Razvoj PACVD prevlaka na nanostrukturiranim tvrdim metalima

Sakoman, Matija

Doctoral thesis / Disertacija

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:235:951787

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Matija Sakoman

RAZVOJ PACVD PREVLAKA NA NANOSTRUKTURIRANIM TVRDIM METALIMA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Zagreb, 2020.

University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Matija Sakoman

DEVELOPEMENT OF PACVD COATINGS ON NANOSTRUCTURED HARDMETALS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Zagreb, 2020.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	**669.018.25 / 539.92**
Ključne riječi:	nanostrukturirani tvrdi metal, rezni alat, PACVD prevlačenje, TiN, TiCN, TiBN
Znanstveno područje:	TEHNIČKE ZNANOSTI
Znanstveno polje:	STROJARSTVO
Institucija na kojoj je izrađen rad:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof.dr.sc. Danko Ćorić
Broj stranica:	201
Broj tablica:	36
Broj slika:	126
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	132
Datum obrane:	4.12.2020.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Darko Landek, predsjednik Prof. dr. sc. Ivica Kladarić, član Doc. dr. sc. Mateja Šnajdar Musa, član
Institucija na kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAHVALA

…odakle početi… koga staviti „na početak“ koga „na kraj“… a svi su u ključnom trenutku bili baš ti koji su me pogurali do kraja…

Hvala mentoru prof.dr.sc. Danku Ćoriću na ukazanom povjerenju, korisnim savjetima, stručnoj, ali i kontinuiranoj moralnoj potpori tokom istraživanja i pisanja ovog rada.

Hvala članovima komisije na velikom strpljenju pri čitanju doktorskog rada te sugestijama, savjetima i konstruktivnim komentarima koje su ovaj rad učinili boljim.

Hvala prof.dr.sc Željku Alaru i dečkima iz mehaničkog laboratorija Romanu i Ivanu jer nekako mislim da smo ovo zajedno izgurali. Posebno hvala Tamari za sve brze odgovore dok sam ju preko monitora ispitivao o tim nekim tvrdim metalima, za uvod u svijet tvrdih metala, za stručne savjete, kontakte i sve što sam možda zaboravio.

Hvala društvu iz dva Fraunhofera IST (Martinu) i IKTS (Johannesu) za neograničenu pomoć oko eksperimentalnog dijela u njihovim laboratorijima kao da su moji.

Hvala Šimi, Gorani, Marku, Damiru, Mihi, Sarmi, Irbasu, Andrei, Draženu, Pustičkom, Izabeli, Zrinki, Ivani, Saši i Mateji na pomoći oko provođenja ispitivanja, pomoći oko ispravaka, pomoći oko ispijanja kave itd... Hvala i svima drugima, koje sam možda zaboravio.

Hvala Ivanu Jerenu, vlasniku firme Alfa Tim d.o.o. za pomoć oko brušenja uzoraka. Hvala Vinku Fumiću, vlasniku firme FTS d.o.o. za stručne savjete, te komercijalne uzorke tvrdog metala.

Hvala i mojima koje sam pomalo izludio s detaljima doktorata, hvala Steli, hvala i ostatku uže i šire obitelji, hvala prijateljima na potpori, razumijevanju i veselim trenucima kako bi ovo priveo kraju.

SADRŽAJ

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU I
SADRŽAJ III
SAŽETAK V
SUMMARY VII
KLJUČNE RIJEČI IX
KEY WORDS X
POPIS OZNAKA XI
POPIS SKRAĆENICA XIV
POPIS SLIKA XV
POPIS TABLICA XVIII
1. UVOD 1
1.1 Pregled dosadašnjih istraživanja 2
1.2 Hipoteza rada i znanstveni doprinos 4
1.3 Plan istraživanja i metodologija rada 5
2. TVRDI METALI 8
2.1 Sustav WC-Co 11
2.2 Karakteristična svojstava tvrdih metala 13
2.2.1 Korelacija između mikrostrukture i svojstava tvrdih metala 13
2.2.2 Magnetska i koercitivna svojstava tvrdih metala 15
2.2.3 Mehanička svojstva tvrdih metala 19
2.2.3.1. Tvrdoća 20
2.2.3.2. Lomna žilavost 22
2.2.3.3. Youngov modul elastičnosti, smični modul, Poissonov koeficijent 24
2.3 Primjena tvrdih metala 26
2.3.1 Tvrdometalni alati za obradu odvajanjem čestica 29
2.3.2 Mehanizmi trošenja tvrdometalnih alata za obradu odvajanjem čestica 31
2.3.3 Karakteristični oblici trošenja tvrdometalnog alata za obradu odvajanjem čestica 34
2.4 Konsolidacija tvrdog metala 35
2.4.1 Karakterizacija praha 36
2.4.2 Miješanje/mljevenje 37
2.4.3 Sušenje 37
2.4.4 Kompaktiranje 38
2.4.5 Sinteriranje 38
2.4.5.1. Sinter-HIP postupak 40
3. POSTUPCI PREVLAČENJA IZ PARNE FAZE 42
3.1 Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze 43
3.2 Vrste PACVD prevlaka 45
3.3 Karakteristična svojstva (PACVD) prevlaka 47
3.3.1 Tvrdoća 47
3.3.2 Adhezivnost 48
3.3.3 Zaostala naprezanja 49
3.3.4 Modul elastičnosti prevlake 51

3.3.5 Otpornost erozijskom trošenju tankih tvrdih prevlaka ... 55
4. TRENUTNA ISTRAŽIVANJA U PODRUČJU PREVLAČENJA TVRDIH METALA 56
5. EKSPERIMENTALNI DIO ... 60
5.1 Izbor i karakterizacija polaznih prahova ... 62
5.2 Sinteriranje osnovnog materijala ... 65
5.3 Ispitivanje svojstava osnovnog materijala ... 68
5.3.1 Mjerenje gustoće ... 68
5.3.2 Mjerenje magnetskih svojstava ... 71
5.3.3 Mjerenje koercitivnih svojstava ... 72
5.3.4 Metalografska priprema površine osnovnog materijala ... 73
5.3.4.1. Mjerenje hrapavosti površine prije i nakon metalografske pripreme ... 74
5.3.5 Mjerenje tvrdoće ... 79
5.3.6 Mjerenje instumentiranom metodom indentacije ... 83
5.3.7 Mjerenje lomne žilavosti ... 86
5.3.8 Analiza polirane površine ... 88
5.3.9 Analiza mikrostrukture pretražnom elektronskom mikroskopijom ... 96
5.3.10 Analiza rendgenskom difrakcijom ... 100
5.4 Izbor prevlaka ... 103
5.5 Nanošenje TiN / TiCN / TiBN prevlaka ... 104
5.5.1 Priprema površine prije prevlačenja ... 106
5.5.2 Postupak prevlačenja TiN prevlake ... 106
5.5.3 Postupak prevlačenja TiCN prevlake ... 109
5.5.4 Postupak prevlačenja TiBN prevlake ... 111
5.5.5 Ispitivanje hrapavosti prevlaka ... 114
5.5.6 Ispitivanje debljine prevlake ... 115
5.5.7 Analiza prevlaka rendgenskom difrakcijom ... 118
5.5.8 Ispitivanje mikrotvrdoće i modula elastičnosti prevlaka ... 120
5.5.9 Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje ... 123
5.5.10 Ispitivanje faktora trenja i kliznog trošenja ... 127
5.5.11 Ispitivanje adhezivnosti prevlaka ... 133
5.5.11.1. Rockwellova metoda utiskivanja indentora ... 135
5.5.11.2. Ispitivanje brazdanjem ... 138
5.6 Eksploatacijska ispitivanja ... 141
6. ANALIZA SVEUKUPNIH REZULTATA ISPITIVANJA ... 151
6.1 Analiza rezultata karakterizacije osnovnog materijala ... 151
6.2 Analiza rezultata ispitivanja prevlaka ... 157
6.3 Analiza novonastalih sustava osnovni materijal/ prevlaka ... 160
7. ZAKLJUČCI ... 163
LITERATURA ... 166
PRILOZI ... 177
ŽIVOTOPIS S POPISOM OBJAVLJENIH RADOVA ... 202

SAŽETAK

Tvrdi metali, komercijalnog naziva Widia, u industriji obrade odvajanjem čestica najistraživaniji su i najrazvijeniji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Razvoj ovih materijala u današnje vrijeme zasniva se na primjeni ultrafinih i nano čestica praha za sinteriranje kojima se postiže znatno poboljšanje svojstava proizvoda, omogućuje se primjena pri većim brzinama rezanja, manje tolerancije i duži vijek trajanja alata. Najvažniji način povećanja tribološke otpornosti alata svakako je prevlačenje istih tankim tvrdim prevlakama. Prevučeni tvrdi metali trenutno predstavljaju 80-90% proizvodnje reznih alata zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji otpornosti na trošenje i žilavosti kao i mogućnosti oblikovanja složenih oblika. Poznata je činjenica da je površinskim postupcima (modificiranjem i/ili prevlačenjem) moguće formirati sustav površinski sloj/osnovni materijal sa svojstvima koja mogu zadovoljiti suvremene zahtjeve uz prihvatljive proizvodne troškove.

Ipak, komercijalno dostupni tvrdometalni alati još nisu zakoračili u nano područje te im je veličina zrna karbidne faze nakon sinteriranja veća od 200 nm. Razlog tome leži u trenutnoj visokoj cijeni proizvodnje nano zrnatog tvrdometalnog alata, kompleksnosti postupka sinteriranja te strogo kontroliranim laboratorijskim uvjetima i visokoj čistoći okoliša. Sukladno tome i postupci prevlačenja koji se primjenjuju na takvim alatima relativno su starijeg datuma jer su se u praksi pokazali dostatnim za stvaranje kompaktnog sloja osnovni materijal - prevlaka. Kako su nano materijali veoma reaktivni, kako u fazi sinteriranja, tako i u fazi prevlačenja, prevlačenjem istih postupcima kemijskog isparavanja iz parne faze (eng. CVD) pri oko 1000 °C na površini alata formiraju se mikrostrukturni defekti koji narušavaju jedno od najvažnijih svojstava istih, a to je žilavost. Sniženje temperature prevlačenja omogućuje primjena jedne od najsuvremenijih tehnologija inženjerstva površina tj. tehnologija plazmom potpomognutog prevlačenja iz parne faze, (eng. PACVD). PACVD postupkom, danas još uvijek nedovoljno istraženim kad je riječ o tvrdim metalima, upotrebom plazme snižava se temperatura prevlačenja na oko 500 °C.

U okviru ovog doktorskog rada uspješno je sinteriran i proizveden tvrdometalni alat s masenim udjelima kobalta 5, 10 i 15 % na kojem su plazmom potpomognutim prevlačenjem iz parne faze s ciljem poboljšanja svojstava ovih alata razvijeni novi, inovativni površinski slojevi koji čine sustav osnovni materijal - prevlaka do sada nepoznat i neistražen u praksi.

U teorijskom dijelu rada detaljno je opisan postupak dobivanja sinteriranog tvrdometalnog proizvoda, opisani su tehnički zahtjevi koji se postavljaju na rezne alate u pogledu njihovih svojstava i objašnjeni su mehanizmi dotrajavanja tvrdometalnih alata. Detaljno je opisan PACVD postupak iz perspektive nanošenja prevlaka na tvrdi metal i sami mehanizmi nastajanja istih.

Eksperimentalni dio podijeljen je na dva dijela od kojih se prvi odnosi na provođenje i validaciju uspješnosti sinteriranja tvrdog metala nano veličine zrna, a drugi uključuje nanošenje prevlaka na proizvedeni materijal.

U prvoj cjelini eksperimentalnog dijela detaljno su opisane karakteristike polaznih mješavina prahova, kao i postupci koji su prednjačili sinteriranju naprednim postupkom sinter HIP-a. Formiranje zrna nano veličine, bez prisutnosti neželjenih mikrostrukturnih defekata, potvrđeno je XRD ispitivanjem, mikrostrukturnom analizom i određivanjem veličine karbidnog zrna na skenirajućem elektronskom mikroskopu s emisijom polja (FESEM), ali i indirektno nerazornim metodama karakterizacije kao što je mjerenje magnetskih svojstava tvrdih metala. Od mehaničkih svojstava ispitana su najvažnija svojstva tvrdih metala, a to su tvrdoća i lomna žilavost, te su dobiveni rezultati uspoređeni s literaturnim vrijednostima za tvrdometalne materijale identične veličine zrna karbidne faze.

Drugi dio uključuje postupak PACVD prevlačenja s naglaskom na razvoj novih inovativnih sustava prevlaka - osnovni materijal. Određivanjem kristalne strukture XRD metodom potvrđeno je da PACVD postupak ne uzrokuje stvaranje mikrostrukturnih defekata na površini osnovnog materijala. Karakterizacija dobivenih površinskih slojeva prevlake provedena je mikrostrukturnom analizom pomoću svjetlosne i elektronske mikroskopije, određivanjem hrapavosti površine, ispitivanjem prionjivosti prevlaka metodom brazdanja i metodom utiskivanja Rockwell C indentora, mjerenjem debljine prevlaka metodom kalotest i ispitivanjem mikrotvrdoće prevučenih slojeva.

U cilju kvantificiranja utjecaja novorazvijenih površinskih slojeva na svojstva i trajnost tvrdometalnih alata provedeno je ispitivanje erozijskog trošenja (erozija česticama), određivanje faktora trenja i kliznog trošenja (kuglica na ploči), ali i eksploatacijsko ispitivanje trajnosti alata pokusom tokarenja na obradnom centru.

Na osnovi sveobuhvatne analize dobivenih rezultata zaključno je potvrđeno da se PACVD prevlakama može ostvariti značajno poboljšanje tribooloških i mehaničkih svojstava reznih alata od nanostrukturiranih tvrdih metala.

SUMMARY

Hardmetals, commercially called Widia, are the most researched and developed representatives of powder metallurgy materials in the metal cutting industry. The development of these materials nowadays is based on the application of ultrafine and nano sized powders for sintering which significantly improve the properties of the product, allow application at higher cutting speeds, lower tolerances and longer tool life. The most important way to increase the tribological properties of tools is certainly to coat them with thin hard coatings. Coated hardmetals currently account for 80-90% of cutting tool production thanks to their unique combination of wear resistance and toughness as well as the ability to form complex shapes. By surface processes (modification and / or coating) it is possible to form a surface layer / base material system with properties that can meet modern expectations with acceptable production costs.

However, commercially available cemented carbide tools have not yet stepped into the nano range and their grain size of the carbide phase after sintering is higher than 200 nm. The reason for this lies in the current cost of production of cemented carbide tools below the nano grain size, the complexity of the sintering process, and the high purity of the environment in which such tools are produced in laboratory conditions. Accordingly, the coating procedures used on such tools are relatively older because in practice they have proven to be sufficient to create a compact layer of base material - coating. As nano materials are highly reactive, both in the sintering and coating phase, when using chemical vapour deposition process (CVD) at around 1000 °C on the surface of the tool, microstructural defects are formed that disrupt one of their most important properties, which is toughness. The reduction of the coating temperature is enabled by applying of one of the most modern surface engineering technologies, ie. plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD) process. The PACVD process, which is nowadays still insufficiently studied on hardmetals, uses plasma to lower the coating temperature to about 500 °C.

In the framework of this doctoral thesis, a cemented carbide tool with 5 wt. % Co, 10 wt. % Co and 15 wt. % Co was successfully sintered, and by the use of plasma-assisted chemical vapour deposition, with the aim of improving properties of these tools, new and innovative systems base material/coating were produced, which were until now unknown and unexplored in practice.

The theoretical part of the paper describes in detail the process of obtaining a sintered cemented carbide product, describes the technical requirements that are placed on cutting tools in terms of their properties and explains the mechanisms of wear of cemented carbide tools. The PACVD process is described in detail from the perspective of coating hard metals and the mechanisms of forming layers have been explained.

The experimental part is divided into two parts, the first of which refers to the implementation and validation of the success of sintering of nano-sized hardmetal, and the second involves the application of coatings on the produced material.

In the first section of the experimental part, the characteristics of the initial powder mixtures are described in detail, as well as the procedures that preceded the sintering by the Sinter HIP process. Nano-sized grain formation, without the presence of unwanted microstructural defects, was confirmed by XRD testing, microstructural analysis and carbid grain size determination on a scanning electron microscope with field emission (FESEM), but also by indirect non-destructive characterization methods such as measuring magnetic properties. Of the mechanical properties, the most important properties of hard metals were examined, namely hardness and fracture toughness, and the obtained results were compared with the literature values for hardmetal materials of identical grain size of the carbide phase.

The second part includes the PACVD coating process with an emphasis on the development of new innovative coating systems, coating/base material. By determining the crystal structure by the XRD method, it was confirmed that the PACVD process does not cause the formation of microstructural defects on the surface of the base material. Characterization of the obtained surface layers was performed by microstructural analysis using light and electron microscopy, surface roughness determination, coating adhesion testing by scratch test method and Rockwell C indentation method, coating thickness measurement by calotest method and microhardness test of coatings.

In order to quantify the impact of newly developed surface layers on the properties and durability of cemented carbide tools, erosion wear testing (particle erosion), determination of friction and sliding wear factors (pin on disc), but also testing of tool durability by single point turning test was performed.

Based on a comprehensive analysis of the obtained results, it was concluded that PACVD coating process can achieve significant improvements in the tribological and mechanical properties of cemented carbide cutting tools.

KLJUČNE RIJEČI

- nanostrukturirani tvrdi metal
- rezni alat
- PACVD prevlačenje
- TiN
- TiCN
- TiBN

KEY WORDS

- nanostructured hardmetal
- cutting tool
- PACVD coating
- TiN
- TiCN
- TiBN

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	mm^2	Poprečni presjek strugotine
a	mm	Pola duljine dijagonale otiska
A_c	mm^2	Kontaktna površina
a_p	mm	Dubina rezanja
B	T	Magnetska indukcija
b	mm	Širina strugotine
c	mm	Duljina pukotine mjerena od središta otiska do kraja pukotine
D	μm	Vanjski promjer otiska
d	μm	Unutarnji promjer otiska
d_{WC}	nm	Promjer karbidnog zrna
E	MPa	Youngov modul elastičnosti
E_i	MPa	Modul elastičnosti indentora
E_{IT}	MPa	Indentacijski modul elastičnosti
E_{EFF}	MPa	Efektivni modul elastičnosti
E_r	g	Gubitak materijala izazvan erozijskim trošenjem
E_s	MPa	Stvarni modul elastičnosti
e	μm	Debljina prevlake
F	N	Sila
F_{max}	N	Maksimalna sila
F_N	N	Normalna komponenta sile
f	mm	Posmak
G	MPa	Modul smicanja
H	A/m	Jakost magnetskog polja
H_C	A/m	Koercitivnost
H_{IT}	HV	Indentacijska tvrdoća
HV	HV	Tvrdoća po Vickersu
h	mm	Debljina strugotine

h_c	mm	Dubina kontakta kod indentacije
h_f	mm	Konačna dubina indentacije
h_{max}	mm	Maksimalna dubina indentacije
K	mm^3/Nm	Faktor trošenja
K_T	mm	Dubina kratera
k	-	Konstanta materijala (erozijsko ispitivanje)
l	mm	Duljina pukotine mjerena od vrha otiska do kraja pukotine
L_{c1}	N	Kritična sila za pojavu prvih pukotina u prevlaci
L_{c2}	N	Sila delaminacije prevlake
L_{c3}	N	Sila probijanja prevlake
l_i	nm	Ukupna duljina pojedinačnih presjeka
M	A/m	Magnetizacija
M_S	A/m	Magnetsko zasićenje
M_{Srel}	%	Relativno magnetsko zasićenje
n	-	Eksponent brzine
n_z	-	Broj presječenih WC zrna
R	mm, μm	Polumjer kuglice
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila (linijsko)
R_q	μm	Kvadratno odstupanje unutar profila (linijsko)
R_t	μm	Ukupna visina mjerenog profila (linijska)
R_z	μm	Najveća visina profila hrapavosti (linijska)
S	MPa	Krutost rasterećivanja
s	m	Prijeđeni put
S_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila (površinsko)
S_q	μm	Kvadratno odstupanje unutar profila (površinsko)
S_z	μm	Najveća visina profila hrapavosti (površinska)
T	mm	Ukupna duljina pukotina
t	mm	Udaljenost između krajeva nasuprotnih pukotina
V	mm^3	Volumen
VB	mm	Trošenje stražnje površine

v	m/s	Brzina čestica
v_c	m/min	Brzina rezanja
v_f	m/min	Posmična brzina
x_i	%	Udio i-te komponente
W_G	N/mm	Omjer opterećenja i ukupne duljine pukotina
W_K	MPa√m	Lomna žilavost po Palmqvistu
α_i	%	Maseni udio komponente
β	-	Faktor korekcije korištenja Berkovich indentora (1.141)
ϑ	°C	Temperatura
$æ_r$	°	Kut namještanja alata
λ	W/mK	Toplinska vodljivost
μ	-	Faktor trenja
μ_0	H/m	Premeabilnost u vakuumu
ν	-	Poissonov koeficijent
ν_i	-	Poissonov koeficijent indentora
ν_s	-	Poissonov koeficijent ispitnog uzorka
ρ_i	g/cm^3	Gustoća i-te komponente
ρ_{th}	g/cm³	Teoretska gustoća
σ	N/mm^2	Naprezanje

POPIS SKRAĆENICA

Al_2O_3	Aluminijev oksid
BCl_3	Borov triklorid
BET	*Brunauer-Emmet-Teller* metoda određivanja specifične površine
CH_4	Metan
CPS/a.u.	Intenzitet rendgenskog zračenja
Cr_3C_2	Kromov karbid
CVD	Kemijsko prevlačenje iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition*)
DLC	Dijamantna (eng. *Diamond-like carbon*) prevlaka
EDS	Energijska disperzivna spektroskopija (eng. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)*
FCC	Plošno centrirana kubična (eng. *Face Centered Cubic*) rešetka
FESEM	Skenirajući (pretražni) elektronski mikroskop s emisijom polja (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscope*)
GDOES	Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (eng. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*)
HIP	Toplo (vruće) izostatičko prešanje (eng. *Hot Isostatic Pressing*)
LIMS	Laboratorij za ispitivanje mehaničkih svojstava
M_6C	Metalni karbid promjenjivog sastava u rasponu od $Co_{3.2}W_{2.8}C$ do Co_2W_4C
$M_{12}C$	Metalni karbid konstantnog sastava (Co_6W_6C)
PACVD	Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*)
PCD	Polikristalin dijamant (eng. *Polycrystalline diamond*)
PEG	Polietilen glikol
PIM	Injekcijsko prešanje (eng. *powder injection moulding*)
PLC	Programabilni logički kontroler (eng. *programmable logic controller*)
PVD	Fizikalno prevlačenje iz parne faze (eng. *Physical Vapour Deposition*)
SEM	Skenirajući (pretražni) elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope*)
TaC	Tantalov karbid
TiBN	Titanijev bor-nitrid
$TiCl_4$	Titanijev tetraklorid
TiCN	Titanijev karbonitrid
TiN	Titanijev nitrid
UNIZG FSB	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
VC	Vanadijev karbid
WC	Volframov karbid
XRD	Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*)

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Proizvodnja tvrdih metala u proteklom desetljeću u Kini [27] 9
Slika 2.2 Godišnji promet tvrdim metalom prema području primjene u svijetu [28] 10
Slika 2.3 Vertikalni presjek W-Co-C faznog dijagrama za 10 % Co [34] 12
Slika 2.4 Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala različite veličine zrna [38] 14
Slika 2.5 Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [24] 14
Slika 2.6 Magnetska petlja histereze [40] 16
Slika 2.7 Odnos između vrijednosti magnetskog zasićenja (M_S), koercitivnosti (H_C) i mikrostrukture tvrdih metala [34] 17
Slika 2.8 Utjecaj magnetskog momenta i sadržaja % Co na pojavu grafita i eta faze u kontroli kvalitete tvrdih metala [41] 18
Slika 2.9 Utjecaj sadržaja Co i veličine zrna na koercitivnu silu [42] 19
Slika 2.10 Tvrdoća kao funkcija udjela Co za različite veličine WC zrna [45] 20
Slika 2.11 Relativna tvrdoća u području povišenih temperaturama [45] 21
Slika 2.12 Iznosi tvrdoće tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [34] 22
Slika 2.13 Otisak Vickersove indentacije i shematski prikaz mjerenja duljine pukotina [46] 23
Slika 2.14 Iznosi lomne žilavosti tvrdih metala u usporedbi s drugim materijalima [34] 24
Slika 2.15 Modul elastičnosti i Poissonov koeficijent tvrdog metala kao funkcija udjela Co [45] 25
Slika 2.16 Tlačna čvrstoća tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [34] 26
Slika 2.17 Smanjenje prosječnog promjera mikrosvrla za tiskane pločice [48] 28
Slika 2.18 Tehnološka područja primjene tvrdog metala [34] 28
Slika 2.19 Površine i oštrice rezne pločice od tvrdog metala [50] 30
Slika 2.20 Alat u zahvatu s obratkom kod tokarenja [51] 31
Slika 2.21 Postupak konsolidacije tvrdometalnog proizvoda 36
Slika 2.22 Vremensko - temperaturni dijagram postupak sinteriranja tvrdog metala [34] 39
Slika 2.23 Mikrostrukturne promjene tijekom sinteriranja WC-Co tvrdog metala [34] 40
Slika 2.24 Dijagrami temperatura-tlak-vrijeme različitih sinter HIP postupaka: a) sinter+HIP; b) sinter/HIP [59] 41
Slika 3.1 Shematski prikaz PACVD uređaja i djelovanje plazme kod prevlačenja [62] 44
Slika 3.2 Shematski prikaz rasporeda naprezanja u prevlaci i osnovnom materijalu [63] 50
Slika 3.3 Shematski prikaz rasporeda naprezanja u prevučenom materijalu [63] 51
Slika 3.4 (A) Shematski prikaz uređaja za mjerenje instrumentiranom metodom indentacije; (B) dijagramski prikaz krivulje sila - pomak [69], [73] 52
Slika 3.5 Shematski prikaz rasterećenja prilikom mjerenja instrumentiranom metodom indentacije [73] 53
Slika 3.6 Shematski prikaz efekta uzdignuća i potonuća [76] 54
Slika 5.1 Hodogram aktivnosti eksperimentalnog dijela 60
Slika 5.2 Oznake geometrije reznih pločica [42] 61
Slika 5.3 Snimka WC praha oznake WC DN 4-0 64
Slika 5.4 Snimka Co praha 64
Slika 5.5 Dijagram postupka predsinteriranja 66
Slika 5.6 Dijagram postupka sinteriranja 67
Slika 5.7 Uzorci mješavine SH-5 nakon sinteriranja 68
Slika 5.8 Uređaj za mjerenje gustoće Metler Toledo 69
Slika 5.9 Uređaj za mjerenje magnetske zasićenosti 71
Slika 5.10 Uređaj za mjerenje koercitivnih sila 73
Slika 5.11 Metalografski pripremljeni uzorci SH-5 (lijevo), SH-10 (sredina) i SH-15 (desno) 74

Slika 5.12 Uređaj za mjerenje hrapavosti površine 75
Slika 5.13 Ispitivanje površinske hrapavosti 76
Slika 5.14 Parametri linijske hrapavosti [125] 76
Slika 5.15 Topografija površine uzorka serije SH-5 78
Slika 5.16 Topografija površine uzorka serije SH-10 78
Slika 5.17 Topografija površine uzorka serije SH-15 79
Slika 5.18 Referentni etalon tvrdoće proizvođača Indentec 80
Slika 5.19 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-5 81
Slika 5.20 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-10 81
Slika 5.21 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-15 82
Slika 5.22 Uređaj za ispitivanje instrumentiranom metodom indentacije DUH 211S 83
Slika 5.23 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-5-1 84
Slika 5.24 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-10-1 84
Slika 5.25 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-15-1 85
Slika 5.26 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-5 87
Slika 5.27 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-10 87
Slika 5.28 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-15 88
Slika 5.29 Fotomikrografi poroziteta [126] 90
Slika 5.30 Fotomikrografi slobodnog (nevezanog) uljika [126] 91
Slika 5.31 Izgled polirane površine uzorka serije SH-5 pri povećanju 200 puta 92
Slika 5.32 Izgled polirane površine uzorka serije SH-5 pri povećanju 500 puta 92
Slika 5.33 Izgled polirane površine uzorka serije SH-10 pri povećanju 200 puta 93
Slika 5.34 Izgled polirane površine uzorka serije SH-10 pri povećanju 500 puta 94
Slika 5.35 Izgled polirane površine uzorka serije SH-15 pri povećanju 200 puta 95
Slika 5.36 Izgled polirane površine uzorka serije SH-15 pri povećanju 500 puta 95
Slika 5.37 FESEM mikrograf uzorka serije SH-5 pri povećanju 5000 puta 96
Slika 5.38 FESEM mikrograf uzorka serije SH-10 pri povećanju 5000 puta 97
Slika 5.39 FESEM mikrograf uzorka serije SH-15 pri povećanju 5000 puta 97
Slika 5.40 FESEM mikrograf uzorka serije SH-5 pri povećanju 20000 puta 98
Slika 5.41 FESEM mikrograf uzorka serije SH-10 pri povećanju 20000 puta 99
Slika 5.42 FESEM mikrograf uzorka serije SH-15 pri povećanju 20000 puta 99
Slika 5.43 Difraktometar Bruker 101
Slika 5.44 XRD prikaz za uzorak serije SH-5 102
Slika 5.45 XRD prikaz za uzorak serije SH-10 102
Slika 5.46 XRD prikaz za uzorak serije SH-15 102
Slika 5.47 Uređaj za PACVD prevlačenje Rübig PC 70/90 105
Slika 5.48 Pozicioniranje uzoraka unutar komore za prevlačenje 105
Slika 5.49 Shematski prikaz strukture TiN prevlake 107
Slika 5.50 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiN prevlake 107
Slika 5.51 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiCN prevlake 109
Slika 5.52 Shematski prikaz strukture višeslojne gradijentne TiCN prevlake 110
Slika 5.53 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiBN prevlake 112
Slika 5.54 Shematski prikaz strukture gradijentne TiBN prevlake 112
Slika 5.55 Uređaj za mjerenje hrapavosti Taylor – Hobson 114
Slika 5.56 Uređaj za mjerenje debljine prevlake *Calotest* 116
Slika 5.57 Kalota na uzorku SH-15-C-1 nakon ispitivanja metodom *Calotest* 117
Slika 5.58 Kalota na uzorku SH-15-B-1 nakon ispitivanja metodom *Calotest* 117
Slika 5.59 Difraktogrami prevučenih uzoraka 119
Slika 5.60 Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće *Fischerscope* 120
Slika 5.61 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiN prevlaku na uzorku SH-10-T-1 121

Slika 5.62 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiCN prevlaku na uzorku SH-10-C-1 121
Slika 5.63 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiBN prevlaku na uzorku SH-10-B-1 122
Slika 5.64 Shematski prikaz uređaja za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje 124
Slika 5.65 SEM snimka uzorka SH-10 prije (A) i nakon erozijskog trošenja (B) pri kutu upada erodenta od 90° 126
Slika 5.66 Uzorak SH-10-B -4 nakon erozijskog trošenja pri kutu od 30° (A) odnosno 90° (B) 126
Slika 5.67 Uređaj za određivanje faktora trenja i kliznog trošenja *Tribotester* 127
Slika 5.68 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za različite supstrate 128
Slika 5.69 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiN prevlaku na različitim supstratima 129
Slika 5.70 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiCN prevlaku na različitim supstratima 129
Slika 5.71 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiBN prevlaku na različitim supstratima 130
Slika 5.72 Digitalni mikroskop *Keyence* 131
Slika 5.73 Tragovi trošenja na uzorku serije SH-10-T 131
Slika 5.74 Srednje vrijednosti faktora trošenja u uvjetima suhog kliznog trošenja 133
Slika 5.75 Krivulje opterećenja kao funkcija vremena tijekom ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom i brazdanjem [60] 134
Slika 5.76 Izgled površine uzorka SH-10-T-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora 136
Slika 5.77 Izgled površine uzorka SH-10-C-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora 136
Slika 5.78 Izgled površine uzorka SH-10-B-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora 137
Slika 5.79 Shematski prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom brazdanja 138
Slika 5.80 Pojave koje karakteriziraju prionjivost prevlake metodom brazdanja 138
Slika 5.81 Uređaj za ispitivanje brazdanjem CSM Revetest (A), ... 139
Slika 5.82 Trag trošenja na uzorku SH-10-T-2 pri ispitivanju brazdanjem (A) Kritično mjesto delaminacije prevlake (B) 140
Slika 5.83 Trag trošenja na uzorku SH-10-C-2 pri ispitivanju brazdanjem 140
Slika 5.84 Trag trošenja na uzorku SH-10-B-2 pri ispitivanju brazdanjem 141
Slika 5.85 Tokarski obradni centar SBL 500 142
Slika 5.86 Ispitni uzorak montiran u držač alata 143
Slika 5.87 Položaj obratka i alata u obradnom centru 144
Slika 5.88 Prihvatna naprava za snimanje trošenja alata 145
Slika 5.89 Alat u zahvatu s obratkom 146
Slika 6.1 Ovisnost koercitivne sile, masenog udjela Co i veličine zrna tvrdog metala 152
Slika 6.2 Usporedba hrapavosti površine osnovnog materijala prije i nakon metalografske pripreme 153
Slika 6.3 Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o udjelu kobalta 154
Slika 6.4 Vrijednost lomne žilavosti u ovisnosti o udjelu kobalta 155
Slika 6.5 Vrijednosti modula elastičnosti u ovisnosti o udjelu kobalta 156
Slika 6.6 Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti R_a prije i nakon prevlačenja. 158
Slika 6.6 Vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti prevlake 160
Slika 6.7 Gubitak mase erozijskim trošenjem uzoraka sa i bez prevlake 161

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Područja primjene tvrdih metala ovisno o veličini zrna i sastavu [48] 27
Tablica 2.2 Klasifikacija tvrdih metala [49] 29
Tablica 2.3 Uzroci trošenja alata [51] 33
Tablica 2.4 Karakteristične pojave na alatu u zahvatu [51] 34
Tablica 3.1 Vrste struktura tvrdih prevlaka [62] 45
Tablica 3.2 (PA)CVD prevlake za industrijske namjene [63] 46
Tablica 3.3 Fizikalna svojstva nekih tvrdih prevlaka [63], [66], [67] 48
Tablica 5.1 Karakteristike odabranih prahova 62
Tablica 5.2 Polazne mješavine za sinteriranje 62
Tablica 5.3 Kemijska analiza polaznih WC prahova 63
Tablica 5.4 Vrijednosti gustoće polaznih prahova 69
Tablica 5.5 Gustoće sinteriranih uzoraka 70
Tablica 5.6 Rezultati mjerenja magnetskih svojstava 72
Tablica 5.7 Rezultati mjerenja koercitivnih svojstava 73
Tablica 5.8 Parametri hrapavosti površine uzoraka 77
Tablica 5.9 Prosječni rezultati mjerenja tvrdoće sinteriranih uzoraka 82
Tablica 5.10 Rezultati određivanja modula elastičnosti instrumentiranom metodom indentacije 86
Tablica 5.11 Prosječni rezultati određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu 86
Tablica 5.12 Rezultati mjerenja veličine WC zrna 100
Tablica 5.13 Oznake prevučenih uzoraka 104
Tablica 5.14 Parametri PACVD prevlačenja TiN prevlakom 108
Tablica 5.15 Parametri PACVD prevlačenja TiCN prevlakom 111
Tablica 5.16 Parametri PACVD prevlačenja TiBN prevlakom 113
Tablica 5.17 Srednje vrijednosti parametara hrapavosti za prevučene uzorke 115
Tablica 5.18 Srednje vrijednosti debljine prevlake 118
Tablica 5.19 Srednje vrijednosti tvrdoće i modula elastičnosti prevlaka 123
Tablica 5.20 Gubitak mase erozijskim trošenjem 125
Tablica 5.21 Srednje vrijednosti gubitka volumena i faktora trenja određene pri suhom kliznom trošenju 132
Tablica 5.22 Klasifikacija razreda prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom [131] 135
Tablica 5.23 Razredi prionjivosti prevlake metodom po Rockwellu 137
Tablica 5.24 Srednje vrijednosti kritičnih sila delaminacije prevlake 139
Tablica 5.25 Kemijski sastav materijala obratka [132] 143
Tablica 5.26 Plan eksploatacijskih ispitivanja 145
Tablica 5.27 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzorka SH-5 147
Tablica 5.28 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzorka SH-15 i pločice K10 148
Tablica 5.29 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzoraka SH-10-B-5 i SH-15-B-5 149

During the past few years industrial inventions have resulted less and less from inspiration, a sudden fortunate idea, or even chance. New industrial methods are usually discovered only after the expenditure of great effort and the application of every investigative faculty. Hard metal carbide is no child of chance.

Schröter (1934)

1. UVOD

Tvrdi metali, komercijalnog naziva Widia, najistraživaniji su i najrazvijeniji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Područje primjene tvrdih metala svakodnevno se širi zahvaljujući zahtjevima tržišta i cijelom nizu povoljnih svojstava kao što su: otpornost na abraziju, visoka savojna i tlačna čvrstoća, visok modul elastičnosti, toplinska postojanost, visoka otpornost na koroziju i dr. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina zasniva se na primjeni ultrafinih i nano čestičnih prahova kojima se postiže znatno poboljšanje svojstava proizvoda, omogućuje primjena pri većim brzinama rezanja uz manje tolerancije alata i duži vijek trajanja. Prevučeni tvrdi metali trenutno predstavljaju 80-90% proizvodnje reznih alata zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji otpornosti na trošenje i žilavosti kao i mogućnosti oblikovanja alata složenog oblika. Površinskim postupcima (modificiranjem i/ili prevlačenjem) moguće je formirati sustav površinski sloj/osnovni materijal sa svojstvima koja mogu zadovoljiti suvremena očekivanja koja se postavljaju na ove materijale uz prihvatljive proizvodne troškove. Prevlačenje površine tvrdih metala karakteristična je tehnologija koja se upotrebljava pri razvoju i proizvodnji alata. Najčešće primjenjivane prevlake su titanijev nitrid (TiN), titanijev karbid (TiC), titanijev karbonitrid (TiCN) i titanijev aluminj nitrid (TiAlN). Općenito prevlaka povisuje tvrdoću alata i sposobnost podmazivanja, omogućava vrhu rezne oštrice nesmetan prolaz kroz obrađivani materijal, smanjuje temperaturu razvijenu tijekom rezanja i produljuje radni vijek alata. Najčešće primjenjivana metoda prevlačenja jest kemijsko prevlačenje iz parne faze (skraćeno CVD). Relativno visoka temperatura postupka, u rasponu 700 -1050°C, može uzrokovati nastanak η (eta) karbida u difuzijskoj zoni između prevlake i tvrdog metala. η - karbidi su najčešći mikrostrukturni defekti koji narušavaju mehanička svojstva, a mogu uzrokovati i lošu adheziju prevlake i osnovnog materijala. Zbog toga se sve češće primjenjuju alternativne tehnologije CVD-a koje se odvijaju pri nižim temperaturama. Jedna od najsuvremenijih tehnologija inženjerstva površina jest tehnologija plazmom potpomognutog prevlačenja iz parne faze (skraćeno PACVD). PACVD postupak omogućuje nanošenje tvrdih površinskih slojeva na površine različitih metalnih izradaka uz mogućnost inicijalnog modificiranja postojećih površina postupkom nitriranja u plazmi.

Tvrdi metali svoja svojstva duguju sastavnim konstituentima, tvrdom i krhkom WC, te mekšoj i žilavijoj matrici, najčešće Co. Ovi materijali proizvedeni postupcima metalurgije praha svakodnevno šire svoje područje primjene, ponajviše na rezne alate posebno dizajniranih svojstava. Zbog relativno visokih temperatura koje se razvijaju postupcima rezanja zahtjevi na

tvrde metale prvenstveno se odnose na visoku otpornost na abraziju, visoku savojnu i tlačnu čvrstoću, visoku krutost, otpornost pri povišenim temperaturama i visoku tvrdoću. Sukladno tome proizvodnja ovih materijala više se nego udvostručila u zadnjih desetak godina. Danas udio tvrdog metala kao reznog materijala u tehnologiji obrada odvajanjem čestica iznosi oko 33 %, a istovremeno njime se odvoji oko 68 % ukupne količine čestica nastalih strojnom obradom. Područje primjene sve se više širi razvojem i primjenom prahova ultra fine veličine zrna, kao i napretkom tehnologije konsolidacije. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina teži primjeni ultra finih čestica prahova i naprednih postupka metalurgije praha. Nakon sinteriranja suvremenim tehnološkim postupcima tvrdi metali se naknadno prevlače CVD ili PVD postupkom.

1.1 Pregled dosadašnjih istraživanja

S brzim razvojem industrije znanstvenici su suočeni s kontinuiranim promjenama vidljivim na raznolikosti proizvoda, njihovom životnom vijeku i visokim zahtjevima koji se postavljaju na kvalitetu. Velik naglasak stavlja se na alate s homogenom sitnozrnatom mikrostrukturnim i poboljšanim mehaničkim i triboloških svojstvima [1]. Zahtjevi za većim brzinama rezanja radi postizanja održive razine proizvodnje svakodnevno su sve izraženiji. [2]. S tim u vezi od alata se traži visokotemperaturna dimenzijska stabilnost oblika i niski koeficijent trenja [3], visoka čvrstoća te visoka tvrdoća [4]. Najčešći mehanizmi trošenja koji skraćuju životni vijek reznog alata su abrazijsko i adhezijsko trošenje [4], delaminacijsko trošenje [5], te trošenje izazvano kemijskom nekompatibilnošću alata i obratka, u što se ubraja difuzijsko trošenje i elektrokemijsko trošenje.

Tvrdi metal sustava WC-Co, pokazao se optimalnim izborom za rezne alate u pogledu cijene i trajnosti [6]. Prevlačenje je glavni način za daljnje poboljšanje radnih karakteristika ovih alata. Pomoću prevlaka povećava se otpornost trošenju reznih alata, a time i njihova trajnost. Uz sve veće brzine rezanja koje pružaju prevučeni tvrdi metali postiže se i veća dimenzijska točnost izrade kao i smanjena hrapavost izratka. Prevlake tipa TiN, TiCN, TiBN, TiB_2 se već dulje vrijeme koriste na tvrdim metalima no danas se teži njihovoj kompleksnoj građi kao što su višeslojne i gradijentne prevlake kojima bi se prevlačili nanostrukturirani tvrdi metali [7]. Istraživanja su pokazala da se primjenom tvrdih metala nano veličine zrna postiže

osim visoke tvrdoće i savojne čvrstoće također i visoka lomna žilavost koja ukazuje na otpornost materijala širenju pukotine [8].

Spomenute prednosti nanostrukturiranih tvrdih metala mogu se u potpunosti iskoristiti samo ako karbidno zrno ostaje na nano razini kod postupka konsolidacije [9]. Rast zrna, do kojeg neizbježno dolazi u fazi sinteriranja, može se umanjiti dodavanjem inhibitora rasta zrna kao što su to karbidi vanadija, kroma, tantala, niobija [10] i optimiranjem vremena i temperature sinteriranja [11]. Vanadijev karbid (VC) ima pozitivan učinak na tvrdoću tvrdog metala pri povišenim temperaturama dok kromov karbid (Cr_3C_2) povećava žilavost. Kombinacijom VC - Cr_3C_2 (TaC) ostvaruje se optimalni omjer tvrdoće i žilavosti [12]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da čestice Co, ne moraju biti nano veličine jer je njihova primarna funkcija da popunjavaju pore između karbida i omoguće postupak sinteriranja pri nižim temperaturama i kraćim vremenima sraščivanja, poboljšavajući mikrostrukturne značajke sinteriranog proizvoda [13] te indirektno sprečavajući rast zrna [14]. Vodeći postupci metalurgije praha kojim se proizvode alati 100 % teorijske gustoće su sinter-HIP postupak [15] i sinteriranje u plazmi [16], koji se rijetko koriste u komercijalne svrhe već su pretežito zastupljeni u znanstveno-istraživačkom radu.

Vrlo mali dio znanstvenih istraživanja bavi se prevlačenjem nanostrukturiranih tvrdih metala. Problem tvrdih metala nano veličine zrna jest što su vrlo reaktivni, kako u fazi sinteriranja tako i u fazi prevlačenja. Visokotemperaturni postupci prevlačenja kao što je CVD mogu uzrokovati mikrostrukturne nepravilnosti u površinskim slojevima, ovisno o udjelu Co [17]. η - faza koja se javlja i na temperaturama ispod 800 °C u obliku metalnih karbida (M_6C), kao i nevezani ugljik najčešći su mikrostrukturni defekti koji značajno narušavaju lomnu žilavost i čvrstoću, te adhezivnost same prevlake [18]. S druge strane postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze koji se provode na nižim temperaturama, rezultiraju prevlakama većih debljina što u konačnici smanjuje stabilnost i adhezivnost [19], a i sam postupak prevlačenja je kompleksniji. Kod PVD postupaka nanošenje prevlake događa se direktno na površinu uzorka (eng. *line of sight*), pa postoji potreba za njegovom rotacijom.

Najčešće prevlake na tvrdim metalima dostupne danas na tržištu su titanijev nitrid (TiN), titanijev karbid (TiC), titanijev karbonitrid (TiCN), titanijev bornitrid (TiBN) i aluminijev oksid (Al_2O_3). Recentna istraživanja ukazuju na potrebu za razvojem prevlaka kompleksne arhitekture, u prvom redu višeslojnim gradijentnim, koje su nužne za daljnji napredak u vidu disipacije topline [20], te kako bi se dobio kvalitetan potporni sloj između osnovnog materijala

i same prevlake čija je glavna uloga povećati otpornost trošenju [21]. Višeslojne gradijentne prevlake najčešće se formiraju kroz tri sloja. Prvi je tanki sloj, čija je glavna uloga adhezivnost na osnovni materijal, dok srednji sloj gradijentno prelazi iz adhezivnog u površinski te tako povezuje slojeve manje i veće tvrdoće. Uloga gornjeg sloja uz povećanje otpornosti trošenju je također i postizanje visoke temperaturne stabilnosti prevlake [22], [23]. Dostupni patenti iz ovog područja (WO 1999027155 A1, US 20030027015 A1, US 5093151 A1) ukazuju na znanstvenu utemeljenost i inovativnost planiranog istraživanja koje se zasniva na višeslojnom, gradijentnom prevlačenju nanostruktiriranih tvrdih metala PACVD prevlakama.

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi je postupak koji kombinira prednosti CVD-a s nižim temperaturama prevlačenja kod PVD-a i time omogućuje stvaranje prevlake pri znatno nižim temperaturama. Stoga je PACVD postupak pogodan za obradu kompleksno oblikovanih alata koji se koriste u obradi odvajanjem čestica, premda su njegove mogućnosti danas još uvijek slabo istražene.

1.2 Hipoteza rada i znanstveni doprinos

Razvoj tvrdih metala teži primjeni nano čestičnih prahova kroz napredne postupke konsolidacije kojima se ostvaruje znatno poboljšanje mehaničkih, triboloških i toplinskih svojstava tvrdometalnih alata. Nanostrukturirane tvrde metale općenito karakteriziraju visoka tvrdoća i žilavost; homogena sitnozrnata struktura s veličinom zrna volfram karbida $d_{WC} < 200$ nm i dimenzijska stabilnost pri visokim temperaturama. Naprednim postupcima inženjerstva površina dodatno se mogu poboljšati svojstava tvrdometalnog reznog alata, prvenstveno s gledišta njegovog tribološkog ponašanja. Kao alternativni postupak prevlačenja nanostrukturiranih tvrdih metala istražit će se primjena PACVD-a koji bi rezultirao novim prevlakama poboljšanih svojstava. Inovativnom kombinacijom tvrdog metala nano veličine zrna i prevlačenja PACVD-om pokušat će se razviti kompleksni slojevi na osnovi TiN, TiCN i TiBN koji će rezultirati poboljšanim ponašanjem nanostrukturiranih tvrdometalnih alata.

Iz navedenoga proizlazi sljedeća hipoteza doktorske disertacije: ***Nanošenjem tankih tvrdih PACVD prevlaka na nanostrukturirane tvrde metale moguće je postići poboljšanje triboloških i mehaničkih svojstava reznih alata.***

Cilj doktorske disertacije jest ispitati primjenjivost postupka PACVD prevlačenja na uzorcima od nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala, te razviti novu, inovativnu prevlaku poboljšanih svojstava.

1.3 Plan istraživanja i metodologija rada

Plan istraživanja i metode koje će se primjenjivati, mogu se podijeliti u nekoliko faza kako slijedi:

1. Izbor i karakterizacija polaznih prahova

Prvi korak u razvoju je izbor materijala: odabir praha karbida, veziva i inhibitora rasta zrna koji će se upotrijebiti u postupku konsolidacije tvrdih metala nano veličine zrna. Pretraživanjem dostupne literature zaključeno je da se u tu svrhu koristi nano zrnati prah volframova karbida (WC) i kobaltni (Co) prah masenih udjela 5 %, 10 % i 15 % Co, uz dodatak inhibitora rasta zrna u obliku karbida vanadija (VC) i kromovih karbida (Cr_3C_2).

2. Konsolidacija nanostrukturiranih tvrdih metala

Konsolidacija nanostrukturiranih tvrdih metala postupkom sinter-HIP-a, koji čini vrhunac konsolidacije nano zrnatih tvrdih metala, provest će se u Fraunhoffer Institutu IKTS, Dresden. Postupak konsolidacije sastojat će se od niza zasebnih, ali neraskidivih tehnoloških operacija. Prva u nizu operacija je miješanje i mljevenje odabranih prahova WC i Co s primarnim ciljem homogenizacije prahova uz primjenu kugličnog mljevenja u horizontalnom kugličnom mlinu. U mješavinu prahova dodat će se plastifikator u obliku parafina kako bi se lakše oblikovao sirovac (poluproizvod). Nakon toga slijedi granulacija smjese prahova prosijavanjem koja će se provesti u svrhu dovođenja mješavine prahova u svojstvo tečenja. Zadnja faza je kompaktiranje postupkom jednoosnoga prešanja u kalupu na sobnoj temperaturi uz naknadno sinteriranje sinter-HIP postupkom. Sinter-HIP postupak uključuje sinteriranje u vakuumu i toplo izostatičko prešanje u jednom ciklusu pri temperaturama u rasponu 1200 °C do 1400 °C, te tlaku između 40 i 100 bara.

3. Ispitivanje i analiza nanostrukturiranih tvrdih metala

Predviđene ispitne aktivnosti vezane uz ispitivanje i analizu prethodno konsolidiranih tvrdih metala uključivat će mjerenja gustoće, analizu polirane površine, analizu mikrostrukture, određivanje mehaničkih svojstava i rendgensku difrakciju. Analiza polirane površine provest će se u svrhu određivanja poroziteta i nevezanog ugljika. Karakterizacija mikrostrukture zasnivat će se na različitim reakcijama Murakamijeve otopine s pojedinim faznim konstituentima u cilju određivanja veličine zrna WC linijskom metodom sukladno normi HRN EN ISO 4499-2:2011 [24]. Ispitivanje mehaničkih svojstava provest će se određivanjem tvrdoće i lomne žilavosti. Rengenska difrakcija biti će provedena u svrhu karakterizacije kristalne strukture, kemijskog sastava i fizikalnih svojstava materijala.

4. Prevlačenje nanostrukturiranih tvrdih metala

Aktivnosti koje se odnose na prevlačenje nanostrukturiranih tvrdih metala uključivat će pripremu površine u skladu s preporukama za tu vrstu materijala korištenjem tkanina i dijamantnih pasta. Neposredno prije nanošenja prevlaka provesti će se i ultrazvučno čišćenje uzoraka. Nakon toga će se na uzorke prevući stabilne i tvrde prevlake primjenom PACVD postupka. Tijekom ove faze istraživanja definirati će se optimalni parametri prevlačenja u cilju formiranja kvalitetnih i stabilnih prevlaka TiN, TiCN i TiBN.

5. Ispitivanje svojstava prevučenih tvrdih metala i analiza kompatibilnosti sustava prevlaka/osnovni materijal

Ispitivanje svojstava prevučenih uzoraka tvrdog metala i analiza kompatibilnosti prevlake i osnovnog materijala sadržat će karakterizaciju mikrostrukture, određivanje topografije i hrapavosti površine, rendgensku difrakciju, određivanje debljine prevlake i njenih mehaničkih svojstava, ispitivanje erozijskim trošenjem, određivanje faktora trenja i kliznog trošenja te eksploatacijska ispitivanja. Rendgenska difrakcija se provodi u svrhu otkrivanja neželjenih mikrostrukturnih promjena koje mogu nastati tijekom prevlačenja. Kod ispitivanja mehaničkih svojstava pažnja će se usmjeriti na određivanje vrijednosti nanotvrdoće prevlaka primjenom instrumentiranog indentacijskog ispitivanja. Metodom kuglica na ploči (eng. *ball on flat*) odredit će se faktor trenja i kliznog trošenja. Adhezivnost prevlake ispitati će se metodom brazdanja (eng. *scratch test*) i Rockwellovim testom prionjivosti. U cilju vrednovanja kako se promatrani sustav osnovni materijal/prevlaka ponaša u realnim radnim uvjetima u kojima se

istovremeno pojavljuje više mehanizama trošenja provest će se tokarenje jednoreznim alatom prema normi ISO 3685:1993(R2017) [25].

6. Analiza i rasprava provedenih ispitivanja

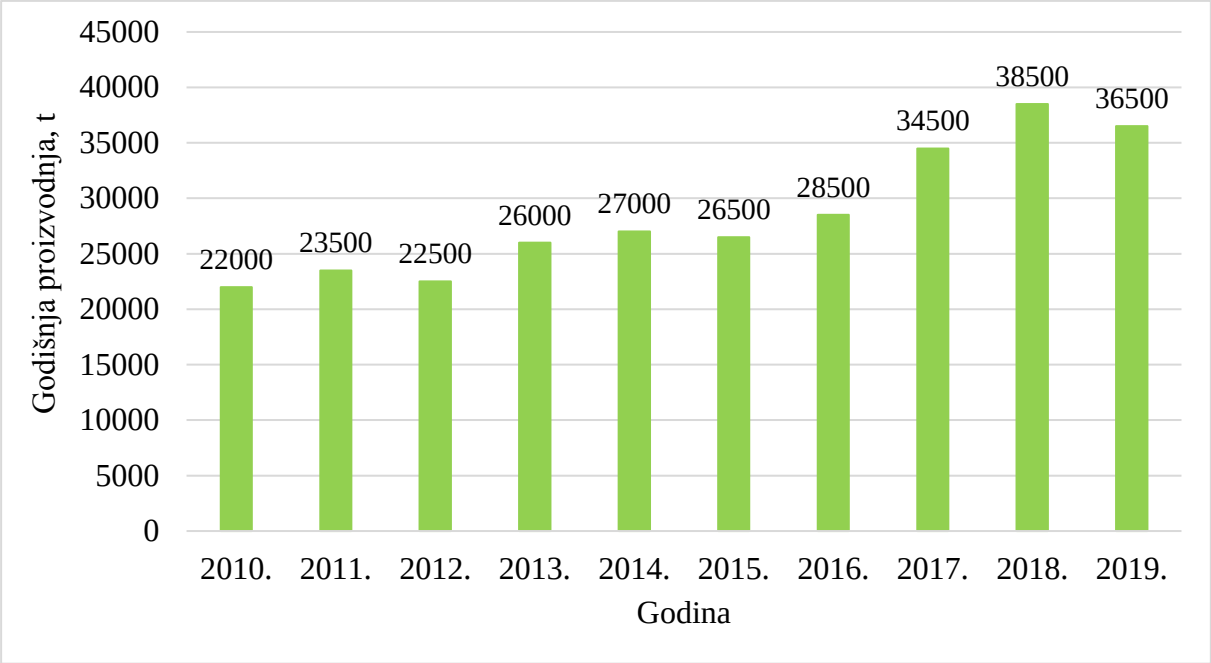
Kvantificiranjem i analizom sveukupnih rezultata ispitivanja odredit će se utjecaj novorazvijenih površinskih slojeva (TiN, TiCN, TiBN) prevučenih PACVD postupkom na svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala različitog udjela kobalta. Ustanovit će se optimalna kombinacija osnovnog materijala i prevlake koja će rezultirati poboljšanim svojstvima. Također će se dati preporuke i smjernice za buduća istraživanja.

2. TVRDI METALI

Materijali iz skupine tvrdih metala, komercijalno poznati pod nazivom Widia, najrasprostranjeniji su predstavnici praškaste metalurgije. Zahvaljujući nizu povoljnih svojstava poput visoke otpornosti na abraziju, otpornosti pri povišenim temperaturama, visoke krutosti, visoke tlačne čvrstoće kao i otpornosti na koroziju, područje primjene tvrdih metala u stalnom je uzletu.

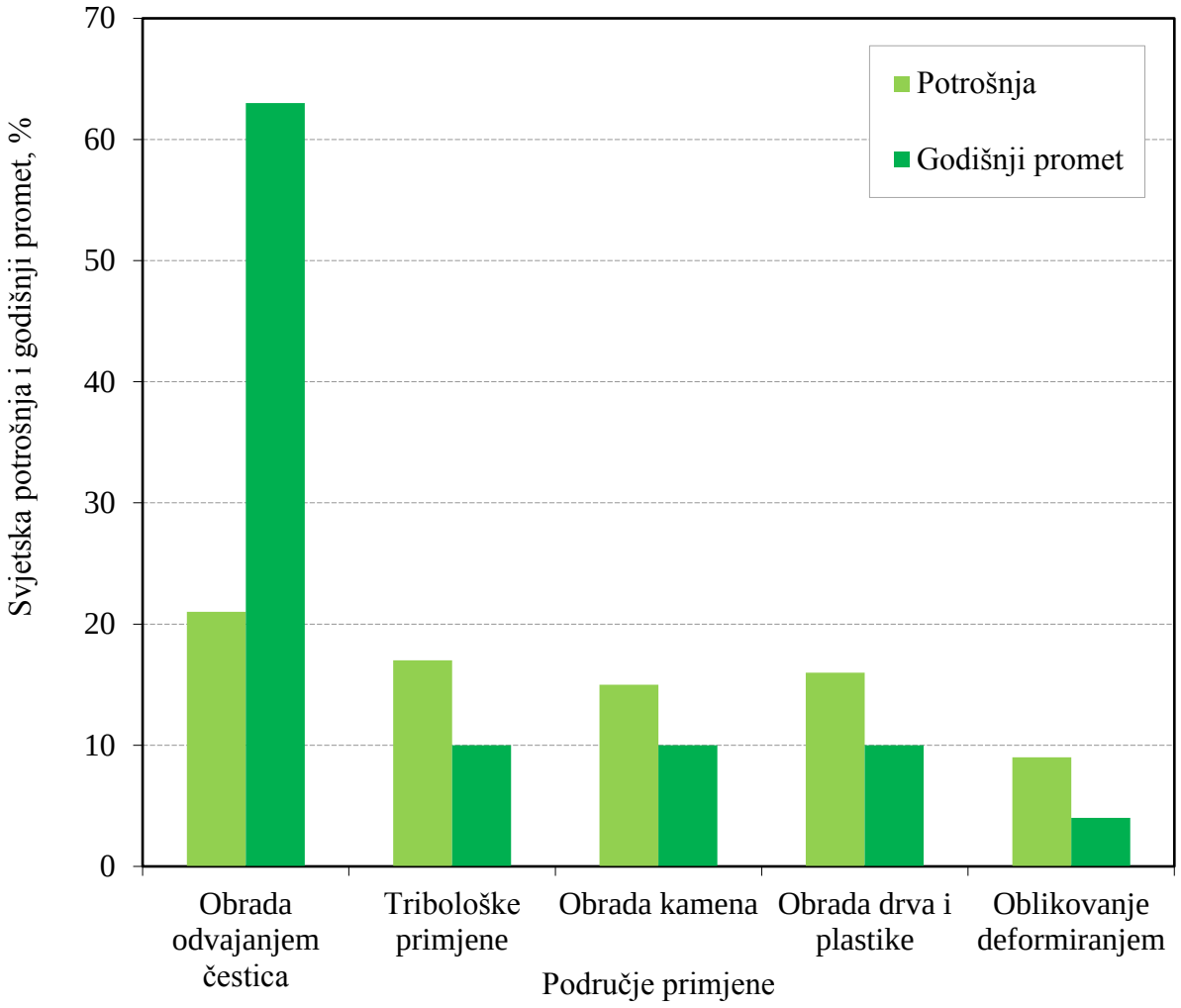
Prvi počeci njihove primjene datiraju još davne 1925. godine kao modifikacija skupih čeličnih kalupa za duboko vučenje ispunom od volframovog karbida. Ova grupa materijala odlikovala se visokim vrijednostima tvrdoće i visokom otpornosti trošenju, te za ono vrijeme izvanrednim eksploatacijskim karakteristikama. "Prava" povijest tvrdih metala počinje u prvom svjetskom ratu kada je Karl Schröter uspješno proizveo kompozitni materijal upotrebom kobalta kao veziva, na prijedlog pretpostavlja se dr. Franza Skauoya.

Nakon prvotne upotrebe tvrdih metala u alatima za duboko vučenje, primjena ovog materijala okreće se reznim alatima, gdje se nametnuo kao optimalan izbor s obzirom na cijenu i trajanje alata, te se u ovoj primjeni zadržao sve do danas. Tvrde metale (eng. *Cemented carbides, Hardmetals)* tržištu je prva predstavila tvrtka Fried Krupp, iz Njemačke, 1927. godine pod nazivom Widia, što dolazi od njemačkog pojma "*Wie Diamant*". Ovaj materijal sadržavao je 6 %Co veziva i 94 %WC. U kratkom vremenu tvrdi metali su počeli zamjenjivati brzorezne čelike zbog zadovoljavajuće tvrdoće koju zadržavaju i pri visokim temeraturama, kao i njihove izrazite otpornosti trošenju [26]. To je rezultiralo drastičnim porastom brzina rezanja, a time i značajnim povećanjem proizvodnosti kad je riječ o industriji obrade odvajanjem čestica. Od tog trenutka, područje primjene tvrdih metala stalno se širi, a posljedično tome svjetska proizvodnja kontinuirano raste, slika 2.1.



Slika 2.1 Proizvodnja tvrdih metala u proteklom desetljeću u Kini [27]

U Kini, kao najvećem svjetskom proizvođaču tvrdometalnih proizvoda gotovo svake godine se bilježi rast proizvodnje, a ukupna godišnja proizvodnja se mjeri u desecima tisuća tona. Neke procjene govore da se na globalnoj razini u čitavom svijetu godišnje proizvede čak 100000 tona tvrdog metala. Najveća područja primjene ovog metala su u obradi kamena, primjene vezane za obradu odvajanjem čestica, tribološke primjene, kalupi za oblikovanje deformiranjem te naravno rezni alati. Za usporedbu, iako na rezne alate otpada "samo" oko 20 % svjetske proizvodnje tvrdih metala, oni u ovom segmentu čine čak 65 % ukupnog prometa ovim materijalom (zbog visokog stupnja inovativnosti i dodane vrijednosti), slika 2.2.



Slika 2.2 Godišnji promet tvrdim metalom prema području primjene u svijetu [28]

Kako je ideja o tvrdom metalu došla iz industrije, njihov razvoj i nakon gotovo 100 godina i dalje je vođen istraživanjima koja potiče upravo industrijski sektor. Iako glavnina otkrića potječe iz Njemačke (Krupp, *Widia*), iz bivšeg Sovjetskog saveza došla je ideja djelomične zamjene volframovog karbida drugim karbidima kao što su oni titanija (Ti) i tantala (Ta).

Paralelno s razvojem ovog materijala, njegova geometrija i izvedba kao reznog alata također je doživjela evoluciju. Prvotno je rezni alat bio zalemljen na nosač, ali kako je to iziskivalo visoke troškove postalo je jeftinije koristiti rastavljivi vijčani spoj u kojem se istrošeni rezni alat baca i zamjenjuje novim što se pokazalo cjenovno povoljnijim od naknadnog brušenja zalemljenog alata. Nadalje, životni vijek je produžen strukturiranjem više reznih oštrica na jedan alat, tako da se isti samo zakrene kada se neka od oštrica istroši. Sukladno tome današnji alati u obliku trokuta imaju šest reznih oštrica, a oni oblika pravokutnika čak osam.

Švedski proizvođač "Sandvik Corporation" trenutno je najveći svjetski proizvođač ovog materijala. Naprecima u tehnologiji proizvodnje, prvenstveno sinteriranja, razvoj ovog materijala još nije stao, te se nove "verzije" tvrdih metala sve manje veličine kristalnog zrna gotovo svakodnevno javljaju na globalnim tržištima [29], [30].

Danas postoji mnoštvo vrsta reznih pločica različite geometrije s obzirom na njihovu namjenu, obrađivani materijal i uvjete obrade.

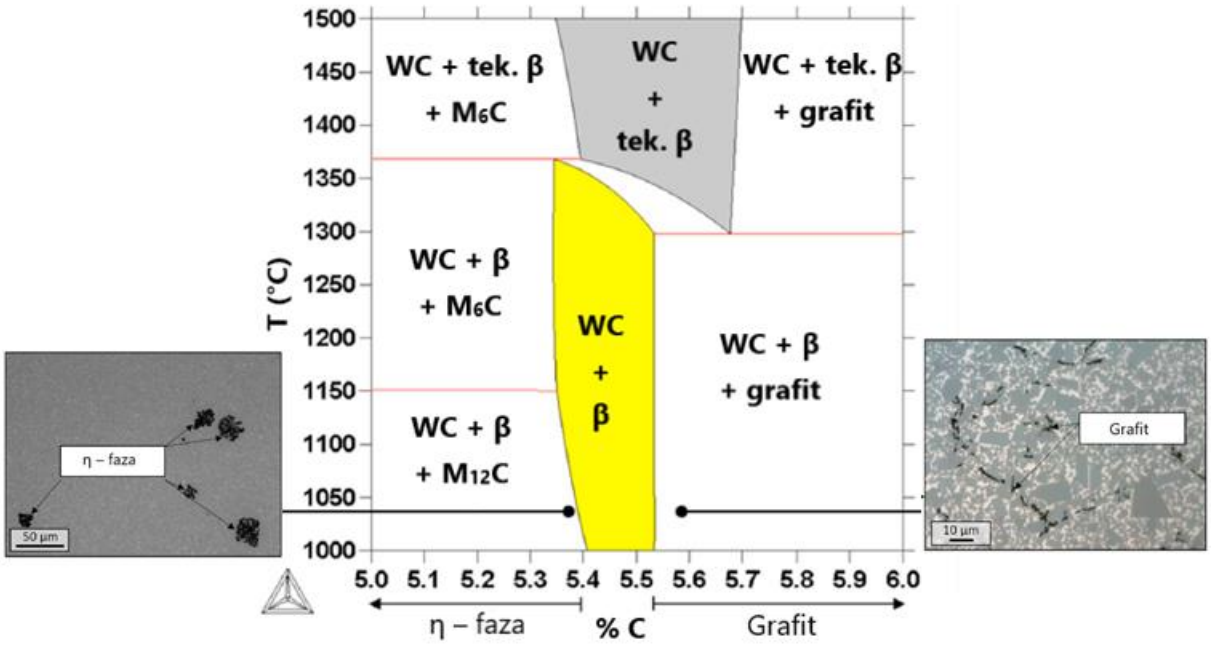
2.1 Sustav WC-Co

Potreba za visokočvrstim alatima za obradu odvajanjem čestica dovela je uznapredovale primjene tvrdih metala i skaliranja veličine zrna na nano razinu. Razlog tomu su izrazito povoljna svojstva koja se ostvaruju kombinacijom krhkog, ali tvrdog WC, te matrice, najčešće Co, koja daje žilavost. Iako se u današnje vrijeme u velikoj mjeri istražuju i alternativna veziva kao što su Ni, Cr i Fe, više od 90% svjetske proizvodnje čine tvrdi metali upravo s Co vezivom. Za razliku od prvih početaka danas je prisutan znanstveni pristup u razvoju ovih materijala koji polazi od njegovih konstituenata ali i optimiranja parametra postupka sinteriranja, no prvi korak je razumijevanje faznih ravnoteža u ternarnom W-Co-C sustavu [31], [32].

W-Co-C je najvažniji sustav za razumijevanje i uspješnu proizvodnju tvrdometalnih proizvoda, te je velik trud uložen u određivanje faznih međuodnosa unutar ovog sustava. Iako se suvremenim termodinamičkim simulacijama svakodnevno daju nova objašnjenja o nastanku pojedinih faza, za svaki W-Co-C sustav karakteristični su sljedeći odnosi [29], [33]:

- Za sastave koji odgovaraju atomskom omjeru W / C blizu jedan, WC faza, vezivo i rastaljena faza su stabilne.
- Kod nižeg sadržaja ugljika javlja se ternarna krhka η - faza u obliku $(Co_3W_3)C$ i $(Co_6W_6)C$ karbida.
- Pri pogrešnim parametrima sinteriranja moguća je i pojava slobodnog (nevezanog) ugljika ili grafita.
- Pri atomskom omjeru W / C ispod 1, primarni se ugljik precipitira i ostaje u ravnoteži s WC-om i vezivnom fazom nakon postupka skrućivanja legure.
- Dvofazna WC-Co struktura postoji samo u uskom rasponu udjela ugljika.

Na slici 2.3 prikazan je dijagram W-Co-C za sadržaj Co 10 %. Željeno područje prilikom proizvodnje tvrdog metala jest ono koje će rezultirati dvofaznom strukturom koja sadrži FCC Co i WC nakon provedenog sinteriranja. To je područje istaknuto žutom bojom na slici 2.3 gdje β označava matricu (Co vezivo).



Slika 2.3 Vertikalni presjek W-Co-C faznog dijagrama za 10 % Co [34]

U prvotnim razmatranjima korištenjem rendgenske difrakcije, metalografske i termodinamičke analize predloženi su izgledi faznih dijagrama, no objašnjenje η-faze uslijedilo je tek od strane Grütera [35], koji je potvrdio da ona ostaje u ravnoteži sa WC čak i pri visokim temperaturama između 1280 °C i 1450 °C. Iz razloga što se sinteriranje tvrdih metala događa upravo na tim temperaturama, velika područja η-faze mogu biti prisutna nakon završetka skrućivanja. Polock i Stadelmeier [36] uporabom rendgenske difrakcije zaključili su da je η-faza najčešći mikrostrukturni defekt kod tvrdih metala koji se pojavljuje tijekom skrućivanja u obliku metalnih karbida tipa $M_{12}C$ ili nastaje tijekom sinteriranja u obliku M_6C karbida (u rasponu od $Co_{3.2}W_{2.8}C$ do Co_2W_4C) koji su u ravnoteži s rastaljenim vezivom [33]. Ova faza je nepoželjna jer se pojavom M_6C karbida smanjuje sadržaj WC u matrici i time degradira žilavost i druga mehanička svojstva. $M_{12}C$ karbid ima puno manji utjecaj, jer se u matrici distribuira u obliku sitnih zrna, te se za neke primjene njegova prisutnost pokazala čak i učinkovitom [37].

Iako su teoretske osnove izbora i optimiranja parametara postupka sinteriranja s obzirom na sadržaj C i O_2 u polaznim prahovima, te udjelu O_2 u okolnoj atmosferi, kao i sadržajima C i H_2 kao nusproduktima tijekom uklanjanja plastifikatora već odavno razjašnjene, uporabom sve finijih prahova, η-faza se i danas vrlo često pojavljuje u mikrostrukturi tvrdih metala. Nano prahovi, kao i inhibitori rasta zrna koji se dodaju u mješavine kako bi se zadržala mala veličina zrna nakon sinteriranja, u sustav dodatno unose O_2 pa u novije vrijeme postoji potreba za otplinjavanjem i dodavanjem dodatnih količina C.

U pogledu matrica Co je još uvijek daleko najzastupljenije vezivo jer njegove kapilarne aktivnosti i svojstvo vlaženja koje pokazuje pri sinteriranju u tekućoj fazi rezultiraju postizanjem teorijske gustoće (eng. *full density product*) [33].

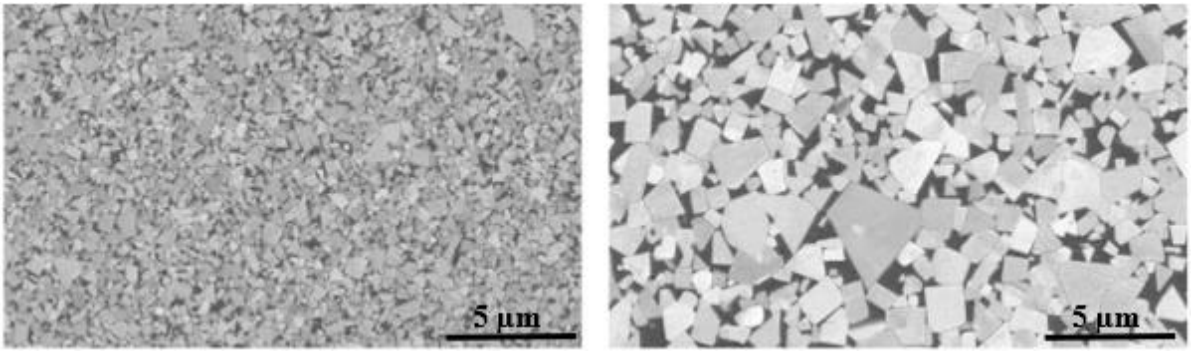
2.2 Karakteristična svojstava tvrdih metala

Tvrde metale karakterizira niz povoljnih svojstava kao što su tvrdoća, čvrstoća, krutost te otpornost na trošenje čak i pri povišenim i visokim temperaturama.

Područje primjene ovog materijala sve se više širi razvojem i primjenom nano prahova kao i napretkom tehnologije praškaste metalurgije. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina teži primjeni ultrafinih prahova i naprednih postupka metalurgije praha i inženjerstva površina kojima se postiže značajno poboljšanje postojećih svojstava. Upotreba prahova nano veličine zrna rezultira porastom tvrdoće uz tek neznatni pad žilavosti. Iz tog razloga proizvodnja reznih alata sve se više zasniva upravo na primjeni nano čestičnih prahova. Sukladno tome metode ispitivanja mehaničkih i drugih fizikalnih svojstava sve su kompleksnije i zahtijevaju suvremene instrumentacijske tehnike.

2.2.1 Korelacija između mikrostrukture i svojstava tvrdih metala

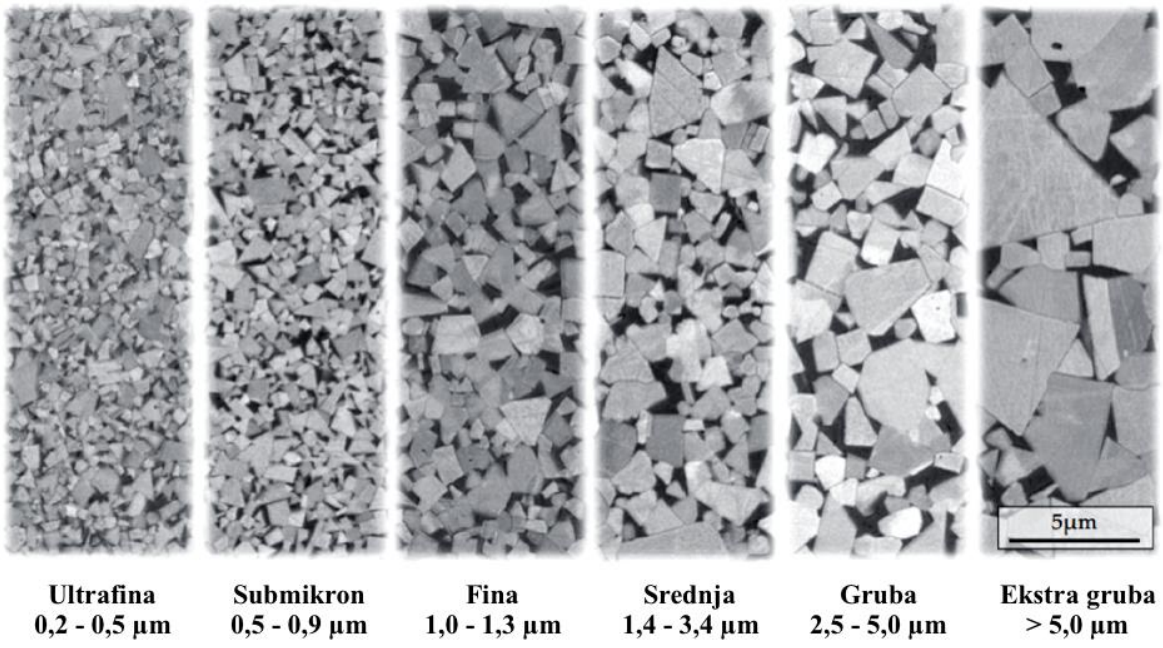
Mikrostrukturne karakteristike kao što su početna veličina čestica praha, njihova raspodjela i morfologija te veličina zrna nakon sinteriranja u najvećoj mjeri određuju svojstva tvrdog metala. Veličina zrna uvelike će utjecati na mehanička i druga fizikalna svojstva, a time i na područja moguće primjene. Mikrostruktura tvrdog metala različite veličine WC zrna prikazana je slikom 2.4.



Slika 2.4 Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala različite veličine zrna [38]

Zbog zadržavanja male veličine zrna i svih prednosti koje to pruža u mješavinu prahova WC i Co dodaju se inhibitori rasta zrna, najčešće u obliku vanadija (V) i kroma (Cr), ali i tantalovog karbida (TaC), titanijevog karbida (TiC) i niobijevog karbida (NbC). Vanadij i krom će u obliku VC i Cr_3C_2 karbida segregirati na granicama WC zrna i učiniti ih jačima i teže pokretnim. Osim toga dokazano je da prisutnost VC pozitivno djeluje na tvrdoću, dok Cr_3C_2 na žilavost. Optimalan omjer VC-Cr_3C_2 imat će stoga za posljedicu povoljnu kombinaciju tvrdoće i žilavosti [39].

Veličina zrna tvrdog metala određuje se i definirana je sukladno normi HRN EN ISO 4499-2:2011 [24]. Prema ovoj normi razlikuje se sedam razreda veličine zrna, kako je prikazano slikom 2.5.



Slika 2.5 Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [24]

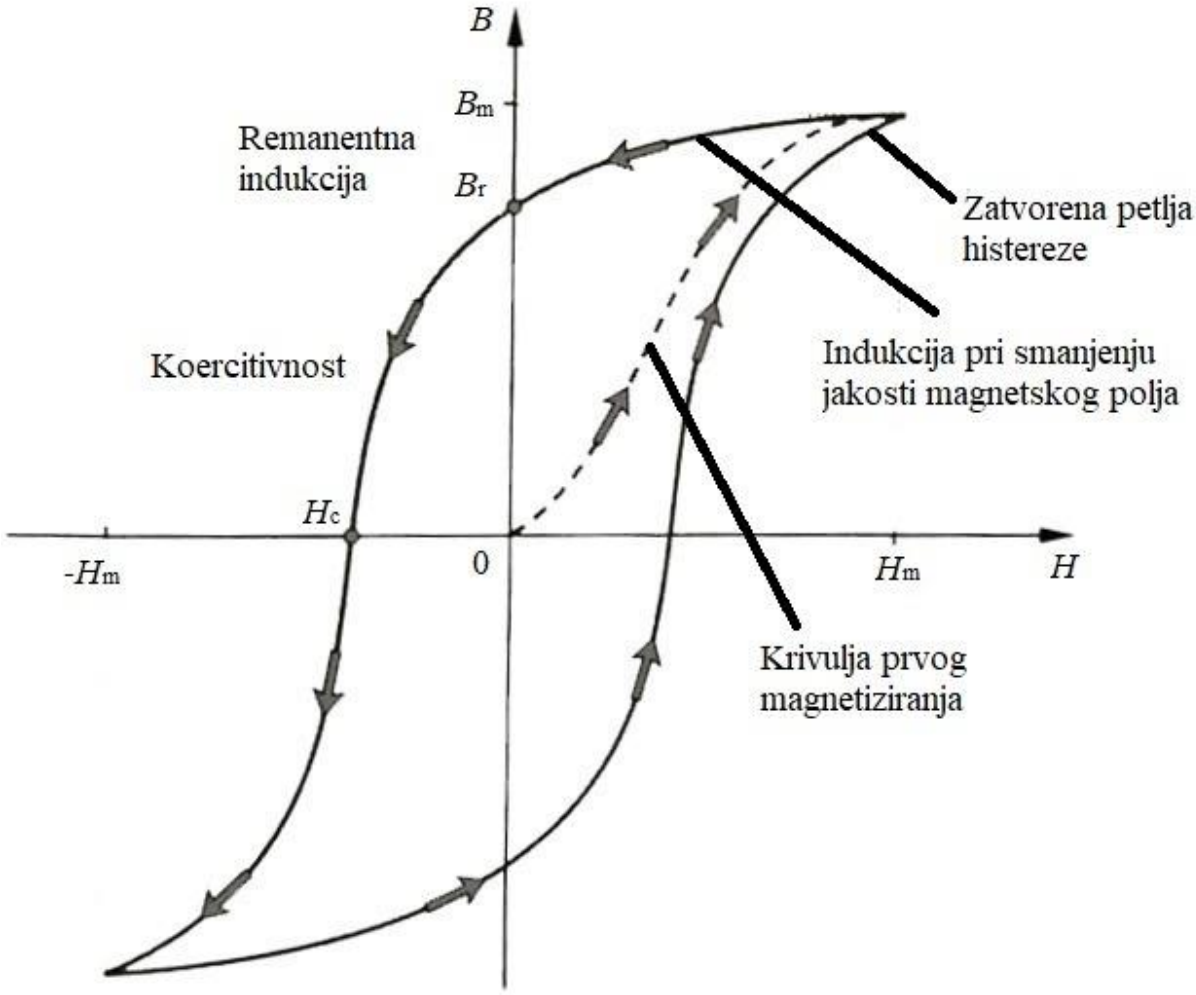
2.2.2 Magnetska i koercitivna svojstava tvrdih metala

Metali koji se koriste kao vezivna faza u tvrdim metalima, poput Co, Ni i Fe su feromagnetski materijali tj. materijali u kojima se magnetske domene izrazito usmjereno orijentiraju u vanjskom magnetskom polju što dovodi do visoke gustoće magnetskoga toka u materijalu i visoke permeabilnosti materijala, a usmjerenost domena se dovoljno dugo zadržava i nakon uklanjanja materijala iz magnetskoga polja. Magnetska indukcija B u feromagnetskom materijalu koji se nalazi u vanjskom magnetskom polju jačine H dana je jednadžbom:

$$B = \mu_0 \, (H + M), \ \text{(T)} \tag{1}$$

gdje je μ_0 premeabilnost u vakuumu (H/m), a M magnetizacija (A/m).

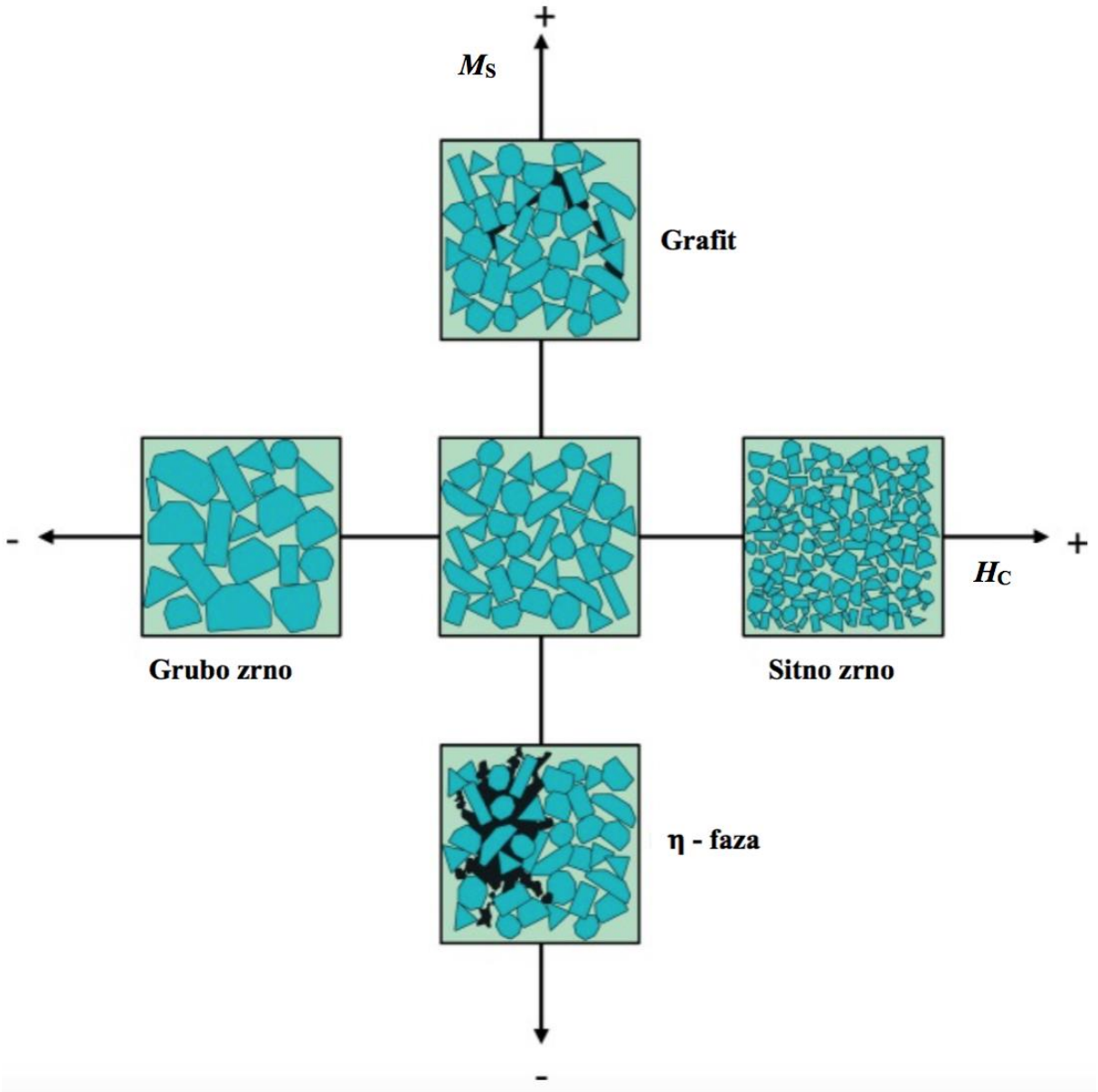
Koercitivnost H_C, predstavlja jakost magnetskog polja suprotnog smjera potrebna da se, materijal magnetiziran do zasićenja, razmagnetizira na gustoću magnetskog toka od 0 T. Slika 2.6 prikazuje magnetsku petlju histereze koja opisuje ovisnost magnetske indukcije B feromagnetskog materijala o jakosti magnetskog polja H u prvom ciklusu (puna linija) i narednim ciklusima magnetiziranja (crtkana linija).



Slika 2.6 Magnetska petlja histereze [40]

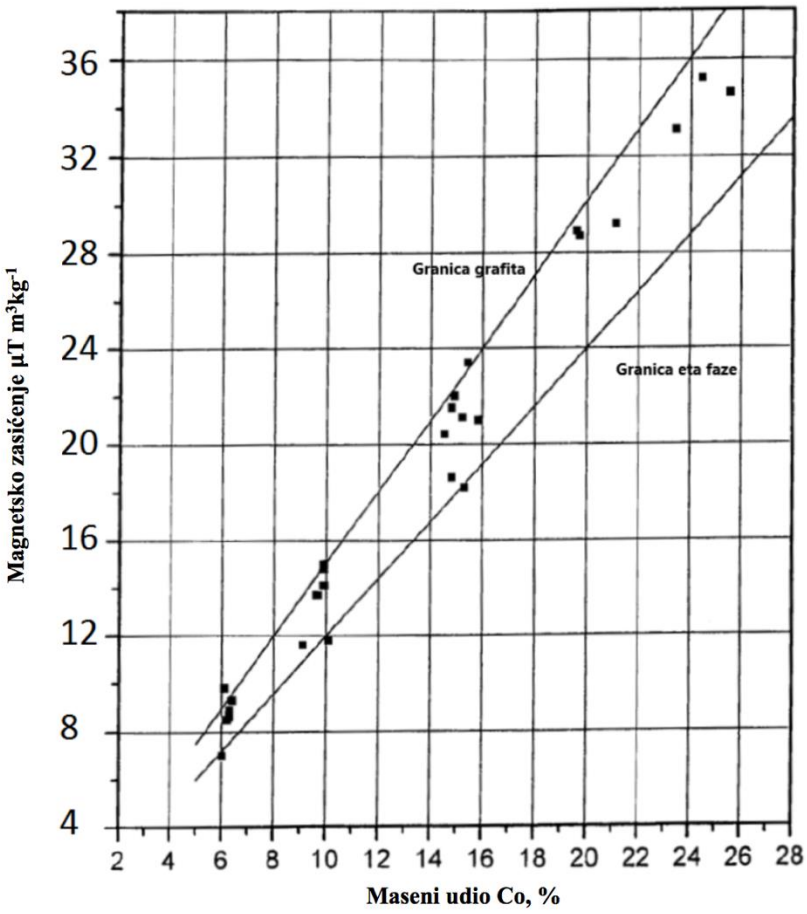
Na vrijednost H_C značajno utječe volumen koji zauzima feromagnetsko vezivo pri čemu je vrijednost H_C obrnuto proporcionalna volumenu veziva. Veće magnetske domene u tvrdim metalima bogatim Co, i time veći volumen što ga zauzima Co vezivo, rezultirati će nižim vrijednostima H_C. Za određeni sadržaj veziva, volumena vezivne faze ovisit će o veličini zrna WC-a. Veća zrna WC-a rezultirat će većim nepravilnim vezivnim područjima i stoga nižim vrijednostima H_C. Stoga se koercivnost može koristiti kao mjera prosječne veličine WC zrna, slika 2.7.

Na magnetsku zasićenost, M_S, utječe sastav vezivne faze. Otpuštanje W iz WC karbida u Co matricu smanjuje vrijednost M_S. Suprotno, kada je visok sadržaj C u vezivu, ili ako se stvara grafit, vezivo sadrži niski udio W i povećava se vrijednost M_S, kao što je prikazano slikom 2.7.



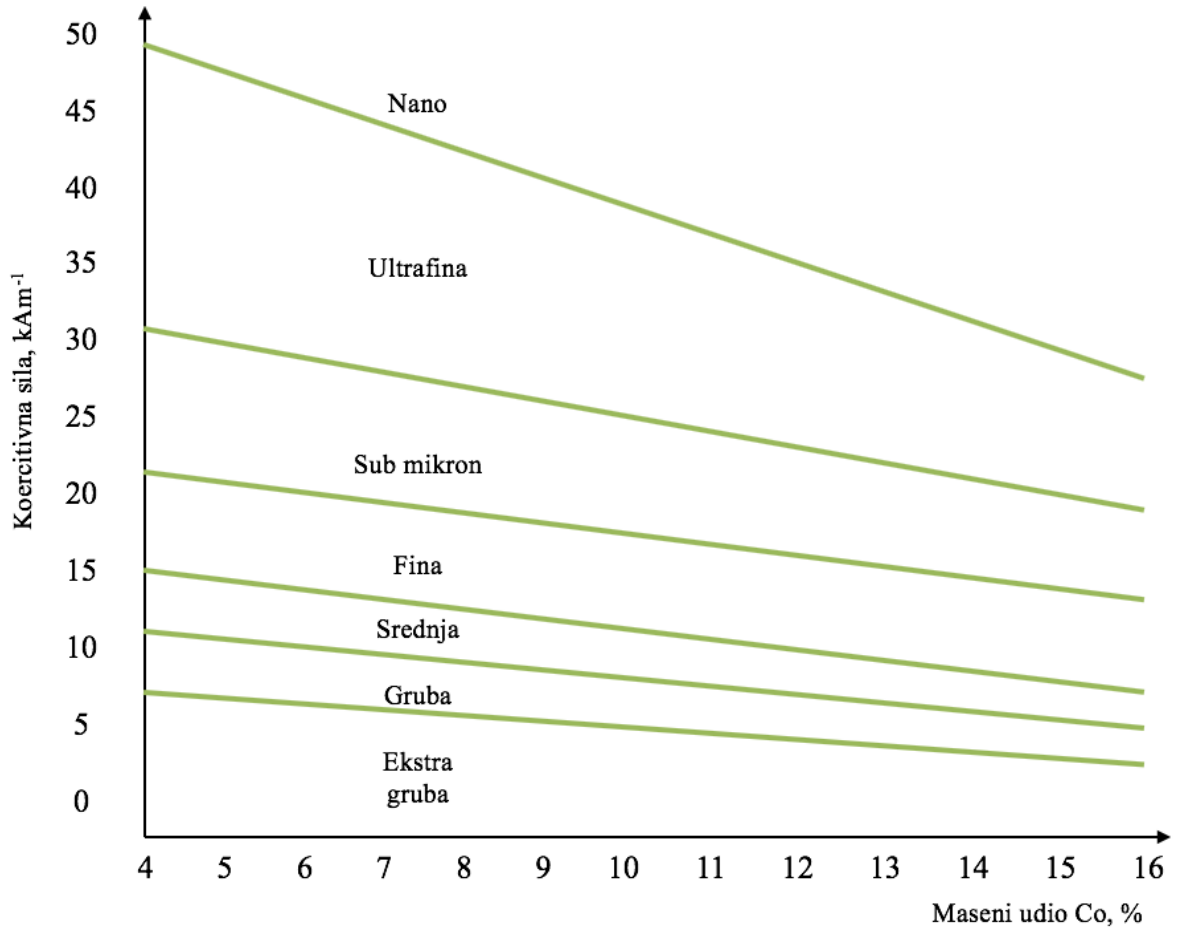
Slika 2.7 Odnos između vrijednosti magnetskog zasićenja (M_S), koercitivnosti (H_C) i mikrostrukture tvrdih metala [34]

Koercitivnost i magnetsko zasićenje često se koriste u industriji za kontrolu kvalitete tvrdometalnih proizvoda [38]. Koercivnost se primjenjuje za ocjenu veličine WC zrna nakon sinteriranja, kako bi se odredilo je li došlo do neočekivanog porasta zrna. Magnetska zasićenost se primjenjuje za procjenu sadržaja C u vezivnoj fazi, odnosno da bi se ustanovila prisutnost η –faze ili grafita (nevezanog ugljika), slika 2.8.



Slika 2.8 Utjecaj magnetskog momenta i sadržaja % Co na pojavu grafita i η – faze u kontroli kvalitete tvrdih metala [41]

Ovisnost koercitivne sile i veličine WC zrna ovisno o udjelu Co prikazana je na slici 2.9.



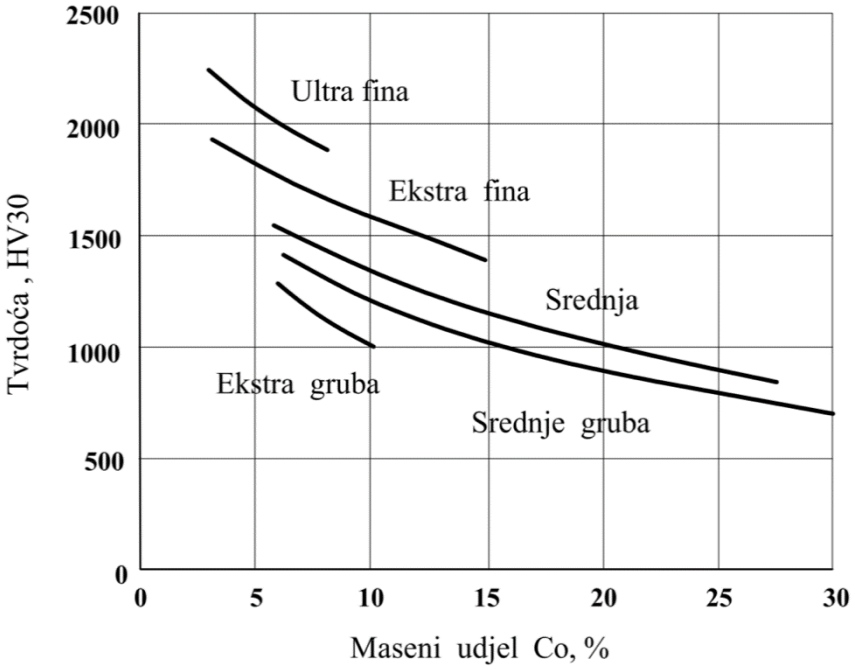
Slika 2.9 Utjecaj sadržaja Co i veličine zrna na koercitivnu silu [42]

2.2.3 Mehanička svojstva tvrdih metala

Mehanička svojstva materijala osnovni su kriterij za procjenu njegova eksploatacijskog ponašanja. Ova se svojstva koriste pri dimenzioniranju različitih dijelova strojeva i uređaja pa tako i alata. Ona direktno proizlaze iz strukturnog stanja materijala koje se postiže različitim tehnološkim postupcima. Na taj način izborom materijala određenog kemijskog sastava i načina prerade postiže se širok spektar svojstava primjerice nekog alata, te on postaje prikladan za određenu primjenu. Ispitivanju mehaničkih svojstva za specifične primjene često se pristupa sa stanovišta oponašanja uvjeta koji vladaju u eksploataciji, npr. povišene temperature. To je razlog zašto je je oprema za ova ispitivanja često kompleksna i skupa [43]. Za potpuno razumijevanje interakcije osnovni materijal/prevlaka, poznavanje mehaničkog ponašanja jedne i druge komponente nužan je preduvjet uspješne primjene.

2.2.3.1. *Tvrdoća*

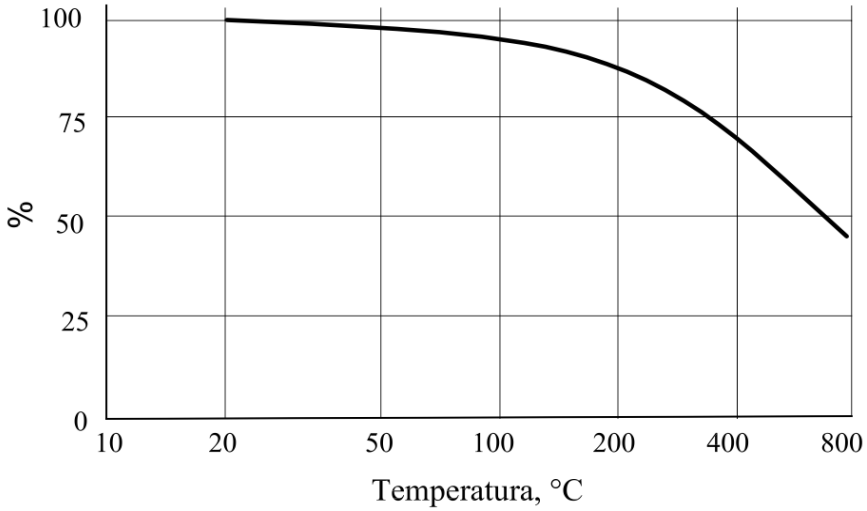
Tvrdoća tvrdih metala određuje se najčešće Vickersovom metodom, sa utiskivačem oblika dijamantne piramide sukladno normi HRN EN ISO 6507-1:2018 [44]. Iako metoda dozvoljava primjenu različitih opterećenja, za mjerenje tvrdoće tvrdih metala poželjna je metoda HV30 (30 × 9,81 N). Kod tvrdih metala iznosi tvrdoće se povećavaju kako se smanjuje udio veziva i veličina karbidnog zrna. Ugrubo, raspon tvrdoća koji se može postići kod tvrdih metala variranjem sastava i strukture seže od 700 HV30 do 2300 HV30, slika 2.10.



Slika 2.10 Tvrdoća kao funkcija udjela Co za različite veličine WC zrna [45]

Vrijednosti tvrdoće opadaju s povećanjem temperature, kao što je prikazano na slici 2.11. Ispitivanje tvrdoće provodi se na poliranom i žarenom uzorku (900 °C/1 h), a dijagonale otiska se mjere optičkim mikroskopom pri povećanju 500 puta. Za standardnu dijagonalu od 200 µm procijenjena mjerna nesigurnost iznosi ±1µm, što odgovara ±20 HV za tvrdoću od 1400 HV30. Usporedna ispitivanja pokazala su rasipanje od ±40 HV, ovisno o subjektivnosti samog mjeritelja. Ispitni uzorak mora imati planparalelnu gornju i donju površinu, koje su okomite na os indentora, kako bi se dobili otisci pravilnog kvadratnog oblika. Kod pripreme površine, fino brušenje može biti izvor povećane mjerne nesigurnosti zbog zaostalih naprezanja koja se na taj način uvode. Iako su iznosi tvrdoće mjereni Vickersovom metodom teoretski neovisni o

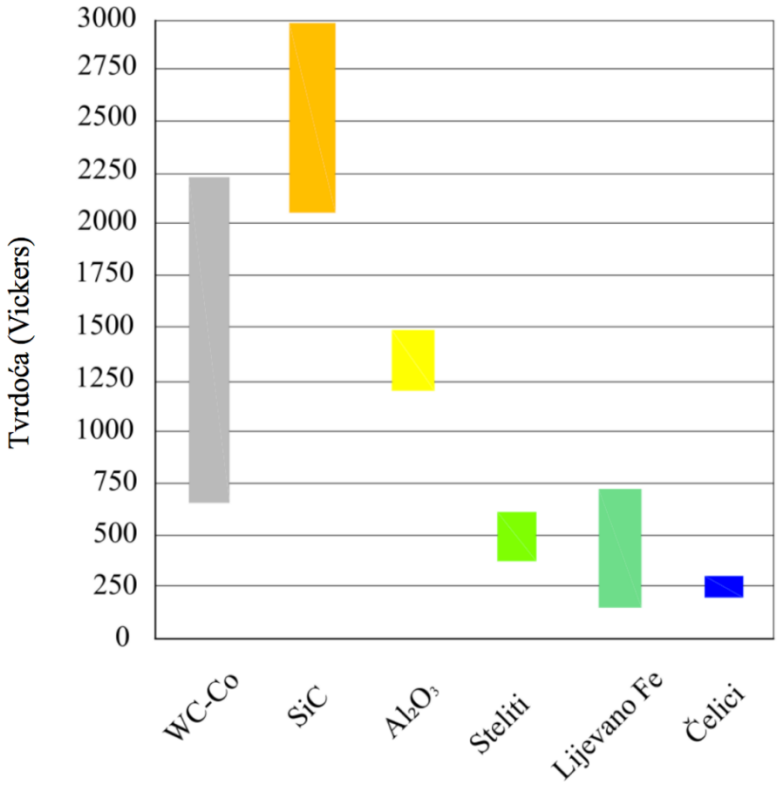
vrijednosti primijenjenog opterećenja, ukoliko su ona niža od 1 kp (1 × 9,81 N) mjere se veći iznosi tvrdoće. Pretpostavka je da se to događa zbog razlika u iznosu plastične deformacije i nano tečenja materijala povezanih s deformacijskim mehanizmima.



Slika 2.11 Relativna tvrdoća u području povišenih temperaturama [45]

Još jedna normirana metoda mjerenja tvrdoće tvrdih metala je Rockwellova metoda uz primjenu skale A koja se najčešće koristi u Japanu i sjevernoj Americi. Ovom metodom mjeri se dubina prodiranja utiskivača primjenom predopterećenja od 98,07 N i dodatnog opterećenja iznosa 490,3 N.

Iznosi tvrdoće tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima dani su slikom 2.12.



Slika 2.12 Iznosi tvrdoće tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [34]

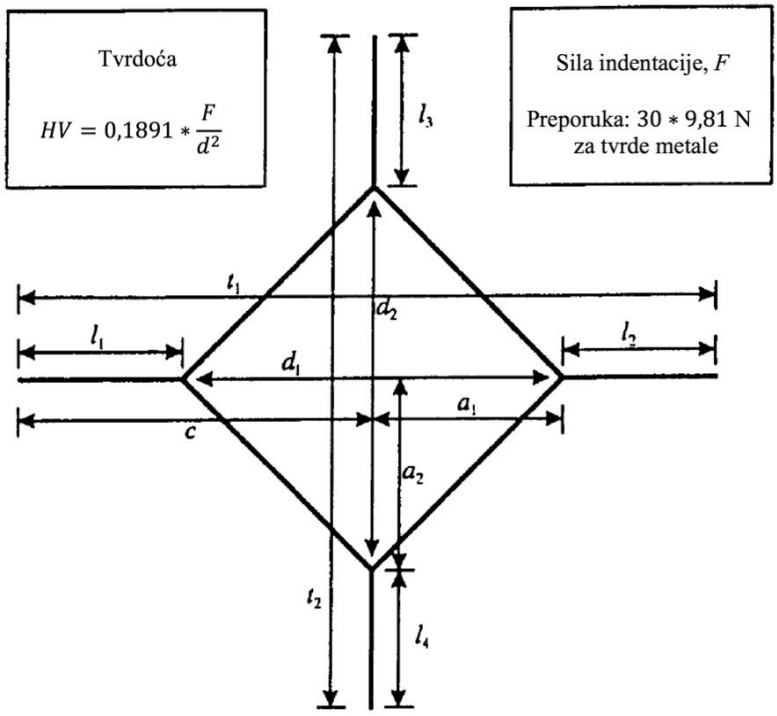
2.2.3.2. *Lomna žilavost*

Lomna žilavost jedan je on najvažnijih parametara za alatne primjene i procjenu dugotrajnosti WC-Co tvrdih metala. Zbog eksploatacijskih uvjeta kojima su izloženi tvrdometalni alati kod grubljih režima obrade odvajanjem čestica razvijaju se pukotine koje posljedično vode do loma. Za razliku od konvencionalne žilavosti ili udarnog rada loma koji iskazuje ponašanje materijala u uvjetima udarnog opterećenja, vrijednost lomne žilavosti puno je teže procijeniti, posebice kad je riječ o krhkim materijalima.

Lomna žilavost K_{IC} po definiciji predstavlja kritičnu vrijednost faktora intenzivnosti naprezanja pri kojoj dolazi do nestabilnog širenja pukotine u uvjetima ravninskog stanja deformacije.

Za utvrđivanje lomne žilavosti tvrdih metala najpogodnija je indentacijska metoda po Palmqvistu. Prednost ove metode je da se između ostalog ispitivanje provodi na malim uzorcima materijala. Metoda je djelomično osjetljiva na pripremu ispitnog uzorka. Palmqvistova lomna žilavost dobiva se mjerenjem duljine pukotina koje se šire iz vrhova otiska

kao što je prikazano na slici 2.13 [46]. Duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otiska Vickersovog indentora obrnuto su proporcionalne vrijednostima lomne žilavosti materijala.



Slika 2.13 Otisak Vickersove indentacije i shematski prikaz mjerenja duljine pukotina [46]

Lomna žilavost se prema Palmqvistu računa slijedećim izrazom:

$$W_{\mathrm{K}} = A_m \cdot \sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_{\mathrm{G}}} \tag{2}$$

gdje je:

W_{K} – lomna žilavost po Palmqvistu

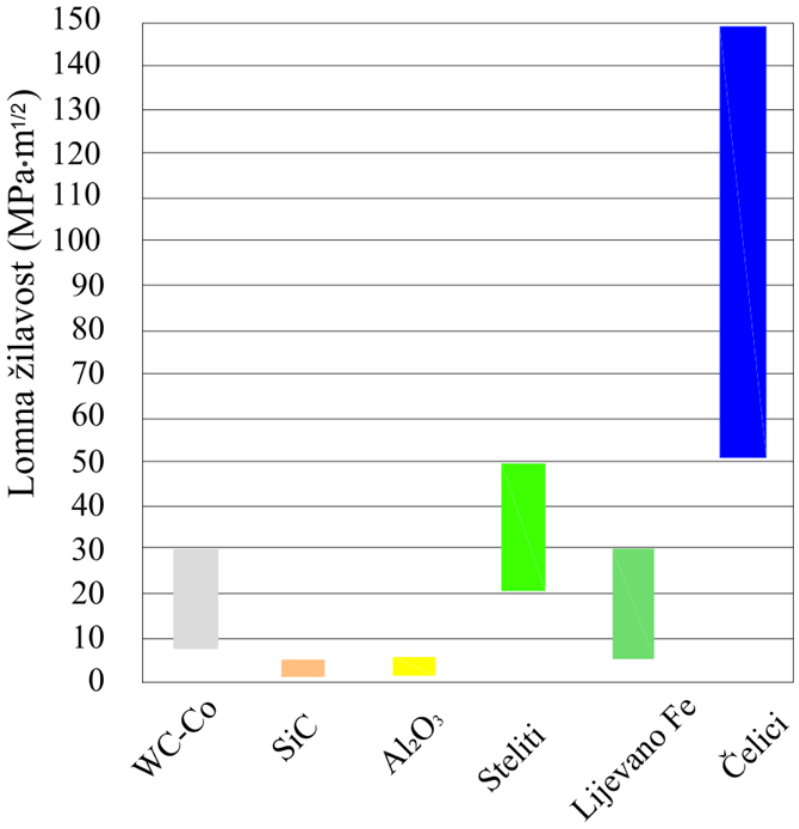
A_m – konstanta iznosa 0,0028

HV – tvrdoća po Vickersu

W_{G} – omjer opterećenja i ukupne duljine pukotina

Najnovija istraživanja su pokazala da mjerna nesigurnost povezana s Palmqvistovom metodom određivanja lomne žilavosti seže od $\pm$0,05 do 0,1 MPa·m$^{1/2}$ za iznose tvrdoće od 1400 HV30 do 2000 HV30.

Iznosi lomne žilavosti tvrdog metala povećavaju se s udjelom Co i porastom veličine WC zrna. Problem stvaranja inicijalne pukotine i njenog brzog širenja općenito je prisutan kod materijala koji imaju vrijednosti lomne žilavosti manje od 15 MPa·m$^{1/2}$. Za ova mjerenja uzorke je preporučljivo odžariti na 800 °C u trajanju od 1 h kako bi se izbjegao utjecaj zaostalih naprezanja. Vrijednosti lomne žilavosti obrnuto su proporcionalne vrijednostima tvrdoće. Tipični iznosi kritičnog faktora intenzivnosti naprezanja, K_{IC} za tvrde metale u usporedbi s drugim materijalima prikazani su slikom 2.14.



Slika 2.14 Iznosi lomne žilavosti tvrdih metala u usporedbi s drugim materijalima [34]

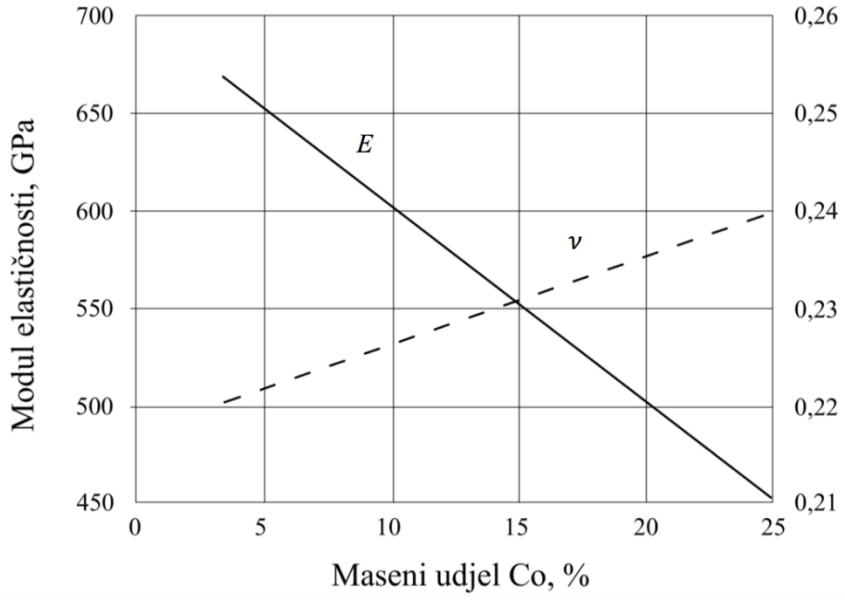
2.2.3.3. *Youngov modul elastičnosti, smični modul, Poissonov koeficijent*

Tvrdi metali su veoma kruti materijali. Kako određivanje modula elastičnosti iz nagiba Hookeovog pravca nije dovoljno precizna metoda, za određivanje se koriste rezonantna mjerenja transverzalnih ili longitudinalnih valova. Iz tog razloga Youngov modul elastičnosti određuje se prema normi ISO 3312:1987 [47]. Modul smicanja (G) najbolje se određuje koristeći torzijske valove. Vrijednosti smičnog modula za tvrde metale kreću se u rasponu od

180 GPa i 270 GPa. Poznavanjem vrijednosti *E* i *G* može se izračunati Poissonov koeficijent (ν) prema formuli:

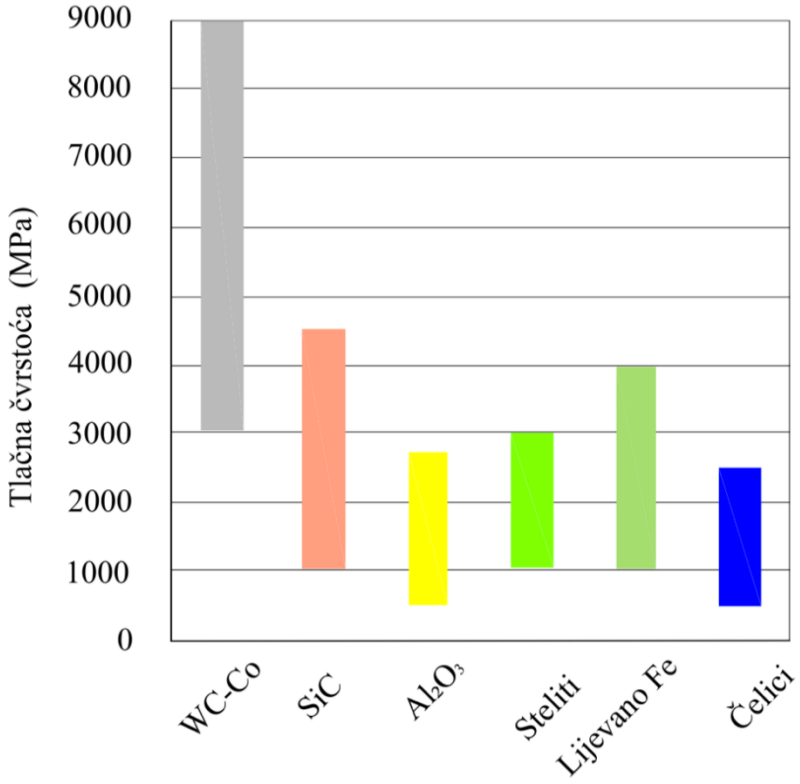
$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \tag{3}$$

Poissonov koeficijent definira omjer poprečnog smanjenja i uzdužnog produljenja nekog materijala prilikom vlačnog ispitivanja na kidalici. Slikom 2.15 predočene su vrijednosti Youngovog modula elastičnosti i Poissonovog koeficijent za tvrde metale različitog udjela Co. Vidljivo je da se Youngov modul elastičnosti linearno povećava smanjenjem udjela veziva, dok se Poissonov omjer smanjuje.



Slika 2.15 Modul elastičnosti i Poissonov koeficijent tvrdog metala kao funkcija udjela Co [45]

Uz pojmove modula elastičnosti i Poissonovog koeficijenta veže se i pojam tlačne čvrstoće koja je prikazana na slici 2.16. Iznosi tlačne čvrstoće posebno su važno svojstvo jer je rezni alat u zahvatu s materijalom obratka najvećim dijelom upravo izložen tlačnim opterećenjima.



Slika 2.16 Tlačna čvrstoća tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [34]

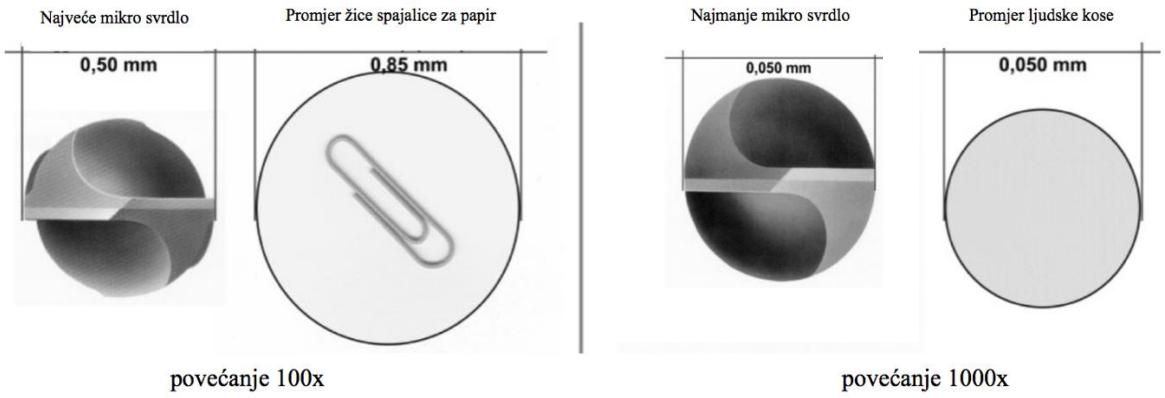
2.3 Primjena tvrdih metala

Područje primjene tvrdih metala svakodnevno se širi uporabom polaznih prahova sve manje veličine zrna. Poboljšana mehanička svojstva, u prvom redu žilavost, omogućila su njihovu primjenu i na druge tribološki zahtjevne aplikacije, a upotreba alternativnih veziva kao što su Ni i Cr dodatno osigurava korozijsku postojanost. Ipak alati za obradu odvajanjem čestica ostaju dominantno područje primjene kad je riječ o tvrdometalnom materijalu, tablica 2.1.

Tablica 2.1 Područja primjene tvrdih metala ovisno o veličini zrna i sastavu [48]

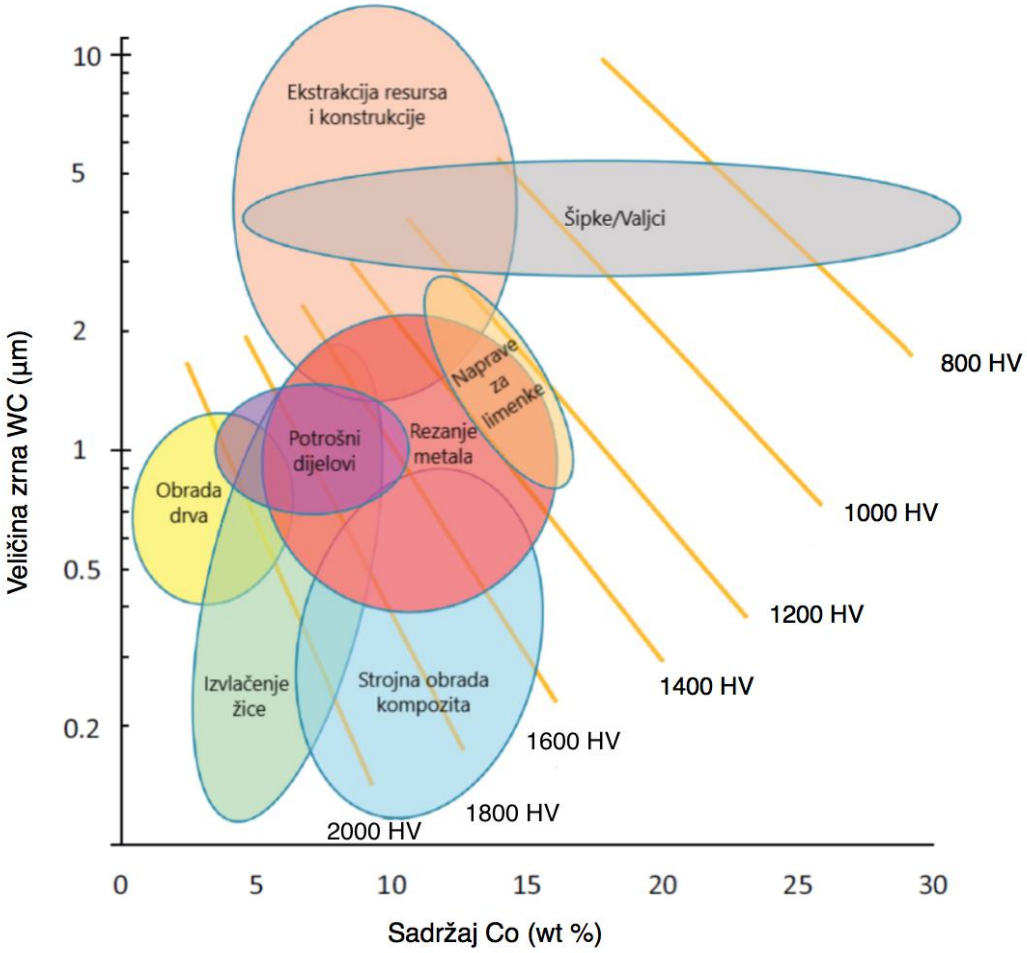
Materijal	Veličina zrna μm	Sadržaj veziva, maseni %	Područje primjene
WC-Co	Ultra fina	2 - 4	Alati za obradu drva i dijelovi za tribološke primjene;
		6 - 9	Mikrosvrdla i mikroglodala za PCD alate, rezne pločice;
		10 - 16	Noževi za rezanje papira
	Submikronska	4 - 16	Rezne pločice, alati za osovine
	Fina	4 - 25	Rezne pločice, obrada deformiranjem, dijelovi za tribološke primjene
	Srednja	4 - 25	Gruba obrada odvajanjem čestica, obrada deformiranjem
	Gruba	4 - 25	Dijelovi rudarskog alata
	Ekstra gruba	4 - 25	Obrada deformiranjem
WC-Ni, (Cr,Co)	0,5 -2	4 - 20	Kemijsko inženjerstvo, komponente za korozivne okoline, nemagnetski strojni dijelovi
WC(Ti,Ta,Nb)C-Co	0,5 - 2	4 - 15	Rezne pločice za obradu čelika
Cermet (Ti, Ta, Nb, W, Mo)(C,N)-(Co,Ni)	0,5 - 2	4 - 15	Rezne pločice za obradu čelika

Moguće je predvidjeti i nekoliko smjerova razvoja ovog materijala kao i fokus istraživanja koja će se odvijati u bliskoj budućnosti. Zbog sve veće cijene W i Co mijenja se način gospodarenja otpadnim materijalom, te se razvijaju nove tehnologije vezane uz rezne alate. S druge strane javlja se potreba za razvojem naprednih alata za obradu teško obradivih materijala kao što su nehrđajući čelici, ljevovi, legure na bazi titanija i nikla. Trend uporabe metala sve sitnije mikrostrukture, kao i sve manjih alata svakako uzima maha, tako da se u periodu od 1997. do 2006. godine smanjio promjer oštrice tvrdometalnog mikro svrdla na samo 0,050 mm što je ekvivalent promjeru ljudske kose, slika 2.17.



Slika 2.17 Smanjenje prosječnog promjera mikrosvrdla za tiskane pločice [48]

Naprednim razvojem i dizajniranjem svojstava po mjeri alati od tvrdih metala nalaze primjenu u različitim tehnološkim područjima prikazanim slikom 2.18.



Slika 2.18 Tehnološka područja primjene tvrdog metala [34]

Svi ovi trendovi razvoja potaknuli su primjenu tankih tvrdih prevlaka u svrhu dodatnog poboljšanja tribooloških svojstava tvrdometalnog alata. Upotrebnom inovativnih koncepata inženjerstva površina putem stvaranja stabilnih tvrdih prevlaka na površini alata gotovo svakodnevno se razvijaju nova rješenja koja povećavaju trajnost. I mali korak povećanju životnog vijeka te smanjenju učestalosti izmjene alata uz reduciranje troškova zastoja ima značajan odjek na globalnoj razini. Tanke tvrde prevlake posebno su opisane u poglavlju 3.

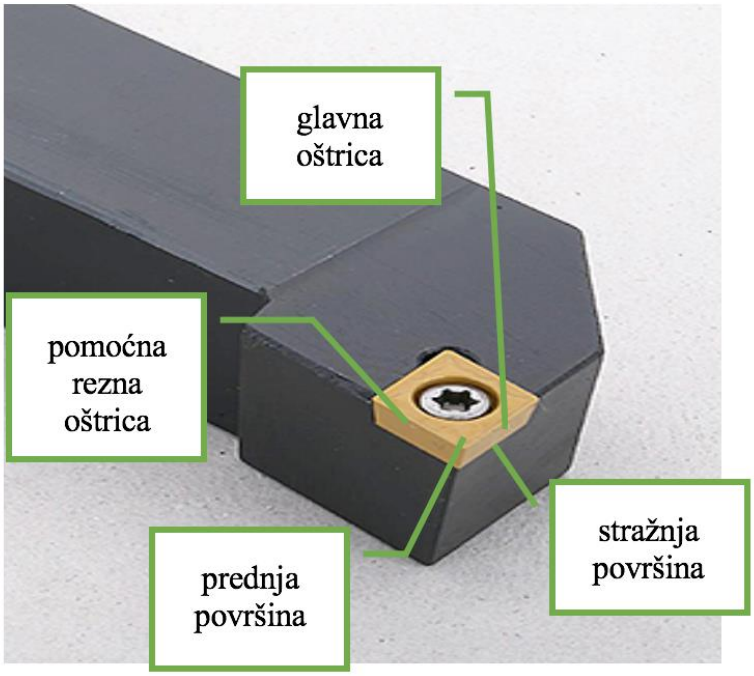
2.3.1 Tvrdometalni alati za obradu odvajanjem čestica

Tvrdi metali za obradu materijala odvajanjem čestica, kao najvažnijem području primjene, dijele se prema normi ISO 513:2012(R2018) na 6 skupina s obzirom na obrađivani materijal, kao što je to prikazano tablicom 2.2.

Tablica 2.2 Klasifikacija tvrdih metala [49]

Skupina prema EN ISO 513: 2013	Boja skupine	Tvrdometalni alati
P		prikladni za obradu čelika s dugom strugotinom
M		prikladni za obradu korozijski postojanih čelika
K		prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput željeznih ljevova, porculana, kamena, drva i polimernih materijala
N		prikladni za obradu Al- i Mg-legura, mjedi, bronca, kompozita s ugljičnim i grafitnim ojačanjem, keramike i ostalih visoko abrazivnih nemetalnih materijala
S		prikladni za obradu superlegura, titanija i njegovih legura, nikla i kobalta
H		prikladni za obradu tvrdih materijala, brzoreznih čelika, sinteriranih karbida, nehrđajućih alatnih čelika za topli i hladni rad, željeznih ljevova, kaljenih čelika tvrdoće 48 do 65 HRC

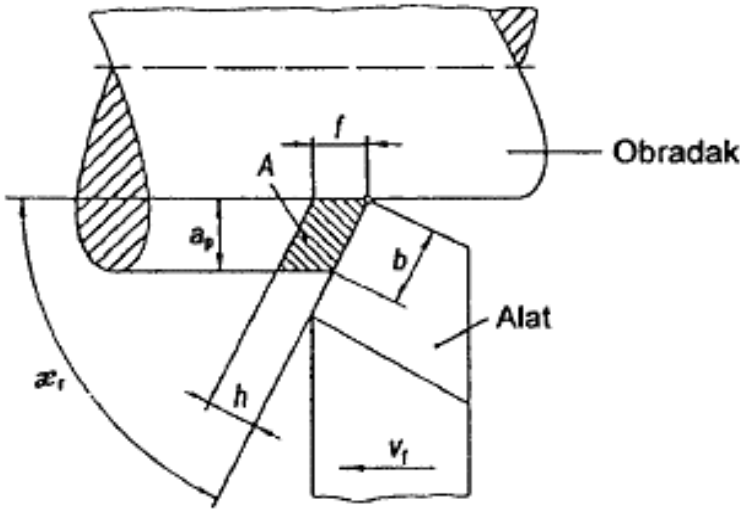
U najširem smislu tvrdi metali služe za obradu metala, kamena, keramike, kompozita, plastike i drva. I prije samog sinteriranja WC prah visoke tvrdoće koristi se kao abraziv kod brušenja i poliranja, a nakon sinteriranja od njega se izrađuju alati za tokarenje, bušenje, rezanje navoja, skidanje strugotine, blanjanje i slično. Rezna pločica od tvrdog metala u prošlosti se lemila na nosač tokarskog alata, dok se danas, zbog potrebe za brzom izmjenom alata ona mehanički pričvršćuje na držač. Tako učvršćeni alati različitog oblika (okruglog, trokutastog, romboidnog, kvadratnog) mogu se rotirati nakon što se oštrica istroši i nova se oštrica jednostavno i brzo dovodi u radni položaj zahvata s materijalom. Tvrdi metali se upotrebljavaju za izradu visokokvalitetnih reznih alata u čijim primjenama se razvijaju velike brzine rezanja, te gdje postoje strogi zahtjevi za visokom kvalitetom obrađivane površine. Zbog visokih temperatura koje se pri postupcima rezanja razvijaju (> 700 °C), zahtijevana svojstva prije svega se odnose na visoku tvrdoću, veliku otpornost na trošenje i toplinsku postojanost svojstava što im daje prednost nad alatima od brzoreznih čelika. Geometrija reznog alata, njegove rezne oštrice i karakteristične površine prikazane su slikom 2.19.



Slika 2.19 Površine i oštrice rezne pločice od tvrdog metala [50]

2.3.2 Mehanizmi trošenja tvrdometalnih alata za obradu odvajanjem čestica

Tribološki najzahtjevnija primjena tvrdih metala su rezni alati. Ovisno o načinu obrade odvajanjem čestica, uvjetima rada i materijalu koji se obrađuje ovi alati pokazuju nekoliko karakterističnih oblika trošenja. Oni su zajednički za postupke tokarenja, glodanja, rezanja, razvrtanja i mnoge druge, te se odnose se na prevučeni i neprevučeni tvrdi metal. Obrada odvajanjem čestica ostvaruje se pomoću alata određene geometrije uz relativno gibanje alata i obratka. Alat u zahvatu s obratkom koji se tokari prikazan je slikom 2.20.



Slika 2.20 Alat u zahvatu s obratkom kod tokarenja [51]

Princip obrade tokarenjem određuju sljedeće veličine [51]:

- v_c - brzina rezanja
- v_f - posmična brzina
- a_p - dubina rezanja
- f – posmak
- h - debljina strugotine
- b - širina strugotine
- A - poprečni presjek strugotine
- $æ_r$ - kut namještanja alata.

U svim obradama sloj materijala odnosi se s površine obratka uz pomoć alata u obliku „klina“ uz lokalni pritisak na oštricu i do 2000 MPa i maksimalne temperature koje mogu sezati do 1000 °C. Rezultat obrade je odvojena čestica (strugotina), koja može biti u obliku kontinuirane trake ili komadića, a odnosi se preko prednje površine alata. Kako je toplina koja se pri tom razvija generalni problem, jer njenim porastom dolazi do smanjenja tvrdoće, u obzir treba uzeti sljedeće [52]:

- 80% topline koja se razvija u kontaktu alat/obradak nastaje od mehaničke deformacije odvojene čestice,
- 18% topline nastaje trenjem između odvojene čestice i prednje površine alata,
- 2% topline se razvija na reznoj oštrici uslijed deformacije.

Kako se 75% ovako nastale topline odvodi preko odvojene čestice, duljina strugotine koja klizi po površini alata jedan je od ključnih faktora dotrajavanja alata. 5% topline se odnosi preko obratka ovisno o koeficijentu toplinske vodljivosti obrađivanog materijala, a 20% prenosi se na alat. Ove vrijednosti mogu varirati ovisno o uvjetima obrade.

Detektirati i potpuno dokučiti mehanizam koji alatu narušava rezna svojstva gotovo je nemoguće, jer je gotovo uvijek prisutno više različitih mehanizama trošenja čije je uzajamno djelovanje teško kvantificirati. Pojedini uzroci trošenja alata sažeto su predočeni tablicom 2.3

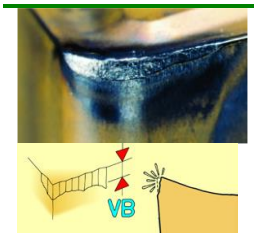
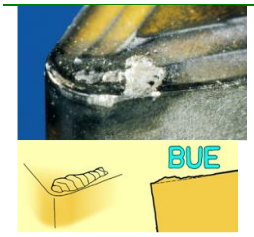
Tablica 2.3 Uzroci trošenja alata [51]

TIP TROŠENJA	REZULTAT	RAZLOG
OŠTEĆENJA REZNE OŠTRICE ZBOG MEHANIČKIH I TOPLINSKIH OPTEREĆENJA	pucanje rezne oštrice	Nastaje na reznoj oštrici i vrhu alata ako je rezni klin oslabljen te kod prekidnog reza pri obradi žilavih materijala. Na ovo su posebno osjetljivi tvrdi metali s visokom otpornošću na trošenje kod postupka obrade s relativno malom strugotinom (npr. razvrtanje).
	poprečne pukotine	Nastaju ispod rezne oštrice na stražnjoj površini i paralelne su s bridom rezne oštrice. Uzrok je prekidno rezanje (npr. kod glodanja).
	češljaste pukotine	Nastaju kod prekidnog reza zbog kratkotrajnih promjena temperature kao posljedica toplinskih naprezanja.
	plastična deformacija	Plastična deformacija rezne oštrice događa se zbog smanjenja tvrdoće i čvrstoće uslijed povišenih temperatura rezanja.
MEHANIČKO TROŠENJE	abrazivno trošenje	Nastaje kao posljedica trenja reznog klina sa strugotinom i obrađivanom površinom. Problem se također javlja kod materijala koji u sebi ima tvrde čestice (karbidi, oksidi).
FIZIKALNO - KEMIJSKO TROŠENJE (ϑ > 400 °C)	adhezijsko trošenje	Nastala toplina i deformacija strugotine te pritisak donje strane strugotine na prednju površinu alata rezultiraju lokalnim zavarivanjem. Netom nakon toga ti spojevi se otkidaju i odnose sa sobom dijelove alata. Ovaj mehanizam trošenja veći je kod niskih brzina rezanja gdje postoji pojava naljepka na prednjoj površini alata.
	difuzijsko trošenje	Kod većih brzina rezanja (visoka temperatura u zoni obrade) atomi osnovnog ili legirajućih elemenata prelaze s površine alata u obradak (strugotinu) i obratno. Tako na primjer elementi poput C, W i Co prelaze iz tvrdometalnog alata u čelični obradak gdje Co sa Fe čini krhke kristale mješance koji otapaju WC u tvrdom metalu. Željezo iz obratka prelazi u alat otapajući se u kobaltnoj fazi.
	oksidacijsko trošenje	Nastaje na povišenim temperaturama (> 750 °C). Na stražnjoj i pomoćnoj stražnjoj površini alata nastaje kompleksni W-Co-Fe oksid koji se lako troši u procesu obrade i dovodi do loma vrha alata.

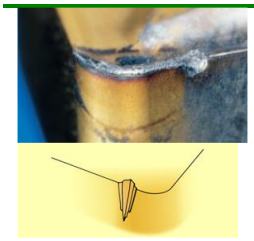
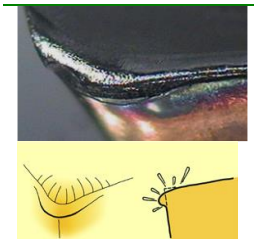
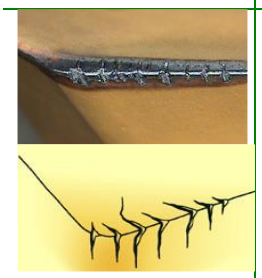
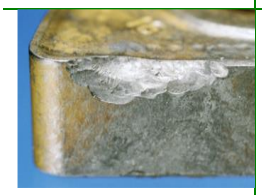
2.3.3 Karakteristični oblici trošenja tvrdometalnog alata za obradu odvajanjem čestica

Kako se trošenje alata ne može spriječiti već samo usporiti teži se uspostavljanju takvog odnosa alat / obradak / parametri obrade u kojima postoji kontrolirano trošenje. Kontrolirano trošenje, koje uključuje trošenje stražnje površine, pojavu kratera, trošenje vrha oštrice i plastičnu deformaciju rezne oštrice, jedini je način kojim se ostvaruje mogućnost planskog vođenja proizvodnje kao i upravljanje troškovima. Kod obrade odvajanjem čestica reznim pločicama postoji nekoliko karakterističnih pojava na alatima u zahvatu kako je to prikazano tablicom 2.4. Sve ove pojave na alatu u zahvatu progresivnog su karaktera te napreduju s vremenom.

Tablica 2.4 Karakteristične pojave na alatu u zahvatu [51]

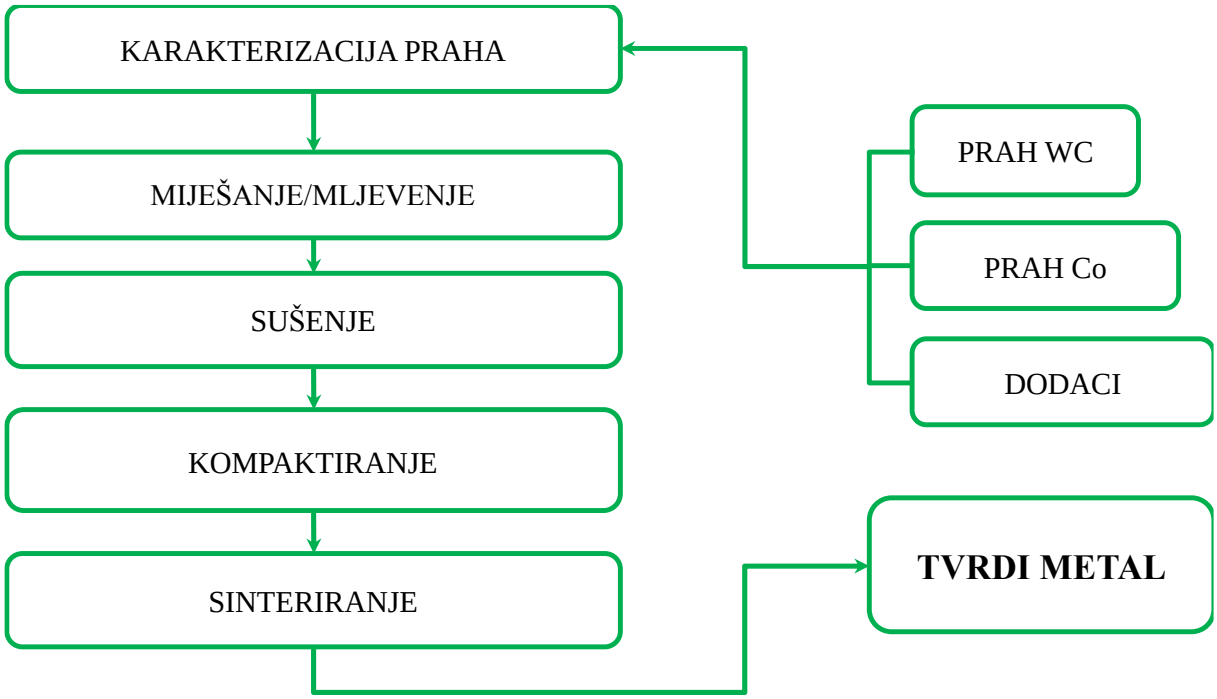
	**Trošenje stražnje površine (eng. *Flank wear*)** Trošenje stražnje površine pojavljuje se u većini obrada odvajanjem čestica, a kako ga je relativno lako izmjeriti u najvećoj mjeri se koristi za kvantificiranje istrošenosti alata. Ovaj pokazatelj daje informaciju o vremenskom intervalu zamjene alata, a vrijednosti trošenja stražnje površine oznake *VB* (njem. *Werschleißbreite*) variraju od 0,2 do 1,6 mm ovisno o vrsti obrade. Dominantni mehanizam ovog trošenja je abrazija, ali i djelovanje adhezije nije isključeno.
	Pojava kratera (eng. *Crater wear*) Do pojave kratera dolazi interakcijom odvojene čestice i prednje površine alata. To je normalna pojava sve do trenutka kad dubina kratera K_T ne dostigne kritičnu vrijednost koja će dovesti do loma oštrice reznog alata.
	**Pojava naljepka (*BUE*, eng. *Built-up edge*)** Pojava naljepka događa se na prednjoj površini alata, a naljepak čini odvojena čestica. Neki materijali (posebice aluminij i bakar) imaju tendenciju da se zalijepe na oštricu alata, što je karakteristično za mekše materijale s nižim talištem. Može se spriječiti povećanjem brzine rezanja i uporabom maziva.

Tablica 2.4 Karakteristične pojave na alatu u zahvatu [51] (Nastavak)

	**Trošenje vrha oštrice (eng. *Notch wear*)** Nastupa kod alata s prekomjernim lokalnim oštećenjem na prednjoj strani i boku na dubini linije rezanja. Uzrokovano je prianjanjem obrađivanog materijala na površinu alata (zavarivanje strugotine) te njegovim naknadnim otkidanjem. Ovo je uobičajeni tip trošenja kod obrade nehrđajućeg čelika i toplinski postojanih superlegura.
	**Plastična deformacija (eng. *Plastic deformation*)** Plastična deformacija se događa kada se materijal alata omekša. Nastaje pri visokoj temperaturi koja se razvija u obradi odvajanjem čestica kada se premaši granična temperatura primjene za konkretnu reznu pločicu. Općenito, tvrđi alati i deblje prevlake poboljšavaju otpornost na trošenje plastičnom deformacijom.
	**Toplinske pukotine (eng. *Thermal cracks*)** Kada se temperatura na reznoj oštrici učestalo mijenja mogu se pojaviti višestruke pukotine u smjeru okomitom na oštricu kao rezultat unesenih toplinskih naprezanja. Ova vrsta trošenja najčešće se pojavljuje u operacijama glodanja, gdje alat visokom brzinom ulazi u/iz zahvata i pogoršava se uporabom rashladne tekućine.
	**Odlamanje rezne oštrice (eng. *Edge chipping/breakage*)** Lom rezne oštrice rezultat je preopterećenja reznog vrha visokim lokalnim naprezanjima. Ova naprezanja mogu biti uzrokovana brojnim razlozima, kao što je udarno opterećenje reznog alata pri dovođenju u zahvat s obratkom, ali i velike dubine rezanja ili prevelikog posmaka kao i postojanja tvrdih uključina u materijalu obratka, naljepka na vrhu alata, te pojave vibracija ili prekomjernog trošenja rezne pločice.

2.4 Konsolidacija tvrdog metala

Postupci konsolidacije tvrdometalnog proizvoda uključuju skup operacija, koje međusobno slijede jedna iza druge, a u kojoj je svaki faktor kritičan i utječe na svojstva konačnog proizvoda, slika 2.21.



Slika 2.21 Postupak konsolidacije tvrdometalnog proizvoda

2.4.1 Karakterizacija praha

Karakterizacija praha podrazumijeva dobivanje informacija o sljedećim svojstvima praha [33]:

- kemijskim svojstvima, kao što su sastav i čistoća,
- fizikalnim svojstvima, kao što su dimenzije i oblik čestica praha,
- metalurškim svojstvima, kao što su nasipna gustoća, stlačivost i brzina tečenja.

Kemijski sastav i čistoća samog praha određuju temperaturu sinteriranja i izbor zaštitne atmosfere, a neupitan je i njihov utjecaj na svojstva gotovog proizvoda. Dimenzije i oblik čestica najviše će utjecati na porozitet u gotovom izratku zbog činjenice da čestice kuglastog oblika daju optimalne rezultate, bez obzira na njihovu lošiju stlačivost [33]. Od ostalih informacija najznačajnija je ona o specifičnoj površini po jedinici mase praha budući da reakcije između čestica praha upravo započinju na samoj površini. Nanostrukturirani prahovi koji se odlikuju velikom specifičnom površinom, a time i izraženom adsorpcijom plinova, nužno je održati inertnima sve do trenutka sinteriranja.

2.4.2 Miješanje/mljevenje

Miješanje i mljevenje kugličnim mlinom najrasprostranjenija je metoda usitnjavanja i homogenizacije korištena u tvrdometalnoj industriji. Ovaj mlin sastoji se od cilindrične posude koja rotira horizontalno oko svoje osi, a u kojoj se uz prahove nalaze i kuglice za mljevenje. Kuglice su najčešće izrađene od istog materijala koji se usitnjava, a ovisno o željenoj veličini zrna prilagođavaju se parametri kao što su vrijeme mljevenja, promjer kuglica i broj kuglica s obzirom na masu praha koji se melje i volumen bubnja. Ova operacija u principu se provodi u svrhu umješavanja karbida s vezivom i dodacima za preradu. Ti dodaci obično su u obliku parafinskog voska ili polietilen glikola (PEG) [29]. Mehanička svojstva, koja uvelike ovise o poroznosti izratka, uglavnom su povezana s neujednačenom raspršenošću vezivnog kobaltnog praha što u konačnici vodi prekomjernoj poroznosti. To se može izbjeći kvalitetnim miješanjem smjese elementarnih prahova. Sukladno tome primarna zadaća mljevenja uz usitnjenje zrna jest i homogenizacija prahova tj. postizanje takve distribucije čestica praha da je svako karbidno zrno okruženo Co vezivom. Nadalje, ovaj postupak stvara nove aktivne površine što ubrzava postupak sinteriranja. Ipak nove površine stvorene tijekom mljevenja vrlo su reaktivne s plinovima u okolišu, te je ovo kompleksan i zahtjevan postupak. Miješanje/mljevenje općenito može biti mokro i suho, s time da se mokrim postupkom postižu finije i jednoličnije mješavine, a kao mediji koriste se alkohol, aceton, benzen ili destilirana voda.

2.4.3 Sušenje

Nakon mljevenja, suspenzija koju čine prahovi i dodaci treba se osušiti kao bi se proveo postupak kompaktiranja. Ovaj postupak u industriji se provodi postupkom sušenja raspršivanjem (eng. *spray drying process*). Mljevena suspenzija praha raspršuje se u komori atomizatora pomoću struje plina dušika pri temperaturi 200 °C. Na toj temperaturi alkohol isparava, a zbog sila površinske napetosti stvaraju se granule kuglastog oblika pogodne za daljnju preradu.

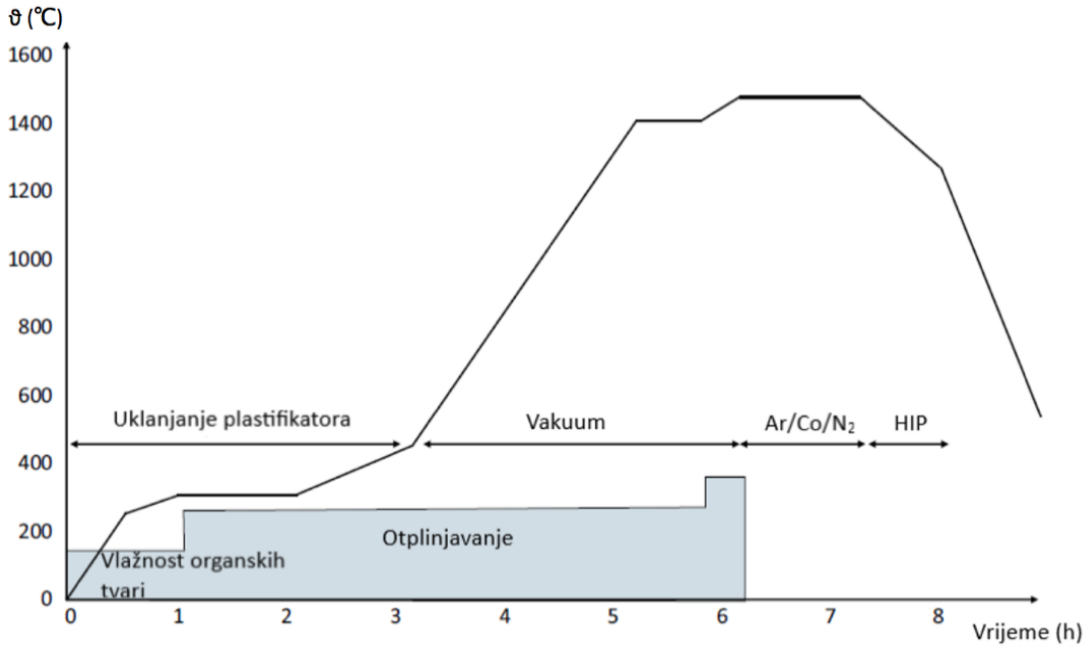
2.4.4 Kompaktiranje

Osušene granule prešaju se u željeni oblik izratka upotrebom krutih kalupa od čelika ili tvrdog metala uz tlakove koji su u granicama od 150 do 1000 MPa [52-54]. Ukoliko oblik koji treba postići nije kompleksan najpovoljnija opcija je svakako prešanje na taj konačan oblik, koji će se prilikom sinteriranja još dodatno malo stegnuti. Ukoliko to nije slučaj, prahovi se kompaktiraju u blokove, koji se kasnije mogu oblikovati brušenjem ili glodanjem. Najčešća metoda kompaktiranja je jednoosno prešanje (eng. *uniaxial pressing*). Uređaj (preša) se sastoji od hidraulički pokretane matrice i žiga pomoću kojeg se prah preša u kalupu željenog oblika. Treća metoda svakako je injekcijsko prešanje (eng. *powder injection moulding* - PIM), postupak preuzet iz tehnologije prerade polimera. On se najčešće upotrebljava u masovnoj proizvodnji manjih dijelova kompleksnog oblika, gdje bi ekonomski gubici uslijed naknadne obrade otpreska rezultirali visokom cijenom proizvoda.

Kompaktiranje prahova rezultira dobivanjem sirovca ili zelenog izratka (eng. *green body*). Sirovac predstavljaju praškaste čestice koje su mehanički povezane uz primjenu voska kao veziva te sadrži relativno veliku poroznost.

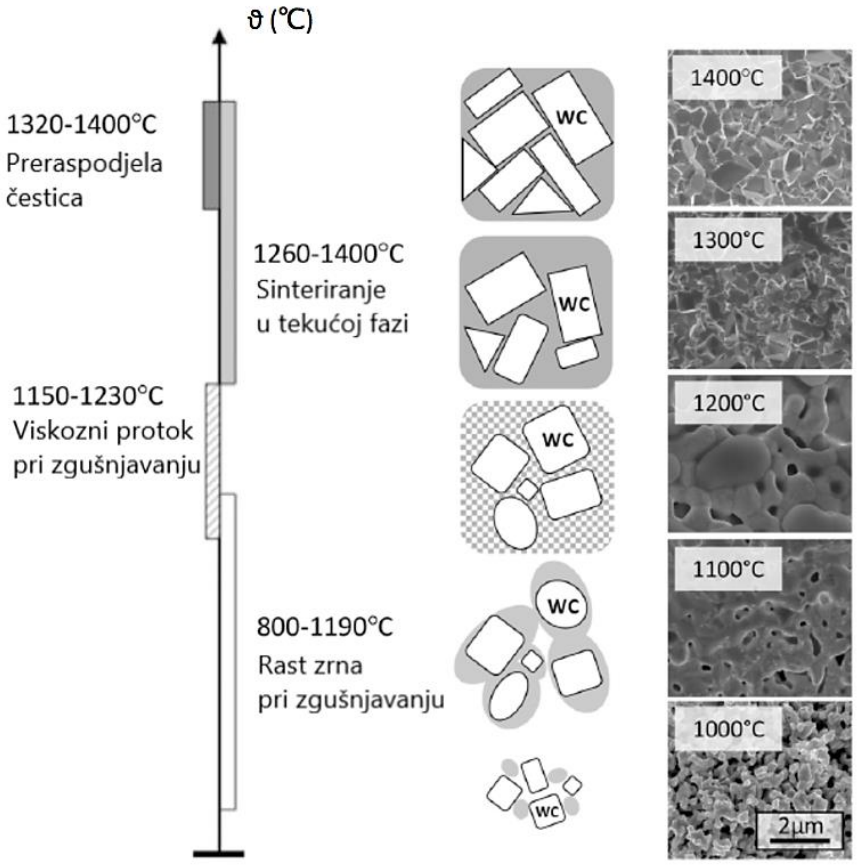
2.4.5 Sinteriranje

Cilj sinteriranja je zgušnjavanje sirovca, uklanjanje vezivnog voska i stvaranje kemijskih veza između čestica praha, što rezultira povećanjem čvrstoće. Ovim se postupkom smanjuje ili u potpunosti uklanja porozitet, a proizvod poprima gotovo konačne dimenzije. Ukoliko postoji potreba za obradom odvajanjem čestica pri kojoj bi eventualno moglo doći do pucanja sirovca može se provoditi predsinteriranje kojim se ostvaruje dovoljna čvrstoća i tvrdoća sirovca tijekom strojne obrade. Vremensko - temperaturni dijagram postupka sinteriranja prikazuje slika 2.22.



Slika 2.22 Vremensko - temperaturni dijagram postupak sinteriranja tvrdog metala [34]

U prvoj fazi sinteriranja koja počinje između 200 °C i 300 °C uklanja se vezivni vosak i vrši otplinjavanje plinova u sustavu, a potom slijedi redukcija oksida koja se provodi sve do temperatura 1000 - 1100 °C gdje započinje sinteriranje u krutom stanju [55], [56]. U ovoj fazi odvijaju se difuzijski procesi na površini čestica prahova [57] što rezultira uklanjanjem poroziteta, a sukladno tome i smanjenjem volumena izratka. Temperatura procesa kontinuirano se povećava sve do 1300 - 1350 °C sukladno faznom dijagramu promatranog sustava kada se dolazi do točke taljenja vezivne faze. Iznad te temperature dešava se sinteriranje u tekućem stanju. Tijekom ove faze mala WC zrna otapaju se u vezivu zbog njihove velike površinske energije. Ovo se događa sve dok se ne postigne maksimalna zasićenost kobaltnog veziva volframom i ugljikom. Nakon potpunog zasićenja zbiva se reprecipitacija malih čestica u veća WC zrna. Ovaj proces se naziva Ostwaldovo zrenje (eng. *Ostwald ripening*). Reprecipitacija se nastavlja tijekom hlađenja i sinteriranja u krutom stanju. Većina otopljenog W i C na taj će način biti reprecipitirana ali nekoliko atomskih postotaka ostat će i dalje otopljeno u vezivu nakon hlađenja [58]. Shematski prikaz događanja pri sinteriranju prikazuje slika 2.23.



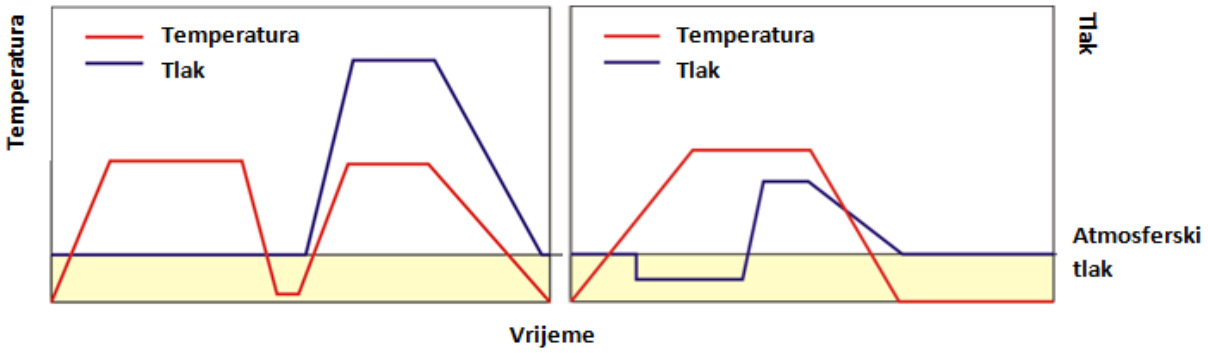
Slika 2.23 Mikrostrukturne promjene tijekom sinteriranja WC-Co tvrdog metala [34]

2.4.5.1. *Sinter-HIP postupak*

Postupci pod nazivom sinter HIP u današnje vrijeme predstavljaju tehnološki najnaprednije postupke za proizvodnju kompleksnih oblika bez poroziteta primjenom dvije tehnološke operacije u jednom ciklusu:

- postupak sinteriranja u tekućoj fazi (najčešće u vakuumu),
- postupka toploga izostatičkog prešanja.

Ova dva postupka mogu se u proizvodnom ciklusu primjenjivati jedan iza drugoga ili istovremeno pa tako razlikujemo postupke sinter+HIP i sinter/HIP kao što je prikazano slikom 2.24.



a) **b)**

Slika 2.24 Dijagrami temperatura-tlak-vrijeme različitih sinter HIP postupaka: a) sinter+HIP; b) sinter/HIP [59]

Ovi se postupci odvijaju u jednoj peći. Dok postupak sinter+HIP zahtijeva primjenu relativno visokih tlakova u rasponu 100 - 200 MPa jer se zgušnjavanje provodi na već prethodno sinteriranom izratku, sinter/HIP postupak uključuje značajno niže tlakove 6 - 10 MPa, pa je ovaj proces ekonomski isplativiji.

3. POSTUPCI PREVLAČENJA IZ PARNE FAZE

U današnje vrijeme udio tvrdog metala kao reznog materijala u tehnologiji obrada odvajanjem čestica je oko 33%, a istovremeno se ovim alatom odvoji se oko 68% ukupne količine strugotine [60]. Razlog tome je poseban segment u razvoju reznih materijala, a to je razvoj tehnologije nanošenja površinskih prevlaka. Upotrebnom inovativnih koncepata inženjerstva površina gotovo svakodnevno se razvijaju nova rješenja koja doprinose povećanju trajnosti alata. Povećanje vremena eksploatacije, a time i smanjenje broja izmjena alata kao i troškova zastoja u svakom trenutku ima značajan učinak na globalnom tržištu. Proizvodnjom visoko reaktivnih tvrdih metala nano veličine zrna pokazala se potreba za eliminiranjem određenih nedostataka postupka kemijskog prevlačenje iz parne faze - CVD (eng. *Chemical Vapour Deposition*) i postupka fizikalnog prevlačenja iz parne faze - PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*).

CVD postupak odvija se u temperaturnom rasponu 700 – 1050 °C što može uzrokovati mikrostrukturne nepravilnosti u difuzijskoj zoni između prevlake i tvrdog metala smanjujući prionjivost prevlake. Prilikom CVD prevlačenja moguća je pojava η –karbida koji su najčešći mikrostrukturni defekti kad je riječ o tvrdim metalima. η – karbidi su posljedica reakcije razugljičenja do koje može doći tijekom postupka sinteriranja i/ili prevlačenja reakcijom površinskog sloja i atmosfere u peći. Njihovim formiranjem degradiraju se mehanička svojstva i postiže lošija adhezijska veza između prevlake i osnovnog materijala [61].

Iako su tvrde PVD prevlake vrlo učinkovite za zaštitu tvrdometalnih reznih alata izloženih velikim naprezanjima jer su otpornije na nastanak mikro pukotina uslijed sitnozrnate mikrostrukture i velikih unutarnjih tlačnih naprezanja ipak ovaj postupak rezultira formiranjem debljih prevlaka manje adhezivnosti, te je sam postupak puno složeniji i skuplji [61].

Zbog potrebe za iskorištavanjem prednosti jedne i druge tehnologije prevlačenja danas se sve više pažnje pridaje PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) postupku koja se odvija pri relativno niskoj temperaturi (oko 500 °C) i teoretski garantira izostanak mikrostrukturnih promjena u osnovnom materijalu, a time i očuvanje već postignutih svojstava kao i nepromjenjivost oblika i dimenzija.

3.1 Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze

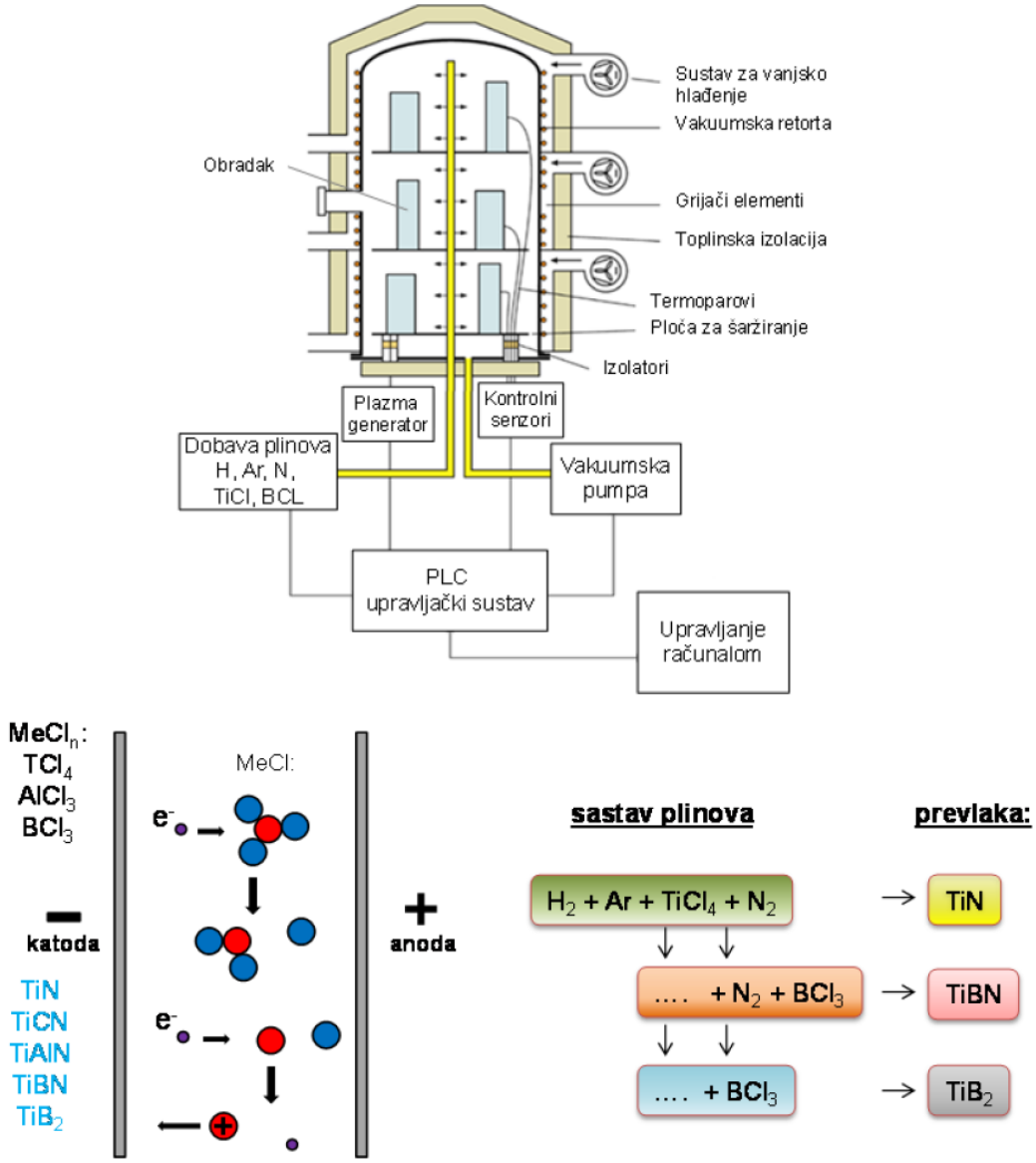
Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze PACVD ili PECVD (eng. *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)* je postupak u kojem sastojci parne faze reagiraju i talože čvrsti film uz primjenu plazme. Plazma se kao električki provodljiv, disociran visokoioniziran plin koristi za zagrijavanje osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih procesa, što rezultira snižavanjem temperature nastajanja prevlake [62]. U suštini, molekule plina uglavnom su disocirane udarom elektrona koji generiraju vrlo reaktivne neutralne, radikalne i ionske vrste. Ove reaktivne vrste dolaze na površinu izratka i međusobno reagiraju ionskim mehanizmom ili mehanizmom slobodnih radikala u procesu formiranja filma. Prevlake se tipično nanose na temperaturi oko 450 °C jer se upotrebom plazme omogućuje drastično smanjenje temperature u odnosu na CVD postupak [63]. Pretpostavlja se da su neutralni radikali glavni uzročnici taloženja među reaktivnim vrstama stvorenim u plazmi zbog sljedećih dvaju učinaka:

- energija disocijacije je obično niža od ionizacijske energije za mnoge molekule plina i stoga je brzina stvaranja radikala općenito veća od one za ione,
- pozitivni ioni mogu odlutati prema bilo kojoj površini i rekombinirati se s elektronima, dok neutralni radikali imaju veću šansu da ostanu u plazmi i time su dugotrajniji.

Broj neutralnih radikala određen je nizom varijabli kao što su: snaga pulsirajućih intervala, razmak između elektroda, put kojim plinovi putuju do uzorka i difuzivnost iona. Ove varijable određuju temperaturu elektrona (energetska stanja elektrona u plazmi) i time brzinu stvaranja radikala.

Temperatura podloge također ima važnu ulogu u postupku PACVD prevlačenja. Tijekom rasta filma, apsorbirajući radikal mora otići na stabilan položaj kako bi postao dio rastućeg filma. Na ovu pokretljivost radikala na površini supstrata snažno utječe temperatura podloge. Radikali koji su dovoljno pokretljivi smještaju se na njima najpogodnije mjesto i tako tvore gušći film.

Sastavni dijelovi uređaja za PACVD su [62]: vakumska komora s grijačima, vakumske crpke, sustav za dobavu plinova (N_2, Ar, H_2, CH_4) i prekursora ($TiCl_4$, BCl_3), generator plazme, sustav za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja, a čitavim uređajem se upravlja pomoću programabilnog logičkog kontrolera (PLC), slika 3.1.



Slika 3.1 Shematski prikaz PACVD uređaja i djelovanje plazme kod prevlačenja [62]

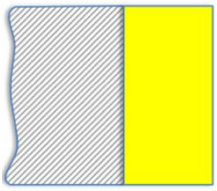
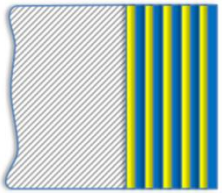
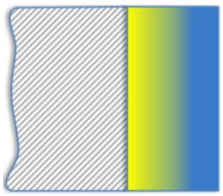
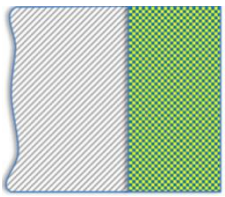
Uz navedenu prednost nanošenja filmova pri sniženim temperaturama, realno ograničenje ovog postupka je veća količina defekata koja se mogu javiti u odnosu na konvencionalni CVD postupak, problemi s nanošenjem čistih materijala i otežana kontrola stehiometrijskog omjera u kemijskim procesima prevlačenja.

3.2 Vrste PACVD prevlaka

Primjenom tankih tvrdih prevlaka debljine od samo nekoliko mikrometara može se značajno usporiti intenzitet abrazivnog i adhezivnog trošenja reznih alata, kao i smanjiti mehanička i toplinska naprezanja na alatu uslijed snižavanja trenja između obratka i odvojene čestice. Današnji trendovi razvoja usmjereni su ka višeslojnim prevlakama na bazi Ti-C-N ili Al-O-N čija je arhitektura (građa) određena specifičnim zahtjevima primjene. Svaki od različitih sustava pruža određena karakteristična svojstva koja nije moguće postići kod drugih tipova prevlaka. Kombinacijom tih svojstava unutar višeslojnih prevlaka mogu se zadovoljiti vrlo kompleksni zahtjevi koji se javljaju na tržištu reznih alata.

Primarni zahtjev na prevlaku svakako je dobra prionjivost na osnovni materijal, a uz to se traži i visoka tvrdoća (otpornost na trošenje), dovoljna žilavost (otpornost na širenje pukotina) i kemijska postojanost (ovisno o namjeni) [62] [64]. Različiti tipovi prevlaka prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1 Vrste struktura tvrdih prevlaka [62]

Tip prevlake	Karakteristika prevlake	Izgled prevlake
JEDNOSLOJNA (eng. *single layer)*	sadrži jednu strukturnu fazu	
VIŠESLOJNA (eng. *multi layer)*	sadrži više slojeva različitog sastava uz jasno izražen prijelaz između slojeva	
GRADIJENTNA (eng. *gradient)*	sadrži slojeve čiji se sastav postepeno mijenja tako da prijelaz između slojeva nije jasno izražen	
KOMPOZITNA (eng. *composite)*	sadrži sloj u kojem je jedna faza raspršena po presjeku prevlake	

Tanke tvrde prevlake na mekanijem i žilavijem supstratu pokazale su se kao dobra kombinacija u produljenju eksploatacijskih karakteristika alata. U današnje vrijeme praktički jedino ograničenje uporabe tvrdih prevlaka jesu velika naprezanja u samim prevlakama, ali i na spoju prevlake i osnovnog materijala. U pravilu unutarnja naprezanja nastaju kada je temperatura nanošenja prevlake veća od radne temperature alata. Titanijeva nitridna (TiN) i titanijeva karbidna (TiC) prevlaka pokazale su se osobito prikladnima za primjene na reznim alatima, te u neke druge abrazivne i erozivne svrhe. Ipak ograničenje ovih prevlaka je visok faktor trenja u usporedbi s primjerice titanijevom karbonitridnom prevlakom (TiCN).

Složenost prevlake značajno utječe na cijenu reznih alata jer se često zahtijeva dugotrajniji, a time i skuplji proces nanošenja uz primjenu visoko sofisticirane opreme. Prikaz industrijski dostupnih (PA)CVD prevlaka prema područjima primjena dan je tablicom 3.2.

Tablica 3.2 (PA)CVD prevlake za industrijske namjene [63]

Primjena	Debljina prevlake μm	Osnovni materijal	Sastav prevlake
Tokarenje čelika, visoka brzina rezanja, glodanje konstrukcijskog čelika	12	P15	Ti(C,N)-Al_2O_3-TiN
Tokarenje čelika, visoka brzina posmaka	12	P35	TiC-Al_2O_3-TiN
Tokarenje čelika, glodanje konstrukcijskog čelika	12	P20 - P40	TiC-[Ti(C,N)-Al_2O_3]
Tokarenje željeznog lijeva	10	K15	TiC-Al_2O_3
Tokarenje visokočvrstih čelika i nehrđajućih čelika	8	P25	TiC-TiN
Tokarenje visokočvrstih čelika i nehrđajućih čelika	8	M15	Ti(C,N)-TiN
Izrada navoja	3	P25	TiN-TiC-TiN
Rezanje s prekidima (glodanje)	3	P45	TiN-TiC-TiN

3.3 Karakteristična svojstva (PACVD) prevlaka

Analiza svojstava prevlake u prvom redu uključuje njena mehanička svojstva. Kada se razmatraju višeslojne prevlake cilj je napraviti takvu arhitekturu prevlake u kojoj bi svaki sloj svojim specifičnim svojstvima doprinio karakteristikama same prevlake. Višeslojne prevlake pravilo strukturirane građe mogu pružiti višu tvrdoću i žilavost kao i veću čvrstoću, te bolju otpornost na adhezijsko i abrazijsko trošenje [65]. Također granice između slojeva djeluju kao svojevrsna prepreka gibanju dislokacija, te na taj način sprečavaju propagaciju mikropukotina.

3.3.1 Tvrdoća

Mjerenje tvrdoće tankih slojeva nanesenih postupcima CVD, PVD i PACVD je vrlo problematično tako da se intenzivno istražuju i razvijaju tehnike koje bi dale pouzdane i ponovljive rezultate. Problem sile utiskivanja indentora na tanku prevlaku debljine nekoliko mikrometara koja se nalazi na mekanijem supstratu danas je uglavnom riješen primjenom nanoindentacijske tehnike koja uključuje sile indentacije manje od 100 mN.

Za valjano mjerenje tvrdoće jednoslojnih prevlaka, maksimalna dubina indentacije (h_{max}) mora zadovoljavati sljedeće uvjete [62]:

- h_{max} > 1/10 debljine prevlake,
- h_{max} > 1/20 srednjeg aritmetičkog odstupanja profila R_a.

Tvrdoća i druga fizikalna svojstva nekih prevlaka predočena su tablicom 3.3:

Tablica 3.3 Fizikalna svojstva nekih tvrdih prevlaka [63], [66], [67]

Prevlaka	Tvrdoća HV	Modul elastičnosti, MPa	Poissonov koeficijent	Linijski koeficijent toplinskog istezanja x 10^{-6} K^{-1}	Temperatura tališta, °C
TiN	2000 -3680	440	0,25	9,35	2949
TiC	2900 - 4000	450	0,19	7,4	3067
TiB_2	3370	480	-	8,0	-
CrN	1100	400	-	2,3	1500
Al_2O_3	$\leq$2100	400	0,23	9,0	2300
SiC	2600	480	-	5,3	-

Jedan od problema tvrdoće prevlaka je njena ovisnost o temperaturi nanošenja. Kako ista prevlaka može nastati pri višim i nižim temperaturama, sukladno tome veličina zrna, gustoća i mikrostruktura značajno se razlikuju.

Problem koji do danas nije riješen, jest mjerenje tvrdoće višeslojnih gradijentnih prevlaka. Ovisno o dubini prodiranja indentora, iznosi tvrdoće mogu varirati i do 1000 HV, tako da uz rezultat mjerenja nužno treba naznačiti i dubinu prodiranja.

3.3.2 Adhezivnost

Adhezija je stanje u kojem se dvije površine drže zajedno uslijed kemijskih i mehaničkih veza. U normalnim uvjetima mehanizam dotrajavanja prevlake nije samo progresivno trošenje, već pucanje adhezivnih veza između osnovnog materijala i prevlake. Adhezivnost prevlake u prvom redu ovisi o atomskim vezama između nje i osnovnog materijala a najčešće metode istrpavanja su one eksperimentalne, test brazdanjem (eng. *Scratch test*) i Rockwellov test. Još uvijek ne postoji normirana metoda kojom bi se numeričkim putem procijenila adhezivnost prevlake zbog kompleksnosti mehanizama nastajanja prevlake i vrlo složene interakcije između prevlake i osnovnog materijala. Neke od preporuka za postizanje bolje adhezivnosti jesu sljedeće:

- uklanjanje nečistoća na osnovnom materijalu prije prevlačenja, pogotovo kod postupaka koji se odvijaju pri nižim temperaturama gdje nečistoće ne izgaraju,

- izbjegavanje sporog rasta prevlake niske gustoće jer će takve prevlake u sebi sadržavati veći broj mikrostrukturnih defekata,
- otprašivanje (eng. *sputtering*) prije prevlačenja kako bi se stvorila nova mjesta nukleacije prevlake i olakšala difuzivnost u površinskim slojevima,
- primjena komponenata s visokim kemijskim afinitetom (TiN-WC i TiC-TiN_2),
- primjena višeslojnih prevlaka kojima se smanjuje gradijent naprezanja na spoju prevlake i podloge.

Uz poštivanje navedenih preporuka adhezivnost prevlake dijelom će ovisiti i o zaostalim naprezanjima u prevlaci te na mjestu prijelaza prevlake i osnovnog materijala.

3.3.3 Zaostala naprezanja

Zaostala naprezanja su po definiciji mikro i makro naprezanja prisutna u materijalu bez djelovanja vanjskih sila i momenata i nalaze se u ravnoteži. Po svom karakteru mogu biti i vlačna ili tlačna s time da vlačna imaju veći učinak na dotrajavanje alata. Zaostala naprezanja u tankim prevlakama najčešće se mjere pomoću rendgenske difrakcije. Današnje spoznaje govore da prevlake prevučene CVD tehnikom sadrže manje unutarnjih naprezanja nego PVD prevlake.

Zaostala naprezanja u CVD prevlakama inicirana hlađenjem s temperature taloženja većinom nastaju zbog različitog koeficijenta toplinskog istezanja prevlake i osnovnog materijala. Kada je koeficijent toplinskog istezanja prevlake veći od onog za osnovni materijal u prevlakama se javljaju zaostala toplinska naprezanja vlačnog karaktera. Ukoliko materijal prevlake ima manji koeficijent toplinskog istezanja nastaju tlačna zaostala naprezanja. Primjerice TiN prevlaku na tvrdom metalu karakterizira pojava vlačnih zaostalih naprezanja od oko 1,6 GPa (uz pretpostavku koeficijenata toplinskog istezanja $9{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} za TiN i $5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} za WC-Co) [63].

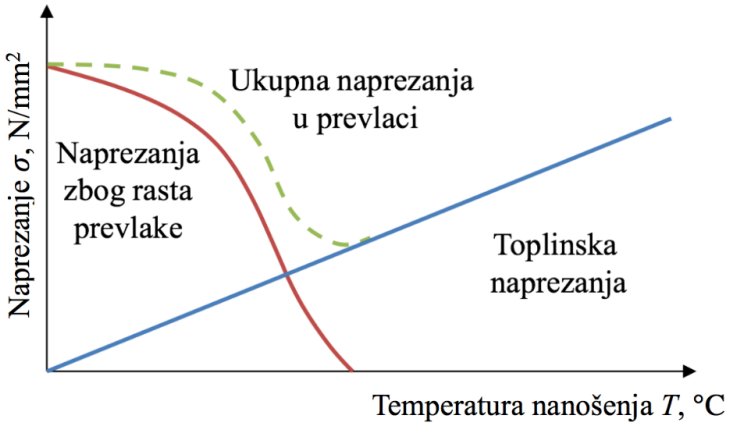
Unutarnja naprezanja u prevlaci općenito su inducirana njenim neravnotežnim formiranjem. Vlačna naprezanja mogu biti rezultat postojanja granica zrna, ali i praznina i pora u prevlaci. Praznine koje obično nastaju na granicama zrna smanjuju vlačna zaostala naprezanja.

Tlačna naprezanja se javljaju u postupcima s plazmom i to najčešće tijekom faze otprašivanja kada se površina bombardira česticama pri visokim vrijednostima tlaka [63]. Iznos

tlaka odabire se ovisno o geometriji komore peći, plinu, naponu i jakosti struje. Uz to ukoliko se čestice koje udaraju o površinu zadrže na njoj prilikom prevlačenja one će biti implementirane u površinu što će rezultirati povećanim brojem mikrostrukturnih defekata. Tako su primjerice atomi plina argona kojim se provodi otprašivanje u nekoliko slučajeva zabilježeni na granicama zrna, ali i kao "baloni" unutar zrna.

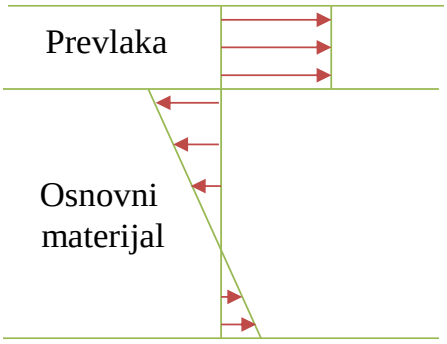
Jedan od dodatnih parametara koji će također utjecati na pojavu zaostalih naprezanja je iznos negativnog napona supstrata (eng. *Bias voltage*), koji je potreban za prevlačenje. U slučaju TiN prevlake tako inducirano naprezanje može dosegnuti i 10 GPa. Ovaj napon također treba održavati što konstantnijim, jer u slučaju naglog skoka ili pada dolazi do prekida stvaranja prevlake što predstavlja potencijalno mjesto za inicijaciju i širenje pukotina.

Sva ova saznanja o kompleksnosti prevlačenja ukazuju na potrebu optimiranja i kontroliranja parametara prevlačenja jer primjerice za iniciranje velike brzine rasta prevlake kojim se izbjegava pojava unutarnjih naprezanja uslijed nastajanja praznina potrebna je visoka temperatura nanošenja koja će međutim štetno utjecati na pojavu toplinskih zaostalih naprezanja, slika 3.2.



Slika 3.2 Shematski prikaz rasporeda naprezanja u prevlaci i osnovnom materijalu [63]

Budući da je unutarnja naprezanja nemoguće u potpunosti izbjeći ona bi trebala težiti idealnoj raspodjeli predočenoj slikom 3.3.



Slika 3.3 Shematski prikaz rasporeda naprezanja u prevučenom materijalu [63]

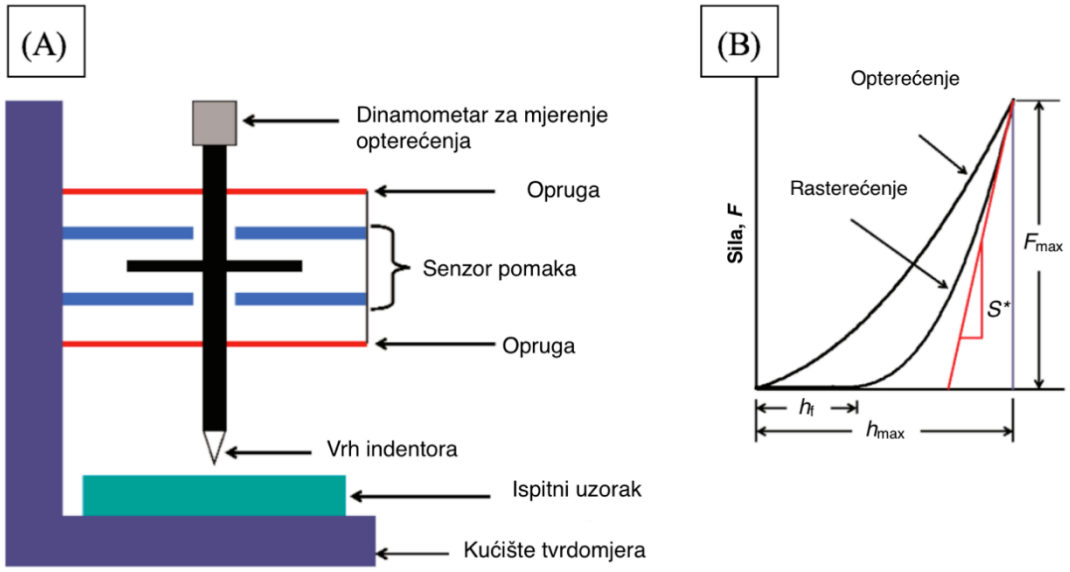
Kako bi naprezanja bila u ravnoteži, a uzimajući u obzir da su prevlake dosta tanje od samog supstrata, naprezanja u osnovnom materijalu obično su vrlo mala. Kritično mjesto je na samom spoju prevlake i osnovnog materijala gdje se dešava prijelaz između vlačno/tlačnih naprezanja. To može uzrokovati delaminaciju prevlake u trenutku kada naprezanja na spoju prevlake i supstrata nadviše ona uzrokovana adhezivnim silama. Iz tog razloga, adhezivnost prevlake glavni je parametar njezine dugotrajnosti.

3.3.4 Modul elastičnosti prevlake

Određivanje vrijednosti modula elastičnosti prevlake je vrlo kompleksno zbog njihove male debljine. Danas se najčešće primjenjuje instrumentirana metoda indentacije sukladno normi HRN EN ISO 14577-4:2016 [68] koja opisuje instrumentirano ispitivanje utiskivanjem za određivanje tvrdoće i parametara materijala metalnih i nemetalnih prevlaka. U suštini ispitivanje se provodi na uređaju identičnom standardnom tvrdomjeru na kojem se tvrdi indentor (obično dijamant) pod djelovanjem sile utiskuje u ispitni materijal. Međutim klasično ispitivanje tvrdoće daje samo jednu mjeru deformacije, onu pri maksimalnom opterećenju, dok se tijekom instumentiranog testa u svakom trenutku kontakta indentora i materijala mjeri sila i dubina prodiranja, te se kao rezultat dobiva krivulja sila-pomak (eng. *load - displacement curve*) koja osim o tvrdoći materijala daje podatke i o modulu elastičnosti (E) materijala.

Prvi korišteni indentori za nanoutiskivanje bili su Vickersovi oblika četverostrane piramide, no problem tada i danas još prisutan je kako proizvesti pravilnu Vickersovu piramidu čiji bi se bridovi spajali u jednoj točci. Naime završnim brušenjem ploha nastaje izvodnica na vrhu piramide u obliku klina, te je na taj način gotovo nemoguće uspoređivati vrijednosti

tvrdoće izmjerene s dva različita indentora. Zbog toga se u današnje vrijeme koristi se Berkovichev indentor oblika trostrane piramide sa istim omjerom površine stranica i visine kao i Vickersov utiskivač. Na taj se način uz primjenu izrazito malih sila utiskivanja, te visoke rezolucije mjerenja sile i pomaka (≈1 μN; ≈0.2 nm), omogućuje karakterizacija gotovo svih materijala [69]. Uporaba mikrotvrdomjera pokazala se izvrsnom za određivanje mehaničkog ponašanja tankih tvrdih prevlaka [70]–[72]. Sustav za mjerenje instrumentiranom metodom indentacije prikazan je na slici 3.4 (A), a rezultat mjerenja u obliku krivulje sile – pomak predočava slika 3.4 (B).



Slika 3.4 (A) Shematski prikaz uređaja za mjerenje instrumentiranom metodom indentacije; (B) dijagramski prikaz krivulje sila - pomak [69], [73]

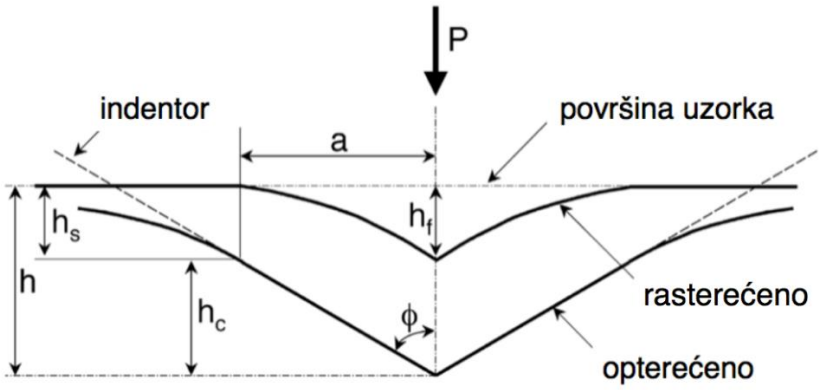
Deformacija prilikom opterećivanja u naravi ima elastični i plastični odziv. Tijekom rasterećivanja plastična deformacija ostaje trajno prisutna dok elastični pomak iščezava [74], te se glavnina analize zasniva upravo na elastičnoj prirodi krivulje tijekom rasterećivanja. Iz *F* - *h* krivulje određuju se sljedeće vrijednosti:

- F_{max} - maksimalno opterećenje,
- h_{max} - maksimalni pomak (maksimalna dubina indentacije pod opterećenjem),
- $S = dF / dh$ - krutost rasterećivanja (nagib krivulje rasterećenja),
- h_f - konačna dubina indentacije nakon rasterećenja.

Analiza koja se koristi za određivanje indentacijske tvrdoće (H_{IT}) i indentacijskog elastičnog modula (E) uključuje proširenu metodu koju su predložili Doerner i Nix [75] koja pretpostavlja da je krivulja rasterećivanja djelomično zakrivljena iz razloga što kontaktno područje nije konstantno tijekom cijelog ciklusa rasterećenja. Zakrivljenost krivulje može se aproksimirati izrazom:

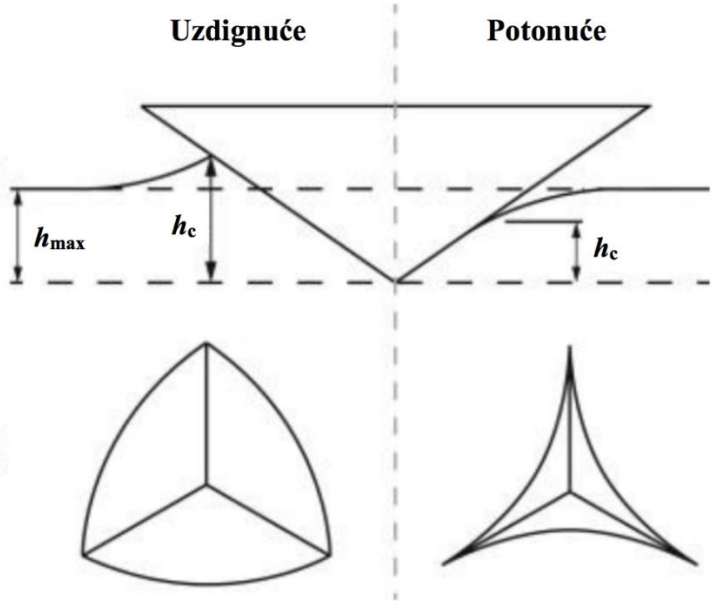
$$F = \alpha \cdot (h - h_f)^m \tag{4}$$

gdje su α i m konstante ovisne o materijalu. Postupak mjerenja koji prikazuje geometrijske karakteristike kontakta indentora i uzorka shematski je prikazan slikom 3.5.



Slika 3.5 Shematski prikaz rasterećenja prilikom mjerenja instrumentiranom metodom indentacije [73]

Bridovi Berkovichevog indentora zatvaraju kut Φ = 70,3°. Prilikom indentacije treba obratiti pažnju da nije došlo do efekata potonuća (eng. *sink-in*) ili uzdignuća (eng. *pile-up*), slika 3.6. Efekt potonuća javlja se pri premaloj sili prodiranja indentora tako da se materijal ne deformira u dovoljnoj mjeri plastično, već u njemu ostaje i elastična deformacija pod djelovanjem opterećenja. Efekt uzdignuća se događa ukoliko je sila utiskivanja indentora prevelika i otisak u materijalu više nije piramidalnog oblika, već poprima oblik elipse uz moguću pojavu pukotina po rubovima otiska.



Slika 3.6 Shematski prikaz efekta uzdignuća i potonuća [76]

Dubina kontakta između indentora i uzorka određuje se izrazom:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \cdot (F_{max} / S) \tag{5}$$

gdje je ϵ konstanta do čije se vrijednosti 0,75 došlo temeljem empirijskog opažanja da najbolje opisuju krivulju rasterećenja. Vezu između kontaktne površine A_c (ovisne o obliku indentora) sile F i kontaktne dubine opisuje jednadžba:

$$A_c = F(h_c) \tag{6}$$

Iz tog razloga, bilo kakva odstupanja od propisane geometrije Berkovicheva indentora, moraju biti unesena kao korekcijski faktor prilikom mjerenja. Nakon određivanja kontaktne površine indentacijska tvrdoća H_{IT} slijedi iz izraza:

$$H_{IT} = F_{max} / A_c \tag{7}$$

Iznos modula elastičnosti određuje se iz odnosa prema kontaktnoj površini i izmjerenoj krutosti rasterećivanja sukladno jednadžbi:

$$S = \beta \cdot \left(2 / \sqrt{\pi}\right) \cdot E_{EFF} \cdot \sqrt{A_c} \tag{8}$$

gdje je E_{EFF} efektivni (reducirani) modul elastičnosti koji definira izraz:

$$1/E_{EFF} = 1 - v^2/E + 1 - {v_i}^2 \ / \ E_i \tag{9}$$

gdje su ν i E te ν_i i E_i Poissonov koeficijent i modul elastičnosti ispitivanog materijala odnosno indentora.

Indentacijski modul elastičnosti uzima u obzir činjenicu da se elastične deformacije javljaju kako u ispitivanom materijalu tako i u samom indentoru.

3.3.5 Otpornost erozijskom trošenju tankih tvrdih prevlaka

Erozija česticama predstavlja gubitak materijala ili prevlake s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice [77]. Erozija česticama realna je pojava u svakom sustavu gdje su krute čestice prisutne u plinovitom ili tekućem mediju koji se sudara s nekim drugim krutim tijelom pri brzini većoj od 1 m/s.

Način trošenja erozijom uvelike ovisi o kutu upada čestica, pa se tako razlikuje:

- abrazivna erozija (čestica struje pod malim upadnim kutom),
- udarna erozija (čestice udaraju o površinu pod kutom 90°).

Kada je riječ o prevlakama, one zbog svoje visoke tvrdoće pokazuju najizraženije trošenje pri kutu udara erodenta oko 90° odnosno pri udarnoj eroziji.

Gubitak materijala izazvan erozijom (E_r) može se prikazati kao [77]:

$$E_r = k \cdot v \cdot n \tag{10}$$

gdje je:

- k – konstanta,
- v – brzina čestica [m/s],
- n – eksponent brzine (za metale je najčešće u rasponu od 2 do 2,5, dok je za tvrde metale i keramiku u rasponu od 2,5 do 3).

4. TRENUTNA ISTRAŽIVANJA U PODRUČJU PREVLAČENJA TVRDIH METALA

Danas je na području tvrdih metala nekoliko glavnih područja istraživanja gdje se napredak očituje na dnevnoj bazi. Pri dobivanju osnovnog materijala postupci koji prevladavaju vezani su uz metalurgiju praha jer se ovom tehnologijom postižu neusporedivo bolja svojstva [3]. Većina istraživanja u zadnjih nekoliko godina usmjerena je na tvrde metale ultrafine (0,2 - 0,5 μm) veličine zrna [78]–[82]. Iako istraživanja na području nanostrukturiranih materijala [83]–[87] sugeriraju da stvaranje nanokristalnog zrna ima značajan potencijal u poboljšanju mehaničkih svojstva tvrdih metala, postupci dobivanja kao što je primjerice sinteriranje u plazmi (eng. *pulse plasma sintering* i *spark plasma sintering*) daleko su još od industrijske primjene [88]–[90]. Ipak, postoji jedan postupak kojim je moguće zadržati veličinu zrna približno na nano razini, a to je sinter HIP tehnologija koja danas predstavlja vrhunac konsolidacije kad je riječ o praškastoj metalurgiji [91]–[93]. Iako svi mehanizmi koji poboljšavaju karakteristike nanostrukturiranih i ultrafinih tvrdih metala kao i procesi prilikom sinteriranja nisu još u potpunosti objašnjeni, postupci sinteze i pročišćavanja samih prahova za takvo sinteriranje već su nadaleko poznati.

Nagli skok u razvoju učinkovitih reznih materijala predstavljalo je uvođenje tehnologije kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) na prijelazu 1968./1969. godine i to gotovo istovremeno u tvrtki Sandwik u Švedskoj i Krupp-Widia u Njemačkoj. U današnje vrijeme primjenu CVD postupka ograničava njegov osnovni nedostatak, a to je visoka temperatura prevlačenja koja iznosi oko 1000 °C. Prilagođavanje atmosfere (C - potencijala) u kojoj se prevlači također nije jednostavno [94]. Za CVD prevučene prevlake na bazi TiC plinovita atmosfera mora sadržati $TiCl_4$, H_2 i CH_4 te ako je sadržaj CH_4 previsok, postoji velika mogućnost da se između TiC prevlake i supstrata nataloži grafit. S druge strane, ako je sadržaj CH_4 prenizak, javlja se opasnost od formiranja η – karbida između TiC prevlake i tvrdog metala. To ima negativni učinak na adhezivnost prevlake s posebnim naglaskom na njenu delaminaciju. Ovi nedostaci prisutni su iz istih razloga i prilikom formiranja Ti(C,N) prevlake. Navedeni problemi danas se mogu izbjeći na dva načina. Prvi je korištenje postupaka fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD), čije iteracije podrazumijevaju nastajanje prevlake pri značajno nižim temperaturama. Ipak u PVD postupku da bi se ostvarila homogenost sloja potrebna je kontinuirana pozicijska rotacija supstrata što uključuje skupe naprave za pozicioniranje uzorka prilikom prevlačenja, pa je to jedan od glavnih ograničavajućih faktora. Drugi način odnosi se

na smanjenje temperature nastajanja prevlake upotrebom plazme kod kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD).

Brojna istraživanja provode se i u svrhu poboljšanja erozijske otpornosti primjenom različitih vrsta i tipova prevlaka. U tom kontekstu velika pažnja se pridaje višeslojnim prevlakama [93], iako je samo razumijevanje mehanizama trošenja ovakvih prevlaka vrlo kompleksno tako da one često pokazuju lošije rezultate, kao što je slučaj kod TiN i TiN/Ti prevlake u uvjetima erozijskog trošenja aluminij oksidnim česticama veličine 50 - 90 μm [95], [96] gdje se prevlaka kompleksne arhitekture pokazala nedovoljno učinkovitom. U današnje vrijeme se teži dizajniranju prevlaka izloženih udaru sitnih (< 50 μm) tvrdih čestica koje se kreću relativno malim brzinama (< 100 m/s) na način da one minimiziraju erozijsko trošenje uzrokovano svakim pojedinim udarom. Ovo podrazumijeva prevlake većih debljina (> 8 μm) napravljene od tvrdog materijala otpornog na mikro čupanje. Sagledavanjem mehanizama dinamike kontakta i mehanike kontinuuma proizlazi da prevlake ne smiju biti niti prevelike krutosti radi izbjegavanja vlačnih naprezanja na kontaktnoj površini prevlake [96-99], osim kada je materijal prevlake dovoljno žilav da prevlada ovo ograničenje. Izbor prevlake visoke tvrdoće, velike lomne žilavosti i promjenjivog modula elastičnosti (upotrebom različitih slojeva) smatra se ključnim u borbi protiv dotrajavanja prevlake erozijskim trošenjem.

Arhitektura prevlake koja je određena kombinacijom različitih slojeva također može varirati ovisno o zahtjevima određenih primjena. Višeslojne prevlake u principu pokazuju bolja mehanička i tribološka svojstva od jednoslojnih [97]–[100]. Svojstva višeslojnih prevlaka uvelike ovise o debljini pojedinih slojeva [101], [102], s time da se teži postići debljine između 2 i 5 μm radi povećanja tvrdoće i žilavosti (eng. *superlattice effect*) [103]–[105]. Neki istraživači zabilježili su ovaj efekt i kod slojeva debljine do 40 nm [106]–[110]. Razlog takvim svojstvima i ponašanju prevlaka nije u potpunosti razjašnjen, ali se pretpostavlja da važnu ulogu ima povećanje broja prepreka gibanju dislokacija u međuslojevima [103].

Dosadašnja istraživanja na području prevlačenja tvrdih metala ukazuju na nekoliko osnovnih tipova tvrdih prevlaka [63]:

- metalne tvrde prevlake:
  - karbidi: WC, TiC, Cr_3C_2,
  - nitridi: TiN, ZrN, TaN, AlN,
  - boridi: TiB_2, CrB,
  - silicidi: $MoSi_2$, CrSi,

- nemetalne tvrde prevlake
  - na bazi oksidne keramike: ZrO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, SiO_2,
  - na bazi neoksidne keramike: SiC, Si_3N_4,
- DLC (eng. *Diamond-like carbon*) prevlake.

Najveći dio istraživanja na području prevlačenja tvrdih metala tiče se utjecaja parametara prevlačenja i tipova prevlaka na adhezivnost između prevlake i osnovnog materijala. Iako se istražuje kemijsko tretiranje otopinama kao što su Murakami i Caro [111] za aktivaciju površine prije prevlačenja pokazalo se primjerenijim otprašivanje tj. njeno bombardiranje ionima [110]. Otprašivanjem se mogu stvoriti nova mjesta nukleacije prevlake i poboljšati površinska difuzija buduće prevlake. Međutim, otprašivanje isto tako može uzrokovati promjene u sastavu površine i njenoj morfologiji. Pogrubljena površina supstrata pomaže u stvaranju mehaničkih veza između prevlake i supstrata, što zauzvrat povećava adhezivnost prevlake. S druge strane, takva će površina inicirati neujednačen rast prevlake i povećanu površinsku hrapavost što može predstavljati inicijalna mjesta za nastanak i širenje površinskih pukotina. Povišena temperatura supstrata tijekom prevlačenja može ubrzati difuzijske procese tijekom rasta prevlake [63]. Zbog toga kod CVD prevlaka često postoji prijelazna zona između prevlake i supstrata, no kada je riječ o nanostrukturiranim tvrdim metalima veći je problem stvaranje već više puta spominjane η – faze. Za prevlake nanesene PVD i PACVD postupcima, koje nastaju na nižim temperaturama, generalna je vodilja pri njihovom izboru odabrati onu s visokim kemijskim afinitetom koja ostvaruje jake primarne veze sa supstratom što povlači i dobru prionjivost. Iz tog razloga svakako je poželjno povećanje kemijskog afiniteta prevlake za supstrat. Primjeri gdje međudifuzija na prijelaznoj površini snažno pridonosi vezanju prevlake je TiC na WC u tvrdim metalima, ili TiC prevlaka na Al_2O_3 osnovi. Strukturno i kemijsko podudaranje između prevlake i podloge ili između različitih vrsta slojeva u višeslojnim prevlakama rezultira niskom razinom energije na prijelaznoj površini i time potiče visoku adheziju kao što je slučaj kod sustava TiN/VC i TiC/TiB_2 [63]. Uvažavajući gore navedene činjenice primjena višeslojnih i gradijentnih prevlaka sve je više prisutna na tvrdim metalima. Na dnevnoj bazi razvijaju se brojne prevlake kompleksne građe kao što su sljedeće: TiN/TiCN [112], [113], TiN/TaN, TiN/NbN, [105], [114], TiN/AlN [100], [115], TiN/ZrN [116], TiN/TiAlN [117], TiN/TiBN [118] TiN/CrN [119], TiN/CN_x [120], TiN/TaN, [105].

Sekundarni problem kod prevučenih tvrdih metala su relativno visoke temperature koje se razvijaju obradom odvajanjem čestica i time uzrokuju probleme vezane uz oksidaciju i koroziju. Stoga se usavršavaju tvrde prevlake postojane na koroziju i oksidaciju, poput Ta_xC i Cr_xC_y, koje praktično ne sadrže pore i pukotine. U tom smislu od važnosti su i tvrde, oksidacijske postojane SiC prevlake [121].

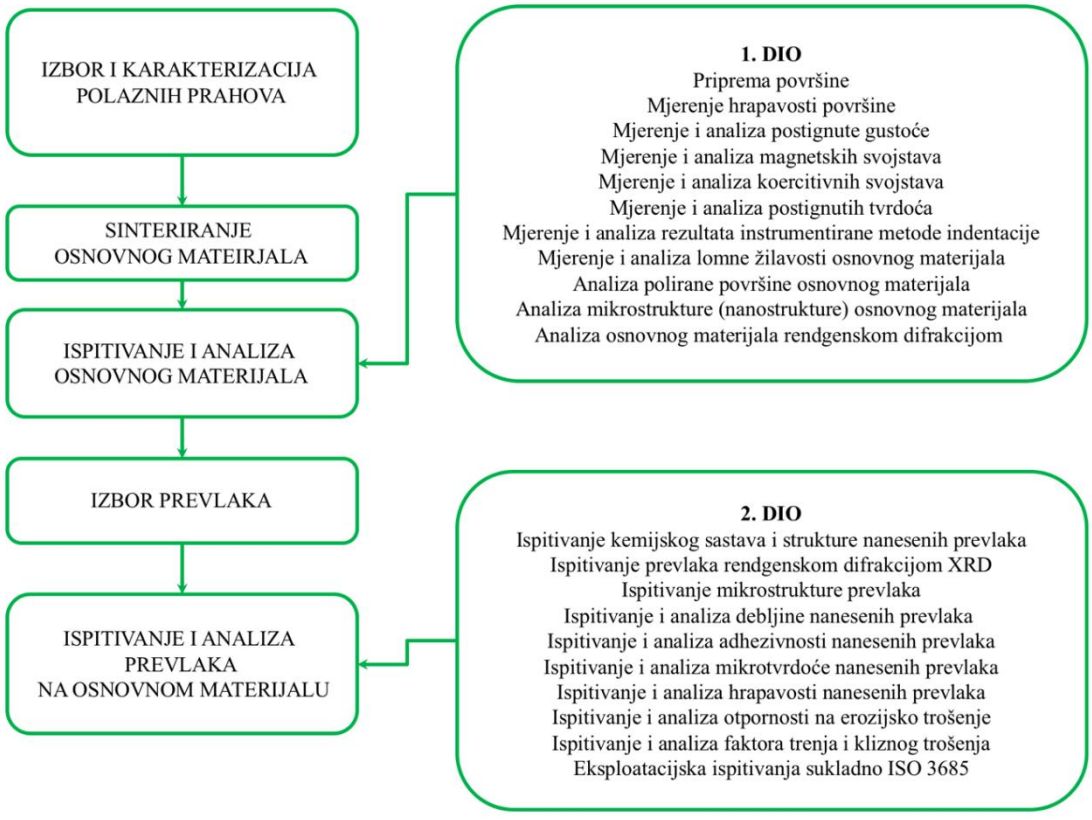
U današnje vrijeme kada se više od 80% svih reznih alata za tokarenje i 70% reznih alata za glodanje prevlači primat na tržištu reznih alata ima najnovija generacija višeslojnih prevlaka koje posjeduju točno dizajnirana svojstva za određenu namjenu, a nekoliko takvih tvrdih i super-tvrdih prevlaka predstavlja avangardne dosege na ovom području [122].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio doktorskoga rada, čije su teorijske osnove opisane u prethodnim poglavljima, prikazan je hodogramom aktivnosti na slici 5.1 i uključuje pet osnovnih faza:

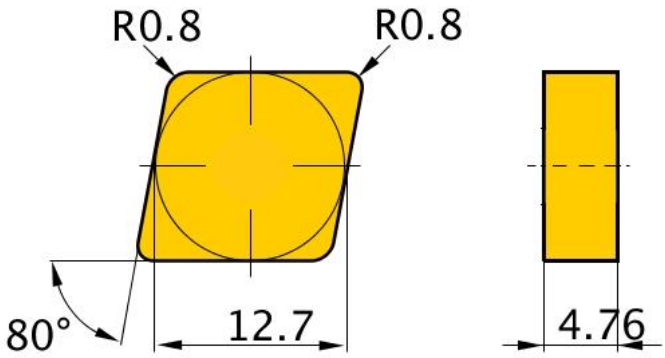
- izbor i karakterizacija polaznih prahova,
- sinteriranje osnovnog materijala,
- ispitivanje i analiza osnovnog materijala,
- izbor prevlaka i postupka prevlačenja
- ispitivanja i analiza prevlaka na osnovnom materijalu.

U prvom dijelu koji se odnosi na izbor i karakterizaciju polaznih prahova te sinteriranje materijala, provedena je serija ispitivanja u svrhu određivanja parametara kojima se postiže nanostrukturna građa tvrdog metala bez prisutnosti nepoželjnih mikrostrukturnih defekata, a sve s ciljem daljnjeg razvoja prevlaka u drugoj fazi rada.



Slika 5.1 Hodogram aktivnosti eksperimentalnog dijela

Za geometriju sinteriranog uzorka odabrane su oblik i dimenzije komercijalno dostupnog reznog alata iz kataloga firme Widia, oznake SNGN120408 sukladno katalogu proizvođača, slika 5.2.



S — Oblik alata

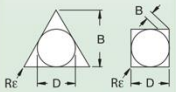
H	Hexagon	120°
O	Octagon	135°
P	Pentagon	108°
R	Round	–
S	Square	90°
T	Triangular	60°
C D E M V	Rhomboid	80° 55° 75° 86° 35°
W	Trigon	80° with enlarged corner angles
L	Rectangular	90°
A B N/K	Parallelogram	85° 82° 55°

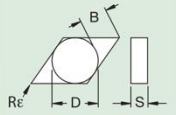
N — Izlazni kut alata

A	3°
B	5°
C	7°
D	15°
E	20°
F	25°
G	30°
N	0°
P	11°
O	Indicated for other clearance angles requiring descriptions.

G — Klasa tolerancije

Tolerances apply prior to edge prep and coating





D = Theoretical diameter of the insert inscribed circle
S = Thickness
B = See figures below

tolerance class	tolerance on "D"	tolerance on "B"	tolerance on "S"
C	±0,025	±0,013	±0,025
H	±0,013	±0,013	±0,025
E	±0,025	±0,025	±0,025
G	±0,025	±0,025	±0,013
M	See tables on next page		±0,013
U	See tables on next page		±0,013

N — Značajke alata

N	
R	
F	
A	
M	
G	
W	
T	
Q	
U	
B	
H	
C	
J	
X V	Special Design

12 — Veličina alata

"D" mm	C	D	R	S	T	V	W
3,97	S4	04	03	03	06	–	–
4,76	04	05	04	04	08	08	S3
5,56	05	06	05	05	09	09	03
6,00	–	–	06	–	–	–	–
6,35	06	07	06	06	11	11	04
7,94	08	09	07	07	13	13	05
8,00	–	–	08	–	–	–	–
9,52	09	11	09	09	16	16	06
10,00	–	–	10	–	–	–	–
11,11	11	13	11	11	19	19	07
12,00	–	–	12	–	–	–	–
12,70	12	15	12	12	22	22	08
14,29	14	17	14	14	24	24	09
15,88	16	19	15	15	27	27	10
16,00	–	–	16	–	–	–	–
17,46	17	21	17	17	30	30	11
19,05	19	23	19	19	33	33	13
20,00	–	–	20	–	–	–	–
22,22	22	27	22	22	38	38	15
25,00	–	–	25	–	–	–	–
25,40	25	31	25	25	44	44	17
31,75	32	38	31	31	54	54	21
32,00	–	–	32	–	–	–	–

04 — Debljina alata

Simbol mm	Debljina mm
–	0,79
T0	1,00
01	1,59
T1	1,98
02	2,38
03	3,18
T3	3,97
04	4,76
05	5,56
06	6,35
07	7,94
9	9,52
11	11,11
12	12,70

08 — Radijus vršnog kuta

Simbol mm	Radijus mm
X0	0,04
01	0,1
02	0,2
04	0,4
08	0,8
12	1,2
16	1,6
20	2,0
24	2,4
28	2,8
32	3,2
00	
M0	round insert
–	

Slika 5.2 Oznake geometrije reznih pločica [42]

5.1 Izbor i karakterizacija polaznih prahova

Izbor polaznih prahova prvi je korak u izradi alata od tvrdog metala pri čemu je prednost dana prahovima nano veličine čestica. Polazne mješavine su sadržale sljedeće konstituenate:

- nano prah volframovog karbida (WC); proizvođač: H.C. Starck, Njemačka,
- prah kobalta (Co); proizvođač: Umicore, Kanada,
- inhibitori rasta zrna: vanadijev karbid (VC) i kromov karbid (Cr_2C_3).

Najvažnije karakteristike odabranih prahova prikazane su tablicom 5.1.

Tablica 5.1 Karakteristike odabranih prahova

Oznaka praha	Veličina zrna, µm	Specifična površina, m^2/g
WC DN 4-0	0,095	3,92
Co	0,640	2,96

Ukupno su pripremljene tri mješavine različitih udjela WC i Co prahova uz dodatke inhibitora rasta zrna prilagođene sastavu svake mješavine, tablica 5.2.

Tablica 5.2 Polazne mješavine za sinteriranje

Oznaka mješavine	Oznaka praha karbida	Inhibitori rasta zrna, maseni %	Sadržaj Co, maseni %
SH-5	WC DN 4-0	0,3 VC; 0,5 Cr_2C_3	5
SH-10		0,5 VC; 0,75 Cr_2C_3	10
SH-15		0,75 VC; 1,13 Cr_2C_3	15

Za kontrolu postupka sinteriranja te postizanje konačnog materijala bez neželjenih mikrostrukturnih defekata nužno je poznavanje kemijskog sastava WC praha koji je sastavni

dio svake polazne mješavine. Ova analiza preuzeta je iz certifikata proizvođača, a sadrži informacije o udjelima pojedinih kemijskih elemenata, kao i sadržaju inhibitora rasta zrna, te udjelima ugljika C_{ukupni} , $C_{slobodni}$ i C_{vezani}, tablica 5.3.

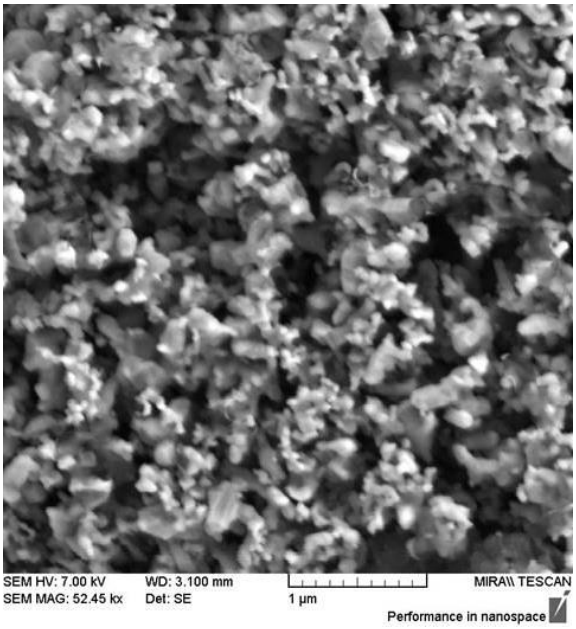
Tablica 5.3 Kemijska analiza polaznih WC prahova

Element	Jedinica	Oznaka praha WC DN 4-0
VC	%	0
Cr_3C_2	%	0,8
C_{ukupni}	%	6,24
$C_{slobodni}$	%	0,2
C_{vezani}	%	6,04
O	%	0,37
Al	ppm	<3
Ca	ppm	<3
Co	ppm	5
Cr	ppm	-
Fe	ppm	53
Na	ppm	<1
Ni	ppm	4
Si	ppm	14
S	ppm	13
W	%	ostatak

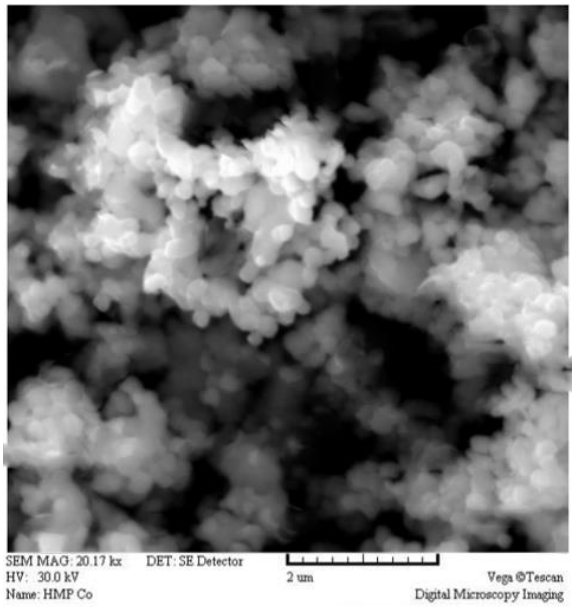
U svrhu određivanja fizikalnih svojstava prahova prije samog postupka sinteriranja provedene su analize prahova i to:

- WC praha na skenirajućem elektronskom mikroskopu s emisijom polja, FESEM (proizvođač: Tescan, Češka, vrsta: MIRA//LMU) na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Tekstilno tehnološkog fakultetu u Zagrebu,
- Co praha na skenirajućemu elektronskom mikroskopu proizvođača: Tescan, Češka, tip: Vega, smještenom u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje

Analizirani WC prah prikazan je slikom 5.3, a Co prah slikom 5.4.



Slika 5.3 Snimka WC praha oznake WC DN 4-0



Slika 5.4 Snimka Co praha

Zbog svojih dimenzija čestice WC praha aglomeriraju, tj. sraščuju jedna uz drugu, a raspoloživim tehnikama prosijavanja ovo se nije moglo izbjeći. Usprkos tome, analizom slike može se zaključiti da su čestice zaobljenog oblika, što upućuje na to da su prahovi dobiveni postupkom atomizacije ili kemijske redukcije. Čestice Co praha su također kuglastog oblika, što ponovo ukazuje na postupak proizvodnje putem atomizacije. Čestice oba praha su približno ujednačene veličine.

Uz to specifična površina čestica praha određena je BET metodom od strane proizvođača, te ona iznosi 3,92 m^2/g za prah WC odnosno 2,96 m^2/g za Co prah.

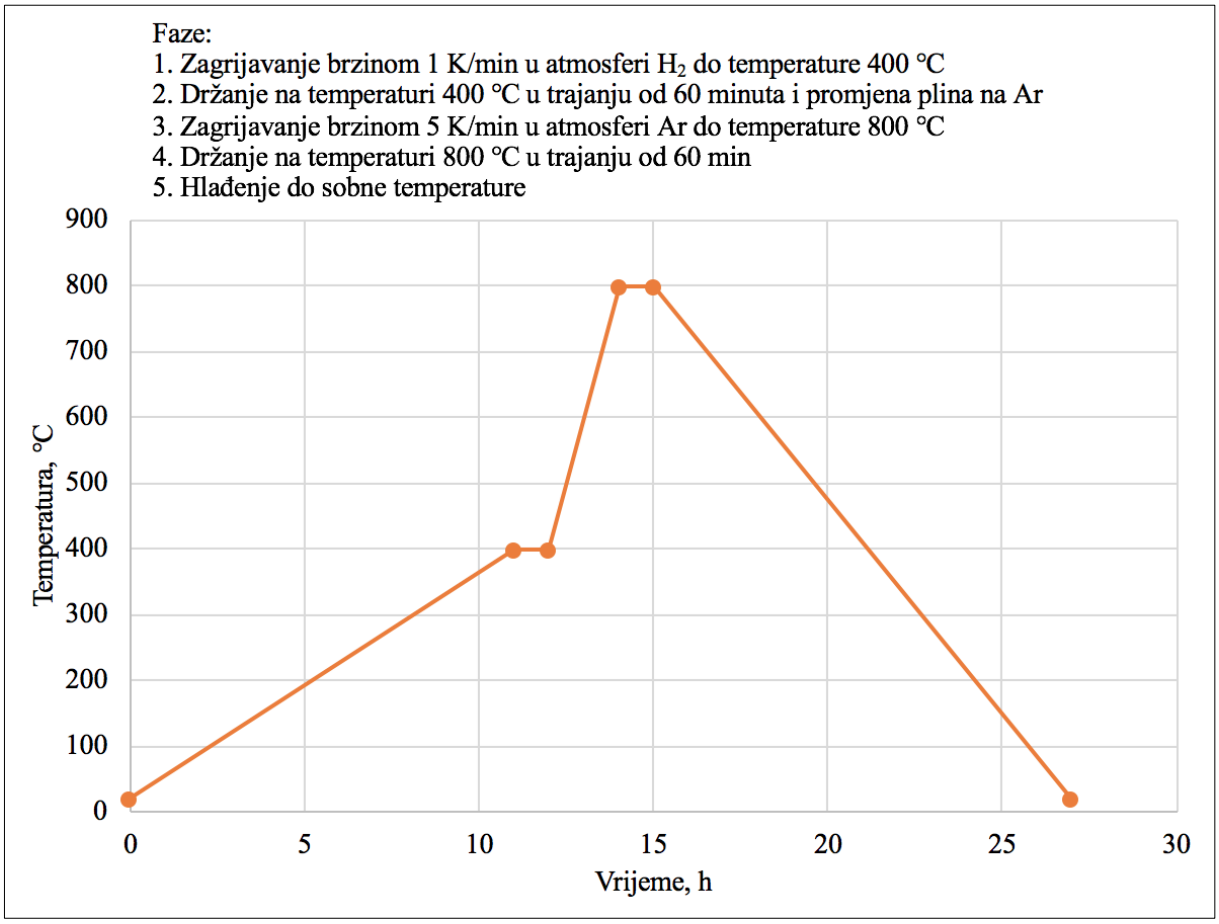
5.2 Sinteriranje osnovnog materijala

Sinteriranje materijala je provedeno u Fraunhofer institutu IKTS u Dresdenu postupkom sinter-HIP-a koji uključuje sinteriranje u vakuumu i toplo izostatičko prešanje u jednom ciklusu. Predsinteriranje i sinteriranje provedeno je u peći FCT Anlagenbau GmbH, oznake: FP W 280/600-3-2200-100-PS. Nakon faze predsinteriranja uzorcima je izmjerena masa kako bi se osiguralo potpuno uklanjanje veziva.

Preliminarnim istraživanjima u nekoliko iteracija određeni su optimalni parametri postupka uklanjanja veziva kao i samog sinteriranja pri čemu se vodilo računa da postoje stanovite razlike unutar različitih šarži istog praha i njihovog deklariranog sastava od strane proizvođača zbog još uvijek nedovoljno ovladanog tehnološkog postupka proizvodnje koji bi jamčio identičnu kvalitetu visokočistih prahova s obzirom na sastav i čistoću. Za svaku mješavinu prahova individualno je prilagođen sadržaj inhibitora rasta zrna kao i udjela ugljika u atmosferi za sinteriranje. Prilagođavanjem udjela ugljika nastojalo se izbjeći stvaranje neželjene η – faze kao i nevezanog ugljika. Udjeli ugljika za pojedine mješavine iznosili su:

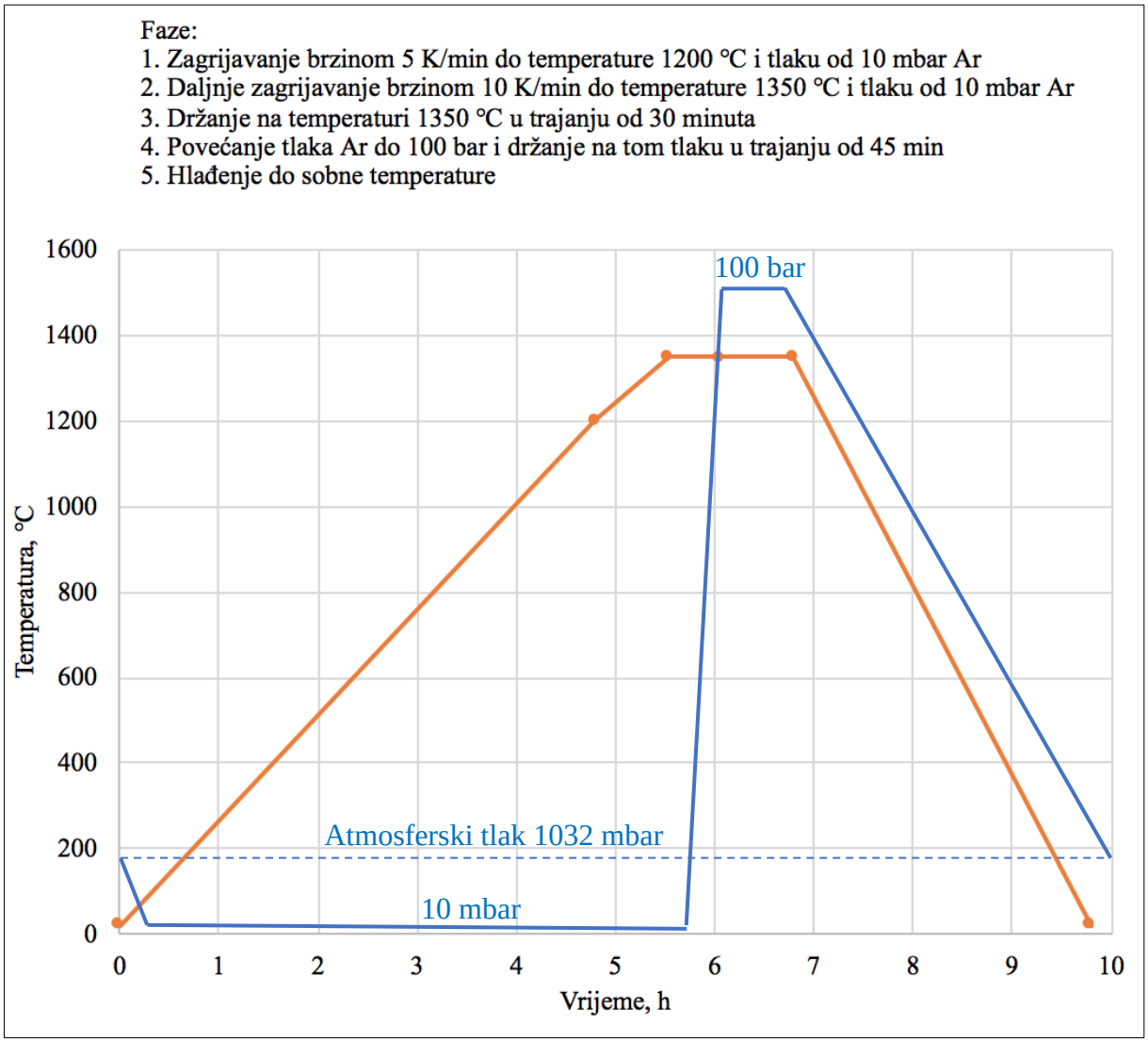
- 0, 275 % C za mješavinu SH-5,
- 0, 250 % C za mješavinu SH-10,
- 0, 150 % C za mješavinu SH-15.

Uklanjanje veziva tijekom faze predsinteriranja je provedeno uz parametre prikazane dijagramom na slici 5.5. Odabrane brzine zagrijavanja osiguravaju progrijavanje uzorka u cijelosti dok prisutnost intertnog plina argona onemogućava utjecaj vanjske atmosfere.



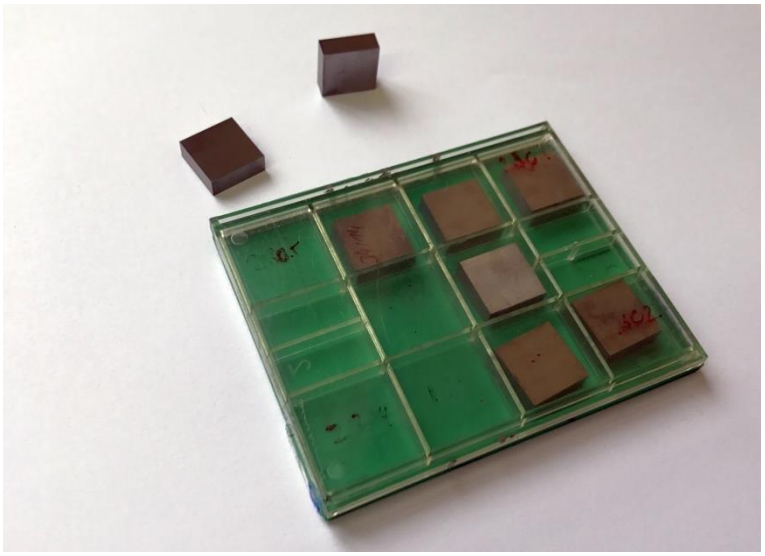
Slika 5.5 Dijagram postupka predsinteriranja

Nakon toga slijedio je sam postupak sinteriranja čiji je shematski prikaz predočen slikom 5.6.



Slika 5.6 Dijagram postupka sinteriranja

Na slici 5.7 prikazani su sinterirani uzorci tvrdog metala.



Slika 5.7 Uzorci mješavine SH-5 nakon sinteriranja

Ukupno je proizvedeno 45 uzorka, po 15 za svaki pojedini sastav. Svi uzorci određene skupine proizvedeni su pod istim parametrima kako bi se izbjegle varijacije u strukturi i sastavu.

5.3 Ispitivanje svojstava osnovnog materijala

Svojstva osnovnog materijala ispitana su nerazornim ispitivanjima koja prednjače u brzoj kontroli kvalitete sinteriranog proizvoda. Nakon svega nekoliko minuta nakon vađenja uzoraka iz peći moguće je dobiti informacije o kvaliteti provedenog sinteriranja kao i svim postupcima koji su prethodili sinteriranju i tako uzročno posljedično utjecali na svojstva konačnog proizvoda.

5.3.1 Mjerenje gustoće

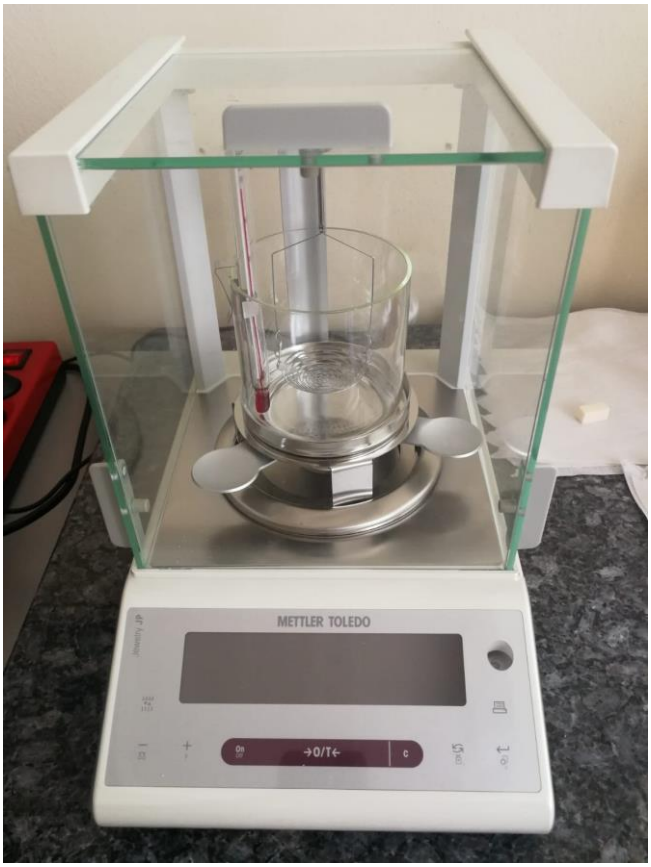
Gustoća uzoraka nakon konsolidacije, koja indirektno pruža informaciju o stupnju poroziteta, osnovna je mjera kvalitete provedenog sinteriranja.

Vrijednosti gustoće najvećim djelom ovise o udjelima i gustoćama pojedinih konstituenta (WC, Co, inhibitora rasta zrna). Gustoće konstituenata polaznih mješavina sažete su u tablici 5.4.

Tablica 5.4 Vrijednosti gustoće polaznih prahova

Konstituent	**WC**	**Co**	**VC**	**Cr_2C_3**
Gustoća, g/cm^3	15,65	8,95	5,77	6,43

Vrijednosti gustoće uzoraka određene su komparativnom metodom vaganjem uzoraka na zraku i u tekućini sukladno normi HRN EN ISO 3369: 2011 [123]. Pri tom je određena masa uzorka na zraku pri sobnoj temperaturi i uspoređena s masom uzoraka uronjenog u destiliranu vodu sobne temperature. Mjerenja gustoće su provedena pri temperaturi 23,6 °C na uređaju proizvođača Metler Toledo u Laboratoriju za inženjersku keramiku Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a koji je prikazan na slici 5.8.



Slika 5.8 Uređaj za mjerenje gustoće Metler Toledo

Sukladno udjelima pojedinih komponenti u polaznim mješavinama i njihovim vrijednostima gustoće izračunata je teoretska gustoća ρ_{th} korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$\rho_{\text{th}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}} \tag{11}$$

gdje je:

- x_i- udio i-te komponente ($\sum x_{\text{i}} = 1$)
- ρ_i- gustoća i-te komponente, g/cm³

Usporedbom teoretske i izmjerene gustoće dobiva se podatak o stupnju poroziteta sinteriranog proizvoda, tablica 5.5. Također ova metoda predstavlja jedan od načina za otkrivanje η – karbida oblika W_6Co_6C ili W_3Co_3C jer oni posjeduju nešto višu gustoću od dvofaznih konstituenata WC-Co sustava [33].

Mjerenja gustoće provedena su na tri uzorka iz svake serije, s tri ponavljanja po uzorku, tablica 5.5. Detaljni rezultati ispitivanja dani su u prilogu P.1.

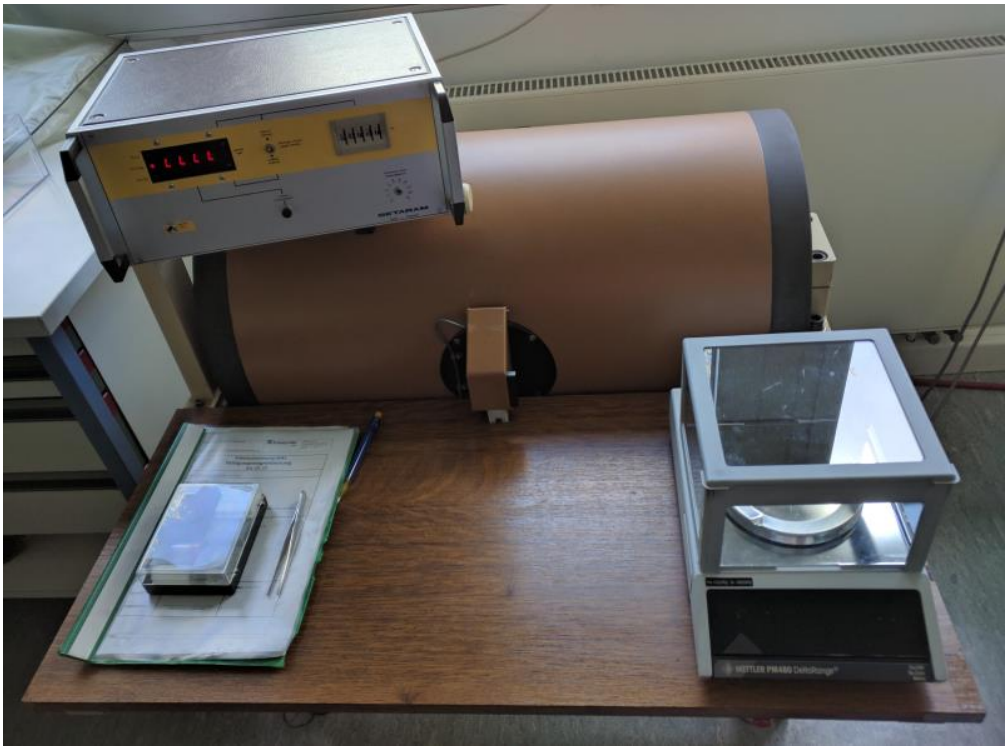
Tablica 5.5 Gustoće sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	Teoretska gustoća, g/cm³	Izmjerena gustoća, g/cm³	Relativna gustoća, %	Standardna devijacija, g/cm³
SH-5	14,91	14,914	100,030	0,005
SH-10	14,30	14,318	100,124	0,010
SH-15	13,71	13,727	100,122	0,007

Vrijednosti gustoće nakon sinteriranja ukazuju na formiranje uzoraka neporozne strukture za sve ispitivane polazne mješavine. Ukoliko su vrijednosti gustoće jednake teoretskim tada su uzorci sinterirani bez prisutnosti poroziteta. Uz to moguće je izmjeriti i nešto više gustoće od teoretske kad se u mikrostrukturi pojavljuje η-faze. Također, unutar dvofaznog područja pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja vrijednosti gustoće mogu malo varirati što je također jedan od mogućih razloga relativne gustoće koja nadmašuje 100 %.

5.3.2 Mjerenje magnetskih svojstava

Mikrostrukturna karakterizacija WC-Co tvrdih metala uključuje mjerenja magnetskih svojstava provedena u Fraunhofer institutu IKTS u Dresdenu. Mjerenjem magnetske zasićenosti M_S na uređaju sigmameter proizvođača Setaram Instrumentation, Francuska, vrste D6025 (slika 5.9) ispitana je prisutnost η-faze i nevezanog ugljika. Ova mjerenja omogućuje prisutnost feromagnetske kobaltne faze.



Slika 5.9 Uređaj za mjerenje magnetske zasićenosti

Rezultati mjerenja magnetskih svojstava provedeni su sukladno normi DIN ISO 3326:2013 [124] i prikazani tablicom 5.6. Mjerenja su provedena na tri uzorka svake mješavine, a detalji ispitivanja dani su u prilogu P.2.

Tablica 5.6 Rezultati mjerenja magnetskih svojstava

Oznaka mješavine	Magnetsko zasićenje, μTm³/kg	Relativno magnetsko zasićenje, %	η – faza	Nevezani ugljik
SH-5	7,97	88,61	-	-
SH-10	14,47	78,73	-	-
SH-15	22,10	79,43	-	-

Na osnovi gore navedenih rezultata vidljivo je da pravilnim prilagođavanjem atmosfere sinteriranja nije došlo do stvaranja mikrostrukturnih defekata u obliku η-faze i nevezanog ugljika, te su dobiveni uzorci prikladni za daljnja istraživanja.

5.3.3 Mjerenje koercitivnih svojstava

Mjerenjima koercivnosti H_C, koja su također provedena u institutu Fraunhofer IKTS u Dresdenu na uređaju koerzimat vrste 1.096, proizvođača Foerster, Njemačka (slika 5.10), određene su približne vrijednosti veličine WC zrna u pojedinim skupinama sinteriranih uzoraka. Mjerenja su provedena na po tri uzorka iz svake serije, a rezultati mjerenja dani su tablicom 5.7 te detaljno prikazani u prilogu P.3.

Slika 5.10 Uređaj za mjerenje koercitivnih sila

Tablica 5.7 Rezultati mjerenja koercitivnih svojstava

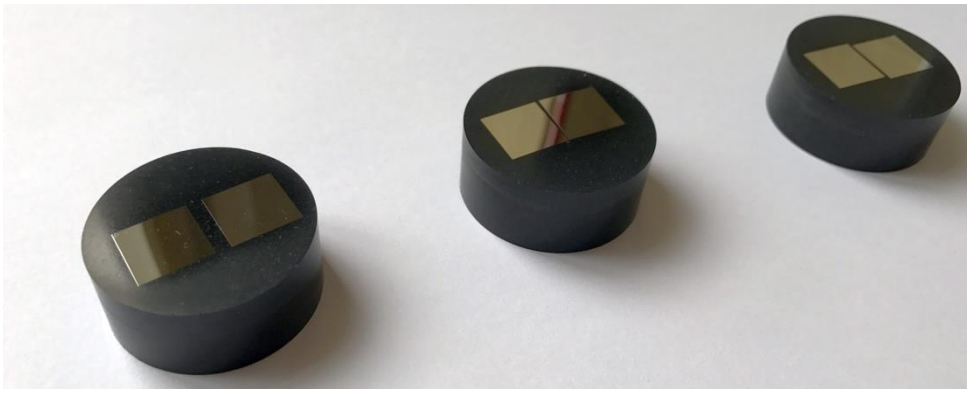
Oznaka mješavine	Koercitivna sila, kA/m	Veličina zrna, μm
SH-5	51,81	< 0,2
SH-10	41,73	< 0,2
SH-15	37,23	< 0,2

Mjerenja koercitivne sile potvrđuju prisutnost zrna WC veličine < 0,2 μm, dakle u nano području.

5.3.4 Metalografska priprema površine osnovnog materijala

Za potrebe kvalitativne i kvantitativne analize mikrostrukture i određivanja mehaničkih svojstava tvrdih metala, uzorci su zaliveni, pri temperaturi 143 °C, u polimernu masu DuroFast proizvođača Struers, Njemačka pomoću Buehlerove pneumatske preše i metalografski pripremljeni u skladu s preporukama za ovu vrstu materijala. DuroFast je posebno razvijena masa za zalijevanje koja omogućuje izvrsnu postojanost ruba uzorka prilikom pripreme čime

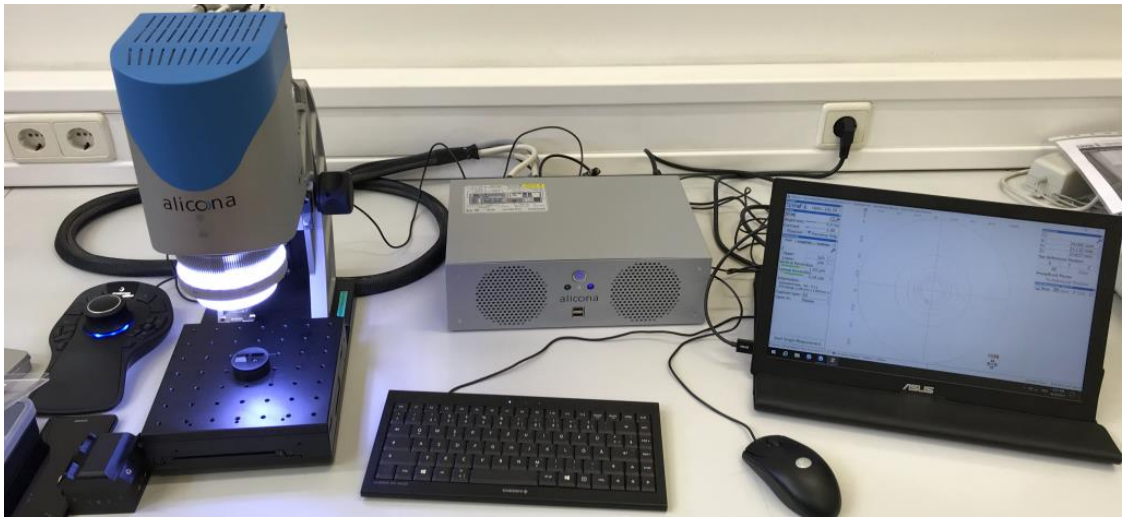
se izbjegava pojava ulegnuća na mjestima spoja tvrdog metala i polimerne mase što bi kod daljnje pripreme moglo uzrokovati otupljenje rezne oštrice samog alata. Brušenje uzoraka provedeno je na automatskoj polirki proizvođača Buehler Ltd, SAD pomoću brusnog papira granulacije P120 uz vodeno hlađenje pri brzini od 300 okr./min i sili pritiska 180 N u trajanju od 15 minuta. Nakon brušenja i čišćenja uzorci su polirani u 3 koraka. U prvoj fazi korištena je podloga proizvođača Struers oznake MD Allegro i dijamantna pasta veličine čestica 9 μm pri brzini 150 okr./min i sili pritiska od 210 N u vremenu od 5 min. Pri istoj sili i brzini proveden je i drugi korak poliranja korištenjem dijamantne paste 6 μm i podloge MD-Largo proizvođača Struers u trajanju 10 min. U trećem koraku uzorci su polirani pastom veličine čestica 3 μm na podlozi DP-Dac pri sili 150 N u vremenskom periodu od 8 min. Između pojedinih stadija poliranja uzroci su ultrazvučno čišćeni kako bi se izbjegla kontaminacija podloge česticama zaostalim nakon prethodne faze poliranja. Slika 5.11 prikazuje uzorke tvrdog metala nakon provedene metalografske pripreme.



Slika 5.11 Metalografski pripremljeni uzorci SH-5 (lijevo), SH-10 (sredina) i SH-15 (desno)

5.3.4.1. *Mjerenje hrapavosti površine prije i nakon metalografske pripreme*

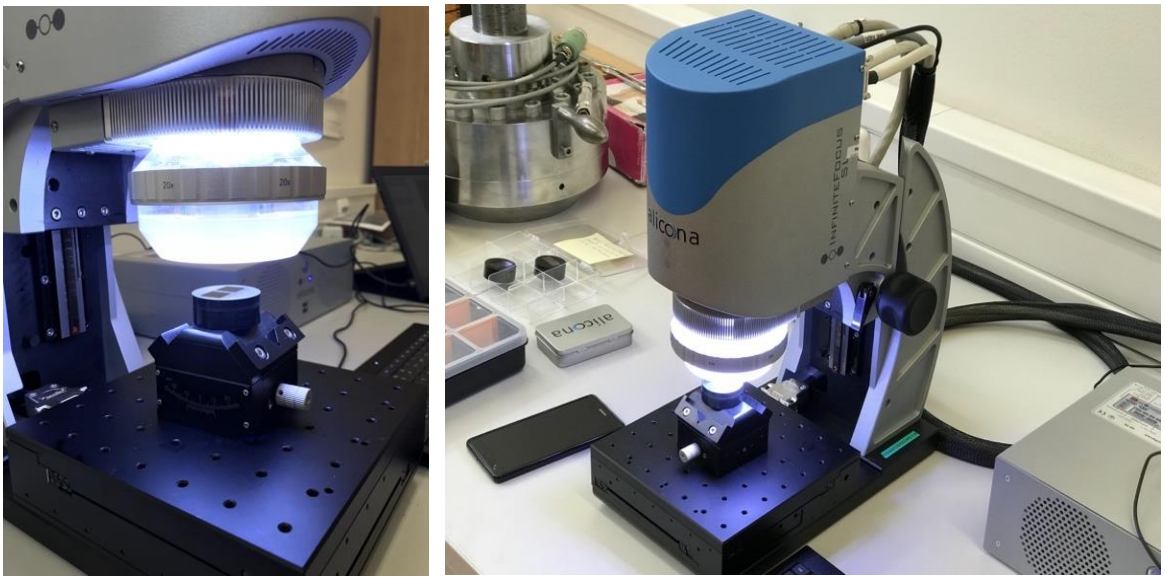
U današnjem modernom razvoju alata informacije o linijskoj hrapavosti i profilu površine pokazale su se nedostatnima jer ne pružaju potpune informacije o tome kako poboljšati kvalitetu spoja između osnovnog materijala i prevlake pa se prednost daje optičkim uređajima za određivanje hrapavosti koji daju cjelovitu sliku o površinskoj hrapavosti i prisutnim mikrogeometrijskim nepravilnostima. Za mjerenja hrapavosti površine korišten je 3D mikro koordinatni mjerni uređaj "*InfiniteFocus*" XL200 G5 proizvođača Bruker Alicona, slika 5.12.



Slika 5.12 Uređaj za mjerenje hrapavosti površine

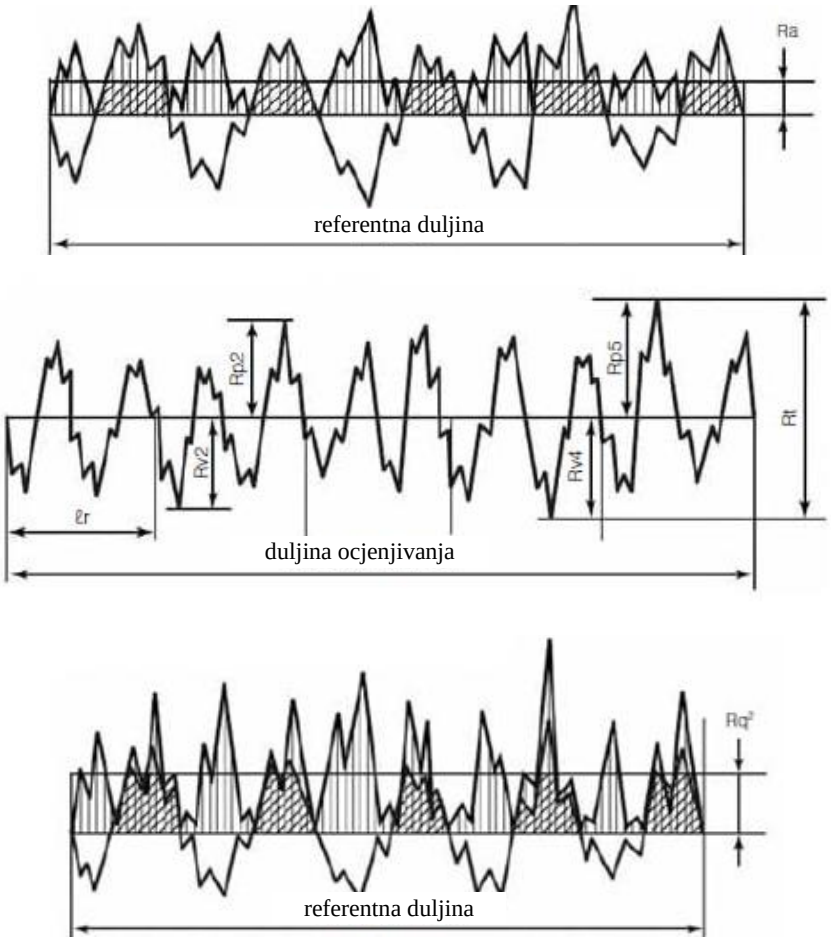
Fokusna varijacija kombinira malu dubinu fokusa optičkog sustava s vertikalnim skeniranjem kako bi se dobila topografska informacija iz varijacije fokusa. Glavna komponenta sustava je precizni optički sustav koji je opremljen zrcalom za razdvajanje svjetlosne zrake. Svjetlo koje izlazi iz bijelog izvora ulazi u optičku putanju sustava i preko objektiva usmjerava se na uzorak. Ovisno o topografiji ispitne površine svjetlo se može difuzno raspršivati ili reflektirati u jednom smjeru. Sve zrake odbijene od uzorka udaraju o leću objektiva preko senzora osjetljivog na svjetlo i algoritmi pretvaraju u 3D informacije koje daju stvarnu sliku o topografiji površine uz veliku dubinu polja. To se postiže analizom varijacije fokusa duž vertikalne osi. S obzirom na malu dubinu polja optike, oštro se snimaju samo male površine objekta. Razlučivost dakle ovisi samo o odabranom objektivu, a može sezati i do 10 nm. Time su primjenom ovog sustava eliminirani svi nedostatci fizičkog ticala koje putuje po površini i bilježi linijsku hrapavost.

Kako su svi uzorci određenih serija pripremljeni na isti način u rezultatima su prikazane hrapavosti za jedan uzorak iz svake skupine koje se mogu uzeti meritornima za cijelu seriju uzoraka. Sva mjerenja su provedena s objektivom povećanja 20 puta (slika 5.13).



Slika 5.13 Ispitivanje površinske hrapavosti

Linijski parametri hrapavosti definirani normom ISO 4287:1997 [125] prikazani su slikom 5.14, dok površinski uključuju te iste parametre ali određene na dijelu površine.



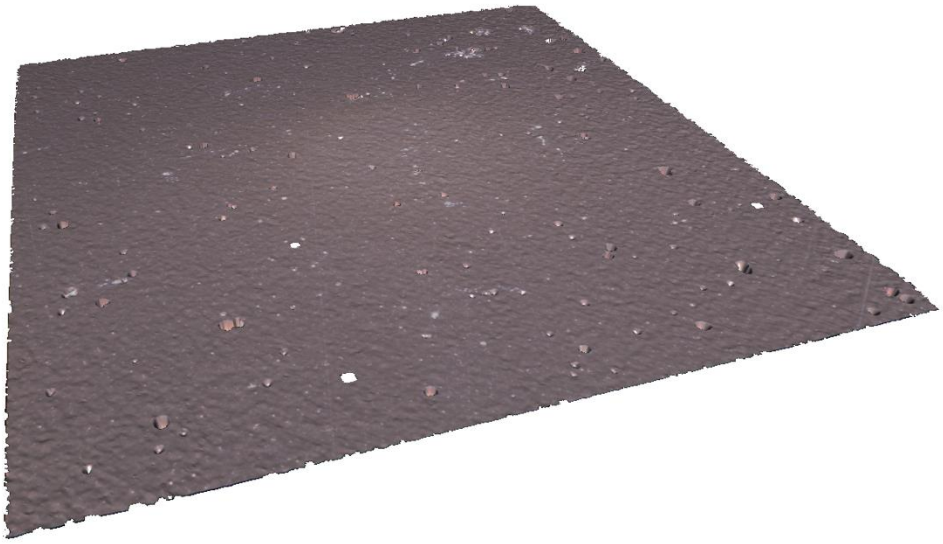
Slika 5.14 Parametri linijske hrapavosti [125]

Obje informacije važne su iz razloga što se u eksploataciji zapravo rabe alati koji nemaju metalografski pripremljene (polirane) površine te se na taj način imitira industrijski proizveden tvrdometalni alat dok je prisutnost polirane površine bitna jer omogućuje provedbu ispitivanja brazdanjem i mjerenjem nanotvrdoće. Kako je površinskim parametrima hrapavosti S_a, S_q, S_z obuhvaćen veći dio površine, ispitivanja su provedena na jednom uzorku svake serije bez ponavljanja. Tablicom 5.7 predočeni su parametri hrapavosti površine R_a, R_q, Rz, S_a, S_q, S_z prije i nakon metalografske pripreme.

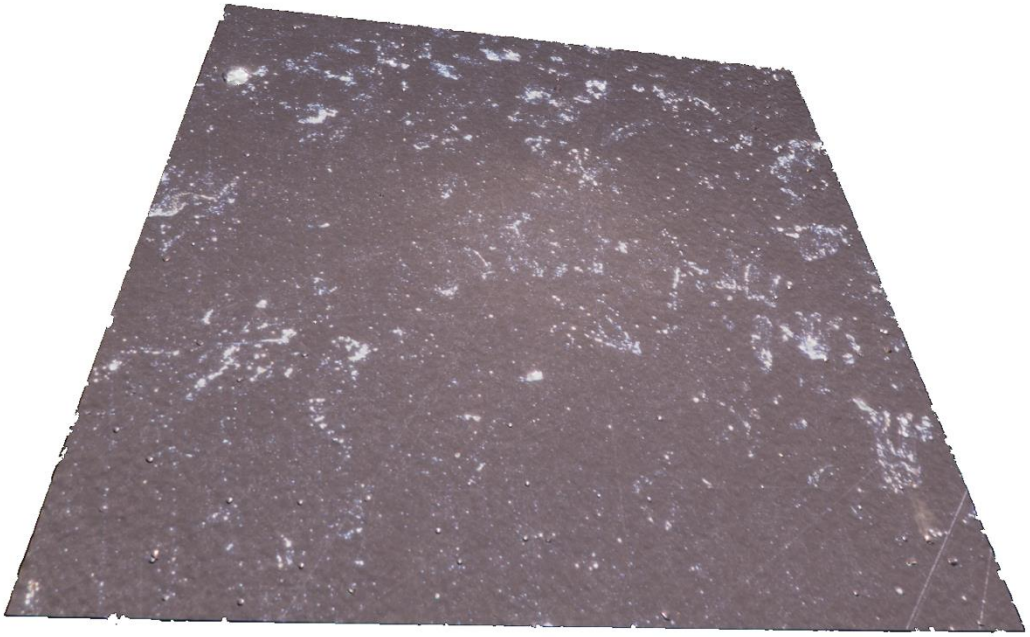
Tablica 5.8 Parametri hrapavosti površine uzoraka

Oznaka uzorka	Parametri hrapavosti µm					
	R_a	R_q	R_z	S_a	S_q	S_z
SH-5-1	0,196	0,329	1,554	0,416	0,518	4,555
SH-5-1 nakon pripreme	0,124	0,152	0,580	0,199	0,834	42,702
SH-10-1	0,146	0,288	1,242	0,379	0,493	6,806
SH-10-1 nakon pripreme	0,088	0,112	0,549	0,149	0,242	20,537
SH-15-1	0,148	0,292	1,361	0,359	0,458	4,544
SH-15-1 nakon pripreme	0,069	0,090	0,411	0,123	0,203	20,796

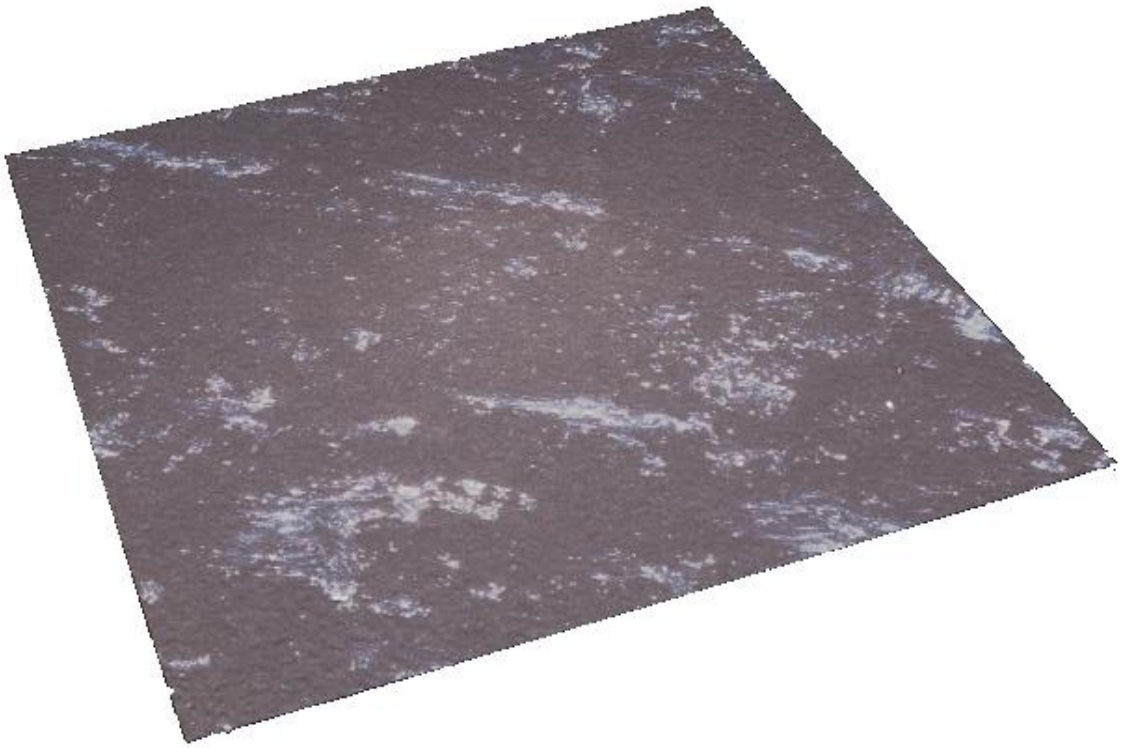
Topografija površine nakon metalografske pripreme uzoraka prikazana je slikama 5.15, 5.16 i 5.17. Uspoređujući ove prikaze kao i izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti vidljivo je da smanjenjem udjela Co hrapavost raste kao posljedica otežane pripreme uzorka zbog prisutnosti veće količine tvrđe karbidne faze.



Slika 5.15 Topografija površine uzorka serije SH-5



Slika 5.16 Topografija površine uzorka serije SH-10



Slika 5.17 Topografija površine uzorka serije SH-15

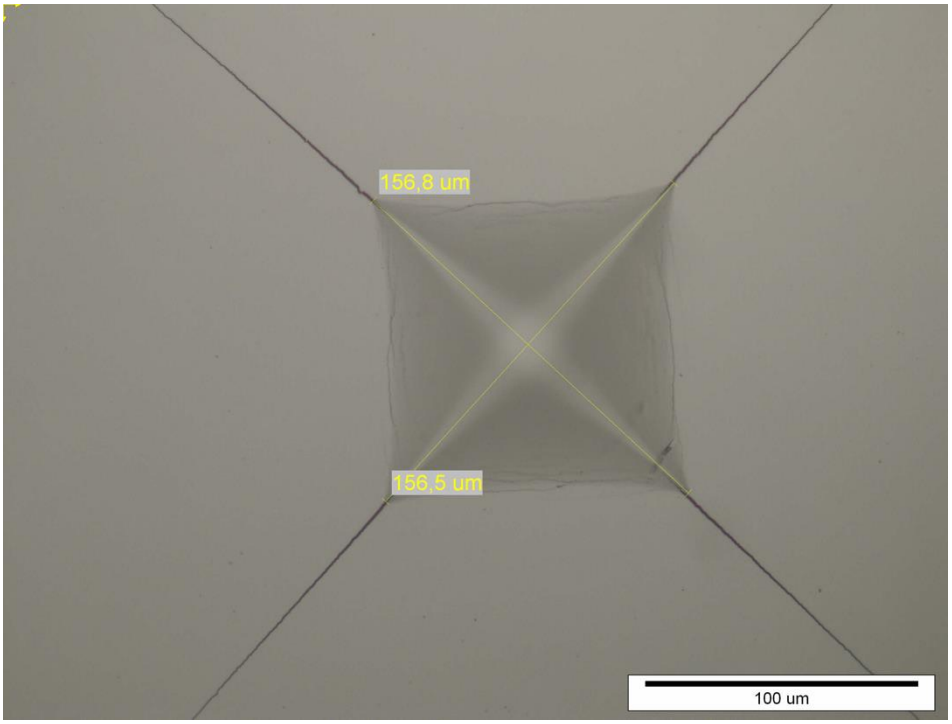
5.3.5 Mjerenje tvrdoće

Mjerenja tvrdoće tvrdometalnih uzoraka provedena su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje na referentnom etalonu tvrdoće, proizvođača Indentec, Velika Britanija, tip: 5030 TKV, prikazanom na slici 5.18.

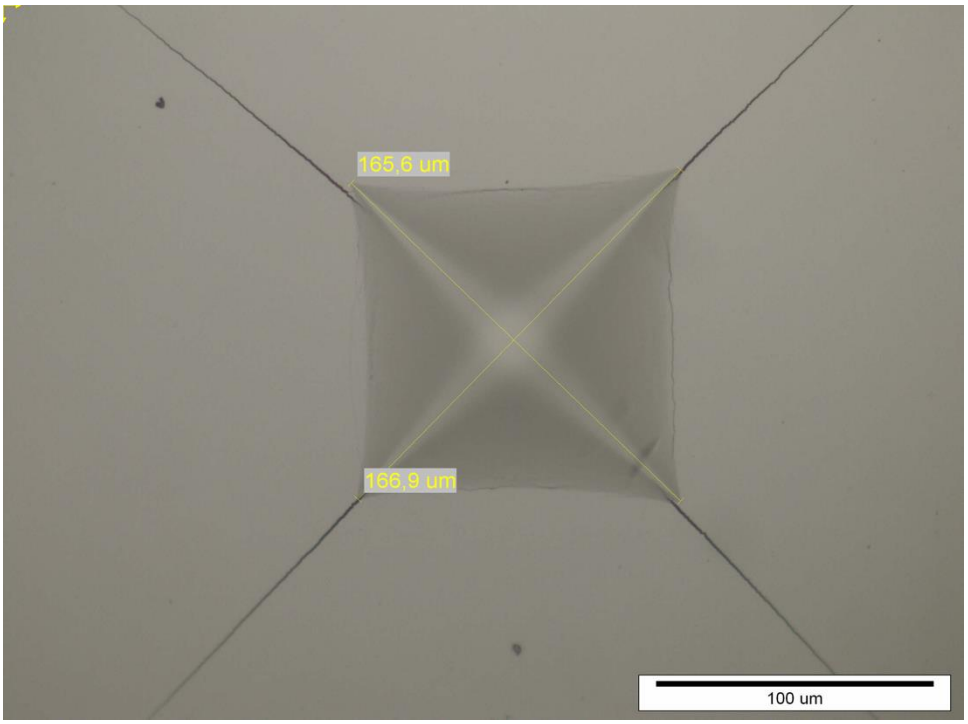
Slika 5.18 Referentni etalon tvrdoće proizvođača Indentec

Ispitivanja tvrdoće provedena su na po 3 uzorka iz svake serije te su na svakom uzorku načinjena 3 mjerenja, primjenom opterećenja od 30 x 9,81 N što odgovara mjernoj metodi HV30 sukladno zahtjevima norme HRN EN ISO 6507-1:2018 [44].

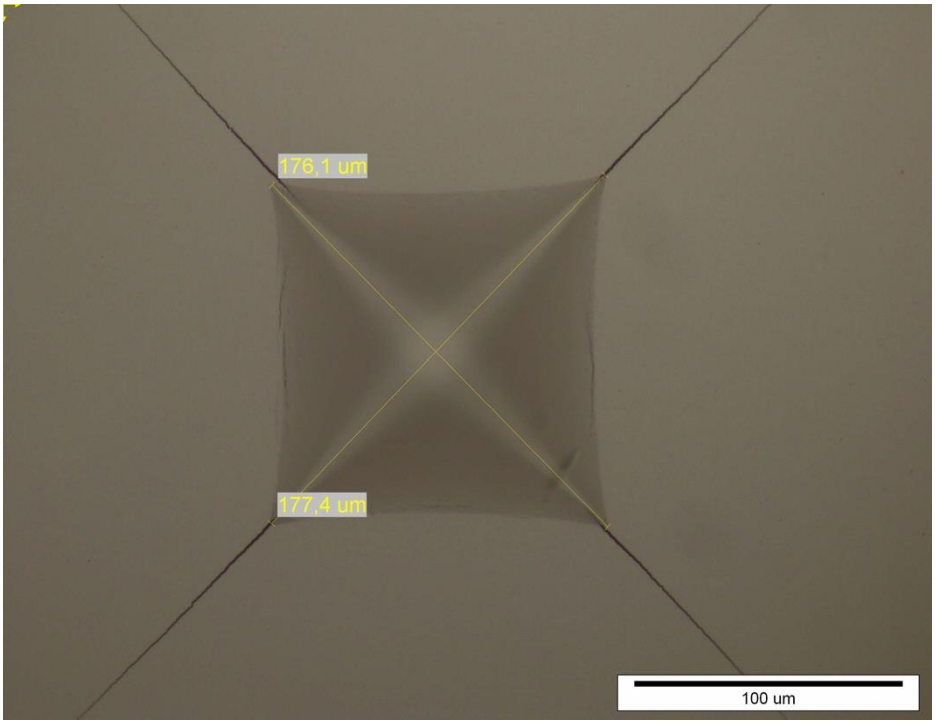
Otisak nastao utiskivanjem Vickersove piramide na metalografski pripremljenu ispitnom uzorku serije SH-5, SH-10 i SH-15 predočen je slikama 5.19, 5.20 i 5.21. Uz otisak prikazane su i pukotine koje se šire iz vrhova otiska čija je duljina kasnije korištena kod određivanja lomne žilavosti. Otisci su snimljeni na metalografskom invertnom mikroskopu Olympus, Japan, vrste GX51F-5, s integriranom digitalnom kamerom DP25.



Slika 5.19 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-5



Slika 5.20 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-10



Slika 5.21 Otisak Vickersovog indentora na uzorku SH-15

Prosječni rezultati mjerenja tvrdoće prikazani su tablicom 5.9. Ispitivanja su provedena na tri uzorka svake serije mješavine s po tri ponavljanja po uzorku, a detalji su dani u prilogu P.4. Usporedbom izmjerenih tvrdoća za ovu vrstu metala, uzimajući u obzir sadržaj kobalta, vidljivo je da se one podudaraju s dostupnim literaturnim podacima (vidi sliku 2.10) iz čega se indirektno može potvrditi da se radi o tvrdom metalu izrazito male veličine zrna u rasponu od ultrafine do nano razine.

Tablica 5.9 Prosječni rezultati mjerenja tvrdoće sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	Tvrdoća, HV30	Standardno odstupanje, HV30
SH-5	2268,3	7,7
SH-10	2014,5	4,6
SH-15	1780,9	3,2

Iz prikazanih rezultata vidljivo je smanjenje tvrdoće s porastom udjela kobalta uz vrlo malo rasipanje vrijednosti izmjerenih tvrdoća što upućuje na postojanje homogene mikrostrukture.

5.3.6 Mjerenje instumentiranom metodom indentacije

Mjerenja instrumentiranom metodom indentacije su provedena na ultra mikro tvdromjeru DUH 211S proizvođača Shimadzu, SAD (slika 5.22.) smještenom u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Sva ispitivanja napravljena su sukladno normi HRN EN ISO 14577-1:2015 [68] koja opisuje metodu instrumentiranog ispitivanja utiskivanjem za određivanje tvrdoće i parametara materijala.

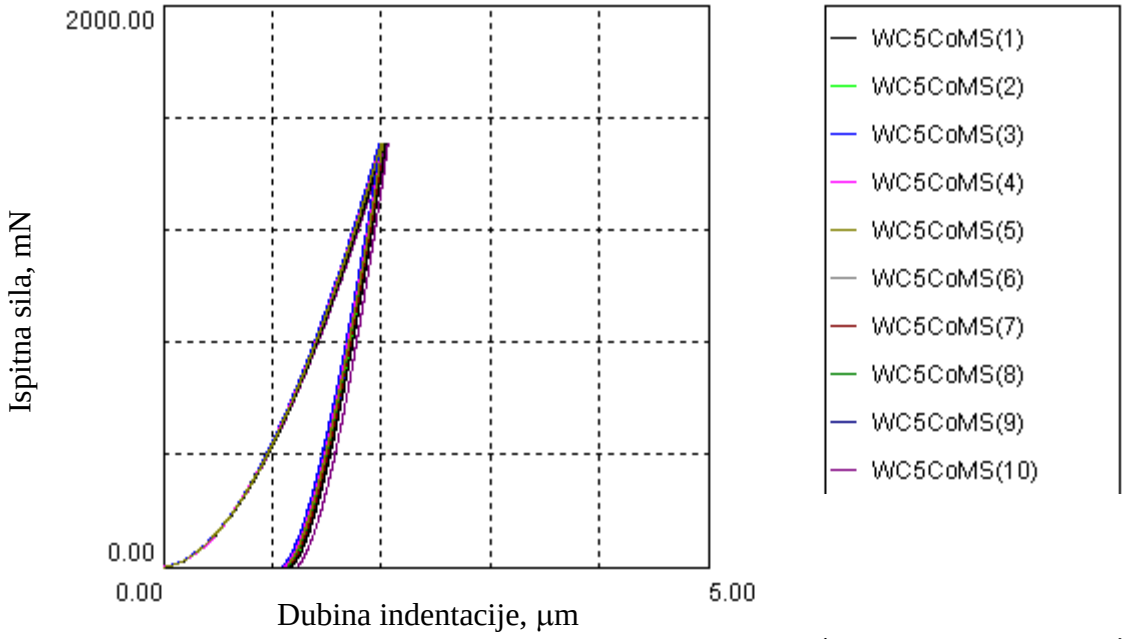
Ispitivanje je provedeno kako slijedi:

- Približavanje indentora ispitnoj površini dok senzor sile ne počinje bilježiti očitanje.
- Opterećivanje indentora do postizanja maksimalne sile utiskivanja uz regulaciju prirasta opterećenja kontrolom sile ili pomaka.
- Održavanje konstantne sile utiskivanja određeno vrijeme da bi se dobio relevantan podatak o veličini pomaka koji se može pripisati samoj konstrukciji uređaja.
- Rasterećenje utiskivača istom brzinom kao i pri opterećivanju sve dok sila ne padne na oko 10 % vrijednosti maksimalne sile.
- Potpuno rasterećenje pri kojem indentor više ne dodiruje ispitnu površinu uzorka.

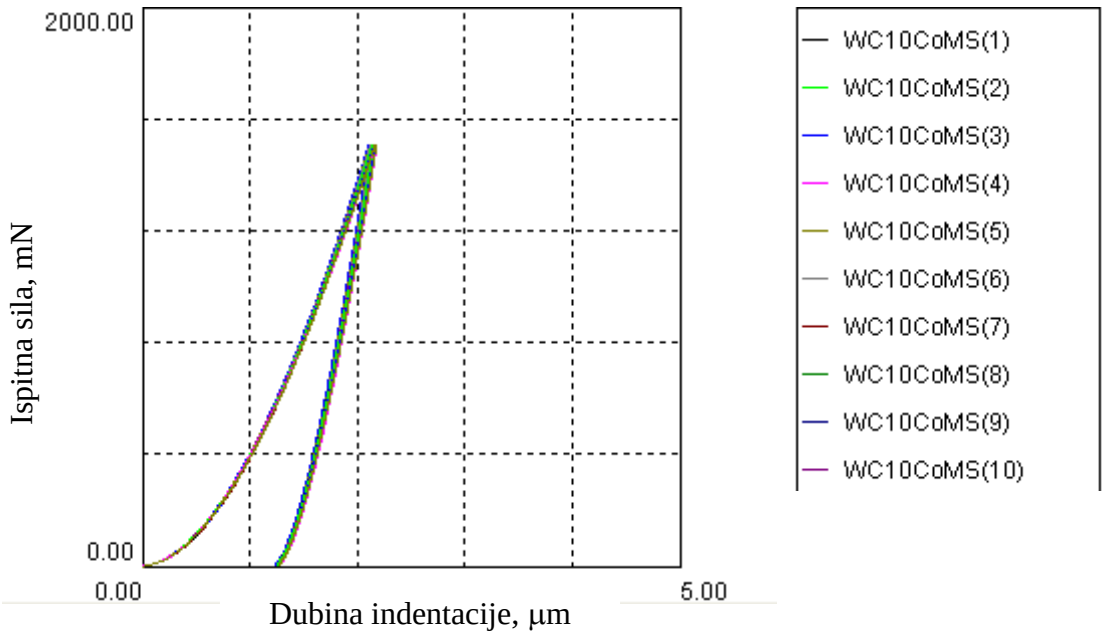
Slika 5.22 Uređaj za ispitivanje instrumentiranom metodom indentacije DUH 211S

Prilikom ispitivanja praćen je prirast sile i dubine prodiranja. Odabrana je maksimalna sila iznosa 1500 mN kako bi se izbjegli nepoželjni efekti poput potonuća (eng. *sink-in*) ili uzdignuća (eng. *pile-up*), kao što je to prikazano slikom 3.6. Odabirom ove sile također je zadovoljen i uvjet koji se tiče dubine prodiranja utiskivača koja mora biti veća od 1/20 parametra hrapavosti

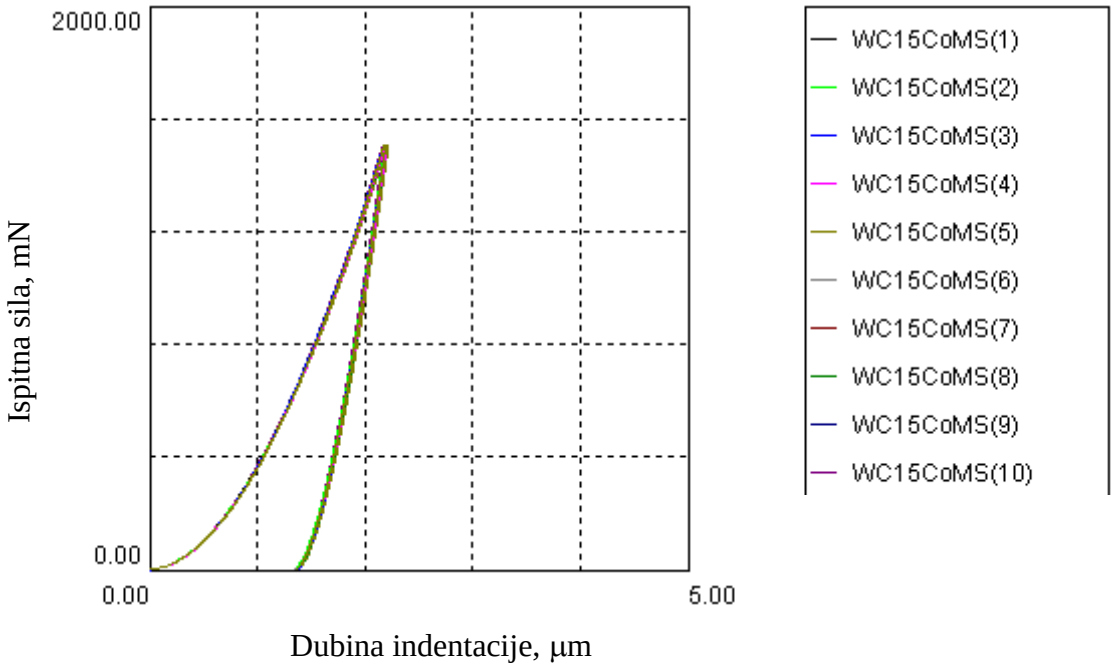
R_a. Slike 5.23, 5.24 i 5.25 prikazuju karakteristične dijagrame sila - dubina indentacije korištene pri određivanju modula elastičnosti uzoraka serija SH-5, SH-10 i SH-15.



Slika 5.23 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-5-1



Slika 5.24 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-10-1



Slika 5.25 Dijagram sila - dubina indentacije za uzorak SH-15-1

Nanoindentacijskim mjerenjima određena je vrijednost efektivnog (reduciranog) modula elastičnosti (E_{EFF}) koji uključuje elastične pomake uzorka, ali i indentora sukladno njegovom konstantama E_i i ν_i. Stvarni modul elastičnosti uzorka (E_s) izračunat je iz vrijednosti efektivnog modula elastičnosti prema jednadžbi (9) navedenoj u poglavlju 3.3.4. Pri tom su korišteni sljedeće vrijednosti:

- ν_i = 0,075 - Poissonov koeficijent indentora (prema specifikaciji proizvođača),
- E_i = 890 GPa - modul elastičnosti indentora (prema specifikaciji proizvođača),
- ν - Poissonov koeficijent tvrdog metala određenog sadržaja kobalta (vidi tablicu 5.10).

Kako sukladno prijašnjim ispitivanjima nije bilo značajnije razlike između pojedinih uzoraka unutar iste serije, ukupno je provedeno deset mjerenja na po jednom uzorku svake serije, a rezultati su prikazani tablicom 5.10, te detaljno izneseni u prilogu P.5. Na prikazane vrijednosti i njihovo rasipanje stanovit utjecaj imaju zaostala naprezanja, te dislokacije oko WC zrna inducirane metalografskom pripremom.

Tablica 5.10 Rezultati određivanja modula elastičnosti instrumentiranom metodom indentacije

Oznaka mješavine	Poissonov koeficijent	Efektivni modul elastičnosti, MPa	Standardno odstupanje, MPa	Stvarni modul elastičnosti, MPa
SH-5	0,222	353000	± 2717,6	554164
SH-10	0,225	333066	± 2791,6	503612
SH-15	0,231	321800	± 2577,1	475639

Iz rezultata je evidentan pad vrijednosti modula elastičnosti s porastom udjela Co veziva. Rezultati mjerenja modula elastičnosti očekivani su za ovu skupinu materijala s veličinom WC zrna u nano području. [59].

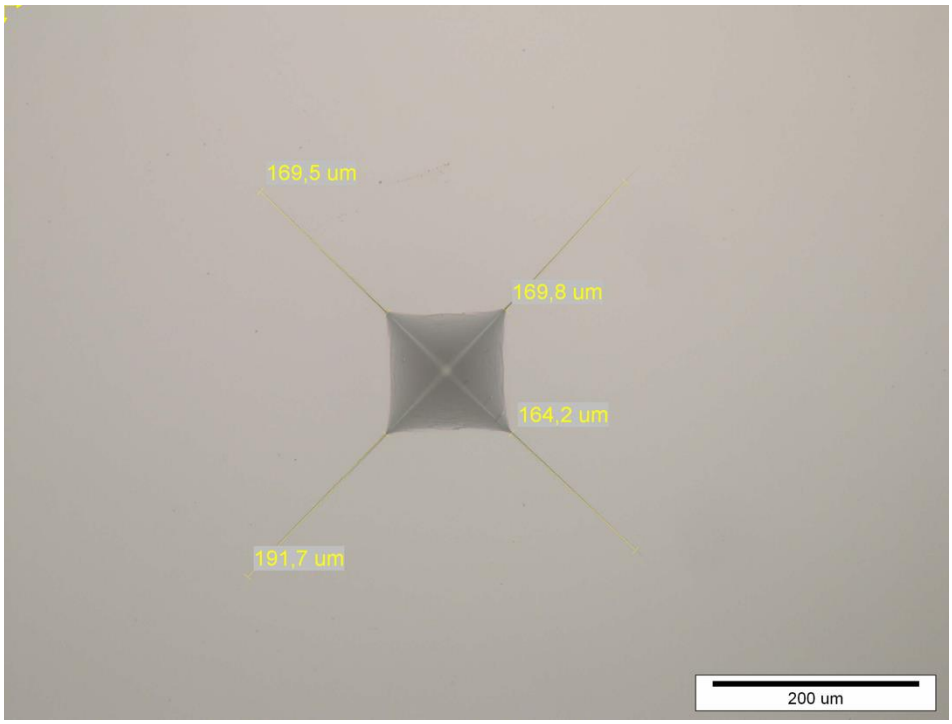
5.3.7 Mjerenje lomne žilavosti

U svrhu određivanja lomne žilavosti primijenjena je indentacijska metoda po Palmqvistu koja se zasniva na mjerenju duljine pukotina l_1, l_2, l_3 i l_4 koje se šire iz vrhova otiska Vickersovog indentora. Mjerenja su provedena na po tri uzorka svake serije uz tri ponavljanja po uzorku. Vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu, W_K, su određene sukladno normi ISO 28079:2009 [46] i jednadžbi (2) koja je navedena u poglavlju *2.2.3.2. Lomna žilavost.* Rezultati ispitivanja prikazani su tablicom 5.11, te detaljno u prilogu P.6.

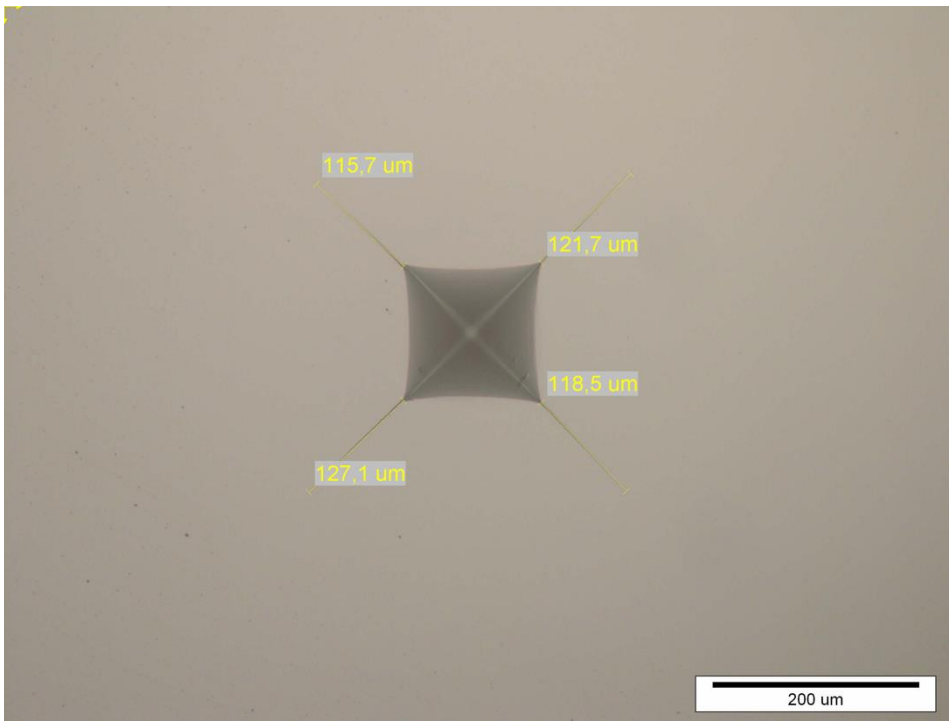
Tablica 5.11 Prosječni rezultati određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu

Oznaka mješavine	Lomna žilavost, MPa√m	Standardno odstupanje, MPa√m
SH-5	8,34	0,07
SH-10	9,09	0,03
SH-15	9,24	0,04

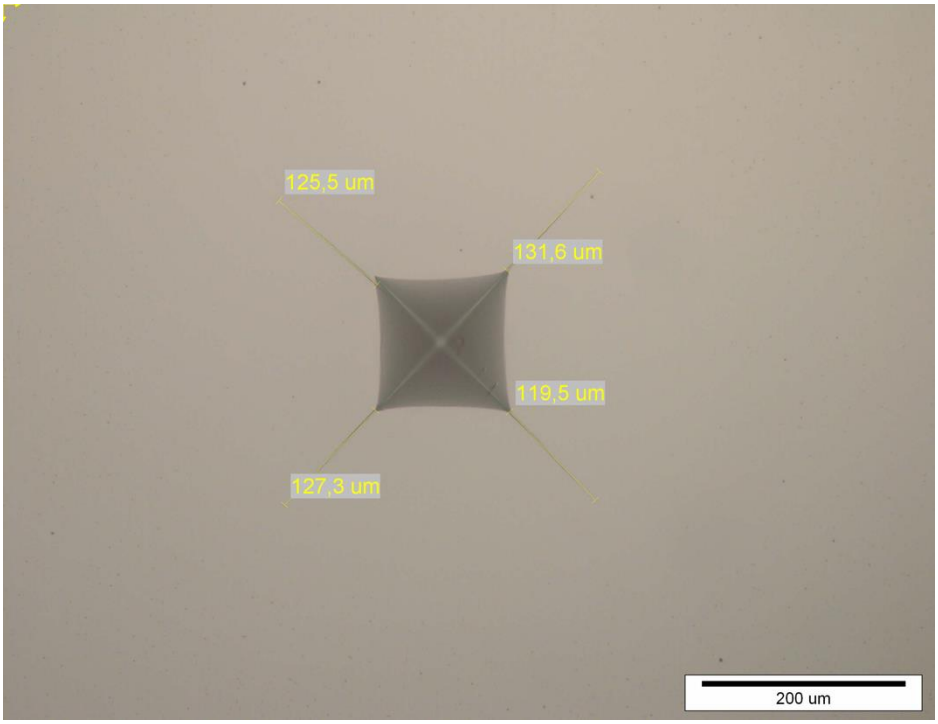
Karakteristične pukotine nakon indentacije na uzorku SH-5, SH-10, SH-15 prikazane su slikama 5.26, 5.27 i 5.28.



Slika 5.26 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-5



Slika 5.27 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-10



Slika 5.28 Pukotine iz vrhova otiska Vickersovog indentora na uzorku serije SH-15

Rezultati lomne žilavosti odgovaraju literaturnim podacima za nanostrukturirane tvrde metale sadržaja kobalta 5-15 %.

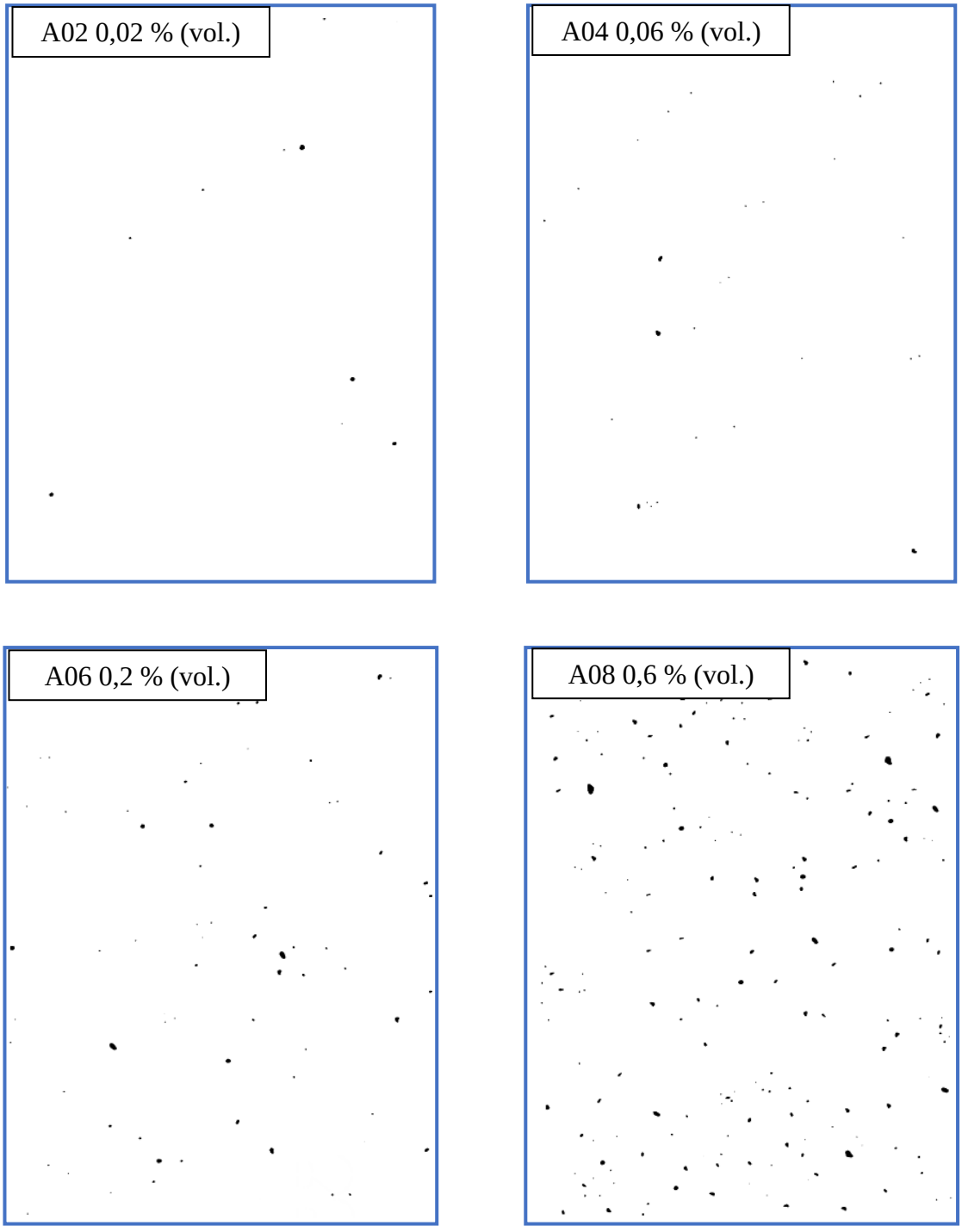
5.3.8 Analiza polirane površine

Analiza polirane površine provedena je radi određivanja poroziteta i nevezanog ugljika. U tu svrhu bilo je potrebno odgovarajuće pripremiti ispitnu površinu. Dobra metalografska priprema preduvjet je za kvalitetnu analizu mikrostrukture. Postupak pripreme dodatno otežava visoka tvrdoća materijala i mala veličina zrna karbida .

Metalografska priprema uzoraka je provedena na institutu Fraunhofer IKTS, u Laboratoriju za metalografsku analizu. Postupak pripreme sastojao se od brušenja, poliranja, čišćenja i nagrizanja uzoraka sukladno normi HRN EN ISO 4499-1:2011[126]. Dodatni korak predstavljalo je ionsko poliranje koje omogućuje visoku kvalitetu slike pri velikim povećanjima. Analiza se sastojala od promatranja polirane površine ispitnih uzoraka pri povećanju 200 i 500 puta na uređaju Olympus GX51F-5M. Stupanj poroziteta određen je usporedbom polirane površine uzoraka s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978

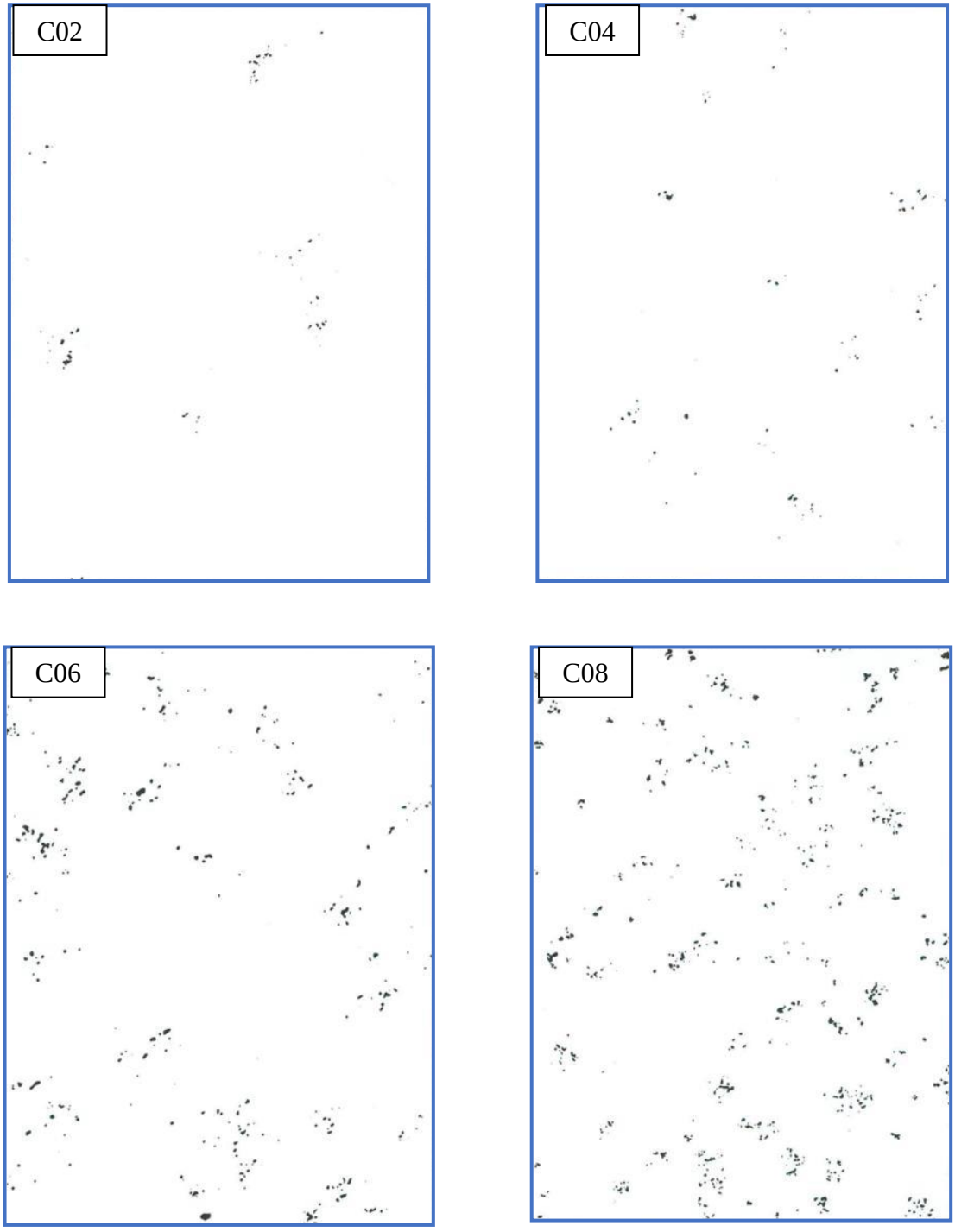
[127], prikazanim slikom 5.29 pri povećanju od 200 puta. Ova norma razlikuje dva stupnja poroziteta i jednan stupnj nevezanog ugljika označene sljedećim oznakama:

- A02, A04, A06 i A08 - pore veličine od 10 do 25 μm (vidljive već pri povećanju od 100 x),
- B02, B04, B06 i B08 - veće pore i eventualne pukotine,
- C02, C04, C06 i C08 - stupanj nevezanog ugljika.



Slika 5.29 Fotomikrografi poroziteta [126]

Nevezani, tj. slobodni ugljik detektira se analizom polirane površine pri povećanju 100 puta. Kao i u slučaju poroziteta, određuje se usporedbom polirane površine s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:2011 [127], prikazanim slikom 5.30 pri povećanju 100 puta.

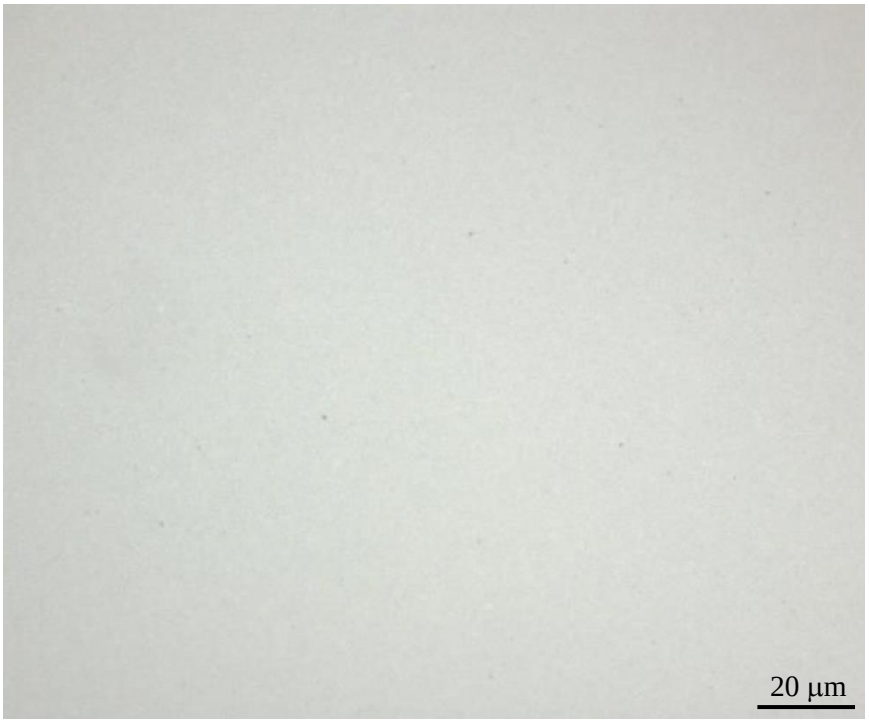


Slika 5.30 Fotomikrografi slobodnog (nevezanog) uljika [126]

Ukoliko se na ispitnoj površini ne uočava pojava poroziteta ili nevezanog ugljika to se označava oznakom A00, B00 i C00.

Izgled površine uzorka serije SH-5 prikazan je slikom 5.31 pri povećanju od 200 puta te slikom 5.32 uz povećanje od 500 puta.

Slika 5.31 Izgled polirane površine uzorka serije SH-5 pri povećanju 200 puta



Slika 5.32 Izgled polirane površine uzorka serije SH-5 pri povećanju 500 puta

Analizom polirane površine tvrdog metala serije SH-5 i njenom usporedbom s fotomikrografima prikazanih slikom 5.29 utvrđena je prisutnost poroziteta tipa A koji se može

klasificirati kao A02 što predstavlja tvrdi metal gotovo teorijske gustoće s vrlo malim udjelom pora, a također je vidljivo da nema slobodnog ugljika (C00).

Snimka polirane površine uzoraka serije SH-10 predočena je slikama 5.33 i 5.34 pri povećanjima od 200 i 500 puta.

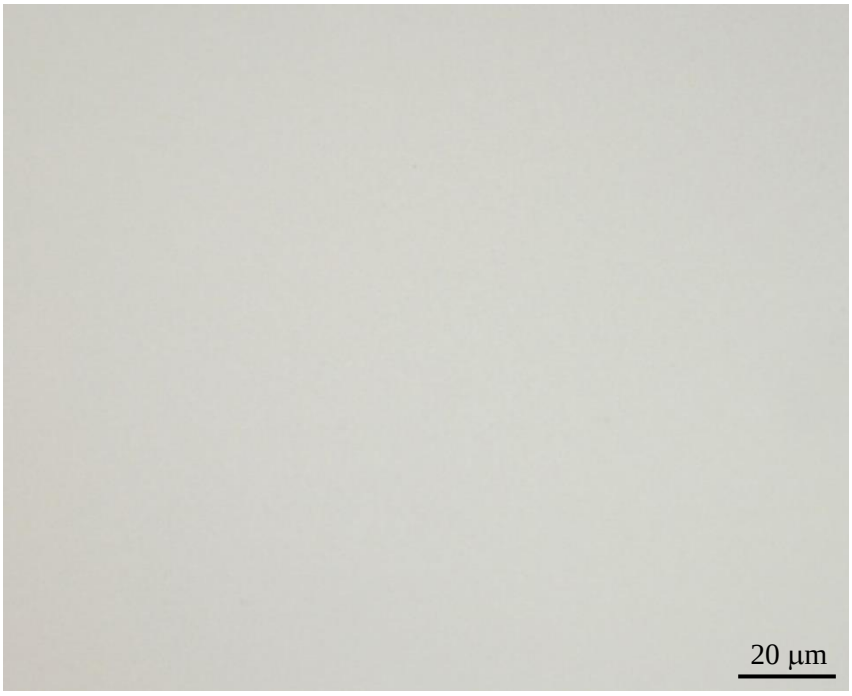
Slika 5.33 Izgled polirane površine uzorka serije SH-10 pri povećanju 200 puta

Slika 5.34 Izgled polirane površine uzorka serije SH-10 pri povećanju 500 puta

Stupanj poroziteta i nevezani ugljik određen usporedbom polirane površine uzorka SH-10 s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4499:2011 [24] može se klasificirati kao A00 jer nema pora, ali i nevezanog ugljika (C00).

Izgled površine uzoraka serije SH-15 prikazan je slikom 5.35 pri povećanju od 200 puta i slikom 5.36 pri povećanju 500 puta.

Slika 5.35 Izgled polirane površine uzorka serije SH-15 pri povećanju 200 puta



Slika 5.36 Izgled polirane površine uzorka serije SH-15 pri povećanju 500 puta

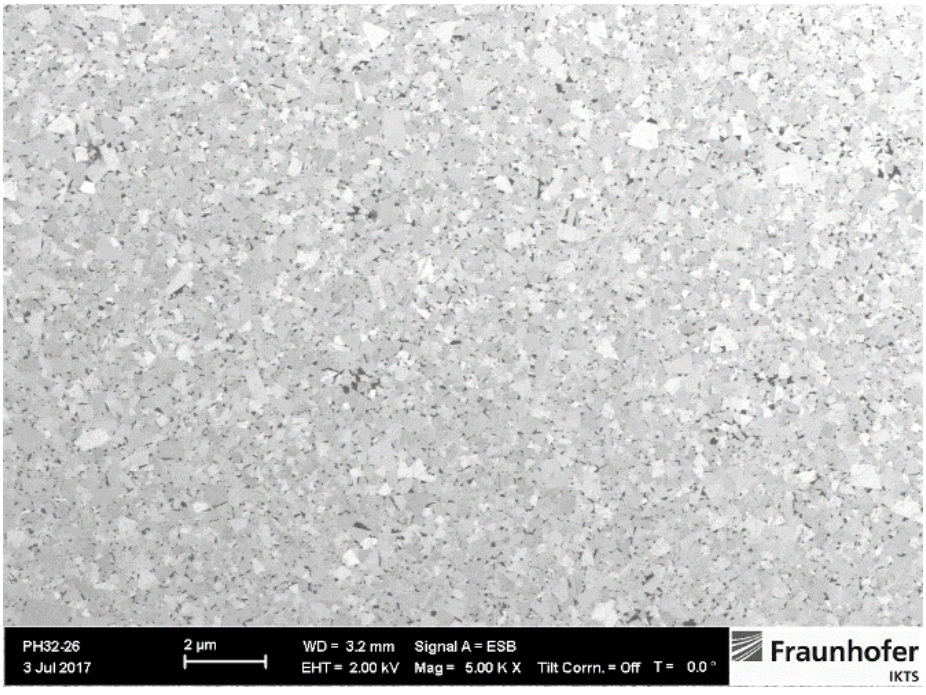
Analizom slike i usporedbom s predmetnim fotomikrografima ustanovljeno je da je površina uzorka SH-15 bez poroziteta (A00). Također, zamjetna je odsutnost nevezanog ugljika, te se ovaj uzorak također označava s C00.

Provedena mjerenja potvrdila su rezultate do kojih se došlo mjerenjima gustoće i magnetskog zasićenja.

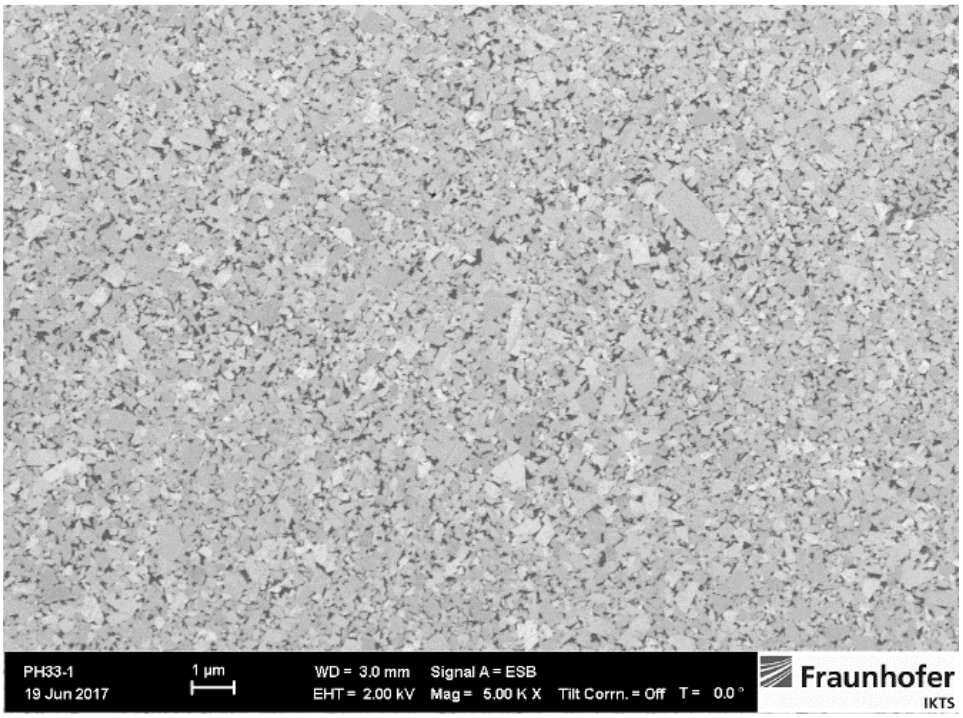
5.3.9 Analiza mikrostrukture pretražnom elektronskom mikroskopijom

Analiza mikrostrukture tvrdog metala pretražnom elektronskom mikroskopijom provedena je u svrhu određivanja homogenosti mikrostrukture, prisutnih strukturnih konstituenta kao i njihove veličine i rasporeda sve kako bi se otkrile eventualne nepravilnosti poput grupiranja karbida i abnormalnog rasta karbidnog zrna. Ove nepravilnosti mogu nastati zbog neodgovarajuće režima sinetriranja jer je dobro poznato da se karbidi grupiraju pri previsokoj temperaturi dok abnormalni rast zrna, kao rezultat izražene difuzije, nastupa tijekom duljeg držanja ili ako je temperatura sinetriranja suviše visoka. Ispitivanje mikrostrukture provedeno je na jednom uzorku svake skupine (SH-5, SH-10, SH-15) pri čemu se polirana površina morala dodatno nagristi radi otkrivanja mikrostrukture. Za nagrizanje je korištena Murakamijeva otopina sljedećeg sastava: 10 g $K_3Fe(CN)_6$, 10 g NaOH ili KOH, 100 ml vode. Uzorci su nagrizani u trajanju od 5 sekundi.

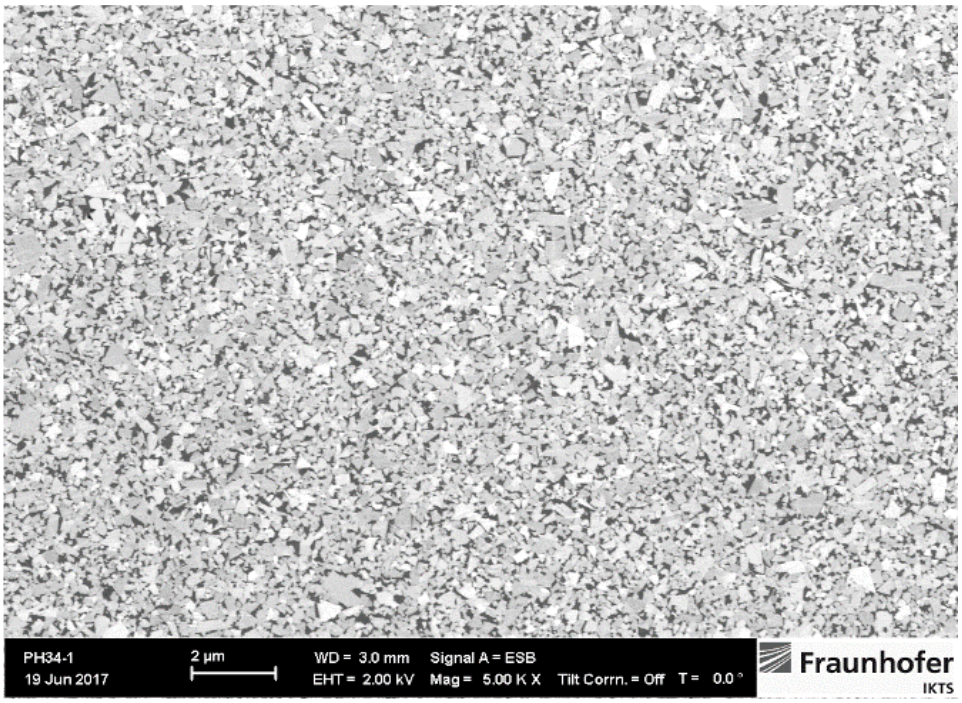
Analiza mikrostrukture provedena je na institutu Fraunhofer IKTS u Dresdenu na pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom polja (FESEM, Ultra 55, Carl Zeiss AG, Njemačka) pri povećanju od 5000 puta. Slike 5.37, 5.38 i 5.39 prikazuju snimke mikrostrukture ispitivanih uzoraka.



Slika 5.37 FESEM mikrograf uzorka serije SH-5 pri povećanju 5000 puta



Slika 5.38 FESEM mikrograf uzorka serije SH-10 pri povećanju 5000 puta



Slika 5.39 FESEM mikrograf uzorka serije SH-15 pri povećanju 5000 puta

FESEM mikrografi uzoraka serija SH-5, SH-10 i SH-15 ukazuju na homogenu mikrostrukturu bez pojave mikrostrukturnih nepravilnosti, kao što su grupiranje karbidne faze i abnormalan rast zrna. Mikrostruktura je građena od vrlo sitnih zrna WC jednoliko raspršenih u Co matrici.

Time je potvrđena činjenica da je tijekom postupka sinteriranja zadržana izrazito mala veličina zrna polaznih prahova. Stvarna veličina zrna volframovih karbida određena je linijskom metodom sukladno normi HRN EN ISO 4499-2:2011 [24]. Za potrebe ovog ispitivanja korišteni su FESEM mikrografi povećanja 20000 puta. Iako rezultati dobiveni ovom metodom pokazuju određena rasipanja, mjerna nesigurnost iznosi oko 10 % ako je mjerenjima obuhvaćen veći broj zrna, između 200 i 300 [33]. Kvantitativna analiza sastojala se od obrade snimke s povučenih 10 paralelnih linija, pomoću programskog paketa *Image J*. Pri tom se vodilo računa da je zadovoljen zahtjev spomenute norme da je da svako WC zrno presječeno samo jednom linijom. Aritmetička sredina promjera karbidnog zrna, d_{WC}, određena je sukladno jednadžbi:

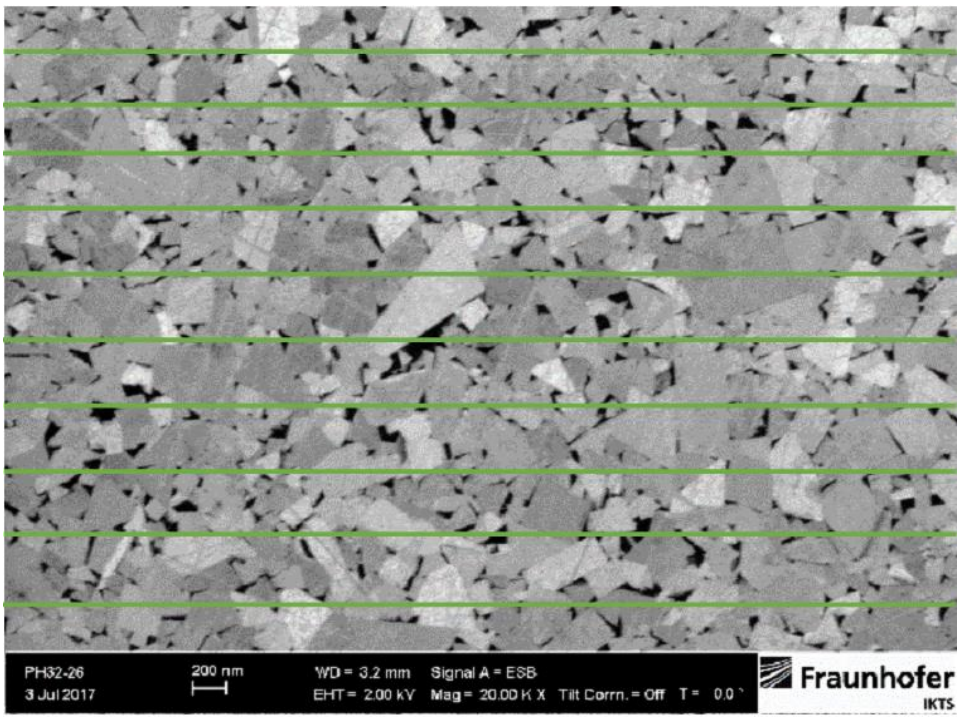
$$d_{\mathrm{WC}} = \sum_{i=1}^{n_{\mathrm{z}}} \frac{l_{\mathrm{i}}}{n_{\mathrm{z}}}, \mathrm{nm} \tag{12}$$

gdje je:

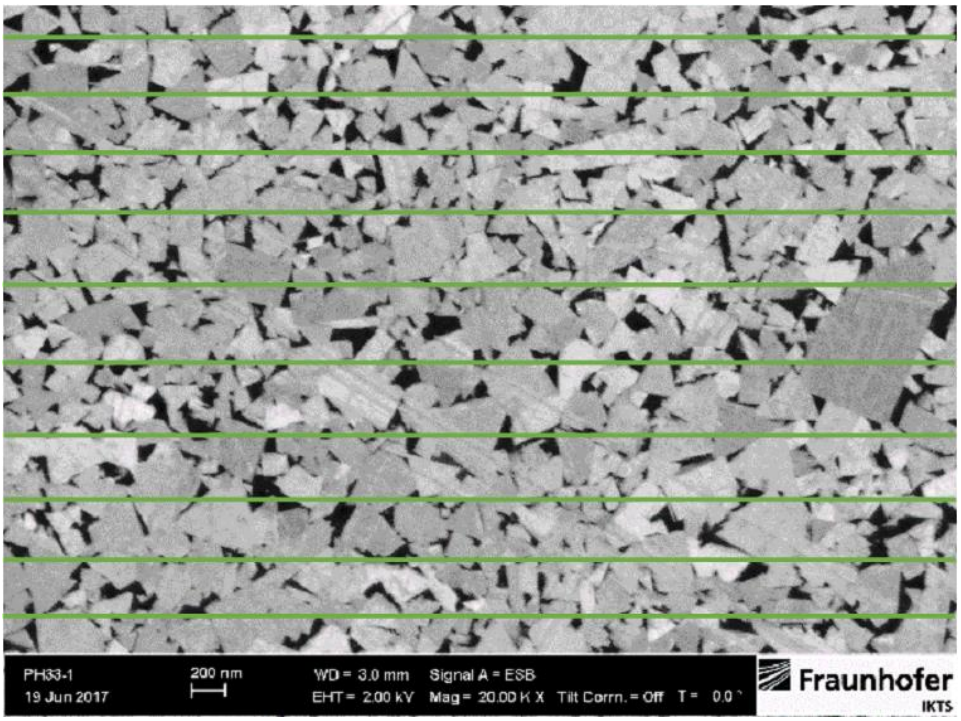
l_{i} - ukupna duljina pojedinačnih presjeka;

n_{z} - broj presječenih WC zrna.

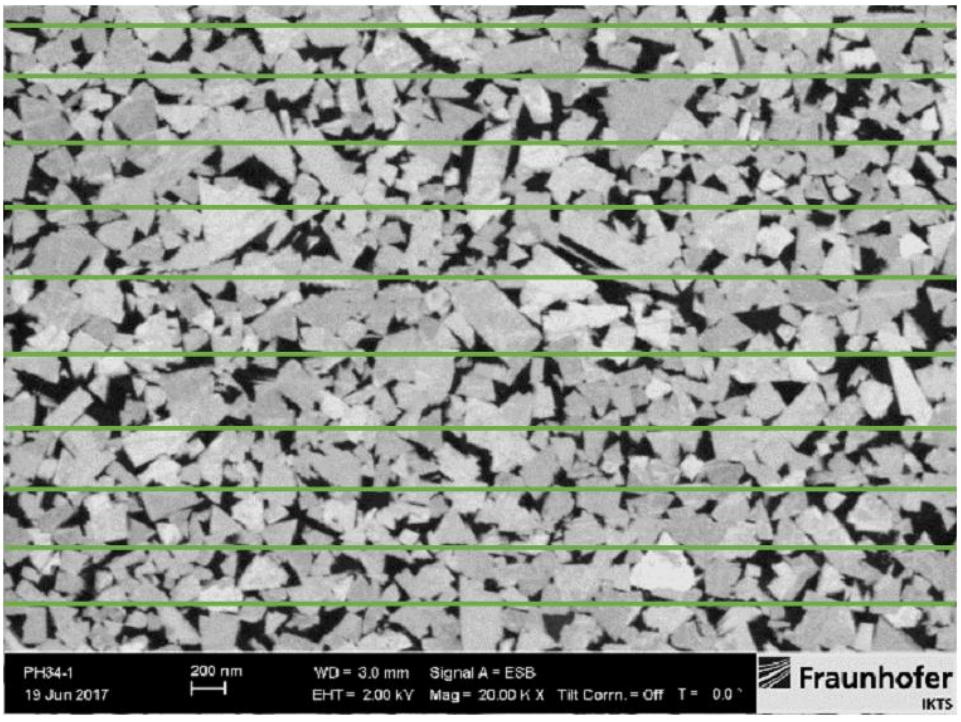
Snimke mikrostrukture uzoraka serija SH-5, SH-10 i SH-15 snimljene pri povećanju 20000 puta predočene su slikama 5.40. 5.41 i 5.42.



Slika 5.40 FESEM mikrograf uzorka serije SH-5 pri povećanju 20000 puta



Slika 5.41 FESEM mikrograf uzorka serije SH-10 pri povećanju 20000 puta



Slika 5.42 FESEM mikrograf uzorka serije SH-15 pri povećanju 20000 puta

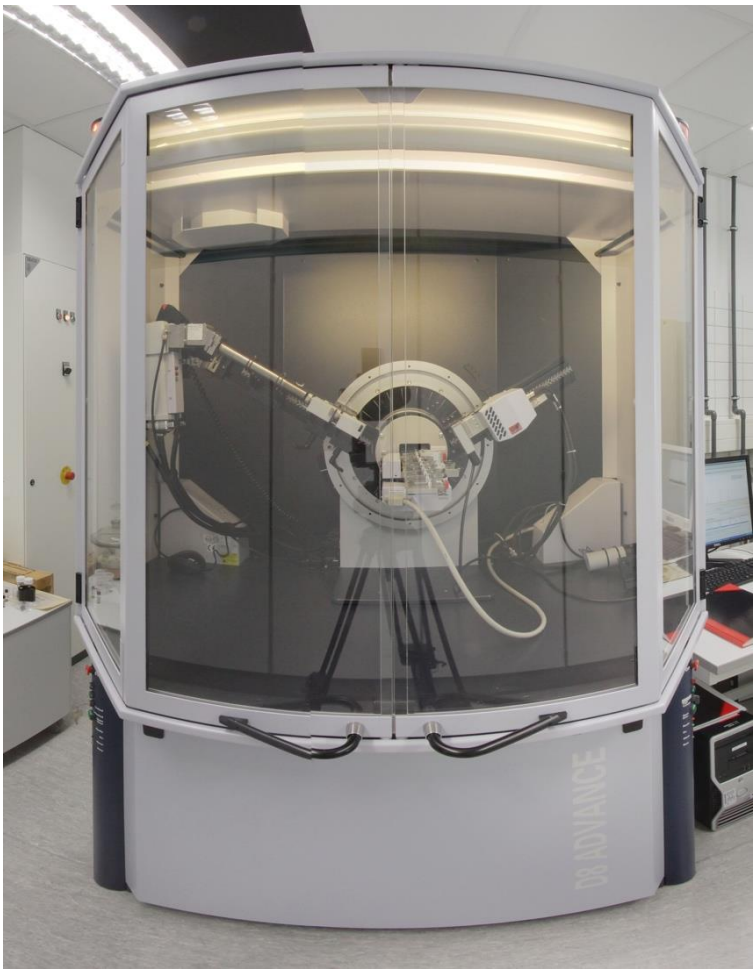
Rezultati kvantitativne analize u smislu određivanja veličine WC zrna sažeti su tablicom 5.12. Iz prikazanih rezultata razvidno je da sva tri uzorka sadrže karbide manje od 200 nm tako da se mogu klasificirati kao zrna nano veličine.

Tablica 5.12 Rezultati mjerenja veličine WC zrna

Redni broj linije	**Ukupna duljina pojedinačnih presjeka, nm**	**Broj presječenih zrna**		
		SH-5	SH-10	SH-15
1	5556,25	28	28	29
2		29	29	30
3		29	29	30
4		29	28	30
5		30	28	29
6		30	28	29
7		28	29	28
8		31	28	28
9		31	27	29
10		31	28	28
Aritmetička sredina broja presječenih WC zrna		29,6	28,2	29
Standardna devijacija		1,17	0,63	0,82
Promjer WC zrna, nm		187,71	197,03	191,59

5.3.10 Analiza rendgenskom difrakcijom

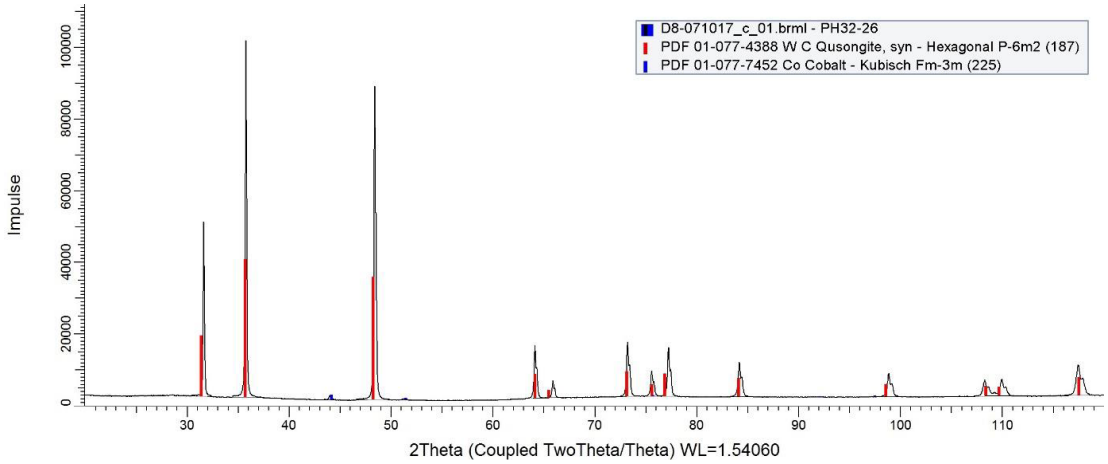
Rendgenska difrakcija (XRD) je nerazorna analitička metoda određivanja kristalografske strukture i kemijskog sastava. Zasniva se na uporabi rendgenskih (X-zraka) i njihovoj difrakciji. Primjenom rendgenske difrakcije određivana je prisutnost/odsutnost određenih faznih konstituenata u sinteriranom tvrdom metalu kao i njihova kristalografska obilježja. Ova analiza je provedena u Fraunhofer institutu na rendegenskom difraktometru tvrtke Bruker AXS GmbH, Njemačka, vrste D8 *Advance*, slika 5.43.



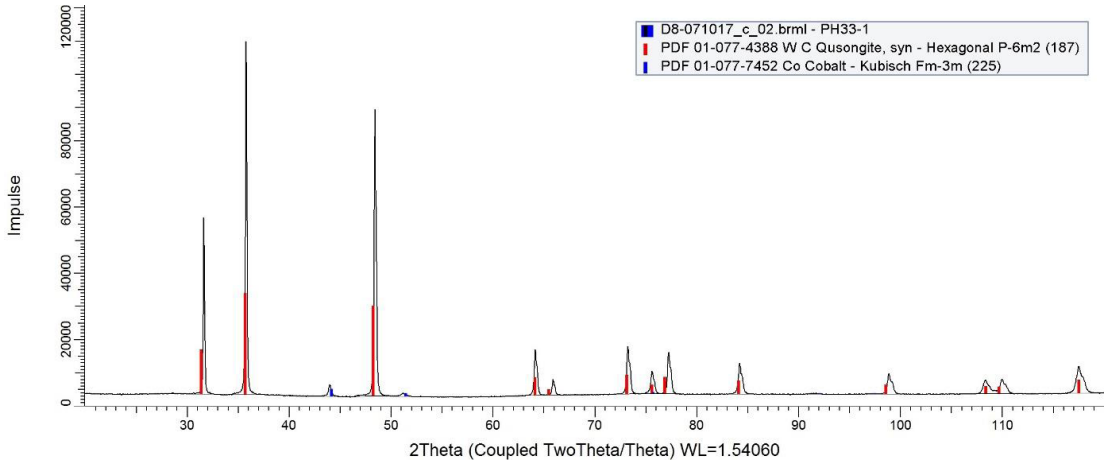
Slika 5.43 Difraktometar Bruker

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (koherentno zračenje) u svim smjerovima. Pri tom dolazi do interferencije kao kod vidljive svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa, a amplituda mu je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču, tj. atomskom broju. Nedostatak je ove metode što daje prosječnu vrijednost za cijeli uzorak i nemoguće je promatrati mali dio uzorka niti pojedina zrna.

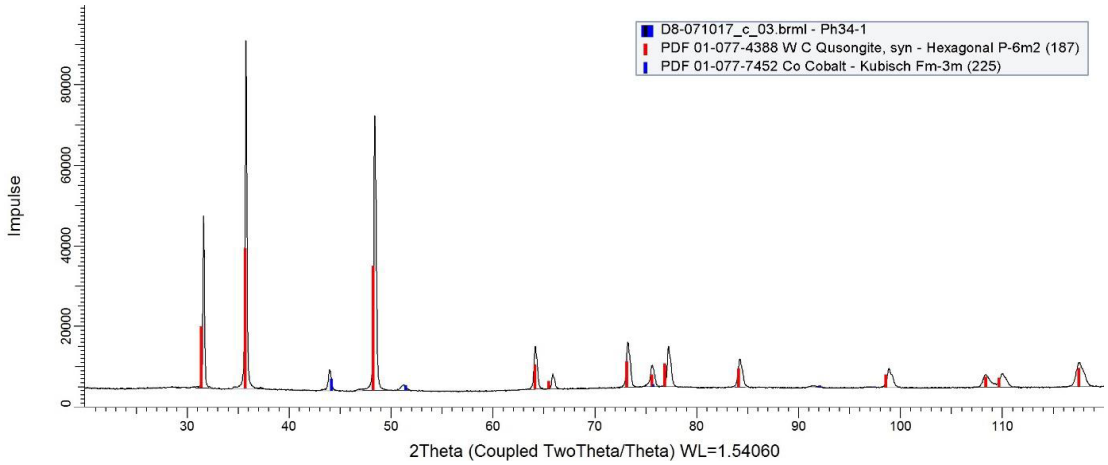
Slike 5.44, 5.45 i 5.46 prikazuju difraktometre snimljene na jednom uzorku iz svake serije.



Slika 5.44 XRD prikaz za uzorak serije SH-5



Slika 5.45 XRD prikaz za uzorak serije SH-10



Slika 5.46 XRD prikaz za uzorak serije SH-15

Rezultati ispitivanja sva tri uzorka potvrdili su prisunost dvije kristalne faze: WC s heksagonalnom rešetkom i Co s kubičnom kristalnom rešetkom te izostanak mikrostrukturnih defekata kao što je η – faza.

5.4 Izbor prevlaka

Kao što je spomenuto u uvodnom dijelu danas je dostupno vrlo malo radova koji se bave razvojem i primjenom PACVD prevlaka na tvrdom metalu. Pretraživanjem raspoloživih literaturnih izvora ustanovljeno je da se višeslojne prevlake na tvrdom metalu uglavnom nanose CVD i PVD postupcima, te je trenutno u fokusu interesa razvoj prevlaka ultra fine veličine zrna. Problemi CVD postupka povezani su s visokim temperaturama prevlačenja koje doprinose formiranju η – faze, dok su nedostaci PVD postupka nejednaka debljina prevlake i potreba za rotiranjem uzorka. Iz tih razloga pristupilo se razvoju PACVD prevlaka koje, prema raspoloživim informacijama, još nisu korištene kod prevlačenja nanostrukturiranih tvrdih metala. Sukladno tome i uzimajući u obzir željenu arhitekturu prevlaka definiran je sastav i struktura mogućih prevlaka. S tog stanovišta pristupilo se razvoju tri sustava prevlaka:

- TiN,
- TiN - TiCN oznake TiCN,
- TiN - TiB_2 oznake TiBN.

TiN prevlaka se općenito koristi zbog poboljšanja tvrdoće i zaštite površina reznih alata, kao i u dekorativne svrhe zbog svoj zlatnožute boje, te kao ne-toksičan, biokompatibilan sloj na medicinskim implantatima. Prve komercijalne TiN prevlake napravljene su CVD postupkom, a prva PVD TiN prevlaka načinjena je početkom 80-tih godina prošlog stoljeća. Prevlaka je tvrdoće preko 2000 HV i često je zbog svojih svojstava korištena u višeslojnim prevlakama složene arhitekture.

TiCN prevlaka predstavlja tvrdi keramički materijal polikristalne strukture, karakteristične tamnosive boje. TiC i TiN imaju istu kristalnu strukturu i potpuno se međusobno otapaju pri čemu se atomi dušika zamjenjuju većim atomima ugljika. TiCN prevlake napravljene su kako bi se iskoristile prednosti jednoslojnih TiC i TiN prevlaka. TiCN prevlaka posjeduje veću tvrdoću i manji koeficijent trenja od TiN prevlake, te veću kemijsku inertnost od TiC prevlake. Očekuje se da će ovaj višeslojni sustav ostvariti tvrdoću oko 3000 HV0,05 uz koeficijent trenja između 0,15 i 0,4 te da se može rabiti pri visokim temperaturama u rasponu 400 °C do 600 °C koje se razvijaju pri obradi čelika bez sredstva za hlađenje i podmazivanje.

TiBN prevlaka ima značajan potencijal u tribološkoj zaštiti reznih alata. Ona u principu sadrži dvije faze TiB_2 i TiN, a njihov udio mijenja se ovisno o parametrima prevlačenja. Ove prevlake imaju vrlo visoku tvrdoću, oko 4000 HV0,05, krhke su naravi i dobre korozijske

postojanosti kao i visoke otpornosti na abrazijsko trošenje. Maksimalna temperatura primjene je oko 750 °C što ih čini pogodnima za grublje režime obrade.

Višeslojnost oba sustava navedenih prevlaka trebala bi pozitivno utjecati na tvrdoću i žilavost, a time i na otpornost adhezijskom i abrazijskom trošenju. Razvojem ovakvih sustava nastoji se smanjiti toplinska vodljivost prevučenog sloja čime se omogućuje manje toplinsko opterećenje samog supstrata, u ovom slučaju tvrdog metala. Postepenim prijelazom između slojeva smanjuju se i zaostala naprezanja u prevlaci.

Najveću opasnost kod prevlačenja nanostrukturiranih tvrdih metala PACVD postupkom predstavlja adhezivnost prevlake jer se ona nanosi na relativno niskim temperaturama u usporedbi sa CVD-om. Sukladno tome velika pažnja je posvećena pripremi površine i primjeni otprašivanja pri povišenim temperaturama.

5.5 Nanošenje TiN / TiCN / TiBN prevlaka

Za potrebe eksperimentalnog dijela provedeno je prevlačenje tvrdih metala skupine SH-5, SH-10 i SH-15 sustavima prevlaka sastava na osnovi TiN, TiCN i TiBN kako je prikazano tablicom 5.13.

Tablica 5.13 Oznake prevučenih uzoraka

Oznaka mješavine	Naneseni sloj	Oznaka uzoraka
SH-5 SH-10 SH-15	TiN	SH-5-T SH-10-T SH-15-T
SH-5 SH-10 SH-15	TiCN (TiN - TiCN)	SH-5-C SH-10-C SH-15-C
SH-5 SH-10 SH-15	TiBN (TiN - TiB_2)	SH-5-B SH-10-B SH-15-B

Postupak PACVD prevlačenja proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu, Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju proizvođača Rübig GmbH, Njemačka vrste PC 70/90, prikazanom na slici 5.47. Uzorci su pozicionirani u šaržer na jednaku visinu, jednako udaljeni od središta komore, kako bi se ostvarili istovjetni uvjeti koji omogućuju identično prevlačenje svih uzoraka različitih serija, slika 5.48.

Slika 5.47 Uređaj za PACVD prevlačenje Rübig PC 70/90

Slika 5.48 Pozicioniranje uzoraka unutar komore za prevlačenje

5.5.1 Priprema površine prije prevlačenja

Prije nanošenja prevlaka napravljeno je tretiranje površine osnovnog materijala u cilju postizanja zadovoljavajuće adhezivnosti kao i kasnije provedbe kvalitetne analize prevlaka. U sklopu toga, uzorci su ultrazvučno tretirani uranjanjem u kupku 99,8% izopropilnog alkohola u trajanju od 5 minuta te ručno sušeni tkaninom koja za sobom ne ostavlja vlakna.

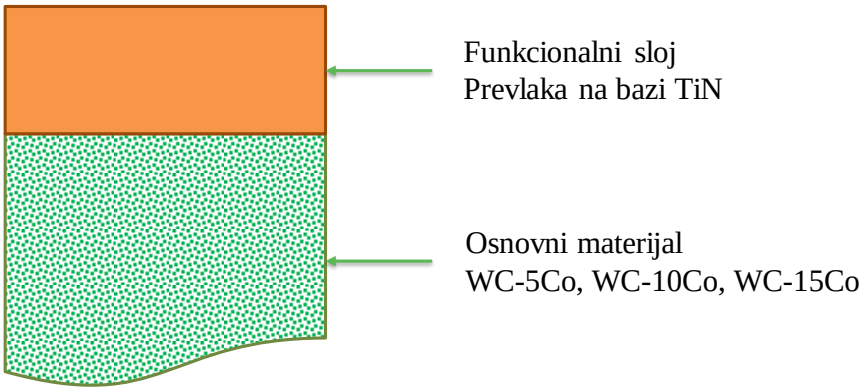
Kod samog prevlačenja i kasnije analize pažnja je usmjerena na dvije površine alata: glatku (poliranu) površinu koja je metalografski pripremljena sukladno preporukama navedenim u poglavlju 5.3.4. te hrapavu površinu koja nije obrađivana nakon sinteriranja. Na prevučenoj poliranoj površini ispituju se karakteristike prevlake poput mikrotvrdoće, debljine i hrapavosti prevlake, prionjivosti Rockwellovim testom i brazdanjem koje nije moguće ispitati na prevučenoj hrapavoj površini.

Ostale rezne površine alata nisu brušene i polirane i njihovim prevlačenjem trebala bi se ostvariti bolja prionjivost prevlake, a time i eksploatacijska svojstva. Međutim, na ovim hrapavim površinama nisu moguća gore navedena ispitivanja jer bi primjerice brazdanjem moglo doći do oštećenja indentora i prerane delaminacije prevlake. Na ovim površinama provedena su eksploatacijska ispitivanja u realnim uvjetima obrade.

5.5.2 Postupak prevlačenja TiN prevlake

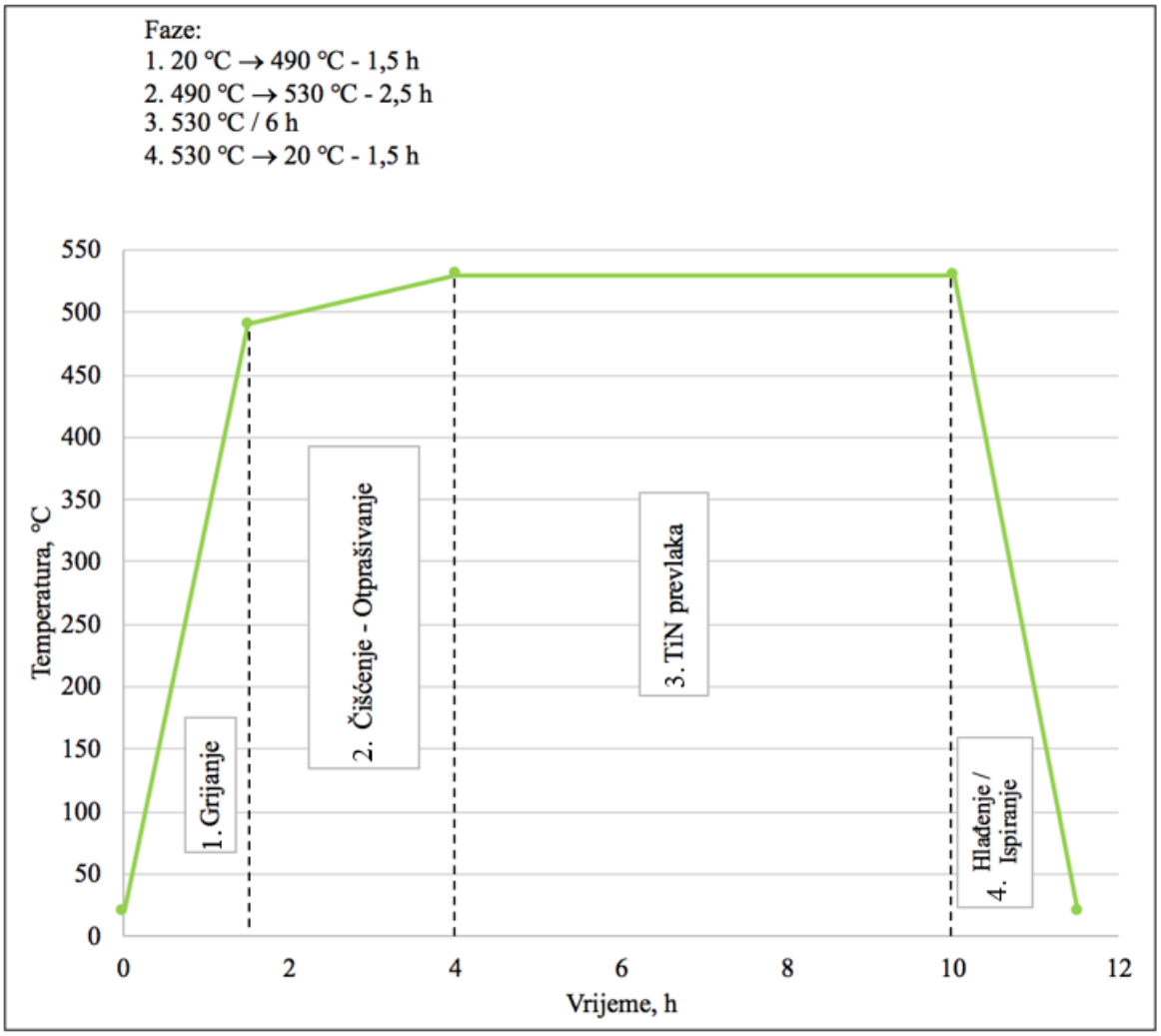
TiN prevlaka je karakteristične zlatne boje, visoke tvrdoće oko 2200 HV0,05, modula elastičnosti od približno 570 GPa, koeficijenta toplinskog rastezanja te toplinske vodljivosti $9{,}4 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$, odnosno 29 W/(m·K). Prevlaka je otporna na oksidaciju do temperatura 450 °C. Standardne industrijske TiN prevlake nanesene CVD ili PVD postupkom debljine su od 3 do 15 μm, a prema tvrdnjama proizvođača povećavaju trajnost alata za 3 do 10 puta. TiN prevlaka može služiti i kao potporni sloj drugim prevlakama u cilju smanjenja zaostalih tlačnih naprezanja na spoju prevlake i podloge što pridonosi boljoj prionjivosti.

Shematski prikaz TiN prevlake predočen je slikom 5.49, a temperaturno – vremenski dijagram prevlačenja slikom 5.50.



Slika 5.49 Shematski prikaz strukture TiN prevlake

Tijekom postupka nanošenja prevlake kontroliraju se procesni parametri sažeti tablicom 5.14, a to su temperatura, protok plinova, napon, snaga plazme, vrijeme pulsiranja i tlak. Kod prevlačenja su korišteni super čisti plinovi kvalitete 5.0: H_2, Ar, N_2 i prekursor $TiCl_4$.



Slika 5.50 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiN prevlake

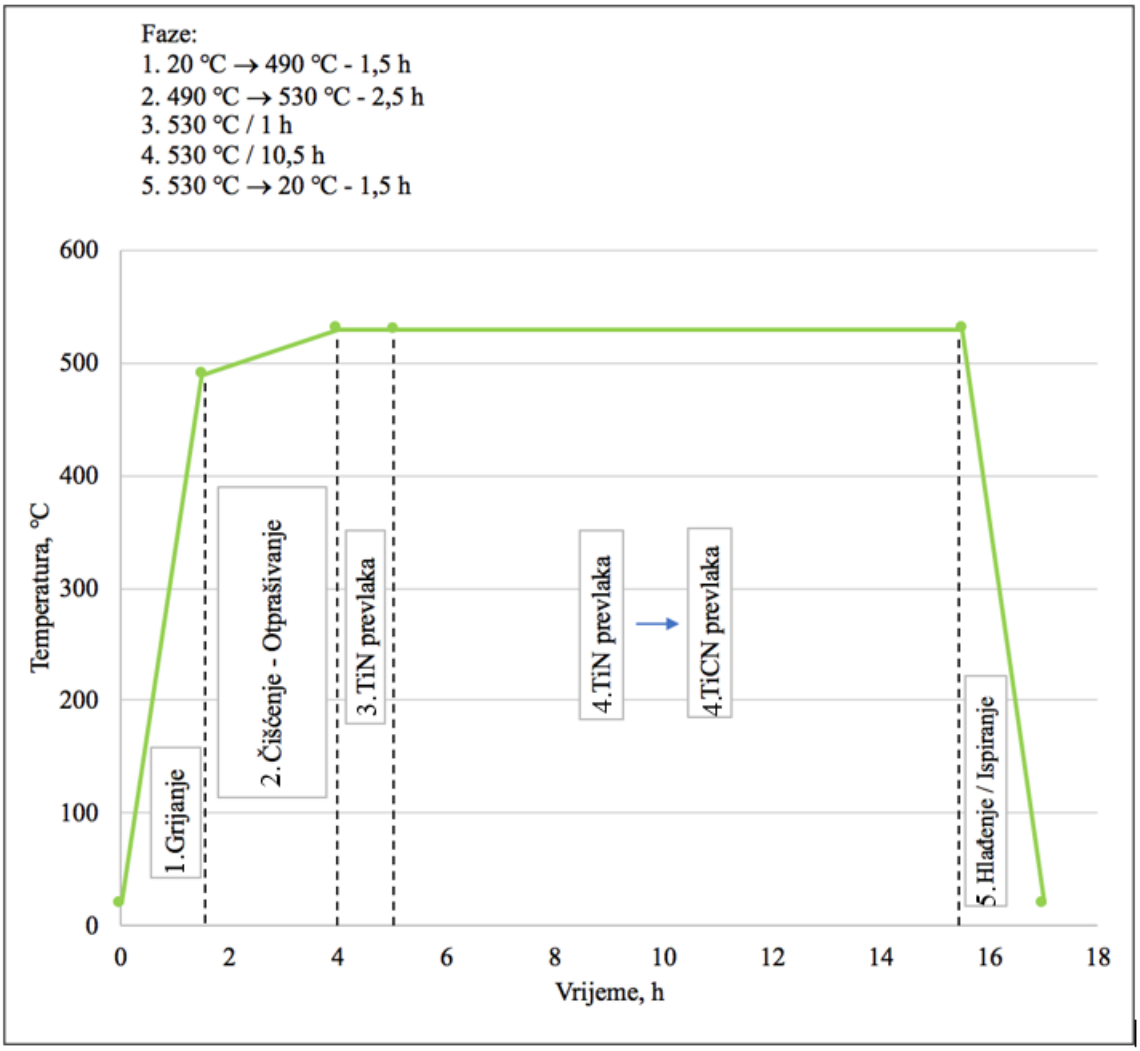
Prije samog prevlačenja uzorci su tretirani ionskim otprašivanjem u trajanju 2,5 sata pri temperaturi 490 do 530 °C. Tijekom postupka ionskog čišćenja kontrolirana je razlika napona između anode i katode pri čemu čestice iona udaraju o površinu velikom brzinom i na taj način čiste uzorak i pokreću aktivacijske procese na površini. Čišćenje je provedeno u standardnoj smjesi plinova 15% N_2, 5% Ar i 85% H_2 uz napon od 540 V i snagu plazme 900 do 1800 W pri tlaku 2 bara. Potom je slijedilo nanošenje TiN prevlake u trajanju od 6 sati pri temperaturi 530 °C. Nakon prevlačenja uzorci su 1,5 sat hlađeni do sobne temperature uz protok vodika 100 l/h. Za potrebe daljnjih ispitivanja ovom su prevlakom prevučena 4 uzoraka svake mješavine, njih ukupno 12.

Tablica 5.14 Parametri PACVD prevlačenja TiN prevlakom

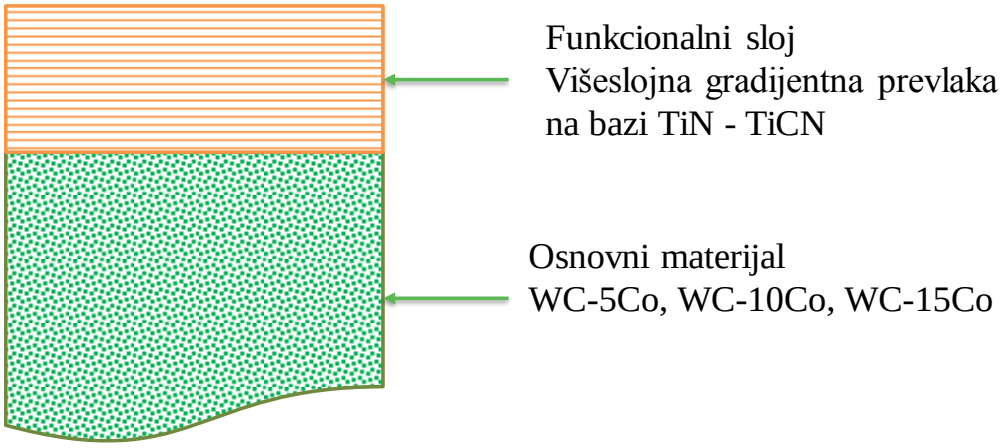
Br. Koraka	**1**	**2**	**3**	**4**
Opis koraka	**Grijanje**	**Čišćenje**	**TiN**	**Hlađenje/ Ispiranje**
Trajanje, h	1,5	2,5	6	1,5
Tlak, mbar	2	2	2	2
Temperatura, °C	20 - 490	490-530	530	530-20
Protok H_2, l/h	140	140	140	100
Protok Ar, l/h	0	10	10	0
Protok $TiCl_4$, l/h	0	0	3,6	0
Protok N_2, l/h	0	23	15	0
Pulsiranje N_2	-	-	12s/12s	-
Napon, V	0	540	490	0
Snaga plazme, W	0	900-1800	2200	0

5.5.3 Postupak prevlačenja TiCN prevlake

Industrijska TiCN prevlaka predstavlja višeslojnu prevlaku na bazi TiN koji se izmjenjuje sa slojevima TiCN. Završni je sloj TiCN vrlo visoke tvrdoće oko 3200 HV0,05. Primjena ove, ali i drugih višeslojnih prevlaka očituje se nizom prednosti poput relativno niske toplinske vodljivosti, pa se toplina na reznoj oštrici alata uglavnom odvodi sredstvima za hlađenje i podmazivanje. Ova prevlaka nastaje supstitucijom atoma N atomima C u kristalnoj rešetci TiN-a. Samim time radna temperatura je slična onoj za TiN prevlake. Ipak faktor trenja TiCN prevlake u dodiru s većinom čelika je niži nego za TiN prevlaku. TiCN sloj se koristi u uvjetima gdje dominira abrazijsko trošenje alata. Temperaturno – vremenski dijagram nanošenja TiCN prevlake prikazuje slika 5.51, a shematski prikaz prevlake dan je na slici 5.52.



Slika 5.51 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiCN prevlake



Slika 5.52 Shematski prikaz strukture višeslojne gradijentne TiCN prevlake

Tijekom postupka prevlačenja kontrolirani su isti parametri kao i u procesu taloženja TiN-a (temperatura, protok plinova, napon, snaga plazme, vrijeme pulsiranja, tlak) s time da je uz H_2, Ar i N_2 korišten super čisti CH_4 (kvalitete 5.0), a kao prekursor $TiCl_4$, tablica 5.15.

Prije prevlačenja također je provedeno ionsko čišćenje otprašivanjem pri temperaturi 490 do 530 °C u trajanju 2,5 sata u smjesi plinova 15% N_2, 5% Ar i 85% H_2 uz napon od 520-540 V i snagu plazme od 900-1800 W.

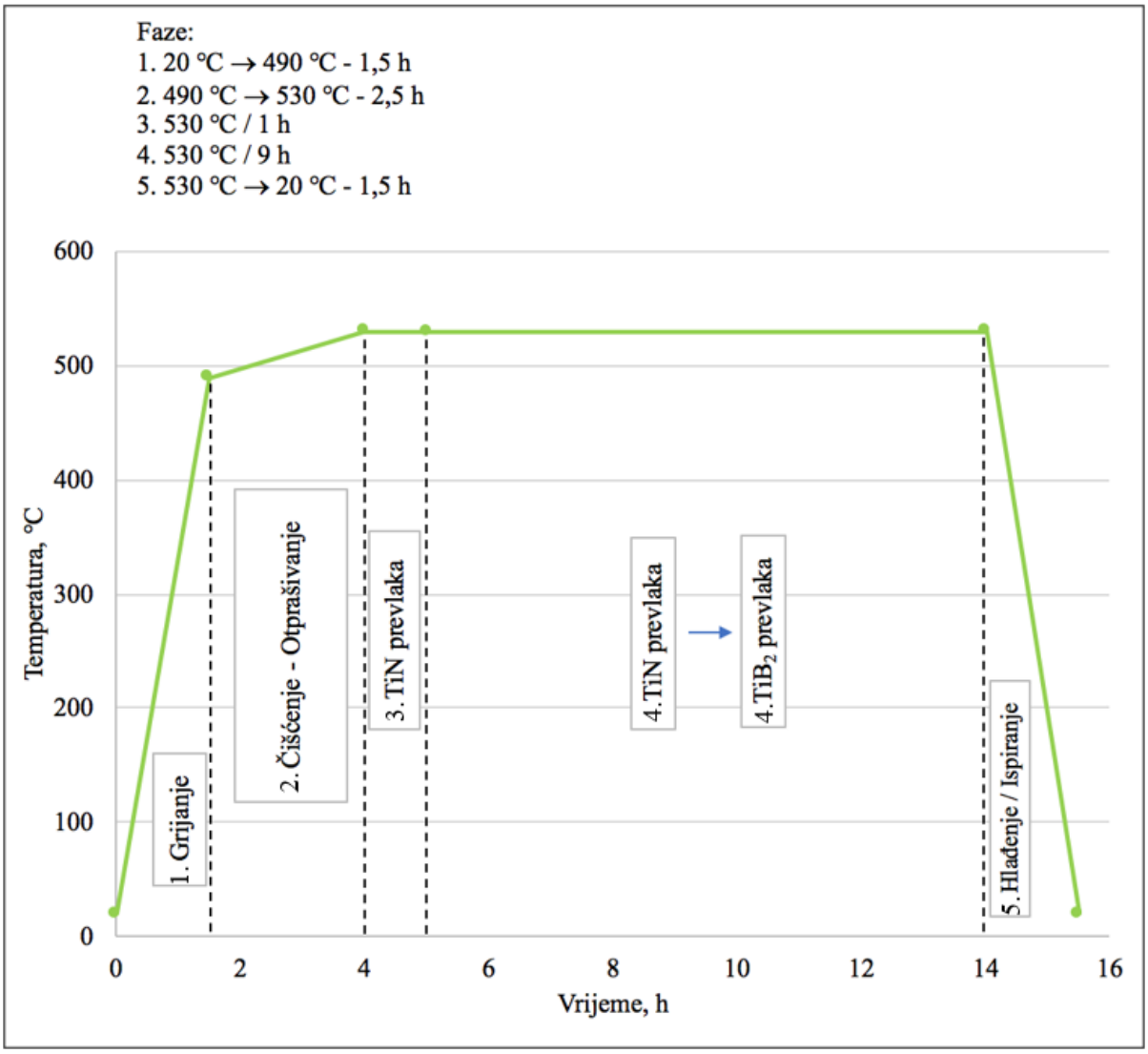
Kompleksnom TiCN prevlakom prevučena je druga skupina uzoraka, također po 4 iz svake serije. Inovativna TiCN prevlaka započinje tankim potpornim slojem TiN-a na koji se nastavlja sloj TiCN i potom se ovi slojevi naizmjenično redaju jedan za drugim s time da je završni sloj TiCN. Postupak se ponavlja 20 puta kako bi se postigla zadovoljavajuća višeslojnost s ciljem povećanja tvrdoće i smanjenja zaostalih naprezanja u prevlaci kao i povišenja prionjivosti između slojeva. Temperatura taloženja prevlake iznosila je 530 °C. Prijelaz iz TiN-a u TiCN sloj ostvaren je smanjenjem udjela N_2 i uvođenjem CH_4.

Tablica 5.15 Parametri PACVD prevlačenja TiCN prevlakom

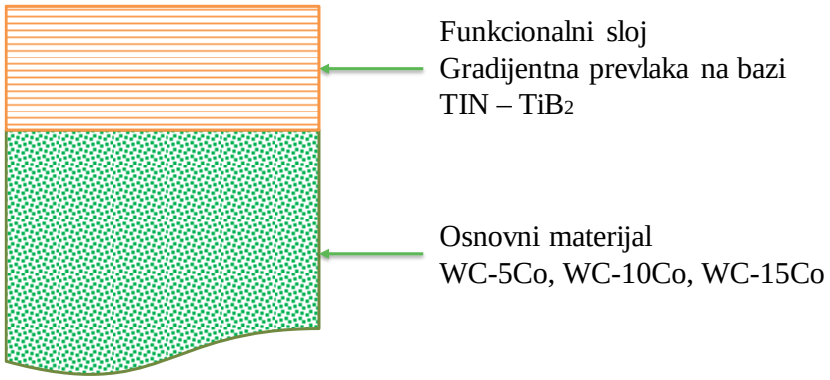
Br. Koraka	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Opis koraka	**Grijanje**	**Čišćenje**	**TiN**	**TiN**	**izmjena TiN - TiCN**	**TiCN**	**TiN**	**TiCN**	**Hlađenje/ Ispiranje**
Trajanje	1,5 h	2,5 h	1 h	750 s	500 s ponavljanje 20x	500 s	1000 s	1000 s	1,5 h
Tlak, mbar	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura, °C	20 - 490	490-530	530	530	530	530	530	530	530-20
Protok H_2, l/h	140	140	140	140	140	140	140	140	100
Protok Ar, l/h	0	10	10	10	10	10	10	10	0
Protok CH_4, l/h	0	0	0	0	4,5	4,5	0	4,5	0
Protok $TiCl_4$, l/h	0	0	3	3	3	3	3	3	0
Protok N_2, l/h	0	23	15	15	13	15	15	15	0
Pulsiranje N_2	-	-	-	12s/12s	12s/12s	12s/12s	-	12s/12s	-
Napon, V	0	520-540	490	490	490	490	490	490	0
Snaga plazme, W	0	900-1800	1650	1950	1950	1950	1650	1950	0

5.5.4 Postupak prevlačenja TiBN prevlake

TiBN prevlaka komercijalni je naziv za višeslojnu gradijentnu prevlaku načinjenu od TiN i TiB_2 slojeva. Potreba za ovom prevlakom javila se u prvom redu zbog relativno niske radne temperature koju izdržavaju TiN i TiCN slojevi, dok je TiBN prevlaka toplinski postojana i zadržava tvrdoću sve do 750 °C. Prevlaku karakterizira izrazito visoka tvrdoća (≈4000 HV0,05), te sukladno tome i izvrsna abrazijska otpornost. I kod ove prevlake gradijentni prijelaz između slojeva osigurava dugotrajnost i smanjuje zaostala naprezanja. Na slici 5.53 prikazan je temperaturno – vremenski dijagram nanošenja TiBN prevlake dok slika 5.54 shematski prikazuje strukturu prevlake.



Slika 5.53 Temperaturno - vremenski dijagram nanošenja TiBN prevlake



Slika 5.54 Shematski prikaz strukture gradijentne TiBN prevlake

Kao i u slučaju prethodnih prevlaka i ovdje je provedeno ionsko čišćenje otprašivanjem uz već spomenute parametre.

Taloženje ove prevlake kompleksne arhitekture sastavljene od slojeva TiN i TiB_2 provedeno je na trećoj skupini od 12 uzoraka od čega po 4 uzoraka iz svake mješavine. Da bi se ostvario postepeni prijelaz između slojeva postepeno je smanjivan protok N_2 i istovremeno povećavan protok BCl_3, prekursora zaduženog za otpuštanje bora. Potporni sloj je opet TiN nakon čega slijedi TiB_2 i njihovih 30 izmjena, a gornji završni sloj je TiB_2.

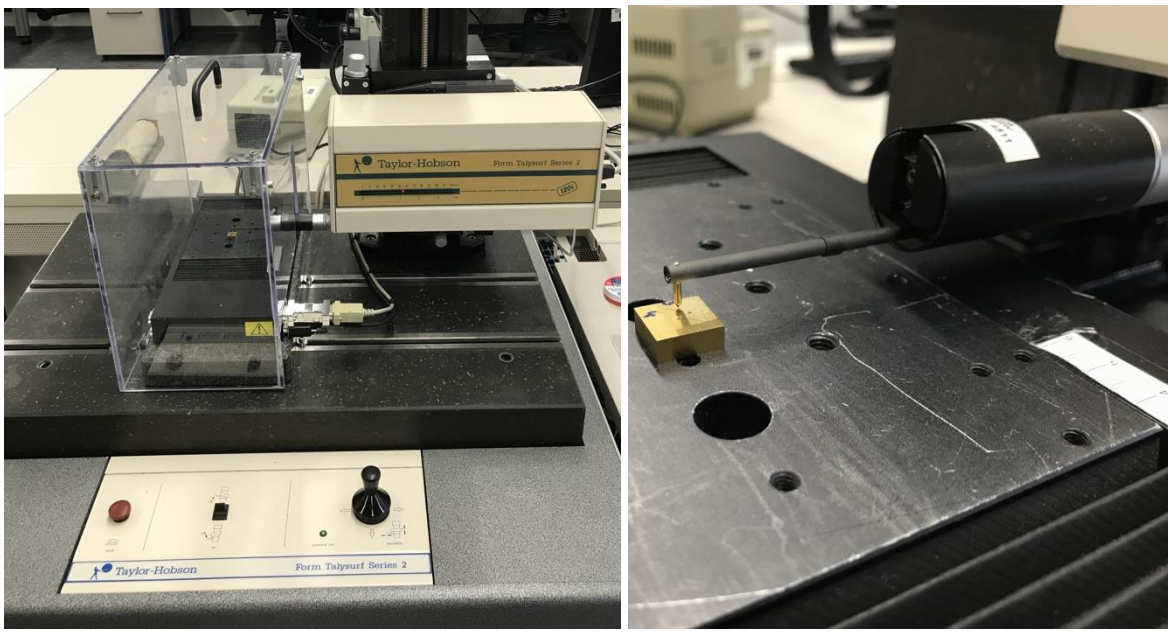
Tablica 5.16 Parametri PACVD prevlačenja TiBN prevlakom

Br. Koraka	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Opis koraka	**Grijanje**	**Čišćenje**	**TiN**	**TiN**	**prijelaz TiN - TiB_2**	**TiB_2**	**TiN**	**TiB_2**	**Hlađenje/ Ispiranje**
Trajanje	1,5 h	2,5 h	1 h	500 s	250 s ponavljanje 30x	250 s	1200 s	1200 s	1,5 h
Tlak, mbar	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura, °C	20 - 490	490-530	530	530	530	530	530	530	530-20
Protok H_2, l/h	140	140	140	140	140	140	140	140	100
Protok Ar, l/h	0	10	10	10	7	10	7	7	0
Protok CH_4, l/h	0	0	0	4,5	0	4,5	0	0	0
Protok $TiCl_4$, l/h	0	0	3	3	3	3	3	3	0
Protok N_2, l/h	0	23	15	15	15	15	0	0	0
BCl_3, l/h	0	0	0	0	0-9	9	9	9	0
Pulsiranje N_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Napon, V	0	520-540	490	490	560	560	490	560	0
Snaga plazme, W	0	900-1800	1650	1650	1650	1650	1650	1650	0

5.5.5 Ispitivanje hrapavosti prevlaka

Ispitivanje hrapavosti površine nakon prevlačenja je važno iz razloga što tijekom ionskog čišćenja može doći do pogrubljenja površine, a također je to i indirektna metoda kontrole kvalitete prevlačenja jer nejednolik rast prevlake ukazuje na neodgovarajuće proveden postupak prevlačenja.

Mjerenja hrapavosti su provedena na Fraunhofer IST institutu u Braunschweigu, na uređaju *Form Talysurf Series 2* proizvođača Taylor-Hobson GmbH, slika 5.55. Hrapavost površine je mjerena na prevučenoj poliranoj površini uzorka kako bi se među ostalim dobile informacije o srednjoj visini neravnina R_a potrebne kod ispitivanja mikrotvrdoće. Sa eksploatacijske strane, mala hrapavost površine negativno utječe na prionjivost prevlake, ali je poželjna u slučaju adhezijskog trošenja. Iz tog razloga neke su prevlake naknadno i polirane.



Slika 5.55 Uređaj za mjerenje hrapavosti Taylor – Hobson

Mjerenje hrapavosti prevlaka provedena su uz tri ponavljanja na po 3 istovjetno prevučena uzorka određenog sadržaja Co (ukupno 9 uzoraka). Vrijednosti hrapavosti prevučenih uzoraka dani su tablicom 5.17, te detaljno prikazani prilozima P.7 - P.10 gdje su dani rezultati za prvi niz mjerenja. Usporedbom rezultata hrapavosti površine prije i nakon prevlačenja vidljivo je da nema značajnog povećanja hrapavosti taloženjem pojedinih slojeva.

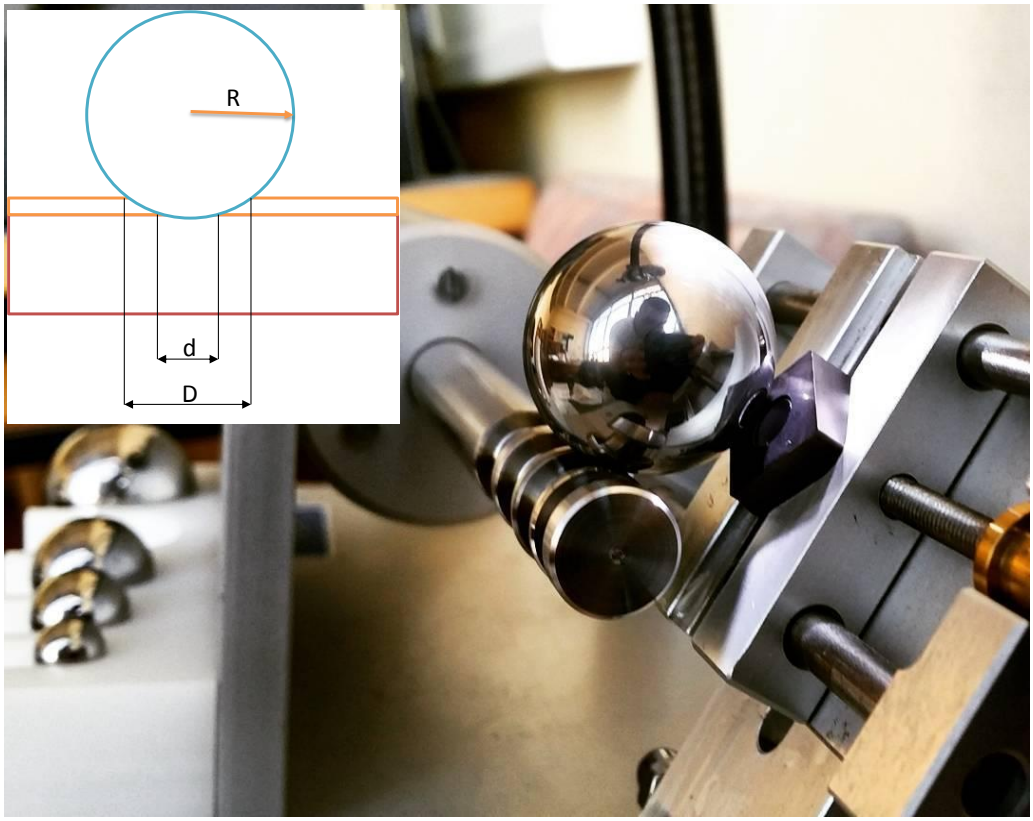
Tablica 5.17 Srednje vrijednosti parametara hrapavosti za prevučene uzorke

Oznaka stanja/uzoraka	Parametri hrapavosti µm		
	R_a	R_t	R_z
SH-5-T - 1	0,2114	1,7701	1,5174
SH-10-T - 1	0,1500	2,3178	1,6421
SH-15-T - 1	0,1890	2,6801	2,0255
SH-5-C - 1	0,2076	1,8638	1,5648
SH-10-C - 1	0,1544	1,8321	1,4073
SH-15-C - 1	0,1341	1,3692	1,0841
SH-5-B - 1	0,2081	1,9415	1,5631
SH-10-B - 1	0,1461	1,6286	1,3239
SH-15-B - 1	0,1444	1,4784	1,1422

5.5.6 Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlaka je najutjecajniji faktor koji karakterizira tribološko ponašanje prevlake i uvelike utječe na njenu adhezivnost. Tijekom postupka nanošenja nastojala se postići uvijek jednaka debljine prevlake na različitim uzorcima te su oni tijekom prevlačenja postavljeni na istu visinu unutar PACVD komore.

Debljina prevlaka određena je sukladno normi HRN EN 1071-2:2008 [128] metodom utiskivanja kalote. Za ispitivanje je korišten uređaj *Calotest* tvrtke TRIBOtechnik, slika 5.56. Metoda se zasniva na primjeni čelične kuglice promjera 25 mm, koja se oslanja na površinu uzorka, te njenom rotacijom brzinom 500 okr/min u vremenu od 45 s dolazi do trošenja prevlake i stvaranja kratera.



Slika 5.56 Uređaj za mjerenje debljine prevlake *Calotest*

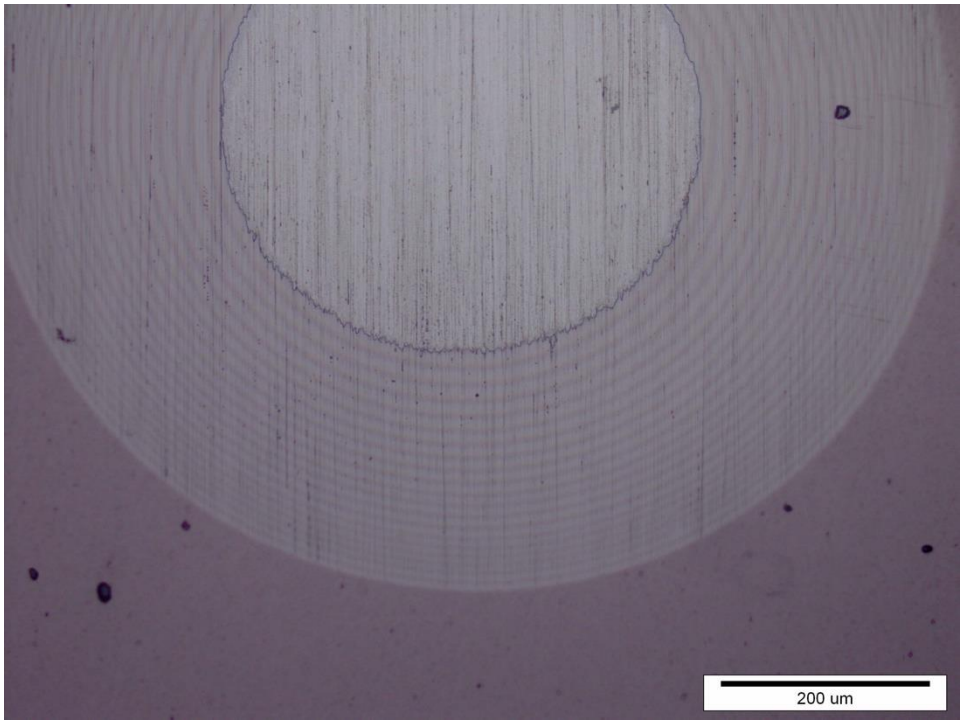
Debljina prevlake (e) određena je matematičkim izrazom koji povezuje dimenzije nastalog otiska sa polumjerom kuglice:

$$e = \frac{D^2 - d^2}{2R}, \mu m \tag{13}$$

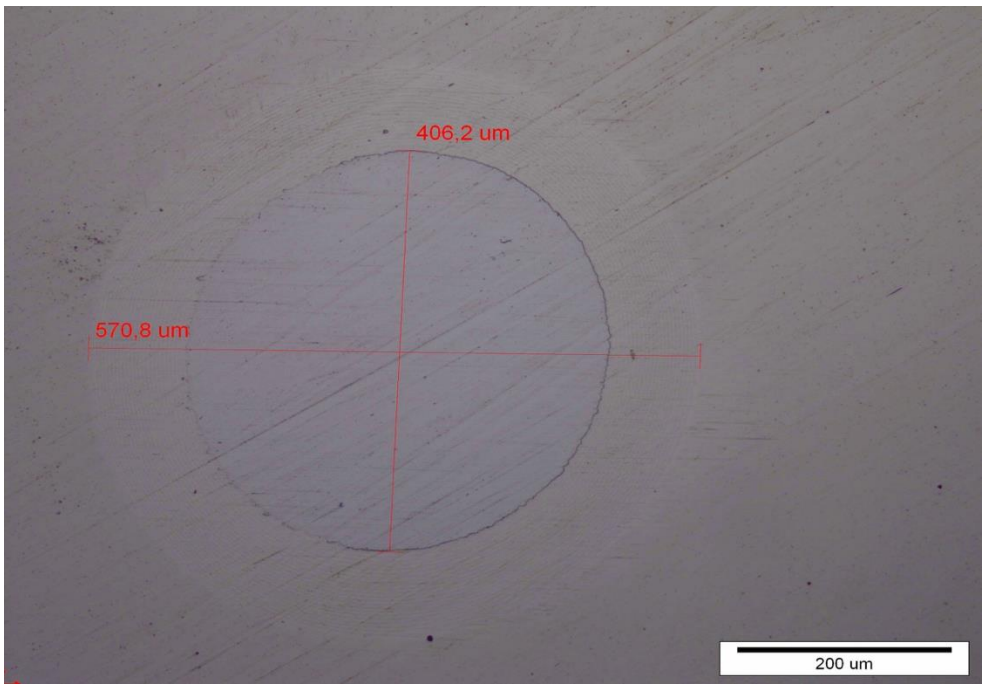
gdje je:

- D – vanjski promjer otiska, μm
- d – unutarnji promjer otiska (promjer otiska u osnovnom materijalu), μm
- R – polumjer kuglice, μm

Na slici 5.57 prikazan je otisak nastao trošenjem TiCN prevlake na uzorku SH-15 (15 % Co), a slika 5.58 predočava krater nastao na uzorku SH-15 (15 % Co) prevučenom TiBN prevlakom. Slični otisci javljaju se i kod drugih uzoraka s 5 i 10 % Co prevučenih ovim prevlakama kao i onom na bazi TiN-a.



Slika 5.57 Kalota na uzorku SH-15-C-1 nakon ispitivanja metodom *Calotest*



Slika 5.58 Kalota na uzorku SH-15-B-1 nakon ispitivanja metodom *Calotest*

Određivanje debljine prevlake provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje. U tablici 5.18 prikazane su srednje vrijednosti debljine prevlake,

mjerene 3 puta na svakom uzorku. Ukupno je ispitano 27 uzoraka čiji su rezultati dani u prilogu P.11

Tablica 5.18 Srednje vrijednosti debljine prevlake

Oznaka stanja/uzoraka	Vrsta prevlake	Debljina prevlake μm
SH-5-T-1		3,05
SH-10-T-1	TiN	3,10
SH-15-T-1		3,14
SH-5-C-1		5,19
SH-10-C-1	TiCN	5,33
SH-15-C-1		5,32
SH-5-B-1		1,61
SH-10-B-1	TiBN	1,63
SH-15-B-1		1,65

Rezultati su pokazali da je najtanja TiBN prevlaka čija se debljine kreće u granicama 1,56 do 1,66 μm ovisno o vrsti podloge tj. sadržaju Co u tvrdom metalu. Skoro duplo deblja je TiN prevlaka s debljinama u rasponu od 3,05 do 3,30 μm, a najdeblja je TiCN prevlaka čije debljine, ovisno o podlozi, variraju od 5,25 do 5,41 μm. Ako se razmatra debljina prevlake s obzirom na sadržaj Co u supstratu vidljivo je da se na uzorcima većeg sadržaja karbida (manji % Co) talože tanje prevlake.

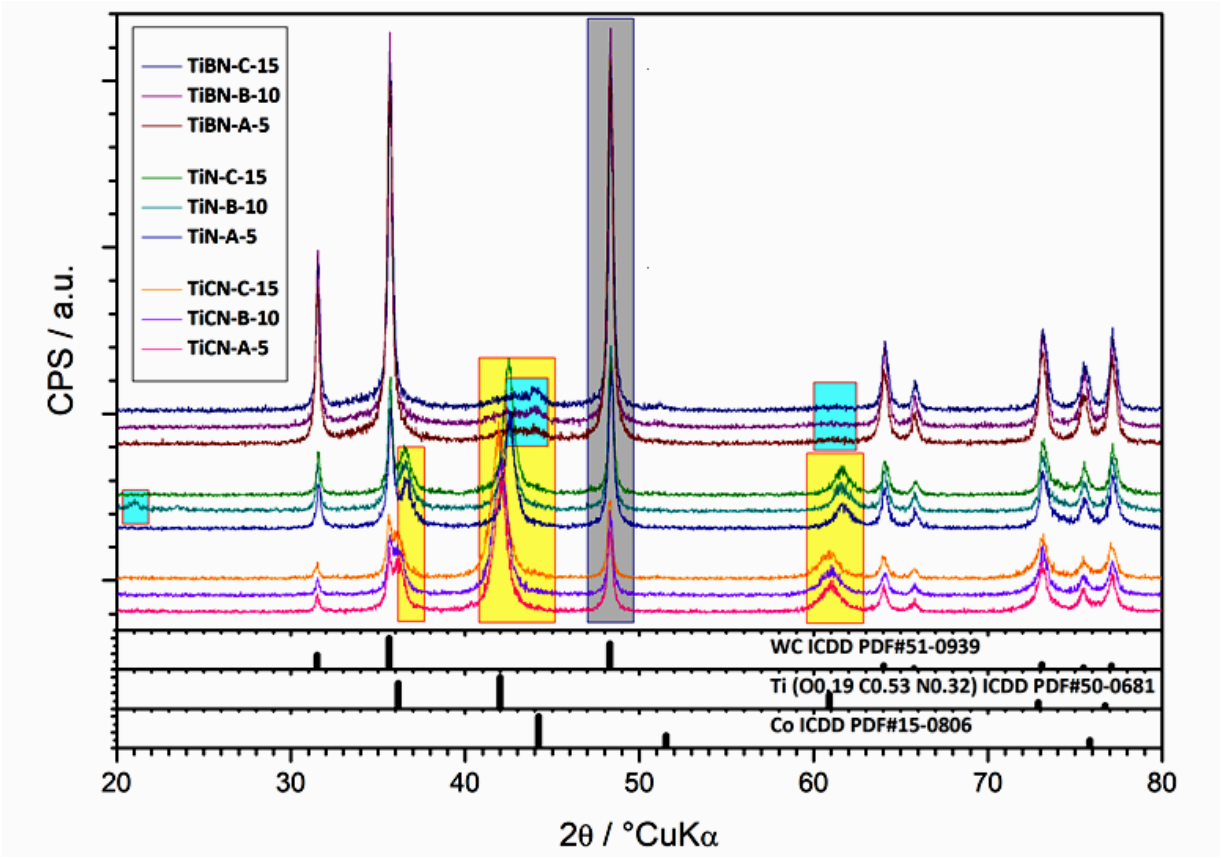
5.5.7 Analiza prevlaka rendgenskom difrakcijom

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction, XRD*) provedena je također nakon prevlačenja uzoraka kako bi se utvrdili fazni konstituenti i kristalografska struktura prevučenih

slojeva te mikrostruktrurne promjene uzrokovane prevlačenjem koje vode do stvaranja nepoželjne η – faze.

Analiza je provedena na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su ispitani na rendgenskom difraktometru Shimadzu XRD6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) sa CuKα zračenjem, uz napon ubrzanja 40 kV i struju 30 mA, u 2θ području 2 do 120 ° s korakom od 0,02 °2θ i vremenu zadržavanja od 0,6 sekundi.

Ukupno je ispitano 9 različitih uzoraka s obzirom na moguće kombinacije prevlake i sadržaja Co u supstratu čiji su difraktogrami predočeni slikom 5.59.



Slika 5.59 Difraktogrami prevučenih uzoraka

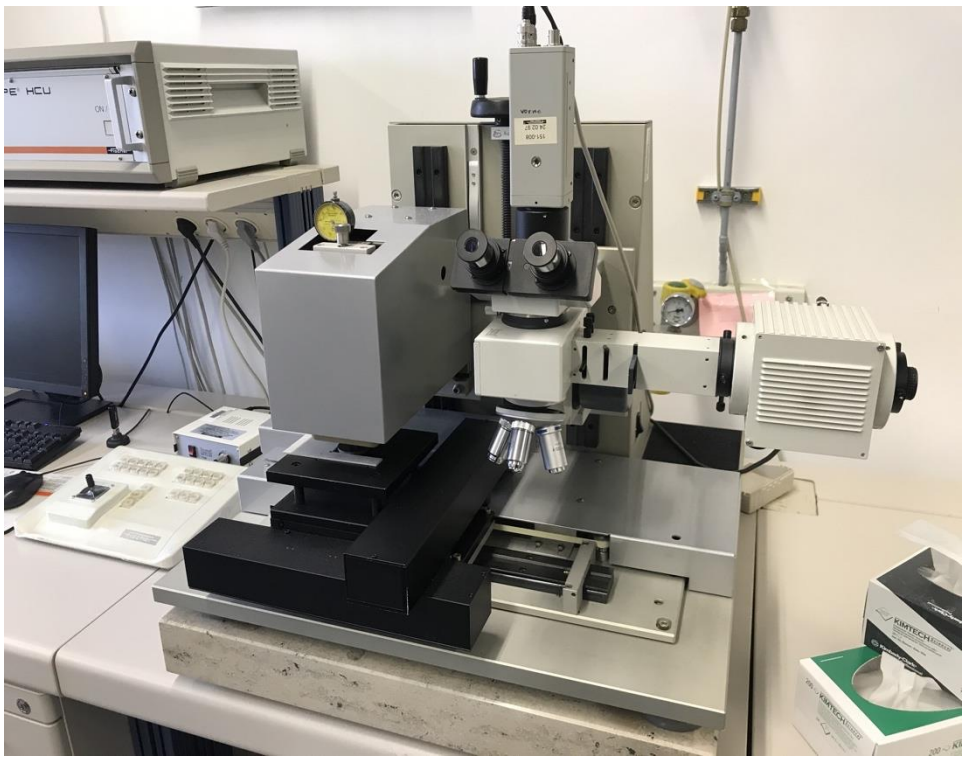
Kod svih ispitivanih uzoraka jasno su vidljivi difrakcijski maksimumi koji upućuju na volframove karbide, titanij i kobalt s time da je udio karbida najveći kod uzoraka s TiBN prevlakom što se može pripisati njenoj izrazito maloj debljini. Po analogiji najmanji sadržaj karbida zabilježen je za uzorke s najdebljom TiCN prevlakom. Prisutnost Ti uglavnom se bilježi se u obliku spojeva TiBN-a, TiN-a i TiCN-a, ovisno o prevlaci, no u tragovima se javljaju i drugi spojevi poput TiOC, TiOCN i TiO. Pojava vrlo male količine TiON faze zabilježena je

kod uzoraka s TiN prevlakom, dok se manja količina TiOCN susreće kod TiCN sloja. Za uzorke prevučene TiBN-om uočljivi su i mali difrakcijski pikovi koji odgovaraju TiB_2 fazi i Co u tragovima.

U svakom slučaju ovo je ispitivanje potvrdilo da se u površinskim slojevima supstrata prevlačenjem ne induciraju mikrostrukturni defekti u obliku η – faze i nevezanog ugljika.

5.5.8 Ispitivanje mikrotvrdoće i modula elastičnosti prevlaka

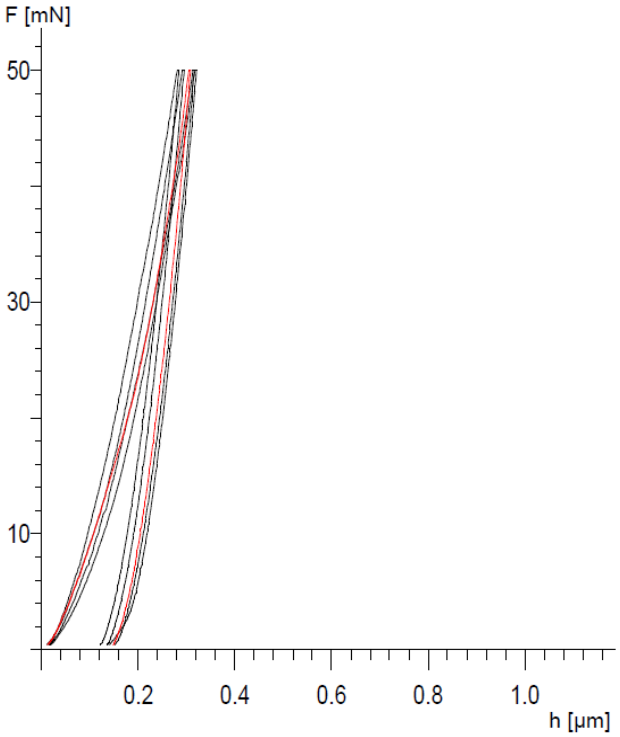
Mikrotvrdoća i modul elastičnosti prevlaka određeni su ispitivanjima instrumentiranom metodom indentacije koja su provedena na uređaju *Fischerscope* tvrtke: Helmut Fischer, GmbH, Njemačka na Institutu Fraunhofer IST, Braunschweig (slika 5.60). Ispitivanjem je obuhvaćeno svih 9 uzoraka od čega je na svakom uzorku napravljeno 5 indentacija uz silu utiskivanja iznosa 50 mN. Ova je sila odabrana iz razloga kako bi maksimalna dubina indentacije h_{max} iznosila ≈ 1/10 debljine prevlake, te ujedno bila veća od 1/20 vrijednosti parametra hrapavosti R_a.



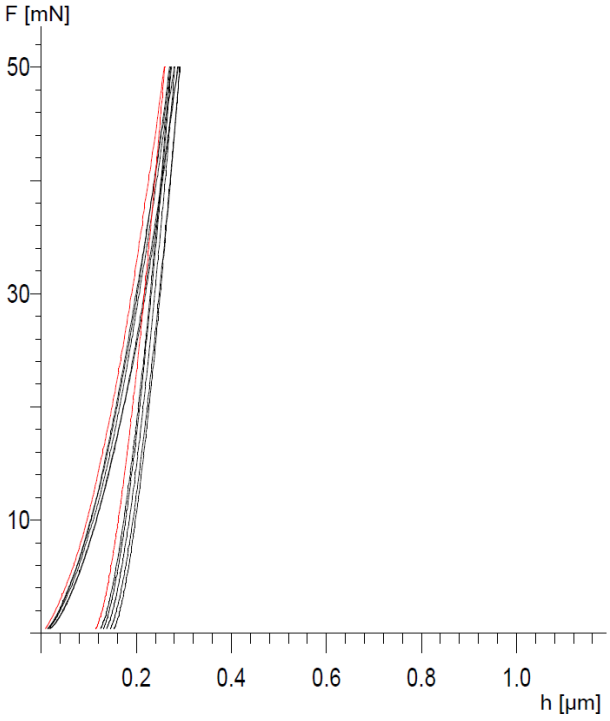
Slika 5.60 Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće *Fischerscope*

Prilikom ispitivanja praćena je ovisnost sile *F* i dubine utiskivanja *h* koja je za uzorak SH-10 prevučen TiN, TiCN, i TiBN prevlakom prikazana slikama 5.61 do 5.63. Nagib krivulje

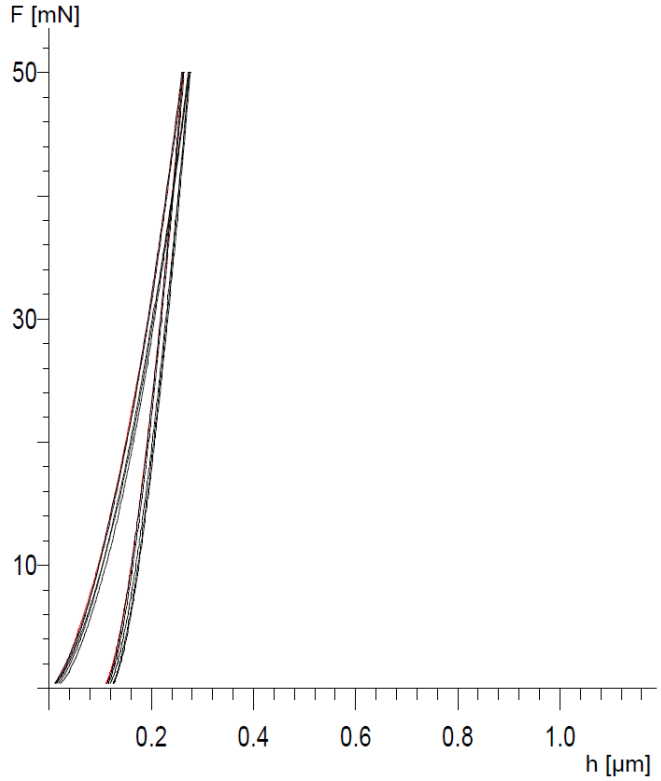
rasterećenja upućuje na odsutnost efekata potonuća (eng. *sink-in*) ili uzdignuća (eng. *pile-up*). Iz istih dijagrama izračunata je i vrijednost indentacijskog modula elastičnosti prevlake, E_{IT}.



Slika 5.61 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiN prevlaku na uzorku SH-10-T-1



Slika 5.62 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiCN prevlaku na uzorku SH-10-C-1



Slika 5.63 Ovisnost sile i dubine utiskivanja za TiBN prevlaku na uzorku SH-10-B-1

U tablici 5.19 prikazane su srednje vrijednosti mikrotvrdoće i indentacijskog modula elastičnosti ispitivanih prevlaka, a u prilogu P.12 sažeti su pojedinačni rezultati mjerenja.

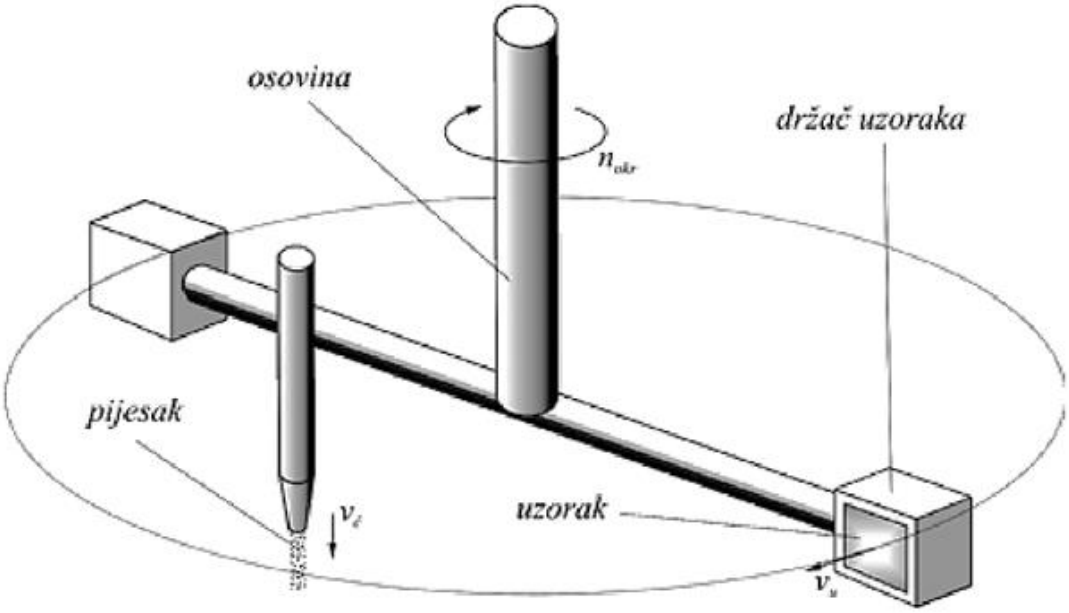
Tablica 5.19 Srednje vrijednosti tvrdoće i modula elastičnosti prevlaka

Oznaka stanja/uzoraka	Tvrdoća HV 0,005	Standardna devijacija tvrdoće HV 0,005	Indentacijski modul elastičnosti GPa	Standardna devijacija modula elastičnosti GPa	Maksimalna dubina indentacije µm
SH-5-T-1	2245,6	36,96	345,6	32,62	0,3158
SH-10-T-1	2184,4	61,64	336,2	35,53	0,3046
SH-15-T-1	2232,2	64,75	348,4	27,65	0,3161
SH-5-C-1	3256,6	46,83	401,0	12,19	0,2645
SH-10-C-1	3220,6	36,81	398,8	15,01	0,2836
SH-15-C-1	3274,2	34,19	399,6	12,66	0,2546
SH-5-B-1	3732,2	175,40	450,4	37,09	0,2444
SH-10-B-1	3672,0	135,29	466,8	25,27	0,2501
SH-15-B-1	3630,8	121,63	428,2	23,95	0,2556

Zbog relativno tankih slojeva sadržanih u višeslojnim TiCN i TiBN prevlakama nije moguće sa sigurnošću utvrditi u kojem sloju se indentor točno nalazi pri određenoj dubini indentacije što zasigurno ima stanovit utjecaj na vrijednost izmjerene tvrdoće. S obzirom na relativno male ispitne sile i ostvarene dubine indentacije koje su višestruko manje od debljine prevlaka, vidljivo je da tvrdoća osnovnog materijala nije utjecala na tvrdoću same prevlake.

5.5.9 Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Otpornost na erozijsko trošenje tankih tvrdih prevlaka određena je pomoću uređaja shematski prikazanog na slici 5.64. Uređaj je pokretan elektromotorom na čijem vratilu se nalazi osovina s dva držača uzorka. Uzorci rotiraju po zadanoj putanji i udaraju o mlaz erodenta koji struji niz sapnicu. Protok erodenta mora biti konstantan tijekom cijelog ispitivanja.



Slika 5.64 Shematski prikaz uređaja za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Parametri ispitivanja bili su sljedeći:

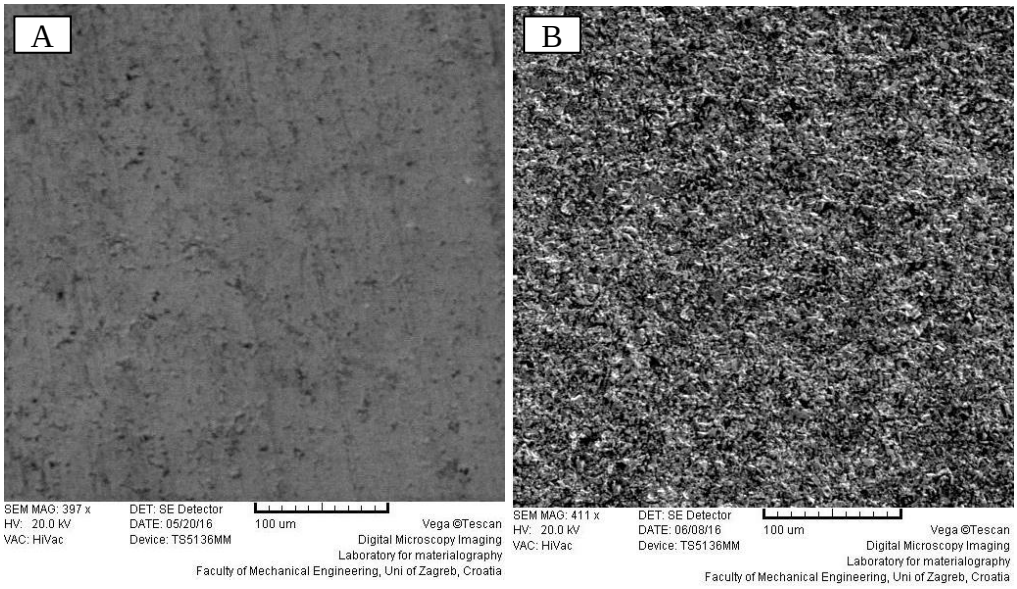
- erodent: silicijev oksidni (SiO_2) pijesak,
- brzina vrtnje: 1440 min^{-1},
- brzina uzorka: 24,3 m/s,
- vrijeme trajanja ispitivanja: 60 min,
- broj udara mlaza abraziva o uzorak: ≈ 20 000 puta,
- kutovi udara erodenta: 30° i 90°.

Budući da se ispitivanje temelji na gubitku mase uzorka ista je izvagana s visokom točnošću prije i po završetku ispitivanja. Rezultati ovih mjerenja, provedeni s dva ponavljanja na uzorcima tvrdog metala s 5, 10 i 15 % Co te uzorcima prevučenim TiN, TiCN, i TiBN prevlakom, prikazani su tablicom 5.20.

Tablica 5.20 Gubitak mase erozijskim trošenjem

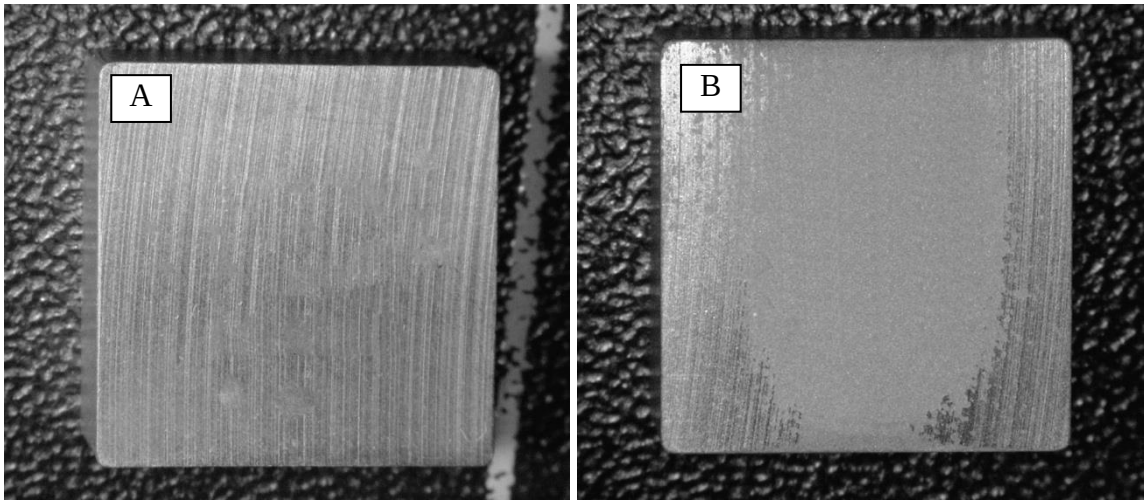
Oznaka stanja/uzoraka	Kut upada erodenta, °	Redni broj mjerenja		Aritmetička sredina gubitka mase, mg
		X_1	X_2	
		mg		
SH-5	30	5,5	5,7	5,6
SH-10	30	6,1	6,0	6,1
SH-15	30	8,7	8,6	8,7
SH-10-T - 4	30	4,9	5,2	5,1
SH-10-C - 4	30	4,0	4,0	4,0
SH-10-B- 4	30	3,1	3,2	3,2
SH-5	90	13,6	13,8	13,7
SH-10	90	10,8	11,0	10,9
SH-15	90	9,0	8,9	9,0
SH-10-T- 4	90	8,9	8,9	8,9
SH-10-C - 4	90	6,1	6,0	6,1
SH-10-B- 4	90	5,9	6,1	6,0

Očito je da pri kutu udara erodenta od 30° dolazi do većeg gubitka mase, a time i izraženijeg trošenja kod tvrdometalnih uzoraka većeg sadržaja Co dok je za kut udara od 90° situacija obrnuta. Na slici 5.65 prikazana je površina uzorka SH-10 prije i nakon erozijskog trošenja pri kutu upada erodenta od 90°. Jasno je uočljivo značajno pogrubljenje površine nastalo udarom erozivnih čestica što je bilo i za pretpostaviti jer je udarna erozija jedan od velikih problema koji se javljaju kod primjene tvrdih (krhkih) materijala.



Slika 5.65 SEM snimka uzorka SH-10 prije (A) i nakon erozijskog trošenja (B) pri kutu upada erodenta od 90°

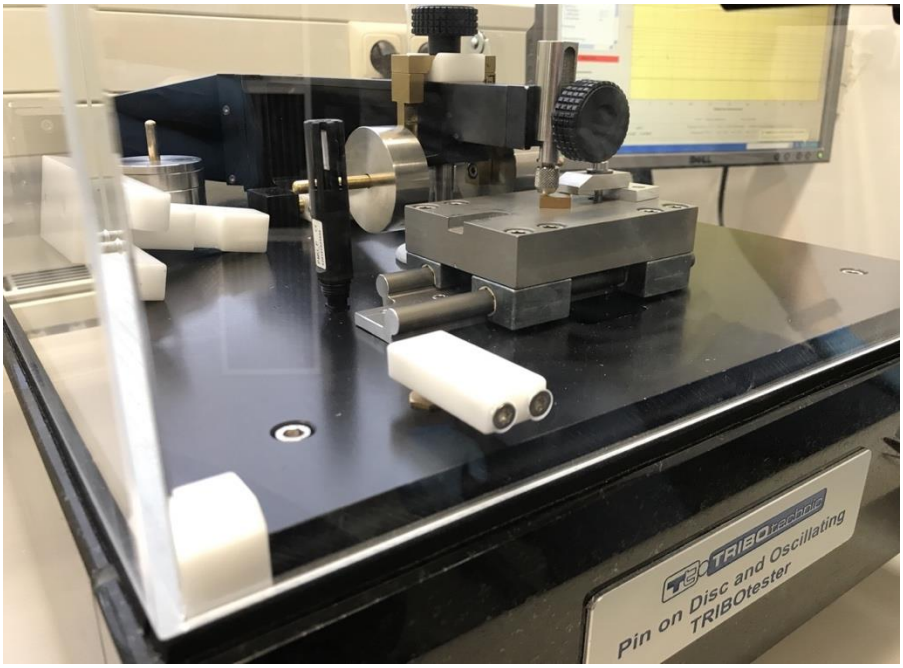
Što se tiče postojanosti prevlaka na erozijsko trošenje rezultati ispitivanja su pokazali vrlo dobru otpornost višeslojnih prevlaka. Sve tri ispitivane prevlake općenito su se boljim pokazale pri malom kutu upada čestica gdje je dominantna abrazivna erozija. Pri tom je najmanje trošenje zabilježeno kod TiBN sloja prikazanog na slici 5.66. Pri većim kutovima upada erodenta nastupa trošenje prevlake u cijelosti, no gubitak mase je ipak manji nego kod neprevučenog supstrata. Razlog toga je superiorna žilavost ovih prevlaka, posebno višeslojnih gradijentnih koje su očekivano pokazale bolje rezultate.



Slika 5.66 Uzorak SH-10-B -4 nakon erozijskog trošenja pri kutu od 30° (A) odnosno 90° (B)

5.5.10 Ispitivanje faktora trenja i kliznog trošenja

Tribološka svojstva osnovnog materijala i prevlaka u smislu otpornosti na suho klizno trošenje ispitana su metodom kuglica na ploči (eng. *ball-on-flat*) na uređaju *Oscilating tribotester* tvrtke TRIBOtechnik prikazanom na slici 5.67. Naizmjeničnim klizanjem kuglice po površini uzorka određene su vrijednosti koeficijenta trenja bez podmazivanja. Brzina gibanja kuglice odabrana je tako da oponaša realnu brzinu gibanja tokarskog noža. Ovom ispitivanju su podvrgnute sve tri prevlake na svakoj skupini tvrdog metala (ukupno 9 različitih stanja) kao i neprevučeni supstrati. Za svako stanje te neprevučeni materijal ispitana su po tri uzorka s time da su na svakom napravljena tri ponavljanja. Za potrebe ispitivanja korištena je površina uzorka koja nije polirana već upravo onakva kakva proizlazi nakon sinteriranja (*as-sintered*) čime nastoji što vjernije simulirati eksploatacijske uvjete.

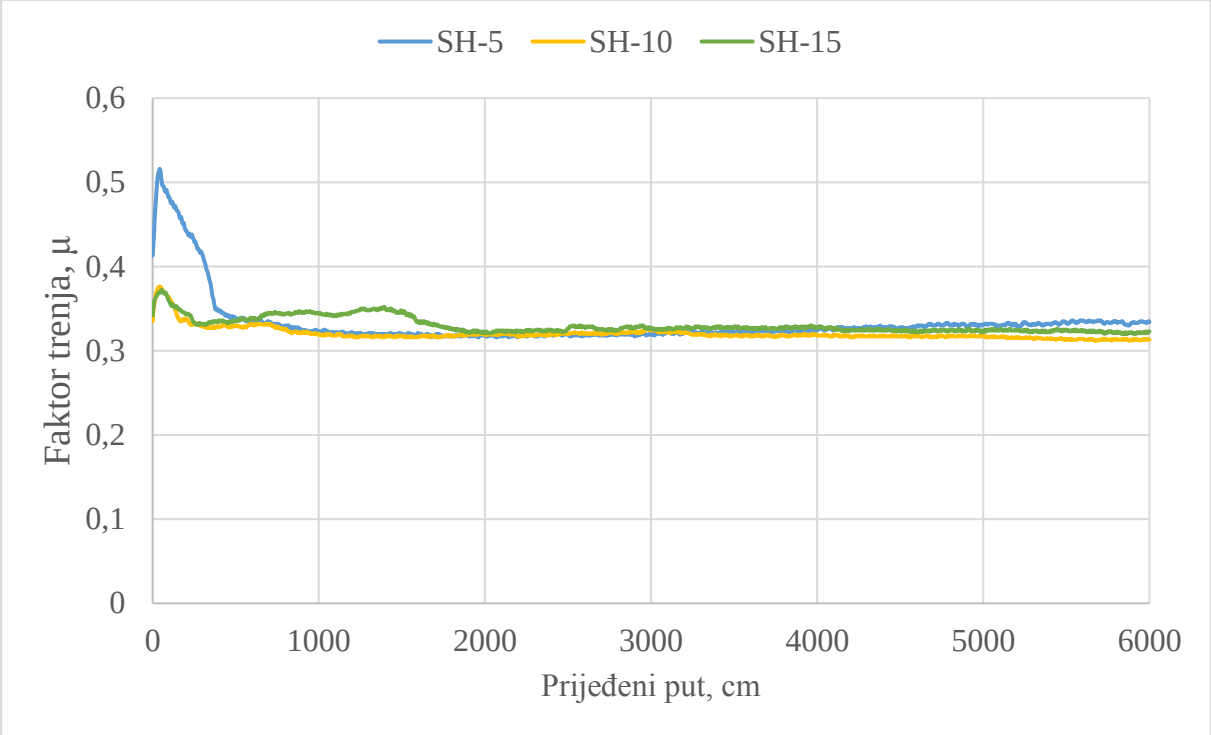


Slika 5.67 Uređaj za određivanje faktora trenja i kliznog trošenja *Tribotester*

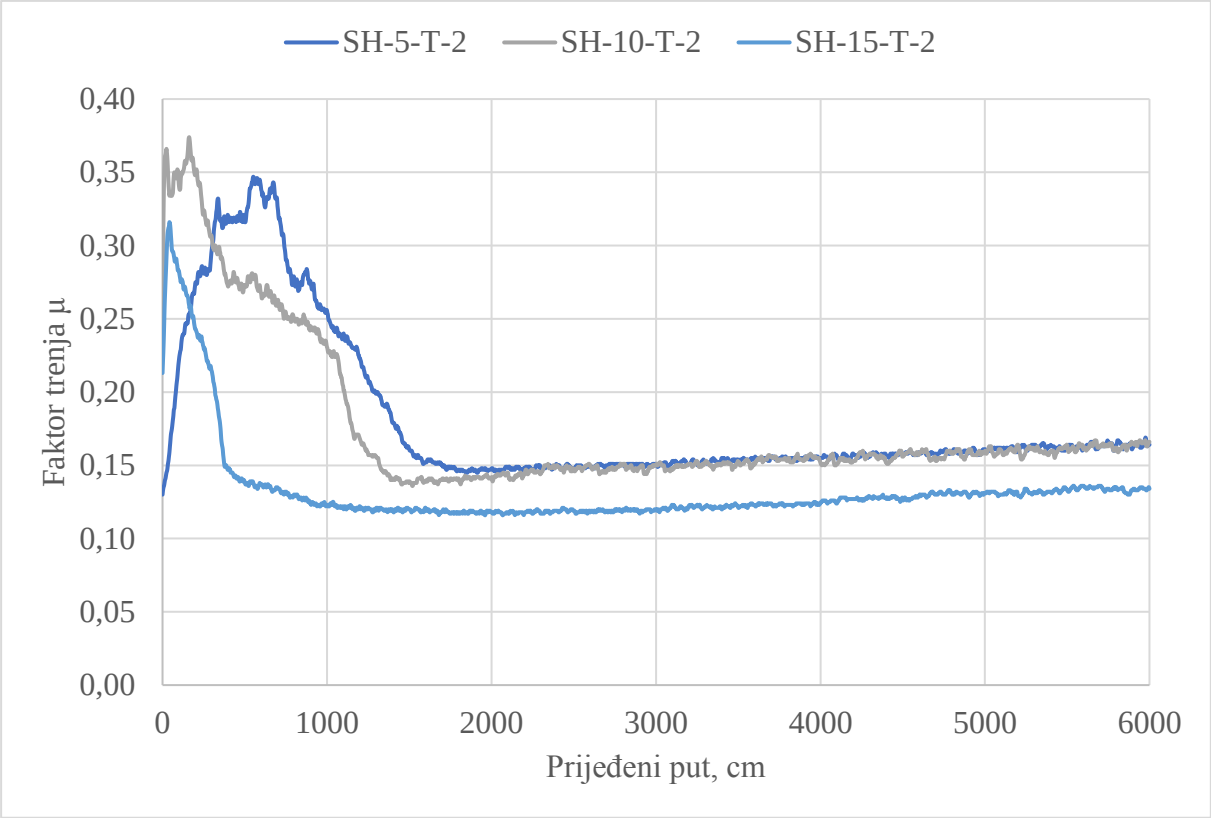
Ispitivanja su načinjena pri maksimalnim vrijednostima sile (10 N) i brzine gibanja kuglice (30 mm/min) uz sljedeće parametre:

- vrijeme: 33,20 min,
- amplituda gibanja: 5 mm,
- prijeđeni put: 60 m,
- protutijelo: kuglica od aluminijevog oksida (bez primjene maziva).

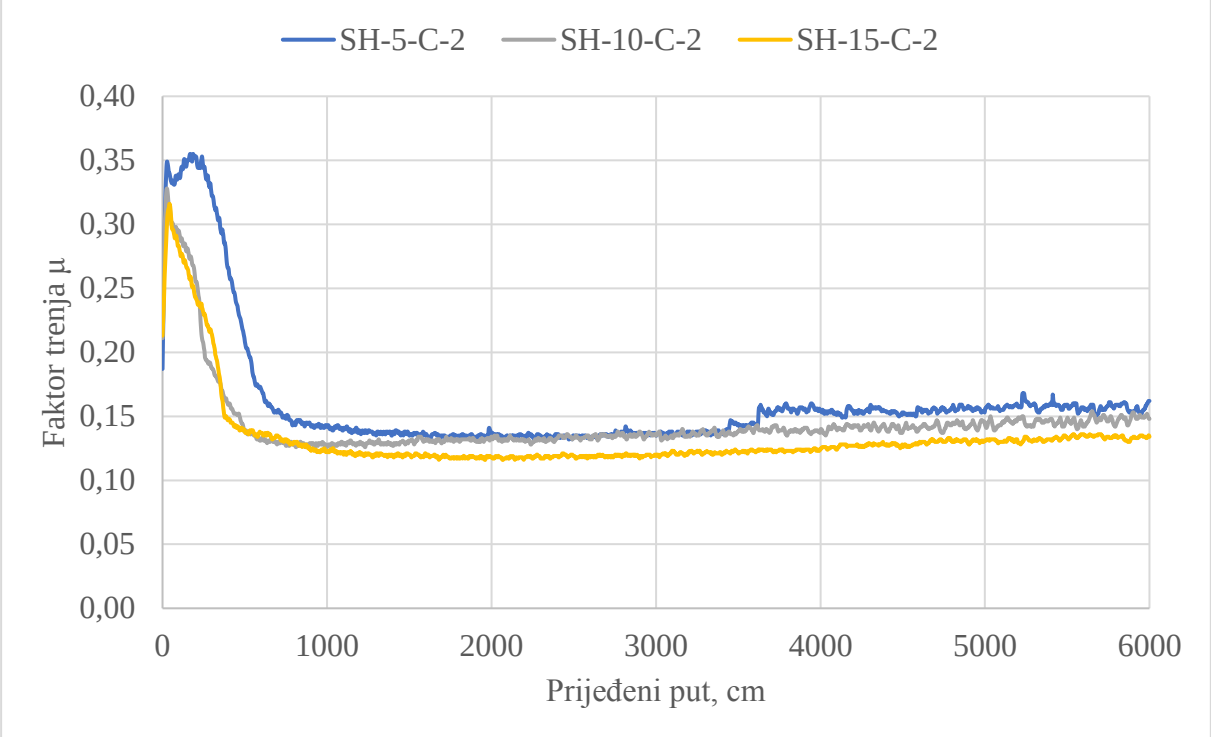
Slike 5.68 do 5.71 predočavaju srednje vrijednosti faktora trenja za ispitivane sustave osnovni materijal/prevlaka. Pojedinačni rezultati mjerenja izneseni su u prilozima P.13 – P.15. Usporedbom prikazanih krivulja jasno proizlazi da veći faktor trenja pokazuju neprevučeni uzorci, dok prevlačenje TiN-om, TiBN-om i TiCN-om doprinosi snižavanju koeficijenta trenja.



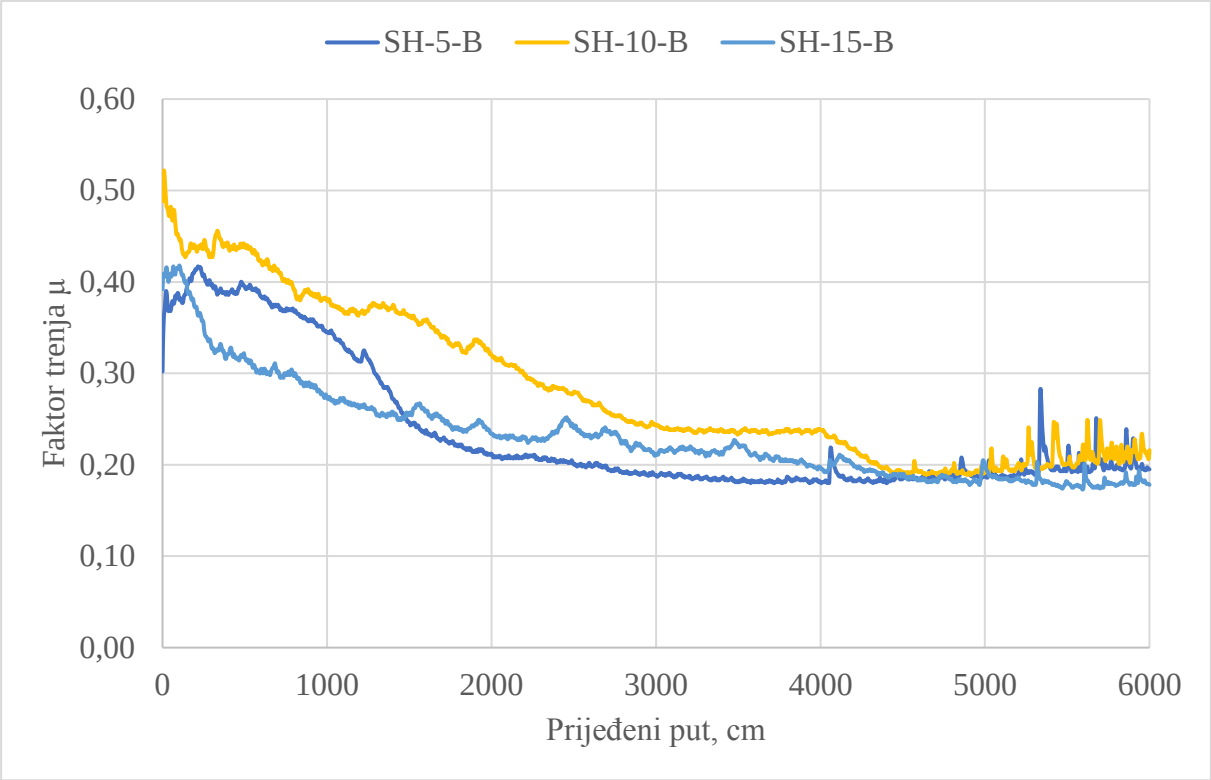
Slika 5.68 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za različite supstrate



Slika 5.69 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiN prevlaku na različitim supstratima



Slika 5.70 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiCN prevlaku na različitim supstratima



Slika 5.71 Usporedba srednjih vrijednosti faktora trenja za TiBN prevlaku na različitim supstratima

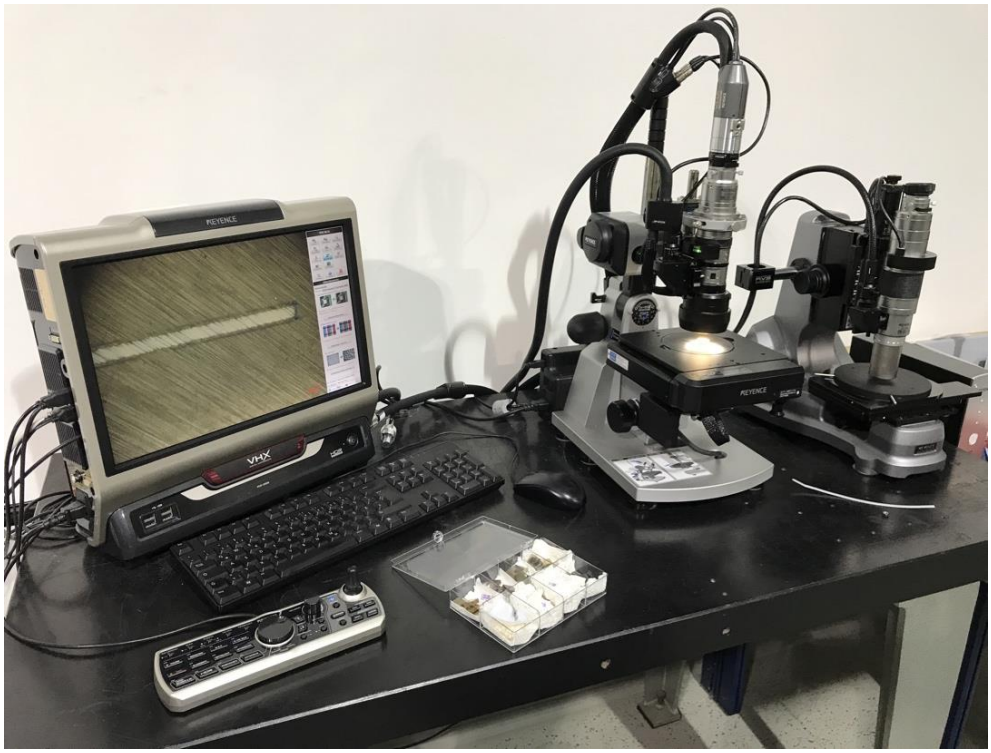
Očito je da razmatrane prevlake na uzorcima tvrdog metala uvelike smanjuju trenje i time zacijelo povećavaju otpornost suhom kliznom trošenju. Variranje faktora trenja prisutno kod TiCN, i TiBN prevlake djelomično se može pripisati prolasku kuglice kroz različite slojeve višeslojno građenih prevlaka.

Po završetku ispitivanja snimljen je profil traga trošenja na digitalnom mikroskopu VHX-2000 (proizvođač: Keyence Corporation, Japan) prikazanom na slici 5.72 i izmjerena je duljina traga trošenja u cilju određivanja faktora trošenja K koji opisuje otpornost kliznom trošenju prema izrazu:

$$K = \frac{V}{F_N \cdot s}, \text{ mm}^3/\text{Nm} \qquad (13)$$

gdje je:

- V – gubitak volumena, mm^3
- F_N – normalna komponenta sile, N
- s – prijeđeni put, m



Slika 5.72 Digitalni mikroskop *Keyence*

Tragovi trošenja prikazani na slici 5.73 dodatno potvrđuju otpornost prevlaka ovom tipu kliznog trošenja. Kako se prevlake tek počinju trošiti to indicira na vrlo blagi intenzitet trošenja.

Slika 5.73 Tragovi trošenja na uzorku serije SH-10-T

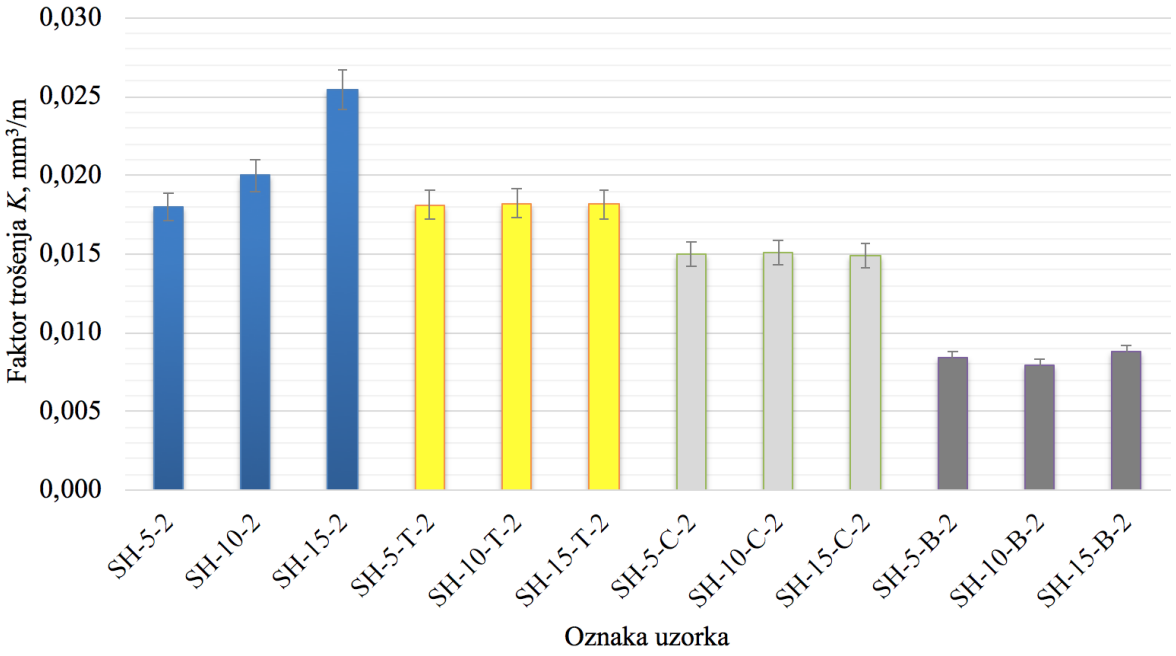
Tablica 5.21 predočava aritmetičke sredine tri mjerenja faktora trenja i gubitka volumena određenog pri ispitivanju metodom „kuglica na ploči“, a dijagram na slici 5.74 grafički prikazuje vrijednosti faktora trošenja za neprevučene uzorke i one prevučene TiN, TiCN i TiBN prevlakom. Pojedinačni rezultati ovih mjerenja sažeti su u prilogu P.16.

Tablica 5.21 Srednje vrijednosti gubitka volumena i faktora trenja određene pri suhom kliznom trošenju

Oznaka stanja/uzoraka	Faktor trenja	Gubitak volumena mm^3
SH-5-2	0,333	0,0030
SH-10-2	0,324	0,0033
SH-15-2	0,323	0,0043
SH-5-T-1		0,0031
SH-10-T-2	0,137 [1)]	0,0031
SH-15-T-3		0,0030
SH-5-C-1		0,0025
SH-10-C-2	0,135 [1) 2)]	0,0025
SH-15-C-3		0,0025
SH-5-B-1		0,0014
SH-10-B-2	0,238 [1) 2)]	0,0014
SH-15-B-3		0,0014

[1)] faktor trenja predstavlja aritmetičku sredinu svih mjerenja prikazanih prilogom P.13 (za TiN prevlaku), P.14 (za TiCN prevlaku) odnosno P.15 (za TiBN prevlaku)

[2)] faktor trenja varira sukladno višeslojnoj strukturi prevlake



Slika 5.74 Srednje vrijednosti faktora trošenja u uvjetima suhog kliznog trošenja

Rezultati ispitivanja sukladni su očekivanjima za ovu vrstu supstrata i nanesene prevlake jer tvrđa površina ujedno znači manji gubitak volumena, a time posljedično i niži faktor trošenja. Ispitivanje otpornosti na suho klizno trošenje pri opterećenju od 10 N očekivano je pokazalo najveće trošenje neprevučenih uzoraka, posebice onih većeg sadržaja Co. U usporedbi s ispitivanim supstratima prevlake odlikuje manji faktor suhog kliznog trošenja. Ovo je osobito izraženo za TiBN prevlaku dok su TiCN i TiN prevlake pokazale nešto lošije rezultate.

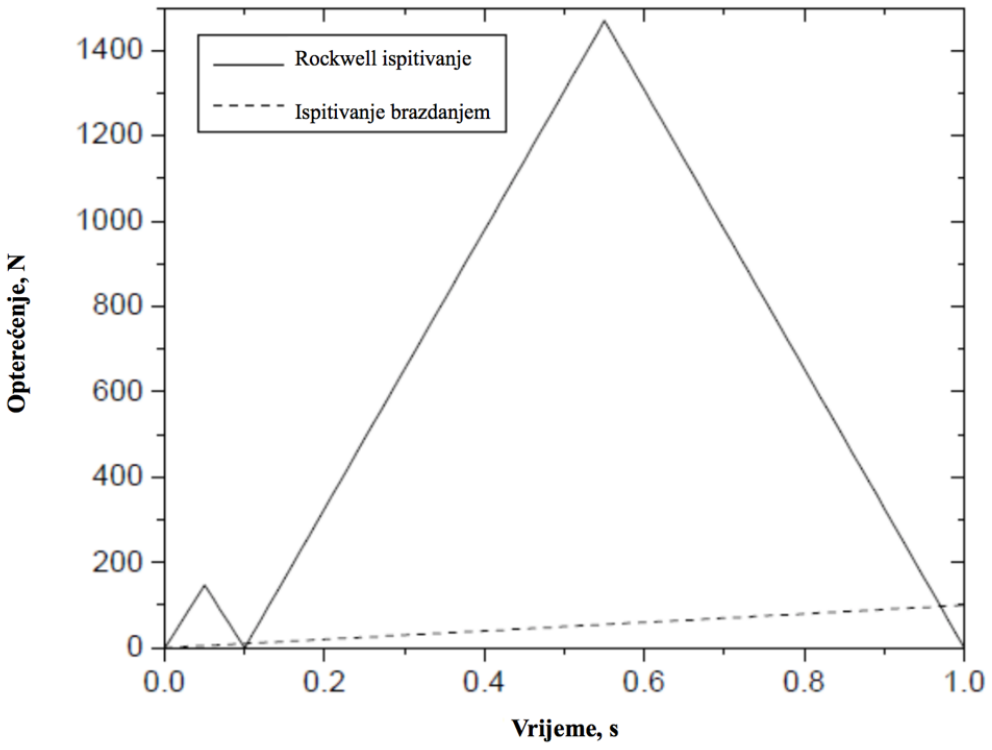
Obzirom da su ova laboratorijska ispitivanja provedena uz relativno malu silu koja uzrokuje djelomično trošenje prevlaka stvarna slika o veličini suhog kliznog trošenja steći će se tek eksploatacijskim ispitivanjima u realnim uvjetima strojne obrade.

5.5.11 Ispitivanje adhezivnosti prevlaka

Prionjivost prevlake, jedno od najvažnijih svojstva pri tribološkoj zaštiti alata, ispitivana je dvjema metodama:

- Rockwellovom metodom utiskivanja indentora prema normi EN 1071-8:2004 [129],
- brazdanjem (eng. *Scratch test*) sukladno normi HRN EN 1071-3:2008 [130].

Norma EN 1071-8 u suštini opisuje ispitivanje po Rockwell C metodi, utiskivanjem dijamantnog stošca vršnog kuta 120° s opterećenjem 1471 N u ispitnu površinu uzorka. Pri tom velika lokalna opterećenja koja nastaju u materijalu mogu dovesti do delaminacije ili pucanja prevlake. Ispitivanje brazdanjem se provodi kontinuiranim povećavanjem sile koja djeluje na Rockwellov utiskivač uz istovremeno jednolično pravocrtno pomicanje uzorka. Razlike u iznosu i vremenskom trajanju opterećenja kod ova dva ispitivanja zorno predočava slika 5.75. Kod ispitivanja brazdanjem rijetko se susreću prevlake čija kritična opterećenja prelaze 100 N, dok je sila pri određivanju prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom za oko 15 puta veća. Iz tog razloga, tijekom ispitivanja brazdanjem kroz površinu se giba samo vrh indentora, dok u Rockwellovom testu stožasti utiskivač prodire u materijal do određene dubine. Time deblje prevlake (oko 5 μm) pokazuju bolju prionjivost na Rockwellom testu a manju kod ispitivanja brazdanjem. Treba napomenuti kako tvrdoća osnovnog materijala ograničava vrijednost maksimalne sile kod ispitivanja brazdanjem i ona za najtvrđe materijale rijetko prelazi 50 N. Ova ispitivanja zahtijevaju provođenje na poliranoj površini uzorka.

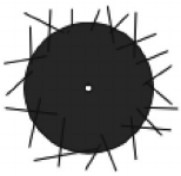
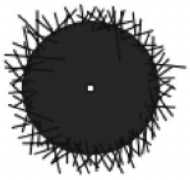
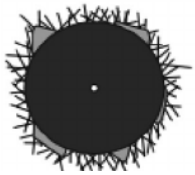
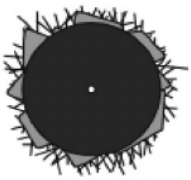
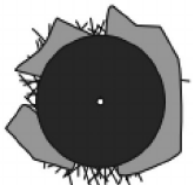


Slika 5.75 Krivulje opterećenja kao funkcija vremena tijekom ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom i brazdanjem [60]

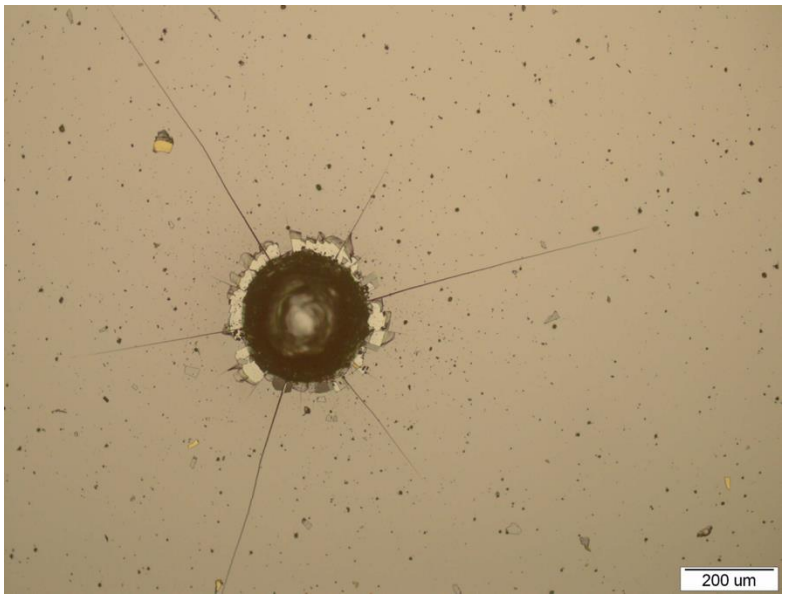
5.5.11.1. *Rockwellova metoda utiskivanja indentora*

Ova metoda predstavlja jednostavnu i brzu „provjeru“ adhezivnosti prevlake i najčešće se provodi netom nakon prevlačenja. Vizualnim pregledom ocjenjuje se pojava pukotina i delaminacije prevlake oko samog otiska nastala djelovanjem velikih lokalnih naprezanja koja induciraju značajne plastične deformacije. Sukladno normi VDI 3198 [131] ove se pojave klasificiraju u nekoliko razreda koji predstavljaju različite stupnjeve prionjivosti prevlake, tablica 5.22.

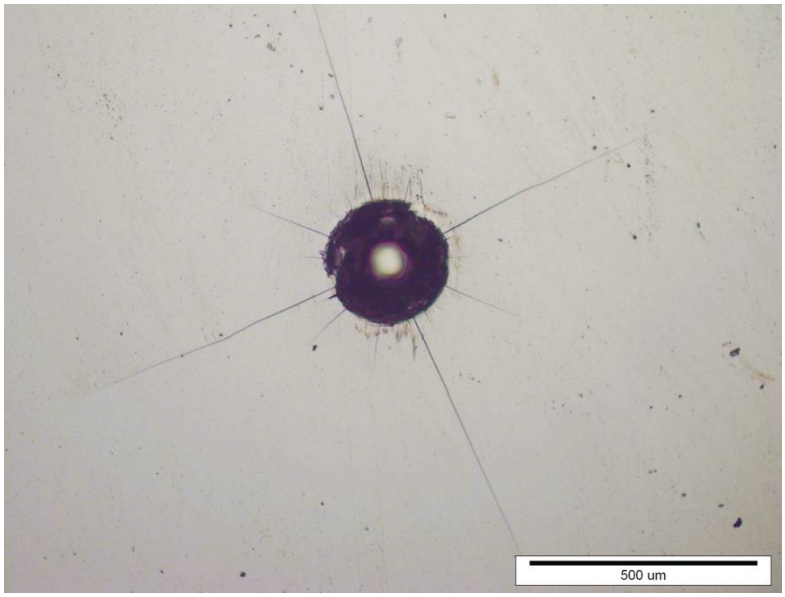
Tablica 5.22 Klasifikacija razreda prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom [131]

Izgled površine	Razred	Karakteristike razreda	Prihvatljivost rezultata
	HF1	mali broj pukotina	dobra prionjivost prevlake
	HF2	pukotine, bez delaminacije (ljuštenja)	
	HF3	pukotine uz malu delaminaciju	zadovoljavajuća prionjivost prevlake (uz uvjet male delaminacije)
	HF4	pukotine uz djelomičnu delaminaciju	
	HF5	pukotine uz prevladavajuću delaminaciju	neprihvatljiva prionjivost prevlake
	HF6	potpuna delaminacija prevlake	

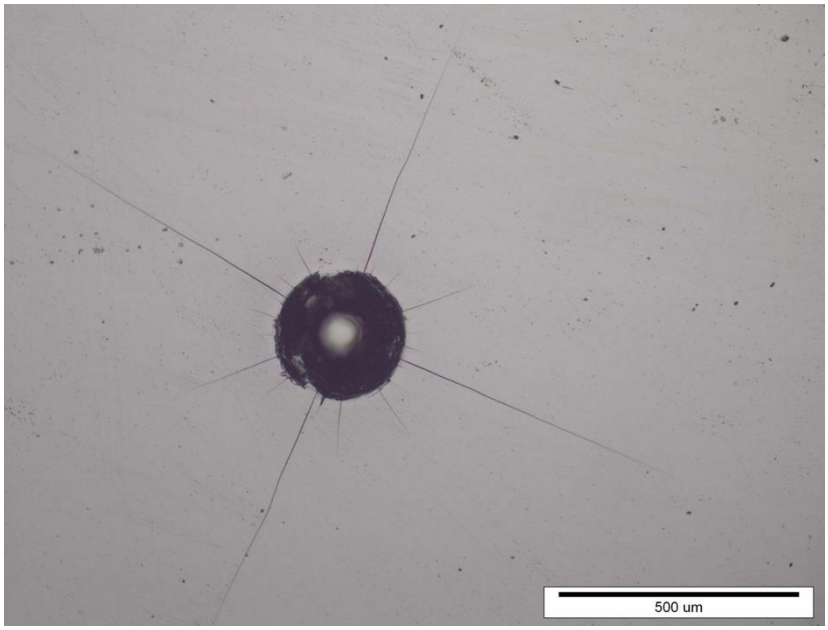
Prionjivost prevlake ispitana je na jednom uzorku za svaki ispitivani sustav osnovni materijal/prevlaka tako da je na svakom uzorku načinjeno tri otiska. Pojedinačni rezultati dani su u prilozima P.17 – P.20. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na tvrdomjeru čiji je proizvođač VEB Werkstoffprüfmaschinen, Njemačka. Nakon toga otisci su analizirani u Laboratoriju za materijalografiju na optičkom mikroskopu Olympus GX51F-5. Slike 5.76 do 5.78 predočavaju izgled površine prevlake nakon utiskivanja za uzorak SH-10 prevučen TiN-om, TiCN-om i TiBN-om prevlakom, a pripadajući razredi prionjivosti sažeti su tablicom 5.23.



Slika 5.76 Izgled površine uzorka SH-10-T-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora



Slika 5.77 Izgled površine uzorka SH-10-C-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora



Slika 5.78 Izgled površine uzorka SH-10-B-1 nakon utiskivanja Rockwellovog indentora

Tablica 5.23 Razredi prionjivosti prevlake metodom po Rockwellu

Oznaka stanja/uzoraka	Razred prionjivosti
SH-5-T-1	HF5
SH-10-T-1	HF5
SH-15-T-1	HF5
SH-5-C-1	HF3
SH-10-C-1	HF3
SH-15-C-1	HF3
SH-5-B-1	HF1
SH-10-B-1	HF1
SH-15-B-1	HF1

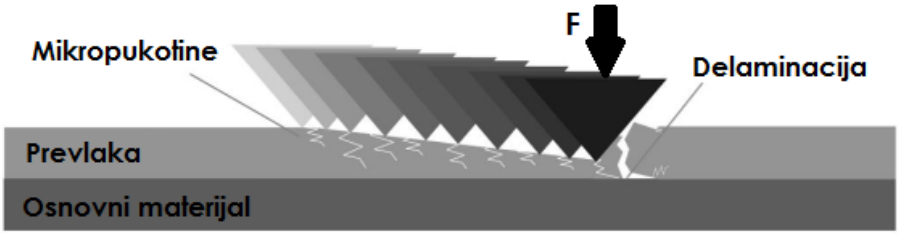
5.5.11.2. *Ispitivanje brazdanjem*

Ispitivanjem brazdanjem, za razliku od Rockwellove metode, omogućava kvantificiranje prionjivosti prevlake povlačenjem dijamantnog stošca konstantnom brzinom uz kontinuirano prirast sile i registriranje karakterističnih iznosa sila koje pri kojima se formiranju pukotine i dolazi delaminacije (odvajanja) prevlake, slika 5.79. Na taj način inducirana površinska naprezanja rezultiraju pojavom mjestimične ili potpune delaminacije te iniciraju pojavu i širenje pukotina i u konačnici samo pucanje prevlake, slika 5.80. Sukladno tome definiraju se kritična opterećenja kako slijedi:

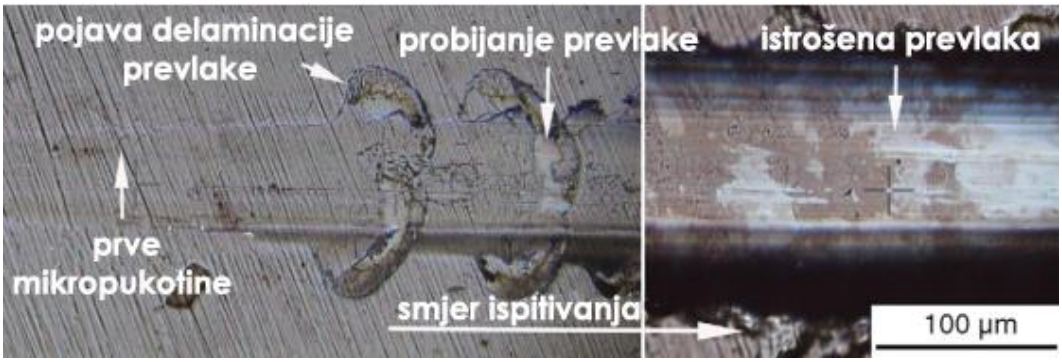
L_{c1} - pojava prvih pukotina u prevlaci – kohezijska oštećenja,

L_{c2} - pojava delaminacije prevlake – adhezijska oštećenja,

L_{c3} - pojava potpunog odvajanja prevlake i njenog probijanja.



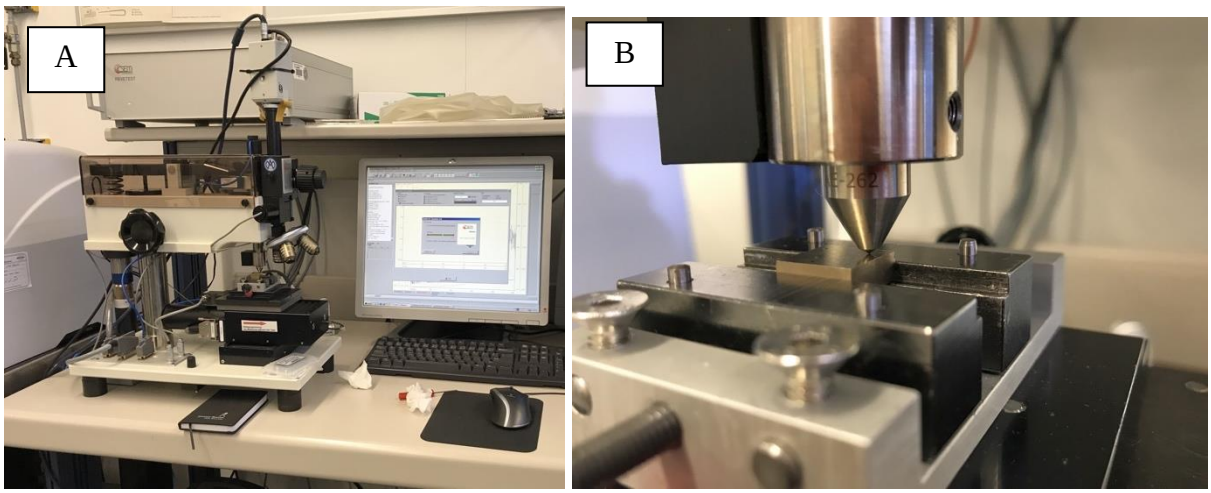
Slika 5.79 Shematski prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom brazdanja



Slika 5.80 Pojave koje karakteriziraju prionjivost prevlake metodom brazdanja

Treba naglasiti da je kod složenih sustava osnovni materijal/prevlaka ova metoda komparativnog karaktera i najčešće služi za optimiranje sastava prevlake u cilju poboljšanja njene prionjivosti. Ispitivanje brazdanjem provedeno je na institutu Fraunhofer IST u

Braunshhweig na uređaju *Macro Scratch Tester* proizvođača Revetest & CSM Instruments SA, Francuska prikazanom na slici 5.81.



Slika 5.81 Uređaj za ispitivanje brazdanjem CSM Revetest (A), Ispitivanje uzorka SH-10-T-2 (B)

Ispitivanje je provedeno na poliranoj strani uzorka uz tri ponavljanja čiji su rezultati detaljno prikazani u prilozima P.21 – P.30. Srednje vrijednosti izmjerenih karakterističnih sila navedene su tablicom 5.24.

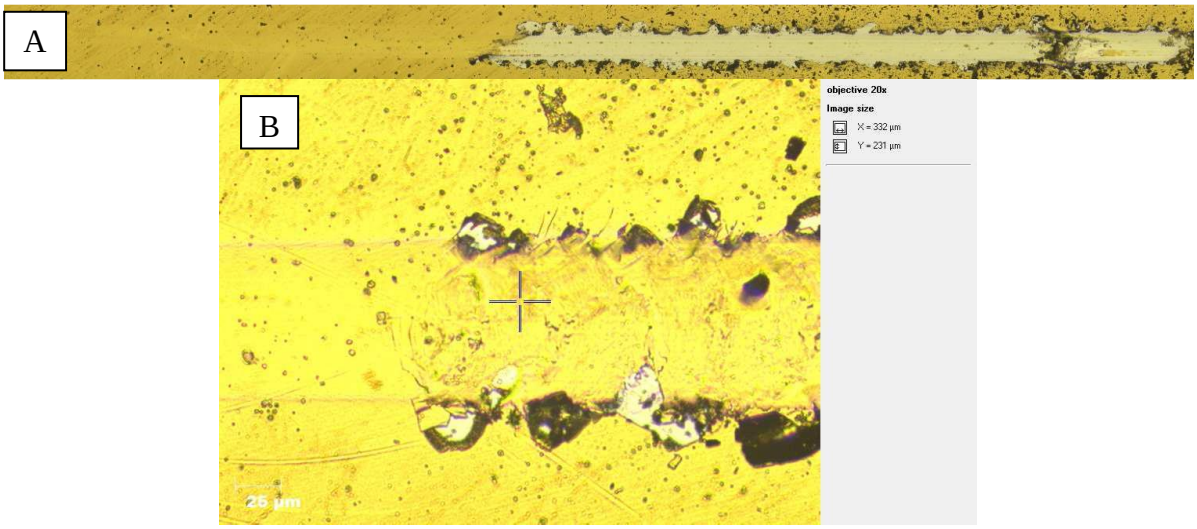
Tablica 5.24 Srednje vrijednosti kritičnih sila delaminacije prevlake

Oznaka stanja/uzoraka	Kritična sila delaminacije prevlake		
	L_{c1}	L_{c2}	L_{c3}
		N	
SH-5-T-2	-	22,49	26,19
SH-10-T-2	-	27,11	30,25
SH-15-T-2	-	25,65	29,46
SH-5-C-2	-	40,36	48,09
SH-10-C-2	-	35,52	45,94
SH-15-C-2	-	34,58	47,08
SH-5-B-2	-	-	-
SH-10-B-2	-	-	-
SH-15-B-2	-	-	-

Kod TiBN prevlake ove sile se nisu mogle izmjeriti jer nadmašuju vrijednost maksimalne sile iznosa 50 N. Navedeni rezultati ukazuju na povećanje adhezivnosti prevlaka kompleksne

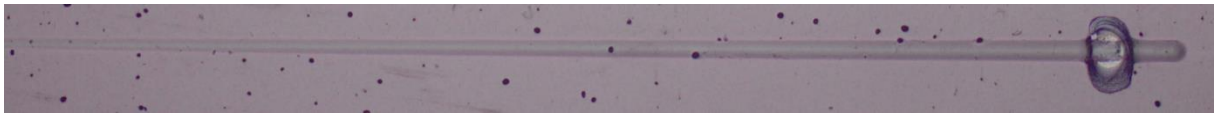
arhitekture, što je bilo i za očekivati. Uspoređujući višeslojne prevlake proizlazi da ona na osnovi TiCN-a pokazuje pojavu izvjesne delaminacije i time je nešto lošija od TiBN prevlake gdje delaminacija u potpunosti izostaje. Ovo je posljedica većih zaostalih naprezanja u prevučenom sloju kao rezultat signifikantno različitih koeficijenta toplinskog istezanja slojeva TiN-a i TiCN-a.

Što se tiče jednostavne prevlake na bazi TIN-a proizvedene na uzorcima SH-5-T-2, SH-10-T-2, SH-15-T-2 ona ne udovoljava osnovnim kriterijima glede njene adhezivnosti. Analizom tragova trošenja na optičkom mikroskopu vidljiva je potpuna delaminacija ove prevlake nakon dostizanja sile 50 N (slika 5.82). Ipak TiN prevlaka se nešto bolje ponaša na uzorcima većeg sadržaja kobalta. Bolja prionjivost prevlake na ovim uzorcima može se pripisati "kvalitetnijem čišćenju" površine prilikom otprašivanja jer mekanija površina lakše "otpušta" Co u površinskim slojevima, što je mogući razlog i jačeg vezivanja prevlake.



Slika 5.82 Trag trošenja na uzorku SH-10-T-2 pri ispitivanju brazdanjem (A) Kritično mjesto delaminacije prevlake (B)

Slika 5.83 prikazuje trag trošenja na TiCN prevlaci i dosezanje kritične točke urušavanja prevlake.



Slika 5.83 Trag trošenja na uzorku SH-10-C-2 pri ispitivanju brazdanjem

Uzorci koji su pokazali superiorna svojstva u pogledu adhezivnosti svakako su oni s TiBN prevlakom. Svi ovi uzorci, neovisno o sadržaju Co u supstratu, izdržali su maksimalnu ispitnu povlačenja dijamantnog stošca bez pojave pukotina i odvajanja prevlake, slika 5.84.

Slika 5.84 Trag trošenja na uzorku SH-10-B-2 pri ispitivanju brazdanjem

Uz praćenje normalne sile, akustična emisija pruža informacije o trenutku pucanja i/ili delaminacije prevlake.

5.6 Eksploatacijska ispitivanja

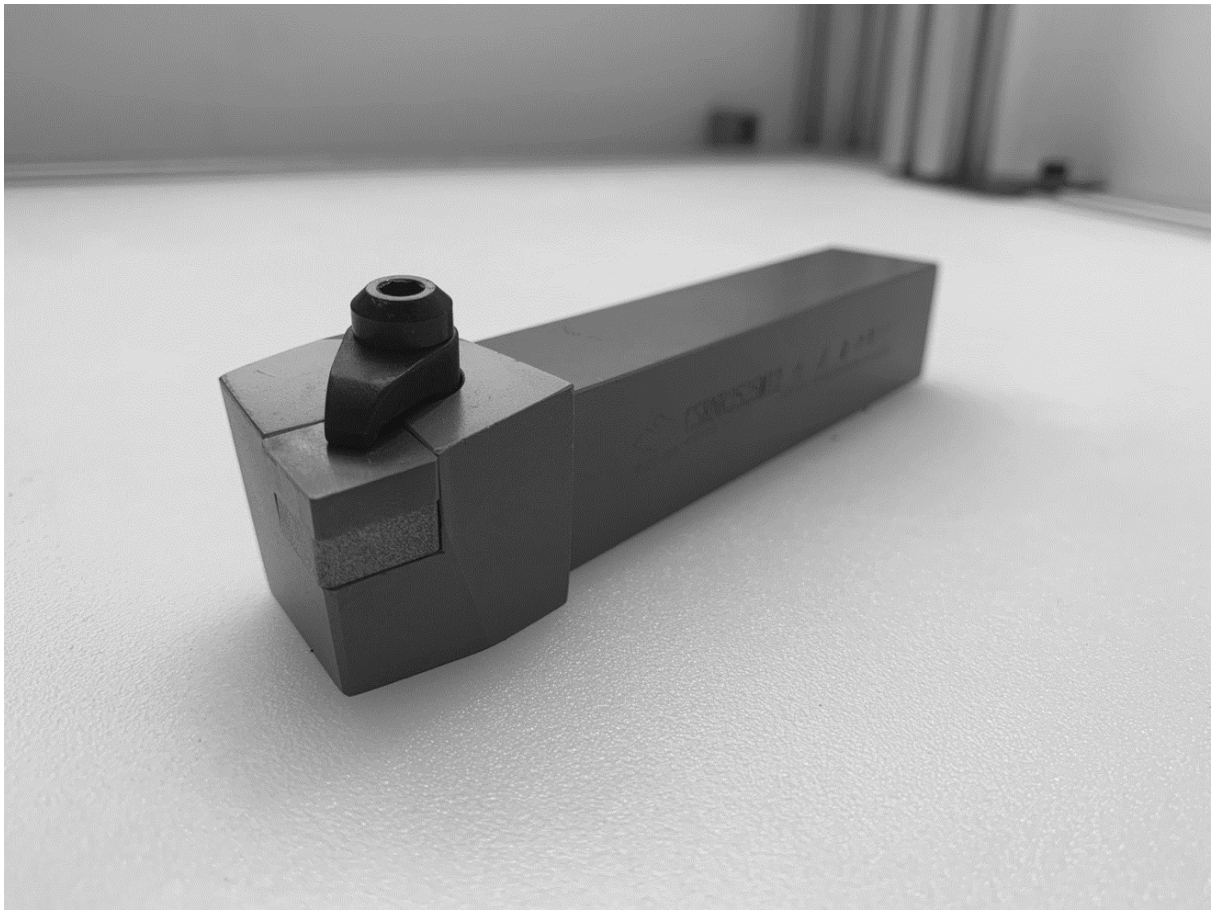
U svrhu validacije sustava osnovni materijal/prevlaka u realnim uvjetima strojne obrade u kojima je rezna oštrica istovremeno izložena različitim mehanizmima trošenja provedeno je ispitivanje trošenja pokusom tokarenja (eng. *single point cutting tool machinability test, turning test*) sukladno normi ISO 3685:1993 [25]. Ispitivanje je načinjeno na tokarskom obradnom centru SBL 500 proizvođača Trens Trenčín, Slovačka, slika 5.85.

Slika 5.85 Tokarski obradni centar SBL 500

Karakteristike obradnog centra jesu sljedeće:

- dimenzije tokarenja: maksimalni promjer tokarenja 405 mm; maksimalna duljina tokarenja 845 mm,
- posmične osi: X os – brzina 1-10 m/min; Z os – brzina 1-10 m/min; C os - za indeksiranje glavnog vretena,
- maksimalna brzina vrtnje glavnog vretena: 4200 min^{-1},
- snaga glavnog vretena: 18,5 kW,
- maksimalna brzina vrtnje pogonjenih alata: 3500 min^{-1},
- snaga pogonjenih alata: 3 kW,
- broj alata u revolverskoj glavi: 12 alata (6 pogonjenih i 6 mirujućih).

Ovom ispitivanju podvrgnuti su samo oni sustavi osnovni materijal/prevlaka koji su ispunili zahtjeve zadovoljavajuće adhezivnosti, a to su uzorci TiBN prevlakom. Za usporedbu je ispitivan i neprevučeni uzorak s 15 % Co (SH-15) tvrdoćom najsličniji komercijalno dostupnom materijalu skupine K. Ispitni uzorak u držaču predočen je slikom 5.86.



Slika 5.86 Ispitni uzorak montiran u držač alata

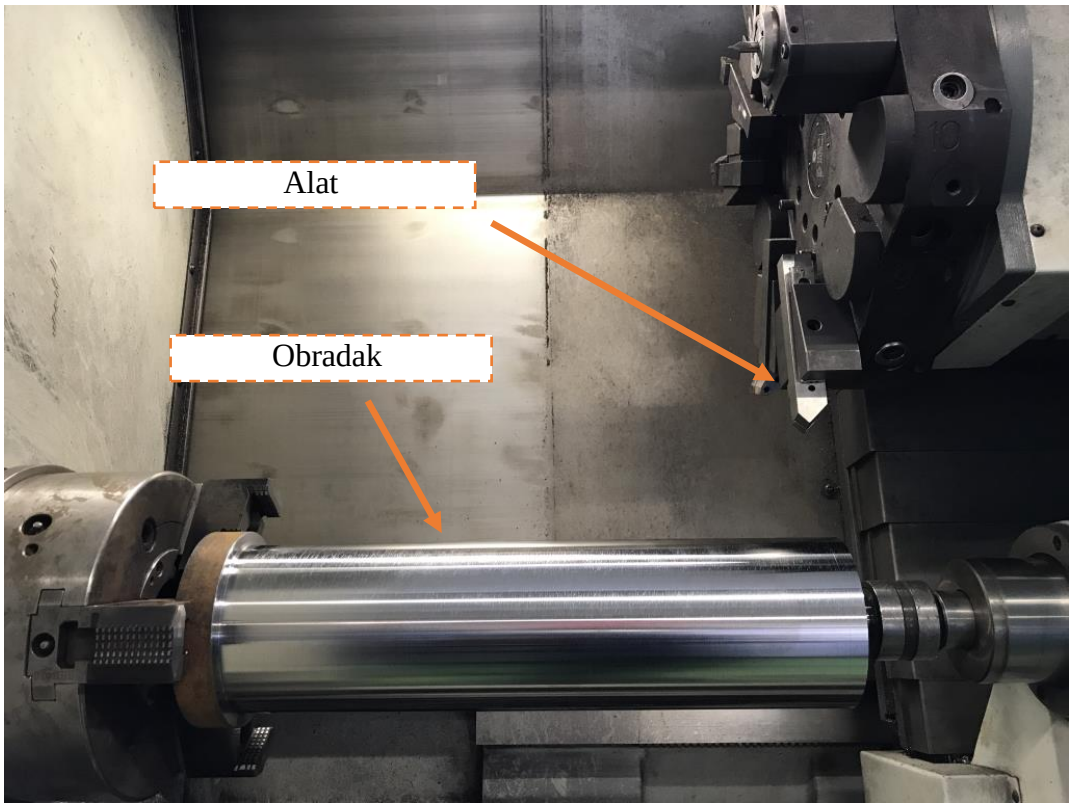
Za materijal obratka odabran je čelik iz skupine ugljičnih čelika za poboljšavanje oznake C45E, koji se u preliminarnim ispitivanjima, prilikom snimanja krivulja trošenja, pokazao zadovoljavajućim u pogledu trošenja alata i vremenskog praćenja progresije trošenja. U tablici 5.25 naveden je kemijski sastav ovog čelika.

Tablica 5.25 Kemijski sastav materijala obratka [132]

Oznaka čelika	C	Si	Mn	S	Ostalo
C45E	0,45	0,25	0,65	<0,030	Fe

Položaj obratka u obradnom centru prikazan je na slici 5.87. U svrhu intenzivnog trošenja reznog alata primijenjena je obrada bez podmazivanja. Obrada je provedena uz parametre identične onima za komercijalne alate ovog tipa:

- brzina rezanja v_c = 200 m/min
- dubina rezanja a_p = 1 mm
- posmak f = 0,2 mm.



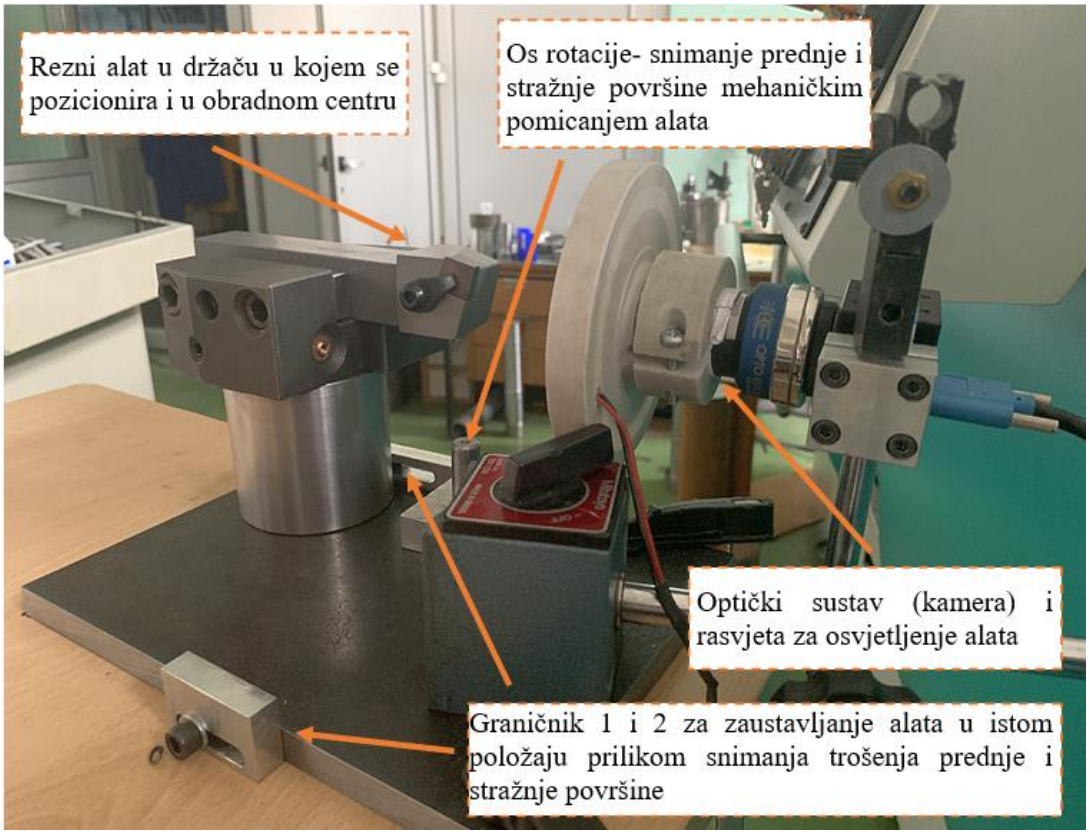
Slika 5.87 Položaj obratka i alata u obradnom centru

Nakon pozicioniranja obratka u obradni centar pristupilo se ispitivanjima prema smjernicama danim u tablici 5.26. Prije samog ispitivanja kontrolirana je geometrija rezne oštrice kao ključnog faktora trošenja alata, pri čemu je potvrđena ujednačenost svih reznih oštrica.

Tablica 5.26 Plan eksploatacijskih ispitivanja

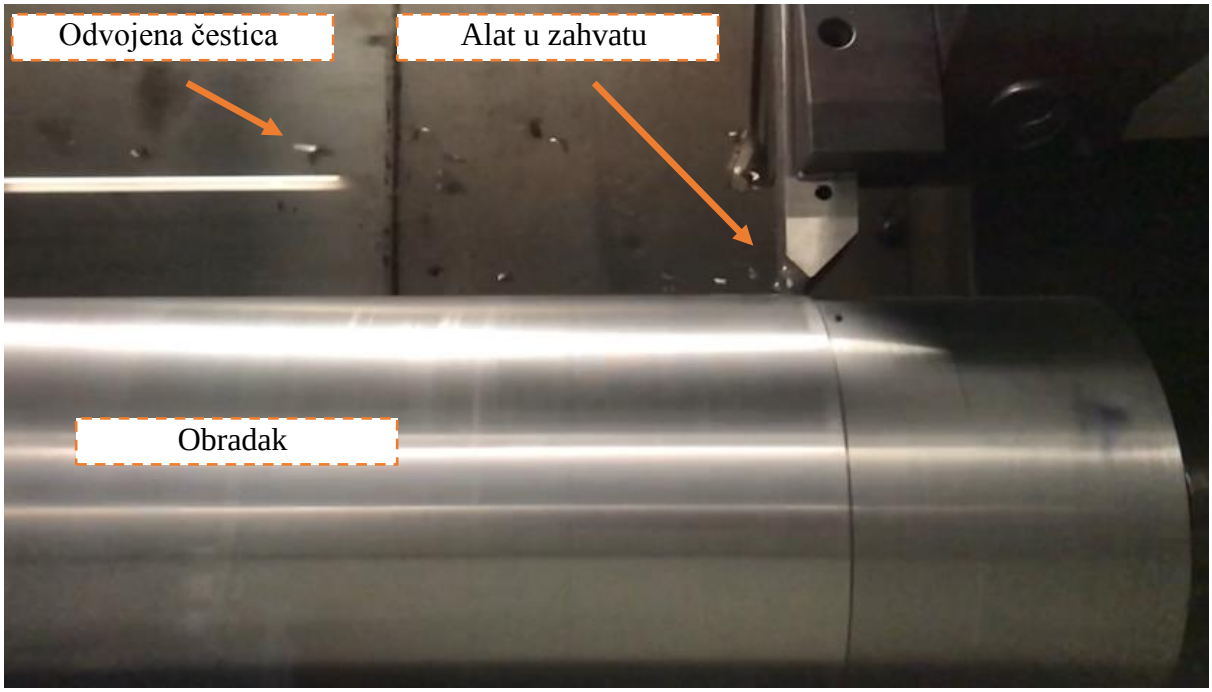
Oznaka stanja/uzoraka	I. Ispitivanje	II. Ispitivanje
Komercijalno dostupna rezna pločica oznake K10		
Sinterirani osnovni materijal (neprevučeni) SH-5, SH-15	Snimanje rezne oštrice kao referentne točke za mjerenje trošenja	Trošenje prednje i stražnje površine nakon 15 minuta
SH-5-B-5		
SH-10-B-5		
SH-15-B-5		

Za potrebe praćenja krivulje trošenja konstruiran je specijalni prihvat alata i optičkog sustava predočen slikom 5.88.



Slika 5.88 Prihvatna naprava za snimanje trošenja alata

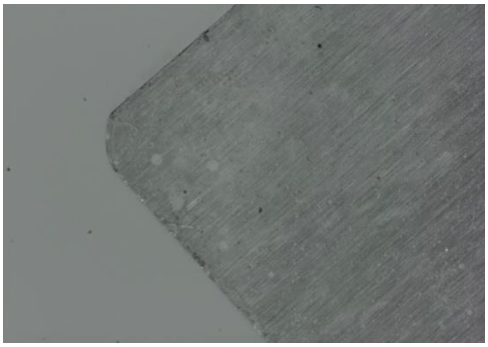
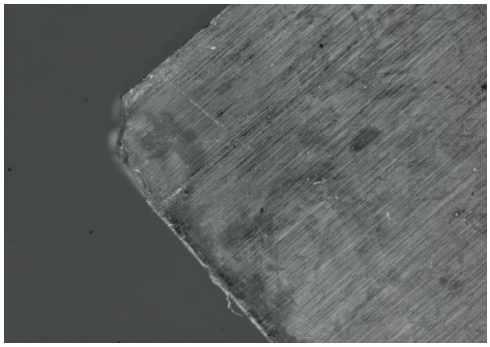
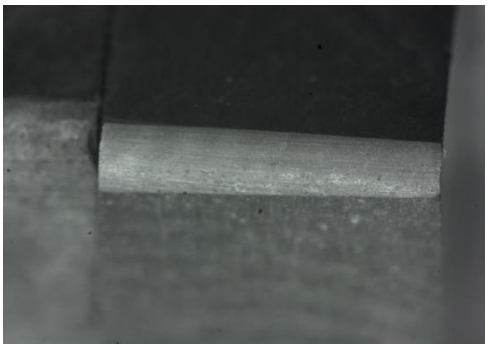
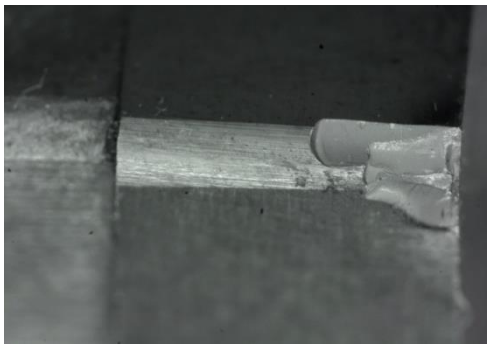
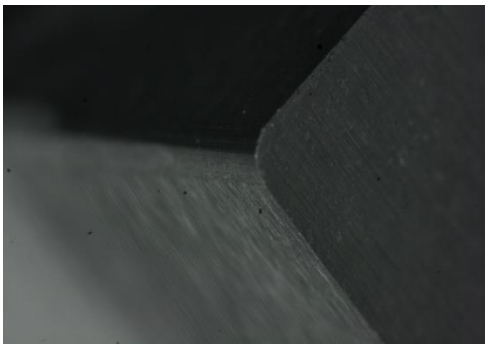
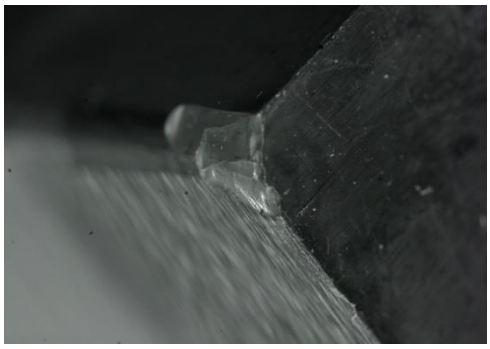
Kako ne postoji jednoznačni kriterij koji definira istrošenost rezne oštrice alata kao granični parametar uzeta je veličina trošenja stražnje površine alata $\geq$ 0,3 μm nakon 15 minuta obrade. Na slici 5.89 predočen je alat u zahvatu s obratkom.



Slika 5.89 Alat u zahvatu s obratkom

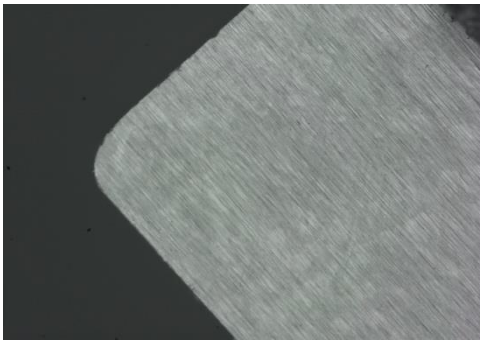
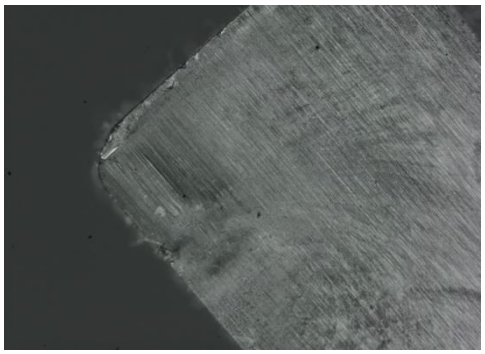
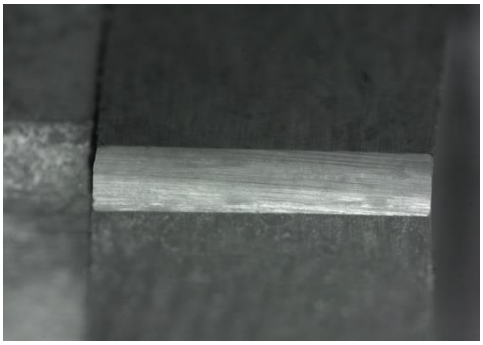
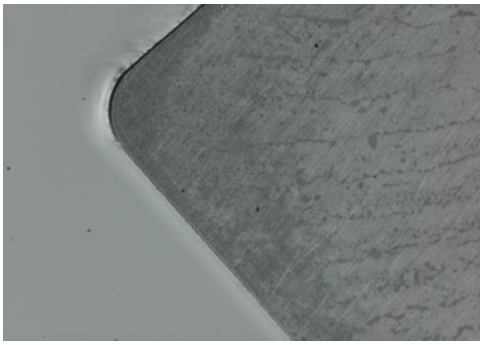
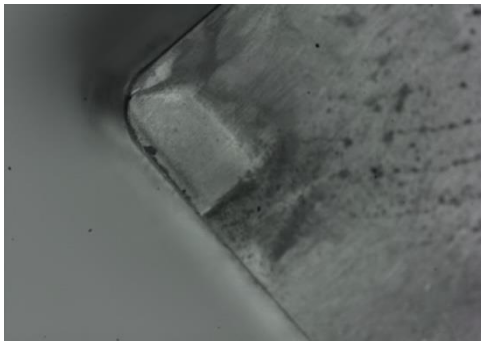
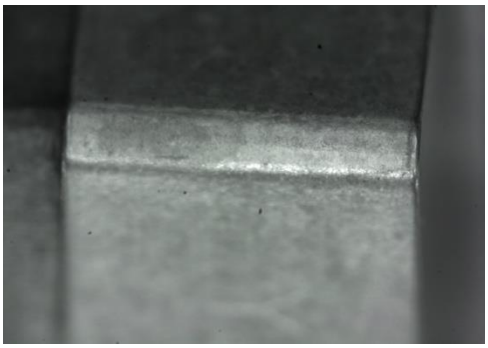
U tablici 5.27 navedeni su rezultati za uzorak serije SH-5, čija visoka tvrdoća rezultira izrazitom krhkošću tako da se ovaj materijal nije pokazao primjerenim u ovim eksploatacijskim ispitivanjima. Kod ovog uzorka lom oštrice se događao već pri samom dovođenju alata u kontakt s obratkom.

Tablica 5.27 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzorka SH-5

Oznaka uzoraka	Izgled nekorištene rezne oštrice	Izgled oštrice nakon dodira alata i obratka
SH-5 prednja površina		
SH-5 stražnja površina		
SH-5 kut od 45°		

U tablici 5.28 dana je usporedba trošenja uzorka SH-15 i komercijalne rezne pločice K10 za iste režime obrade.

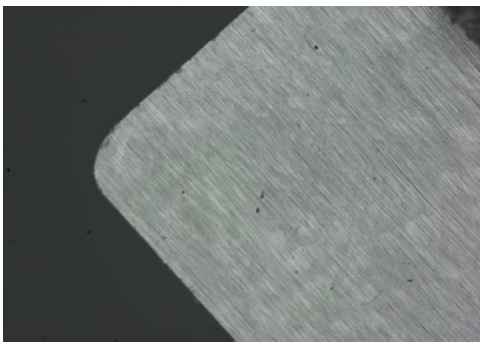
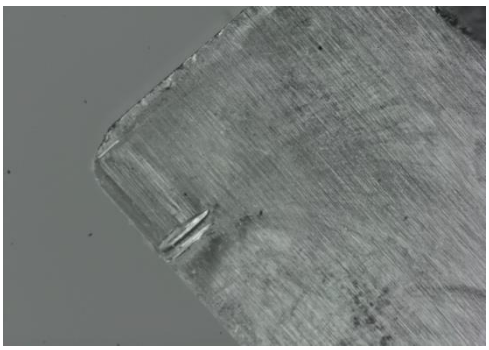
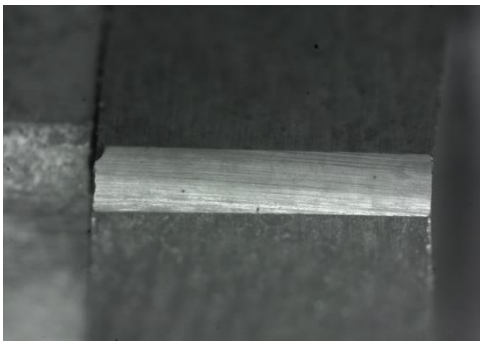
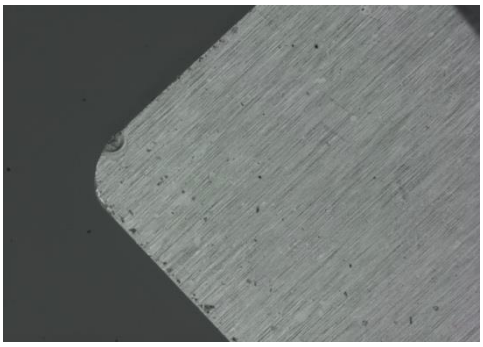
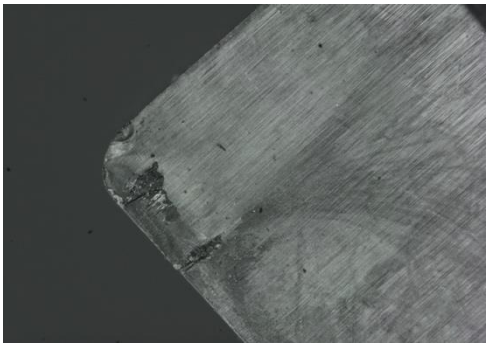
Tablica 5.28 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzorka SH-15 i pločice K10

Oznaka uzoraka	Izgled nekorištene rezne oštrice	Izgled oštrice nakon 15 minuta obrade
SH-15 prednja površina		
SH-15 stražnja površina		
K10 prednja površina		
K10 stražnja površina		

Na prednjoj površini rezne pločice SH-15 vidljivo je malo kratersko trošenje, dok ono na komercijalnoj pločici odgovara posmaku alata. Trošenje na stražnjoj površini alata SH-15 iznosi oko 0,3 μm te ova pločica granično zadovoljava kriterij istrošenosti. Komercijalno dostupna pločica K10 po veličini traga trošenja koji je nešto veći od 0,3 μm ne ispunjava traženi

zahtjev i u tom pogledu ne zadovoljava ova eksploatacijska ispitivanja. Ipak, usporedbom pločice SH-15 i K10 primijećeno je slično tribološko ponašanje tijekom obrade tokarenjem u zadanim režimima. U narednim ispitivanjima napravljena je usporedba trošenja prevučenog alata koji sadrži TiBN prevlaku, tablica 5.29.

Tablica 5.29 Prikaz eksploatacijskog trošenja uzoraka SH-10-B-5 i SH-15-B-5

Oznaka uzoraka	Izgled nekorištene rezne oštrice	Izgled oštrice nakon 15 minuta obrade
SH-10-B prednja površina		
SH-10-B stražnja površina		
SH-15-B prednja površina		
SH-15-B stražnja površina		

Kod uzoraka SH-10-B-5 i SH-15-B-5 vidljivo je poboljšanje eksploatacijskog ponašanja. Rezna oštrica uzorka SH-10-B-5 pokazuje trošenje od 0,25 μm, a za uzorak SH-15-B-5 ono iznosi oko 0,21 μm. Zbog hrapavosti površine uzorka ne može se sa sigurnošću utvrditi je li došlo do potpunog trošenja prevlake ili se samo oštrica zbog svoje hrapavosti „prilagodila“ obratku. Međutim, ono što treba istaknuti je činjenica da su oba prevučena uzorka izdržala 15 minutnu obradu pri čemu je zabilježeno trošenje stražnje površine alata manje od 0,3 μm što je dodatna potvrda da je tvrdometalne rezne alate nužno prevlačiti TiBN prevlakom čime oni pokazuju bolje ponašanje od neprevučenih alata pa i komercijalno dostupnih reznih pločica.

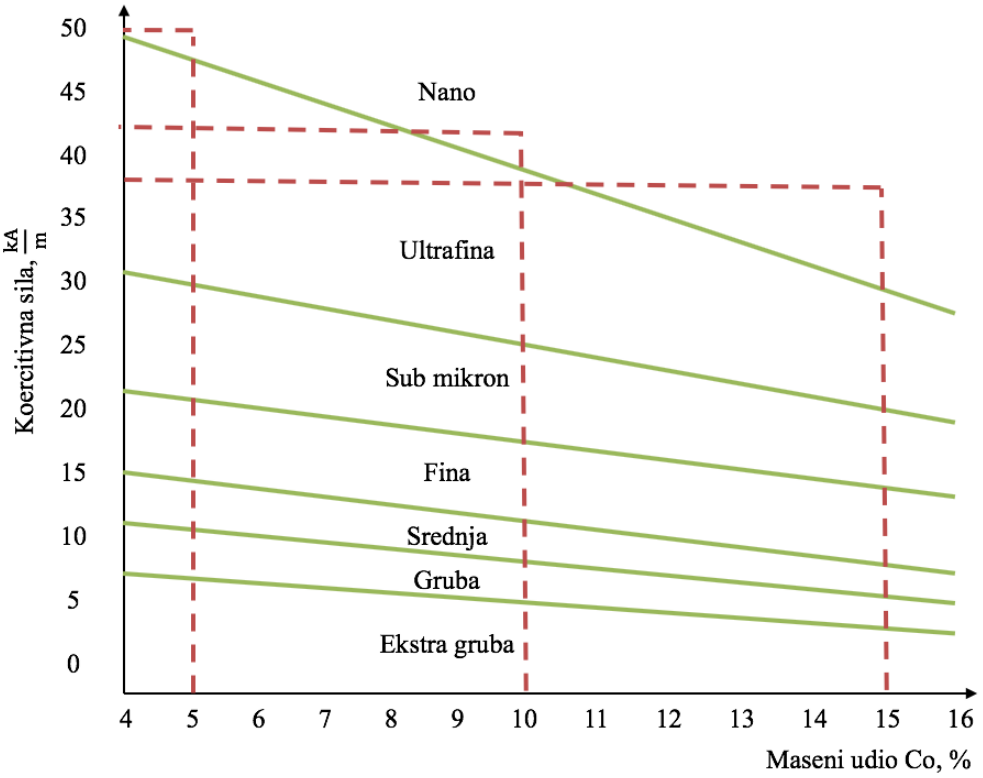
6. ANALIZA SVEUKUPNIH REZULTATA ISPITIVANJA

6.1 Analiza rezultata karakterizacije osnovnog materijala

Analiza postignute gustoće sinteriranih uzoraka pokazala je da se primjenom praha WC veličine zrna 95 nm, praha Co, inhibitora rasta zrna u obliku vanadijevih i kromovih karbida (VC, Cr_2C_3) sinteriranjem ostvaruju teoretske gustoće uzoraka bez pojave poroziteta. Postupak sinteriranja uključivao je uklanjanje veziva u atmosferi H_2 zagrijavanjem do temperature 400 °C, držanjem na toj temperaturi 60 min, te daljnjim zagrijavanjem do temperature 800 °C u atmosferi inertnog plina Ar u trajanju od jednog sata. Samo sinteriranje je provedeno na temperaturi 1350 °C pri tlaku inertnog plina argona 10 mbar u vremenu od 30 min, te je potom uslijedilo toplo izostatičko prešanje u trajanju od 45 minuta pri tlaku od 100 bar. Tlak od 100 bar ujedno je i maksimalani tlak u komercijalnim pećima za sinteriranje tako da je toplo izostatičko prešanje omogućilo postizanje maksimalno ostvarivih gustoća.

Analiza magnetskih svojstava pokazala je prosječno magnetsko zasićenje od 7,97 $\mu Tm^3/kg$ za uzorke s 5 % Co, 14,47 $\mu Tm^3/kg$ za uzorke s 10 % Co odnosno 22,10 $\mu Tm^3/kg$ za one s 15 % Co. Vrijednosti relativnog magnetskog zasićenja redom su iznosile 88,61 %, 78,73 % i 79,43 % za uzorke s 5, 10 i 15 % Co. Usporedbom dobivenih rezultata sa slikom 2.8 evidentna je odsutnost defekata u obliku η – faze i nevezanog ugljika kod svih sinteriranih mješavina.

Analiza koercitivnih svojstava osnovnog materijala provedena je u svrhu indirektne provjere nano veličine zrna nakon sinteriranja. Prosječna vrijednost koercitivne sile iznosila je 51,81 kA/m za uzorke s 5 % Co, 41,73 kA/m za uzorke s 10 % Co i 37,23 kA/m za one s 15 % Co. Iako se rezultati ove metode ne mogu uzeti sa 100 % sigurnošću, prema dijagramu na slici 6.1 oni upućuju na veličinu zrna u nano području zahvaljujući sadržaju inhibitora rasta zrna prilagođenom udjelima WC i Co praha.

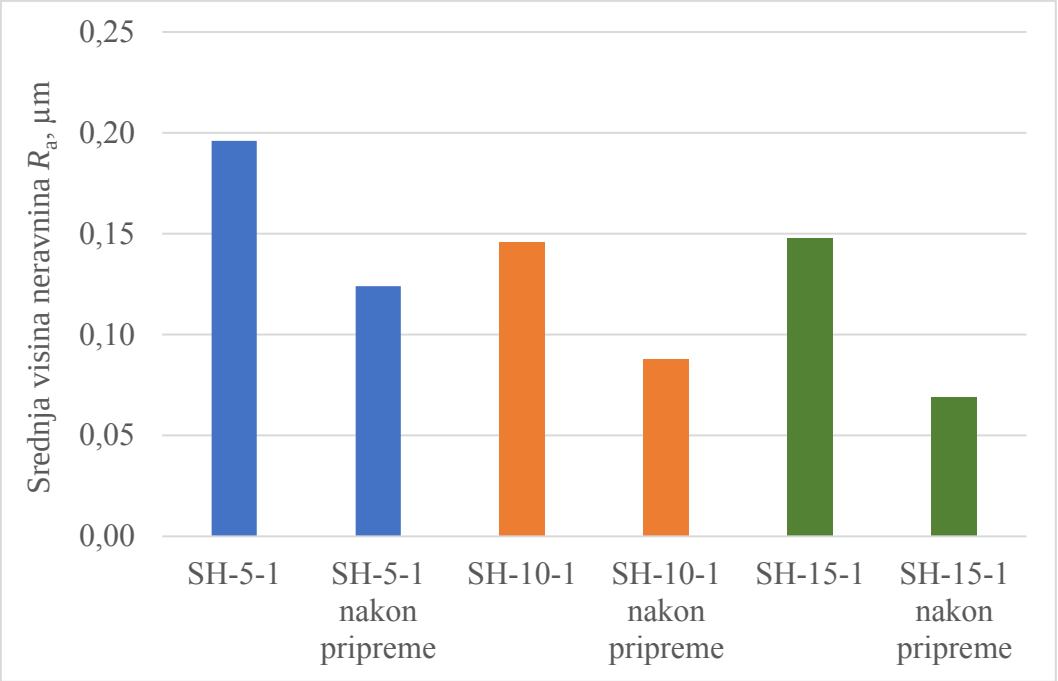


Slika 6.1 Ovisnost koercitivne sile, masenog udjela Co i veličine zrna tvrdog metala

Analiza rezultata hrapavosti izmjerene na poliranoj i ne pripremljenoj površini sinteriranih uzoraka dala je slijedeće rezultate:

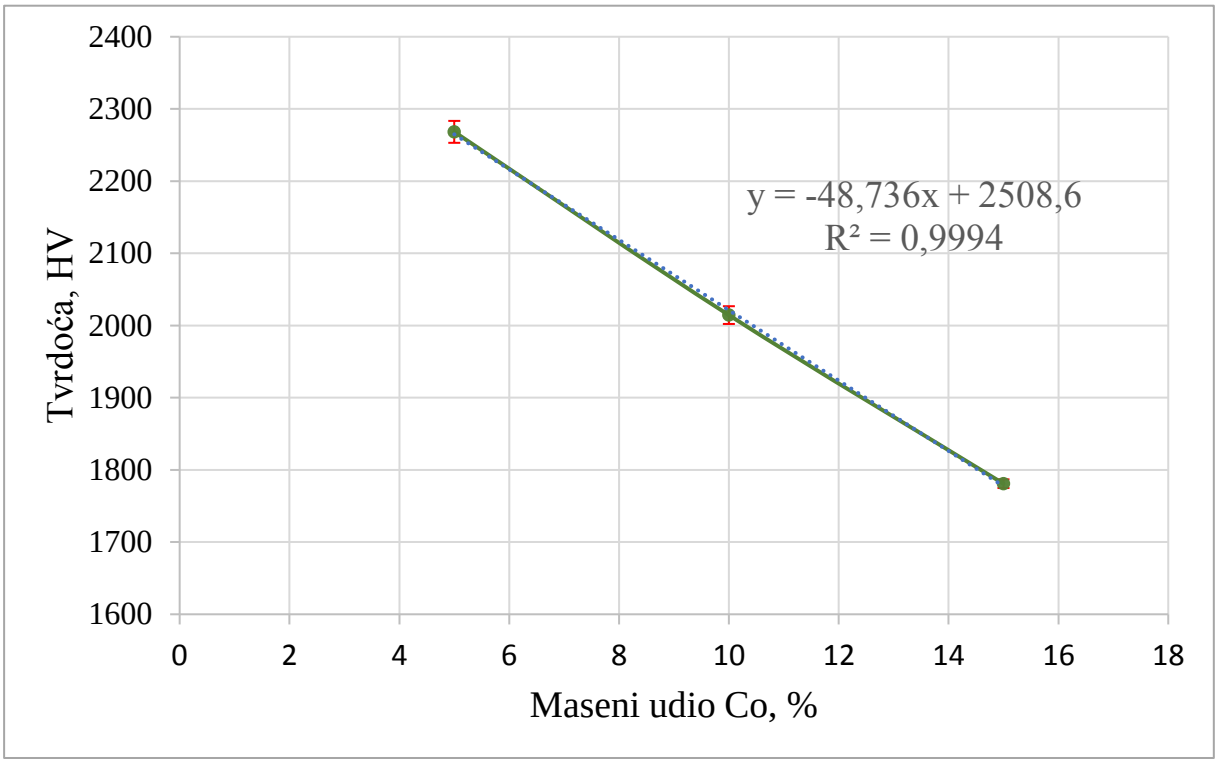
- SH-5 - R_a = 0,196 μm (nepripremljena površina) i R_a = 0,124 μm (polirana površina);
- SH-10 - R_a = 0,146 μm (nepripremljena površina) i R_a = 0,088 μm (polirana površina);
- SH-15 - R_a = 0,148 μm (nepripremljena površina) i R_a = 0,069 μm (polirana površina).

Usporedbom hrapavosti uzoraka različitog sadržaja Co proizlazi da oni s manjim udjelom veziva pokazuju nešto veću hrapavost, osobito nakon poliranja (slika 6.2), što se dovodi u vezu s njihovom visokom tvrdoćom koja otežava postupak metalografske pripreme, ali i mogućnošću ispadanja karbida u površinskim slojevima tijekom same pripreme.



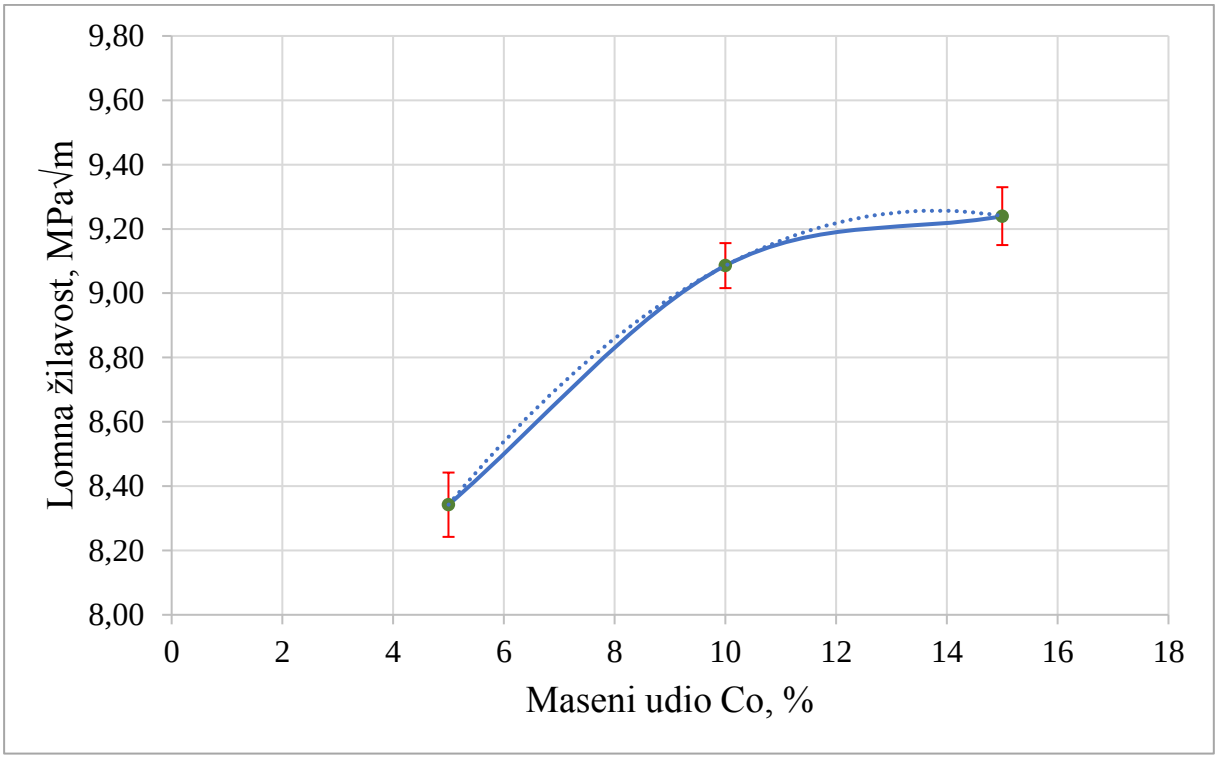
Slika 6.2 Usporedba hrapavosti površine osnovnog materijala prije i nakon metalografske pripreme

Analiza izmjerenih tvrdoća i lomne žilavosti sinteriranih uzoraka serija SH-5, SH-10 i SH-15 ukazuje na formiranje vrlo tvrdih metalno-keramičkih kompozita čija tvrdoća za 5 % Co iznosi zavidnih 2268,3 HV30 odnosno 2014,5 HV30 za kompozit s 10 % Co i 1780,9 HV30 za onaj s 15 % Co što u potpunosti odgovara raspoloživim literaturnim podacima za tvrde metale ove veličine zrna. Naravno vrijednosti tvrdoće opadaju, i to linearno, s porastom mekše kobaltne faze kao što prikazuje slika 6.3.



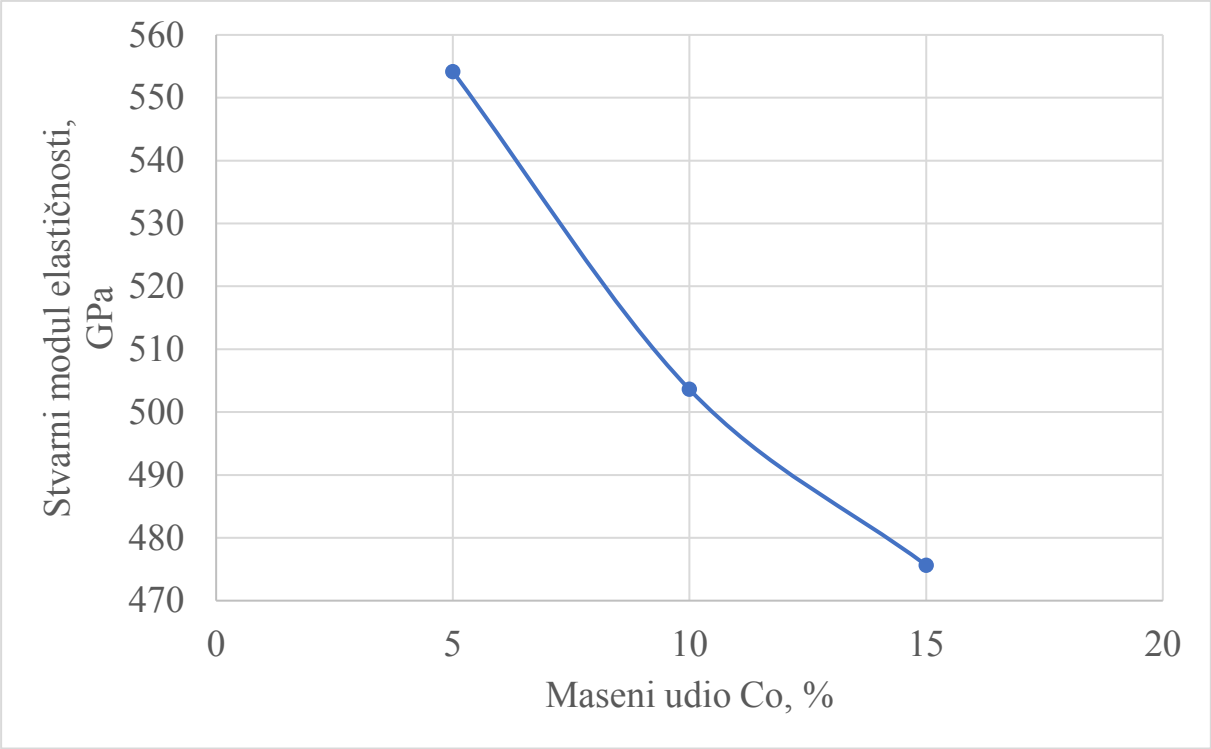
Slika 6.3 Vrijednosti tvrdoće u ovisnosti o udjelu kobalta

Izmjerene tvrdoće karakterizira vrlo malo rasipanje što indirektno upućuje na postojanje homogene mikrostrukture. Usprkos visokim tvrdoćama uzorci su još uvijek relativno žilavi na što ukazuju rezultati lomne žilavosti grafički prikazani na slici 6.4. Lomna žilavost uzoraka s 5% Co iznosi je 8,34 MPa·$m^{1/2}$, za 10% Co ona je 9,09 MPa·$m^{1/2}$ te najviše 9,24 MPa·$m^{1/2}$ za uzorke s 15% Co. Vrijednosti lomne žilavosti rastu s porastom udjela mekanije kobaltne faze te je njena promjena obrnuto razmjerna trendu tvrdoće.



Slika 6.4 Vrijednost lomne žilavosti u ovisnosti o udjelu kobalta

Instumentirana metoda indentacije korištena je u svrhu određivanja modula elastičnosti sinteriranih uzoraka pri čemu su najveće vrijednosti Youngovog modula zabilježene kod najtvrđe mješavine SH-5 u iznosu od 554 GPa da bi potom padale povećanjem sadržaja Co faze tako da mješavina s 10 % Co pokazuje krutost od 504 GPa dok su najmanje kruti uzorci s 15 % Co (E_s=476 GPa). Zbog velikog rasipanja rezultata ova ispitivanja su rađena uz veći broj ponavljanja, čak 10 po uzorku. Navedene vrijednosti modula elastičnosti koje su grafički prezentirane na slici 6.5 u skladu su s dostupnim podacima za krutost nanostrukturiranih tvrdih metala.



Slika 6.5 Vrijednosti modula elastičnosti u ovisnosti o udjelu kobalta

Analizom polirane površine sinteriranog materijala vizualno je potvrđen izostanak pora, pukotina i nevezanog ugljika. Rezultati ove analize pokazali su gotovo na svim uzorcima stupanj poroziteta A00 (bez pora) te klasu C00 koja upućuje na odsutnost nevezanog ugljika. Time se oni podudaraju s mjerenjima gustoće i mjerenjima magnetskih svojstava sinteriranog materijala.

Analiza mikrostrukture osnovnog materijala korištena je za određivanje strukturnih konstituenta i njihove distribucije, kvantificiranje veličine zrna te za potvrdu izostanka strukturnih defekata poput abnormalnog rasta zrna ili grupiranja volframovih karbida. Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđena je prisutnost homogene mikrotrukture kod svih mješavina bez prisutnosti spomenutih mikrostrukturnih nepravilnosti. Mikrostruktura je građena od vrlo sitnih zrna WC jednolično raspršenih u Co vezivu. Stvarna prosječna veličina karbidnog zrna određena linijskom metodom na FESEM mikrografima pri povećanju od 20000 puta redom je iznosila 187,71 nm, 197,03 nm i 191, 59 nm za mješavine s 5, 10 odnosno 15 % Co. Budući da su veličine zrna manje od 200 nm evidentno je da postupkom sinteriranja nije došlo do značajnijeg porasta čestica prahova već su zrna ostala u nano području. Ova analiza potvrdila je također rezultate mjerenja koercitivnih sila.

Analiza osnovnog materijala rendgenskom difrakcijom (XRD) ukazala je na prisutnost dvije kristalne faze: WC s heksagonalnom rešetkom i Co s kubičnom kristalnom rešetkom bez pojave mikrostrukturnih nepravilnosti kao što su η – faza i slobodni ugljik.

Zbirni rezultati karakterizacije osnovnog materijala ukazuju na ispunjavanje svih preduvjeta za provedbu daljnjih istraživanja usmjerenih taloženju tankih tvrdih PACVD prevlaka na sinterirane tvrdometalne uzorke.

6.2 Analiza rezultata ispitivanja prevlaka

PACVD postupkom nanesene su na sinteriranim uzorcima prevlake sljedećeg sastava:

- TiN;
- TiCN (TiN – TiCN) – inovativna višeslojna gradijentna prevlaka;
- TiBN (TiN – TiB_2) – inovativna višeslojna gradijentna prevlaka.

Prevlake su prevučene na prethodno poliranoj površini uzorka čime se omogućava ispitivanje brazdanjem i mjerenje nanotvrdoće, te na metalografski nepripremljenoj površini kakva se postiže sinteriranjem (eng. *as sinterd*) s ciljem što boljeg oponašanja industrijskog postupka prevlačenja kako bi se dodatno približio PACVD postupak komercijalnoj primjeni.

Prevlačenjem postupkom PACVD-a ostvarene su sljedeće **debljine prevlaka:**

- TiN: u rasponu od 3,05 do 3,14μm kod uzoraka oznaka SH-5-T, SH-10-T i SH-15-T;
- TiCN: u rasponu od 5,19 do 5,33 μm za uzorke SH-5-C, SH-10-C i SH-15-C;
- TiBN: u rasponu od 1,61 do 1,65 μm kod uzoraka SH-5-B, SH-10-B i SH-15-B.

Evidentno je da udio Co nema značajnu ulogu u rastu prevlake, već su kod sve tri mješavine postignute približno jednake debljine za istovrsnu prevlaku. Male razlike u debljinama prevlaka unutar pojedinih skupina tvrdometalnih uzoraka mogu se pripisati provedbi mjerenja i mjernoj nesigurnosti samih rezultata.

Analiza hrapavosti prevlaka uključivala je prevlake nanesene na nepoliranoj strani uzorka. Rezultati ovih ispitivanja pokazali su da sve tri prevlake TiN, TiCN i TiBN pokazuju približno istu hrapavost (R_a) na tvrdometalnim uzorcima određenog sadržaja Co i to kako slijedi:

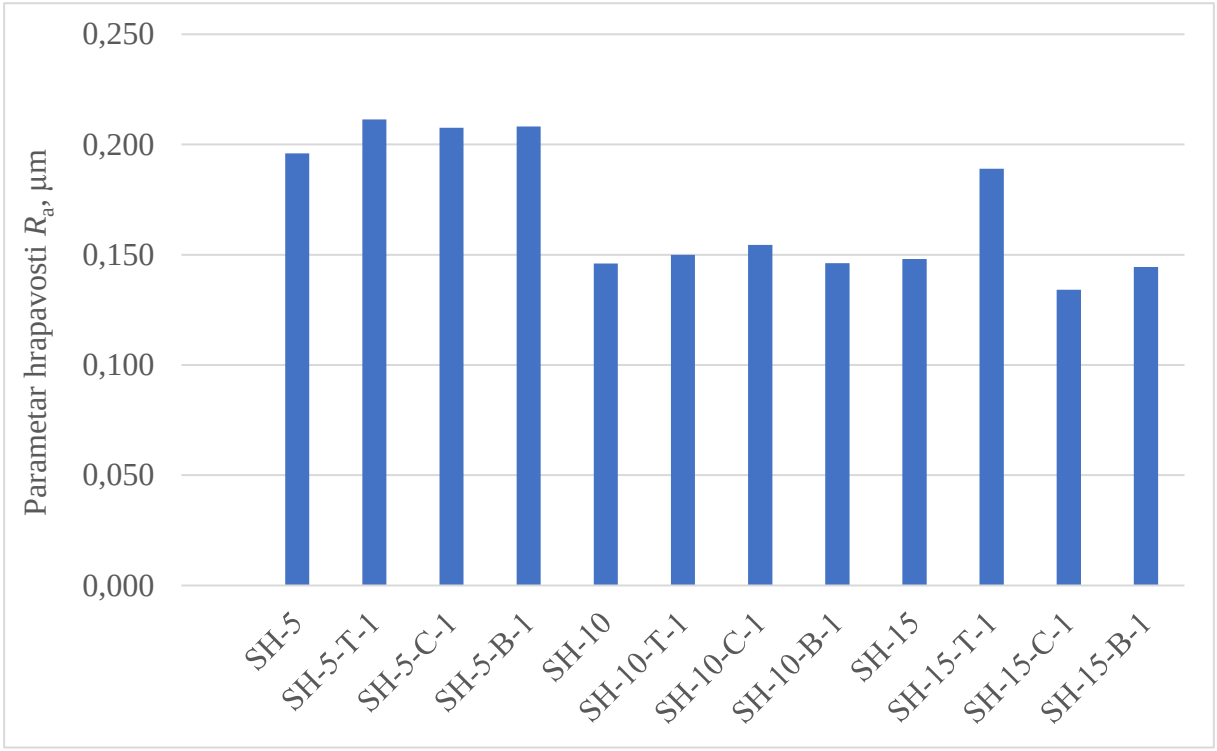
- SH-5 (aritmetička sredina za uzorke SH-5-T-1, SH-5-C-1 I SH-5-B-1): 0,209 μm,

- SH-10 (aritmetička sredina za uzorke SH-10-T-1, SH-10-C-1 I SH-10-B-1): 0,150 μm,
- SH-15 (aritmetička sredina za uzorke SH-15-T-1, SH-15-C-1 I SH-15-B-1): 0,156 μm.

Kompariraju li se ove vrijednosti sa onima prije prevlačenja koje za različite mješavine iznose:

- SH-5: R_a = 0,196 μm
- SH-10: R_a = 0,146 μm
- SH-15: R_a = 0,148 μm

proizlaze u pravilu neznatno veće vrijednosti hrapavosti nakon prevlačenja, ali taj prirast se mogao i očekivati. Vrsta prevlake nije utjecajni čimbenik koji bi povećavao hrapavost površine, slika 6.6. Veća rasipanja rezultata vidljiva su kod uzoraka s 15 % Co s najnižim R_a, za koji je promjenu Ra zapravo bilo najlakše detektirati.



Slika 6.6 Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti R_a prije i nakon prevlačenja

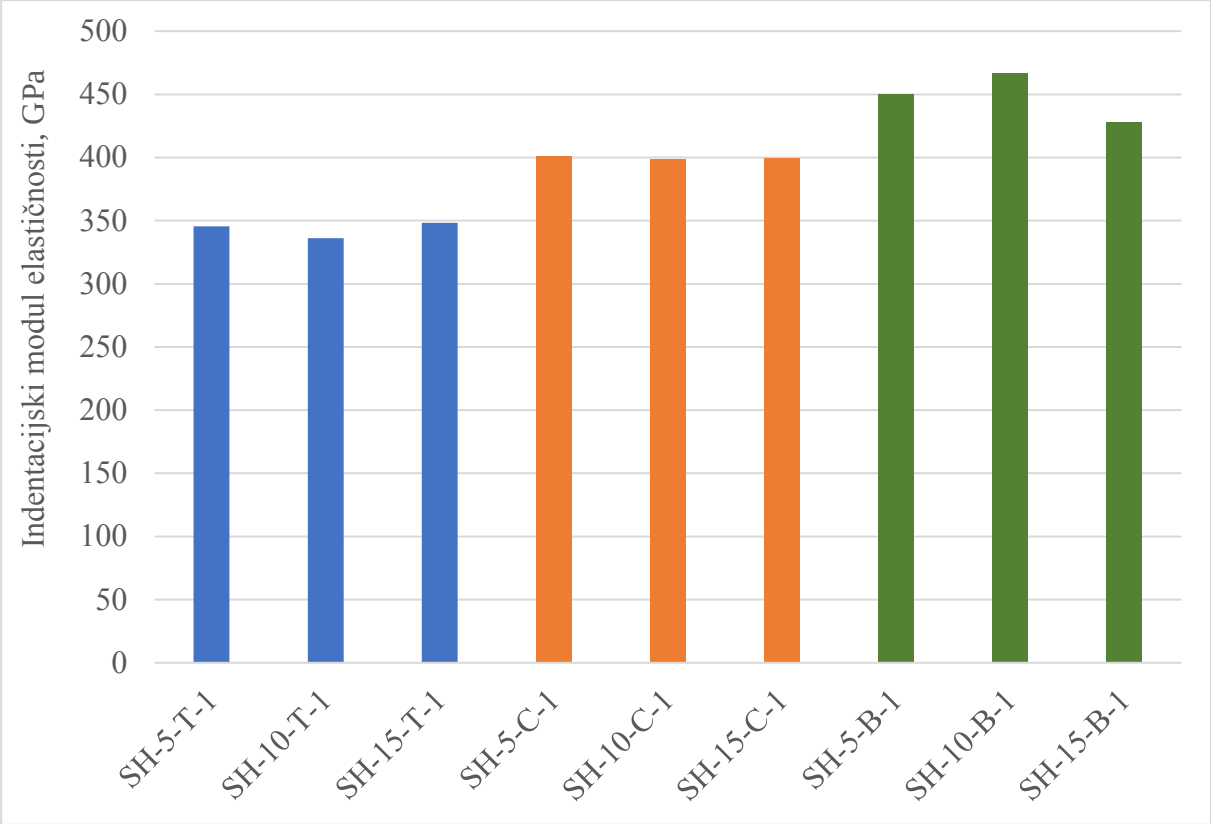
Rezultati **XRD analize** ispitivanih prevlaka (TiN / TiCN / TiBN) ukazuju na pojavu sličnog XRD signala za određenu prevlaku bez obzira na kojem je supstratu (SH-5, SH-10, SH-

15) istaložena. Pri tome difrakcijski maksimumi zabilježeni kod uzoraka SH-5-T, SH-10-T i SH-15-T odgovaraju titanijevom nitridu, oni za uzorke SH-5-C, SH-10-C i SH-15-C karakteristični su za TiCN, dok kod uzoraka SH-5-B, SH-10-B i SH-15-B pikovi upućuju na TiBN fazu. Ovom je analizom utvrđeno da se postupkom PACVD prevlačenja ne inducira pojava η – faze i nevezanog ugljika u površinskim slojevima supstrata.

Analiza rezultata ispitivanja mikrotvrdoće prevlaka kao jednog od najvažnijih svojstava pokazala je da TiN prevlaka posjeduje tvrdoću u rasponu od 2184 do 2246 HV0,005 ovisno o sadržaju Co u osnovnom materijalu. Tvrđa prevlaka je ona na bazi TiCN-a čije tvrdoće variraju od 3221 do 3274 HV0,005, a najtvrđa, kako se i očekivalo, je TiBN prevlaka s tvrdoćama koje se za različite supstrate kreću od 3631 HV0,005 do čak 3732 HV0,005. Izmjerene tvrdoće su u skladu s očekivanima.

Iz navedenog je vidljivo da tvrdoća osnovnog materijala nema signifikantni utjecaj na tvrdoću prevlake. Rasipanja zabilježena kod ovih mjerenja povezuju se s osjetljivošću instrumentirane metode indentacije kao i s činjenicom da rezultati mjerenja kod višeslojnih prevlaka u velikoj mjeri ovise o dubini indentacije. Promjenom dubine mijenja se i sloj u kojem se indentor nalazi što utječe na vrijednost izmjerene tvrdoće.

Rezultati indentacijskog modula elastičnosti prikazani su slikom 6.6 iz koje je razvidna velika krutost TiBN prevlake (428 - 467 GPa), ali i druge dvije TiCN i TiN za koje vrijednosti indentacijskog modula leže u granicama 399 do 401 GPa odnosno 336 do 348 GPa.



Slika 6.7 Vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti prevlake

6.3 Analiza novonastalih sustava osnovni materijal/ prevlaka

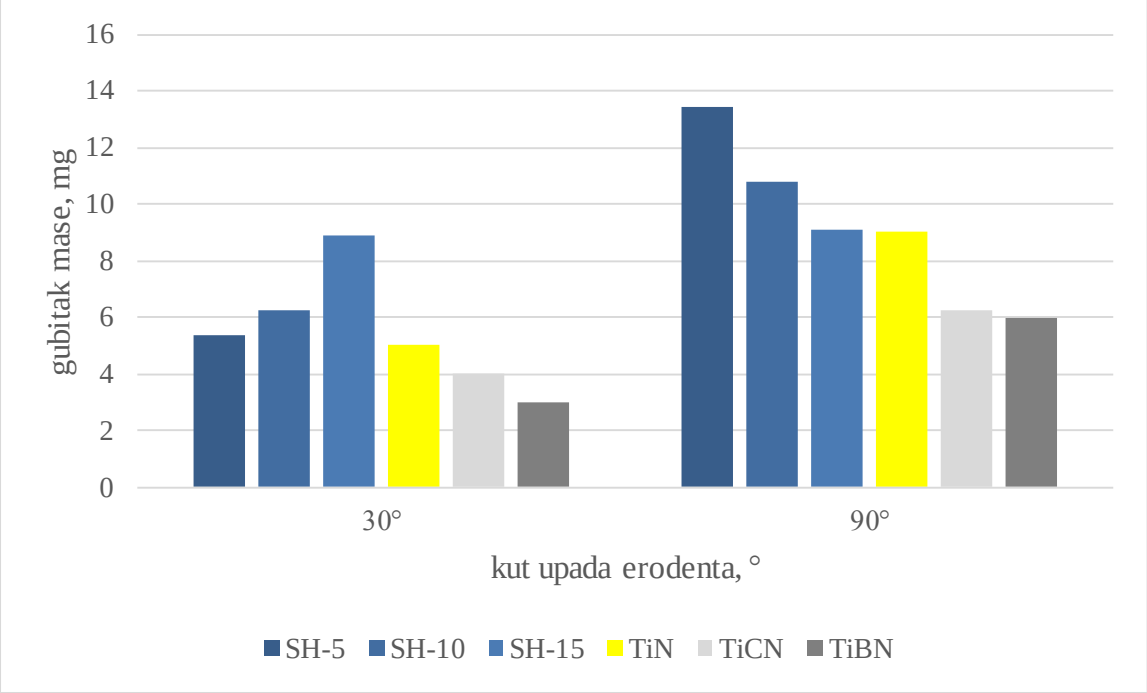
Na osnovi **ispitivanja prionjivosti prevlake metodom Rockwell** može se utvrditi sljedeće:

- Sve sinterirane mješavine s TiN prevlakom razreda su prionjivosti HF4 i HF5 što podrazumijeva većinom zadovoljavajuću prionjivost uz uvjet male delaminacije (ljuštenja) prevlake. Međutim upravo ova pojava delaminiranih područja sugerira da TiN prevlaka teško može izdržati nepovoljne eksploatacijske uvjete tijekom strojne obrade.
- Uzorke s TiCN prevlakom karakteriziraju razredi HF2 i HF3 koji upućuju na izostanak delaminacije ili uz njeno neznatno pojavljivanje s većim brojem pukotina koje nastaju oko otiska.

- Tvrdometalni uzorci s TiBN prevlakom su najbolje prionjivosti razreda HF1 i u manjoj mjeri HF2 što upućuje na pojavu tek malog broja sitnih pukotina oko otiska.

Kvantificiranje prionjivosti brazdanjem potvrdilo je indicije dobivene Rockwellovim testom. Kritična sila loma (L_{c2}) TiN prevlake na supstratima različitog udjela Co kretala se u rasponu od 18,86 do 32,65 N. Kvalitetnija TiCN prevlaka pokazala je vrijednosti ove sile u granicama 27,97 do 42,55 N dok kod najbolje TiBN prevlake nije zabilježena pojava delaminacije niti pri sili od 50 N. Za TiN prevlaku je karakteristično njeno odvajanje i probijanje koje nastupa već pri malim silama jednakim L_{c2}. Za probijanje TiCN prevlake potrebna je veća sila oko 49 N, dok TiBN prevlaka izdržava makasimalnu silu od 50 N bez tragova probijanja tako da se ova prevlaka i postupak njenog prevlačenja može smatrati vrlo uspješnim glede prionjivosti. Iz provedenih ispitivanja vidljivo je da sama arhitektura prevlake i njena kompleksnost utječu na rezultate prionjivosti uz određen utjecaj debljine prevlake. Time se otvaraju široke mogućnosti daljnjeg razvoja ovih, ali i drugih PACVD prevlaka na nanostrukturiranim tvrdim metalima.

Analiza ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje pokazala je superiorna svojstva višeslojnih prevlaka pri ovom trošenju kao što prikazuje slika 6.7.



Slika 6.8 Gubitak mase erozijskim trošenjem uzoraka sa i bez prevlake

Najveću otpornost trošenju prevlake su pokazale pri malom kutu upada čestica erodenta gdje je dominantna abrazivna erozija. Sve tri ispitivane prevlake, a osobito TiBN, pokazale su manje

trošenje od tvrdometalne osnove kod koje intenzivnije trošenje nastupa pri manjim udjelima karbidne faze. Udarna erozija koja prevladava pri većem kutu udara čestica uzrokuje izraženije trošenje supstrata i prevlaka pri čemu se one u potpunosti potroše nakon 60 min ispitivanja, ali usprkos tomu pokazuju bolju otpornost od neprevučene tvrdometalne osnove. Razlog leži u dobroj žilavosti višeslojnih gradijentnih prevlaka. Među supstratima najbolju otpornost udarnoj eroziji pokazao je najmekši uzorak (SH-15), s najvećim udjelom Co faze.

Analiza ispitivanja faktora trenja i kliznog trošenja provedena u svrhu ocjene tribološkog ponašanja materijala u uvjetima suhog kliznog trošenja pokazuje da se postupkom PACVD prevlačenja može značajno smanjiti faktor trenja, posebice kada je riječ o prevlakama na bazi TiN-a i TiCN-a za koje faktor trenja iznosi 0,135 odnosno 0,137 dok je isti za neprevučene uzorke oko 0,327. Za ove je prevlake također očito da se faktor trenja ne mijenja značajno kod pojedinih serija uzoraka različitog sadržaja Co. Što se tiče treće TiBN prevlake ona pokazuje nešto veći faktor trenja od 0,238, s time da isti varira s obzirom na višeslojnu građu. Rezultati ispitivanja faktora trošenja u uvjetima suhog kliznog trošenja upućuju na veće trošenje neprevučenih uzoraka. Analizira li se faktor trošenja po serijama tvrdometalnih uzoraka evidentno je da tvrđe uzorke s većim udjelom karbidne faze karakterizira manji gubitak mase i volumena, a time i manje trošenje. S gledišta primijene PACVD postupka on doprinosi ne samo snižavanju faktora trenja već i faktora suhog kliznog trošenja, osobito kada se radi o TiBN prevlaci izrazito visoke tvrdoće.

Analiza eksploatacijskih ispitivanja provedena je s ciljem potvrđivanja uporabnih karakteristika prevučenih tvrdometalnih reznih alata nano veličine zrna. Uzorak serije SH-5 pokazao se suviše krhkim u uvjetima obrade odvajanjem čestica, dok je sinterirani neprevučeni rezni alat serije SH-15 pokazao bolje karakteristike od komercijalne pločice oznake K15. Budući da TiN i TiCN prevlake nisu ostvarile zadovoljavajuću prionjivost kod ispitivanja brazdanjem i Rockwellovim testom ova su ispitivanja provedena samo na uzorcima s TiBN prevlakom pri čemu su oni pokazali traženu izdržljivost tijekom strojne obrade brzinom od 200 m/min, uz dubinu rezanja od 1 mm i posmak od 0,2 mm. Time je ova novo razvijena inovativna TiBN prevlaka potvrdila da posjeduje tražene eksploatacijske karakteristike zahvaljujući njenoj specifičnoj arhitekturi sastavljenoj od višestruke kombinacije slojeva TiB_2-a i TiN-a.

7. ZAKLJUČCI

U cilju razvoja tvrdometalnih alata nano veličine zrna i novih površinskih slojeva prevučenih primjenom inovativne tehnologije plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) provedena su detaljna istraživanja karakteristika tvrdometalnih supstrata, novo razvijenih površinskih slojeva kao i novonastalih sustava osnovni materijal/ prevlaka.

Istraživanja su sadržala optimiranje parametara pripreme praškastih mješavina kao i postupka sinteranja tvrdometalnog alata nano veličine zrna, odabir parametara PACVD postupka za tri različite prevlake (TiN, TiCN, TiBN), laboratorijska ispitivanja prevlaka kao i sustava supstrat/prevlaka, te ispitivanja u eksploatacijskim uvjetima.

Na temelju provedenog istraživanja moguće je zaključiti slijedeće:

- Sinter HIP postupkom uspješno su konsolidirani tvrdometalni uzorci nano veličine zrna, homogene mikrostrukture, bez prisutnosti pora, η – faza i nevezanog ugljika.;
- Kod sinteriranja mješavina s većim udjelom Co nužno je povećavati sadržaj inhibitora rasta zrna (VC, Cr_2C_3) da bi veličina karbidnog zrna ostala u nano području.;
- Nano veličina zrna omogućuje postizanje viših tvrdoća uz zadovoljavajuću lomnu žilavost u usporedbi s komercijalnim pločicama istog kemijskog sastava, ali većeg zrna.;
- PACVD postupkom su na tvrdometalnom alatu razvijena tri sustava prevlaka: jednoslojna TiN, tvrđa višeslojna gradijentna TiCN sastavljena od TiN i TiCN slojeva te najtvrđa višeslojna TiBN prevlaka sačinjena od TiN-a i TiB_2-a. Jednoslojna TiN prevlaka ima najlošiju adhezivnost, dok su prevlake kompleksne arhitekture (TiCN, TiBN) bolje prionjivosti.;
- Sadržaj Co u tvrdom metalu ima stanovit utjecaj na prionjivost prevlake. Uzorci s većim udjelom Co veziva pokazali su bolju adhezivnost što se dovodi u vezu s lakšim čišćenjem površine i njenom aktivacijom u postupku otprašivanja prije prevlačenja.;
- TiN, TiCN i TiBN prevlake pokazuju približno identičnu hrapavost na supstratima istog kemijskog sastava iz čega je očito da udjel Co nema veći utjecaj na rast sloja.

- Sve tri ispitivane prevlake, a pogotovo TiBN, pokazuju izrazito dobru otpornost erozijskom trošenju bolju od same tvrdometalne osnove osobito pri malom kutu upada čestica erodenta gdje je dominantna abrazivna erozija.
- Postupkom PACVD prevlačenja i nanošenjem tankih tvrdih slojeva značajno se može smanjiti faktor trenja i faktor suhog kliznog trošenja, posebice kada se radi o TiBN prevlaci izrazito visoke tvrdoće.;
- TiBN prevlaka jedina izdržava ispitivanje brazdanjem koje je najmeritornije za procjenu ponašanja prevlaka u realnim uvjetima što su na koncu i pokazala eksploatacijska ispitivanja koja su potvrdila superiorna svojstva ove prevlake.;
- Tvrdi metal s visokim udjelom karbida (95 % WC) pokazao se neprikladnim kod strojne obrade odvajanjem čestica zbog velike krhkosti i otkidanja vrha rezne oštrice već pri dovođenju u kontakt s materijalom obratka. Stoga je za očekivati da će industrija reznih alata u budućnosti pomaknuti granice udjela Co u nanostrukturiranim tvrdometalnim alatima s 5 – 15 % Co na više.
- Najoptimalniji sustav osnovni materijal/prevlaka koji osigurava najbolju tribološku i mehaničku otpornost reznog alata čini supstrat s 15 % Co prevučen TiBN prevlakom.

Navedenim zaključcima proizašlim iz rezultata ispitivanja potvrđena je hipoteza rada da je primjenom PACVD postupka i nanošenjem tankih tvrdih prevlaka na nanostrukturirane tvrde metale proizvedene sinter HIP postupkom moguće proizvesti sustav osnovni materijal/prevlaka koji poboljšava otpornost na trošenje, mehanička svojstva i produljuje vijek trajanja alata.

Naredna istraživanja koja bi doprinijela stjecanju novih znanstvenih spoznaja trebaju biti usmjerena ka istraživanju mogućnosti potencijalne primjene novorazvijenih površinskih slojeva i na ostale vrste tvrdih metala odnosno cermeta. Istraživanja također treba fokusirati na generiranje sveobuhvatnog industrijski primjenjivog modela za predviđanje istrošenosti alata u odnosu na parametre obrade, materijal obratka, vrstu tvrdog metala kao i tip prevlake. Generiranje spomenutog modela uvelike bi povećalo kvalitetu obradnog procesa i njegovu pouzdanost. Pozornost valja usmjeriti i na modifikaciju svojstava postojećih novorazvijenih slojeva kao i na razvoj novih površinskih slojeva dodatnim variranjem parametara prevlačenja koji bi rezultirali prevlakama različitih debljina, sastava i strukture s ciljem razvoja

učinkovitijih reznih alata. Uz sve navedeno, korištenjem ekološki prihvatljivih kemijskih prekursora postoji velik potencijal razvoja prevlaka jednakih eksploatacijskih svojstava, ali razvijenih na "zeleniji" način.

LITERATURA

[1] J. Guo, P. Fan, X. Wang, and Z. Z. Fang, "A novel approach for manufacturing functionally graded cemented tungsten carbide composites," *Int. J. Powder Metall. (Princeton, New Jersey)*, vol. 47, no. 3, pp. 55–62, 2011.

[2] A. Rajabi, M. J. Ghazali, J. Syarif, and A. R. Daud, "Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders," *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 445–452, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.06.078.

[3] R. M. Raihanuzzaman, Z. Xie, S. J. Hong, and R. Ghomashchi, "Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides - An overview," *Powder Technol.*, vol. 261, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.04.024.

[4] J. K. Jüri Pirso, Kristjan Juhani, Mart Viljus, "Developments in cermet design , technology and performance," *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, vol. 49, pp. 160–179, 2014.

[5] M. Raoufi, S. Mirdamadi, F. Mahboubi, S. Ahangarani, M. S. Mahdipoor, and H. Elmkhah, "Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 21–22, pp. 4980–4984, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.091.

[6] A. Bose, "A perspective on the earliest commercial PM metal-ceramic composite: Cemented tungsten carbide," *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, vol. 47, no. 2. pp. 31–50, 2011.

[7] M. S. Tamara Aleksandrov Fabijanić, Željko Alar, "Multilayer Gradient PACVD Coating on Cemented Carbides," 2016.

[8] T. S. Bernd Kieback, Martin Dressler, Marie Jurisch, Kai Reuter, Sebastian Riecker, "Micro Parts Manufacturing by Powder Metallurgy," 2016.

[9] M. M. Johannes Pötschke, Volkmar Richter, "Manufacturing and Properties of Polycrystalline WC-Co Based Cemented Carbides," 2016.

[10] W. X. Yingbiao Peng, Yong Du, Peng Zhou, Weibin Zhang, Na Li, Li Chen, Lijun Zhang, Shuhong Liu, Shequan Wang, Guanghua Wen, "Thermodynamic Study on Multicomponent Cemented Carbides and its Application to the Control of Microstructure," 2016.

[11] T. P. Maxime Pellan, Sabine Lay, Jean-Michel Missiaen, Susanne Norgren, Jenny Angseryd, Ernesto Coronel, "EBSD Study of WC Grain Boundaries and Phase

Boundaries in WC-Co alloys - Effect of Co Content and Carbon Potential," 2016.

[12] X. W. Xiaoyan Song, Xingwei Liu, Haibin Wang, Xuemei Liu, "WC-Co Cemented Carbides with Ultrahigh Fracture Strength," 2016.

[13] J. Poetschke, V. Richter, T. Gestrich, and A. Michaelis, "Grain growth during sintering of tungsten carbide ceramics," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 43, pp. 309–316, 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.01.001.

[14] J. P. Sabine Lay, Audrey Guyon, Jean-Marc Chaix, Claude Carry, "Grain Boundary Segregation in Sintered Materials: Effect on Densification and Grain Growth," 2016.

[15] J. K, *Technology of full density powder materials and products*. Institute of Materials Engineeringm Tallinn University of Technology 2011, 2011.

[16] T. Hayashi, K. Matsuura, and M. Ohno, "TiC Coating on Titanium by Carbonization Reaction Using Spark Plasma Sintering," *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 11, pp. 2098–2101, 2013, doi: 10.2320/matertrans.L-M2013829.

[17] P. D.-I. D.-I. E. h. F. Klocke, "Cutting materials, tools and coolants for machining with geometrically defined cutting edges," *WZL/Fraunhofer IPT Cut.*, pp. 1–60, 2013.

[18] C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, "Cemented carbide phase diagrams: A review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 405–418, 2011, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004.

[19] C. W. Moura e Silva, E. Alves, A. R. Ramos, C. S. Sandu, and A. Cavaleiro, "Adhesion failures on hard coatings induced by interface anomalies," *Vacuum*, vol. 83, no. 10, pp. 1213–1217, 2009, doi: 10.1016/j.vacuum.2009.03.010.

[20] P. Yan, Y. Rong, and G. Wang, "The effect of cutting fluids applied in metal cutting process," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.*, vol. 230, no. 1, pp. 19–37, 2016, doi: 10.1177/0954405415590993.

[21] M. Azadi, A. S. Rouhaghdam, S. Ahangarani, and H. H. Mofidi, "Mechanical behavior of TiN/TiC multilayer coatings fabricated by plasma assisted chemical vapor deposition on AISI H13 hot work tool steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 245, pp. 156–166, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.055.

[22] K. Bewilogua, I. Bialuch, H. Ruske, and K. Weigel, "Preparation of a-C:H/a-C:H:Si:O and a-C:H/a-C:H:Si multilayer coatings by PACVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 4, pp. 623–629, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.020.

[23] M. Zarchi, S. Ahangarani, and M. Z. Sanjari, "the Role of Pecvd Hard Coatings on the Performance," *Assoc. Metall. Eng. Serbia AMES*, vol. 20, no. 1, pp. 15–22, 2014.

[24] "HRN EN ISO ISO 4499-2 Tvrdi metali - Metalografsko određivanje mikrostrukture - 2. dio: Mjerenje WC veličine zrna," 2008.

[25] "ISO 3685:1993 Ispitivanje trošenja s jednoreznim alatom (eng. Tool-life testing with single-point turning tools)," 1993.

[26] D. S. Konadu, J. van der Merwe, J. H. Potgieter, S. Potgieter-Vermaak, and C. N. Machio, "The corrosion behaviour of WC-VC-Co hardmetals in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 3118–3125, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.05.033.

[27] "Tungsten Summit: Zhang Zhongjian 2019." .

[28] M. R. Thakare, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, and C. Menger, "Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion-corrosion of WC-based hardmetals," *Wear*, vol. 263, no. 1-6 SPEC. ISS., pp. 125–136, 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.12.047.

[29] G. S. Upadhyaya, *Cemented Tungsten Carbides*. 1998.

[30] V. K. Sarin, *Comprehensive Hard Materials*, vol. 1, no. 3. 2014.

[31] P. Rautala and J. T. Norton, "Tungsten-Cobalt-Carbon System," *J. Met.*, vol. 194, no. October, pp. 1045–1050, 1952.

[32] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, "Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals," *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 184, 2013, doi: 10.1007/978-3-319-00524-9.

[33] Tamara Aleksandrov Fabijanić, "Development of reference vickers hardness blocks by powder metallurgy process," University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, 2014.

[34] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, and B. Kaplan, "Cemented carbide microstructures: a review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 80, no. December 2018, pp. 40–68, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.

[35] M. Grüter, "Untersuchungen in den systemen Co-C, Co-W, und Co- WC," Minister, F.R.G., 1959.

[36] H. H. Pollock, C. B., Stadelmaier, "No Title," *Met. Trans*, vol. 1, p. 767, 1970.

[37] P. Kumar, P. Kumar, R. Singh, and A. Kumar, "Modes of failure of cemented tungsten carbide tool bits (WC / Co): A study of wear parts," *Int . J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 54, pp. 27–38, 2016, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2015.06.018.

[38] A. Yousfi, *Microstructure Development of WC - Co Based Cemented Carbides During Creep Testing*. 2016.

[39] G. Gille *et al.*, "Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 3–22, 2002, doi: 10.1016/S0263-4368(01)00066-X.

[40] V. Filetin, Tomislav; Franz, Mladen; Španiček, Đurđica; Ivušić, *Svojstva i karakteristike materijala - katalog opisa*.

[41] B. Roebuck, M. Gee, E. G. Bennett, and R. Morrell, "A National Measurement Good Practice Guide No. 20 - Mechanical Tests for Hardmetals NPL," *Ceramics*, no. 20, pp. 1–74, 1999.

[42] WIDIA, "WIDIA Master Catalog 2017, Metric," 2017.

[43] M. Franz, *Mehanička svojstva materijala*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.

[44] "HRN EN ISO 6507-1:2018 Metalni materijali - Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu - 1. dio: Metoda ispitivanja," 2018.

[45] SANDVIK, *Understanding Cemented Carbide The material with staying power*. 2011.

[46] I. 28079, "Hardmetals - Palmqvist toughness test," 2009.

[47] "ISO 3312:1987 Sintered metal materials and hardmetals — Determination of Young modulus," 1987.

[48] H. van den Berg, "Hardmetals: trends in development and application," *Powder Metall.*, vol. 50, no. 1, pp. 7–10, 2007, doi: 10.1179/174329007X186822.

[49] ISO 513, "Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges -- Designation of the main groups and groups of application," 2013.

[50] N.N., "Tungsten Carbide Turning-Tool Holders.png," 2019. http://newcomerproducts.com/wp-content/uploads/2015/05/Tungsten-Carbide-Turning-Tool-Holders.png., preuzato 1.9.2019.

[51] A. Pavić, *Obrada odvajanjem čestica*. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu, 2007.

[52] K. Holmberg, "Coatings Tribology," *Igarss 2014*, vol. 28, no. 1, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.

[53] R. Porat, S. Berger, and A. Rosen, "Dilatometric Study of the Sintering Mechanism of Nanocrystalline Cemented Carbides," *Nanostructured Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 429–436, 1996, doi: 10.1016/0965-9773(96)00014-1.

[54] Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang, and H. Y. Sohn, "Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review," *Int. J.*

Refract. Met. Hard Mater., vol. 27, no. 2, pp. 288–299, 2009, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011.

[55] H.-O. Andrén, "Microstructures of cemented carbides," *Mater. Des.*, vol. 22, no. 6, pp. 491–498, 2001, doi: 10.1016/S0261-3069(01)00006-1.

[56] C. H. Allibert, "Sintering features of cemented carbides WC - Co processed from fine powders," *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. 19, pp. 53–61, 2001, doi: 10.1016/S0263-4368(01)00004-X.

[57] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics," in *Introduction to ceramics*, 1976, p. 3.

[58] J. Weidow and H. O. Andrén, "APT analysis of WC-Co based cemented carbides," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 595–599, 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.01.033.

[59] T. Aleksandrov Fabijanić, D. Ćorić, M. Šnajdar Musa, and M. Sakoman, "Vickers Indentation Fracture Toughness of Near-Nano and Nanostructured WC-Co Cemented Carbides," *Metals (Basel).*, vol. 7, no. 4, p. 143, 2017, doi: 10.3390/met7040143.

[60] B. Donohue, "How it Works – Coatings for Cutting Tools," *Today's Mach. World*, vol. 07, no. 03, 2011, [Online]. Available: www.todaysmachiningworld.com/magazine/how-it-works-coatings-for-cutting-tools/.

[61] K. G. Tomislav Filetin, *Postupci modificiranja i prevlačenja površina*. HDMT, Zagreb, 2004.

[62] S. Kovačić, "Influence of nitriding and coatings on properties of hot work tool steels," UNIVERSITY OF ZAGREB, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE, 2015.

[63] Rointan F. Bunshah, "Handbook of Hard Coatings," *Tribol. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 203–205, 2001, doi: 10.1016/S0301-679X(01)00021-4.

[64] D. M. Mattox, "Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 81, no. 1, pp. 8–16, 1996, doi: 10.1016/0257-8972(95)02652-5.

[65] D. Heim, F. Holler, and C. Mitterer, "Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting," in *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 116–119, pp. 530–536, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00104-8.

[66] V. L. . Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides.," *Angew. Chemie*, vol. 84, no. 19, pp. 960–960, 1971, doi: 10.1002/ange.19720841920.

[67] E. Almond, "Aspects of various processes for coating and surface hardening," *Vacuum*, vol. 34, no. 10–11, pp. 835–842, 1984, doi: 10.1016/0042-207X(84)90160-X.

[68] "HRN EN ISO 14577-4:2016 Metalni materijali - Instrumentirano ispitivanje utiskivanjem za određivanje tvrdoće i parametara materijala - 4. dio: Metoda ispitivanja za metalne i nemetalne prevlake," 2016.

[69] M. R. VanLandingham, "Review of instrumented indentation," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 108, no. 4, p. 249, 2003, doi: 10.6028/jres.108.024.

[70] Z. Shan and S. K. Sitaraman, "Elastic-plastic characterization of thin films using nanoindentation technique," *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1–2, pp. 176–181, 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00663-1.

[71] R. Saha and W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 23–38, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00328-7.

[72] N. Huber, W. D. Nix, and H. Gao, "Identification of elastic-plastic material parameters from pyramidal indentation of thin films," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 458, no. 2023, pp. 1593–1620, 2002, doi: 10.1098/rspa.2001.0927.

[73] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

[74] G. M. Pharr and A. Bolshakov, "Understanding nanoindentation unloading curves," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 10, pp. 2660–2671, 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0386.

[75] M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *J. Mater. Res.*, vol. 1, no. 04, pp. 601–609, 1986, doi: 10.1557/JMR.1986.0601.

[76] M. Hardiman, T. J. Vaughan, and C. T. McCarthy, "The effects of pile-up, viscoelasticity and hydrostatic stress on polymer matrix nanoindentation," *Polym. Test.*, vol. 52, pp. 157–166, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.003.

[77] M. Sakoman, "Mehanizam erozijskog trošenja kompozitne keramike na bazi Al2O3-ZrO2 oblikovane lijevanjem suspenzije," *Rektorova nagrada*, 2013.

[78] L. Sun, T. Yang, C. Jia, and J. Xiong, "VC, Cr3C2 doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 147–152, 2011, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.09.004.

[79] Y. Lei and E. Wu, "Sintering characteristics and microstructure of WC-Co-VC/Cr 3C2 ultrafine cemented carbides," *Rare Met.*, vol. 28, no. 5, pp. 482–486, 2009, doi: 10.1007/s12598-009-0093-4.

[80] W. Liu, X. Song, J. Zhang, F. Yin, and G. Zhang, "A novel route to prepare ultrafine-grained WC-Co cemented carbides," *J. Alloys Compd.*, vol. 458, no. 1–2, pp. 366–371, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.107.

[81] N. Li, W. Zhang, Y. Du, W. Xie, G. Wen, and S. Wang, "A new approach to control the segregation of (Ta,W)C cubic phase in ultrafine WC-10Co-0.5Ta cemented carbides," *Scr. Mater.*, vol. 100, pp. 48–50, 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.12.009.

[82] K. H. Shi, K. C. Zhou, Z. Y. Li, X. Q. Zan, K. L. Dong, and Q. Jiang, "Microstructure and properties of ultrafine WC–Co–VC cemented carbides with different Co contents," *Rare Metals*, 2015.

[83] Y. Gao, X. Song, X. Liu, C. Wei, H. Wang, and G. Guo, "On the formation of WC 1-x in nanocrystalline cemented carbides," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 2, pp. 108–110, 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.016.

[84] S. I. Cha, S. H. Hong, G. H. Ha, and B. K. Kim, "Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-10Co cemented carbides," *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 8–9, pp. 1535–1539, 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)00835-1.

[85] M. J. Kupczyk, "Cutting edges with high hardness made of nanocrystalline cemented carbides," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 249–255, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.07.041.

[86] M. J. Kupczyk and J. Komolka, "High durability of cutting insert edges made of nanocrystalline cemented carbides," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 225–231, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.07.003.

[87] X. Song, Y. Gao, X. Liu, C. Wei, H. Wang, and W. Xu, "Effect of interfacial characteristics on toughness of nanocrystalline cemented carbides," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 2154–2162, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.12.036.

[88] M. Eriksson, M. Radwan, and Z. Shen, "Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 36, pp. 31–37, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.03.007.

[89] S. I. Cha, S. H. Hong, and B. K. Kim, "Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 351,

no. 1–2, pp. 31–38, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00605-6.

[90] H. Rong *et al.*, "Ultrafine WC-Ni cemented carbides fabricated by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 532, pp. 543–547, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2011.10.119.

[91] C. B. Wei *et al.*, "Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides-Differences in spark plasma sintering and sinter-HIP," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pp. 427–433, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.05.065.

[92] X. Zhou *et al.*, "One-step Sinter-HIP method for preparation of functionally graded cemented carbide with ultrafine grains," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 5362–5367, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.069.

[93] C. Wei, X. Song, S. Zhao, L. Zhang, and W. Liu, "In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 567–571, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.04.002.

[94] H. M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, and I. Smid, "The history of the technological progress of hardmetals?," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 3–8, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.04.016.

[95] K. Lukaszkowicz, L. A. Dobrzański, and A. Zarychta, "Erosion resistance and tribological properties of coatings deposited by reactive magnetron sputtering method onto the brass substrate," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 157–158, no. SPEC. ISS., pp. 380–387, 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.09.059.

[96] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, "Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 90, pp. 217–223, 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(96)03141-6.

[97] M. Panjan, T. Peterman, M. Čekada, and P. Panjan, "Simulation of a multilayer structure in coatings prepared by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 850–853, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.08.026.

[98] P. Li *et al.*, "Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings," in *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 40, pp. 51–57, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.020.

[99] S. J. Bull and A. M. Jones, "Multilayer coatings for improved performance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 78, no. 1–3, pp. 173–184, 1996, doi: 10.1016/0257-8972(94)02407-3.

[100] E. Altuncu and F. Üstel, "Correlation between sputtering conditions and growth

properties of (TiAl)N/AlN multilayer coatings," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 24, no. 7–8, pp. 796–799, 2009, doi: 10.1080/10426910902840995.

[101] H. C. Barshilia, K. Yogesh, and K. S. Rajam, "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 83, no. 2, pp. 427–434, 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.04.075.

[102] N. J. M. Carvalho, E. Zoestbergen, B. J. Kooi, and J. T. M. De Hosson, "Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings," *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1–2, pp. 179–189, 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00067-1.

[103] M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, "Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 106, no. 2–3, pp. 234–241, 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00544-1.

[104] N. Patel, S. Wang, A. Inspektor, and P. A. Salvador, "Secondary hardness enhancement in large period TiN/TaN superlattices," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 254, pp. 21–27, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.030.

[105] T. . Selinder, M. . Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, Å. Östlund, and S. Hogmark, "Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 105, pp. 51–55, 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00446-0.

[106] H. A. Jehn, "Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 433–440, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00783-0.

[107] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, and W. D. Münz, "Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133–134, pp. 166–175, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00959-2.

[108] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. Mu, A. Rouzaud, and P. Juliet, "Chromium nitride / niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc / unbalanced magnetron technique," vol. 119, pp. 727–734, 1999.

[109] K. N. Andersen *et al.*, "Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 123, no. 2–3, pp. 219–226, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00473-9.

[110] A. S. Metel, H. Hyakutake, Y. Imada, D. P. Borisov, and V. A. Slabodchikov,

"Improvement of the magnetron sputtered coating adhesion through pulsed bombardment by high-energy ions," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, no. International Conference on Recent Trends in Physics 2016 (ICRTP2016), p. 011001, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.

[111] S. M. Alves, W. Albano, and A. J. de Oliveira, "Improvement of coating adhesion on cemented carbide tools by plasma etching," *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 39, no. 3, pp. 845–856, 2017, doi: 10.1007/s40430-016-0545-3.

[112] O. Knotek, F. Löffler, and G. Krämer, "Multicomponent and multilayer physically vapour deposited coatings for cutting tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 54–55, pp. 241–248, 1992, doi: 10.1016/S0257-8972(09)90057-3.

[113] C. Ducros, V. Benevent, and F. Sanchette, "Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 681–688, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00656-4.

[114] M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlström, and L. Hultman, "Deposition and microstructure of PVD TiN-NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 86–87, no. PART 1, pp. 351–356, 1996, doi: 10.1016/S0257-8972(96)03026-5.

[115] L. Chen, Y. Du, F. Yin, and J. Li, "Mechanical properties of (Ti, Al)N monolayer and TiN/(Ti, Al)N multilayer coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 72–76, 2007, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2006.01.005.

[116] A. Rizzo, M. A. Signore, M. Penza, M. A. Tagliente, F. De Riccardis, and E. Serra, "RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2 SPEC. ISS., pp. 500–504, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.279.

[117] Y.-C. Xu, K.-H. Chen, S.-Q. Wang, C.-J. Zhu, C.-Q. Xie, and X.-M. Chen, "Oxidation and cutting properties of TiN and TiAlN coated cemented carbide," *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Materials Sci. Eng. Powder Metall.*, vol. 16, no. 3, 2011.

[118] L. A. Dobrzański, M. Staszuk, J. Konieczny, W. Kwaśny, and M. Pawlyta, "Structure of TiBN coatings deposited onto cemented carbides and sialon tool ceramics," *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 48–54, 2009.

[119] A. Liu, J. Deng, H. Cui, Y. Chen, and J. Zhao, "Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 31, pp. 82–88, 2012, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.09.010.

[120] D. G. Liu, J. P. Tu, C. D. Gu, R. Chen, and C. F. Hong, "Tribological and mechanical behaviors of TiN/CNx multilayer films deposited by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4842–4848, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.039.

[121] R. Haubner, "The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 41, pp. 22–34, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.012.

[122] W. D. Schubert, E. Lassner, and W. Bohlke, "Cemented carbides-a success story," *Tungsten, Int., Tungsten Ind. Assoc. (ITIA)(June 2010)*, no. June, p. 12, 2010.

[123] "HRN EN ISO 3369:2011 Nepropusni sinterirani metalni materijali i tvrdi metali - Određivanje gustoće," 2011.

[124] "ISO 3326:2013Hardmetals - Determination of (the magnetization) coercivity," 2013.

[125] "ISO 4287:1998 : Geometrijske specifikacije proizvoda (GSP) - Tekstura površine: Metoda snimanja profila - Nazivlje, definicije i parametri teksture površine," 1998.

[126] "HRN EN ISO 4499-1:2011 Tvrdi metali - Metalografsko određivanje mikrostrukture - 1. dio: Fotomikrografija i opisivanje," 2011.

[127] "ISO 4505:1978 Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon," 1978.

[128] "HRN EN 1071:2009 Tehnička keramika - Metode ispitivanja keramičkih premaza" 2009.

[129] "EN 1071-8:2011 Tehnička keramika - Metode ispitivanja keramičkih premaza - 8. dio: Test indentacije po Rockwellu za ocjenu adhezije" 2011.

[130] "EN 1071-3:2005 Tehnička keramika - Metode ispitivanja keramičkih premaza - 3. dio: Određivanje prianjanja i drugih oblika mehaničkih nedostataka testom grebanja" 2005.

[131] "Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dus- seldorf," 1991.

[132] "Material specification sheet Saarstahl - C45." https://www.saarstahl.com/sag/downloads/download/12970, preuzeto 12.3.2019.

PRILOZI

a) PRILOG P.1: Rezultati mjerenja gustoće sinteriranih uzoraka
b) PRILOG P.2: Rezultati mjerenja vrijednosti magnetskih svojstava sinteriranih uzoraka
c) PRILOG P.3: Rezultati mjerenja koercitivne sile sinteriranih uzoraka
d) PRILOG P.4: Rezultati mjerenja tvrdoće sinteriranih uzoraka
e) PRILOG P.5: Rezultati mjerenja indentacijskog modula elastičnosti uz određivanje stvarnog modula elastičnosti
f) PRILOG P.6: Rezultati određivanja lomne žilavosti sinteriranih uzoraka
g) PRILOG P.7: Rezultati mjerenja hrapavosti prevučenih uzoraka
h) PRILOG P.8: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 5 % Co u prvom nizu mjerenja
i) PRILOG P.9: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 10 % Co u prvom nizu mjerenja
j) PRILOG P.10: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 15 % Co u prvom nizu mjerenja
k) PRILOG P.11: Rezultati mjerenja debljine prevlake
l) PRILOG P.12: Rezultati mjerenja tvrdoće i indentacijskog modula elastičnosti prevlaka
m) PRILOG P.13: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiN prevlaku na različitim supstratima
n) PRILOG P.14: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiCN prevlaku na različitim supstratima
o) PRILOG P.15: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiBN prevlaku na različitim supstratima
p) PRILOG P.16: Usporedba vrijednosti faktora trenja i gubitka volumena za različite supstrate i prevlake pri suhom kliznom trošenju
q) PRILOG P.17: Rezultati mjerenja prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom
r) PRILOG P.18: Izgled površine TiN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje
s) PRILOG P.19: Izgled površine TiCN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje
t) PRILOG P.20: Izgled površine TiBN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje
u) PRILOG P.21: Rezultati mjerenja prionjivosti prevlake različitih stanja uzoraka metodom brazdanja

v) PRILOG P.22: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-T-2, II. Mjerenje
w) PRILOG P.23: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-T-2, II. Mjerenje
x) PRILOG P.24: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-T-2, II. Mjerenje
y) PRILOG P.25: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-C-2, II. Mjerenje
z) PRILOG P.26: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-C-2, II. Mjerenje
aa) PRILOG P.27: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-C-2, II. Mjerenje
bb) PRILOG P.28: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-B-2, II. Mjerenje
cc) PRILOG P.29: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-B-2, II. Mjerenje
dd) PRILOG P.30: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-B-2, II. Mjerenje

PRILOG P.1: Rezultati mjerenja gustoće sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	**Oznaka uzorka**	**Sadržaj Co, %**	**Inhibitori rasta zrna, %**	**Izmjerena gustoća X_1 g/cm^3**	**X_2 g/cm^3**	**X_3 g/cm^3**	**Aritmetička sredina izmjerene gustoće, g/cm^3**	**Teoretska gustoća, g/cm^3**	**Relativna gustoća, %**	**Standardna devijacija, g/cm^3**
SH-5	SH-5-1	5	0,3 VC; 0,5 Cr_2C_3	14,91	14,91	14,92	14,91	14,91	100,022	0,006
	SH-5-2			14,92	14,91	14,91	14,91		100,022	0,006
	SH-5-3			14,92	14,91	14,92	14,92		100,045	0,006
SH-10	SH-10-1	10	0,5 VC; 0,75 Cr_2C_3	14,33	14,32	14,32	14,32	14,30	100,163	0,006
	SH-10-2			14,33	14,30	14,31	14,31		100,093	0,015
	SH-10-3			14,33	14,30	14,32	14,32		100,117	0,015
SH-15	SH-15-1	15	0,75 VC; 1,13 Cr_2C_3	13,72	13,72	13,73	13,72	13,71	100,097	0,006
	SH-15-2			13,73	13,74	13,73	13,73		100,170	0,006
	SH-15-3			13,72	13,72	13,73	13,72		100,097	0,006

PRILOG P.2: Rezultati mjerenja vrijednosti magnetskih svojstava sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	**Oznaka uzorka**	**Magnetsko zasićenje, μTm³/kg**	**Standardna devijacija, μTm³/kg**	**Relativno magnetsko zasićenje, %**	**Standardna devijacija, %**	**η – faza**	**Nevezani ugljik**
SH-5	SH-5-1	8,0	0,070	88,92	0,267	-	-
	SH-5-2	8,0		88,43		-	-
	SH-5-3	7,9		88,49		-	-
SH-10	SH-10-1	14,4	0,306	79,21	0,555	-	-
	SH-10-2	14,8		78,12		-	-
	SH-10-3	14,2		78,85		-	-
SH-15	SH-15-1	22,0	0,265	79,92	0,425	-	-
	SH-15-2	21,9		79,17		-	-
	SH-15-3	22,4		79,20		-	-

PRILOG P.3: Rezultati mjerenja koercitivne sile sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	**Oznaka uzorka**	**Koercitivna sila, kA/m**	**Standardna devijacija, kA/m**	**Veličina zrna, nm**
SH-5	SH-5-1	51,55	0,276	< 0,2
	SH-5-2	52,10		< 0,2
	SH-5-3	51,79		< 0,2
SH-10	SH-10-1	41,40	0,286	< 0,2
	SH-10-2	41,90		< 0,2
	SH-10-3	41,89		< 0,2
SH-15	SH-15-1	37,13	0,091	< 0,2
	SH-15-2	37,30		< 0,2
	SH-15-3	37,27		< 0,2

PRILOG P.4: Rezultati mjerenja tvrdoće sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	Oznaka uzorka	Redni broj mjerenja	Izmjerena dijagonala d_1, mm	Izmjerena dijagonala d_2, mm	Izmjerena dijagonala d_{sr}, mm	Izmjerena tvrdoća, HV 30	Aritmetička sredina, HV 30	Standardna devijacija, HV30
SH-5	SH-5-1	1	0,1572	0,1577	0,1575	2244,1	2255,1	9,8
		2	0,1571	0,1565	0,1568	2262,8		
		3	0,1570	0,1569	0,1570	2258,5		
	SH-5-2	1	0,1570	0,1562	0,1566	2268,6	2273,9	6,9
		2	0,1568	0,1555	0,1562	2281,7		
		3	0,1562	0,1568	0,1565	2271,5		
	SH-5-3	1	0,1569	0,1563	0,1566	2268,6	2275,8	6,3
		2	0,1562	0,1562	0,1562	2280,2		
		3	0,1561	0,1564	0,1563	2278,7		
SH-10	SH-10-1	1	0,1659	0,1660	0,1660	2020,1	2014,1	5,3
		2	0,1659	0,1667	0,1663	2011,6		
		3	0,1660	0,1667	0,1664	2010,4		
	SH-10-2	1	0,1656	0,1669	0,1663	2012,8	2014,9	3,5
		2	0,1660	0,1660	0,1660	2018,9		
		3	0,1665	0,1660	0,1663	2012,8		
	SH-10-3	1	0,1659	0,1660	0,1660	2020,1	2014,5	5,1
		2	0,1665	0,1660	0,1663	2012,8		
		3	0,1667	0,1660	0,1664	2010,4		
SH-15	SH-15-1	1	0,1767	0,1760	0,1764	1788,9	1785,2	3,3
		2	0,1761	0,1772	0,1767	1782,8		
		3	0,1766	0,1766	0,1766	1783,8		
	SH-15-2	1	0,1767	0,1774	0,1771	1774,8	1778,5	3,2
		2	0,1769	0,1766	0,1768	1780,8		
		3	0,1766	0,1770	0,1768	1779,8		
	SH-15-3	1	0,1772	0,1768	0,1770	1775,8	1779,1	3,1
		2	0,1767	0,1769	0,1768	1779,8		
		3	0,1764	0,1770	0,1767	1781,8		

PRILOG P.5: Rezultati mjerenja indentacijskog modula elastičnosti uz određivanje stvarnog modula elastičnosti

Redni broj mjerenja	**Oznaka mješavine**	**Efektivni (reducirani) modul elastičnosti, MPa**	**Aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti, MPa**	**Standardna devijacija, MPa**	**Stvarni modul elastičnosti, MPa**
1	SH-5	352590	353000	2717,6	554164
2		353000			
3		353217			
4		354531			
5		353913			
6		357239			
7		351055			
8		355103			
9		346955			
10		352401			
1	SH-10	334200	333066	2791,6	503612
2		336896			
3		331701			
4		335091			
5		329895			
6		329671			
7		335371			
8		328996			
9		333683			
10		335159			
1	SH-15	321565	321800	2577,1	475639
2		324350			
3		318261			
4		325753			
5		318559			
6		321391			
7		321958			
8		319511			
9		324821			
10		321831			

PRILOG P.6: Rezultati određivanja lomne žilavosti sinteriranih uzoraka

Oznaka mješavine	**Oznaka uzorka**	**Redni broj mjerenja**	**Izmjerene vrijednosti duljine pukotine** l_1 **mm**	l_2 **mm**	l_3 **mm**	l_4 **mm**	T, **mm**	d_{sr}, **mm**	W_G, **N/mm**	HV	W_K, **MPa√m**	**Aritmetička sredina, MPa√m**	**Standardna devijacija, MPa√m**
		1	0,1748	0,1955	0,1788	0,1889	0,7380	0,1575	398,64	2244,13	8,29		
	SH-5-1	2	0,1900	0,1867	0,1963	0,1775	0,7505	0,1568	392,00	2262,77	8,26	8,286	0,026
		3	0,1899	0,1793	0,1913	0,1796	0,7401	0,1570	397,51	2258,45	8,31		
		1	0,1933	0,1859	0,1933	0,1838	0,7563	0,1566	389,00	2268,56	8,22		
SH-5	SH-5-2	2	0,1835	0,1757	0,1886	0,1762	0,7240	0,1562	406,35	2281,65	8,44	8,345	0,117
		3	0,1860	0,1771	0,1864	0,1822	0,7317	0,1565	402,08	2271,46	8,38		
		1	0,1878	0,1800	0,1834	0,1733	0,7245	0,1566	406,07	2268,56	8,42		
	SH-5-3	2	0,1799	0,1859	0,1929	0,1889	0,7476	0,1562	393,53	2280,19	8,31	8,395	0,073
		3	0,1788	0,1779	0,1866	0,1775	0,7208	0,1563	408,16	2278,73	8,46		
		1	0,1379	0,1355	0,1379	0,1349	0,5462	0,1660	538,63	2020,13	9,13		
	SH-10-1	2	0,1366	0,1382	0,1430	0,1310	0,5488	0,1663	536,08	2011,63	9,11	9,119	0,012
		3	0,1400	0,1333	0,1411	0,1323	0,5467	0,1664	538,14	2010,42	9,12		
		1	0,1349	0,1363	0,1355	0,1355	0,5422	0,1663	542,60	2012,84	9,16		
SH-10	SH-10-2	2	0,1405	0,1379	0,1409	0,1379	0,5572	0,1660	528,00	2018,91	9,04	9,107	0,065
		3	0,1368	0,1332	0,1440	0,1331	0,5471	0,1663	537,74	2012,84	9,12		
		1	0,1402	0,1374	0,1410	0,1392	0,5578	0,1660	527,43	2020,13	9,03		
	SH-10-3	2	0,1401	0,1399	0,1399	0,1413	0,5612	0,1663	524,23	2012,84	9,01	9,032	0,024
		3	0,1371	0,1398	0,1388	0,1388	0,5545	0,1664	530,57	2010,42	9,06		
		1	0,1156	0,1162	0,1141	0,1171	0,4630	0,1764	635,42	1788,89	9,33		
	SH-15-1	2	0,1167	0,1152	0,1199	0,1179	0,4697	0,1767	626,36	1782,81	9,27	9,290	0,033
		3	0,1149	0,1185	0,1185	0,1169	0,4688	0,1766	627,56	1783,82	9,28		
		1	0,1200	0,1143	0,1178	0,1178	0,4699	0,1771	626,09	1774,77	9,25		
SH-15	SH-15-2	2	0,1160	0,1199	0,1205	0,1182	0,4746	0,1768	619,89	1780,80	9,21	9,194	0,070
		3	0,1209	0,1229	0,1237	0,1169	0,4844	0,1768	607,35	1779,79	9,12		
		1	0,1148	0,1200	0,1199	0,1173	0,4720	0,1770	623,30	1775,77	9,24		
	SH-15-3	2	0,1166	0,1179	0,1201	0,1207	0,4753	0,1768	618,98	1779,79	9,20	9,235	0,029
		3	0,1171	0,1171	0,1159	0,1200	0,4701	0,1767	625,82	1781,81	9,26		

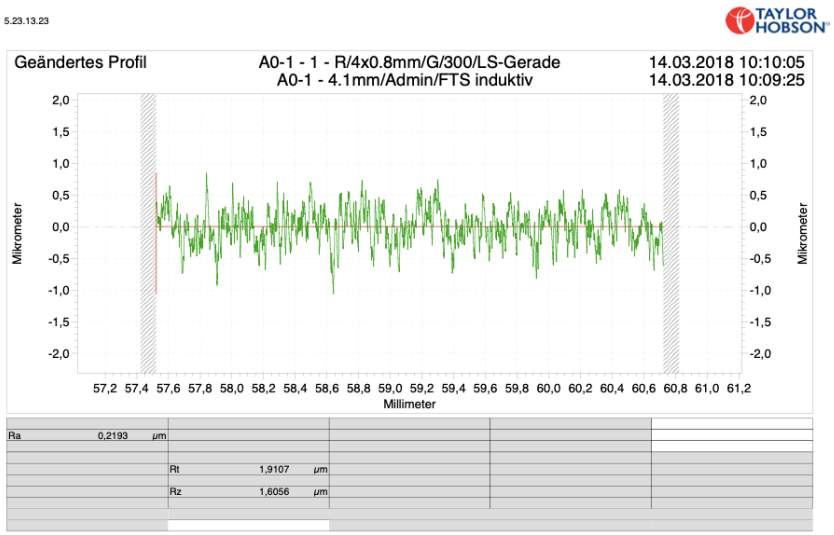
PRILOG P.7: Rezultati mjerenja hrapavosti prevučenih uzoraka

Oznaka stanja/uzoraka	**Vrsta prevlake**	**Parametri hrapavosti, µm**	**Redni broj mjerenja** X_1	X_2 µm	X_3	**Aritmetička sredina parametra hrapavosti, µm**	**Standardna devijacija, µm**
SH-5-T - 1	TiN	R_a	0,2193	0,1945	0,2203	0,2114	0,0146
		R_t	1,9107	1,6901	1,7095	1,7701	0,1221
		R_z	1,6056	1,4098	1,5367	1,5174	0,0993
SH-10-T - 1		R_a	0,1408	0,1498	0,1593	0,1500	0,0093
		R_t	2,0763	1,9376	2,9394	2,3178	0,5428
		R_z	1,4832	1,5091	1,9340	1,6421	0,2531
SH-15-T - 1		R_a	0,1786	0,1545	0,2338	0,1890	0,0407
		R_t	2,5571	2,5318	2,9515	2,6801	0,2354
		R_z	2,1672	1,8307	2,0787	2,0255	0,1744
SH-5-C - 1	TiCN	R_a	0,2224	0,1967	0,2038	0,2076	0,0133
		R_t	2,1675	1,7259	1,6981	1,8638	0,2634
		R_z	1,7746	1,4513	1,4684	1,5648	0,1819
SH-10-C - 1		R_a	0,1784	0,1441	0,1407	0,1544	0,0209
		R_t	2,6095	1,5517	1,3351	1,8321	0,6819
		R_z	1,8046	1,2887	1,1285	1,4073	0,3533
SH-15-C - 1		R_a	0,1325	0,1399	0,1298	0,1341	0,0052
		R_t	1,4246	1,4454	1,2377	1,3692	0,1144
		R_z	1,0705	1,1255	1,0564	1,0841	0,0365
SH-5-B - 1	TiBN	R_a	0,1934	0,2248	0,2062	0,2081	0,0158
		R_t	1,5411	2,5341	1,7494	1,9415	0,5236
		R_z	1,4065	1,7585	1,5242	1,5631	0,1792
SH-10-B - 1		R_a	0,1470	0,1428	0,1486	0,1461	0,0030
		R_t	1,6239	1,3779	1,8839	1,6286	0,2530
		R_z	1,3070	1,2206	1,4441	1,3239	0,1127
SH-15-B - 1		R_a	0,1374	0,1436	0,1522	0,1444	0,0074
		R_t	1,4144	1,6728	1,3481	1,4784	0,1716
		R_z	1,1163	1,2001	1,1103	1,1422	0,0502

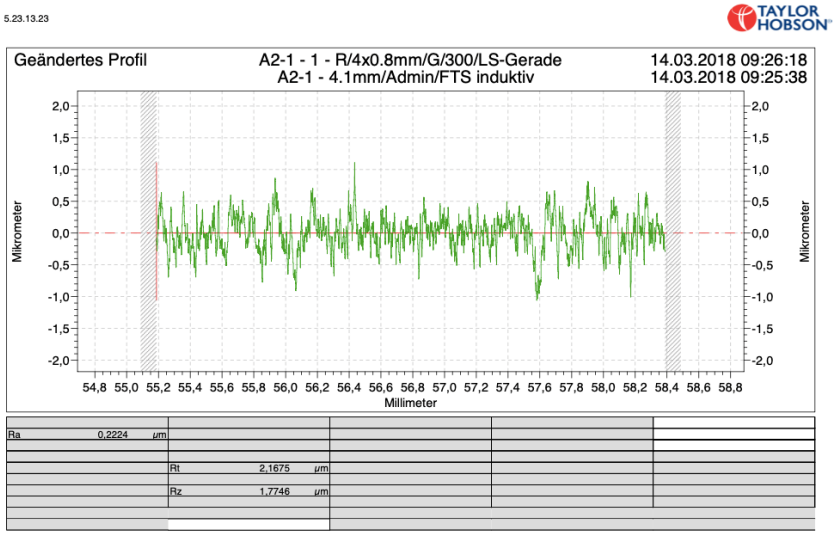
PRILOG P.8: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 5 % Co u prvom nizu mjerenja

Profil hrapavosti za uzorak:
A) SH-5-T-1
B) SH-5-C-1
C) SH-5-B-1

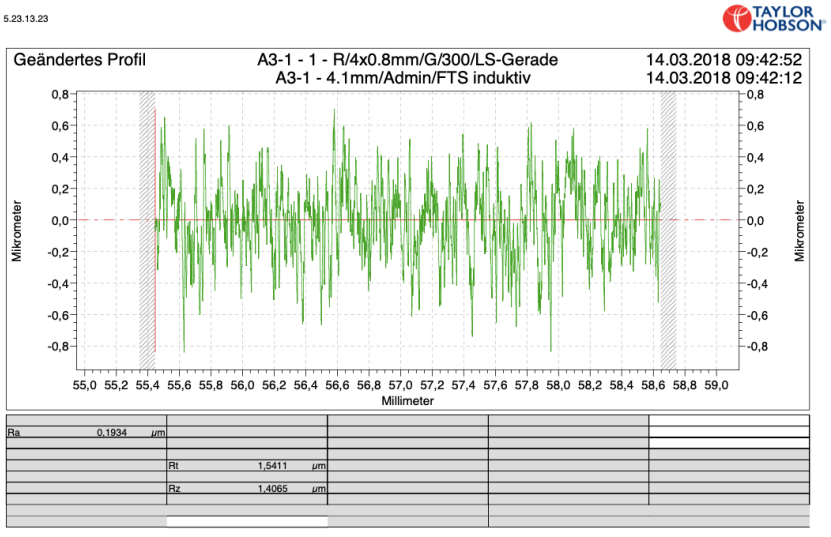
A)



B)



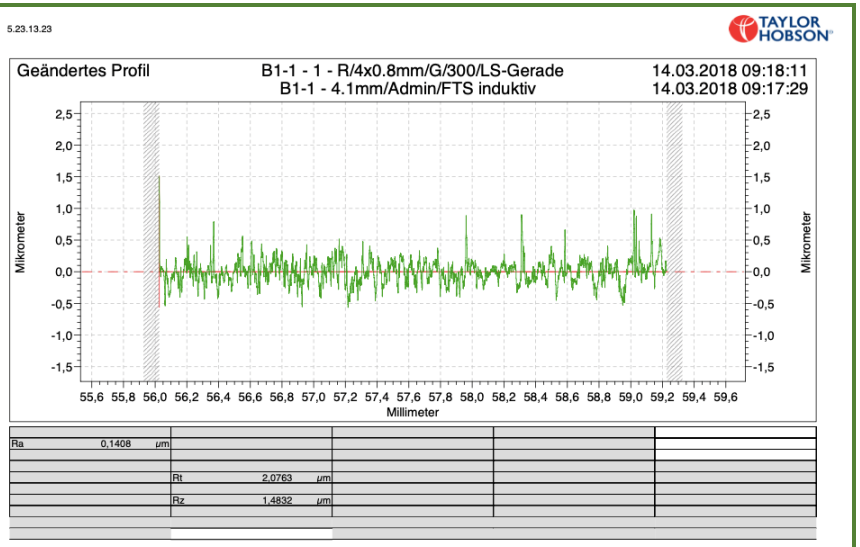
C)



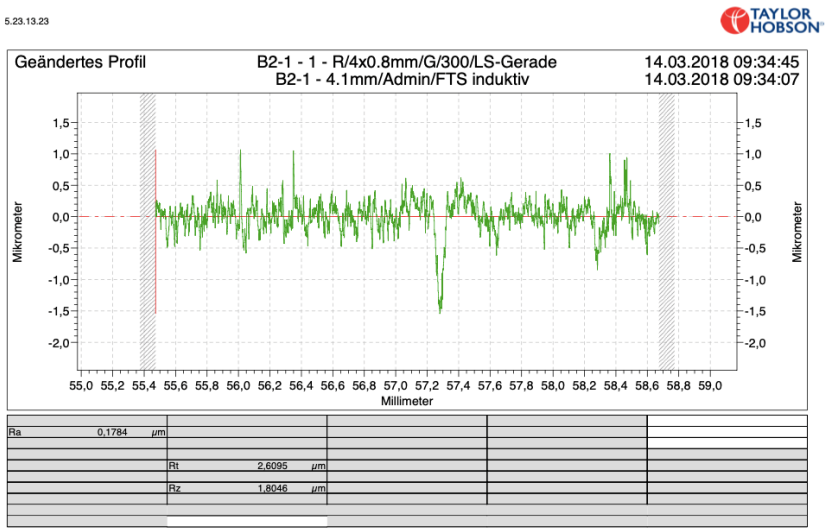
PRILOG P.9: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 10 % Co u prvom nizu mjerenja

Profil hrapavosti za uzorak:
A) SH-10-T-1
B) SH-10-C-1
C) SH-10-B-1

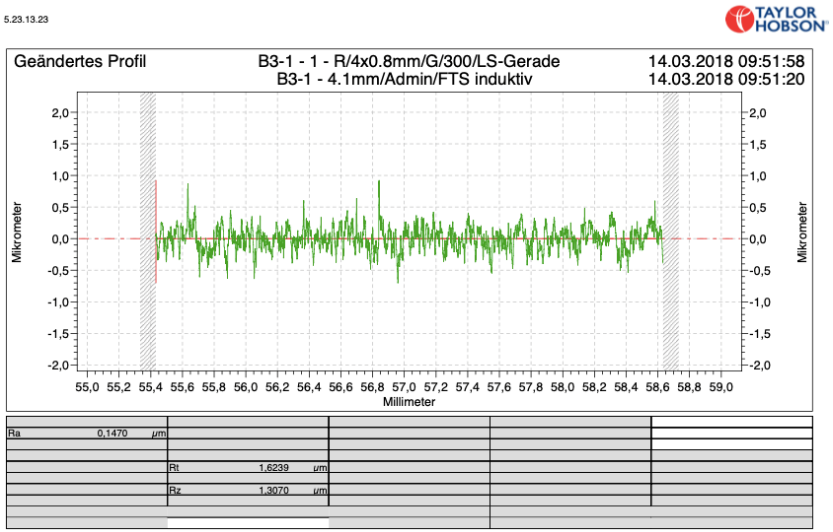
A)



B)

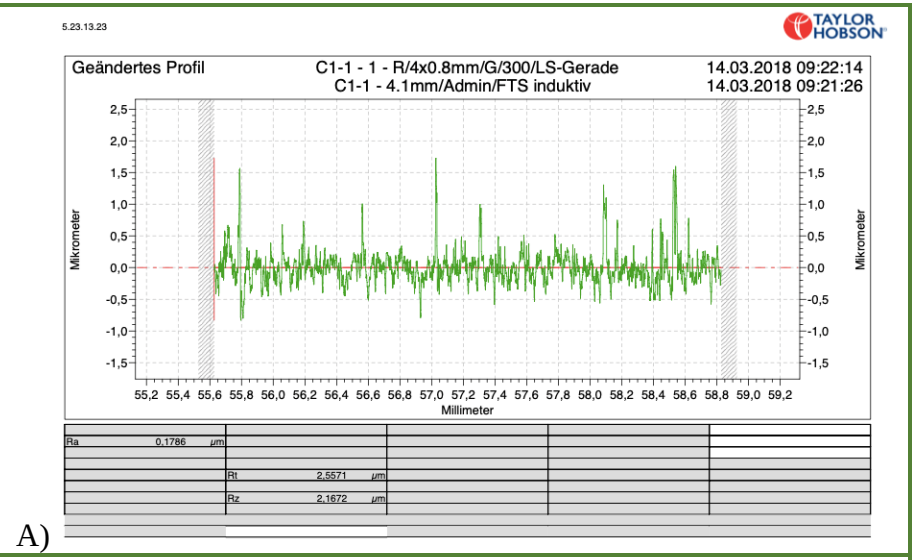


C)

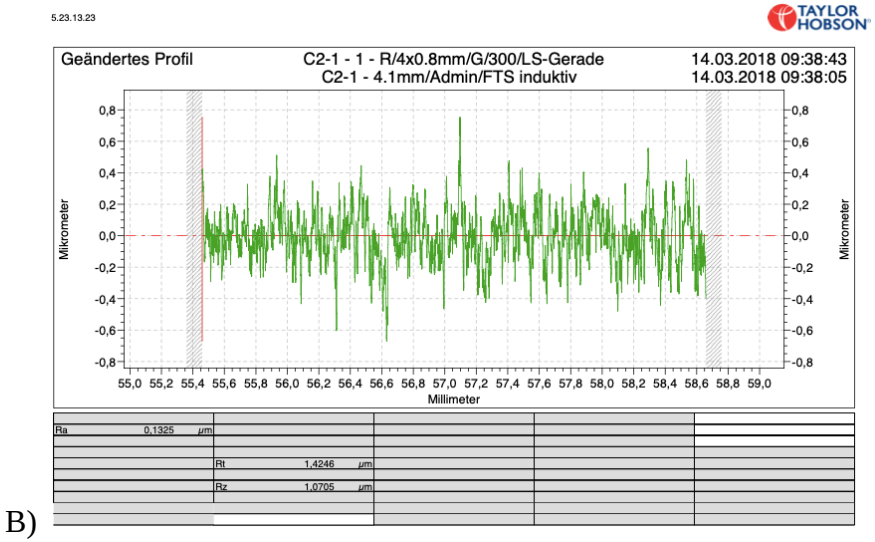


PRILOG P.10: Profili hrapavosti prevučenih uzoraka s 15 % Co u prvom nizu mjerenja

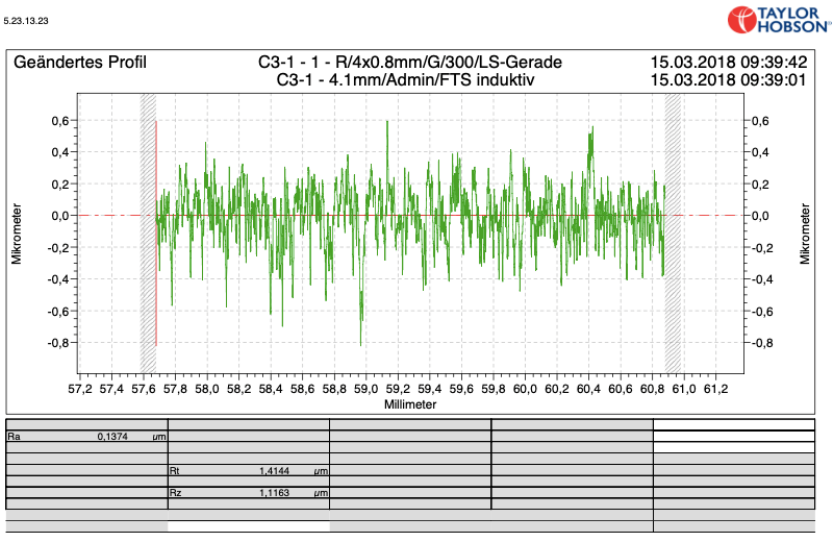
Profil hrapavosti za uzorak:
A) SH-15-T-1
B) SH-15-C-1
C) SH-15-B-1



A)



B)



C)

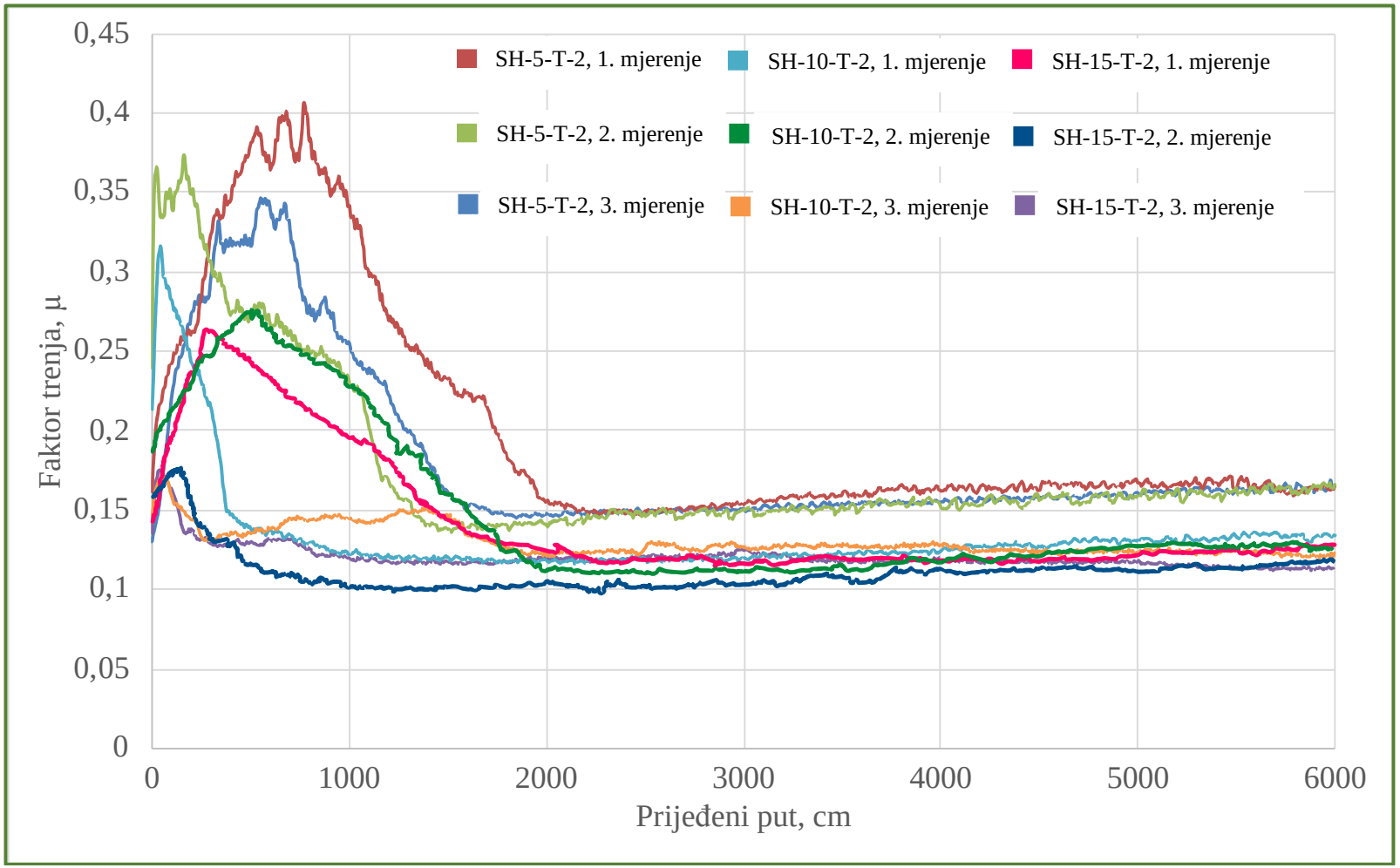
PRILOG P.11: Rezultati mjerenja debljine prevlake

Oznaka stanja/uzoraka	**Vrsta prevlake**	**Saržaj Co, maseni %**	**Redni broj mjerenja** X_1 µm	X_2 µm	X_3 µm	**Aritmetička sredina debljine prevlake, µm**	**Standardna devijacija, µm**
SH-5-T - 1	TiN	5	2,71	3,39	3,05	3,05	0,303
SH-5-T - 2			3,59	2,95	2,93		
SH-5-T - 3			2,85	3,04	2,54		
SH-10-T - 1		10	2,85	3,50	2,91	3,10	0,229
SH-10-T - 2			2,99	3,08	3,40		
SH-10-T - 3			3,22	2,97	2,94		
SH-15-T - 1		15	2,96	3,23	3,24	3,14	0,260
SH-15-T - 2			2,90	3,40	2,68		
SH-15-T - 3			3,29	3,05	3,49		
SH-5-C - 1	TiCN	5	5,37	4,99	5,85	5,19	0,387
SH-5-C - 2			5,64	5,36	4,77		
SH-5-C - 3			4,78	4,87	5,08		
SH-10-C - 1		10	5,10	5,52	5,32	5,33	0,252
SH-10-C - 2			5,44	5,79	5,00		
SH-10-C - 3			5,41	5,31	5,05		
SH-15-C - 1		15	5,05	5,40	5,14	5,32	0,178
SH-15-C - 2			5,37	5,28	5,57		
SH-15-C - 3			5,38	5,55	5,18		
SH-5-B - 1	TiBN	5	1,93	1,37	1,79	1,61	0,174
SH-5-B - 2			1,57	1,53	1,52		
SH-5-B - 3			1,70	1,59	1,45		
SH-10-B - 1		10	1,88	1,80	1,41	1,63	0,226
SH-10-B - 2			1,57	1,39	1,31		
SH-10-B - 3			1,82	1,62	1,89		
SH-15-B - 1		15	1,72	1,43	1,72	1,65	0,204
SH-15-B - 2			1,37	1,46	1,76		
SH-15-B - 3			1,55	1,88	1,94		

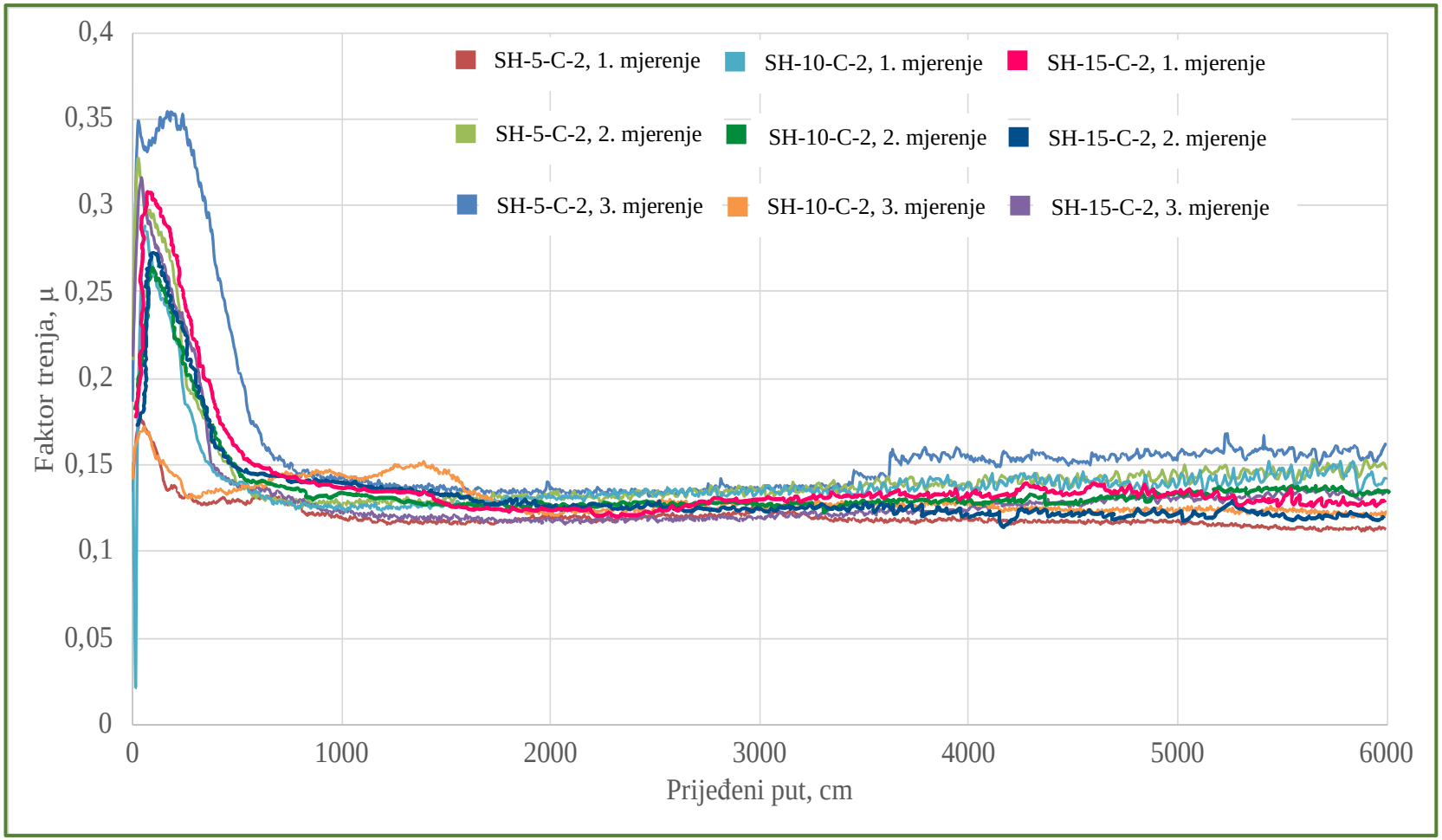
PRILOG P.12: Rezultati mjerenja tvrdoće i indentacijskog modula elastičnosti prevlaka

Oznaka stanja/uzoraka	Vrsta prevlake	Mjerna veličina	Redni broj mjerenja X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Aritmetička sredina	Standardna devijacija
SH-5-T - 1	TiN	Tvrdoća HV 0,005	2265	2300	2222	2208	2233	2245,60	36,96
		E_{IT}, GPa	313	346	382	313	374	345,60	32,62
		h_{max}, µm	0,3173	0,3119	0,3286	0,3276	0,3165	0,3204	0,0074
SH-10-T - 1		Tvrdoća HV 0,005	2124	2263	2168	2133	2234	2184,40	61,64
		E_{IT}, GPa	387	305	302	354	333	336,20	35,53
		h_{max}, µm	0,3053	0,3262	0,3295	0,3272	0,3092	0,3195	0,0113
SH-15-T - 1		Tvrdoća HV 0,005	2295	2224	2284	2226	2132	2232,20	64,75
		E_{IT}, GPa	331	383	370	316	342	348,40	27,65
		h_{max}, µm	0,3063	0,3060	0,3178	0,3175	0,2983	0,3092	0,0084
SH-5-C - 1	TiCN	Tvrdoća HV 0,005	3209	3240	3330	3232	3272	3256,60	46,83
		E_{IT}, GPa	410	381	404	399	411	401,00	12,19
		h_{max}, µm	0,5011	0,5063	0,5048	0,5076	0,5022	0,5044	0,0027
SH-10-C - 1		Tvrdoća HV 0,005	3190	3188	3271	3247	3207	3220,60	36,81
		E_{IT}, GPa	416	381	411	387	399	398,80	15,01
		h_{max}, µm	0,5201	0,5250	0,5213	0,5250	0,5259	0,5235	0,0026
SH-15-C - 1		Tvrdoća HV 0,005	3289	3236	3325	3265	3256	3274,20	34,19
		E_{IT}, GPa	388	392	409	417	392	399,60	12,66
		h_{max}, µm	0,5224	0,5220	0,5212	0,5218	0,5211	5,217	0,0005
SH-5-B - 1	TiBN	Tvrdoća HV 0,005	3461	3899	3767	3862	3672	3732,20	175,40
		E_{IT}, GPa	487	437	439	401	488	450,40	37,09
		h_{max}, µm	0,1488	0,1408	0,1389	0,1475	0,1396	0,1431	0,0047
SH-10-B - 1		Tvrdoća HV 0,005	3554	3637	3811	3540	3818	3672,00	135,29
		E_{IT}, GPa	449	488	432	476	489	466,80	25,27
		h_{max}, µm	0,1387	0,1438	0,1423	0,1452	0,1401	0,1420	0,0026
SH-15-B - 1		Tvrdoća HV 0,005	3722	3419	3644	3679	3690	3630,80	121,63
		E_{IT}, GPa	430	465	399	428	419	428,20	23,95
		h_{max}, µm	0,1486	0,1429	0,1489	0,1449	0,1377	0,1446	0,0046

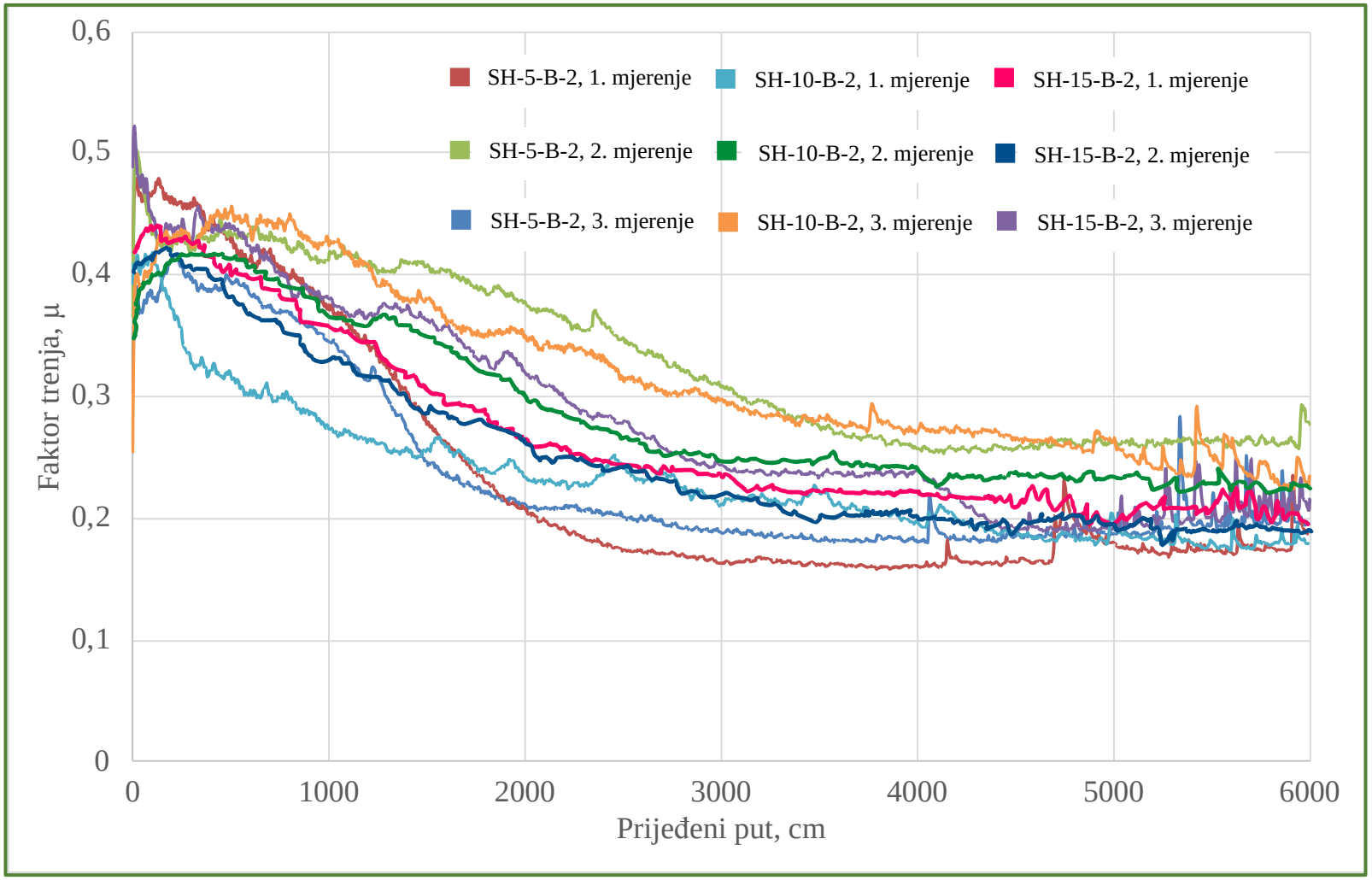
PRILOG P.13: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiN prevlaku na različitim supstratima



PRILOG P.14: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiCN prevlaku na različitim supstratima



PRILOG P.15: Usporedba vrijednosti faktora trenja za TiBN prevlaku na različitim supstratima



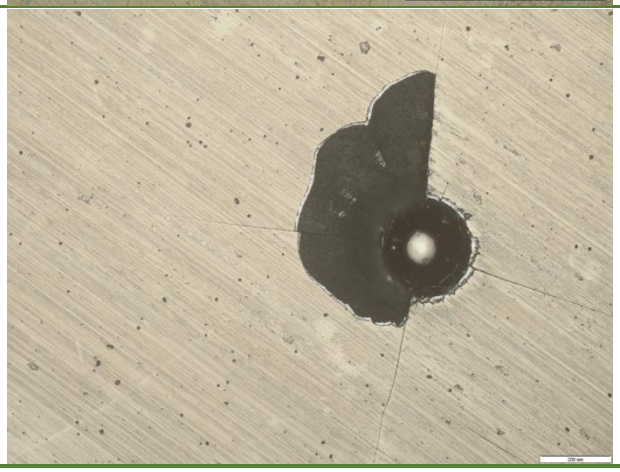
PRILOG P.16: Usporedba vrijednosti faktora trenja i gubitka volumena za različite supstrate i prevlake pri suhom kliznom trošenju

Oznaka stanja/uzoraka	**Vrsta prevlake**	**Veličina**	**Redni broj mjerenja**			**Aritmetička sredina**	**Standardna devijacija**
			X_1	X_2	X_3		
SH-5-2	-	Faktor trenja μ	0,331	0,333	0,336	0,333	0,0025
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,003004	0,003039	0,003036	0,003026	0,000019
SH-10-2	-	Faktor trenja μ	0,323	0,319	0,329	0,324	0,0050
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,003329	0,003354	0,003352	0,003345	0,000014
SH-15-2	-	Faktor trenja μ	0,322	0,320	0,327	0,323	0,0036
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,004251	0,004236	0,004270	0,004252	0,000017
SH-5-T- 1	TiN	Faktor trenja μ	0,118	0,120	0,140	0,126	0,0122
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,003038	0,003062	0,003073	0,003058	0,000018
SH-10-T-2		Faktor trenja μ	0,165	0,169	0,160	0,165	0,0045
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,003060	0,003039	0,003073	0,003057	0,000017
SH-15-T-3		Faktor trenja μ	0,118	0,132	0,107	0,119	0,0125
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,003045	0,003039	0,003042	0,003042	0,000003
SH-5-C-1	TiCN	Faktor trenja μ	0,142	0,139	0,124	0,135	0,0096
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,002502	0,002498	0,002509	0,002503	0,000006
SH-10-C-2		Faktor trenja μ	0,127	0,151	0,126	0,135	0,0142
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,002486	0,002503	0,002494	0,002494	0,000009
SH-15-C-3		Faktor trenja μ	0,145	0,134	0,127	0,135	0,0091
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,002504	0,002486	0,002498	0,002496	0,000009
SH-5-B-1	TiBN	Faktor trenja μ	0,276	0,225	0,247	0,249	0,0256
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,001438	0,001387	0,001423	0,001416	0,000026
SH-10-B-2		Faktor trenja μ	0,240	0,226	0,277	0,248	0,0264
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,001359	0,001404	0,001331	0,001365	0,000037
SH-15-B-3		Faktor trenja μ	0,244	0,220	0,189	0,218	0,0276
		Gubitak volumena *V*, mm^3	0,001391	0,001352	0,001428	0,001390	0,000038

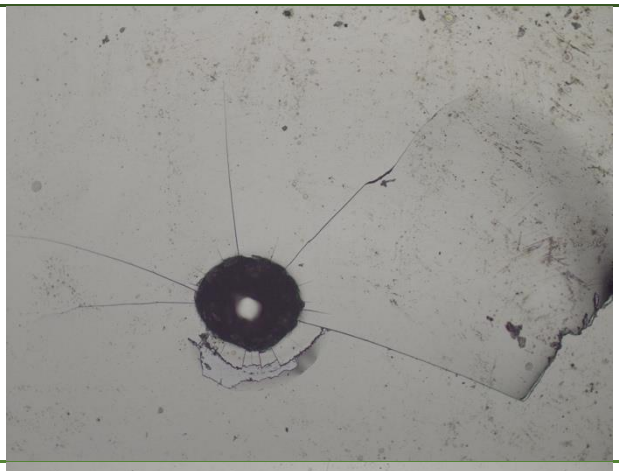
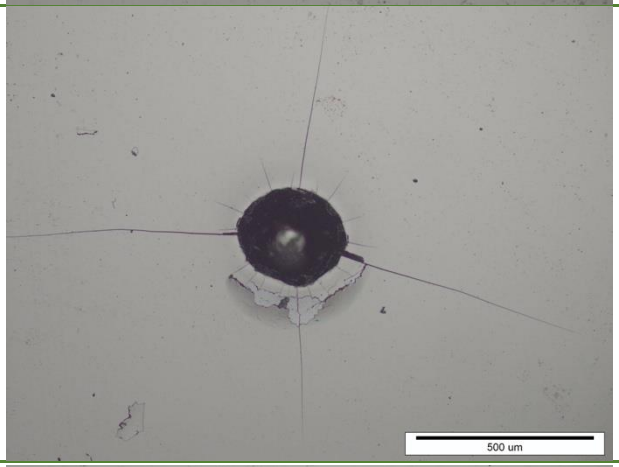
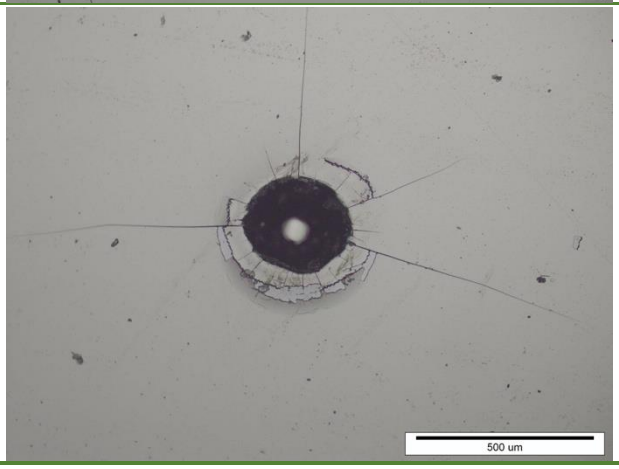
PRILOG P.17: Rezultati mjerenja prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom

Oznaka stanja/uzoraka	**Vrsta prevlake**	**Redni broj mjerenja**		
		X_1	X_2	X_3
SH-5-T-1	TiN	HF4	HF5	HF5
SH-10-T-1		HF4	HF5	HF4
SH-15-T-1		HF4	HF5	HF4
SH-5-C-1	TiCN	HF2	HF3	HF2
SH-10-C-1		HF3	HF3	HF2
SH-15-C-1		HF2	HF2	HF3
SH-5-B-1	TiBN	HF1	HF1	HF1
SH-10-B-1		HF1	HF2	HF1
SH-15-B-1		HF2	HF1	HF1

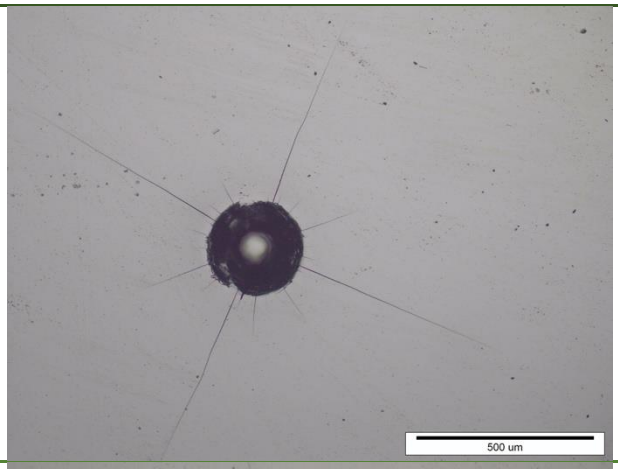
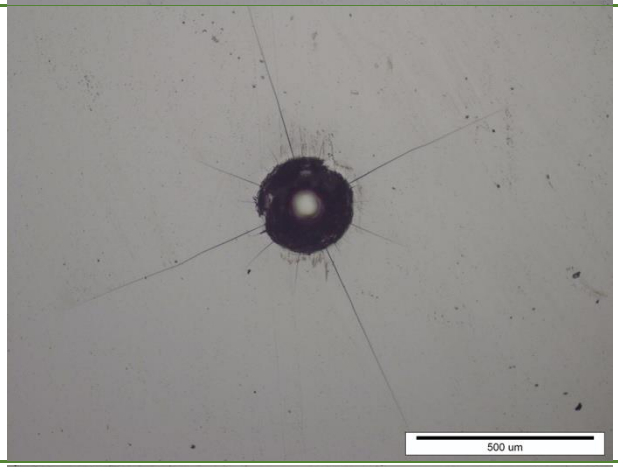
PRILOG P.18: Izgled površine TiN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje

Oznaka stanja/uzoraka	**Razred prionjivosti prevlake**	**Izgled površine**
SH-5-T-1	HF5	
SH-10-T-1	HF5	
SH-15-T- 1	HF5	

PRILOG P.19: Izgled površine TiCN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje

Oznaka stanja/uzoraka	**Razred prionjivosti prevlake**	**Izgled površine**
SH-5-C-1	HF3	
SH-10-C-1	HF3	
SH-15-C-1	HF2	

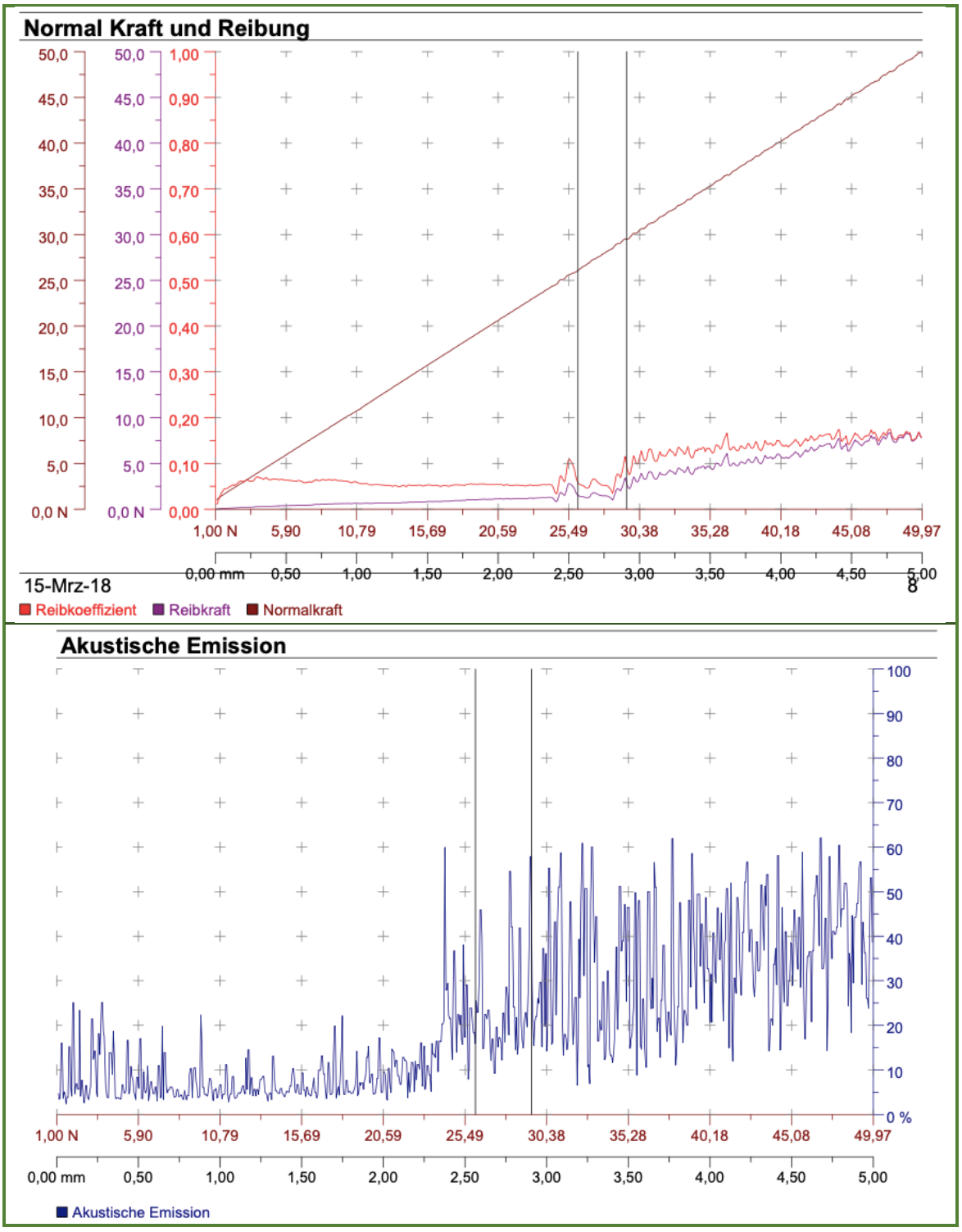
PRILOG P.20: Izgled površine TiBN prevlake oko otiska Rockwellovog indentora - II. utiskivanje

Oznaka stanja/uzoraka	**Razred prionjivosti prevlake**	**Izgled površine**
SH-5-B-1	HF1	
SH-10-B-1	HF1	
SH-15-B-1	HF1	

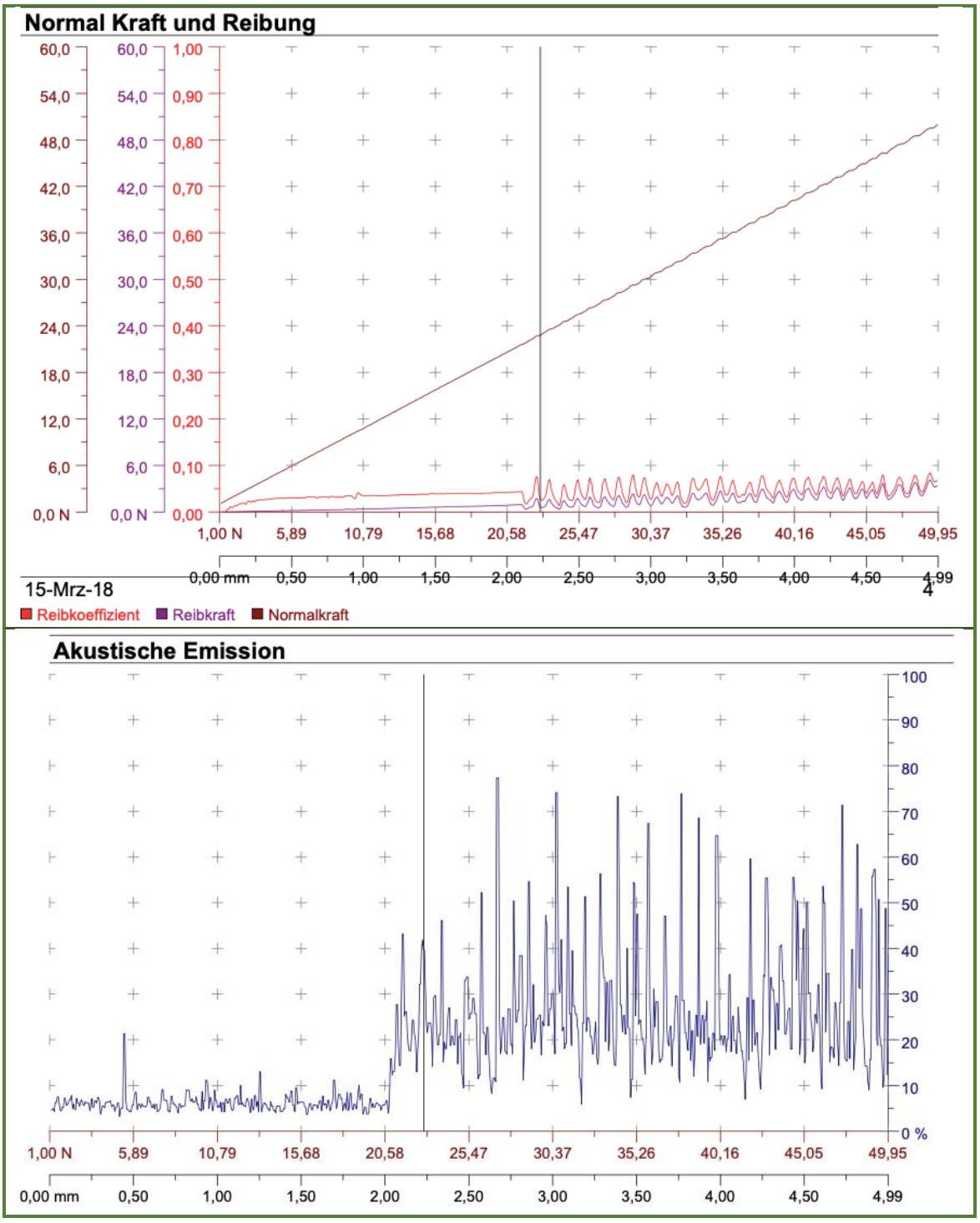
PRILOG P.21: Rezultati mjerenja prionjivosti prevlake različitih stanja uzoraka metodom brazdanja

Oznaka stanja/uzoraka	**Vrsta prevlake**	**Ispitivana kritična sila**	**Redni broj mjerenja** X_1	X_2	X_3	**Aritmetička sredina, N**	**Standardna devijacija, N**
			N				
SH-5-T-2	TiN	L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	30.22	26,12	18,86	22,49	5,13
		L_{c3}	30,22	29,48	18,86	26,19	6,36
SH-10-T-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	32,65	22,84	25,84	27,11	5,03
		L_{c3}	32,65	22,84	35,27	30,25	6,55
SH-15-T-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	30,53	25,84	20,59	25,65	4,97
		L_{c3}	30,53	35,27	22,59	29,46	6,41
SH-5-C-2	TiCN	L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	42,55	41,25	37,29	40,36	2,74
		L_{c3}	48,81	49,98	45,49	48,09	2,33
SH-10-C-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	42,25	27,97	36,34	35,52	7,18
		L_{c3}	49,01	43,39	45,42	45,94	2,85
SH-15-C-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	38,55	30,90	34,28	34,58	3,83
		L_{c3}	49,55	43,27	48,43	47,08	3,35
SH-5-B-2	TiBN	L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	-	-	-	-	-
		L_{c3}	-	-	-	-	-
SH-10-B-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	-	-	-	-	-
		L_{c3}	-	-	-	-	-
SH-15-B-2		L_{c1}	-	-	-	-	-
		L_{c2}	-	-	-	-	-
		L_{c3}	-	-	-	-	-

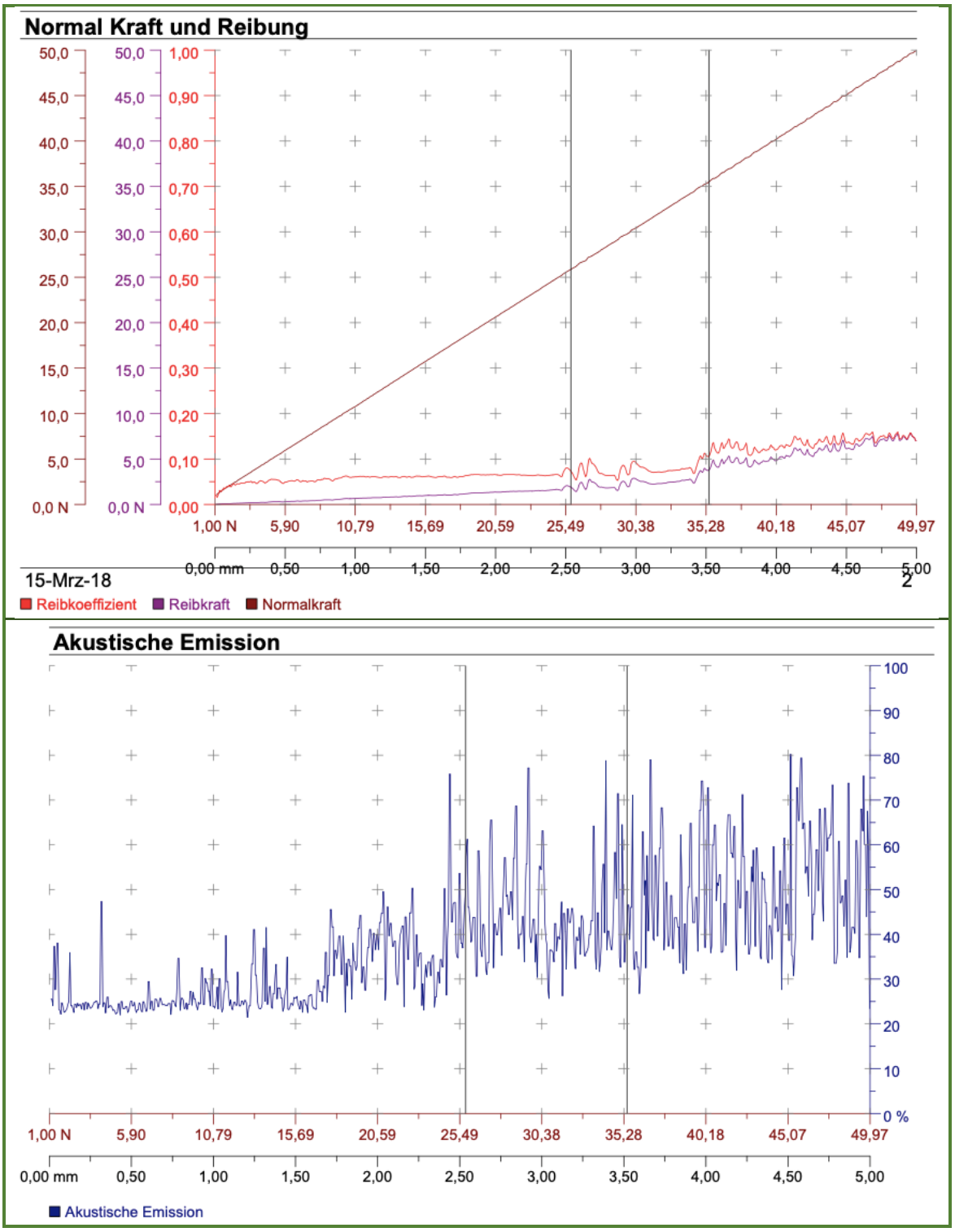
PRILOG P.22: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-T-2, II. Mjerenje



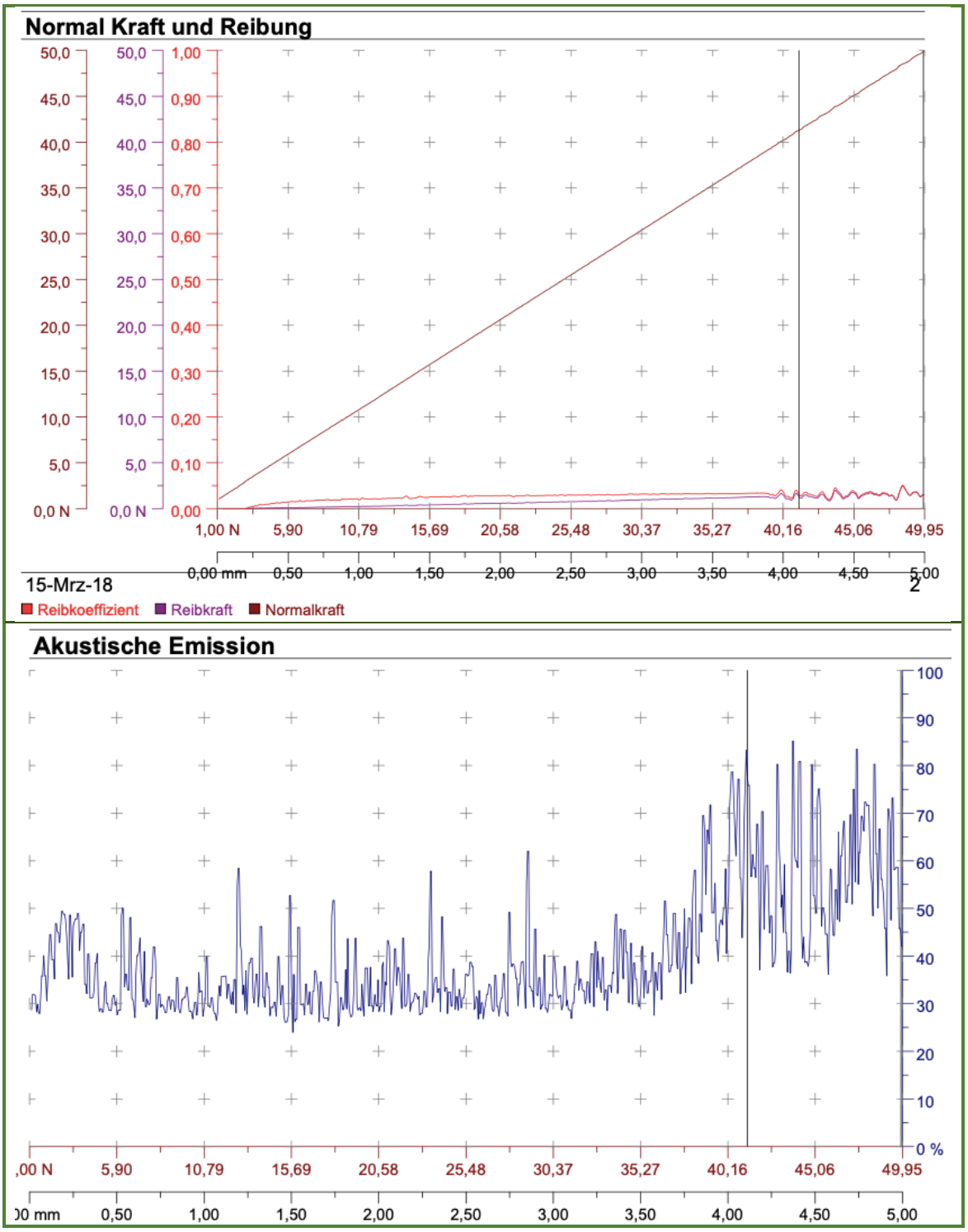
PRILOG P.23: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-T-2, II. mjerenje



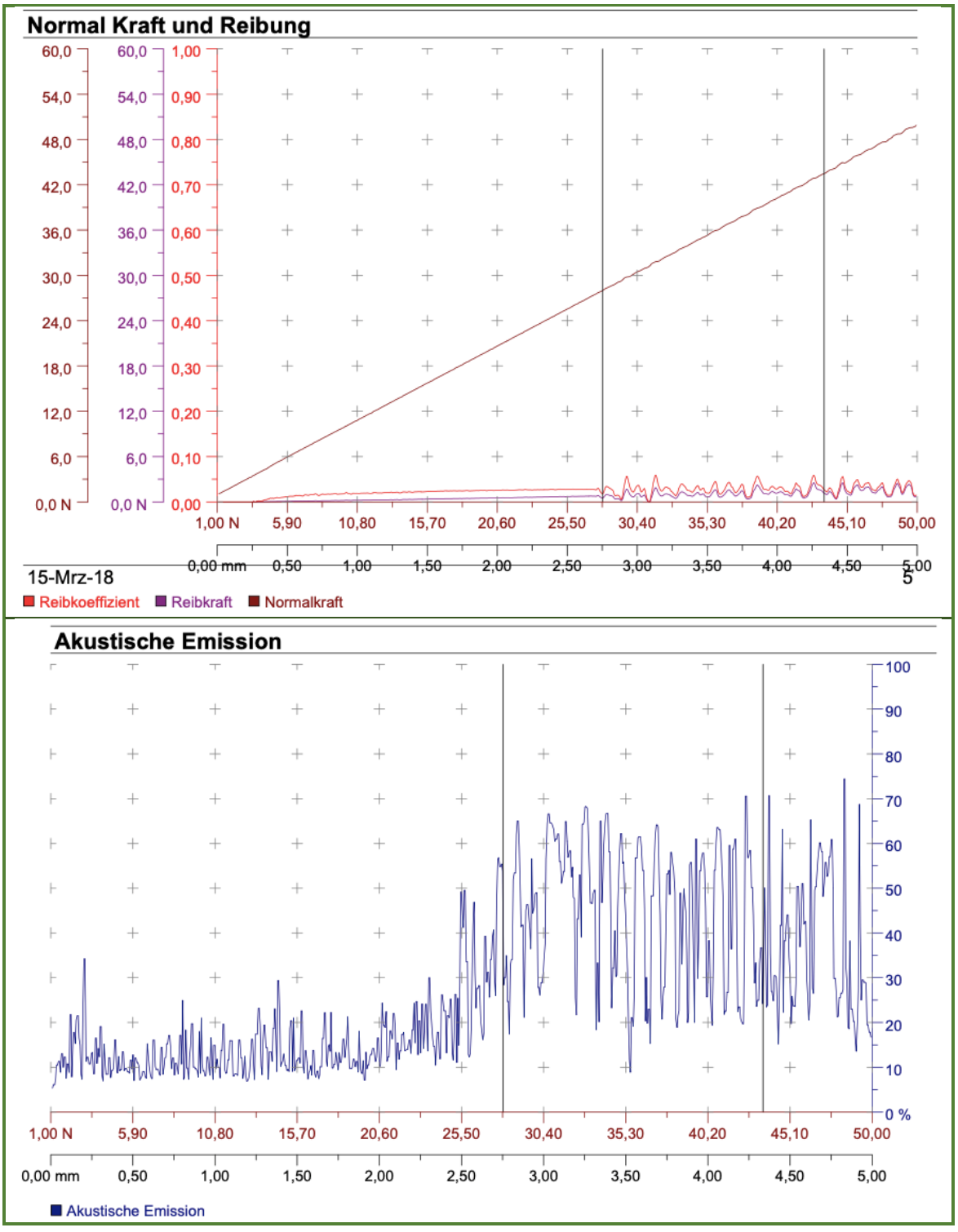
PRILOG P.24: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-T-2, II. mjerenje



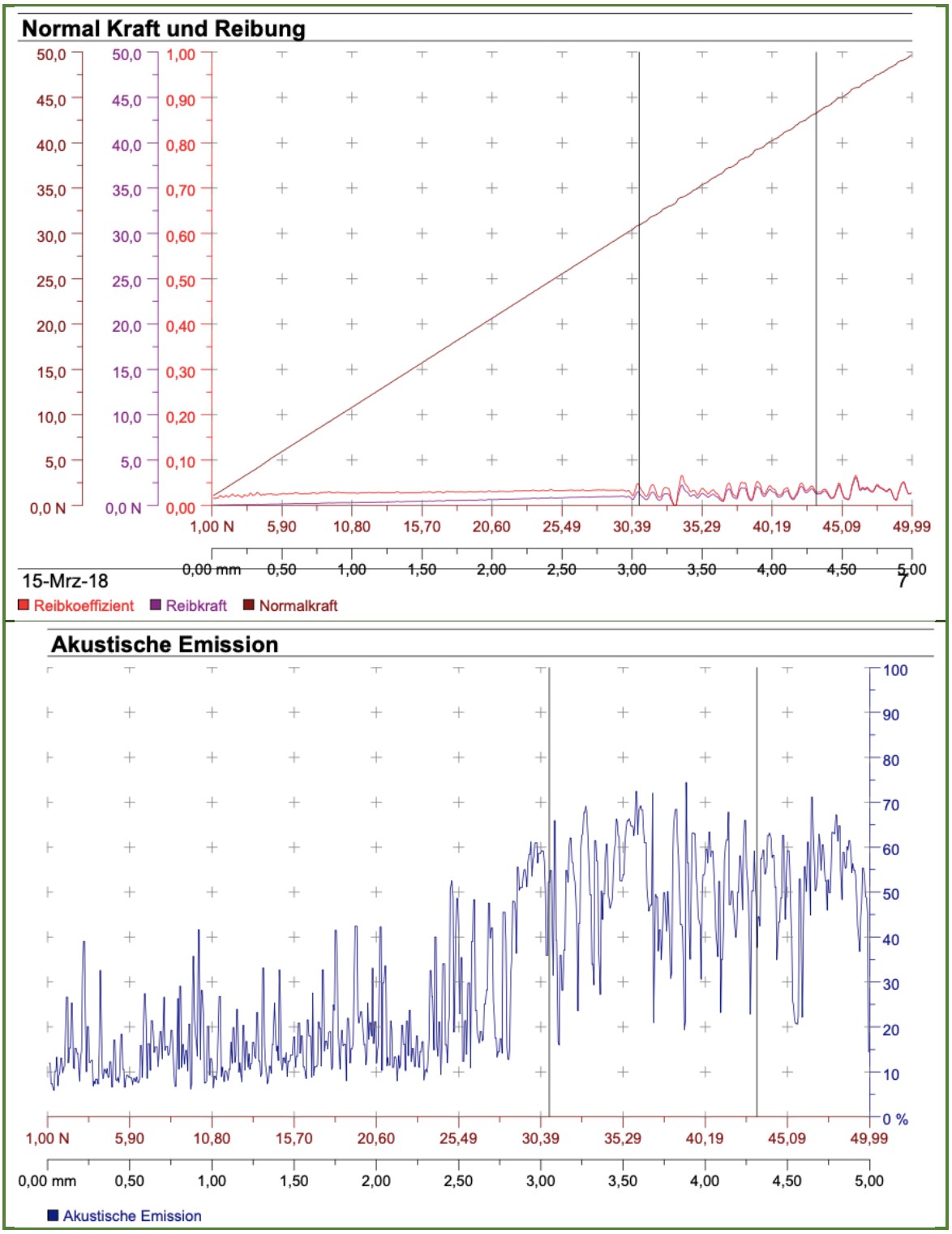
PRILOG P.25: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-C-2, II. mjerenje



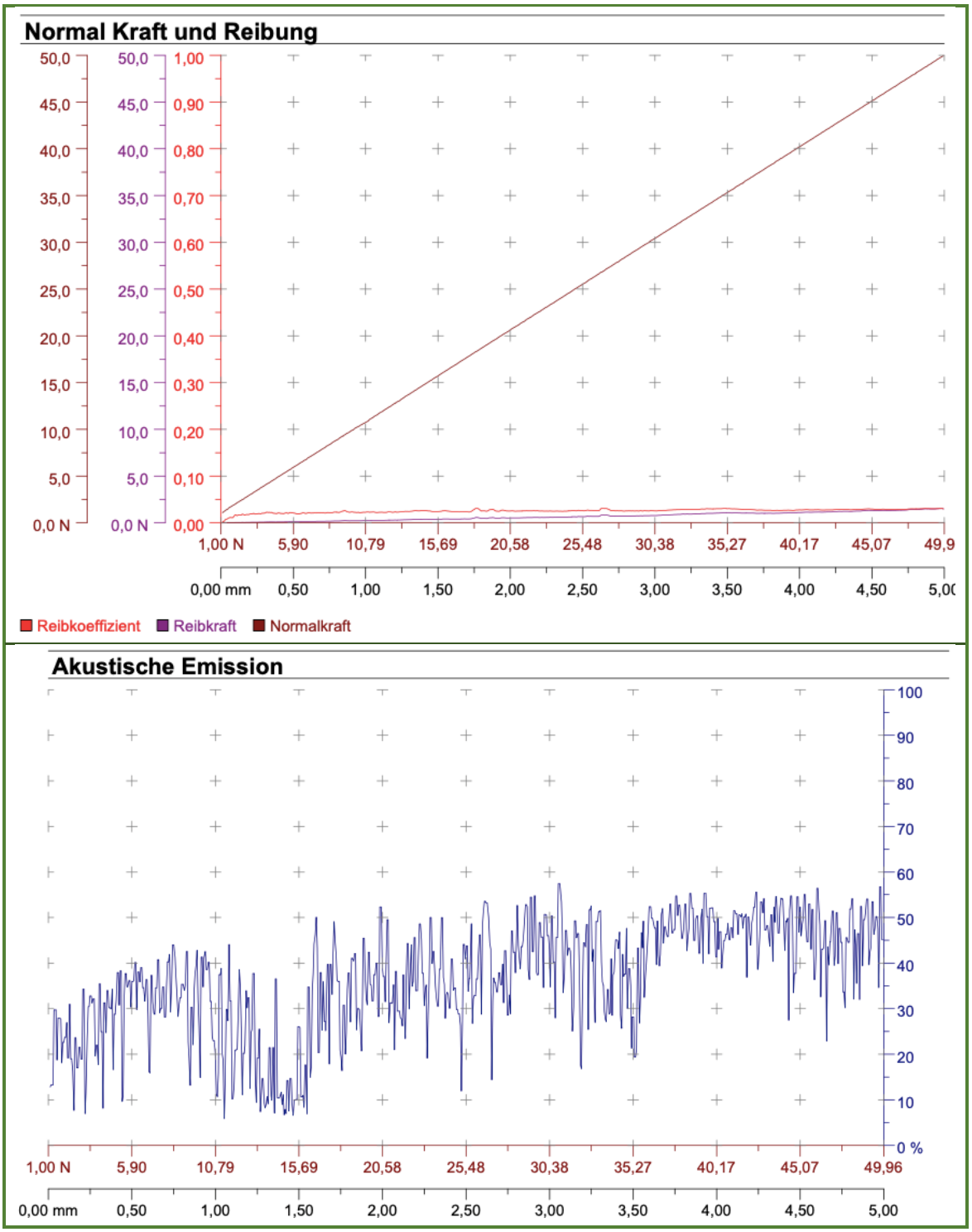
PRILOG P.26: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-C-2, II. mjerenje



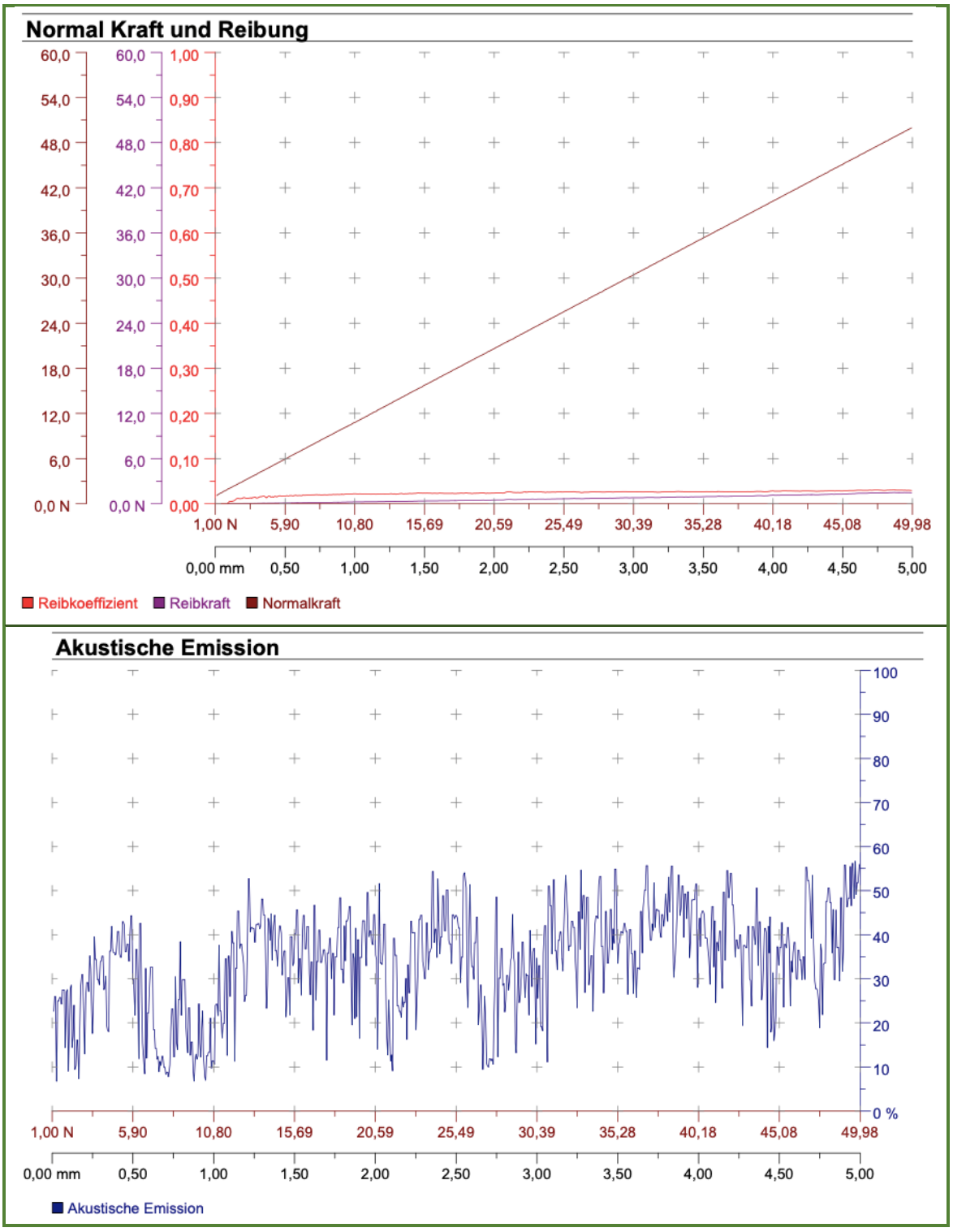
PRILOG P.27: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-C-2, II. mjerenje



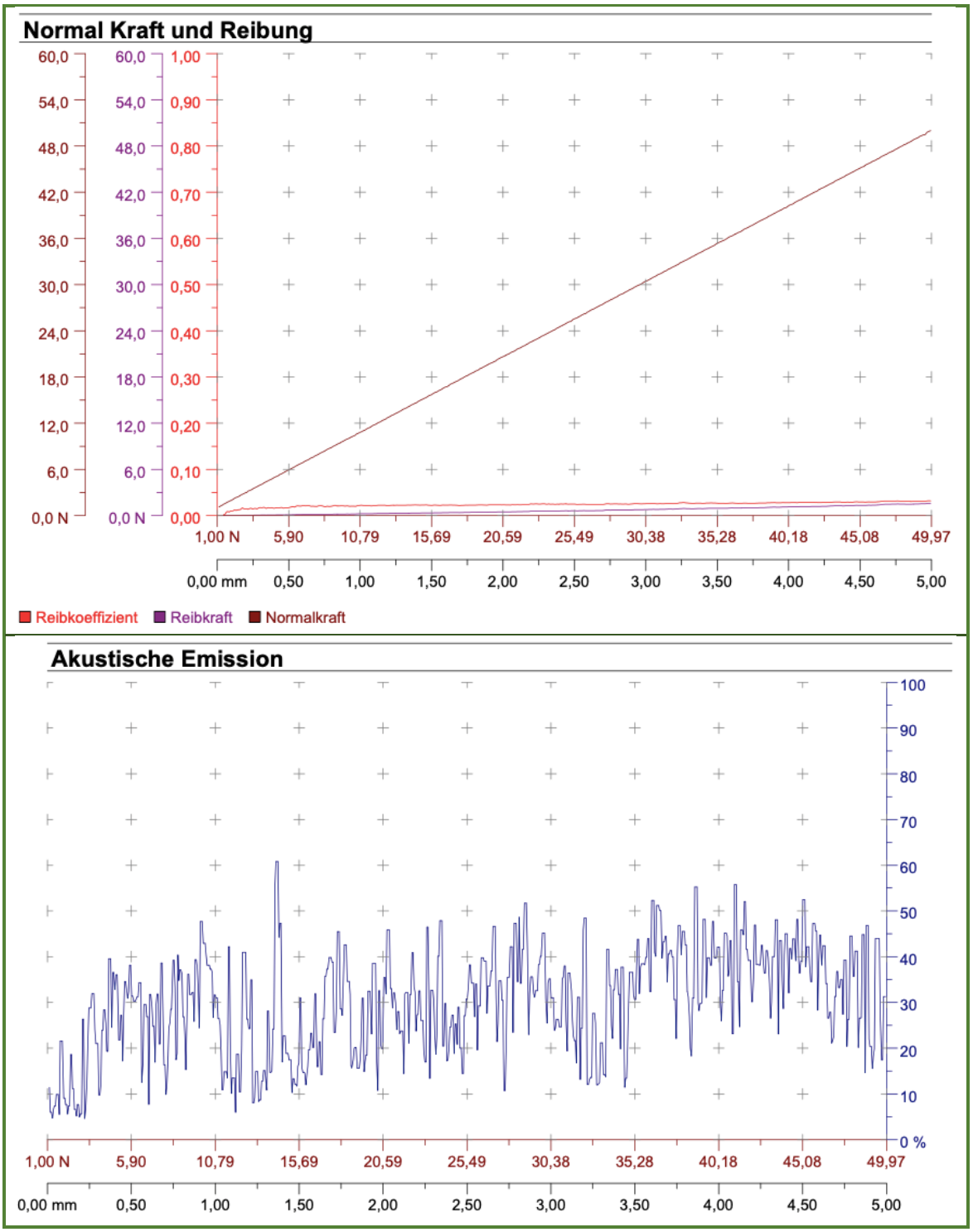
PRILOG P.28: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-5-B-2, II. mjerenje



PRILOG P.29: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-10-B-2, II. mjerenje



PRILOG P.30: Dijagrami faktora trenja, sile trenja, normalne sile te akustične emisije dobiveni ispitivanjem brazdanjem za uzorak SH-15-B-2, II. mjerenje



ŽIVOTOPIS S POPISOM OBJAVLJENIH RADOVA

Matija Sakoman rođen je 7. ožujka 1991. godine u Zagrebu gdje je 2009. godine završio 1. tehničku školu Tesla. Iste godine polaže prijamni ispit te upisuje preddiplomski sveučilišni studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija aktivno se uključuje u rad studentskih udruga i dobitnik je Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014. U sklopu Industrijske prakse educira se i radi u inozemnim tvrtkama WERKCON B.W. i FRAUNHOFFER IST u sveukupnom trajanju od 6 mjeseci, gdje se detaljnije upoznaje s metodama proizvodnje, uzorkovanja i analize novih proizvoda, te modificiranja i prevlačenja površina na različitim materijalima. Godine 2014. završava diplomski sveučilišni studij strojarstva s pohvalom SUMMA CUM LAUDE, te se nedugo nakon toga zapošljava kao Stručni suradnik u Nacionalnom laboratoriju za silu Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Kroz rad u Nacionalnom laboratoriju sudjeluje u izradi velikog broja stručnih ekspertiza i aktivno sudjeluje u radu akreditiranog laboratorija. Godine 2016. zapošljava se kao asistent na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a 2019. godine imenovan u tehnički odbor pri udruženju "IMEKO - International Measurement Confederation" za područje sile ("TC3 - Measurement of Force, Mass & Torque"). Tijekom rada na FSB-u i doktorskog studija aktivno se uključuje u rad Fakulteta kroz različite odbore, studentski zbor, a osniva i pomaže osnivati nekoliko studentskih udruga na fakultetu. Pokrenuo je i Instagram stranicu fakulteta, te uvelike pridonio poboljšanju komunikacije fakulteta i studenata. Aktivni je član Hrvatskog društva za materijale i tribologiju HDMT, te pomaže u organizaciji nekoliko međunarodnih konferencija. U suradnji s mentorima objavio je nekoliko radova u časopisima i na međunarodnim konferencijama. Godine 2020. zapošljava se na mjestu tehničkog rukovoditelja u Zagrebačkom Holdingu.

Znanstveni i pregledni radovi u časopisima:

1. Aleksandrov Fabijanić, Tamara; Ćorić, Danko; Šnajdar Musa, Mateja; Sakoman, Matija: Vickers indentation fracture toughness of near- nano and nanostructured WC-Co cemented carbides. // Metals, 7 (2017), 143; 143-1 doi:10.3390/met7040143 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
2. Alar, Željko; Mandić, Davor; Dugorepec, Andrija; Sakoman, Matija : Application of instrumented Charpy method in characterisation of materials. // Interdisciplinary description of complex systems, 13 (2015), 3; 479-487 doi:10.7906/indecs.13.3.12 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
3. Grilec, Krešimir; Ćurković, Lidija; Majić Renjo, Marijana; Jakovljević, Suzana; Sakoman, Matija; Sladojević, Milan : SEM-EDS Analysis of Composite Al2O3-ZrO2 Ceramics Eroded with SiC Particles. // Applied Mechanics and Materials, 729 (2015), 27-31 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
4. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko; Aleksandrov Fabijanić, Tamara; Kovačić, Saša : Tribological Properties of Coatings Applied on Near-Nano and Nanostructured WC-Co Hardmetals by Using Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition Technique. // Transactions of FAMENA, 44 (2020), 1; 29-42 doi:10.21278/TOF.44103 (međunarodna recenzija, članak, ostalo)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova:

1. Ćorić, Danko; Sakoman, Matija; Dragojević, Roman : Influence of the Stress Rate on the Results of Tensile Testing. // Book of Abstracts and Conference Proceedings on USB of 20th International Conference on Materials, Tribology, Recycling, MATRIB 2019 / Šolić, Sanja ; Schauperl, Zdravko ; Pugar, Daniel (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2019. str. 119-126 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
2. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko; Kesner, Martina; Sirovec, Nikolina: Direct Tool Monitoring of Nanostructured Cemented Carbide Cutting Tool. // International Conference on Materials: Corrosion, Heat Treatment, Testing and Tribology, MTECH 2019 / Markučič, Damir ; Stojanović, Ivan ; Mihaljević, Morana ; Kezele, Tomislav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za

materijale i tribologiju, 2019. str. 71-79. (https://www.bib.irb.hr/1027371) (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

3. Ćorić, Danko; Grilec, Krešimir; Sakoman, Matija; Oršanić, Nikola : Erosion Wear Resistnace of Nanostructured Cemented Carbides. // International Conference on Materials: Corrosion, Heat Treatment, Testing and Tribology, MTECH 2019 / Markučič, Damir ; Stojanović, Ivan ; Mihaljević, Morana ; Kezele, Tomislav (ur.). , Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2019. str. 65-70. (https://www.bib.irb.hr/1027370) (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

4. Ćorić, Danko; Sakoman, Matija; Renić, Božo : Hardness and Fracture Toughness of a Cemented Carbide. // 17th International Foundrymen Conference Hi-tech Casting Solution and Knowledge Based Engineering proceedings book / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka ; Begić Hadžipašić, Anita (ur.)., Sisak: University of Zagreb Faculty of Metallurgy, 2018. str. 125-134. (https://www.bib.irb.hr/939040) (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

5. Regina Novak, Tamara Aleksandrov Fabijanić, Matija Sakoman: Analiza površine nanostrukturiranih tvrdih metala nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja // Proceedings of International Conference MATRIB 2018 / Matija Sakoman, Mateja Šnajdar Musa (ur.)., Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2018. str. 151-158 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

6. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko; Aleksandrov Fabijanić Tamara; Alar, Željko: Adhesion of PACVD Coatings on Nanostructured Cemented Carbides. // 2018 World Congress on Powder Metallurgy , Peking, 2018. str. 1292-1297 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

7. Aleksandrov Fabijanić, Tamara; Sakoman, Matija; Kurtela, Marin; Marciuš, Marijan : Electrochemical corrosion resistance of nanostructured hardmetals in acid media. // Proceeding of Euro PM2018 Congress & Exhibition , Shrewsbury Business Park Shrewsbury SY2 6LG United Kingdom: EPMA, 2018. str. - (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

8. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko; Renić, Božo : Experimental Study of Indentation Fracture Toughness in Nanostructured Cemented Carbides. // Abstracts Book and Proceedings on USB of International Conference on Materials, Tribology, Recycling, MATRIB 2018 / Šnajdar Musa, Mateja ; Sakoman, Matija (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i

tribologiju, 2018. str. 282-291 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

9. Eugen Kalanj Matković, Tamara Aleksandrov Fabijanić, Matija Sakoman : Instrumentirana metoda utiskivanja na nanostruktiriranim tvrdim metalima. // MTECH 2017:INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS / Kovačić, Saša ; Kurtela, Marin ; Markuičić, Damir ; Sakoman, Matija (ur.). , Zagreb, 2017. str. 467-477 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

10. Pisk, Matija; Aleksandrov Fabijanić, Tamara; Sakoman, Matija: MJERNE KARAKTERISTIKE BAKRENIH REFERENTNIH PLOČICA TVRDOĆE PO VICKERSU. // MTECH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS / Kovačić, Saša ; Kurtela, Marin ; Markuičić, Damir ; Sakoman, Matija (ur.)., Zagreb, 2017. str. 486-495 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

11. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko; Aleksandrov Fabijanić, Tamara : Effects of Co Content on the WC Grain Size and Hardness of Cemented Carbide. // Proceedings of International Conference on Materials: Corrosion, Heat Treatment, Testing and Tribology, MTECH 2017 / Kovačić, Saša ; Kurtela, Marin ; Markučić, Damir ; Sakoman, Matija (ur.). , Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju - Croatian Society for Materials and Tribology, 2017. str. 152-158. (https://www.bib.irb.hr/902654) (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

12. Kesner, Martina; Sakoman, Matija; Ćorić, Danko : Gustoća i porozitet nanostrukturiranih tvrdih metala konsolidiranih postupkom teoretske gustoće. // Proceedings of International Conference on Materials: Corrosion, Heat Treatment, Testing and Tribology, MTECH 2017 / Kovačić, Saša ; Kurtela, Marin ; Markučić, Damir ; Sakoman, Matija (ur.). , Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju - Croatian Society for Materials and Tribology, 2017. str. 430-441. (https://www.bib.irb.hr/902667) (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

<u>Uredničke knjige:</u>

1. International conference MATRIB 2018 "Materials, tribology, recycling": Abstracts book., Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2018 (zbornik)

Sažeci u zbornicima i časopisima:

1. Sakoman, Matija; Ćorić, Danko : Development of Advanced Cemented Carbide Cutting Tools - Trends in Industry and Science. // Book of Abstracts and Conference Proceedings on USB of 20th International Conference on Materials, Tribology, Recycling, MATRIB 2019 / Šolić, Sanja ; Schauperl, Zdravko ; Pugar, Daniel (ur.). , Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2019. str. 43-43 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. Ćorić, Danko; Franz, Mladen; Matija, Sakoman : Transformation temperatures and mechanical properties of ausforming treated Cu-Zn-Al shape memory alloy. // Book of Abstracts of the 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12) / Rotaru, Andrei ; Popescu, Crişan (ur.). , Braşov: Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC- TAC), 2018. str. 191-191 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Mehmeti, Blerim; Alar, Željko; Sakoman, Matija; Azizi, Bleron; Kelmendi, Jeta; Ilijazi-Shahiqi, Donika; Anić-Milošević, Sandra : Komparacija posmične čvrstoće veze metalnih i keramičkih ortodontskih bravica ljepljenih na cirkonskim krunicama. // Acta Stomatologica Croatica / Meštrović, Senka (ur.). , Zagreb, 2017. str. 171-171 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)
4. Mehmeti, Blerim; Alar, Željko; Sakoman, Matija; Azizi, Bleron; Kelmendi, Jeta; Ilijazi-Shahiqi, Donika; Anić-Milošević Sandra : komparacija posmične čvrstoće veze metalnih i keramičkih ortodontskih bravica ljepljenih na cirkonskim krunicama. // Acta Stomatologica Croatica / Meštrović, Senka (ur.). , Zagreb, 2017. str. 171-171 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)
5. Grilec, Krešimir; Majić Renjo, Marijana; Ćurković, Lidija; Sakoman, Matija; Baršić, Gorana : Evaluation of surface roughness of slip cast composite Al2O3-ZrO2 ceramics in solid particle erosion. // Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014 / Stojičić, Aleksandra (ur.). , Herceg Novi, Crna Gora: 2014 Materials Reaserch Society of Sebia, 2014. str. 79-79 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)

Pozvana predavanja:

1. Tamara Aleksandrov Fabijanić, Matija Sakoman, Mateja Šnajdar Musa, Saša Kovačić, Ivan Kumić, Vedran Šimunović, Marin Kurtela : NANOSTRUKTURIRANI TVRDI METALI – NOVI IZAZOVI METALURGIJE PRAHA. // International conference MATRIB 2018 / Matija Sakoman, Mateja Šnajdar Musa (ur.). , Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2018. str. 10-11 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), ostalo)