4]:

- Potreba za kemijskim prekursorom visokog pritiska plinovite faze koji su često opasni i otrovni.
- Sporedni produkti CVD reakcija su također otrovni i agresivni zbog čega moraju biti neutralizirani prije izlazka iz procesa, što nekad zahtjeva visoka novčana sredstva.

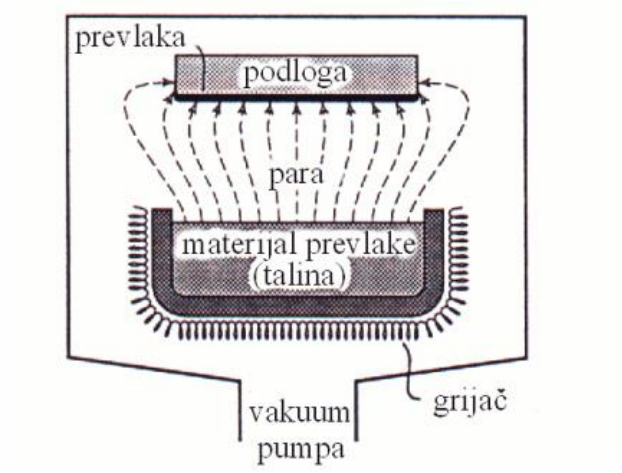
4.2.2 PVD postupak

Postupak PVD provodi se pri nižim temperaturama (150-500°C) kod kojih nema faznih transformacija u čeliku. Ovim se postupkom mogu postići tanke prevlake gotovo svih elemenata. Kod PVD postupka materijal prevlake u vakuumskoj komori dovodi se u parnu fazu (isparavanjem, sublimacijom, bombardiranjem ionima, itd.) te se potom usmjerava na površinu obradka gdje parna faza kondenzira u obliku tankog filma [3].

Vrlo čisti uvjeti zbog vakuuma i izboja struje rezultiraju dobrom prionjivošću između prevlake i materijala podloge. Poroznost je također smanjena odsutnošću nečistoća i čestica prašine. PVD je vrlo svestrana tehnologija. Praktički svaki metal, keramika ili neka druga komponenta koji se ne podvrgavaju disocijaciji, mogu biti lako naneseni na podlogu praktički bilo kojeg materijala kao što su metali, keramika ili polimeri. Zbog toga je primjena ovog postupka vrlo široka, od dekorativne primjene do mikroelektronike, preko značajnih područja strojarstva, kemijske, nuklearne i srodne industrije [14].

Stoga je za prevlake nanesene PVD postupkom karakterističan oštriji prijelaz između prevlake i podloge u odnosu na prevlake proizvedene CVD postupkom. Kod PVD postupka zbog niže temperature prevlačenja manja je difuzija elemenata iz prevlake u podlogu. Difuzija je ponekad prednost ako poboljšava prionjivost, osiguravajući da kontaktna faza nije krhka. PVD postupak je fleksibilniji u regulaciji debljine svake prevlake. Proizvodnja PVD prevlaka je u pravilu brža od proizvodnje CVD prevlaka zahvaljujući većoj brzini taloženja [14].

Pojednostavljeni prikaz postupka prikazan je na slici (**Slika *10***).



Slika 10 Pojednostavljeni prikaz PVD postupka [14]

4.2.3 Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze (PACVD)

Kod PACVD postupka plazma se koristi za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanja osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih procesa što omogućuje sniženje temperature nanošenja. Postoji više načina aktiviranja plazme: pulsiranje istosmjerne struje (DC) ili izmjenične struje (AC), primjena mikrovalne (MW) pobude i dr. Pulsirajući DC (eng. D*irect Current*) plazma CVD postupak istosmjerni napon dijeli na kontrolirane pulsirajuće intervale i intervale pauze. Pulsirajući intervali stvaraju plazmu koja omogućuje prevlačenje te je podešavanjem trajanja pulsirajućih intervala i intervala pauze moguće koristiti dovoljno visok napon bez pregrijavanja supstrata. Sastavni dijelovi uređaja za PACVD postupak jesu: vakuumska komora s grijačima, vakuumske crpke, sustav za dobavu plinova (N_2, Ar, H_2, CH_4) i prekursora ($TiCl_4$, BCl_4) generator plazme, sustav za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja i PLC regulacijski sustav [3].

Važna prednost PACVD postupka je što se prevlačenje provodi na temperaturama nižim od temperature CVD postupaka. Najčešće prevlake kod PACVD postupka su: aluminij (koji bi se pri višim reakcijskim temperaturama rastalio), organski polimeri (koji bi pri višim temperaturama počeli isparavati), metalne legure (čije bi se strukturne geometrijske karakteristike na višim temperaturama promijenile). PACVD se odvija na temperaturama u rasponu 250-800°C. Pri ovom procesu brzina prevlačenja se povećava sa sniženjem pritiska, a kinetika površine je limitirajući faktor brzine. Niska temperatura prevlačenja utječe na to da struktura nastalog sloja bude građena od veoma finih kristala što znatno poboljšava

karakteristike dobivenog materijala i još jedna je od prednosti PACVD postupka [4]. Temperature nanošenja CVD i PACVD postupka navedene su u donjoj tablici (**Tablica *4***).

Tablica 4 Temperature nanošenja kod CVD i PACVD postupka [4]

Materijal	Temperatura nanošenja (°C)	
	CVD postupak	PACVD postupak
Epitaksalni silicij	1000-1250	750
Polisilikon	650	200-400
Silicij-nitrid	900	300
Silicij-dioksid	800-1100	300
Titan-karbid	900-1100	500
Titan-nitrid	900-1100	500
Volfram-karbid	1000	325-525

4.2.4 Usporedba CVD, PVD i PACVD postupka prevlačenja

Glavni nedostatak CVD postupka je već spomenuta visoka temperatura procesa (800-1000°C). PVD postupak provodi se na nižim temperaturama od CVD postupka, ali uz nužnost pomicanja i zakretanja alata tijekom procesa zbog ostvarenja tzv. linije vidljivosti (eng. *Line of Sight*). U PVD postupku isparivanje metala prevlake i njeno taloženje na površinu obrađivanog predmeta provodi se najkraćim putem, tj. linijom vidljivosti prijenosa atoma između izvora materijala prevlake i površine obradaka u šarži. Ovaj problem djelomično se može riješiti rotiranjem obradaka tijekom prevlačenja, ali prevlačenje dijelova većih masa i/ili složene geometrije, s utorima, rupama i sl. ponekad nije izvedivo. Kako bi se prevladali neki od ovih nedostataka, PACVD postupkom nastoje se objediniti prednosti CVD i PVD tehnologije. Poboljšanje postupka CVD u smjeru sniženja radne temperature obrade na 450 do 600 °C ostvareno je ionizacijom plinova (N_2, Ar, H_2) u vakuumskoj komori peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme. Također, PACVD postupak omogućuje obradu velikih i teških alata bez rotacije i nanošenje jednolične prevlake na alate složene geometrije i oblika te prevlačenje provrta. Mogućnost prethodnog plazmatskog nitriranja omogućuje stvaranje potpornog sloja i bolje prionjivosti prevlake u slučajevima niže tvrdoće osnovnog materijala. Stoga je navedeni PACVD postupak pogodan za obradu velikih i kompleksno oblikovanih alata izrađenih od alatnih čelika za topli rad [3]. Tema ovog rada biti

će upravo nanošenje tvrde TiN prevlake PACVD postupkom. Usporedba glavnih obilježja postupaka prevlačenja iz parne faze prikazana je u donjoj tablici (**Tablica *5***).

Tablica 5 Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze [3]

	PVD	CVD	PACVD
Temperatura Procesa (°C)	200 - 500	800 - 1000	470 - 580
Kaljenje poslije prevlačenja	ne	potrebno	ne
Potreba za „linijom vidljivosti“	da	ne	ne
Pomicanje šarže	potrebno	ne	ne
Kvaliteta površine obratka	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	ne
Dupleks proces	ne	ne	moguće
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	prosječna
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi procesa	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni
Primjena postupka prevlačenja	-tvrdi metali, brzorezni čelici -mali dijelovi -masovna proizvodnja -rezni alata	-dijelovi s nižim zahtjevima na postojanost mjera -alati za duboko vučenje -tvrdi metali	-poboljšani čelik -potrebna određena otpornost na popuštanje -veliki alati -složene geometrije

5 Pregled istraživanja svojstava triboloških prevlaka na titanijevim legurama

5.1 Otpornost na trošenje tvrdih prevlaka na titanijevim legurama

Već su ranije u radu spomenuta odlična mehanička svojstva titana, ali i jedan od nedostataka kao što su lošija tribološka svojstva. Korištenjem novih tehnika inženjerstva površina (tvrde prevlake i termokemijski postupci modifikacije površine), dolazi do proširenja mogućih područja primjene titanijevih legura [17]. Znanstvenici **Cassar, Banfield, Avelar-Batista Wilson, Houdsen, Matthews i Leyland** su proveli istraživanje gdje je jedna skupina uzoraka modificirana postupcima nitriranja i oksidiranja, dok druga skupina uzoraka nije tretirana navedenim postupcima. Obje skupine uzorka prevučene su TiN ili CrAlN prevlakama [17].
Rezultati su pokazali da se kod uzoraka prevučenih prevlakama bez prethodnog nitriranja i oksidiranja značajno povećala otpornost na abrazijsko trošenje (60% kod TiN prevlake i 800% kod CrAlN prevlake). Također treba naglasiti da je primjena nitriranja i oksidiranja prije prevlačenja još dodatno povećala otpornost na abrazijsko trošenje. Najbolju otpornost na abrazijsko trošenje pokazala je CrAlN prevlaka prethodno tretirana nitriranjem i oksidiranjem [17].

Arkadiusz, Madej i Ozimina su analizirali ponašanje DLC prevlake nanesene na titan PACVD postupkom. Uspoređivali su: mikrostrukturu, tvrdoću i otpornost na trošenje neprevučenog titana i titana prevučenog DLC prevlakom [21]. Hrapavost titana prevučenog DLC prevlakom bila je niža od one neprevučenog titana. DLC je povećao tvrdoću čistog titana za oko 3,5 puta. Prevlačenjem DLC prevlakom poboljšavaju se tribološka svojstva titana. Koeficijent trenja DLC prevlake bio je niži od koeficijenta trenja čistog titana [21].

Madej, Ozimina, Piwonski i Kisielewska su ispitivali svojstva Co-Cr-Mo legure i Co-Cr-Mo legure prevučene DLC prevlakom. Co-Cr-Mo legura se često odabire kao materijal umjetnih zglobova [22]. Istraživanja su dokazala da je otpornost na trošenja znatno veća kod Co-Cr-Mo legure prevučene DLC prevlakom nego kod Co-Cr-Mo neprevučene legure.
Zaključci iz ovog istraživanja bili su sljedeći [22]:

- DLC prevlaka nanešena PACVD postupkom ima homogeniju mikrostrukturu,
- nanošenjem DLC prevlake došlo je do smanjenja hrapavosti površine,
- prosječni koeficijent trenja niži je kod DLC prevlake nego kod Co-Cr-Mo legure,
- tribološka stabilnost DLC prevlake značajno je veća nego kod Co-Cr-Mo legure.

Raoufi je proučavao TiN prevlake na čelik H13 pri različitim temperaturama PACVD postupka. Temperature su iznosile 475, 500 i 525°C. Prije nanošenja TiN prevlake uzorci su bili plazmatski nitrirani. Otpornost na trošenje ispitivana je metodom "valjčić po disku" i izražena je gubitkom mase [26]. Ispitivanja otpornosti na trošenje provedena su u dodiru s valjčićima od čelika i s valjčićima od volfram karbida. Povećavajući temperaturu s 475 na 525°C došlo je do smanjenja gubitka mase s 2,1 na 0 mg kod čeličnih valjčića i smanjenja gubitka mase s 4,2 na 0,2 mg kod valjčića od volfram karbida. Povećanje otpornosti na trošenje povećanjem temperature PACVD postupka može se povezati s povećanjem tvrdoće [26].

5.2 Adhezivnost tvrdih prevlaka na titanijevim legurama

Pojam „adhezivnosti“ ili „prionjivosti“ odnosi se na interakciju između dodirnih površina, odnosno prevlake i podloge. Adhezija se definira kao stanje u kojem se dvije površine drže zajedno uslijed kemijskih i/ili mehaničkih veza. Sposobnost prevlake da ostane pričvršćena za podlogu pri zadanom radnom opterećenju jedan je od najvažnijih svojstava prevlake. Loša adhezivnost prevlake manifestira se stvaranjem pukotina koje uslijed opterećenja propagiraju što u konačnici rezultira ljuštenjem (delaminacijom) prevlake.

DLC prevlake posjeduju svojstva visoke tvrdoće, kemijske inertnosti, niskog koeficijenta trenja i visoke otpornosti na trošenje. Primjenjuju se za ležajeve, alate za obradu odvajanjem čestica, medicinske implantate i kiruršku opremu. Jedini problem navedenih prevlaka je mogućnost ljuštenja prevlake. To je posljedica lošeg prianjanja prevlake na osnovni materijal. Jedno od rješenja navedenog problema je nanošenje međusloja na osnovni materijal. Npr., nitriranjem osnovnog materijala poboljšavaju se tribološka svojstva i produžuje radni vijek, dok se oksidiranjem niskolegiranih čelika poboljšava njihova otpornost na koroziju [16].

Dalibon, Bruhl i Heim su uspoređivali tri skupine uzoraka. Prva skupina imala je DLC prevlaku, kod druge skupine nitriranje je prethodilo nanošenju DLC prevlake, a kod treće je skupine nitriranje i oksidiranje prethodilo nanošenju DLC prevlake [16]. Rezultati su pokazali da različito tretiranje čelika prije nanošenja DLC prevlake nema veliki utjecaj na tribološka svojstva zbog toga što DLC prevlake imaju dovoljnu debljinu i dobru mehaničku otpornost. Jedino treba naglasiti da je adhezivnost uzoraka kod kojih je nitriranje prethodilo nanošenju DLC prevlake mnogo bolja od adhezivnosti ostale dvije skupine uzoraka. Nitrirani sloj pokazao se kao dobar međusloj između DLC prevlake i osnovnog materijala; smanjujući unutarnja naprezanja i osiguravajući dobru adhezivnost. [16].

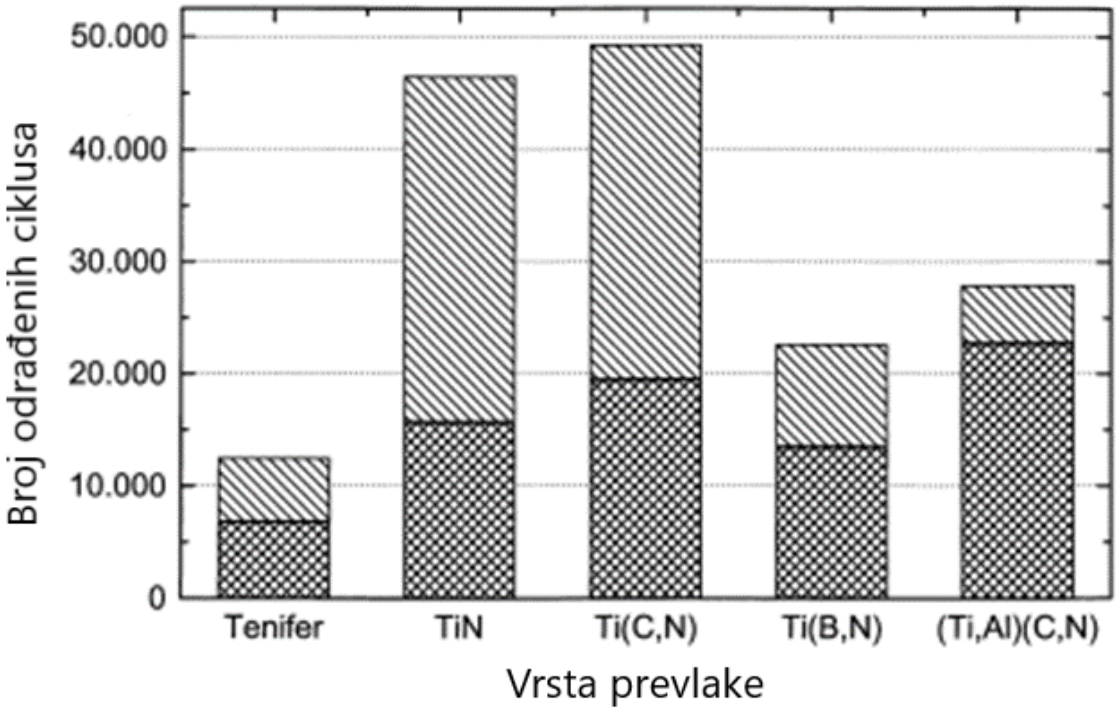
Dalibon, Lasorsa, Cabo, Cimeta, Garcia i Bruhl su PACVD postupkom nanosili prevlaku SiN_x na nitrirane i nenitrirane uzorke precipitacijski otvrdnutog nehrđajućeg čelika. Cilj je bio odrediti tribološka svojstva i adhezivnost prevlake [18]. Tvrdoća precipitacijski otvrdnutog nehrđajućeg čelika iznosila je 580 HV. Nakon nitriranja tvrdoća je porasla na 1240 HV, dok je prevlačenjem dosegnula vrijednost 2300 HV. Rezultati su pokazali da nanošenje prevlake direktno na nehrđajući čelik nije prikladno. Nitrirani sloj pokazao se kao izvrstan međusloj povisuje tvrdoću i povećava otpornost na trošenje. Prethodno nitrirani uzorak imao je bolje rezultate otpornosti na trošenje, posebno kad se radi o abrazijskom trošenju. Adhezivnost je također bila mnogo bolja na uzorku duplex postupka. Također treba naglasiti da su i uzorci sa nitriranjem i bez njega pokazali izvanrednu otpornost na koroziju [18].

Dalibon, Pecina, Cabo, Trava-Airoldi i Bruhl su ispitivali otpornost na trošenje DLC prevlake nanešene na nitrirani i ne-nenitrirani martenzitni nehrađajući čelik. Uzorci su podijeljeni u četiri skupine: netretirani uzorci, nitrirani uzorci, uzorci prevučeni DLC prevlakom i uzorci tretirani dupleks postupkom nitriranja i DLC prevlačenja [20]. Ispitivanje na otpornosti na trošenje odrađeno je s dva testa. Razlika je bila u vremenskom trajanju testova. Ispitivanjem otpornosti na trošenje kraćim vremenskim testom utvrđeno je da uzorci prevučeni DLC prevlakom i uzorci tretirani dupleks postupkom imaju znatno bolju otpornost na trošenje od ostalih uzoraka. Ispitivanjem duljim vremenskim testom utvrđeno je da uzorci tretirani dupleks postupkom imaju bolju otpornost na trošenje od uzoraka koji su samo prevučeni. Dobra otpornost na trošenje može se povezati s dobrom adhezivnošću. Dobra adhezivnost uočena je samo kod uzoraka tretiranih duplex postupkom. Nitrirani sloj smanjuje naprezanja i poboljšava ležajna svojstva. [20].

Tanski, Labisz, Krupinski, Lukaszkowicz i Krzeminski su ispitivali svojatva DLC prevlaka nanesenih na lake metale. Nanošenje DLC prevlake PACVD postupkom provedeno je na temperaturama ispod 180°C. Ispitivanje je provedeno na magnezijevim legurama AZ91 i AZ61 te na aluminijevim legurama AlSi9Cu4 i AlSi9Cu [27]. Ispitivanja su pokazala da nanesene prevlake nisu imale nikakve nedostatke niti delaminacije. Korozijska otpornost aluminijevih legura bila je mnogo veća od korozijske otpornosti magnezijevih legura. Bolju adhezivnost pokazale se magnezijeve legure u odnosu na aluminijeve. Najbolju otpornost na trošenje pokazala je magnezijeva legura AZ61 [27].

5.3 Otpornost triboloških prevlaka na reakcijsko nataljivanje

Heim, Holler i Mitterer su u radu istraživali različite tipove prevlaka PACVD postupkom nanešeni na alat za tlačni lijev. Prednosti uporabe različitih tipova tvrdih prevlaka na alatu za tlačni lijev demonstrirane su kroz mnogo znanstvenih radova. Tvrde prevlake na alatima za tlačni lijev poboljšavaju otpornost na eroziju te također poboljšavaju otpornost na toplinski umor. Zahvaljujući prevlakama nanesenim CVD, PVD i PACVD postupcima, produljuje se radni vijek alata. U ovom su radu korištene prevlake: TiN, Ti(C,N), Ti(B,N) i (Ti,Al)(C,N) [13]. Broj ciklusa koje je alat izdržao u ovisnosti o vrsti prevlake prikazani su dijagramom (**Slika *11***).



Slika 11 Broj ciklusa koje je alat izdržao u ovisnosti o vrsti prevlake [13]

Kroz ovaj rad je dokazano da tvrde prevlake mogu povećati radni vijek alata za tlačni lijev. Reakcijsko nataljivanje aluminija na površine čelika u potpunosti je izbjegnuto. Za sve četiri vrste prevlaka svojstva su u značajnom poboljšanju. Također nisu pronađene nikakve indikacije erozije tvrdih prevlaka. Do prianjanja aluminijeve legure i do odgovarajuće erozije površine čelika došlo je na mjestima gdje nije bilo tvrde prevlake zbog ljuštenja iste [13].

5.4 Toplinska stabilnost triboloških prevlaka

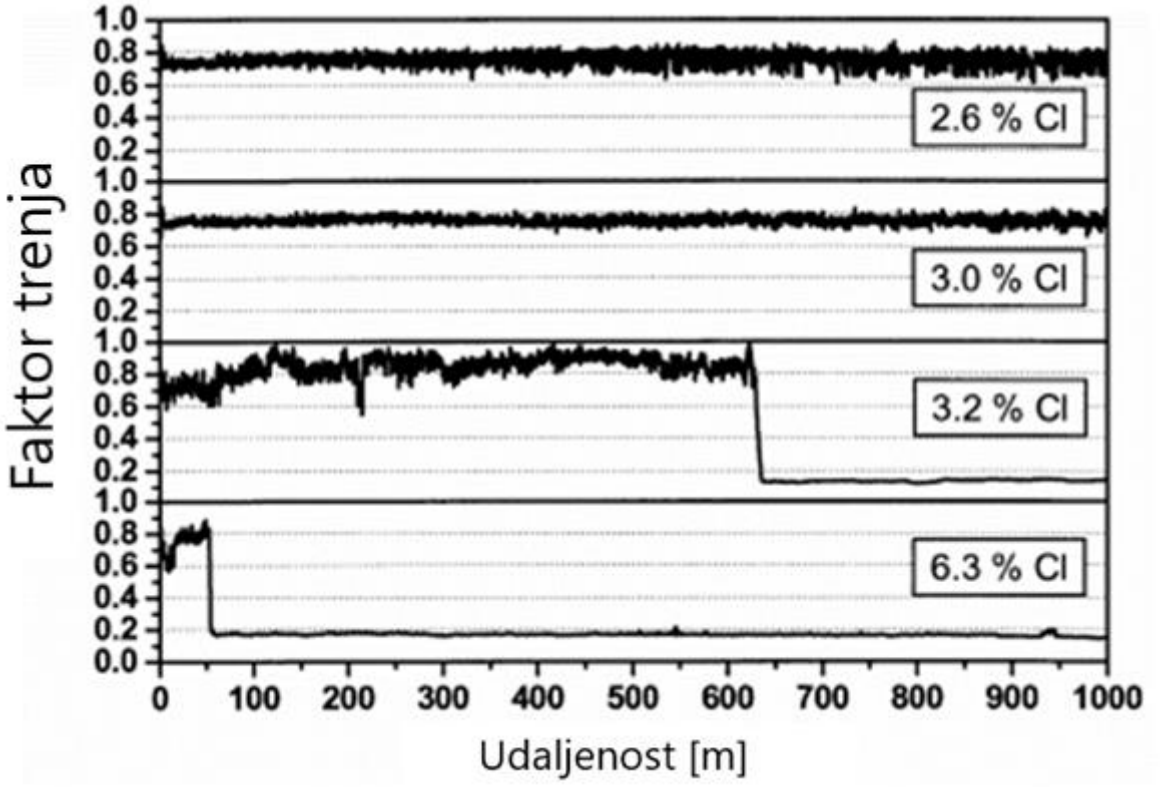
Dalibon, Czerwiec, Trava-Airoldi, Ghafoor, Rogstrom, Oden i Bruhl su istraživali DLC nakon žarenja pri različitim temperaturama. Toplinska obrada nakon nanošenja DLC prevlake sastojala se od pet postupaka žarenja na temperaturama 200, 300, 400, 500, 600 °C. Držanje na svakoj od temperatura trajalo je 1h. Na svakom koraku jedna grupa uzoraka je izvađena iz peći. Tako da je na kraju bilo pet grupa uzoraka žarenih na različitim temperaturama. Svaka grupa imala je jednak broj prevučenih uzoraka i uzoraka tretiranih dupleks postupkom [19]. Kod uzoraka obrađenih dupleks postupkom, nanotvrdoća nije mijenjala vrijednost sve do temperature od 500 °C. Promjene su uočene tek na temperaturi od 600°C. S druge strane, kod uzoraka koji su bili samo prevučeni pad tvrdoće je uočen na temperaturi od 300°C [19]. Koeficijent trenja prevučenih uzoraka porastao je nakon žarenja na 400°C. Porastao je do vrijednosti koje odgovaraju koeficijentu trenja netretiranog čelika (0,8 – 0,9). S druge strane kod dupleks obrađenih uzoraka koeficijent trenja nije porastao toliko nakon žarenja na istoj temperaturi; prije žarenja iznosio je 0,2, a dosegnuo je vrijednost 0,47 [19].

Može se zaključiti da je na istim temperaturama degradacija prevlake uvijek niža na uzorcima obrađenim duplex postupkom. Također treba istaknuti da postupak nitriranja prije prevlačenja povećava toplinsku stabilnost DLC prevlake. Adhezivnost je također bolja kod uzoraka tretiranih dupleks postupkom [19].

5.5 Faktor trenja triboloških prevlaka

Tvrde prevlake kao TiN naširoko se koriste za zaštitu reznih alata i alata za oblikovanje protiv trošenja i korozije. Prevlake su obećavajući kandidati za smanjivanje ili potpunu zamjenu sredstava za podmazivanje. Mnogo je istraživanja posvećeno razvoju prevlaka sa koeficijentom trenja nižim od 0,4. Primjer je prevlaka DLC koja može postići koeficijent trenja u iznosu 0,014. Unatoč tako dobrim tribološkim svojstvima postoje ograničenja u iznosima tvrdoće. Da bi se poboljšala takva ograničenja, istraživanja idu u smjeru kombiniranja samopodmazivajućih faza sa dobrom otpornošću na trošenje. Materijali koji to mogu ispuniti su TiN prevlake i nanokristalni WC (volfram-karbid) [12].
Istraživanja **Stoibera, Badischa, Lugmaira i Mitterera** u radu [12] provedena su u cilju razvoja TiN prevlake nanešene PACVD postupkom uz različite sadržaje klora da bi se optimizirao nizak faktor trenja i dobra otpornost na trošenje. ..

U rada je proizvedena i karakterizirana TiN prevlaka nanešena PACVD postupkom kao nova prevlaka s niskim faktorom trenja. Prema dosadašnjim istraživanjima, prevlaka TiN nanešena PVD i CVD postupkom imala je koeficijent trenja između 0,4 i 0,8. Koristeći PACVD postupak, faktor trenja TiN prevlake može se smanjiti do vrijednosti oko 0,17. Navedena niska vrijednost faktora trenja pripisuje se određenom iznosu klora u prevlaci. Klor se u prevlaci nalazi zahvaljujući kloridnom prekursoru $TiCl_4$. Ovo istraživanje fokusira se na karakterizaciji TiN prevlaka s variranjem sadržaja klora [12]. Utjecaj sadržaja klora na koeficijent trenja prikazan je dijagramom na donjoj slici (**Slika *12***).



Slika 12 Utjecaj sadržaja klora na faktor trenja

Prevlake TiN nanešene su PACVD postupkom s različitim sadržajem klora. Povećavajući sadržaj klora od 2,6 do 6,3 % primjećuje se pad u veličini zrna i u hrapavosti površine. Sadržaj klora ispod 3,2 % ne mijenja mehanička svojstva kao što su tvrdoća i modul elastičnosti. Za više udjele klora primjećuje se pad i kod tvrdoće i kod modula elastičnosti. Kod prevlaka sa sadržajem klora ispod 3,2% koeficijent trenja je stabilan i iznosi 0,75. Kod viših koncentracija klora koeficijent trenja pada na vrijednost 0,17. PACVD sa mogućnošću namještanja sadržaja klora je vrlo koristan alat kojim se može prilagoditi faktor trenja i svojstva otpornosti na trošenje TiN prevlaka. S obzirom da prevlake s koeficijentom trenja od 0,17 mogu biti nanesene na trodimenzionalne geometrije, te prevlake obećavaju kod alata za

oblikovanje. Naravno, u sljedećim radovima potrebno je dokazati prednosti niskog faktora trenja u industrijskim primjenama [12].

6 Metode ispitivanja otpornosti na trošenje tankih prevlaka

6.1 Priprema ispitivanja

Proces trošenja odvija se i na najtvrđim materijalima uključujući i dijamant. U svojim radovima znanstvenici se fokusiraju na mehanizme kojima dolazi do odnošenja materijala. Inženjerstvo površina je u razvoju. U mnogim znanstvenim radovima postoji potreba za procjenom svojstava kombinacije podloga-prevlaka. Proizvedena je oprema da bi se što bolje odredila otpornost na trošenje. Pri tome su određena ispitivanja na prevučenim materijalima propisana normama [15].

za održivanje kvalitet nanesene prevlake uobičajeno se ispituje jedno ili više od sljedećih svojstava: korozijska otpornost, otpornost na trošenje, tvrdoća, temperatura tališta, nepropusnost, gustoća, adhezivnost i dr. [15].

Ako je ispitivanje otpornosti na trošenje provedeno s visokim stupnjem simulacije eksploatacijskih uvjeta, tada se rezultati ispitivanja mogu uzeti s visokom pouzdanošću. Svako ispitivanje otpornosti na trošenje, radi li se o prevlaci ili materijalu u cjelini, može pokazati određenu nepouzdanost zbog: problema s opremom, nedorečenosti ispitne procedure, nepravilne pripreme uzoraka i dr.… Tanke prevlake zahtijevaju ispitivanja otpornosti na trošenje u kojima treba izbjeći probijanje prevlake. To zahtjeva niža opterećenja i kraće trajanje testa. Hrapavost površine također utječe na tribološka svojstva mehaničkog sustava [15].

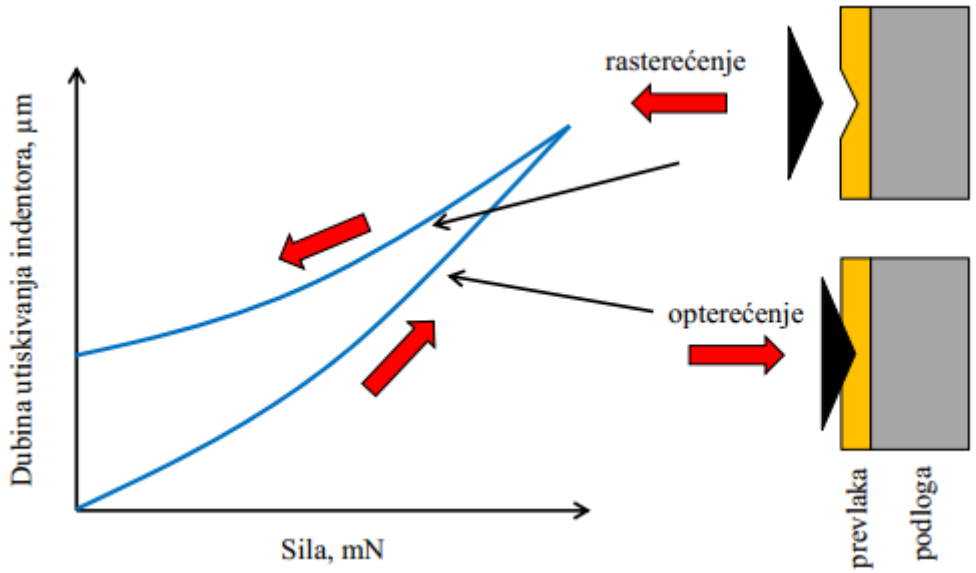
Prilikom ispitivanja otpornosti na trošenje potrebno je obratiti pozornost na sljedeća pitanja i moguće izvore nepouzdanosti prije provedbe ispitivanja:

- osigurati da odabrano ispitivanje mjeri tražena svojstva materijala,
- utvrditi mjere li se svojstva prevlake ili materijala u cjelini,
- osigurati da sile i naprezanja budu prikladni za test,
- uzeti u obzir veličinu, oblik i brzinu abrazivnih čestica,
- odrediti je li kontakt među komponentama kotrljanje, klizanje ili kombinacija,
- odrediti kakav je utjecaj temperature,
- odrediti je li okoliš testiranja jednak radnom okolišu,
- odrediti trajanje testa [15].

6.2 Ispitivanje mikrotvrdoće prevlaka

Kod ispitivanja tvrdoće tankih slojeva i prevlaka njihova debljina mora biti dovoljno velika kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultat mjerenja. Preporučljivo je da dubina utiskivanja bude približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake/sloja. U protivnom, kod velikog opterećenja elastična i plastična deformacija otiska prodrijeti će u podlogu te će ispitana tvrdoća biti manja. Na ispitivanje tvrdoće i izbor opterećenja značajno utječe i površinska hrapavost prevlake. Kod manjih opterećenja u slučaju grubljih površina, kada indentor dođe u kontakt s brijegom, nejednolik kontakt između površine i indentora povećava lokalna naprezanja na mjestima kontakta što rezultira većom deformacijom materijala i posljedično prikazom manje tvrdoće. Tijekom kontakta indentora s udubinom, javlja se suprotni fenomen i postignuti iznos tvrdoće je precijenjen [3].

Primijenjeno opterećenje ovisi o materijalu koji se ispituje te je ispitivanje tvrdoće podijeljeno u tri kategorije prema dubini prodiranja indentora: nanotvrdoća – 0,001-1 µm; mikrotvrdoća – 1-50 µm; makrotvrdoća – 50-1000 µm. Kod ispitivanja mikrotvrdoće i nanotvrdoće tvrdih prevlaka prema ISO 14577 iznos tvrdoće određuje se iz krivulje ovisnosti dubine utiskivanja *h* i sile utiskivanja *F* koja se dobiva snimanjem vrijednosti sile *F* i dubine prodiranja *h* kao funkcije vremena tijekom utiskivanja [3]. Način mjerenja tvrdoće tankih prevlaka prikazan je na donjoj slici (**Slika *13***).



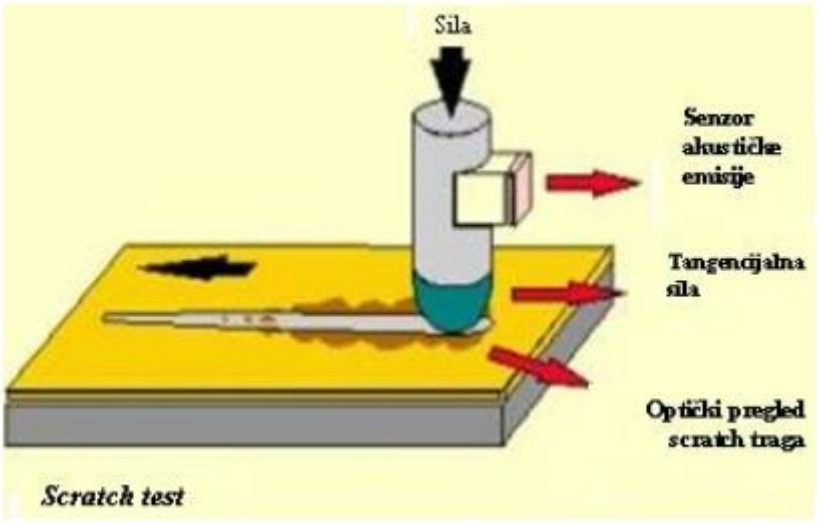
Slika 13 ispitivanje nanotvrdoće tankih tvrdih prevlaka [3]

6.3 Ispitivanje prionjivosti prevlaka

Prionjivost prevlaka može se opisati pomoću dvije metode: metodom brazdanja (eng. *Scratch Test*) i Rockwell-ovom metodom utiskivanja indentora. Upravo je dobra prionjivost preduvjet dobrih svojstava prevlake, tj. ako je prionjivost slaba onda će i svojstva prevlake biti loša te će doći do njezinog ljuštenja i prekomjernog trošenja što je jedan od najčešćih nedostataka i uzroka loših svojstava prevlake [3].

6.3.1 Ispitivanje brazdanjem

Test brazdanjem pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge ili podloge i podloge, te djelomično i uvid u otpornost tribosustava na abraziju. Shematski prikaz uređaja z aispitivanje brazdanjme vidi se na donjoj slici (**Slika *14***).

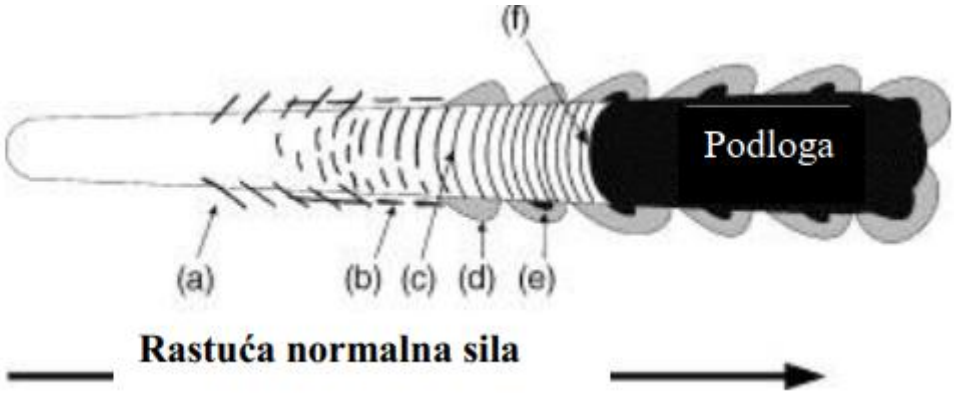


Slika 14 Shematski prikaz uređaja za ispitivanje prevlaka brazdanjem [14]

Test brazdanjme se provodi povlačenjem dijamantnog Rockwell C utiskivača po površini uzorka silom koja kontinuirano raste. Ukoliko se pri tome uzorak pomiče konstantnom brzinom, naprezanje na mjestu dodira utiskivača i površine uzrokuje istiskivanje materijala, te ljuštenje ili kidanje prevlake. Normalna sila kod koje se pojavi prvo oštećenje prevlake naziva se kritična sila i označava se L_C, N. Test je primjenjiv za prevlake debljine od 0,1 do 20 µm, te zbog toga pokriva široko područje primjene [14].

Kretanje dijamantnog utiskivača kontinuirano rastućom normalnom silom po površini uzrok je naprezanjima koja uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala. Pukotine nastale prilikom ispitivanja prikazane su na donjoj slici (**Slika *15***) i dijele se na [14]:

- (a) pukotine pod kutom (eng. *Angular Cracks*),
- (b) pukotine paralelne s tragom (eng. P*arallel Cracks*),
- (c) poprečne pukotine (eng. *Transverse Semi-circular Cracks*),
- (d) odvajanje prevlake (eng. C*oating Chipping*),
- (e) djelomično odlomljena prevlaka (eng. *Coating Spalling*),
- (f) potpuno odlomljena prevlaka (eng. *Coating Breakthrough*).



Slika 15 Podjela pukotina u tragu brazdanja [14]

Pojave ovih pukotina javljaju se pri određenim kritičnim silama te se iznos kritične sile najčešće određuje pomoću analize mikroskopom. Ukoliko je poznata početna sila, prirast sile N/s, te brzina pomicanja uzorka, jednostavnim mjerenjima dimenzija moguće je odrediti udaljenost na kojoj je nastalo prvo oštećenje, a time i izračunati pripadajuću silu. Da bi se oštećenja lakše prepoznala, izrađeni su atlasi s fotografijama i oblicima oštećenja prevlake koja se mogu pojaviti kao posljedica testa [14].

6.4 Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake ima značajan utjecaj na svojstva prevlake. Određuje se metodom utiskivanja kuglice (eng. B*all Crater*). Kuglica od kaljenog čelika, propisanih dimenzija, utiskuje se određenom silom u površinu ispitnog uzorka s prevlakom. Položaj kuglice u odnosu na uzorak i kontaktno opterećenje su konstantni. Kuglica rotira zadanom brzinom i uz prisustvo abraziva prodire u prevlaku i osnovni materijal. Cilj metode je stvaranje kratera u obliku kalote na uzorku te se postupak provodi dok kuglica ne probije prevlaku. Optičkom mjernom opremom vrši se mjerenje otiska. Preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontaktu slojeva i optičkoj opremi za mjerenje otiska (kalote) na površini uzorka [3].

Debljina prevlake računa se prema izrazu:

$$E_d = \frac{X \cdot Y}{D} \quad (1)$$

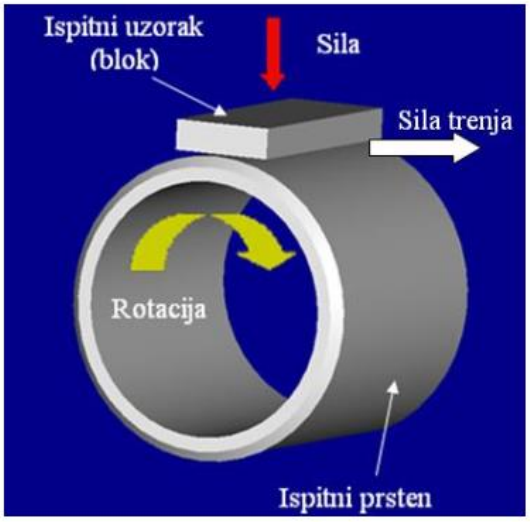
Pri čemu je:

- E_d – debljina prevlake u µm,
- X – debljina vanjskog prstena, mm
- Y – udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena, mm
- D – promjer kuglice, mm

$$E_d = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad (2)$$

6.5 Ispitivanje otpornosti na klizno trošenje metodom ''prizma po prstenu''

ASTM G77 (eng. *"block on ring"*) ispitivanjem određuje se otpornost na klizno trošenje. Sustav se sastoji od stacionarnog uzorka (bloka), napravljenog od ispitnog materijala, opterećenog zadanom silom na ispitni prsten. Trag trošenja je linijski na ispitnom prstenu. Rezultati se prikazuju kao gubitak volumena u mm^3 i za ispitni uzorak i za ispitni prsten. Materijali većeg otpora trošenju imat će manji gubitak volumena [14]. Ako se ispituju maziva tada se temperatura ispitnog uzorka može mjeriti koristeći termopar postavljen u posebnu udubinu u ispitnom uzorku. Uređaj "prizma po prstenu" prikazan je na donjoj slici (**Slika *16***).



Slika 16 Uređaj za ispitivanje skliznog tošenja prema metodi ''prizma po prstenu'' [14]

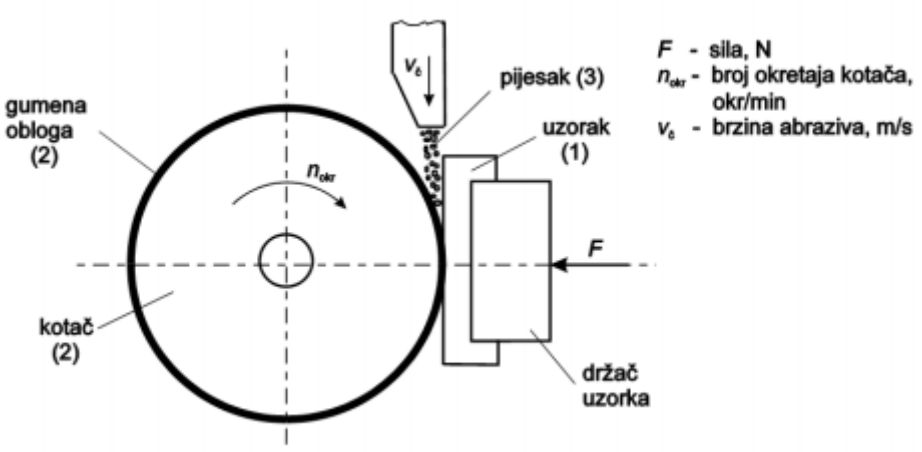
U ispitivanju skliznog trošenja ovom metodom provode se slijedeća mjerenja [14]:

- Gubitak mase ispitne prizme.
- Širina traga trošenja.
- Gubitak mase prstena.
- Sila trenja.
- Izdržljivost mazivog filma.

Ispitivanje se automatski zaustavlja kad se postigne zadano ispitno vrijeme ili zadani broj okretaja ispitnog prstena.

6.6 Ispitivanje metodom „suhi pijesak/gumeni kotač“

Na donjoj slici je prikazan uređaj „suhi pijesak/gumeni kotač“ (**Slika *17***).



Slika 17 Shema uređaja "suhi pijesak/gumeni kotač" [14]

Ispitivanje se sastoji od abradiranja uzorka standardnim zaobljenim kvarcnim pijeskom Otawa AFS 50/70. Epruveta se naslanja na kotač obložen gumom tvrdoće oko 60 Shore A, a opterećena je utezima preko koljenaste poluge. Sila *F* iznosi 130 N ili 45 N ovisno o varijanti postupka, a još je promjenljiv i ukupni broj okretaja kotača koji se registrira brojačem [14]. Vaganjem uzorka prije i poslije ispitivanja utvrđuje se gubitak mase koji se preračunava u gubitak volumena. Ova metoda omogućuje relativno rangiranje otpornosti na abrazijsko trošenje različitih materijala ako je prevladavajući mehanizam trošenja abrazija [14].
Mjerenje ovom metodom obuhvaćaju [14]:

- gubitak mase,
- dubina traga trošenja analizom profila.

EKSPERIMENTALNI DIO

7 Ispitivanja svojstava prevlake TiN na titanijevoj leguri Ti6Al4V

7.1 Priprema uzoraka i ispitivanja

Za prevlačenje i ispitivanja pripremljena su po tri ispitna uzorka od legure Ti6Al4V izrađene konvencionalnim postupkom taljenjem snopom elektrona. Obje skupine uzoraka podvrgnute su nanošenju TiN prevlake PACVD postupkom. PACVD prevlačenje provedeno je u industrijskoj peći **RUBIG GmbH Type PC 70/90.** Nakon nanošenja prevlake na obje skupine uzoraka provedeno je ispitivanje hrapavosti, ispitivanje prionjivosti prevlake, određivanje debljine prevlake i ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje.

Tablica 6 Parametri prevlačenja legure Ti6Al4V prevlakom PACVD TiN

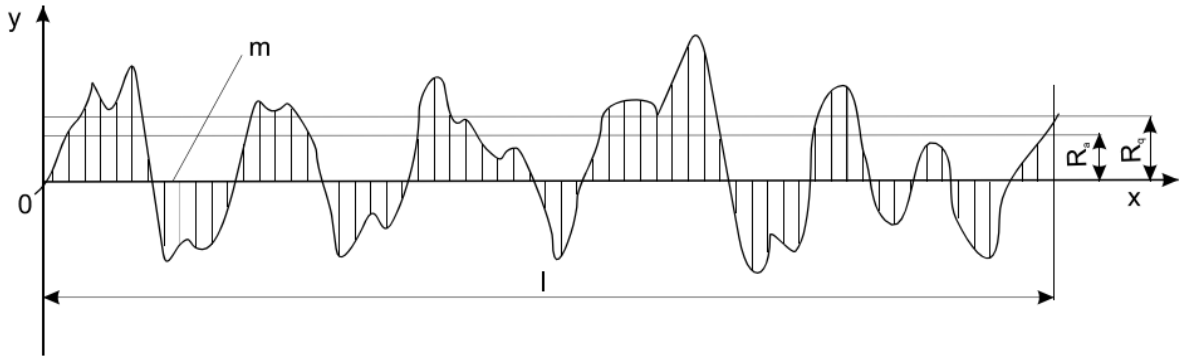
Napon generatora plazme	490V
Snaga plazme	1650 W
Ukupni tlak	2mbar
Temperatura prevlačenja	500 °C
Vrijeme taloženja	4,5 h
Protok Ar	10 l/h
Protok H_2	140 l/h
Protok N_2	15 l/h
protok Ti_4Cl	3 l/h



Slika 18 Vakuumska peć PC 70/90 S za nitriranje u plazmi i PACVD prevlačenje

7.2 Ispitivanje hrapavosti površine

Ispitivanje profila hrapavosti se provodi na referentnoj duljini, *l.*, Hrapavost površine najčešće se izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visina profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi.



Slika 19 Referentna duljina profila, *l*, srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a, i srednje kvadratno odstupanje profila, R_q

Uobičajeno ispitivani pparametri hrapavosti jesu slijedeći:

Srednja linija profila, *m* – linija koja sječe profil *p* tako da je, u granicama referentne duljina *l*, zbroj kvadrata udaljenosti *y* svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu.

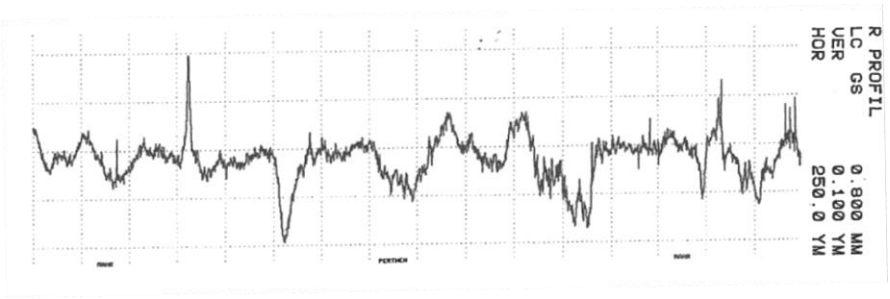
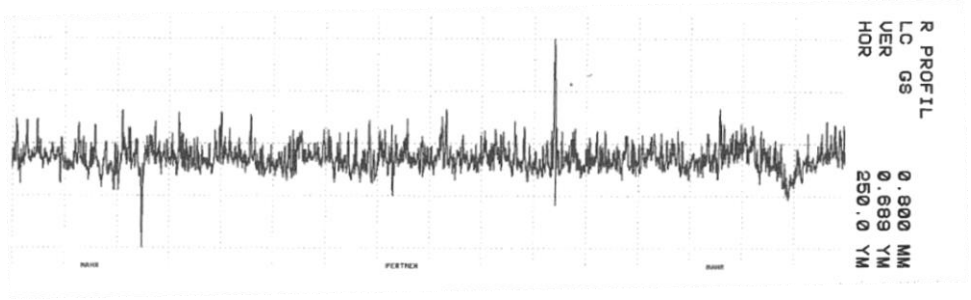
Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila *y* u granicama referentne duljine *l*.

Prosječna visina neravnina, R_z (mjerena u 10 točaka) – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine *l*.

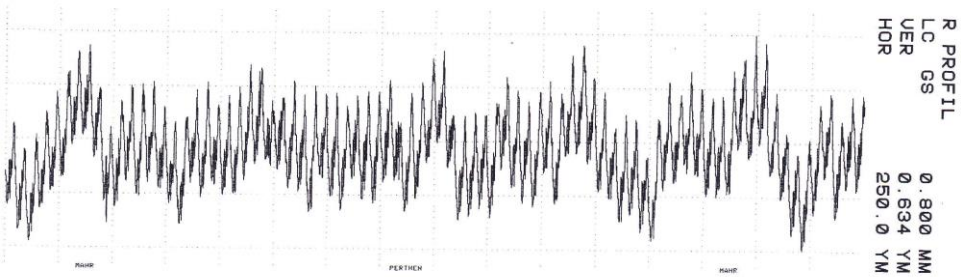
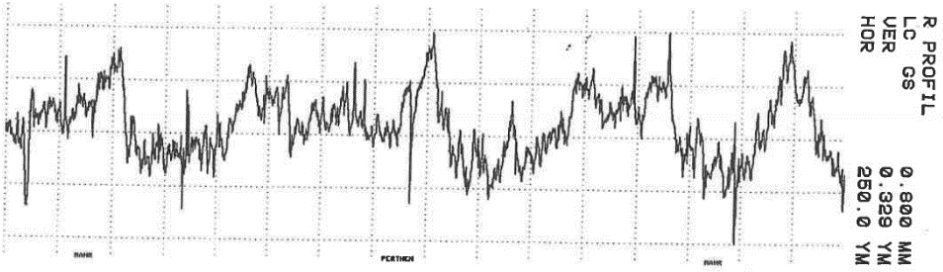
Srednje kvadratno odstupanje profila, R_q – srednja kvadratna vrijednost profila *p* u granicama referentne duljine *l*.

Parametri hrapavosti u polaznom stanju i nakon prevlačenja PACVD TiN prevlakom prikazani su u donoj tablici. Iz rezultata je uočljiva značajna razlika u polaznoj hrapavosti konvencionalne i EBM proizvedene titanijeve legure. Također se uoačava da TiN prevlaka značajno mijenja izgled profila hrapavosti i vrijednosti parametara hrapavosti.

Tablica 7 Parametri hrapavosti u polaznom stanju i nakon prevlačenja PACVD TiN prevlakom

Vrsta površine	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti, μm	
Polazno stanje (konvencionalno proizvedena legura)		R_{max}	0,889
		R_z	0,439
		R_a	0,038
PACVD prevlaka TiN (konvencionalno proizvedena legura)		R_{max}	1,519
		R_z	1,130
		R_a	0,115

Tablica 8 Parametri hrapavosti u polaznom stanju i nakon prevlačenja PACVD TiN prevlakom za EBM leguru

Vrsta površine	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti, μm	
Polazno stanje (legura proizvedena EBM postupkom)		R_{max}	2,388
		R_z	1,975
		R_a	0,319
PACVD prevlaka TiN (legura proizvedena EBM postupkom)		R_{max}	1,255
		R_z	0,874
		R_a	0,095

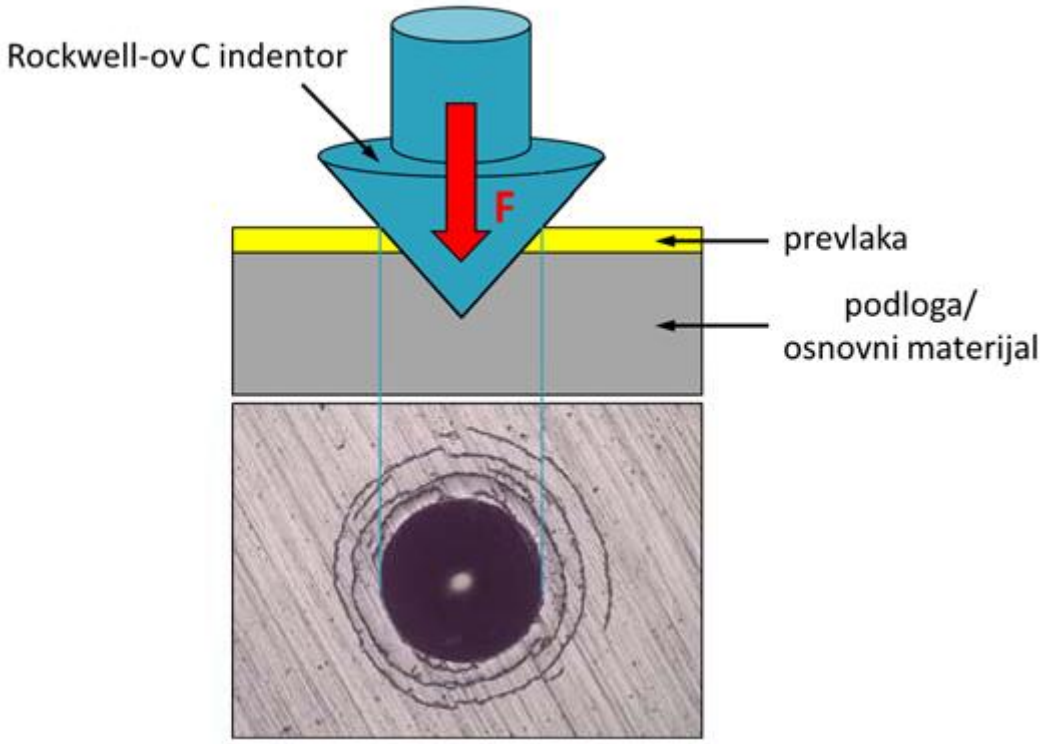
Profil hrapavosti konvencionalno proizvedene titanijeve legure Ti6Al4V u polaznom stanju pokazuje tipične izgled fino brušene površine s puno malih bregova i dolova nastalih abrazivnim djelovanjem brusnog papira oznake #1200. Nanošenje PACVD prevlake TiN u potpunosti prekriva brušenu površinu i stvara topografiju karakterističnu za sitnozrnatu PACVD prevlaku s porastom vrijednosti parametara hrapavosti u odnosu na polazno stanje.

Kod uzoraka izrađenih EBM postupkom u polaznom uočava se profil hrapavosti karakterističan za materijale čija struktura nastaje srašćivanjem čestica praha pri čemu se nedovoljno srašćene čestice odlome i isčupaju iz površine tijekom obrade odvajanjem čestica i brušenja. Stoga je kod ove legure postignuta veća vrijednost parametara hrapavosti nekog

kod konevencionalne legure. Nanošenje PACVD TiN prevlake dodatno je povećalo vrijednosti parametara hrapavosti u odnosu na polazno stanje.

7.3 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198

Uobičajena metoda mjerenje tvrdoće prema Rockwell-u (HRC) koristi se za jednostavnu procjenu prionjivosti prevlaka zbog svoje brzine i jednostavnosti mjerenja. Metoda prema normi VDI 3198 temelji se na utiskivanju dijamantnog stošca sa vršnim kutom 120° i radijusom zaobljenja 0,2 mm u prevlaku pod opterećenjem koje se uobičajeno primjenjuje u metodi ispitavanju tvrdoće prema Rockwell-u.



Slika 20 Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake HRC metodom [3]

Prodiranje indentora uzrokuje velike plastične deformacije podloge (osnovnog materijala) i probija prevlaku. Zbog velikih vlačnih naprezanja na rubu otiska dolazi do pucanja i/ili ljuštenja prevlake u slučaju slabe prionjivosti. Prionjivost prevlake određuje se prema teksturi i količini oštećenja prevlake koja su se pojavila oko otiska.

U radu je adhezivnost prevlaka TiN ispitana na Rockwell-ovom tvrdomjeru prikazanom na slici 22. Sila utiskivanja indentora iznosila je 1569 N. Trajanje utiskivanja indentora iznosilo je 15 s.



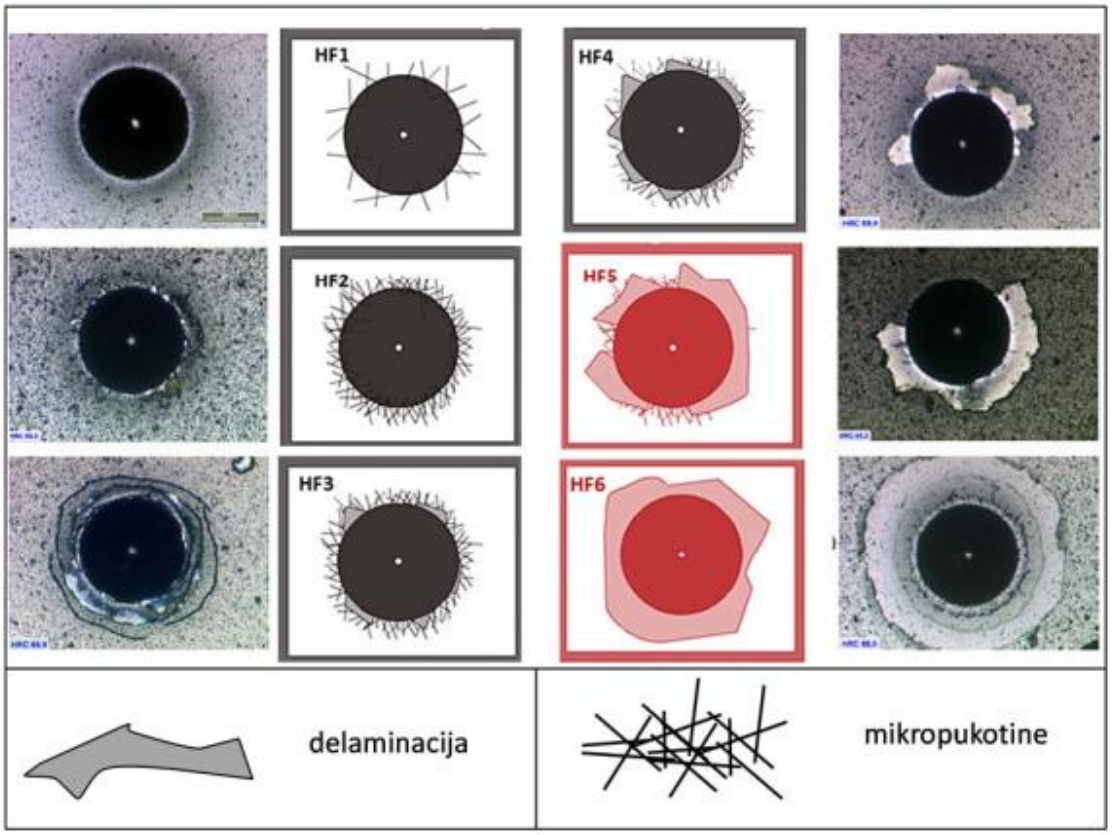
Slika 21 Ispitivanje adhezivnosti prevlake TiN na Rockwell-ovom tvrdomjeru

Prionjivost prevlake podijeljena je u šest razreda prema teksturi oštećenja oko ruba otiska (slika 23) [3]:

- HF1 – mali broj pukotina
- HF2 – veći broj pukotina, bez delaminacija (ljuštenja)
- HF3 – pukotine uz slabu delaminaciju
- HF4 – pukotine uz djelomičnu delaminaciju
- HF5 – pukotine uz prevladavajuću delaminaciju
- HF6 – potpuna delaminacija prevlake.

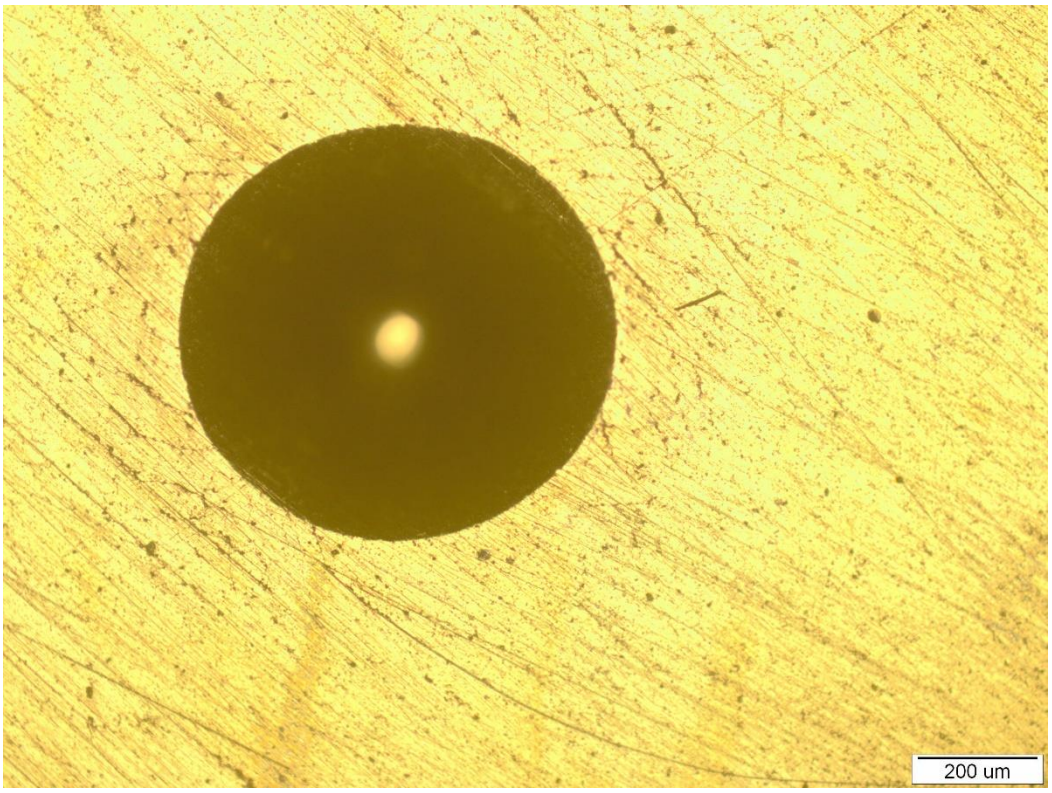
Razredi HF1 i HF2 ukazuju na dobru prionjivost prevlake, dok razredi HF3 i HF4 ukazuju na zadovoljavajuću prionjivost prevlake (prihvatljiva je samo količina delaminacije). U slučaju

razreda HF5 i HF6, gdje prevladava delaminacija prevlake oko otiska, prionjivost prevlake nije prihvatljiva.



Slika 22 Šest razreda klasifikacije mjerenja prionjivosti prevlake metodom HRC [3]

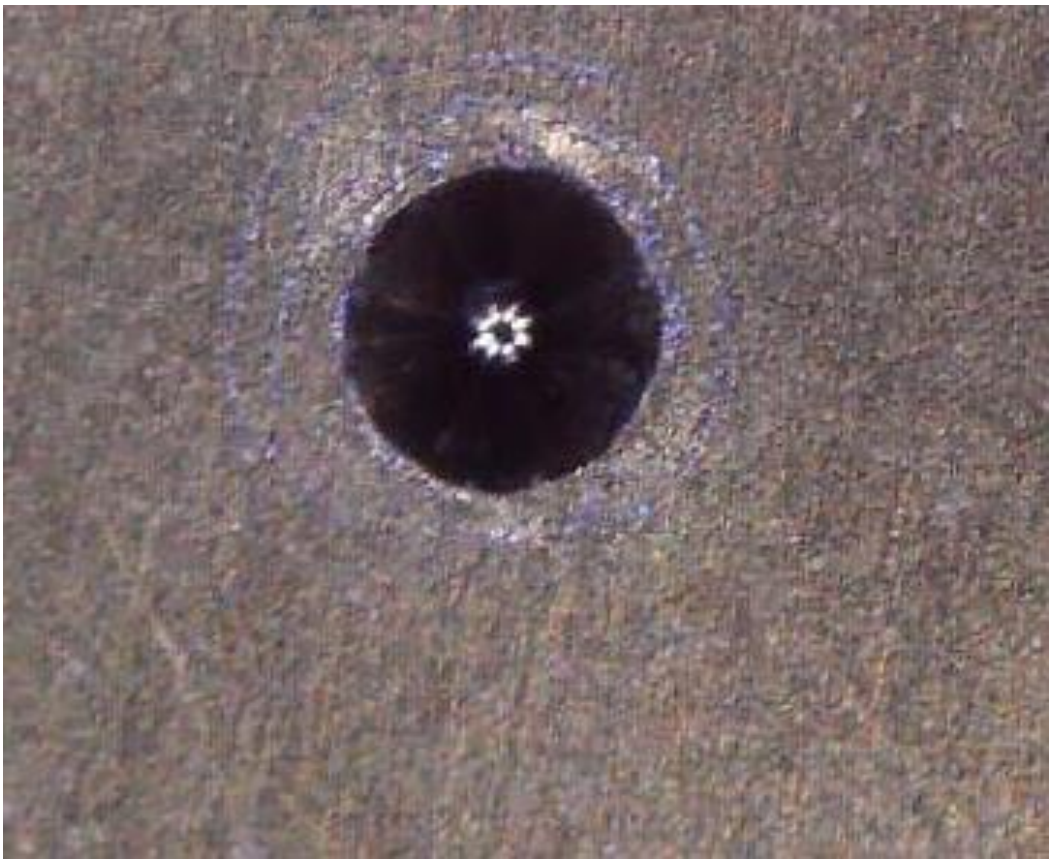
Na sljedećoj slici prikazan je rezultat ispitivanja adhezivnosti TiN prevlake nanesene na konvencionalno proizvedenoj leguri.



Slika 23 Rezultat ispitivanja prionjivosti TiN prevlake na konvencionalno proizvedenoj leguri

Iz izgleda otiska može se zaključiti da TiN prevlaka na konvencionalno proizvedenoj leguri postigla izvrsnu prionjivost svojstvenu razredu HF1

Na sljedećoj slici prikazan je rezultat ispitivanja adhezivnosti TiN prevlake nanesene leguru proizvedenu EBM postupkom .



Slika 24 Rezultat ispitivanja prionjivosti TiN prevlake na EBM leguri

Iz izgleda otiska može se zaključiti da TiN prevlaka na leguri proizvedenoj EBM postupkom ima također dobru prionjivost svojstvenu razredu HF2.

7.4 Ispitivanje debljine prevlake

Ispitivanje debljine prevlake je provedeno u Laboratoriju za inženjerstvo površina na uređaju TRIBOtechnic Calotester (slika 26). Parametri ispitivanja navedeni su u donjoj tablici. U ispitiavnju se rotacijom kuglice određenog promjera i mase troši mjesto kontakta kuglice i uzorka, odnosno prevlake sve dok se istroši čitava debljina prevlake te nastane krater u obliku kugline kalote (slika 27).

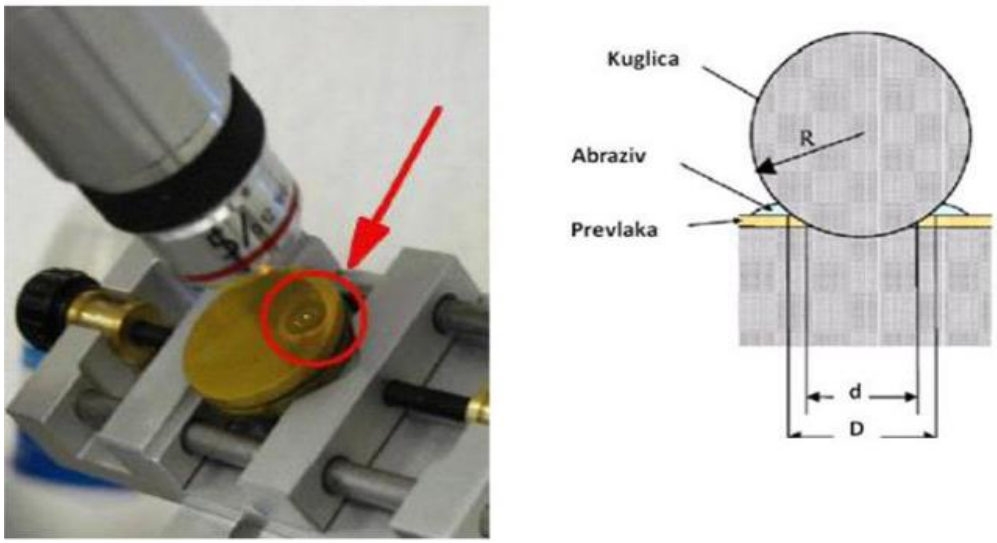


Slika 25 TRIBOtechnic Calotester

Tablica 9 Parametri ispitivanja debljine prevlake

PARAMETRI ISPITIVANJA	
Brzina vrtnje kuglice	500 okr/min
Trajanje trošenja prevlake	15 s
Promjer kuglice (Čelik 100Cr6)	20 mm

Nakon završetka trošenja potrebno je izmjeriti vanjski i unutarnji promjer kratera (*d*, *D*).

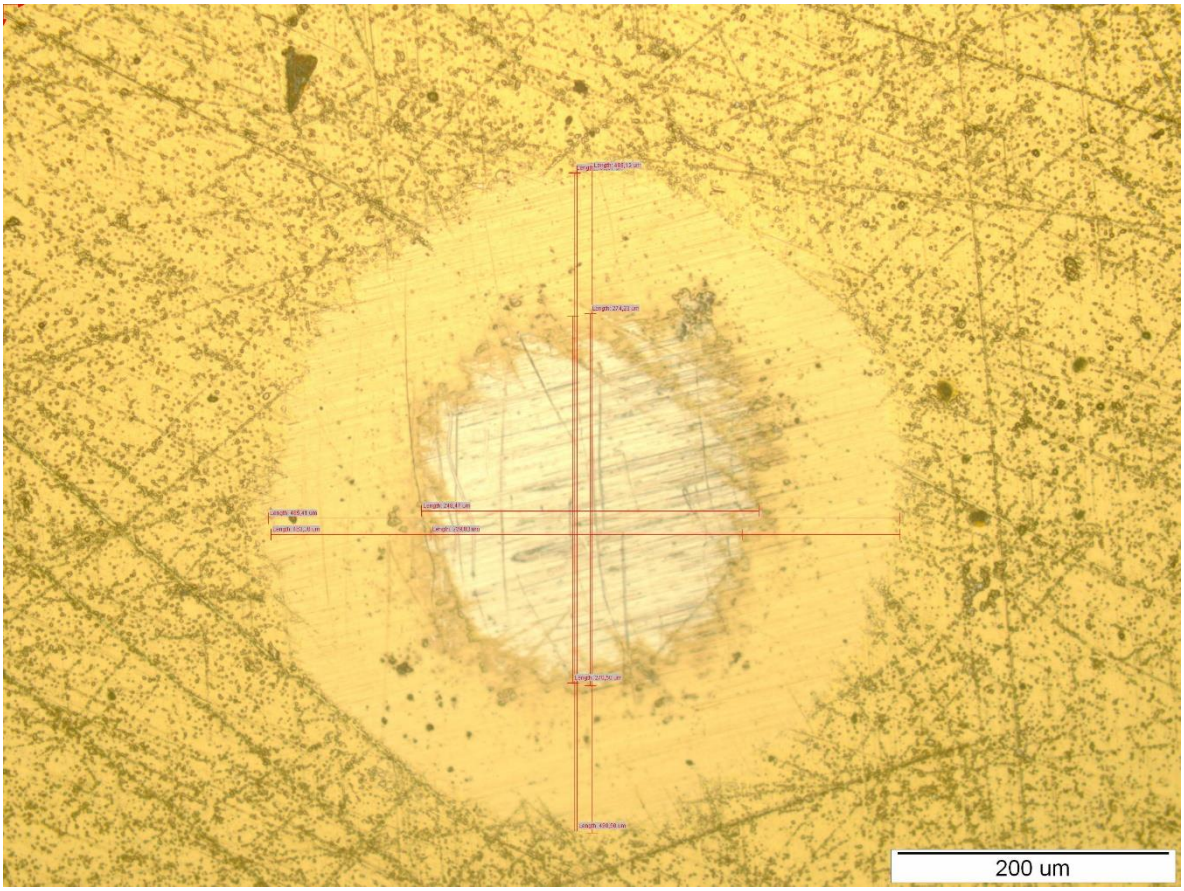


Slika 26 Ispitivanje debljine prevlake kalotestom

Poslije provedenog ispitivanja, mjerna mjesta snimljena su na svjetlosnom mikroskopu i izmjereni su promjeri otisaka kalotesta. Debljina prevlake određuje se jednadžbom (3):

$$E_d = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad \textbf{(3)}$$

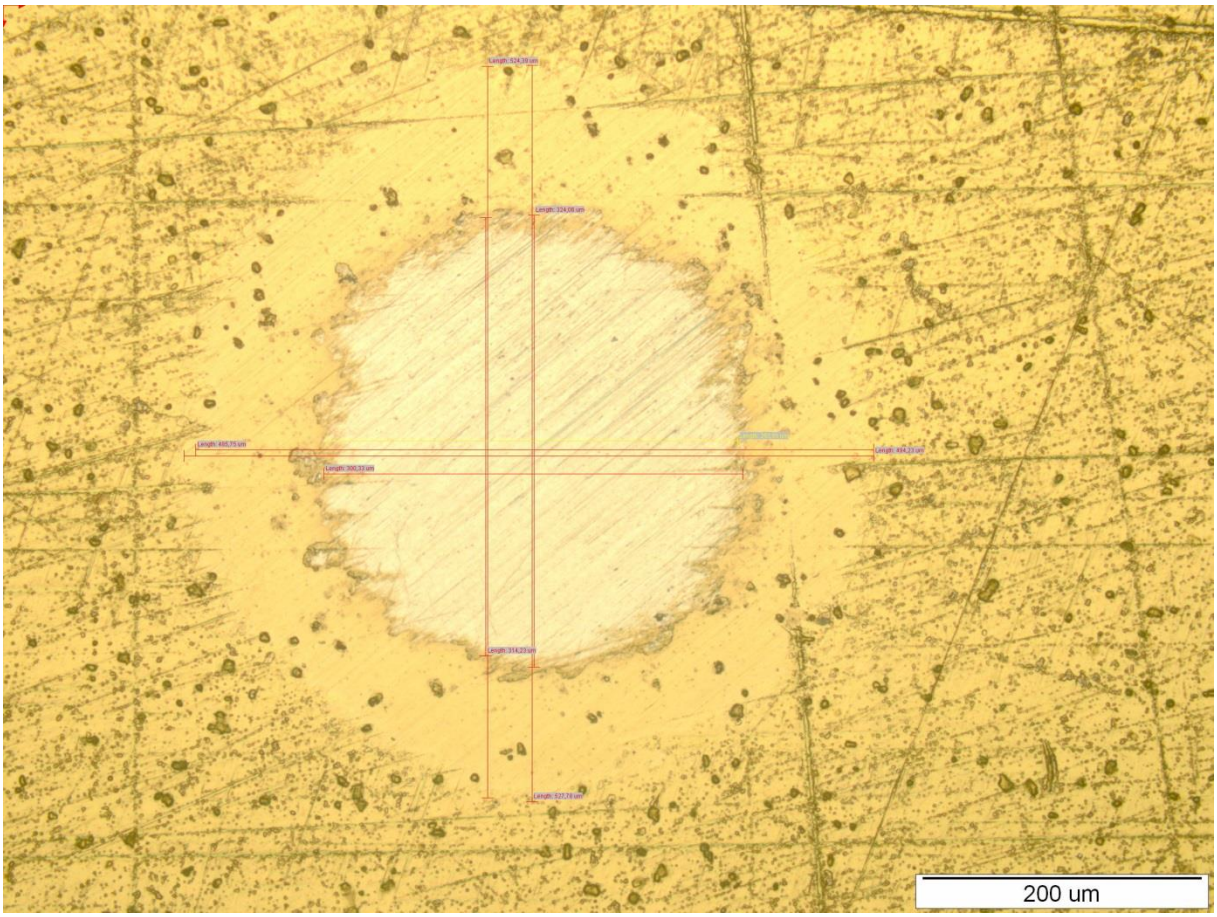
Na slici 28 prikazan je jedna od kratera na ispitnom uzorku proizvedenom EBM postupkom i prevučenom prevlakom PACVD TiN.



Slika 27 Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake nanešene na EBM leguru

Izmjereni promjeri otisaka na EBM uzorku uvrštavaju se u jednadžbu **(3)** i računa se debljina prevlake koja iznosi E_d = 7,70 µm.

Na slici 28 prikazan je otisak kalotesta na konvencionalno proizvedenoj titanijevoj leguri.

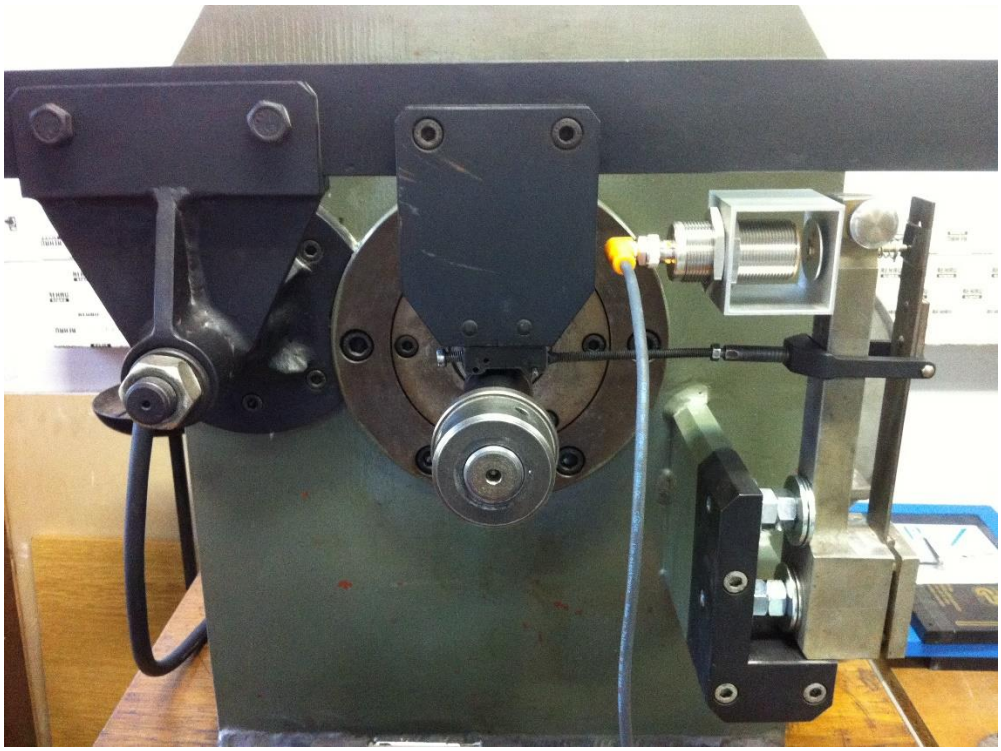


Slika 28 Otisak kalotesta te očitani promjeri istrošene prevlake nanešene na konvencionalno dobivenu leguru

Izmjereni promjeri otisaka na konvencionalno dobivenom uzorku uvrštavaju se u jednadžbu **(3)** i iz koje slijedi debljina prevlake E_d = 7,25 µm.

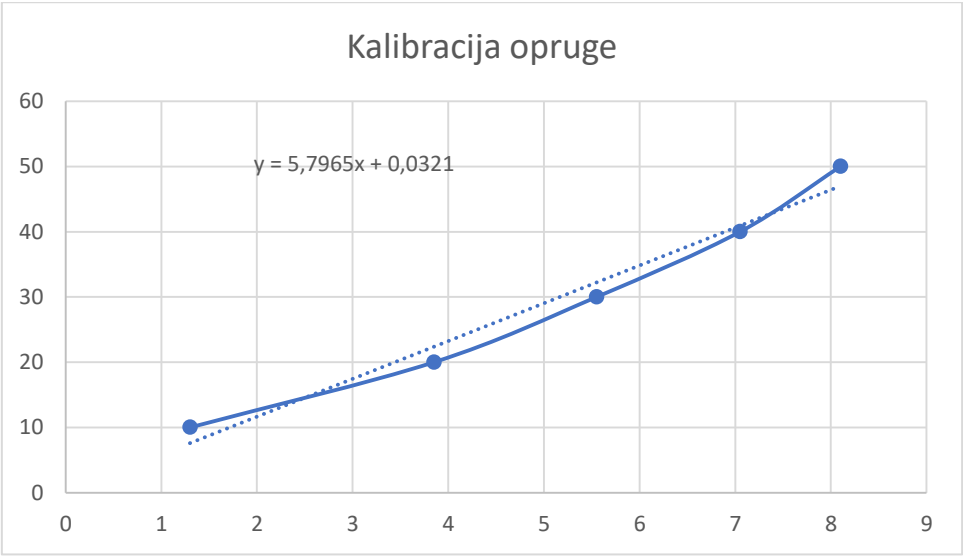
7.5 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

. Ispitivanje na adhezijsko trošenje provedeno je metodom prizme na prstenu. Ispitni prsten izrađen je od čelika EN DIN 100Cr6 s PACVD prevlakom TiN/TiCN. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 60 s uz normalnu silu na ispitni uzorak (prizmu) koja je F_N = 55 N.



Slika 29 Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Tijekom postupka ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje mjerena je sila trenja F_T.mjerenjem progiba savojne opruge (f, mm). Progib opruge izmjeren je induktivnim senzorom povezanim na osciloskop i prijenosno računalo. Ovisnost sile trenja F_T koja savija oprugu i progiba opruge određena je iz kalibracijskih pokusa u kojima je provedeno mjerenje progiba savojne opruge za vrijednosti sile savijanja od 10 do 50 N.



Slika 30 Kalibracija savojne opruge na uređaju za ispitivanje adhezijskog trošenja

Ovisnost sile savijanja o progibu savojne opruge analizirana je linearnom regresijskom analizom te je utvrđena slijedeća regresijska jednadžba:

$$F_T = 5{,}7965\, f + 0{,}0321 \quad (4)$$

u kojoj se nalaze slijedeći članovi:

F_T …Sila trenja, [N]

f …Progib savojne opruge, [mm]

Progib opruge f (mm) izračunat je iz promjene izmjerenog napona induktivnog senzora prema jednadžbi **(5)**. Izlazni napon senzora mijenjao se ovisno o udaljenosti savojne opruge od mjerene glave senzora. Kod neopterećene opruge (f = 0 mm) izlazni napon senzora je iznosio U_0 =10,240 V, dok je kod najvećeg promjera opruge (f = 9,00 mm) iznosio U_1 =0,240 V.

$$f = \frac{\Delta U}{1{,}111} = \frac{10{,}240 - U}{1{,}111} \quad \textbf{(5)}$$

f …Progib savojne opruge, [mm]

U…Izlazni napon senzora, [V]

Frekvencija uzorkovanja promjene napona senzora iznosila je 50 Hz te je tijekom 60 s praćenja pokusa adhezijskog trošenja prikupljeno 3000 očitanja progiba, kasnije preračunatih u vrijednosti faktora trenja prema jednadžbi **(6*1*)**:

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad \textbf{(61)}$$

F_T …Sila trenja, [N]

F_N …Normalna sila, [N]

U tablici 10 prikazani su srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje sile trenja za obje legure.

Tablica 10 Srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje sile trenja

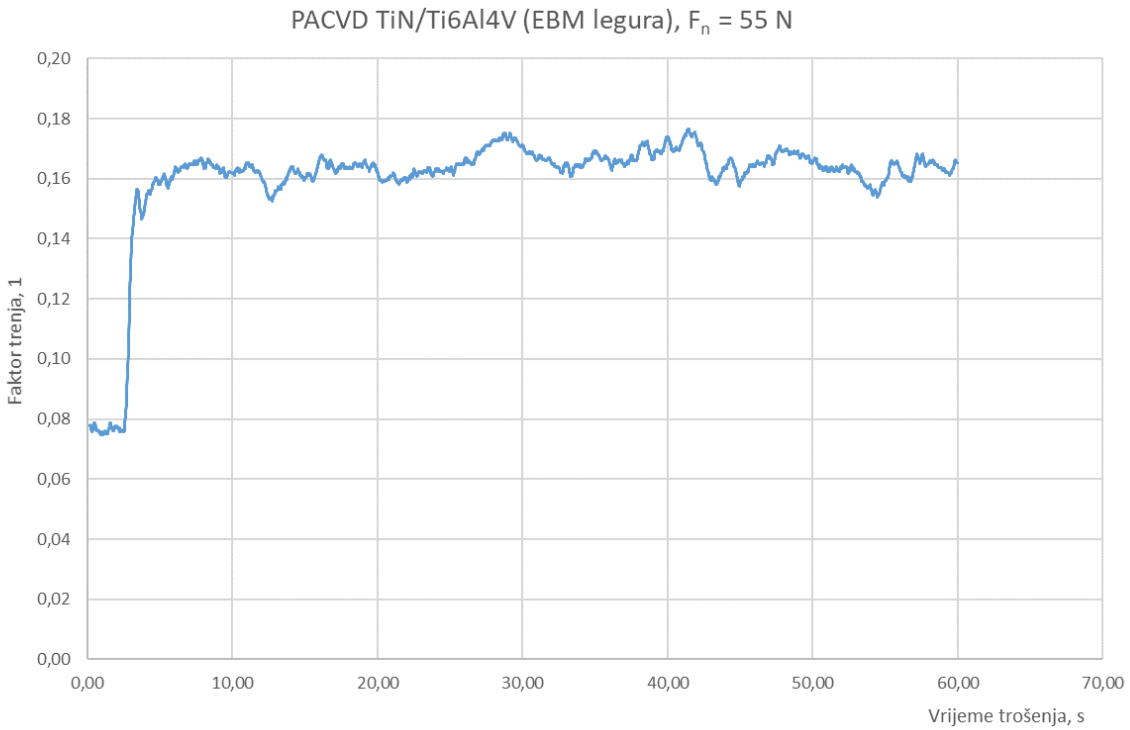
Uzorak	Prevlaka TiN na legura proizvedenoj EBM postupomk	Prevlaka TiN na legura proizvedenoj konvencionalnim postupkom
Srednja vrijednost sile trenja [N]	14,386	7,96
Minimalna sila [N]	0,032	3,37
Maksimalna sila [N]	17,562	12,554
Standardno odstupanje [N]	4,573	0,98

U sljedećoj tablici prikazani su srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje faktora trenja za prvalaku TiN na ispitnim uzorcima od legure proizvedene EBM postupkom i konvencionalno proizvedene legure.

Tablica 11 Srednja vrijednost, minimum, maksimum i standardno odstupanje faktora trenja

Uzorak	Prevlaka TiN na legura proizvedenoj EBM postupomk	Prevlaka TiN na legura proizvedenoj konvencionalnim postupkom
Srednja vrijednost faktora trenja	0,147	0,081
Minimalna vrijednost	0,0003	0,034
Maksimalna vrijednost	0,179	0,128
Standardno odstupanje	0,048	0,01

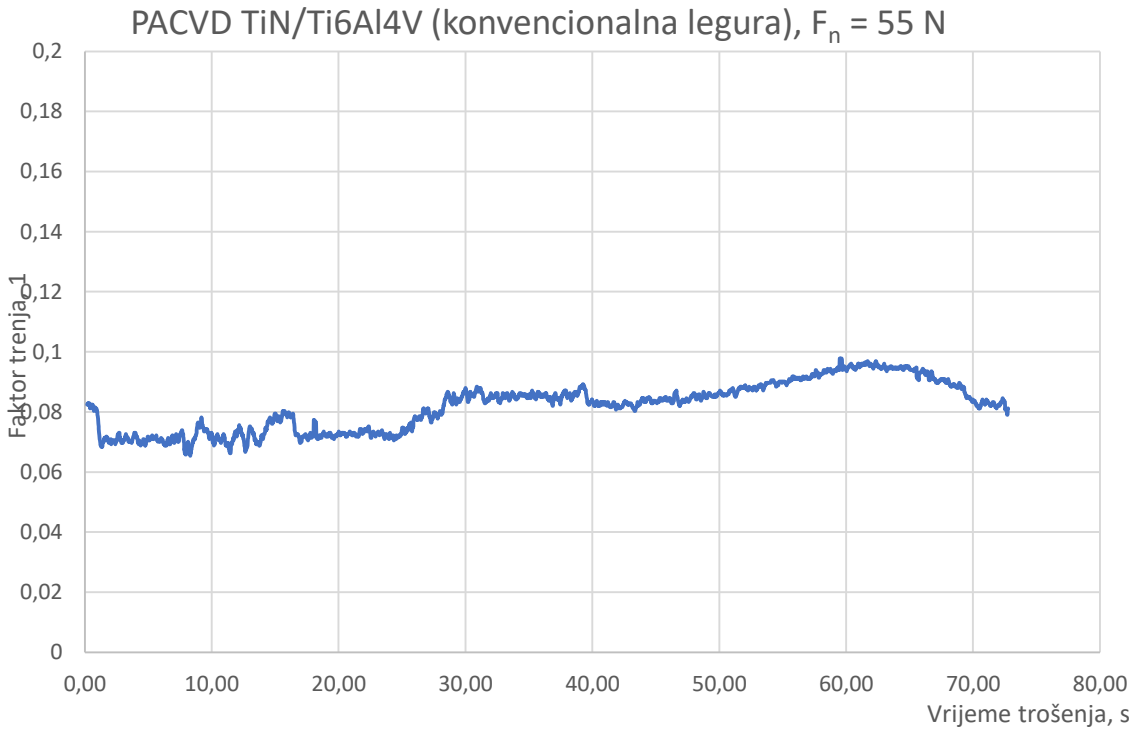
Iz tablice se može zaključiti da konvencionalno proizvedena legura ima niži faktora trenja i manje odstupanje rezultata. Promjena faktora trenja u vremenu za EBM uzorak prikazana je na sljedećem dijagramu.



Slika 31 Promjena faktora trenja u vremenu za EBM uzorak

Iz dijagrama se uočava da je faktor trenja na početku oko 0,08, zatim slijedi područje naglog rasta sve do vrijednosti od oko 0,16. Nakon područja rasta faktor trenja se stabilizira na vrijednosti oko 0,16.

Promjena faktora trenja u vremenu za konvencionalno dobiven uzorak prikazana je na slici 33.

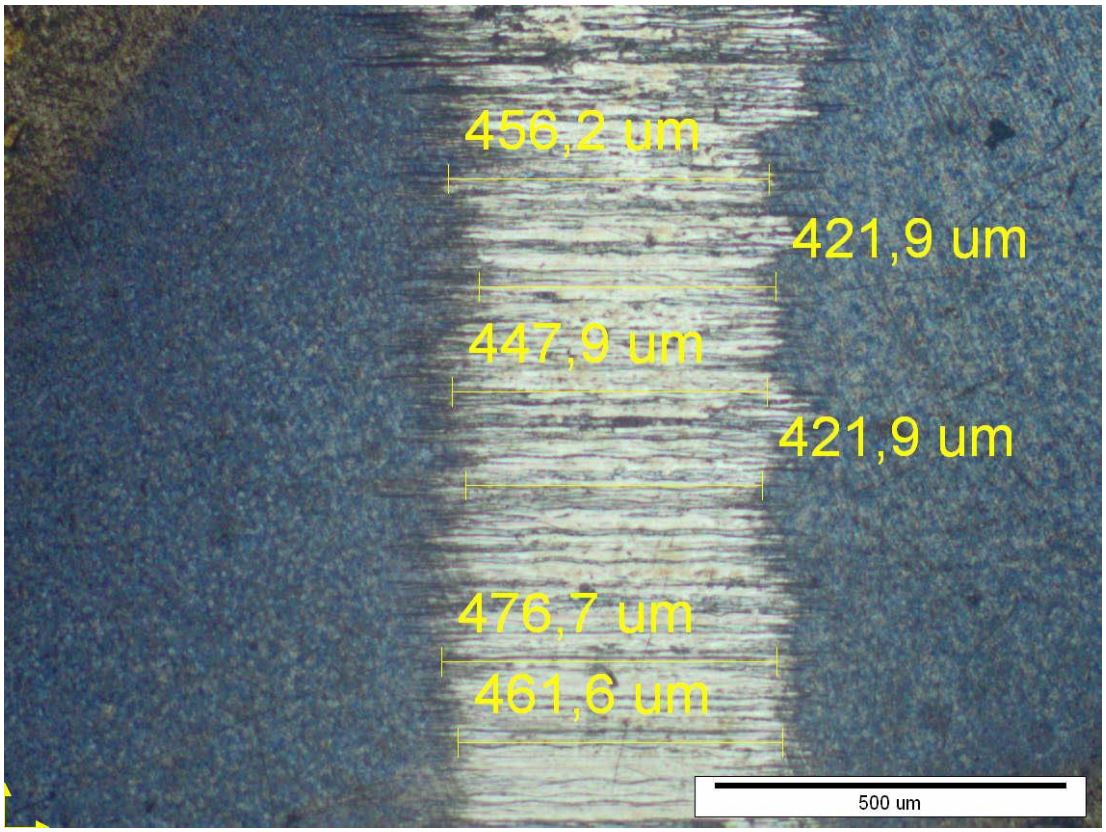


Slika 32 Promjena faktora trenja u vremenu za konvencionalno dobiven uzorak

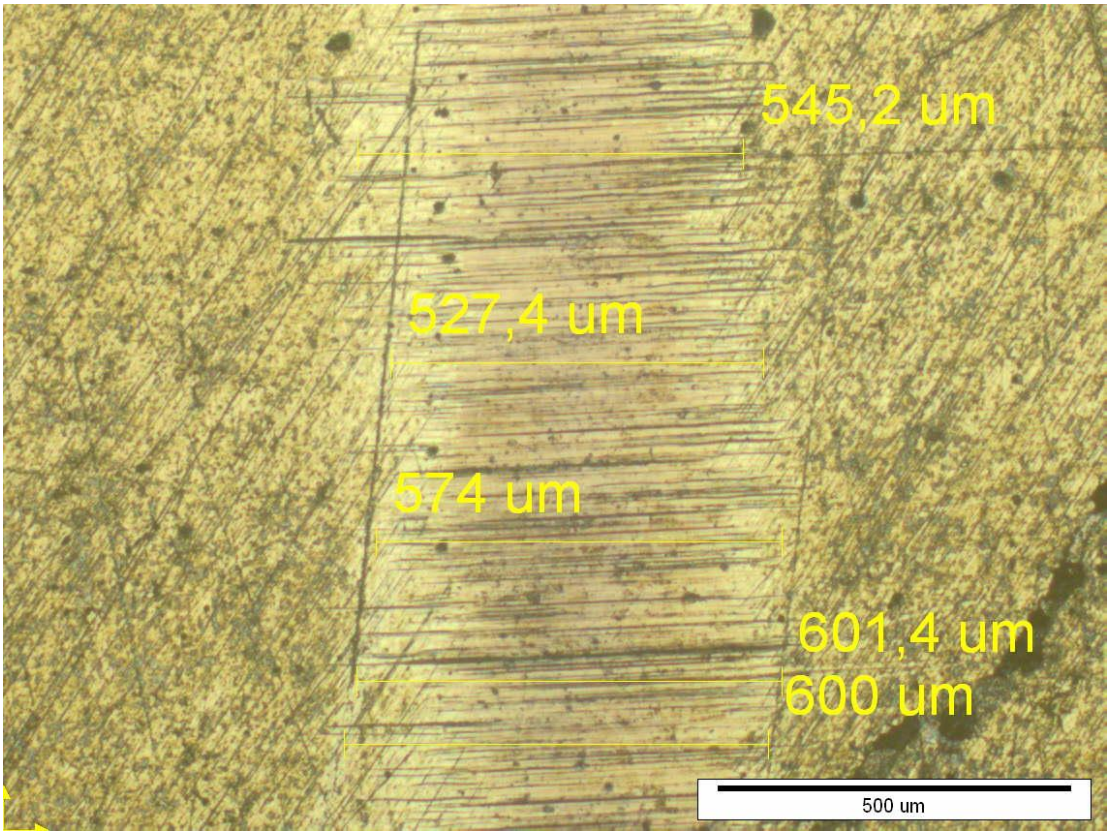
Za razliku od promjene faktora trenja tijekom vremena trošenja za EBM uzorak, kod konvencionalnog dobivenog uzorka ne postoji područje naglog rasta. U prvih 30 s faktor trenja je nešto niži od 0,08, a nakon toga poraste na vrijednost oko od 0,09.

Dvostruko veći iznos faktora trenja na prevlaci TiN kod uzoraka proizvedenih EBM postupkom u odnosu na uzorke proizvedene konvencionalnim postupkom može se objasniti većim vrijednostima hrapavosti kod EBM uzoraka i čini se većom sklonosti srašćenih čestica praha stvaranju adhezijskih spojeva i čestica trošenja nego što je to slučaj s trošenjme konvencionalno proizvedene legure.

Osim mjerenja sile trenja i faktora trenja, ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje sastoji se i od mjerenja širine traga trošenja. Mjerenje širine traga trošenja prikazano je za EBM leguru (slika 34) i za konvencionalno dobivenu leguru (slika 35) U tablici 11 prikazani su rezultati mjerenja širine traga trošenja na oba uzorka dobiveni primjenom svjetlosne mikroskopije.



Slika 33 Mjerenje širine traga trošenja prevlake TiN na EBM leguri Ti6Al4V



Slika 34 Mjerenje širine traga trošenja prevlake TiN na konvencionalno dproizvedenoj leguri Ti6Al4V

Tablica 12 Rezultati mjerenja traga trošenja prevlake PACVD TiN na ispitnim uzorcima

Uzorak	Redni broj mjerenje	Širina traga trošenja [μm]	
		Prevlaka TiN na legura proizvedenoj EBM postupomk	Prevlaka TiN na legura proizvedenoj konvencionalnim postupkom
Uzorak 1	1.	456	470
	2.	422	529
	3.	448	533
	4.	422	569
	5.	477	633
Uzorak 2	1.	480	545
	2.	484	527
	3.	526	574
	4.	536	601
	5.	527	600
Srednja vrijednost:		478	558

Srednje vrijednosti širine traga trošenja ne razlikuju se značajno. EBM legura ima nešto uži trag trošenja od konvencionalno dobivene legure. Uži trag trošenja ukazuje na manji gubitak volumena pa prema tome i bolju otpornost adhezijskom trošenju.

8 Zaključak

U teorijskom dijelu rada je kroz pregled dosadašnjih istraživanja dokazano da se aditivnim tehnologijama mogu proizvesti dijelovi jednako visoke granice razvlačenja i vlačne čvrstoće kao i konvencionalnom proizvodnjom. Jedino je istezljivost nešto niža. Aditivnim tehnologijama moguće je proizvesti vrlo složene oblike predmeta, dijelova i alata. u malim serijama ili pojedinačnoj proizvodnji. Titanijeve legure su zbog svoje loše obradivosti odvajanjem čestica vrlo prikladne za aditivnu proizvodnju. Najvažniji materijal iz te skupine je legura Ti6Al4V. Ima izvrsna mehanička svojstva, odličnu otpornost na koroziju i biokompatibilnost, ali i nešto slabiju otpornost na trošenje. Kroz pregled dosadašnjih istraživanja također je dokazano da se raznim postupcima PACVD prevlačenja može značajno povećati otpornost na trošenje Ti6Al4V legure

U eksperimentalnom dijelu rada uspoređena su svojstva prevlake PACVD TiN nanešene na leguru proizvedenu aditivnim postupkom EBM i konvencionalno proizvedenu leguru Ti6Al4V. Unatoč tome što TiN prevlaka na obje vrste uzoraka imaju dobru prionjivost, prionjivost prevlake na konvencionalno dobivenoj leguri je bolja od prionjivosti prevlake na EBM leguri. Debljina prevlake je približno jednaka na obje skupine uzoraka. nanošenje prevlake TiN na obje skupine uzorka povećalo je vrijednosti parametara hrapavosti.

Srednji faktor trenja određen na prevlaci TiN na uzorcima proizvedenim EBM postupkom pokazuje nagli porast na početku ispitivanja s vrijednosti 0,08 na 0,16. Srednja vrijednost faktora trenja na prevlaci TiN na uzorcima konvencionalno proizvedene legure iznosi od 0,08 do 0,09 iz čega se može se zaključiti da konvencionalno dobiven uzorak ima niži faktor trenja uz manje rasipanje rezultata.

Širine tragova trošenja na obje legure značajno se ne razlikuju .

U budućim istraživanjima preporučuje se provesti opsežniju karakterizaciju prevlake TiN na ispitnim uzorcima kojom će se obuhvatiti ispitivanje nanotvrdoće i otpornosti prevlake na brazdanje te postojanost prevlake na elektrokemijsku koroziju.

LITERATURA

[1] Bišćan V., Luetić V.: Svojstva titana i njegovih legura, Zbornik Veleučilišta u Karlovcu, p. 9-19, 2012.

[2] Ćorić D.: Svojstva i primjena titana i njegovih legura, Zavarivanje, p. 125-1312016.

[3] Kovačić S.: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, doktorski rad, Zagreb, 2015.

[4] Čikara D. D., Raić K. T.: Nanošenje tankih filmova CVD postupcima, Metalurgija, p. 330-342, 2004.

[5] Kumić I.: Novi postupak difuzijskoga modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, doktorski rad, Zagreb, 2016.

[6] Bauer S., Schumki P., Mark K., Park J.: Engineering biocompatible implant surfaces, Part 1: Materials and surfaces, Progress in Materials Science, 2012.

[7] Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress in Materials Science, p. 397-425, 2008.

[8] Trevisan F., Calignano F., Aversa A., Marchese G., Lombardi M., Biamino S., Ugues D., Manfredi D.: Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications, Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, vol. 16, p. 57-67, 2017.

[9] Niimoni M.: Recent Metallic Materials for Biomedical Applications, Toyohashi University of Technology, 2001.

[10] Ramya A., Vanapalli S.: 3D printing technologies in various applications, Mechanical, BVRIT Hyderabad College of Engineering for Women, 2016.

[11] Leko H.: 3D pisači, završni rad, Grsfički fakultet u Zagrebu

[12] Stoiber M., Badisch E., Lugmair C., Mitterer C.: Low-friction TiN coatings deposited by PACVD, Surface and Coatings Technology, p. 451-456, 2003.

[13] Heim D., Holler F., Mitterer C.: Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting, Surface an Coatings Technology, p. 530-536, 1999.

[14] Grilec K., Jakovljević S.: Tribologija, Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[15] Kennedy D. M., Hashmi M. S. J.: Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials, Journal of Materials Processing Technology, p. 246-253, 1998.

[16] Dalibon E. L., Bruhl S. P., Heim D.: Tribological behavior of DLC films deposited on nitrided and post-oxidized stainless steel by PACVD, Journal of Physics: Conference Series 370, 2012.

[17] Cassar G., Banfield S., Avelar-Batista Wilson J. C., Houdsen J., Matthews A., Leyland A.: Micro-abrasion wear testing of triode plasma diffusion and duplex treated Ti6Al4V alloy, Wear, 2011.

[18] Dalibon E. L., Lasorsa C., Cabo A., Cimetta J., Garcia N., Bruhl S. P.: Tribological properties of SiNx films on PH stainless steel with and without nitriding as a pre-treatment, Procedia Materials Science, p. 313-320, 2012.

[19] Dalibon El L., Czerwiec T., Trava-Airoldi V. J., Ghafoor N., Rogstrom L., Oden M., Bruhl S. P.: Characterization of DLC coatings over nitrided stainless steel with and without nitriding pre-treatment using annealing cycles, Journal of Materials Research and Technology, p. 1653-1662, 2019.

[20] Dalibon E. L.,Pecina J. N., Cabo A., Trava-Airoldi V. J., Bruhl S. P.: Fretting wear resistance of DLC hard coatings deposited on nitrided martensitic stainless steel, Journal of Materials Research and Technology, p. 259-266, 2019.

[21] Arkadiusz G., Madej M., Ozimina D.: Diamond-Like Carbon Films for Use in Medical Implants, AIP Conference Proceedings, 2018.

[22] Madej M., Ozimina D., Piwonski I., Kisielewska A.: The properties of diamond-like carbon coatings used for artificial joints, Kovove Mater., p. 277-284 2012.

[23] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2011.

[24] Duda T., Venkat Raghavan L.: 3D Metal Printing Technology

[25] Fousova M., Vojtech D., Kubasek J., Dvorsky D., Machova M.: 3D printing as an alternative to casting, forging and machining technologies?

[26] Raoufi M.: The correlation between tribological properties of nanostructure TiN coatings and deposition process parameters in PACVD system, Revista Materia, 2017.

[27] Tanski T., Labisz K., Krupinski M., Lukaszkowicz K., Krzeminski L.: Structure and properties of diamond-like carbon films deposited by PACVD tehnique on light alloys, Polska Akademia Nauk, vol. 61, p. 1321-1330, 2016.

[28] Karolewska K., Ligaj B.: Comparison Analysis of Titanium Alloy Ti6Al4V Produced by Metallurgical and 3D Printing Method, AIP Conference Proceedings, 2019.

[29] Benedetti M., Cazzolli M., Fontanari V., Leoni M.: Fatigue limit of Ti6Al4V alloy produced by Selective Laser Sintering, Procedia Structural Integrity, p. 3158-3167, 2016.

[30] Chastand V., Tezenas A., Cadoret Y., Quaegebuer P., Maia W., Charkaluk E.: Fatigue characterization of Titanium Ti6Al4V samples produced by Additive Manufacturing, Procedia Structural Integrity, p. 3168-3176, 2016.

[31] Losertova M., Kubeš V., Drapala J., Dostalova K., Sevostyanov M. A., Di Cocco V., Iacoviello F.: Influence of microstructure on fracture feature of Ti6Al4V alloy prepared by 3D printing, Materials Science and Engineering, 2020.

[32] Liang Z., Sun Z., Zhang V., Wu S., Chang H.: The effect of heat treatment on microstructure evolution and tensile properties of selective laser melted Ti6Al4V alloy, J. Alloys Compd., p. 1041-1048, 2019.

[33] Frkan M., Konecna R., Nicoletto G., Kunz L.: Microstructure and fatigue performance of SLM-fabricated Ti6Al4V alloy after different stress-relief heat treatments, Transportation Research Procedia, p. 24-29, 2019.

[34] Yao-Cheng Wu, Che-Nan Kuo, Yueh-Chun Chung, Chee-How Ng i Jacob C. Huang: Effects of Electropolishing on Mechanical Properties and Bio-Corrosion of Ti6Al4V Fabricated by Electron Beam Melting Additive Manufacturing, Materials 2019.

[35] Kahlin M., Ansell H., Basu D., Kerwin A., Newton L., Smith B., Moverare J. J.: Improve fatigue strenght of additively manufactured Ti6Al4V by surface post processing, International Journal of Fatigue, 2020.

[36] Jamshidi P., Aristizabal M., Kong W., Villapun V., Cox S. C., Grover L. M., Attallah M. M.: Selective Laser Melting of Ti6Al4V: The Impact of Post-processing on the Tensile, Fatigue and Biological Properties for Medical Implant Applications, Materials 2020.

[37] Dharmendra B. P.: Additive manufacturing – process, applications and challenges, Ghandhy college of Engineering and Technology, vol. 2, p. 883-889, 2016.

[38] Negi S., Dhiman S., Sharma R. K.: Basics, Applications and Future of Additive Manufacturing Technologies: A Review, Journal of Manufacturing Technology Research, vol. 5, p. 76-96, 2013.

[39] Agapovichev A., Sotov A., Kokareva V., Smelov V.: Possibilities and limitations of titanium alloy additive manufacturing, MATEC Web of Conferences, 2018.