Utjecaj dvostrukog prevlačenja na mehanička i tribološka svojstva keramičkih prevlaka

Jakovljević, Suzana

Doctoral thesis / Disertacija

2007

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:235:309655

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ DVOSTRUKOG PREVLAČENJA NA MEHANIČKA I TRIBOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH PREVLAKA

Doktorski rad

SUZANA JAKOVLJEVIĆ

ZAGREB, 2007.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ DVOSTRUKOG PREVLAČENJA NA MEHANIČKA I TRIBOLOŠKA SVOJSTVA KERAMIČKIH PREVLAKA

Doktorski rad

Mentor
prof. dr. sc. Vinko Ivušić

Doktorand
mr. sc. Suzana Jakovljević, dipl. ing.

Zagreb, 2007.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK: 539.621: 621.78: 62.01: 66

Ključne riječi: prevlake, sol-gel, plazma naštrcavanje, koeficijent trenja, ZrO_2, Al_2O_3

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Strojarstvo

Institucija u kojoj je rad izrađen:

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Mentor rada: Prof. dr. sc. Vinko Ivušić

Broj stranica: 129

Broj tablica: 9

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 64

Datum obrane:

Povjerenstvo:

Dr. sc. Mladen Franz, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Dr. sc. Hrvoje Ivanković, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Vinko Ivušić, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Dr. sc. Slobodan Kralj, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Dr. sc. Mladen Stupnišek, red. prof. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

Institucija u kojoj je rad pohranjen:

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

NACIONALNA I SVEUČILIŠNA KNJIŽNICA, ZAGREB

ZAHVALA

Na korisnim savjetima, pruženoj podršci i primjedbama, zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Vinku Ivušiću, kao i ostalim članovima Povjerenstva i kolegama koji su mi pomogli u izradi ovog rada.

Posebno bih htjela zahvaliti gospodinu Janu Meneveu, Voditelju odjela za tehnologiju materijala instituta VITO, Mol, Belgija koji mi je omogućio boravak na tom institutu i korištenje njihovih uređaja za ispitivanje uzoraka. Također bi zahvalila i gospodinu Lukasu Rhoru, EMPA THUN, Švicarska zahvaljujući kome su izrađene Al_2O_3 prevlake korištene u ovom radu.

Hvala obitelji na razumijevanju i podršci koju su mi pružili.

SADRŽAJ:

PREDGOVOR III

SAŽETAK IV

SUMMARY V

POPIS OZNAKA IV

POPIS SLIKA VII

POPIS TABLICA XII

1. UVOD 1

2. INŽENJERSTVO POVRŠINA 9

2.1. Podjela postupaka u području inženjerstva površina 10

2.1.1. Postupci modificiranja površina 12

2.1.2. Postupci prevlačenja 12

2.2. Vrste triboloških prevlaka 16

2.2.1 Meke tribološke prevlake 18

2.2.2 Tvrde tribološke prevlake 18

3. NAŠTRCAVANJE PLAZMOM 19

3.1. Općenito o postupku naštrcavanja 19

3.2. Naštrcavanje plazmom 24

3.2.1. Atmosfersko naštrcavanje plazmom 30

3.2.2. Atmosfersko naštrcavanje plazmom velikim brzinama 30

3.2.3. Naštrcavanje plazmom u vakuumu 30

3.2.4. Naštrcavanje plazmom u inertnoj atmosferi 32

3.2.5. Naštrcavanje plazmom u zaštitnoj atmosferi 32

3.2.6. Naštrcavanje plazmom u kontroliranoj atmosferi 32

3.2.7. Specijalni postupci 32

4. SOL-GEL POSTUPAK 34

4.1. Općenito o sol-gel postupku 34

4.2. Tehnike sol-gel postupka 37

4.2.1. Uranjanje 37

4.2.2. Naštrcavanje 41

4.2.3. Izlijevanje 41

4.2.4. Rotiranje..... 41
4.2.5. Kapilarno prevlačenje..... 41
5. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA..... 42
5.1. Izrada ispitnih uzoraka..... 42
5.1.1. Ispitni uzorci..... 42
5.1.2. Nanošenje triboloških prevlaka..... 43
5.1.2.1. Aluminij oksidne (Al_2O_3) prevlake..... 43
5.1.2.2. Cirkonij oksidne (ZrO_2) prevlake..... 45
5.2. Karakterizacija prevlaka..... 48
5.2.1. Materijalografska analiza prevlaka..... 48
5.2.2. Mjerenje tvrdoće i modula elastičnosti prevlake..... 61
5.3. Mikroabrazijsko ispitivanje..... 66
5.4. "*Scratch test*" - test brazdanjem..... 75
5.5. "*Ball on disc*" test..... 88
6. ANALIZA REZULTATA..... 99
7. ZAKLJUČCI..... 102
LITERATURA..... 104
PRILOZI..... 109
Prilog 1:
Rezultati mjerenja tvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlake i *F -h* dijagrami..... 110
Prilog 2:
Primjer ispisa rezultata ispitivanja prevlaka testom brazdanja i vrste oštećenja..... 124
Prilog 3:
Primjer konačnog obrasca nakon ispitivanja metodom "*Ball on disc*"..... 129
ŽIVOTOPIS / *BIOGRAPHY*..... 131

PREDGOVOR

Inženjerstvo površina, kao vrlo zanimljivo područje istraživanja, dio je mnogih znanstvenih projekata. Materijali tretirani inženjerstvom površina namjenjeni su poboljšanju triboloških, električnih, optičkih, elektronskih, kemijskih i magnetnih svojstava. To je jedna od najvažnijih tehnologija koje mogu pridonijeti daljnjem razvoju industrijskog društva očuvanjem prirodnih resursa, smanjenjem otpada i očuvanjem energije.

Inženjerstvo površina uključeno je u međunarodnu suradnju u okviru COST-a (*European **CO**operation in the field of **S**cientific and **T**echnical Research*). COST je program čiji je cilj znanstvena i tehnička suradnja, te koordinacija nacionalnih istraživanja na europskoj razini. Vrlo je velik broj (danas 35, a u vrijeme osnutka 1971. godine 15) zemalja članica COST-a, odnosno znanstvenih projekata. COST kao skup europskih znanstvenih programa sadrži različita područja istraživanja unutar kojih je i područje materijala. Istraživanja na području materijala podijeljena su u više zasebnih projekata, a tribologija se istražuje unutar projekta "COST 532 *Triboscience and Tribotechnology: Superrior Friction and Wear Control in Engines and Transmissions*".

Republika Hrvatska sudjeluje u radu projekata COST na području tribologije već desetak godina. Tako je i tema ovog rada ujedno i tema projekta prijavljenog COST-u pod nazivom: "*Control of friction and wear by use of appropriate materials, coatings and lubricants*". Upravo problemi tehnološke prirode koji su se pojavili u ovom radu, riješeni su zahvaljujući suradnji sa stručnjacima i institutima unutar ovog projekta.

Također, zahvaljujući toj suradnji omogućen mi je boravak u institutu *Flemish Institute for Tribological Research - VITO, Materials Centre* (Mol, Belgija), i za to vrijeme sam upoznala metode i uređaje za ispitivanje triboloških prevlaka. Najveći dio eksperimentalnog dijela ovog rada rezultat je boravka u VITO-u. U jednom od švicarskih laboratorija *Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research - EMPA THUN*, postupkom plazma naštrcani su ispitni uzorci, ispitivani u radu.

SAŽETAK

U radu su opisana dva postupka nanošenja slojeva prevlake. Prvi sloj Al_2O_3 nanesen je postupkom plazma naštrcavanja na nehrđajući čelik (EN X22CrMoV121). Nakon njega je nanesen sloj ZrO_2 postupkom sol-gel, uranjanjem. Parametri koji su se mijenjali pri sol-gel postupku su: temperatura toplinske obradbe ZrO_2 sloja (400ºC, 700ºC, 1000ºC) i broj uranjanja u otopinu kod temperature 700ºC (ponavljan 4 i 8 puta), kako bi se vidio njihov utjecaj na svojstva prevlake.

Na prevlakama je provedena materijalografska analiza ispitivanih ZrO_2 prevlaka, te je izmjerena debljina, tvrdoća i modul elastičnosti. Ispitivana je otpornost na brazdanje prevlaka, otpornost na abraziju te definiran koeficijent trenja metodom "*Ball on disc*".

Rezultati provedenih laboratorijskih ispitivanja pokazali su da različite temperature toplinske obradbe, kojoj se podvrgavaju uzorci prevlaka nakon geliranja i sušenja i broj slojeva ZrO_2, utječu na cjelovitost prevlake kao i na mehanička svojstva prevlaka. Nanošenje prevlake ZrO_2 na Al_2O_3 prevlaku značajno smanjuje koeficijent trenja u odnosu na uzorke bez ZrO_2 prevlake.

Ključne riječi: prevlake, sol-gel, plazma naštrcavanje, koeficijent trenja, ZrO_2, Al_2O_3

SUMMARY

The dissertation describes a method of coating which combines two different methods of producing the layers. The first layer is Al_2O_3 produced by plasma spraying which was deposited on the stainless steel (EN X22CrMoV121) substrate. After that, ZrO_2 layer was deposited on the Al_2O_3 coating by a sol-gel process using dip coating technique. During the sol-gel procedure, different annealing temperature of ZrO_2 layer (400ºC, 700ºC, 1000ºC) and the numbers of dipping at temperature 700ºC (four and eight times) were performed in order to see their influence on properties of coatings.

Materialographic analysis has been performed on studied ZrO_2 coatings, and their thickness, hardness and Young modulus have been measured. The study includes resistance to grooving, resistance to abrasion and determining friction coefficient by "Ball on disc" method.

The results of the performed laboratory studies have shown that the annealing temperature and number of layers of ZrO_2 coating have influence on integrity of coating and on mechanical properties. ZrO_2 coating on Al_2O_3 coating significantly decreased friction coefficient.

Keywords: *coatings, sol-gel, plasma spraying, friction coefficient, ZrO_2, Al_2O_3*

POPIS OZNAKA

(a)		- djelomično odlomljena prevlaka (engl. *coating spalling*)
(b)		- odvajanje prevlake (engl. *coating chipping*),
(c)		- poprečne pukotine (engl. *transverse semi-circular cracks*),
(d)		- pukotine paralelne s tragom (engl. *parallel cracks*),
(e)		- pukotine pod kutom (engl. *angular cracks*),
(f)		- potpuno odlomljena prevlaka (engl. *coating breakthrough*)
a,	mm	- promjer otiska u osnovnom materijalu
AE		- akustičke emisije
APS		- atmosfersko naštrcavanje plazmom (engl. *atmospheric plasma spraying*)
b,	mm	- vanjski promjer otiska
b_1,	mm	- vanjski promjer otiska u smjeru osi x
b_2,	mm	- vanjski promjer otiska u smjeru osi y
BOD		- eng. *ball on disc*
CAPS		- naštrcavanje plazmom u kontroliranoj atmosferi (engl. *controlled atmosphere plasma spraying*)
CSEM		- fran. *Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique*
COST		- engl. *European **CO**operation in the field of **S**cientific and **T**echnical Research*
CVD		- kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *chemical vapour deposition*)
D10,	µm	- veličina čestice, 10% čestica ima promjer navedene vrijednosti
D90,	µm	- veličina čestice, 90% čestica ima promjer navedene vrijednosti
d,	µm	- debljina prevlake
d_1,	µm	- debljina prevlake Al_2O_3
d_2,	µm	- debljina prevlake ZrO_2
DLC		- engl. Diamond Like Carbon
E,	GPa	- modul elastičnosti
EDS		- elektronska mikroanaliza (engl. *energy despersive x-ray spectroscopy*)
F,	mN	- sila utiskivanja
F_{max},	mN	- maksimalna sila utiskivanja

Fn,	N	- normalna sila
Ft,	N	- sila trenja
h	nm	- dubina prodiranja
h_f ,	nm	- konačna dubina kontaktnog otiska nakon rasterećenja
h_{max},	nm	- dubina prodiranja indentora pri maksimalnoj sili
H,	GPa	- nanotvrdoća
HPPS		- atmosfersko naštrcavanje plazmom velikim brzinama (engl. *high power plasma spraying*)
HV		- tvrdoća po Vikersu
HVOF		- plinsko naštrcavanje velikim brzinama čestica (engl. *high velocity oxy fuel spraying*)
IPS		- naštrcavanja plazmom u inertnoj atmosferi (engl. *inert-gas plasma spraying*)
K,	$10^{-6}mm^3/Nm$	- faktor trošenja
L_C,	N	- kritična sila
L_{C1},	N	- prva kritična sila
L_{C2},	N	- druga kritična sila
L_{C3},	N	- treća kritična sila
LPPS		- naštrcavanje plazmom u vakuumu (engl. *low pressure plasma spraying)*
M		- metal koji sudjeluje u reakcijama tijekom sol-gel postupka
P,	kW	- električna energija
PACVD		- plazmom aktivirano kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *plasma activated chemical vapour deposition*)
Pd,	μm	- dubina utiskivanja
PVD		- fikzikalno prevlačenje iz parne faze (engl. *physical vapour deposition*)
r,	mm	- promjer traga trošenja na površini uzorka
R,	mm	- promjer kugle
Ra,	μm	- vertikalni parametar hrapavosti površine (srednja aritmetička udaljenost od profila)
s,	mm	- udaljenost pištolja
SEM		- skening elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*)

SPS		- naštrcavanje plazmom u zaštitnoj atmosferi (engl. *shrouded plasma spraying*)
T	$\times 10^{-3}$K	- temperatura
TBC		- toplinska barijera, zaštitni toplin. sloj (engl. *thermal barrier coating*)
t_C^*	min	- vrijeme dok kuglica ne probije prevlaku
UBM		- UBM Corporation
VPS		- naštrcavanje plazmom u vakuumu (engl. *vacuum plasma spraying*)
x,	mm	- duljina traga brazdanja
W_k,	$\cdot 10^{-6}$ mm^3/Nm	- trošenje kuglice
W_u,	$\cdot 10^{-6}$ mm^3/Nm	- trošenje površine uzorka
υ,	°	- kut ulaza praha naštrcavanja
β,	°	- kut nepodudaranja osi simetrije mlaza plazme i čestica praha naštrcavanja
μ		- koeficijent trenja
I		- prevlaka ZrO_2
II		- dio traga trošenja gdje ima i ZrO_2 i Al_2O_3 prevlake
III		- prevlaka Al_2O_3

POPIS SLIKA

Slika 1.1. Površina plazma naštrcane aluminijeve oksidne prevlake, [11]

Slika 1.2. Mikrostruktura poprečnog presjeka plazmom naštrcane Al_2O_3 prevlake, shema i fotografija, [15]

Slika 1.3. Neke od primjena aluminijeve oksidne prevlake, [18]:
a) keramička toplinska barijera na ispuhu NASA-inih raketa
b) prevlake za električku izolaciju ticala robota za zavarivanje
c) korozijska zaštita aluminijevim oksidnim prevlakama na potisnom dijelu rakete

Slika 1.4. Mikrostruktura cirkonijeva oksidnog (ZrO_2) sloja, žarenog na 800°C, [24]

Slika 1.5. Primjeri primjene cirkonijeve oksidne prevlake, [25]

Slika 1.6. Poboljšanje triboloških svojstava primjenom višeslojnih prevlaka, [2]

Slika 2.1. Uobičajene vrijednosti debljine prevlaka i temperature nanošenja (temperatura površine podloge) triboloških prevlaka dobivenih današnjim metodama, [31]

Slika 2.2. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, [33]

Slika 2.3. Tribološke prevlake prema sastavu i obliku, [37]

Slika 3.1. Mjesta prevučenih implantanata u ljudskom tijelu, [40]

Slika 3.2. Shematski prikaz strukture tijekom toplinskog naštrcavanja prevlake, [39]

Slika 3.3. Lamelarna struktura prevlake, [15]

Slika 3.4. Shematski prikaz nastajanja prevlake, [39]

Slika 3.5. Prianjanje rastaljene čestice za podlogu, [41]

Slika 3.6. Primjer primjene i shema naštrcavanja plazmom, [42]

Slika 3.7. Raspodjela temperature u mlazu plazme, [39]

Slika 3.8. Molarne entalpije plinova Ar, He, H_2 i N_2 kao funkcija temperature [41]

Slika 3.9. Različite putanje čestica naštrcavanja u mlazu plazme [41]

Slika 3.10. Utjecajni čimbenici na postupak naštrcavanja plazmom, [43]

Slika 3.11. Podjela postupaka naštrcavanja plazmom, [39]

Slika 3.12. Sustav atmosferskog naštrcavanja plazmom, [44]

Slika 3.13. Postrojenje za naštrcavanje plazmom u vakuumu, [45]

Slika 4.1. Tehnologije sol-gel postupaka i njihovi proizvodi, [48]

Slika 4.2. Koraci u postupku uranjanja, [52]

Slika 4.3. Proces geliranja tijekom postupka uranjanja, dobiven isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola, [52]
Slika 4.4. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom, [52]
Slika 4.5. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja i okretanja, [52]
Slika 5.1. Uzorak s Al_2O_3 prevlakom
Slika 5.2. Poprečni presjek uzorka s Al_2O_3 prevlakom
Slika 5.3. Uređaj za uranjanje uzoraka
Slika 5.4. Tragovi ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 prevlaci
Slika 5.5. Popucala Al_2O_3 prevlaka nakon žarenja na 1000ºC na uzorku **3**
Slika 5.6. Pukotina na Al_2O_3 prevlaci prije žarenja
Slika 5.7. EDS analiza površine uzorka **A**
Slika 5.8. Poprečni presjek ispitnog uzorka **A**
Slika 5.9. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 400ºC u trajanju od 2 sata
Slika 5.10. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 700ºC u trajanju od 2 sata
Slika 5.11. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 1000ºC u trajanju od 2 sata
Slika 5.12. Poprečni presjek uzorka **0** (400ºC, 4 slojeva ZrO_2 prevlake)
Slika 5.13. Poprečni presjek uzorka **7** (700ºC, 4 slojeva ZrO_2 prevlake)
Slika 5.14. Poprečni presjek uzorka **D** (1000ºC, 4 sloja ZrO_2)
Slika 5.15. Otpali dijelovi prevlake zbog naglog trzaja pri izvlačenju podloge
Slika 5.16. Ispucali dijelovi ZrO_2 prevlake na mjestu nečistoće ili prašine na podlozi
Slika 5.17. Risevi na podlozi nastali pri poliranju uzrok su ispucanosti ZrO_2 prevlake
Slika 5.18. Debljina prevlake Al_2O_3 - d_1 - na uzorku **D** (1000ºC, 4 sloja)
Slika 5.19. Debljina prevlake ZrO_2 - d_2 - na uzorku **0** (400ºC, 4 sloja)
Slika 5.20. Razlika u veličini zrna pri temperaturi a) 800ºC i b) 1000ºC, [24]
Slika 5.21. Ispitivanje nanotvrdoće:
A - dijamantna Berkovicheva piramida - pogled iz profila, [54],
B - dijamantna Berkovicheva piramida pogled - odozdo [54],
C - otisak u uzorku nakon ispitivanja, [55].
Slika 5.22. Krivulja sila - dubina prodiranja, *F-h* krivulja, [56], gdje je:
F_{max} - maksimalna sila utiskivanja, mN,
h_{max} - dubina prodiranja indentora pri maksimalnoj sili, nm,

h_f - konačna dubina kontaktnog otiska nakon rasterećenja, nm.

Slika 5.23. Uređaj za ispitivanje nanotvrdoće NanoTest 600 Micro Materials Ltd, [55]

Slika 5.24. Krivulja sila - dubina prodiranja uzorka **0**

Slika 5.25. Nanoispitivanja:

a) tvrdoća

b) modul elastičnosti

Slika 5.26. Princip ispitivanja, [60], gdje je:

a - promjer traga trošenja (kratera) u osnovnom materijalu, mm i

b - vanjski promjer traga trošenja (kratera), mm

Slika 5.27. Prikaz ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle, [60]

Slika 5.28. Uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester", iz VITO-instituta, Mol, Belgija - radni dio

Slika 5.29. Uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester", iz VITO-instituta, Mol, Belgija - detalj A

Slika 5.30. Trag trošenja (krater) na Al_2O_3+ZrO_2 prevlaci nakon ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle, mjerena dimenzija otiska b_1 i b_2

Slika 5.31. Dio traga trošenja (kratera) na Al_2O_3+ZrO_2 prevlaci nakon ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle - pogled odozgo detalja A sa slike 5.30., gdje je:

I - prevlaka ZrO_2,

II - dio traga trošenja gdje ima i ZrO_2 i Al_2O_3 prevlake,

III - prevlaka Al_2O_3.

Slika 5.32. 3D laserska profilometrija uzorka **7**:

a) 3-dimenzijski prikaz traga trošenja (kratera),

b) profil traga trošenja (kratera) u smjeru osi x,

c) profil traga trošenja (kratera) u smjeru osi y.

Slika 5.33. Utjecaj temperature žarenja na vrijednost faktora trošenja *K*

Slika 5.34. Shematski prikaz i uređaj scratch tester :

a) Shematski prikaz scratch testera, [61]

b) Uređaj CSEM Revetest scratch tester, [62]

Slika 5.35. Shematski prikaz utiskivača scratch testera duž prevučenog uzorka, [63]

Slika 5.36. Naprezanja na površini prevlake rezultat su utjecaja četiri čimbenika: sile trenja,

geometrije, glavnine plastične deformacije i zaostalih naprezanja, [63]
Slika 5.37. Podjela pukotina u tragu brazdanja, [63]
Slika 5.38. Kvantitativni dijagram vrijednosti sile trenja i akustičke emisije za ispitivanje brazdanjem
Slika 5.39. Uređaj REVETEST, CSEM, Švicarska, za provođenje testa brazdanja, [64]
Slika 5.40. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- tragovi testa brazdanja na ispitnom uzorku
Slika 5.41. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A**(700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- prvo oštećenje u materijalu prevlake, L_{C1}
Slika 5.42. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- prvo odvajanje prevlake s podloge, L_{C2}
Slika 5.43. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- kritična sila L_{C3}
Slika 5.44. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- završetak traga na ispitnom uzorku (1)
Slika 5.45. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- završetak traga na ispitnom uzorku (2)
Slika 5.46. Rezultati testa brazdanjem uzoraka s dvostrukom prevlakom:
a) kritična sila Lc_1
b) kritična sila Lc_2
c) kritična sila Lc_3
Slika 5.47. Početak odvajanja ZrO_2 prevlake od podloge na ispitnom uzorku **70** (400ºC, 4 sloja)
Slika 5.48. Tri moguća slučaja trošenja tribopara, [65]:
a) trošenje kuglice
b) trošenje uzorka i
c) trošenje i kuglice i uzorka
Slika 5.49. Shematski prikaz "*ball on disc*" tribometra, [64]
Slika 5.50. Trag trošenja uzorka **A** kod "*ball on disc*" ispitivanja
Slika 5.51. Trag trošenja na kuglici
Slika 5.52. Trag trošenja na površini uzorka
Slika 5.53. CSEM tribometer - TRIBO II

Slika 5.54. Profilometrija traga uzorka **4** (1000 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake) nakon ispitivanja "*Ball on disc*"-om: a) profil otiska u smjeru osi x
b) profil otiska u smjeru osi y

Slika 5.55. Dijagram koeficijenta trenja uzorka **5** (bez ZrO_2 prevlake)

Slika 5.56. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 400 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake:
a) Uzorak **0**
b) Uzorak **70**

Slika 5.57. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 700 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake:
a) Uzorak **7**
b) Uzorak **C**

Slika 5.58. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake:
a) Uzorak **8**
b) Uzorak **A**

Slika 5.59. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake:
a) Uzorak **4**
b) Uzorak **D**

POPIS TABLICA

Tablica 1.1. Područja primjene tehničke keramike

Tablica 5.1. Kemijski sastav podloge

Tablica 5.2. Parametri postupka nanošenja ispitnih prevlaka

Tablica 5.3. Debljine prevlaka ZrO_2, d_2

Tablica 5.4. Rezultati mjerenja nanotvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlake

Tablica 5.5. Promjeri otiska ispitivanja $Al_2O_3 + ZrO_2$ prevlake

Tablica 5.6. Faktor trošenja K, $Al_2O_3 + ZrO_2$ prevlaka

Tablica 5.7. Rezultati testa brazdanjem uzoraka s dvostrukom prevlakom

Tablica 5.8. Rezultati ispitivanja uzoraka metodom "*Ball on disc*"

1. UVOD

Tribologija je znanstveno-stručna disciplina koja se sveobuhvatno bavi problemima trenja i trošenja, a potječe od grčke riječi *τρίβοσ* što znači trenje, trošenje [1].

Tribosustav uključuje površine u relativnom gibanju i može se prikazati kao sustav s ulaznim i izlaznim podacima. Ulazni podaci, koji se uzimaju kao početni, za analizu trenja i trošenja su: geometrijski oblik, značajke kemijskog sastava materijala te radno okruženje. Ostali ulazni podaci su: normalna sila, brzina, tangencijalna sila i temperatura [2]. Između dvije površine u dodiru i relativnom gibanju dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena, uvjetovanih ulaznim podacima. Nastale se promjene uzimaju kao krajnji izlazni podaci: trenje, trošenje, brzina, temperatura i zvuk.

Trenje i trošenje odvijaju se na dodiru realnih površina, pa je zbog toga sve češći pristup smanjenju trenja i trošenja djelovanjem samo na površine u dodiru i to kombiniranom toplinsko kemijskom obradbom (cementiranje, boriranje ...) ili prevlačenjem površina drugim materijalom. Na tim se osnovama razvilo inženjerstvo površina - disciplina unutar koje su nastali i razvijaju se postupci površinske obradbe kojima se postižu kombinacije svojstava površinskog sloja i osnovnog materijala, kakva se ne mogu postići upotrebom bilo kojega jednorodnog materijala.

U današnje vrijeme postoji velik broj različitih postupaka nanošenja prevlaka na podlogu. Svaki od tih postupaka ima svoje posebnosti koje utječu na strukturu i svojstva prevlaka. Zbog toga se isti materijal prevlake može sasvim drukčije ponašati u primjeni, s obzirom na to kojim je postupkom nanesen na podlogu.

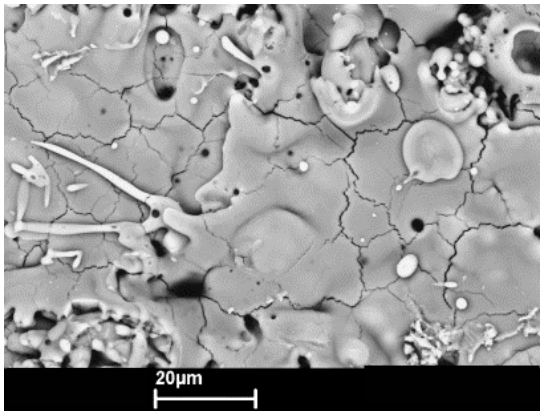
Često korišteni postupak nanošenja keramičkih prevlaka je postupak plazma naštrcavanja. Keramičke prevlake nanesene ovim postupkom koriste se kod različitih industrijskih dijelova [3,4] zbog velikog otpora trošenju, jer posjeduju visoku tvrdoću i visoka temperaturna obilježja. Jedan od materijala koji se koristi kod postupka plazma naštrcavanja je aluminijev oksid (Al_2O_3).

Aluminijeve oksidne (Al_2O_3) prevlake

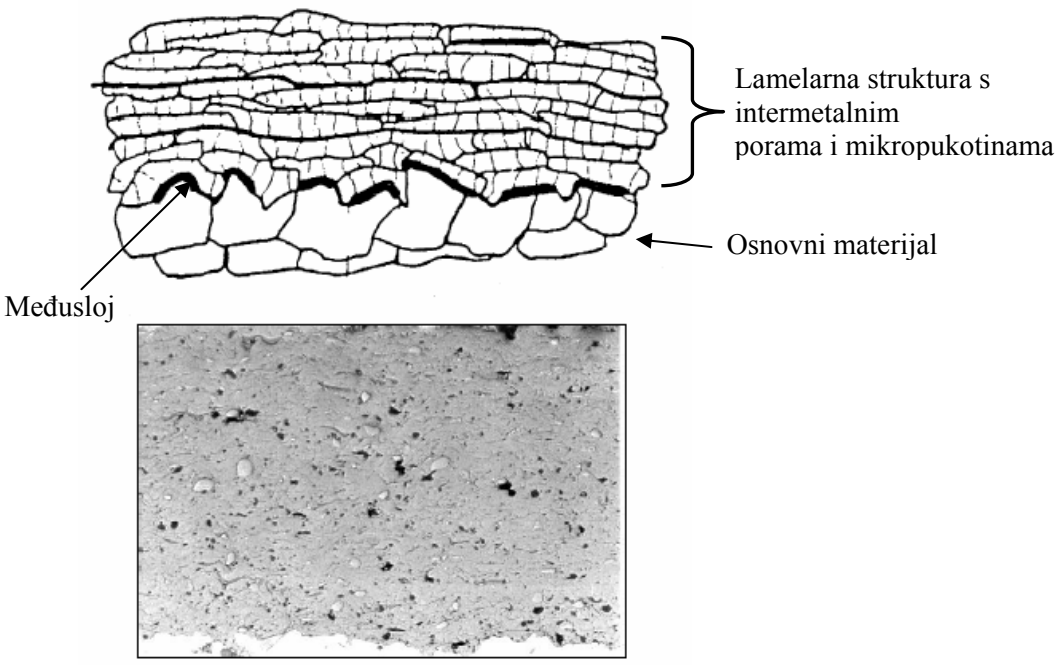
Prevlake aluminijeva oksida (Al_2O_3) imaju visoku čvrstoću i tvrdoću, veliku otpornost trošenju, daju dobru korozivnu zaštitu [5, 6, 7], a najčešće se nanose na podlogu od nehrđajućeg čelika [7, 8, 9, 10, 11]. Kako bi se postigla zadovoljavajuća čvrstoća veze,

materijali podloge se ohrapavljuju, a često i prevlače vezivnim slojem, međuslojem (najčešće NiCr) [10, 12].

Prevlaka Al_2O_3 ima visoko lamelarnu mikrostrukturu s malim interlamelarnim porama, poroznost je od 1 do 10 %, slika 1.1. Mikrostruktura i faze plazmom naštrcane prevlake teme su brojnih istraživanja [3, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15]. Na slici 1.1. dan je prikaz površine plazma naštrcane Al_2O_3 prevlake, a na slici 1.2. mikrostruktura poprečnog presjeka plazmom naštrcane Al_2O_3 prevlake.



Slika 1.1. Površina plazma naštrcane aluminijeve oksidne prevlake, [11]



Slika 1.2. Mikrostruktura poprečnog presjeka plazmom naštrcane Al_2O_3 prevlake, shema i fotografija, [15]

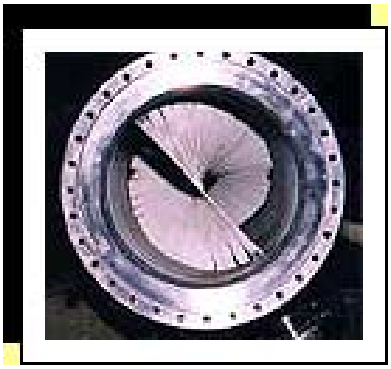
Zbog vrlo povoljnog omjera cijene i kvalitete te univerzalnih svojstava, ovaj je materijal najrašireniji u primjeni i to u sljedećim područjima [16]:

Tablica 1.1. Područja primjene tehničke keramike

Područje	Primjena
Elektrotehnika	izolacijski dijelovi
Elektronika	supstrati
Strojogradnja i postrojenja	dijelovi otporni na trošenje
Kemijska industrija	materijal otporan na koroziju, otporan pri visokim temperaturama na pare, taljevinu i trosku
Mjerna tehnika	zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
Medicina	implantati
Visoke temperature	sapnice plamenika, nosive cijevi grijača

Tvrdoća aluminijeve oksidne prevlake je od 1700 do 2000 HV, modul elastičnosti je oko 370 GPa, koeficijent toplinske rastezljivosti je (od 6 do 8) $\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$, a maksimalna radna temperatura je između 1600ºC i 1750ºC [17].

Ova svojstva omogućila su primjenu tog materijala za smanjenje trošenja kod elemenata u dodiru i za rad pri visokim temperaturama, slika 1.3.



a)

b)

c)

Slika 1.3. Neke od primjena aluminijeve oksidne prevlake, [18]:

a) keramička toplinska barijera na ispuhu NASA-inih raketa

b) prevlake za električku izolaciju ticala robota za zavarivanje

c) korozijska zaštita aluminijevim oksidnim prevlakama na potisnom dijelu rakete

Cirkonij oksidne (ZrO_2) prevlake

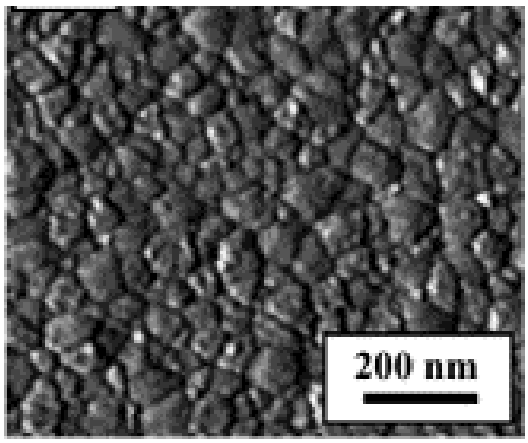
Jeftiniji postupak nanošenja tankih tvrdih prevlaka od postupaka prevlačenja u parnoj fazi, koji se vrlo često koristi, je sol-gel postupak (koji je usmjeren na proizvodnju oksida hidrolizom odgovarajućeg polaznog prekursora). Dok je kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi visoka cijena opreme za nanošenje, to nije slučaj kod sol-gel postupka, pa se zbog toga pokušava primijeniti u svrhu povećanja otpornosti na trošenje. Različiti su materijali koji se mogu nanositi postupkom sol-gel, ali najčešće korišten i istraživan je cirkonijev oksid (ZrO_2). U brojnim radovima o postupku nanošenja cirkonijeva oksida (ZrO_2) kao prevlake, istraženi

su: podloga na koju se nanosi, veličina čestica praha, postupak nanošenja, kombinacija Zr s drugim elementima itd. [19, 20, 21, 22, 23].

Cirkonijev dioksid, uobičajeno se naziva cirkonijev oksid (ZrO_2), u posljednje vrijeme ima sve veće značenje i to zbog [16]:

- velike savojne i vlačne čvrstoće,
- relativno velike lomne žilavosti,
- dobre otpornosti na trošenje i koroziju,
- relativno niske toplinske vodljivosti,
- toplinske rastezljivosti slične sivim ljevovima,
- modula elastičnosti slične veličine kao i modul elastičnosti čelika,
- vodljivosti kisikovih iona,
- vrlo dobrih tribooloških svojstava (prikladno za klizne parove).

Cirkonijev oksid se pojavljuje u monoklinskoj, tetragonskoj i kubičnoj kristalnoj modifikaciji. Gusto sinterirani dijelovi mogu se proizvesti u kubičnoj i/ili tetragonskoj kubičnoj modifikaciji. Kako bi se kubične kristalne modifikacije stabilizirale, cirkonijevu oksidu (ZrO_2) dodaju se stabilizatori u obliku magnezijeva oksida (MgO), kalcijeva oksida (CaO), ili itrijeva oksida (Y_2O_3), a u nekim slučajevima u obzir dolaze još i CeO_2, ScO_3. Na slici 1.4. prikazana je mikrostruktura cirkonijeva oksidnog (ZrO_2) sloja, žarenog na 800°C [24].



Slika 1.4. Mikrostruktura cirkonijeva oksidnog (ZrO_2) sloja, žarenog na 800°C, [24]

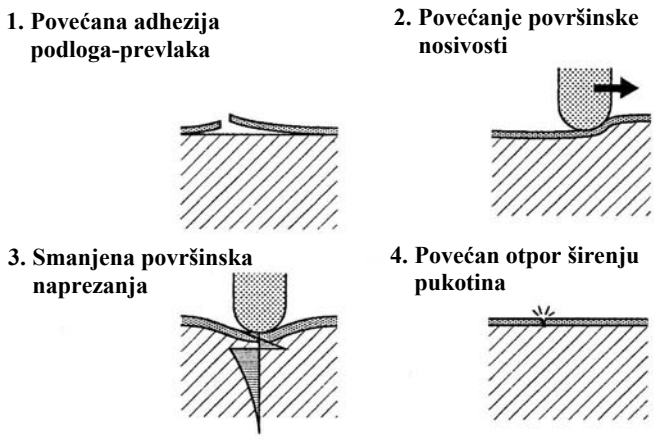
Tvrdoća cirkonijeve oksidne prevlake je oko 1200 HV, modul elastičnosti između 200 i 210 GPa, koeficijent toplinske rastezljivosti je (od 10 do 12,5) · 10^{-6} K^{-1}, a maksimalna radna temperatura je do 1600 ºC [16].

U usporedbi s ostalim keramikama i metalima, ZrO_2 tehnička keramika pruža kombinaciju svojstava što je čini pogodnom za primjenu za komponente otporne na trošenje. Dobra kombinacija tvrdoće i čvrstoće, zajedno s kemijskom stabilnošću već postoji u komercijalno dostupnim materijalima. Ipak, treba imati na umu kako je materijal krhak i da je moguć lom zbog mehaničkoga ili toplinskog udara. Ova svojstva omogućila su primjenu tog materijala za smanjenje trošenja kod elemenata u dodiru i radu pri visokim temperaturama. Ionska vodljivost kisika je posebno svojstvo cirkonijeva oksida (ZrO_2). Taj se fenomen koristi za mjerenje parcijalnih tlakova kisika. Tako se, npr., tzv. lambda sonda za reguliranje sastava ispušnih plinova benzinskih motora sastoji od ZrO_2. Na slici 1.5. prikazani su primjeri primjene cirkonijeve oksidne prevlake.

Slika 1.5. Primjeri primjene cirkonijeve oksidne prevlake, [25]

Iako jednokomponentna prevlaka ima veliku primjenu, u mnogim područjima inženjerstva povećavaju se zahtjevi u radu, gdje svojstva jednog materijala prevlake nisu dovoljna. Jedan od načina rješavanja tog problema je upotreba višeslojne prevlake koja kombinira značajna svojstva nekoliko materijala, gdje je svaki izabran za rješavanje problema

u primjeni. Korištenjem višeslojnih prevlaka moguće je poboljšati tribološka svojstva povećanjem prionjivost prevlaka-podloga, povećanjem površinske nosivosti, smanjenjem površinskih naprezanja i povećanjem otpora širenju pukotina (slika 1.6.).



Slika 1.6. Poboljšanje triboloških svojstava primjenom višeslojnih prevlaka, [2]

Višeslojne prevlake (engl., *multilayer*) u većini slučajeva su višekomponentne (engl., *multicomponent*). Taj naziv je obično namijenjen prevlakama kod kojih je prisutno miješanje faza, ali ne u smislu prevlaka. Već se više godina zna da se miješanjem keramičkih faza, kao što su HfN i TiN, dobiva prevlaka veće tvrdoće nego što je tvrdoća svake od faza [2]. Zbog toga je kombinacija Al_2O_3 - ZrO_2 korištena kod sol-gel postupka za kompozitne membrane dobrih toplinskih, kemijskih i mehaničkih svojstava [26, 27], a kod postupka plazma naštrcavanja za toplinsku barijeru (engl., *thermal barrier coating* TBC) [28, 29, 30].

U ovom radu primjenjuje se višeslojna prevlaka, ali ne u smislu višekomponentne prevlake, već nanošenje jedne prevlake na drugu prevlaku - ZrO_2 prevlaka na Al_2O_3 prevlaci. Plazma postupkom čelična podloga prevući će se Al_2O_3 prevlakom bez međusloja. S obzirom da plazma postupkom naštrcani Al_2O_3 ima površinske pore, postupkom sol-gela nanijet će se ZrO_2 radi popunjavanja pora. Laboratorijskim ispitivanjima uzoraka prevlaka na čeličnoj podlozi odredit će se i utjecaj temperature žarenja i broja slojeva ZrO_2 na Al_2O_3 prevlaci i tribomehaničkih svojstava čitave prevlake: mikrostruktura prevlake, debljina prevlake, nanotvrdoća sustava, prionjivost prevlake, otpornost na brazdanje sustava prevlaka - prevlaka,

otpornost na mikroabrazijsko trošenje sustava prevlaka - prevlaka i određivanja koeficijenta trenja. Postavljena *hipoteza rada je da se naknadnim prevlačenjem Al_2O_3 prevlake sa ZrO_2 prevlakom može smanjiti njezin porozitet. Za očekivati je da će se time značajno povećati mehanička i tribološka svojstva tako dobivene dvostruke prevlake.*

2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Materijali obrađeni postupcima inženjerstva površina namijenjeni su poboljšanju triboloških, električnih, optičkih, elektronskih, kemijskih i magnetnih svojstava. Potrebno je odabrati osnovni materijal (podlogu) koji će s gledišta žilavosti zadovoljiti čvrstoće, cijene, obradljivosti itd., te ga onda modificirati ili dodati drugi materijal, kao sloj koji će dati sva druga funkcionalna svojstva. Primjena slojeva na alatima i elementima strojeva je odličan način za smanjenje trenja i povećanje otpornosti na trošenje. Cilj primjene slojeva je produljenje vijeka trajanja, a pojavljuju se i drugi ciljevi [31]:

- Poboljšana otpornost na trošenje alata na koje su naneseni slojevi može se iskoristiti za povećanje posmaka i brzine rezanja, što utječe na povećanu produktivnost čak i više nego na produljenje vijeka trajanja alata.
- Smanjeno trenje će utjecati i na manje trošenje energije. U nekim slučajevima zbog smanjenog trenja možda neće biti potrebno podmazivanje ili hlađenje.
- Povećano ili kontrolirano trenje u nekim će slučajevima imati značajne koristi kao na primjer kod kočnica, itd.
- Smanjena težnja nakupljanju materijala s površine tribološkog para je odlučujuća za ponašanje alata za deformiranje kao i u mnogim kliznim primjenama.
- Dijelovi smanjene mase mogu se oblikovati slojevima. Smanjena će masa, na primjer, za motore značiti povećani omjer snage prema masi, što će zauzvrat dati nižu potrošnju goriva.

Međutim, postoje i ograničenja kada se slojevi ne mogu koristiti:

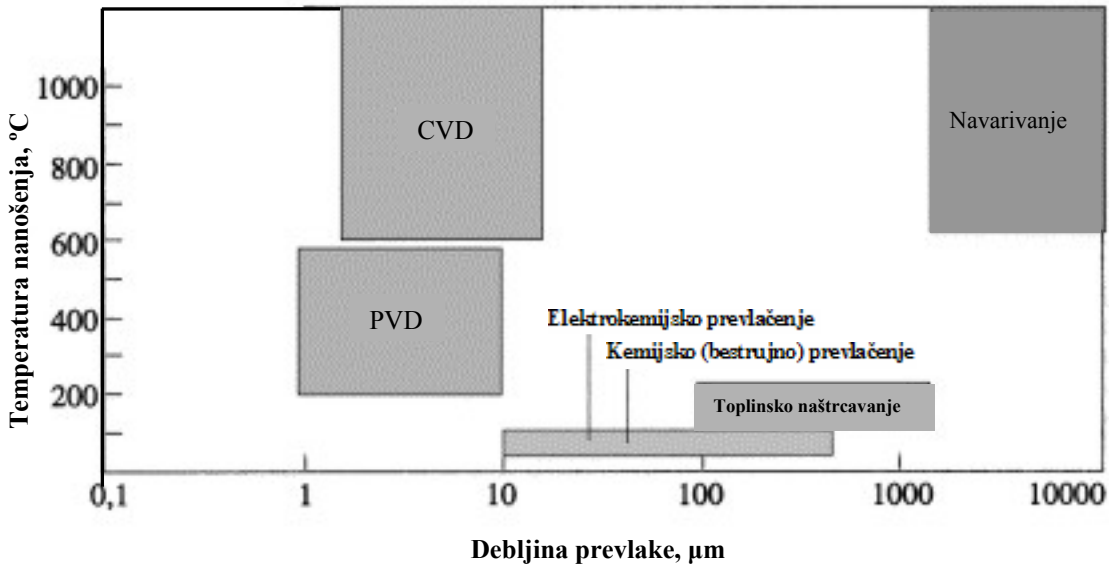
- Postupak nanošenja slojeva gotovo uvijek uključuje i značajno unošenje topline u podlogu. To smanjuje izbor osnovnih materijala (podloga).
- Uvijek postoji rizik galvanske korozije kada se nanosi sloj na metalnu podlogu.
- Dobra tribološka svojstva često zahtijevaju visoku razinu tvrdoće i žilavosti podloge.

Primjena inženjerstva površina prema [32] utječe i na:

- Stvaranje potpuno novih proizvoda.
- Rješavanje inženjerskih problema koji su prije bili nerješivi.
- Poboljšanje tehničke funkcionalnosti kao i izgleda proizvoda.

- Očuvanje okoliša - smanjenje potrošnje energije i onečišćenja.

Temperature nanošenja slojeva mogu se kretati od sobne temperature pa i do više od 1000 °C , slika 2.1., a debljina sloja se kreće od jednog mikrometra do nekoliko milimetara.



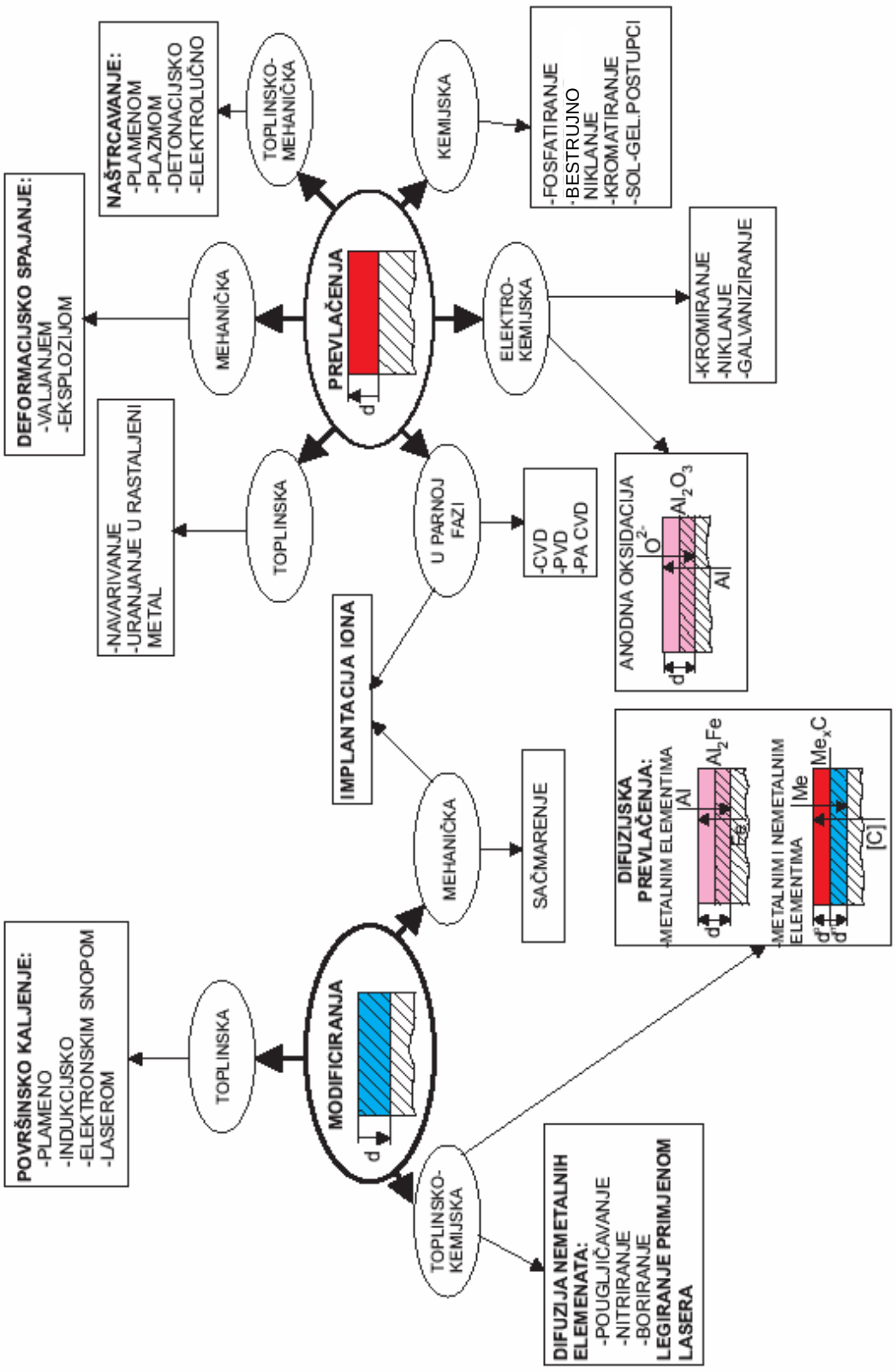
Slika 2.1. Uobičajene vrijednosti debljine prevlaka i temperature nanošenja (temperatura površine podloge) tribološkihprevlaka dobivenih današnjim metodama, [31]

2.1. Podjela postupaka u području inženjerstva površina

Postoji znatan broj ovih postupaka kao i različite varijante unutar njih. Taj broj, međutim, stalno raste. Osnovna podjela postupaka:

- postupci modificiranja i
- postupci prevlačenja.

Kod postupaka modificiranja sloj se oblikuje od polazne površine prema unutrašnjosti podloge, dok se kod postupaka prevlačenja sloj oblikuje na polaznoj površini. Na slici 2.2. [33] prikazan je pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina.



Slika 2.2. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, [33]

2.1.1. Postupci modificiranja površina

Ovi postupci temelje se na toplinskom, toplinsko-kemijskom i mehaničkom principu.

- **Toplinsko modificiranje.** Unošenjem toplinske energije u površinski sloj strojnih dijelova, izrađenih od čelika i željeznih ljevova, omogućava se površinsko kaljenje. U površinsko kaljenje, ovisno o načinu zagrijavanja površinskog sloja, ubrajaju se:
  - plameno (engl. *flame hardening*),
  - indukcijsko (engl. *induction hardening*),
  - kaljenje elektronskim snopom (engl. *electron beam hardening*) i
  - laserskim snopom (engl. *laser beam hardening*).

- **Toplinsko-kemijsko modificiranje.** Kod ovih se postupaka modificiranja djelovanjem topline iz aktivnog medija ostvaruje difuzija atoma nemetala (ugljik, dušik, bor, sumpor) ili metala (krom, aluminij, silicij, vanadij, titan, cink ...) u površinski sloj, pri čemu se mijenja kemijski sastav i struktura sloja. Aktivni medij može biti granulat, pasta, solna kupka, plinska atmosfera ili plazma ioniziranih plinova. Najčešće primjenjivani postupci toplinsko - kemijskog modificiranja su:
  - pougljičavanje (engl. *carburising*),
  - boriranje (engl. *boriding*) i
  - nitriranje (engl. *nitriding*).

U ove postupke ubraja se i površinsko legiranje primjenom lasera (engl. *laser surface alloying, laser cladding*).

- **Mehaničko modificiranje.** To je postupak u kojem u površinskom sloju predmeta, bombardiranjem sačmom (čelične kuglice), nastaju tlačna unutarnja naprezanja, čime se značajno može povećati otpornost na umor površine.

2.1.2. Postupci prevlačenja

Kod prevlačenja se primjenjuju različiti postupci koji se prema temeljnom mehanizmu (toplinski, mehanički, kemijski ili u kombinaciji) mogu podijeliti u sljedeće skupine:

➢ **Toplinska prevlačenja.** Površinski sloj nastaje primjenom topline za rastaljivanje metalnog materijala koji potom kristalizira na površini obrađivanoga osnovnog materijala. Ovi se postupci dijele na:

- navarivanje (engl. *weld coating*) kod kojeg se polazni materijal prevlake tali plinskim plamenom, plazmom ili električnim lukom. Tijekom postupka navarivanja, dio materijala podloge se tali i miješa zajedno s materijalom prevlake, te se postiže dobro vezivanje prevlake i podloge [34] i
- uranjanje u rastaljeni metal (engl. *hot dip coating, hot dipping*) npr., Zn radi povećanja otpornosti na koroziju.

➢ **Mehanička prevlačenja.** Ovim se postupkom ostvaruje deformacijsko spajanje različitih metalnih materijala koji imaju bitno različita svojstva, najčešće otpornost prema kemijskom djelovanju. Postupci se dijele na:

- valjanje (engl. *roll bonding*), gdje se na čelične limove najčešće nanose prevlake od nehrđajućeg čelika, aluminija i bakra zbog povećanja otpornost na koroziju. Kod ovog postupka lim i materijal prevlake se valjaju između valjaka za prevlačenje, gdje zbog velikog pritiska dolazi do vezanja prevlake za podlogu;
- eksplozijsko spajanje (engl. *explosive cladding*, *explosive bonding*) kod kojeg vezivanje podloge i prevlake nastaje zbog velike brzine udara materijala prevlake u podlogu, kontroliranom brzinom. Ovim se postupkom nanose uglavnom prevlake veće žilavosti na velike ravne površine.

➢ **Toplinsko-mehaničko prevlačenje.** Kod ovih se postupaka dodatni materijal rastali toplinskom energijom, a rastaljene čestice mehaničkim se udarom usmjeravaju na površinu obrađivanog predmeta te tamo kristaliziraju. U ove postupke se ubrajaju:

- naštrcavanje plamenom (engl. *flame spraying*), gdje se plamen dobiven od gorivih plinova (npr., smjese kisika i acetilena) koristi za taljenje materijala prevlake. Postupak je relativno jeftin i karakteriziraju ga velike brzine nanošenja i učinkovitost, a nedostatak mu je manja vezivna čvrstoća i veća poroznost od ostalih postupaka toplinskog naštrcavanja;
- naštrcavanje električnim lukom (engl. *electric arc spraying*) je postupak pri kojem se polazni materijal prevlake tali u električnom luku između dvije

konvergirane žičane elektrode. Rastaljene čestice se atomiziraju i ubrzavaju prema podlozi pomoću komprimiranog zraka ili inertnog plina;

- naštrcavanje plazmom (engl. *plasma spraying*), je postupak koji koristi visoku toplinsku energiju plazme u kojoj se tale i ubrzavaju čestice polaznog materijala prevlake i velikom brzinom putuju prema podlozi. Ovaj je postupak opširnije opisan u poglavlju 3.;
- naštrcavanje detonacijskim pištoljem (engl. *detonation gun spraying*) je postupak sličan naštrcavanju plamenom. Prevlake dobivene ovim postupkom pokazuju višu tvrdoću, gustoću i prionjivost nego one dobivene konvencionalnim naštrcavanjem plamenom ili plazmom. Nedostatak je što vrlo tvrdi materijali ne mogu biti nanošeni ovim postupkom jer velika brzina plina može uzrokovati eroziju površine;
- naštrcavanje velikim brzinama (engl. *high velocity combustion spraying*) često se ubraja u plamena naštrcavanja, jer se i ovdje koristi princip izgaranja smjese plin - kisik kao izvora toplinske energije, pri čemu se čestice praha ugriju i ubrzavaju u smjeru površine koja se prevlači. Značajna razlika u odnosu na plameno naštrcavanje su višestruko veće brzine plamena i čestica (brzina čestica je 4 - 8 puta veća nego kod plamenog naštrcavanja).

Odabir odgovarajućeg postupka ovisi o zahtijevanim značajkama slojeva (gustoća, prianjanje, debljina sloja, tvrdoća itd.), dijelovima koji će se prevlačiti (geometrija, troškovi, površina koja se prevlači, osnovni materijal) i rubnim uvjetima kao i mjestu prevlačenja (u radionici ili na licu mjesta).

Pojedini se postupci razlikuju prema primijenjenoj vrsti energije, prema toplinskoj i kinetičkoj energiji i postizivim kvalitetama sloja. Svaki postupak ima svoje područje upotrebe te se oni tako nadopunjuju.

- **Kemijsko prevlačenje.** Postupci kemijskog prevlačenja primjenjuju se uglavnom radi povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. U ove se postupke ubrajaju:
  - fosfatiranje (engl. *phosphating*), čija je glavna primjena povećanje otpornosti na koroziju čelika i aluminija prije bojanja. Prevlaka proizvedena u reakciji s fosfornom kiselinom može biti amorfni ili kristalični fosfat;

- bestrujno niklanje (engl. *electroless nickel plating*, *autocatalyst nickel plating*), kod kojeg se postižu tvrdoće oko 500 HV radi otopljenog fosfora u niklu. Dodatnom toplinskom obradbom dozrijevanja (starenja) pri temperaturama oko 400 ºC postiže se povećanje tvrdoće do približno 1000 HV radi povoljnog djelovanja izlučenih precipitata niklova fosfida na otežavanje gibanja dislokacija [33];
- kromatiranje (engl. *chromating*), kojim se povećava otpornost na koroziju. Postupak se provodi uranjanjem ili naštrcavanjem površine vodenom otopinom kromne kiseline ili kromove soli. Ovaj se postupak obično koristi kao dekorativno kromatiranje;
- sol-gel (engl. *sol-gel*), je postupak formiranja trodimenzionalne mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Ovim se postupkom nanose anorganski metalni oksidi dobrih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, te kemijske i toplinske otpornosti. Više o ovom postupku u poglavlju 4.

➢ **Elektrokemijsko prevlačenje (galvanizacija)**. Ovi se postupci primjenjuju radi povećanja otpornosti na koroziju i kemijsko djelovanje, a temelje se na taloženju prevlaka na metale elektrolizom i najčešće se nanose: krom, nikal, bakar, srebro, zlato i dr. Postupci se dijele na:

- kromiranje (engl. *chrom plating*),
- niklanje (engl. *nickel plating*).

➢ **Prevlačenja u parnoj fazi.** Ovaj način izradbe prevlaka ili modificiranja površina obuhvaća sve tehnologije kod kojih materijal koji se taloži ili modificira površinu prolazi kroz plinovito agregatno stanje. U postupke prevlačenja u parnoj fazi ubrajaju se sljedeći postupci [35]:

- kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *chemical vapour deposition,* CVD) je postupak u kojem je polazni materijal prevlake u parnoj fazi koja nastaje isparavanjem iz tekućeg ili krutog oblika. U komoru se može uvoditi plin ili mješavina plinova koja s parama metalnih spojeva (halogenida) stvara spojeve koji se talože na površinu obrađivanog predmeta. Kako materijal podloge mora biti ugrijan na višu temperaturu nego što je temperatura pare, ovaj postupak je

ograničen na primjenu podloga koje mogu podnijeti relativno visoke temperature;

- fizikalno prevlačenje iz parne faze (engl. *physical vapour deposition,* PVD) je postupak u kojem se prevlake nanose na podlogu kondenzacijom para metala ili spojeva u vakuumu. Temelji se na isparivanju, raspršivanju ili ionskom prevlačenju, te je stoga razvijen i velik broj PVD postupaka. Ovim postupcima mogu se nanositi prevlake na metale, keramike i polimere, te se široko primjenjuje u raznim područjima;
- plazmom aktivirano kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *plasma activated chemical vapour deposition,* PACVD) - ovaj postupak omogućuje taloženje spojeva različitih elemenata, te izradbu višeslojnih prevlaka (engl. *multilayer*) sa slojevima različitoga kemijskog sastava i strukture. Time se može utjecati i na svojstva prevlake tj., moguće ih je kontinuirano mijenjati po presjeku.

2.2. Vrste triboloških prevlaka

Zbog mnogih problema koji se pojavljuju u industriji, tribološke prevlake imaju veliku primjenu. Tribološke prevlake moraju ispunjavati razne zahtjeve, a idealna prevlaka bi, prema [36], trebala imati sljedeća svojstva:

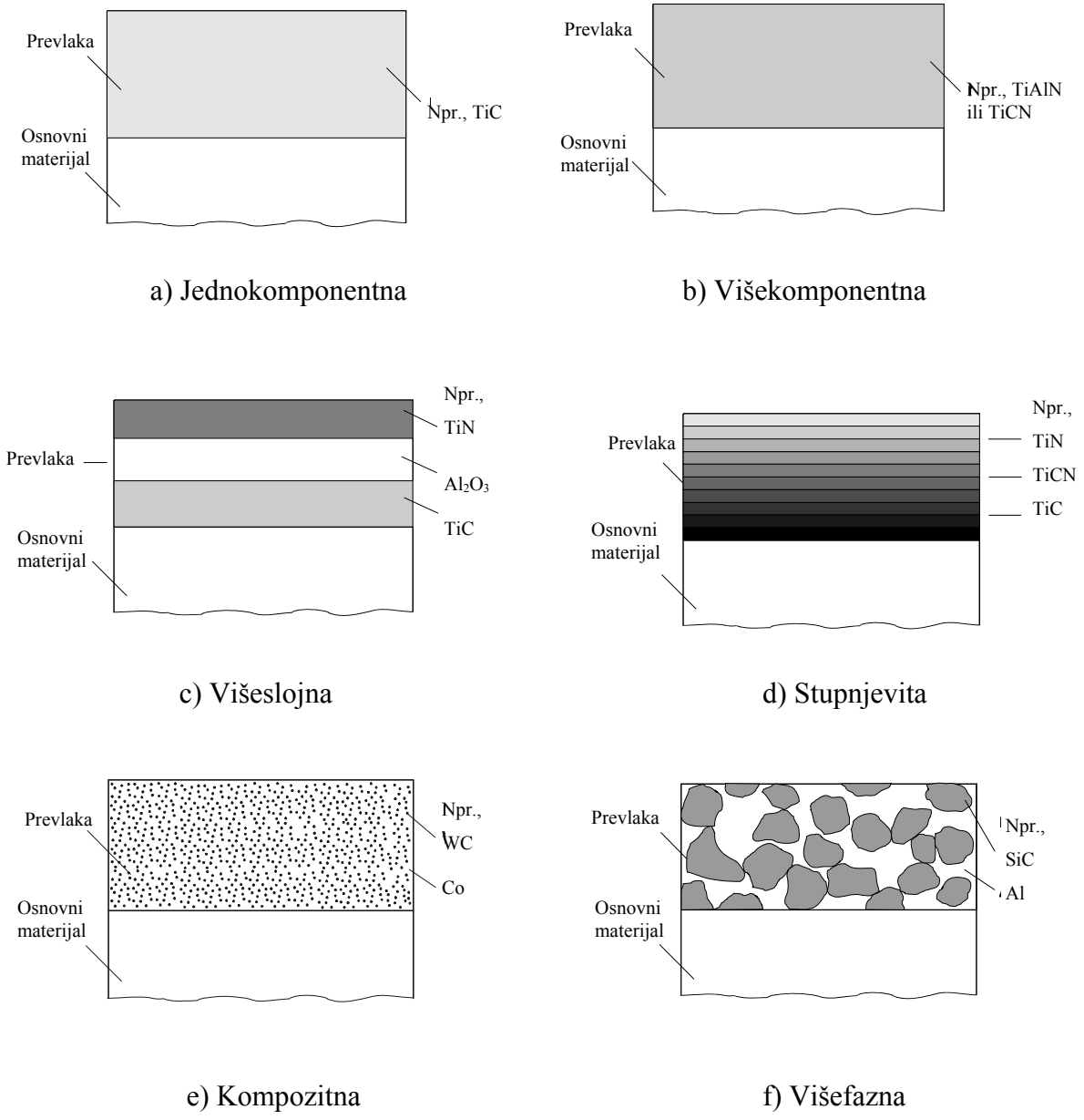
- dobru prionjivost na osnovni materijal,
- dovoljnu tvrdoća zbog otpornosti na abraziju,
- dovoljnu žilavost radi sprječavanja ljuštenja,
- dobru kemijsku postojanost,
- aktivnost pri stvaranju tribološkog filma,
- prilagođenost podlozi.

Prema sastavu i obliku, prema [29], tribološke prevlake se mogu podijeliti na:

- jednokomponentne prevlake (engl. *single component coating*) su one koje najčešće sadrže jednu strukturnu fazu;
- višekomponentne prevlake (engl. *multicomponent coating*) su one koje se sastoje od dvije ili više komponenti u obliku zrna, čestica ili vlakna;
- višeslojne prevlake (engl. *multilayer coating*) su prevlake koje sadrže više slojeva različitog sastava i jasan je prijelaz iz sloja u sloj;

- stupnjevite prevlake (engl. *gradient coating*) su one koje se odnose na sustav čiji se sastav postupno mijenja od jednog sloja do drugog, tj. nije izražen jasan prijelaz iz sloja u sloj;
- kompozitne prevlake (engl. *composite coating*)su takve prevlake kod kojih je jedna faza raspršena u kontinuiranoj matrici;
- višefazne prevlake (engl. *multiphase coating*), prevlake kod kojih su obje faze podjednako zastupljene i niti jedna nije kontinuirana.

Ove prevlake prikazane su na slici 2.3.



Slika 2.3. Tribološke prevlake prema sastavu i obliku, [37]

Prema tvrdoći, tribološke prevlake dijele se na mekane i tvrde [38].

2.2.1. Meke tribološke prevlake

Namjena mekih triboloških prevlaka je smanjenje trenje klizanja, što se postiže njihovim nanošenjem na tvrdu podlogu. Najveći problem mekih prevlaka je slaba otpornost na trošenje i kratak vijek trajanja. No u današnje vrijeme se na to može utjecati promjenom vanjskih uvjeta, kao što su: brzine klizanja, opterećenje, hrapavost sloja, materijal koji kliže po sloju, ali i tehnologija izradbe sloja.

Prema vrsti materijala, meke prevlake mogu se podijeliti u tri skupine [29]:

- Polimerne prevlake: prevlake na bazi politetrafluoretilena (PTFE), poliimida (PI) i elastomerne prevlake.
- Lamelarne krute prevlake: molibden disulfat, grafitne.
- Prevlake od mekanih metala na bazi: olova, srebra, zlata, nikla, indija, bakra, kadmija.

2.2.2. Tvrde tribološke prevlake

Pod pojmom tvrde prevlake podrazumijevaju se prevlake koje imaju visoku tvrdoću te na taj način povećavaju otpornost prodiranja stranih čestica u osnovni materijal. Stoga se takve prevlake često primjenjuju u uvjetima abrazijskoga i erozijskog trošenja, što potvrđuje poznata činjenica da se primjenom tankih tvrdih prevlaka od keramike na radnim površinama reznih alata, njihov vijek trajanja znatno produljuje [38].

Prevlake se, prema vrsti materijala, mogu podijeliti na: oksidne, karbidne, nitridne, boridne i tvrde ugljične (dijamantne, diamond like carbon DLC).

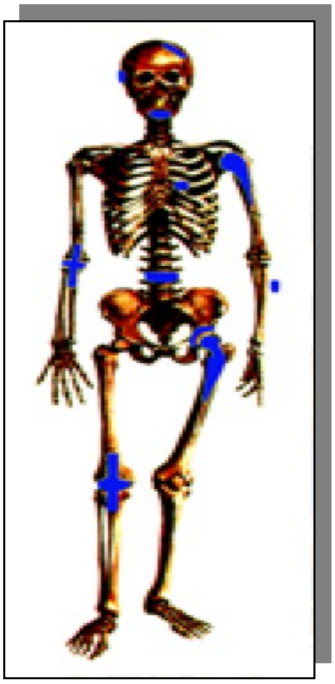
3. NAŠTRCAVANJE PLAZMOM

3.1. Općenito o postupku toplinskog naštrcavanja

Prvi patenti o postupku toplinskog naštrcavanja spominju se početkom 20. stoljeća, kada je Švicarac dr. M. U. Schoop zaključio da mlaz rastaljenih čestica koje se sudaraju može stvoriti prevlaku. On je također izumio i prvi uređaj za toplinsko naštrcavanje. Prve komercijalne primjene "Schoop procesa" ili "taljenja" bile su u Njemačkoj i Francuskoj [13].

Danas se pod pojmom toplinskog naštrcavanja (engl. *thermal spraying*) podrazumijevaju svi postupci u kojima se polazni materijal prevlake djelomično ili u potpunosti tali unutar ili izvan uređaja za toplinsko naštrcavanje, a zatim se rastaljene ili omekšale čestice ubrzavaju i nanose na površinu podloge te oblikuju prevlaku [39].

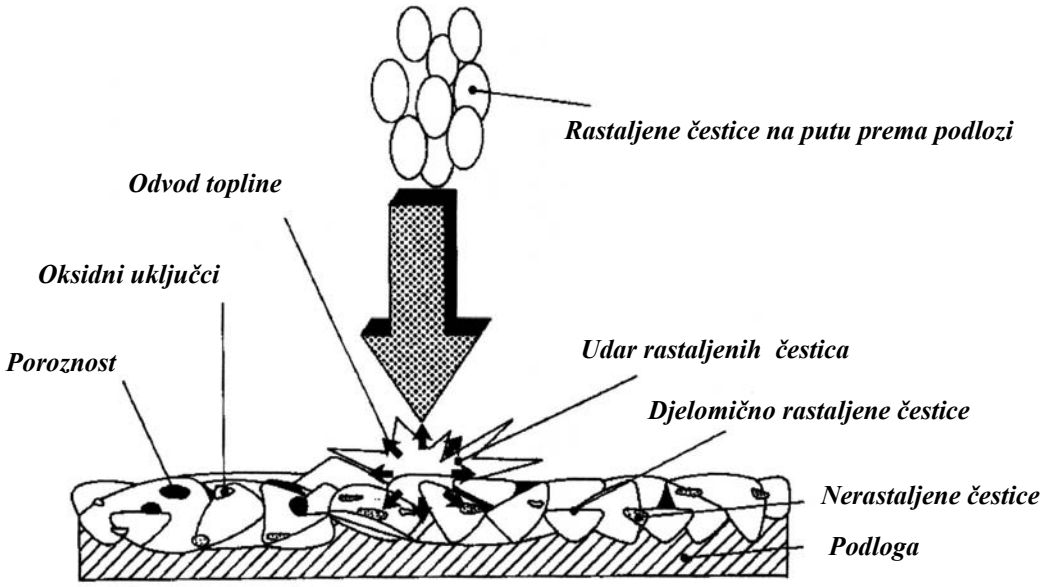
Postupci nanošenja prevlaka toplinskim naštrcavanjem razvili su se u široko rasprostranjenu industrijsku tehnologiju i primjenjuju se gotovo u svim industrijskim područjima, npr. u zrakoplovnoj industriji, termoelektranama i hidroelektranama, automobilskoj industriji, čak i u medicini (slika 3.1.).



Slika 3.1. Mjesta prevučenih implantanata u ljudskom tijelu, [40]

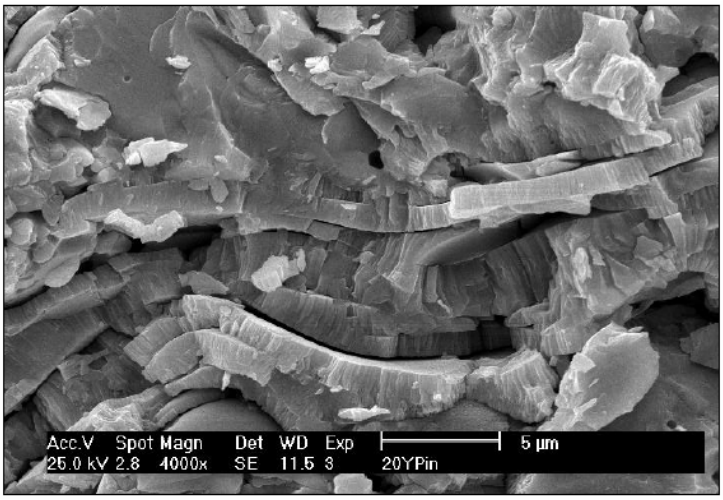
Jedna od glavnih prednosti postupka toplinskog naštrcavanja je da rastaljene ili djelomično rastaljene čestice materijala sloja ne tale materijal podloge prilikom dodira, nego dolazi samo do blagog zagrijavanja površine. Zbog toga ovaj postupak obično ne utječe na toplinsku obradbu ili kemijski sastav podloge. Temperature na mjestu dodira prevlake i podloge rijetko prelaze 150ºC, pa se čak i lako zapaljivi materijali poput drveta i polimera mogu koristiti kao materijali podloga.

Tijekom brzog skrućivanja naštrcanih čestica, između podloge i čestica ostvaruje se veza zbog mehaničkog spajanja, adhezije, difuzije, kemijskih reakcija i ponekad zbog djelomičnog taljenja dodirne površine. Veza između podloge i materijala prevlake oblikuje prevlaku prikazanu na slici 3.2.

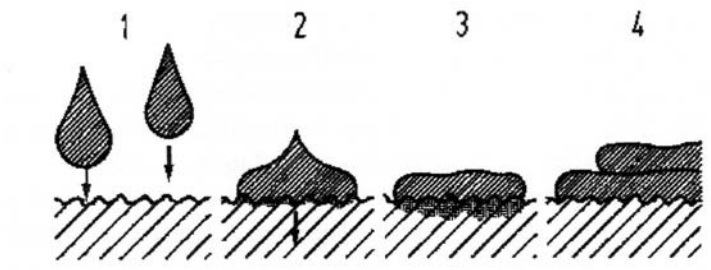


Slika 3.2. Shematski prikaz strukture tijekom toplinskog naštrcavanja prevlake, [39]

Mehanička veza najčešći je oblik prianjanja podloge na prevlaku, ako su temperature na površini dodira i prevlake niske. Jačina mehaničke veze se povećava ako se materijal podloge ohrapavi (pjeskarenjem, grubim tokarenjem itd.). Do nastajanje prevlake, najčešće lamelarne strukture (slika 3.3.), dolazi nakon udara rastaljenih ili djelomično rastaljenih čestica u površinu podloge, gdje se čestice prevlake spljošćuju, hlade i skrućuju (slika 3.4.).



Slika 3.3. Lamelarna struktura prevlake, [15]



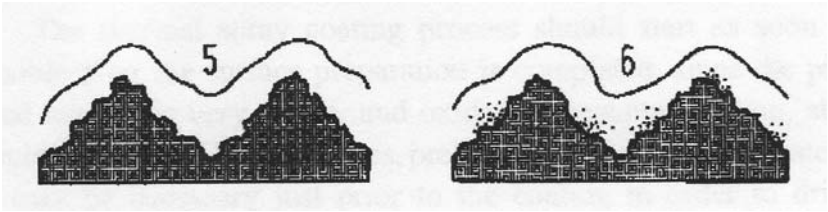
Nastajanje prevlake:

1 - rastaljene čestice na putu prema podlozi

2 - udar rastaljene čestice u podlogu

3 - prijelaz topline na materijal podloge

4 - skrućivanje i skupljanje sloja uslijed hlađenja



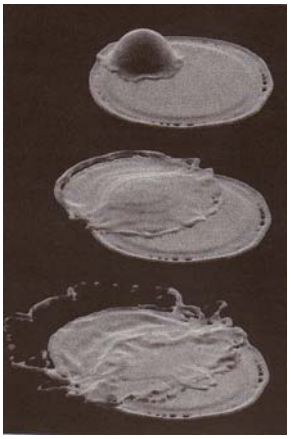
Mehanizmi vezanja prevlake i podloge

5 - mehanička veza

6 - lokalno zavarivanje

Slika 3.4. Shematski prikaz nastajanja prevlake, [39]

Na slici 3.5. prikazana je kompjutorska simulacija prianjanja rastaljene čestice za podlogu [41].



Slika 3.5. Prianjanje rastaljene čestice za podlogu, [41]

Adhezijski mehanizmi vezanja djeluju na mikrokontaktnim površinama između čestica prevlake međusobno i između čestica prevlake i površine podloge. Te sile odgovaraju privlačnim međuatomskim silama u krutim kristalnim tvarima, budući da čestice dolaze u kontakt na atomskoj razini. Ovisno o vrsti međuatomskih veza, može doći do fizikalnih veza (Van der Waalsove veze) ili do kemijskih veza (razmjena valentnih elektrona).

Između naštrcanih čestica i između čestica i površine podloge doći će do taljenja i difuzije na onim mjestima gdje je temperatura nešto viša od temperature taljenja materijala podloge, bez obzira na visoke brzine hlađenja.

Industrijska primjena toplinski naštrcanih slojeva uvelike ovisi o kvaliteti veze između prevlake i podloge. Zbog toga se podloga mora prethodno brižljivo pripremiti kako bi se uklonilo onečišćenje, vlaga, korozija itd. Nakon čišćenja površine podloge, potrebno ju je ohrapaviti, kako bi se osigurala dobra prionjivost. Većom hrapavošću površine postiže se veća površina vezanja, a time i veća čvrstoća veze podloga/prevlaka. Ohrapavljenje površine podloge poboljšat će mehaničku vezu između prevlake i podloge. Mehanička veza karakteristična je za keramičke prevlake. Postupak toplinskog naštrcavanja mora što prije započeti, kako ne bi došlo do ponovnog onečišćenja podloge. U nekim slučajevima je nužno zagrijati podlogu, kako bi se uklonila vlaga. Zbog toga je dovoljno zagrijati podlogu na zraku na temperaturu 150 – 200ºC oko 60 s. Kod viših temperatura predgrijavanja podloge povećava se njezina oksidacija, što može negativno utjecati na jačinu veze podloga/prevlaka.

Materijali prevlaka koji se koriste pri postupku toplinskog naštrcavanja najčešće su u obliku praha, ali i žica, punjenih žica i traka. Prevlake koje se mogu dobiti ovim postupkom su: polimerne, keramičke i kompozitne. Prahovi za naštrcavanje [39] se dijele na:

- metalne - najznačajniji su aluminij, nikal, bakar, krom, molibden i cink,
- legure - NiAl, NiCr;
- karbidi, boridi, nitridi - prahovi koji sadrže spojeve kroma, molibdena, volframa i vanadija (WC,Cr_3C_2, WB,CrB, Ti Nm ...);
- keramičke - Al_2O_3, Al_2O_3-TiO_2, ZrO_2,Cr_2O_3, ...;
- polimerni - PE, PTFE ...;
- kompoziti - Mo+NiCrBSi, Cu+Mo ...

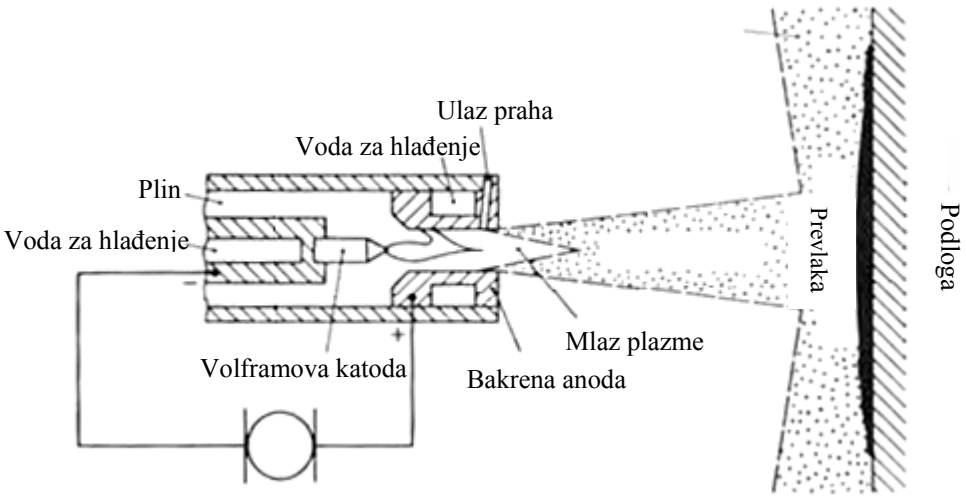
Postupci toplinskog naštrcavanja koji se koriste za dobivanje tvrdih prevlaka općenito se dijele na [39]:

- plinsko naštrcavanje (engl. *gas, flame spraying*), koje se dijeli na:
  - naštrcavanje malim brzinama (plinskim plamenom),
  - naštrcavanje velikim brzinama (detonacijskim pištoljem i naštrcavanje velikim brzinama čestica - HVOF);
- naštrcavanje plazmom (engl. *plasma spraying*) - dijeli se na:
  - naštrcavanje na zraku (malim ili velikim brzinama),
  - naštrcavanje u komori (u zaštitnoj atmosferi, u vakuumu, u inertnoj atmosferi, pod vodom);
- naštrcavanje električnim lukom (engl. *electric/wire arc spraying*) koje se dijeli na:
  - naštrcavanje na zraku,
  - naštrcavanje u komori (u zaštitnoj atmosferi, u vakuumu, u inertnoj atmosferi).

3.2. Naštrcavanje plazmom

S obzirom na vrste dobivenih prevlaka, naštrcavanje plazmom je najfleksibilniji postupak toplinskog naštrcavanja [39]. Visoke temperature postupaka omogućuju nanošenje prevlaka otpornih na visokotemperaturnu koroziju i koroziju u tekućinama, kao i prevlaka za toplinske, električne i biomedicinske namjene.

Za naštrcavanje plazmom izvor toplinske i kinetičke energije može biti električni luk, iniciran iskrom visoke frekvencije [41]. Na slici 3.6. dan je prikaz sheme i primjer primjene naštrcavanja plazmom.

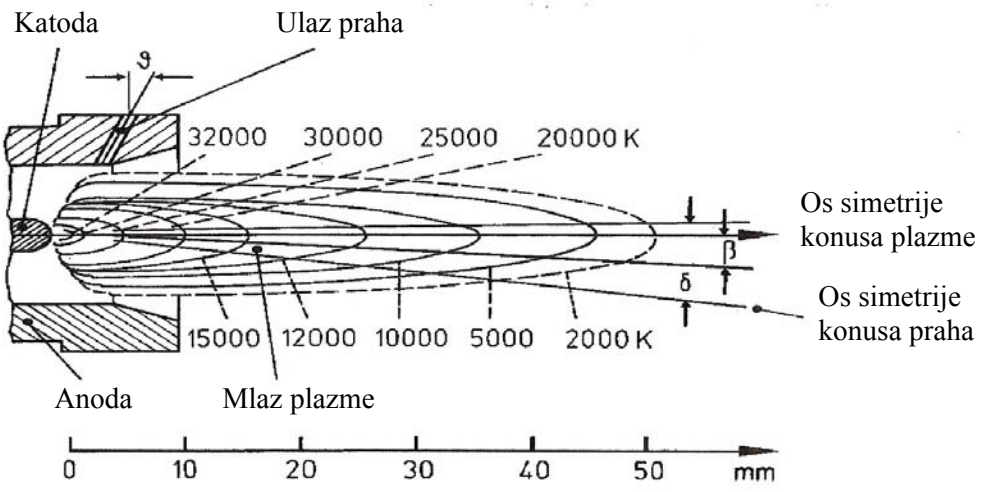


Slika 3.6. Primjer primjene i shema naštrcavanja plazmom, [42]

Luk se uspostavlja između cilindrične volframove katode i radijalne koncentrične bakrene anode koja ujedno može biti i mlaznica. Elektroni s katode reagiraju s molekulama i/ili atomima plina, uzrokujući disocijaciju ili ioniziranje plina koji se pretvara u plazmu. To znači da se molekule razbijaju u pojedine atome koji pritom gube elektrone iz vanjskih ljuski te stvaraju slobodne ione i elektrone [41].

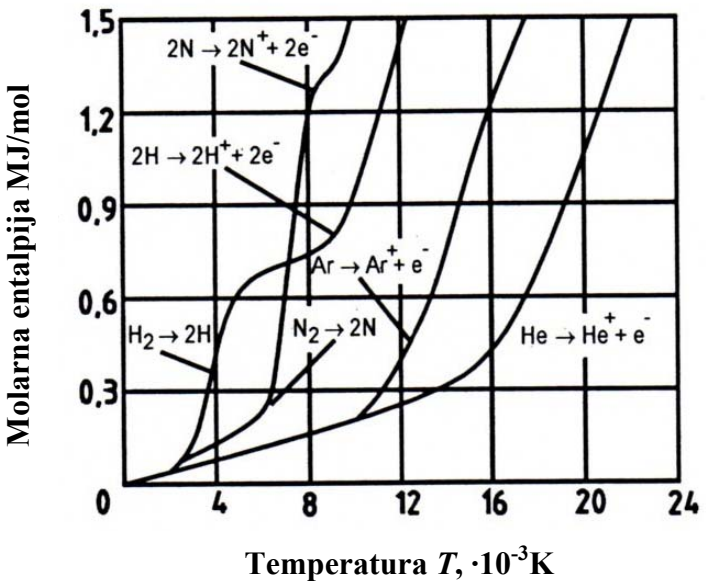
Plinovi ulaze u mlaznicu određenom brzinom i tlakom. Tlak i brzina uvedenog plina dovode do koncentracije i rotacije električnog luka. Dodatno se povišenje temperature u centru električnog luka pokreće toplinskim efektom potiska, koji je magnetskim silama još pojačan. Hlađenje elektroda i rubnih dijelova električnog luka proizvest će daljnu koncentraciju prijenosnog naboja u jezgru električnog luka. Tako se povećavaju gustoća energije i temperatura jezgre električnog luka.

Na otvoru mlaznice nastaje rekombinacija molekula nakon izlaska iz električnog luka i time otpada dovod energije. To znači da se disocirane molekule ponovno oblikuju u cjeline i slobodni elektroni zauzimaju svoj prvobitni položaj na ionima te ih neutraliziraju. Pri rekombinaciji oslobađaju se velike količine energije, a temperature u jezgri mlaza plazme mogu biti i više od 20 000 K (slika 3.7). Posljedica toga je, eksplozivna ekspanzija plina, prouzročena mlaznicom. Opisani postupak je pretvorba energije pri naštrcavanju plazma postupkom, tj. električna energija pretvara se u toplinsku i kinetičku energiju, koja se koristi za taljenje i ubrzavanje čestica naštrcavanja [41].



Slika 3.7. Raspodjela temperature u mlazu plazme, [39]

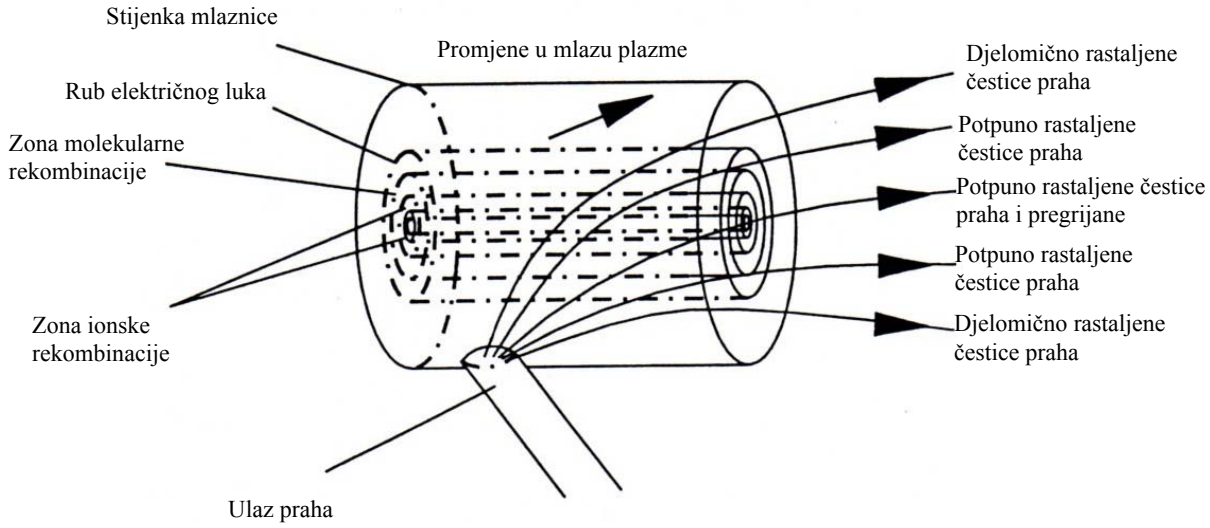
Oslobođena energija i temperatura plazme ovisit će uglavnom o fizikalnim svojstvima plinova koji se koriste. Najčešći plazma plinovi su: vodik, argon, helij, dušik i to njihove mješavine (2 plina od njih 4). Entalpija plinova govori o njihovu potencijalu zagrijavanja; entalpija monoatomnih plinova argona i helija značajno je niža nego entalpija dvoatomnih plinova vodika i dušika, a utjecaj na postignute temperature je obrnut (temperatura monoatomnih plinova puno je viša nego kod dvoatomnih). Na slici 3.8 prikazana je ovisnost molarne entalpije plinova argona, helija, vodika i dušika o temperaturi. Miješanjem monoatomnih i dvoatomnih plinova postiže se optimalno usklađenje s česticama naštrcavanja. Primjerice, u mješavini plinova argona i vodika, argon pridonosi manje (zbog njegova umanjena sastava topline) taljenju čestica naštrcavanja negoli vodik. Međutim, argon povoljno utječe na prenošenje impulsa i time na brzinu čestica zbog velike mase atoma. Nasuprot tome, vodik je najlakši plin i ima manji prinos pri povećavanju brzine čestice, ali zbog velikog sastava topline i zbog dobrog vođenja topline povećava taljivost čestica naštrcavanja [41].



Slika 3.8. Molarne entalpije plinova Ar, He, H_2 i N_2 kao funkcija temperature [41]

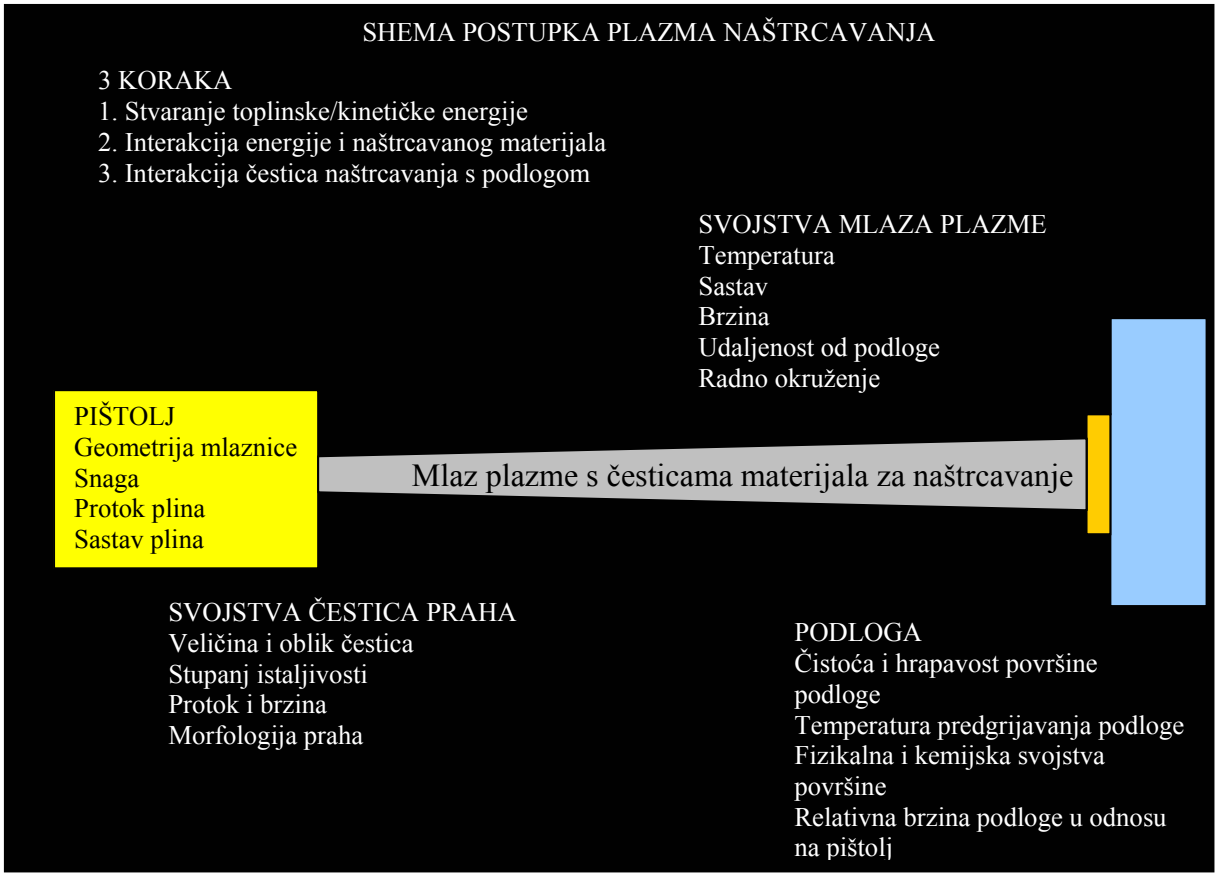
Polazni materijal (najčešće prah) se fluidizira u nosivom plinu i ubrizgava u mlaz plazme visoke energije. Mjesto ubrizgavanja praha ovisit će o konstrukciji pištolja i može biti postavljeno pod različitim kutovima u odnosu na os mlaza. Brzina rastaljenih čestica kreće se od 300 do 700 m/s, ovisno o postupku, plinovima i polaznom materijalu za dobivanje sloja. Zbrajanje radijalnih i aksijalnih brzina čestica zajedno sa svojstvima praha (raspodjela veličine,

gustoća, itd.) utječu na različite putanje čestica mlazom plazme, te se postiže i nejednoliko taljenje kao što je prikazano na slici 3.9. Manje čestice praha jedva stižu u zonu jezgre mlaza plazme zbog smanjene kinetičke energije, dok prevelike čestice prolaze kroz mlaz plazme bez da se u potpunosti rastale.



Slika 3.9. Različite putanje čestica naštrcavanja u mlazu plazme [41]

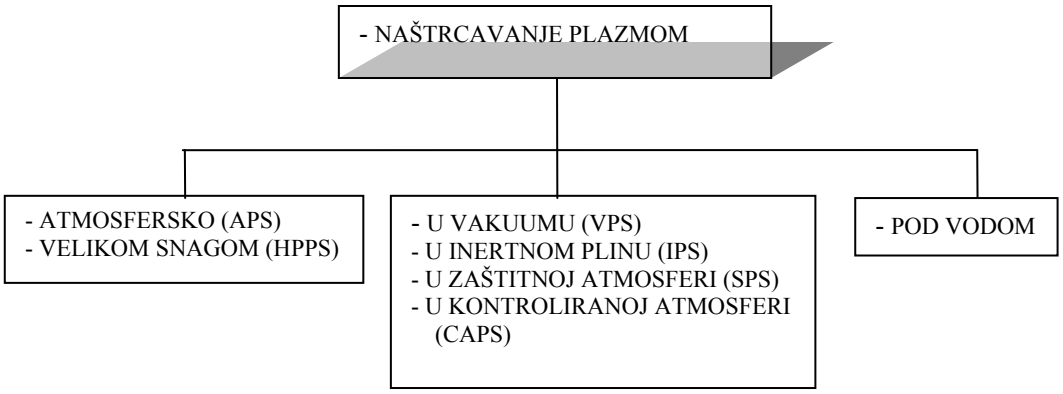
Nepodudaranje osi simetrije (kut β na slici 3.7) mlaza plazme i čestica praha ovisi o svojstvima praha i uvjetima ubrizgavanja, [39]. Osim ovih razloga, do nepodudaranja osi simetrije mlaza plazme i čestica praha dolazi i zbog gravitacije tj. prah ima svoju masu za razliku od mlaza plazme. Ako je kut ubrizgavanja praha (υ na slici 3.7) veći od 0, povećava se vrijeme prolaza čestica praha područjem viših temperatura plazme i tako poboljšava taljenje materijala s visokim talištem. Pod negativnim kutom υ ubrizgavaju se prahovi metala nižeg tališta ili plastike u vanjsko područje mlaza plazme nižih temperatura. Na slici 3.10. prikazana je međuovisnost parametara postupka naštrcavanja plazmom.



Slika 3.10. Utjecajni čimbenici na postupak naštrcavanja plazmom, [43]

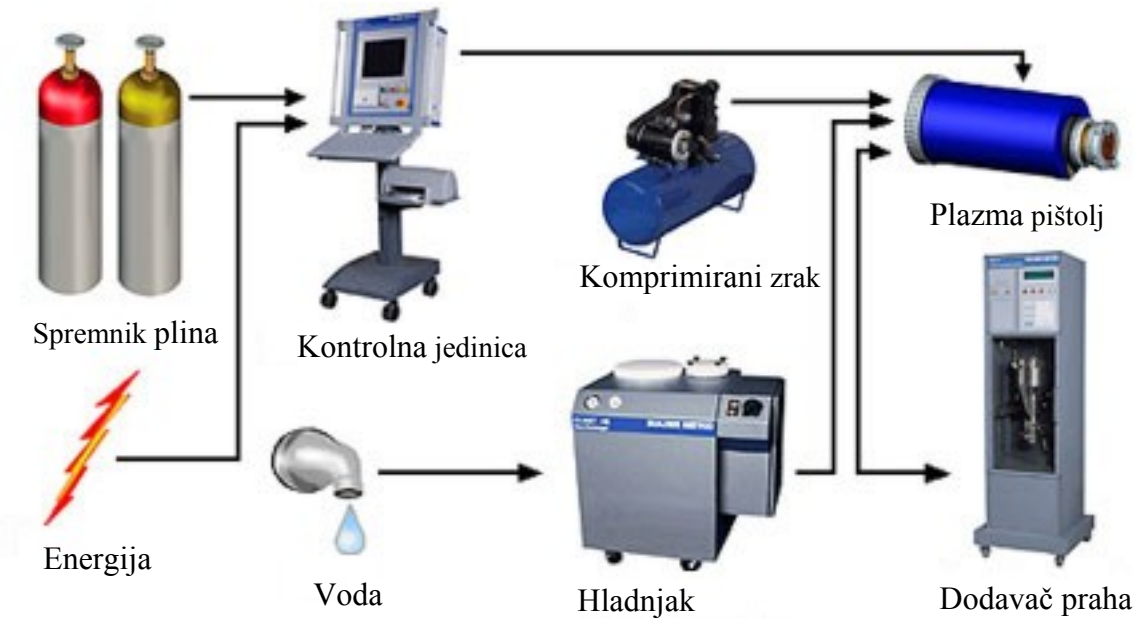
Na konačnu debljinu sloja (od 50 do 250 μm) utječu intenzitet istjecanja praha, brzina mlaza plazme kao i broj prolaza. S obzirom na geometrijske uvjete toplinskog naštrcavanja ("*line of sight process*"), za naštrcavanje su prikladni lako dostupni dijelovi predmeta kao i rotirajući predmeti bez utora. Kod automatiziranog postupka toplinskog naštrcavanja, podloga položena na stolu za naštrcavanje giba se određenom brzinom u odnosu na pištolj, dok kod ručnog postupka podloga na stolu miruje, a pištolj se pomiče određenom brzinom.

Specijalne vrste pištolja koriste se za naštrcavanje cijevi s unutarnje strane promjera do približno 40 mm. Na slici 3.11. prikazani su različiti postupci naštrcavanja plazmom, s obzirom na primijenjenu atmosferu i tlakove, a na slici 3.12. sustav atmosferskog naštrcavanja plazmom.



Okruženje	*Zrak*	*Inertni plin*	*Voda*
Tlak okruženja	*1 bar*	*<1 bar* *>1 bar*	*>1 bar*

Slika 3.11. Podjela postupaka naštrcavanja plazmom, [39]



Slika 3.12. Sustav atmosferskog naštrcavanja plazmom, [44]

3.2.1. Atmosfersko naštrcavanje plazmom

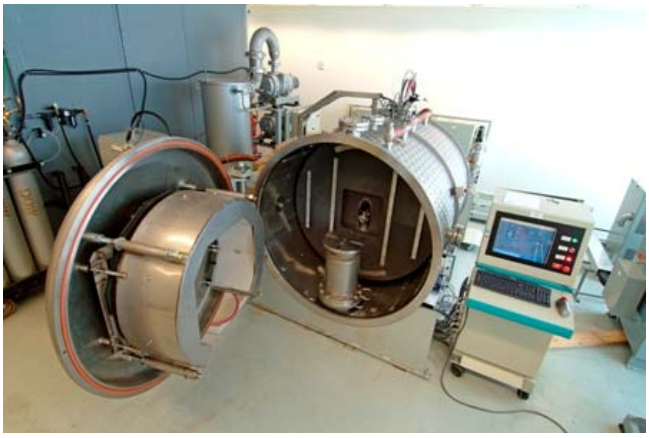
Atmosfersko naštrcavanje plazmom (engl. *atmospheric plasma spraying,* APS) [39] najčešće se koristi zbog ekonomskih prednosti. Postupak se provodi na zraku bez zaštitne atmosfere i rastaljene čestice mogu reagirati sa zrakom, što ograničava upotrebu jer se u prevlaci pojavljuju oksidni uključci. APS postupak se primjenjuje najčešće za nanošenje prevlaka od oksidne keramike, otporne na trošenje i koroziju u tekućem i plinovitom okolišu. Nanose se i metali te neke legure neosjetljive na oksidaciju. Poroznost je od 1 do 5 %, a razmak između uređaja i podloge je od 100 do 150 mm, ovisno o materijalima i parametrima naštrcavanja.

3.2.2. Atmosfersko naštrcavanje plazmom velikim brzinama

Atmosfersko naštrcavanje plazmom velikim brzinama (engl. *high velocity plasma spraying, high power plasma spraying,* HPPS) [39] zapravo je poboljšanje postupka atmosferskog naštrcavanja plazmom. Postupkom HPPS dobivaju se prevlake keramičkih materijala visokog tališta, veće gustoće i boljeg prianjanja na podlogu. Prednosti postupka se pojavljuju pri naštrcavanju velikim energijama (200 kW), većim protocima plina i većim brzinama nanošenja. Tipični primjer primjene ovog postupka je nanošenje kromova oksida (Cr_2O_3) na valjke za tiskanje.

3.2.3. Naštrcavanje plazmom u vakuumu

Naštrcavanje plazmom u vakuumu (engl. *vacuum plasma spraying,* VPS *ili low pressure plasma spraying,* LPPS) je postupak koji se odvija u komori sa sniženim tlakom [39].



Slika 3.13. Postrojenje za naštrcavanje plazmom u vakuumu, [45]

Postupak nanošenja prevlake počinje kada se u komori postigne tlak 10^{-1} mbara, te nakon dodavanja inertnog plina tlaka 50 - 400 mbara. Kako bi se u komori održavao konstantni radni tlak, postoji sustav pumpi koje uklanjaju ubrizgane plinove. Prednost postupka VPS je mogućnost čišćenja površine podloge (naročito oksidnih slojeva) kao i predgrijavanje podloge, što utječe na bolju adheziju. Veća turbulencija mlaza plazme događa se samo na većim udaljenostima od mlaznice, što omogućava povećanje područja s visokim temperaturama. Smanjenje gustoće energije se djelomično može kompenzirati povećanjem tlaka u komori većim od 200 mbara. Materijal podloge jače se zagrijava zbog nemogućnosti odvođenja topline okolišem niskog tlaka, što utječe na bolju prionjivost zbog bolje difuzije. Također se mogu smanjiti i naprezanja radi hlađenja. Udaljenost od uređaja do površine podloge na koju se nanosi sloj iznosi od 250 do 300 mm, a poroznost slojeva je približno 1 %. Industrijska primjena VPS postupka je u potpunosti automatizirana.

U usporedbi s APS postupkom, VPS postupak prema [39] ima sljedeće prednosti:

- Smanjena mogućnost oksidacije i materijala podloge i polaznog materijala sloja. Zato se mogu obrađivati materijali osjetljivi na oksidaciju kao npr., materijali otporni na visoke temperature.
- Zbog nižeg tlaka u komori, smanjena je oksidacija čestica i podloge, a time se postiže bolja čvrstoća prianjanja, bolja gustoća i manji sadržaj oksidnih uključaka.

Postoje i nedostaci VPS postupka:

- Troškovi postizanja vakuumskih uvjeta su visoki.
- Vrijeme potrebno za VPS postupak je duže nego za APS postupak, s tim da se još naknadno mora ukloniti naštrcani materijal prevlake iz komore.
- U slučajevima nanošenja prevlaka na podloge s niskim talištem, odvođenje topline konvekcijom u komori je sporo.

Posljednjih godina postupak VPS prilično se uspješno primjenjuje za nanošenje legura MCrAlY na dijelove avionskih motora ili plinske turbine (npr., lopatice turbine ili dijelovi koji se nalaze u području visokih temperatura). Uobičajena debljina prevlaka je od 100 do 150 μm. Prilično visoka cijena jedne lopatice turbine opravdava upotrebu skupog VPS postupka, jer je osigurana korozijska otpornost na visokim temperaturama bez promjene dimenzija lopatice.

Kako bi se postigla visoka produktivnost postupka, lopatice turbine obrađuju se jedna za drugom po sistemu trake.

Kada se koristi argon, moguće je dobiti čiste podloge, ako se radi o električki vodljivim materijalima. Kada je materijal podloge katoda (negativan) u odnosu na pištolj plazme, većina tankoga oksidnog sloja se lokalno i vrlo brzo ispari zbog katodnog pražnjenja. Taj fenomen čišćenja jedan je od glavnih razloga uspješne komercijalne primjene postupka VPS za turbine.

3.2.4. Naštrcavanje plazmom u inertnoj atmosferi

Postupak naštrcavanja plazmom u inertnoj atmosferi (engl. *inert-gas plasma spraying,* IPS), se prema [39] razlikuje od VPS postupka samo po tome što se nakon pražnjenja u komoru ubacuje inertni plin (argon, dušik) tlaka 1 bar. Time su spriječene reakcije oksidacije materijala podloge i materijala prevlake.

3.2.5. Naštrcavanje plazmom u zaštitnoj atmosferi

Naštrcavanje plazmom u zaštitnoj atmosferi (engl. *shrouded plasma spraying,* SPS), prema [39], postupak je koji se koristi za manje zahtjevne primjene. Ne postoji komora i pumpni sustav, nego neionizirani inertni plin koji okružuje i štiti mlaz plazme od atmosfere s kisikom, a također poboljšava i hlađenje podloge.

3.2.6. Naštrcavanje plazmom u kontroliranoj atmosferi

Naštrcavanje plazmom u kontroliranoj atmosferi (engl. *controlled atmosphere plasma spraying,* CAPS) je kombinacija naštrcavanja plazmom u vakuumu VPS i naštrcavanja plazmom u inertnom okolišu IPS [39]. Prednost ovog postupka je da se u jednom koraku mogu nanositi prevlake s postupkom VPS i IPS i koristiti materijale s visokim tlakovima isparavanja.

3.2.7. Specijalni postupci

Reaktivno naštrcavanje plazmom (engl. *reactive plasma spraying*) postupak je u kojem se polazni materijal prevlake ubrizgava u mlaz plazme kao za VPS postupak [39]. Razlika je što se na kraju mlaznice u mlaz plazme dodaje reaktivni plin koji kemijski reagira s rastaljenim česticama praha. Na taj način se dobije TiC, reakcijom Ti praha s metanom CH_4, te se zbog vrlo kratkog vremena reakcije TiC raspršiti u sloju. Fino raspršena tvrda faza u prevlaci povoljno djeluje na trošenje. Ovaj postupak je još u istraživačkoj fazi i tek se razvija, a optimalni parametri postupka dobiveni su za inertnu atmosferu niskog tlaka.

Dijamantne prevlake naštrcane plazma postupkom (engl. *diamond coatings by plasma spraying process*) mogu se nanijeti na različite materijale podloga jer plazma omogućava prijeko potrebne toplinske uvjete za sintezu dijamanata. Razlog upotrebe dijamantnih slojeva njihova su odlična svojstva: visoka tvrdoća i veoma dobra toplinska vodljivost. Primjenjuju se u područjima od elektronike do alata. Za razliku od reaktivnog naštrcavanja plazmom, u mlaz plazme ne ubrizgava se prah nego plin ugljikovodik, npr. metan. Zbog visoke entalpije plamena plazme, plin se raspada i nanosi u obliku dijamantne i grafitne strukture na podlogu. Zbog visokog sadržaja vodika u plamenu plazme kao i zbog visoke entalpije stvara se atomarni vodik koji djelomično nagriza grafit. Na taj način se mogu nanijeti čiste dijamantne prevlake s brzinama nanošenja od 80 μm/h i to na materijale s visokim talištem, jer temperatura podloge iznosi i do 1000ºC. Podloga se mora intenzivno hladiti, a najbolji rezultati su se postigli nanošenjem prevlaka na podloge od karbidotvoraca (Mo, Si, W i Ti), [39].

4. SOL-GEL POSTUPAK

4.1 . Općenito o sol-gel postupku

Posljednjih godina sol-gel postupak dobiva sve više na važnosti na području stakla i keramike. Iako je otkriven u kasnim 1800-tim i intenzivno istraživan u ranim 1930-im, obnovljeno zanimanje za ovim postupkom počinje u 1970-im, kada su formirani monolitni anorganski gelovi na niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja. Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjne tvrdoće, prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti [46].

Sol-gel postupak, kao što i naziv govori, uključuje stvaranje anorganskih mreža formiranjem koloidne otopine (sol) i geliranje sola tj. formiranje trodimenzionalne mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice promjera od jedan do nekoliko stotina nanometara koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal. Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida su atomi metala vezani s različitim reaktivnim ligandima (atomske skupine vezane na centralni atom metala). Zbog svoje brze reakcije s vodom najčešće se koriste metalni alkoksidi (koji se dobivaju u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se preko atoma kisika veže metal). Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksilan i tetraetoksilan. Uz Si-alkokside često se koriste i aloksidi titana, aluminija, bora i dr. [46]. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se koriste i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Osim prekursora početna otopina sastoji se od otapala i različitih aditiva.

Na funkcionalnoj nivou obično se koriste tri reakcije za opisivanje sol-gel postupka:

- hidroliza metalnog aloksida,
- kondenzacija alkohola,
- kondenzacija vode.

Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.

Općenitim jednadžbama prikazane su reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode tijekom sol-postupka [47]:

Hidroliza $M\text{-}O\text{-}R + H_2O \rightarrow M\text{-}OH + R\text{-}OH$ (1)

Kondenzacija vode $M\text{-}OH + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$ (2)

Kondenzacija alkohola $M\text{-}O\text{-}R + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + R\text{-}OH$ (3)

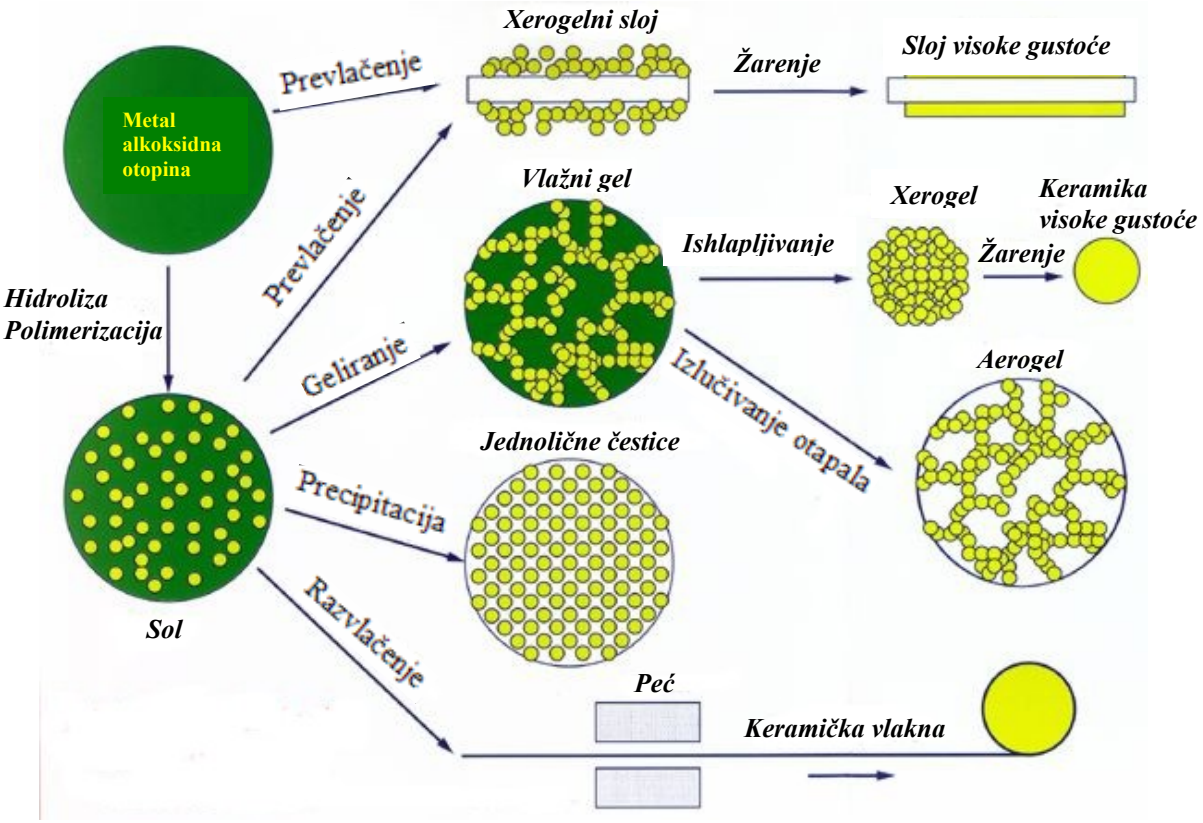
$(M = Si, Zr, Ti)$

U reakcijama hidrolize, dodatkom vode, zamjenjuje se alkoksidna skupina (OR) s hidroksilnom skupinom (OH). Kondenzacija uključuje M-OH skupinu i stvaranje veze M-O-M, uz nusprodukt vodu, gdje je M metal koji sudjeluje u reakciji. Čimbenici kao što su: pH, molarni omjer H_2O/M i katalizatori mogu ubrzati završetak hidrolize prije nego što započne reakcija kondenzacije. Kako broj M-O-M veza raste, individualne molekule se povezuju u čestice sola (koloidna otopina). Polimerizacijom se dalje čestice sola međusobno povezuju u mrežu stvarajući gel (engl. *wet gel*).

Nakon faze geliranja slijedi sušenje:

- ako se sušenje odvija na zraku i dobiva se porozni materijal - *xerogel*.
- ako se gel suši kod super kritičnih uvjeta dobiva se - *aerogel* [46].

Na slici 4.1. prikazane su različite tehnologije sol-gel postupka.



Slika 4.1. Tehnologije sol-gel postupaka i njihovi proizvodi, [48]

Svojstva pripravljenih anorganskih mreža posljedica su mnogih čimbenika koji utječu na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije, kao što su pH, temperatura i vrijeme reakcije, koncentracija reagenata, vrsta i koncentracija katalizatora, temperatura i vrijeme sazrijevanja, te sušenje [46].

Sol-gel postupkom se proizvode keramički prašci, vlakna, prevlake, i sl. Postupak pruža mogućnost industrijske primjene nanošenja tankih prevlaka na različite podloge, [49]. Sol - gel postupak pripreme tankih oksidnih prevlaka, ima mnoge prednosti:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna upotreba vakuuma,
- niska cijena,

- visoka prilagodljivost i izvedivost,
- dobivanje jednolike debljine prevlaka,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

Zaštita materijala od korozije jedna je od primjena ZrO_2, SiO_2, TiO_2 i CeO_2-TiO_2 sol-gel prevlaka. Među tim prevlakama ZrO_2 je posebno djelotvorna, [50].

Postoje različite tehnike prevlačenja sol-gel postupkom [51]: uranjanje, naštrcavanje, izlijevanje, rotiranje, kapilarno prevlačenje, valjanje, tiskanje, kemijsko prevlačenje. Sol-gel postupci tehnikom valjanja, tiskanja i kemijskog prevlačenja imaju specifičnu primjenu u industriji stakla. Ovi postupci se mogu ponavljati za postizanje deblje prevlake (do 1 - 2 μm), čak i na vrlo velikim površinama i to jednoj ili obje strane uzorka.

Svaka od navedenih tehnika postupka sol-gel zahtijeva čisto radno okružje u kojem se postupak odvija. Tekućina za prevlaku treba biti filtrirana a površina uzoraka na koju se nanosi prevlaka mora imati što manju hrapavost (glatko ispolirana, engl. *mirror polished*).

4.2. Tehnike sol-gel postupka

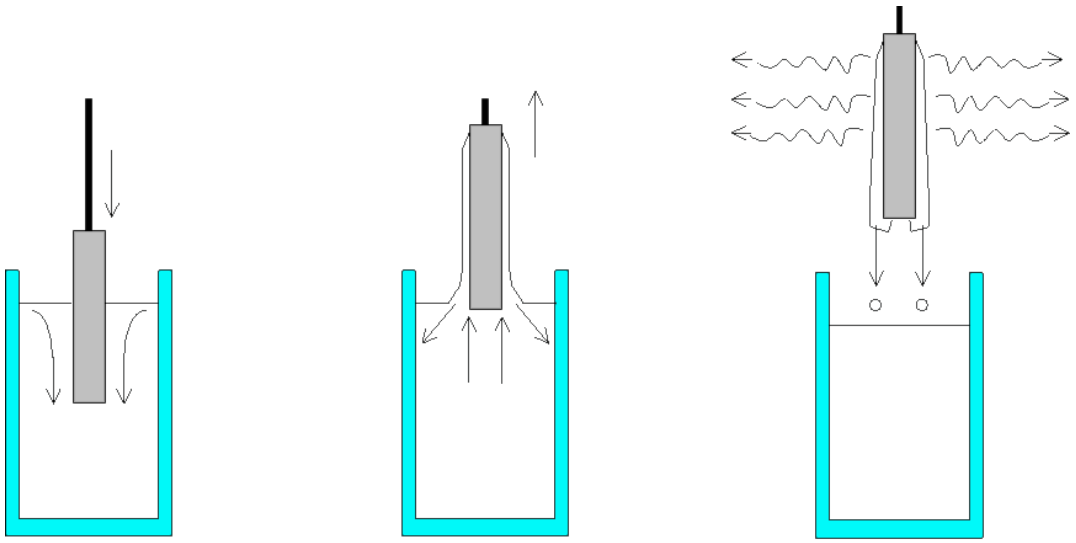
4.2.1. Uranjanje

Postupak uranjanja (engl. *dip coating*) je postupak u kojem se podloga uranja u tekućinu i nakon toga izvlači kontroliranom brzinom pri određenoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina prevlačenja je uglavnom određena brzinom izvlačenja, koncentracijom i viskoznošću tekućine.

Ovaj se postupak sastoji od tri faze:

- uranjanje podloge u otopinu prevlake,
- formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge i
- geliranje prevlake isparavanjem otapala.

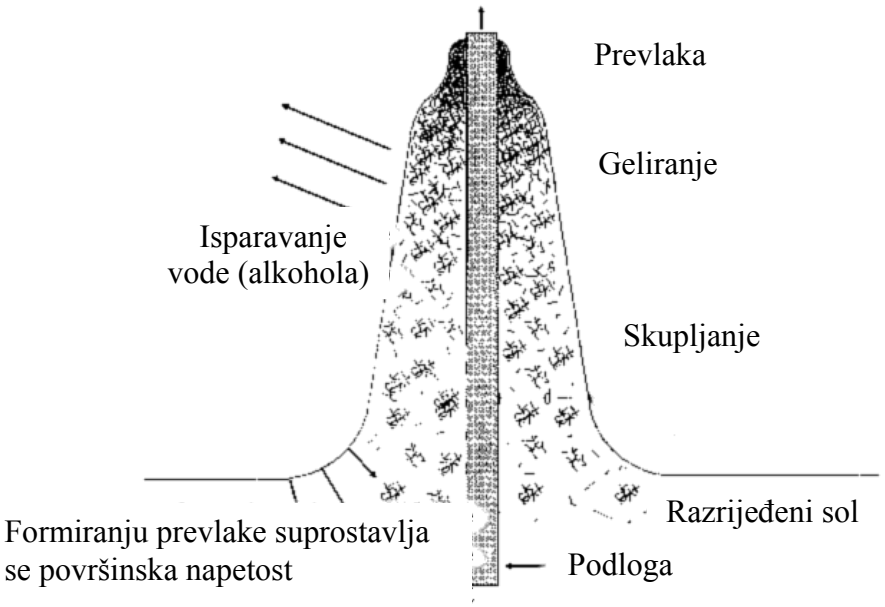
Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja prikazan je na slici 4.2.



a) Uranjanje b) Formiranje vlažnog sloja c) Isparavanje otapala (geliranje)

Slika 4.2. Koraci u postupku uranjanja, [52]

Ako je za prevlačenje izabran reaktivni sustav koji koristi alkokside ili pre-hidrolizirani sustavi - tzv. solovi, kontroliranje atmosfere je nužno. Daljnja destabilizacija sola isparavanjem otapala, dovodi do faze geliranja i oblikovanja tanke prevlake, kao što je prikazano na slici 4.3.

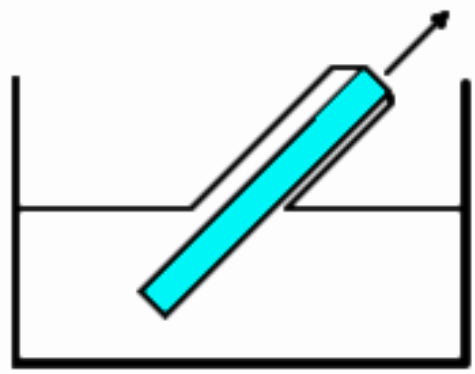


Slika 4.3. Proces geliranja tijekom postupka uranjanja, dobiven isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola, [52]

U pravilu, sol čestice se stabiliziraju slijedeći Sternova energetska razmatranja. Prema toj teoriji proces geliranja može se objasniti približavanjem nabijenih čestica na udaljenost ispod potencijala odbijanja. Tada se odbijanje mijenja u privlačenje, što dovodi do geliranja. Dobiveni gel tada mora biti zgusnut toplinskim putem, a temperatura zgušnjavanja ovisi o sastavu.

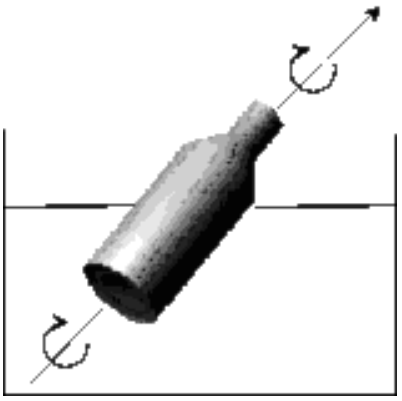
Osim osnovnog postupka uranjanja koji se koristi kod velikih površina i složenih geometrijskih oblika, u posljednje se vrijeme pojavljuju neke nove modifikacije postupka uranjanja:

- Uranjanje pod kutom (engl. *angle dependent dip coating*). Kod ovog postupka debljina prevlake ovisi o kutu između podloge i površine tekućine. Različite debljine prevlaka mogu biti dobivene na gornjoj i donjoj strani podloge. Na taj način može se reducirati broj uranjanja, a da se postignu slična svojstva. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom prikazan je na slici 4.4.



Slika 4.4. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom, [52]

- Uranjanje uz okretanje (engl. *dip coating and revolving*). Za zakrivljene površine razvijena je modifikacija postupka uranjanja koja se naziva uranjanje uz okretanje. Ovaj postupak prikazan je na slici 4.5.



Slika 4.5. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja i okretanja, [52]

Modifikacije postupka uranjanja koriste se za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana, gdje se vlakna provlače kroz tekućinu prevlake (uglavnom polimeri) za zaštitu površine od mehaničkih oštećenja. Kod opisa postupka uranjanja treba spomenuti i vrlo "stari", desetljećima korišteni, postupak prevlačenja u industriji kristala za proizvodnju obojenih pehara i vinskih čaša. To je tzv. "blic-postupak", gdje se vrući komad neobojenog stakla uranja u obojenu, staklenu talinu istoga osnovnog sastava kao i neobojeno staklo te se nakon uranjanja ispuhuje u konačni oblik.

4.2.2. Naštrcavanje

Postupak naštrcavanja (engl. *spray coating*) često se koristi u industriji organskih lakova. Naštrcavanje ima nekoliko prednosti u odnosu na uranjanje, a to su mogućnosti prevlačenja nepravilnih oblika, realizirana brzina prevlačenja deset puta je veća i gubitak sola je manji [52].

4.2.3. Izlijevanje

U postupku izlijevanja (engl. *flow coating*) tekući sustav prevlake se lijeva preko podloge. Debljina prevlake ovisi o kutu nagiba podloge, gustoći tekuće prevlake i brzini isparavanja otapala. Ovaj postupak koristi se za prevlačenje automobilskih stakala tvrdim prevlakama od polikarbonata. Prednost ovog postupka je što se neravne i velike podloge mogu lako prevlačiti [52].

4.2.4. Rotiranje

Kod postupka rotiranja (engl. *spin coating*) podloga rotira oko osi, a rotacija mora biti okomita na površinu prevlačenja. Postupak je razvijen za tzv. rotaciju na staklu u mikroelektronici i za prevlačenje podloga s rotacijskom simetrijom, npr. optičke leće. Homogene debljine prevlaka mogu se dobiti čak i na neravnim podlogama. Debljina ovisi o kutnoj brzini, viskoznosti i brzini isparavanja otapala.

Postupak rotiranja sastoji se od nanošenja sola, rotiranja te prestanka rotiranja i geliranja isparavanjem otapala [52].

4.2.5. Kapilarno prevlačenje

Kod postupka kapilarnog prevlačenja (engl. *cappilary coating*) cilindar se kreće po površini podloge bez fizičkog kontakta. Između njih se nalazi otopina koju cilindar razmazuje po površini.

Glavna prednost ovog postupka u odnosu na prethodne je taj što sav materijal prevlake može biti iskorišten. Prevlaka ima veliku jednoličnost debljine. Ovaj se postupak koristi za ravne površine podloga [52].

Osim ovih postupaka sol-gel tehnologije treba spomenuti i postupke valjanja, tiskanja i kemijskog prevlačenja koji imaju specifičnu primjenu u industriji stakla.

5. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalni dio istraživanja podijeljen je u dva dijela. Prvi dio sadrži izradu ispitnih uzoraka, materijalografsku analizu i ispitivanje mehanička svojstva (tvrdoća i modul elastičnosti) izrađenih prevlaka.

Drugi dio istraživanja obuhvaća mikroabrazivna ispitivanja, "*Ball on disc*" ispitivanja i ispitivanje čvrstoće veze između prevlake i podloge testom brazdanja ("*Scratch test*"), što je također jedan od pokazatelja otpornosti prevlaka na trošenje.

5.1. Izrada ispitnih uzoraka

5.1.1. Ispitni uzorci

Kao podloga za nanošenje prevlake Al_2O_3 odabran je martenzitni nehrđajući čelik oznake prema EN-u X22CrMoV121. Odabrani se čelik koristi za izradu lopatica parnih turbina. Kemijski sastav podloge određen je na uređaju SPECTRUMAT-750 GDS Leco, u Laboratoriju za kemijsku analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Rezultati su prikazani u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Kemijski sastav podloge

Kemijski element	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
Postotak (%) mase	0,25	0,017	0,008	0,4	0,65	12,08	0,64	0,95	0,36

Kako bi se poboljšala tribomehanička svojstva odabranoga čeličnog materijala, postupkom plazma naštrcavanja nanijet će se aluminijeva oksidna prevlaka. Kao postupak toplinskog naštrcavanja odabran je plazma postupak zbog svojih dobrih obilježja u primjeni, kada se zahtijeva otpornost na trošenje i koroziju. Ovaj postupak koristi se i kod prevlaka koje služe kao toplinska barijera (eng. *thermal barrier coating,* TBC), osobito s aluminijevim oksidom kao materijalom prevlake. Jedan od razloga odabira ovog postupka toplinskog naštrcavanja je i suradnja u okviru znanstvenih projekata COST-a te mogućnosti korištenja uređaja i opreme koje posjeduju njegove članice.

S obzirom da su plazma postupkom naštrcane Al_2O_3 prevlake u svojoj strukturi porozne, problem površinskog poroziteta pokušat će se riješiti sol-gel postupkom. Sol-gel postupak koristi se za slojeve dobrih toplinskih i kemijskih svojstava, jeftiniji je od npr. postupka PVD, a i uređaj za sol-gel nalazi se u Laboratoriju za kemijsku analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Uzorci za ispitivanje su dimenzija 25 x 18 x 18 mm. Predviđeno je ispitivanje tri različite temperature žarenja u procesu dobivanja prevlake sol-gel postupkom i unutar jedne temperature (700ºC) dvije debljine, pa su tako i uzorci podijeljeni u četiri skupine. U svakoj skupini su po dva uzorka.

Površina čelične podloge je ohrapavljena pjeskarenjem (*Ra* = 5.5 - 6 μm) i očišćena radi bolje prionjivosti prevlake Al_2O_3 u postupku plazma naštrcavanja.

Prema istraživanjima iz literature [19, 20, 21, 22, 23, 24], za nanošenje prevlake ZrO_2 sol-gel postupkom podloga (Al_2O_3 prevlaka) treba biti brušena, glatko polirana (engl. *mirror polished*) i ultrazvučno očišćena. Hrapavost površine mjerena je u Laboratoriju za mehanička ispitivanja, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu korištenjem radnog etalona hrapavosti - model: tip C proizvođača Taylor Hobson. Ustanovljeno je da nema značajne razlike u hrapavosti uzoraka, te da je srednja vrijednost vertikalnog parametra hrapavosti *Ra* ~ 0,14 μm.

5.1.2. Nanošenje tribeloških prevlaka

Na osnovni materijal plazma naštrcavanjem nanesena je prevlaka Al_2O_3, a na nju sol-gel postupkom ZrO_2 prevlaka.

5.1.2.1. Aluminij oksidne (Al_2O_3) prevlake

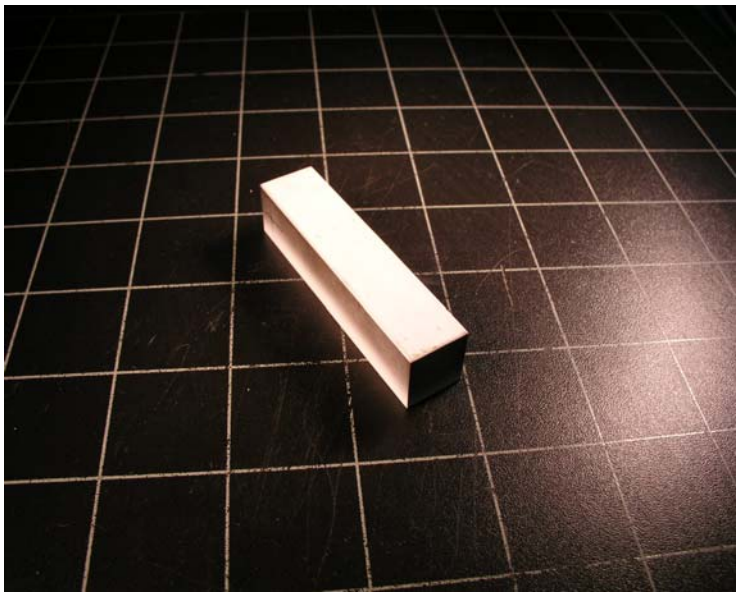
Al_2O_3 prevlake izrađene su u švicarskom laboratoriju Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research - EMPA THUN, postupkom plazma naštrcavanja.

Parametri postupka plazma naštrcavanja su sljedeći:

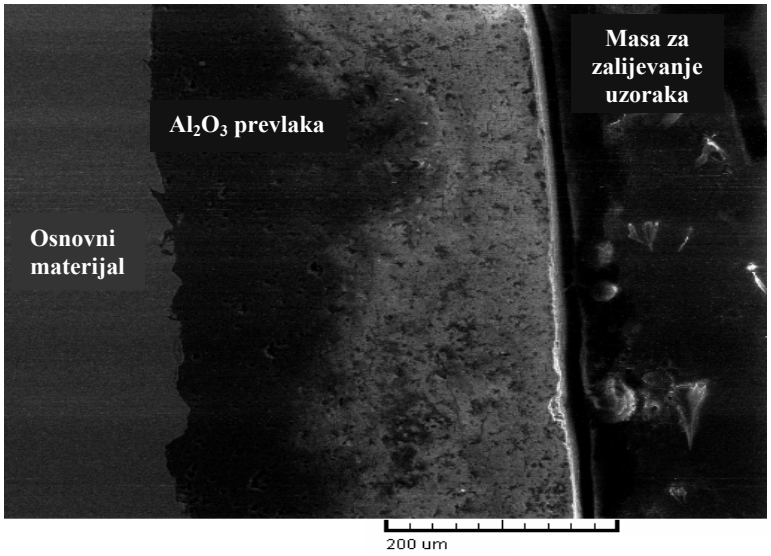
- prašak naštrcavanja: Al_2O_3
- veličina čestica praška naštrcavanja:
  D90 = - 25 μm (90% čestica je je ispod (-) 25 μm);
  D10 = + 5 μm (sve čestice, osim njih 10%, su iznad (+) 5μm),

- hrapavost podloge: Ra = 5,5 – 6 μm,
- udaljenost pištolja s = 100 mm,
- električna energija P = 45,3 kW,
- plin = argon i vodik (~1:4),
- tlak u komori = atmosferski,
- predgrijavanje podloge (2x) do 330 °C
- debljina prevlake: d = 350 μm.

Na slikama 5.1. i 5.2. prikazan je uzorak s aluminijevom oksidnom prevlakom te poprečni presjek istog uzorka.



Slika 5.1. Uzorak s Al_2O_3 prevlakom



Slika 5.2. Poprečni presjek uzorka s Al_2O_3 prevlakom

5.1.2.2. Cirkonij oksidne (ZrO_2) prevlake

Nakon što je postupkom plazma naštrcavanja pripremljena čelična podloga prevučena aluminijevom oksidnom prevlakom, svi su se uzorci sol-gel postupkom uranjali u otopinu cirkonijeva oksida (ZrO_2). Cjelokupni postupak pripreme gela i nanošenja prevlake na prevlaku proveden je u Laboratoriju za kemijsku analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

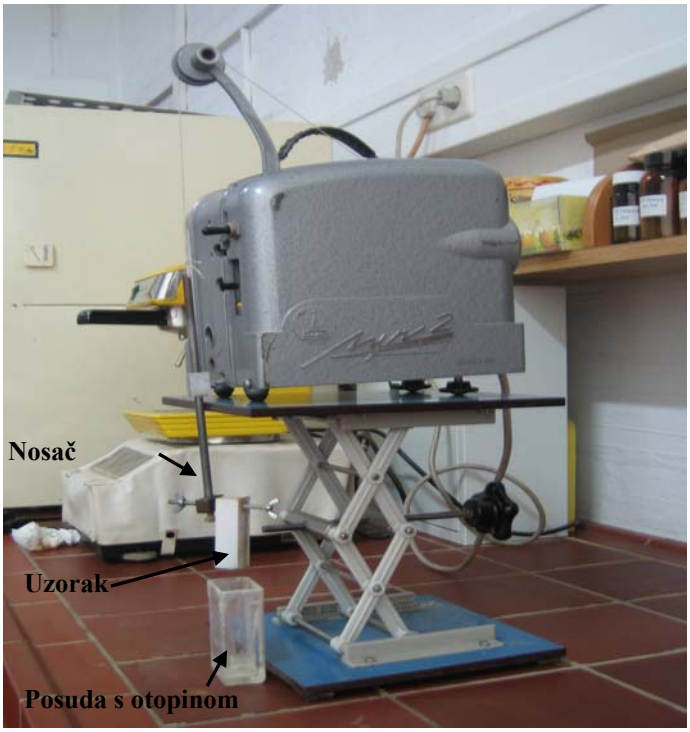
Sol-gel proces taloženja prevlake ZrO_2 obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije Zr-alkoksida, koje se mogu pojednostavljeno prikazati na sljedeći način:

$$Zr(OR)_4 + H_2O \rightarrow Zr(OH)(OR)_3 + ROH \qquad \textit{hidroliza}$$

$$(OR)_3 Zr(OH) + (OH)Zr(OR)_3 \rightarrow (OR)_3 Zr - O - Zr(OR)_3 + H_2O \qquad \textit{kondenzacija}$$

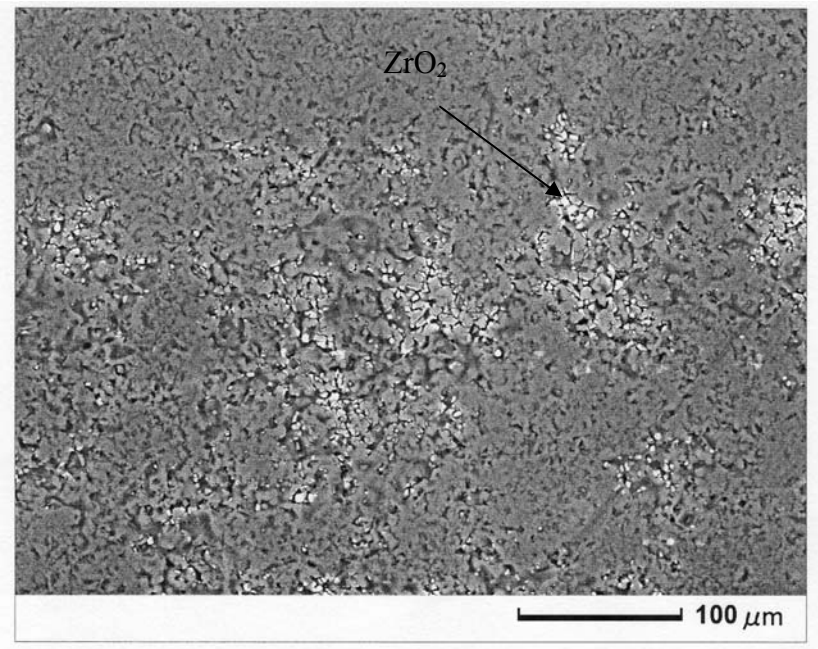
Prema podacima iz literature [20,21,37], u radu je kao Zr-prekursor upotrijebljen cirkonijev n-butoksid, $Zr(O\text{-}nC_4H_9)_4$, stabiliziran s acetil-acetonom, a djelomična stabilizacija tetragonske odnosno kubične modifikacije ZrO_2 provedena je dodatkom 3 % Y_2O_3, koji je u sustav dodan u obliku itrijeva acetat hidrata, $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$, prethodno otopljenog u propanolu. Dodana je i vodena otopina nitratne kiseline.

U fazi geliranja, polimerizacijom su se sitne čestice koje se nalaze u koloidnoj otopini (čestice sola) međusobno oblikovale u mrežu i nastao je gel. U ovako nastalu otopinu, uranjali su se i izvlačili uzorci konstantnom brzinom 2 mm/s, pomoću uređaja prikazanog na slici 5.3.



Slika 5.3. Uređaj za uranjanje uzoraka

Nakon faze geliranja provedeno je sušenje na zraku, te u sušioniku pri temperaturi 120ºC u trajanju od 30 min, kod kojeg su hlapiva, pod utjecajem povišene temperature, isparila iz gela. Nakon svakog sušenja na zraku i u sušioniku, sloj se žario na odabranim temperaturama (400ºC, 700ºC i 1000ºC). Ovakvom se postupku pristupilo zbog toga što se u pokušaju da se slojevi (4 sloja) samo suše na 120ºC i nakon posljednjeg uranjanja žare na temperaturi 700ºC, nije dobila prevlaka nego tragovi prevlake ZrO_2 na Al_2O_3 prevlaci (slika 5.4.). U literaturi je pronađen članak gdje se koristi ovakav postupak, ali potrebno je sušenje svakog sloja na višoj temperaturi od 120ºC, npr. na temperaturi 380ºC [27].



Slika 5.4. Tragovi ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 prevlaci

Kristalizacija i rast zrna provedena je toplinskom obradbom (žarenje) u Laboratoriju za toplinsku obradbu - Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, pri različitim temperaturama: 400ºC, 700ºC i 1000ºC, u trajanju od 2 sata. Ove temperature su odabrane prema izvorima [20, 21, 23, 37, 53], gdje se istraživao utjecaj temperature na cjelovitost prevlaka (nepopucanost) i debljinu prevlaka na čeličnoj podlozi. Ugrijavanje na temperaturu žarenja i hlađenje s te temperature provedeno je brzinom ~ 60º/h. Postupci uranjanja, sušenja i žarenja ponavljali su se četiri puta, a kod temperature žarenja 700ºC četiri i osam puta da bi se vidio utjecaj broja slojeva tj. debljina prevlake. Parametri taloženja dani su u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Parametri postupka nanošenja ispitnih prevlaka

Oznaka uzorka	**4**	**3**	**D**	**C**	**7**	**A**	**8**	**70**	**0**
Temperatura žarenja, ^oC	1000			700		700		400	
Broj slojeva ZrO_2	4			4		8		4	

Uzorak **5** na čeličnoj podlozi ima samo Al_2O_3 prevlaku.

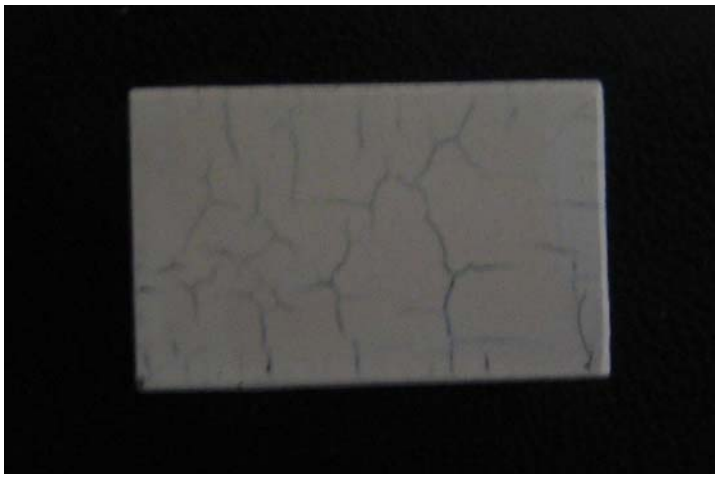
5.2. Karakterizacija prevlaka

5.2.1. Materijalografska analiza prevlaka

Materijalografska analiza prevlaka provedena je u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu na skening elektronskom mikroskopu (SEM - engl. *scanning electron microscope*) - TESCAN i svjetlosnom mikroskopu OYMPUS BH-2, te u VITO institutu, Mol, Belgija na SEM-u marke JEOL.

Izgled prevlaka

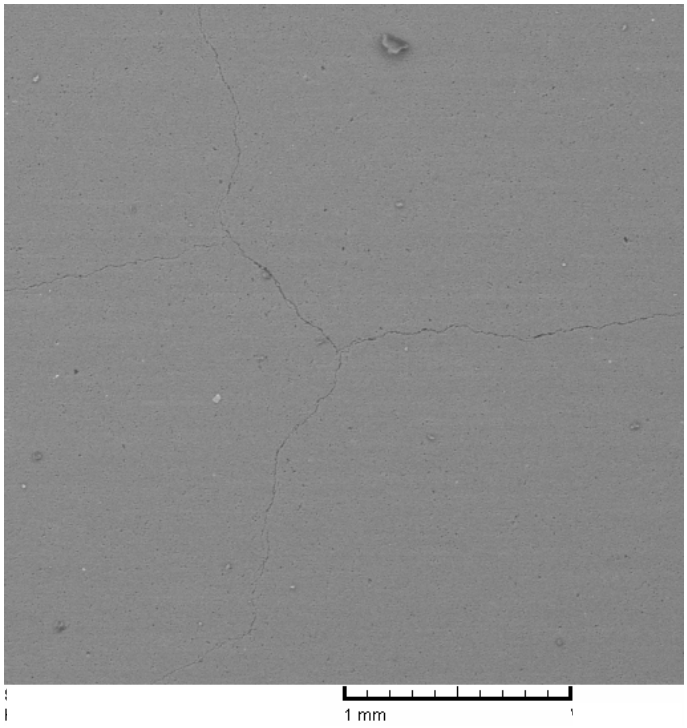
Uzorak **3** koji je naveden kao ispitni uzorak u tablici 5.2. nije iskoristiv za daljnje istraživanje jer je prevlaka Al_2O_3 nakon postupka žarenja na temperaturi 1000 ºC u potpunosti popucala (slika 5.5.). Ostala dva uzorka također imaju ispucale dijelove na površini prevlake, ali u manjoj mjeri tako da će biti primjenljivi za planirana ispitivanja.



Slika 5.5. Popucala Al_2O_3 prevlaka nakon žarenja na 1000ºC na uzorku **3**

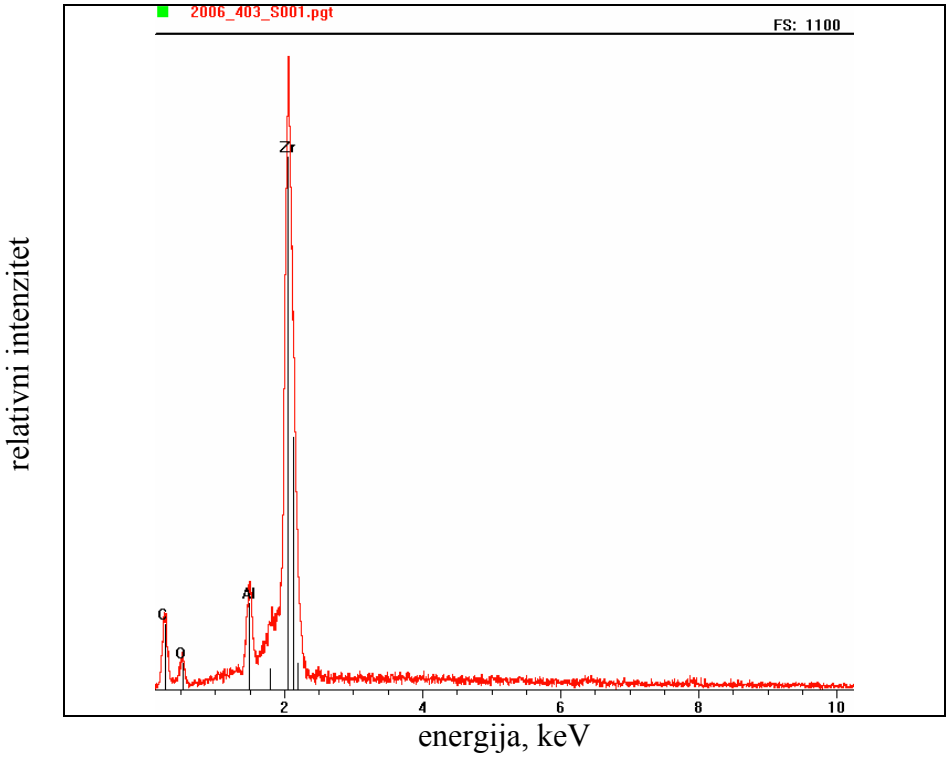
Pretpostavlja se da je do pucanja došlo zbog razlike u rastezanju materijala pri žarenju do temperature 1000ºC te stezanju prilikom hlađenja jer su materijali različitoga koeficijenta toplinske rastezljivosti (ZrO_2 ~10 x$10^{-6}C^{-1}$, Al_2O_3 ~ 8x$10^{-6}C^{-1}$, čelik ~ 12x$10^{-6}C^{-1}$). Kod uzoraka koji su žareni na temperaturi 400ºC i 700ºC nije došlo do takvog pucanja.

Na površini, kod svih uzoraka prije postupka žarenja, postoji barem jedan trag pukotine na površini Al_2O_3 prevlake (slika 5.6.).

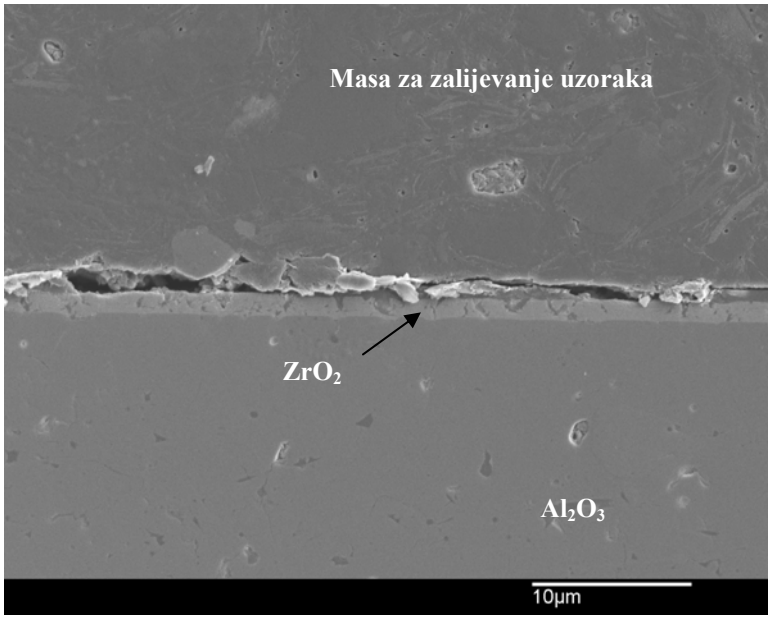


Slika 5.6. Pukotina na Al_2O_3 prevlaci prije žarenja

Nakon uranjanja uzoraka u sol-gel otopinu i toplinske obradbe žarenja na određenim temperaturama, na jednom od uzoraka provedena je elektronska mikroanaliza (EDS - *energy dispersion spectroscopy*) prevlake - na uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) u VITO institutu te je rezultat prikazan na slici 5.7., dok je na slici 5.8. dan prikaz poprečnog presjeka ispitnog uzorka.

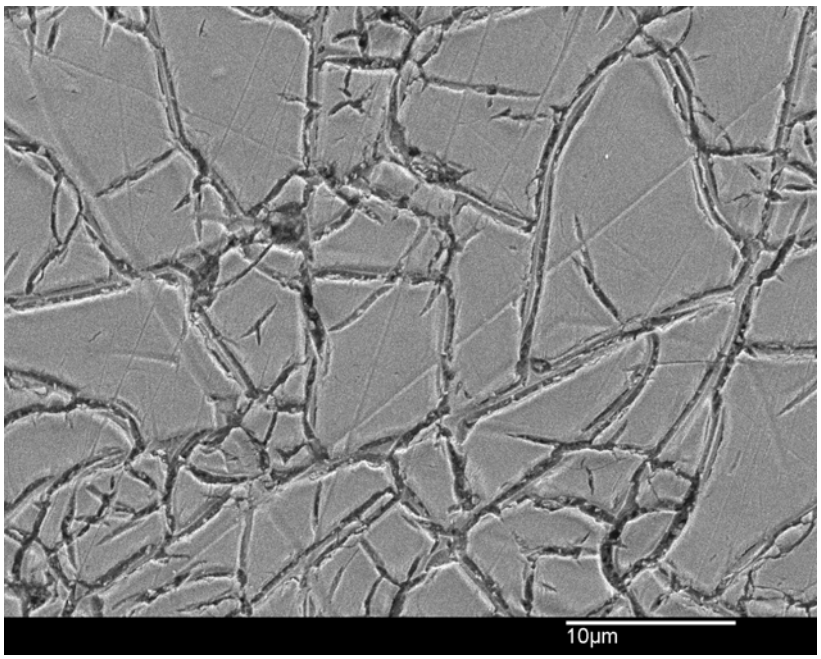


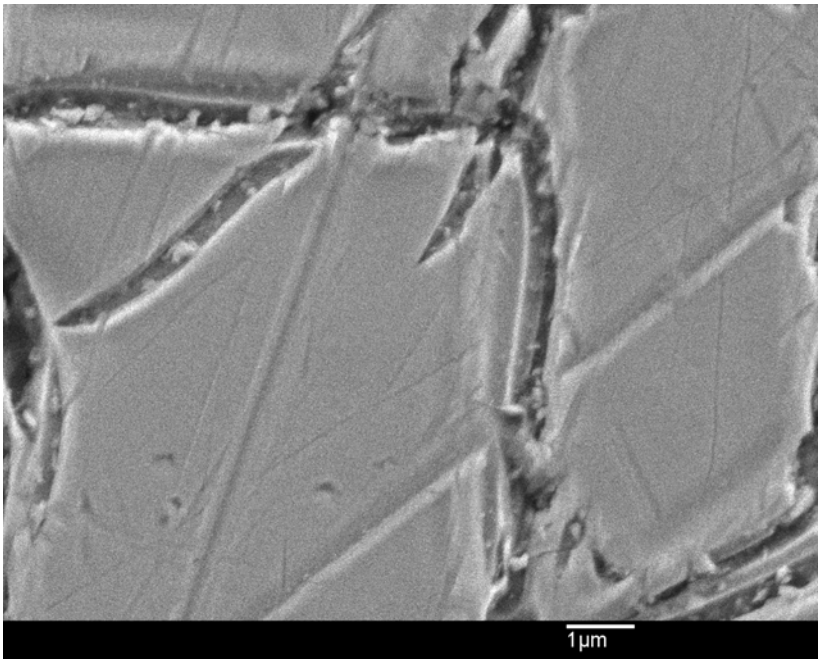
Slika 5.7. EDS analiza površine uzorka **A**



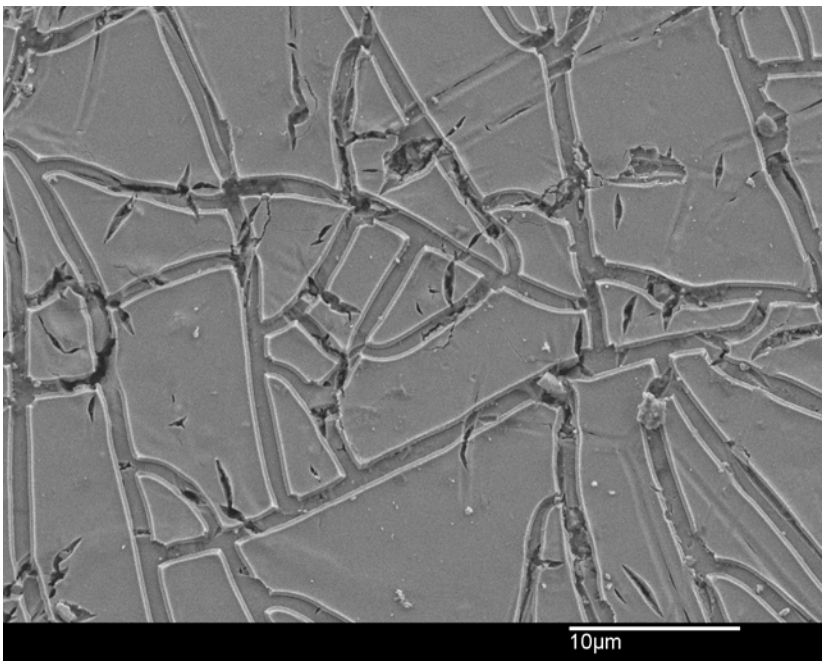
Slika 5.8. Poprečni presjek ispitnog uzorka **A**

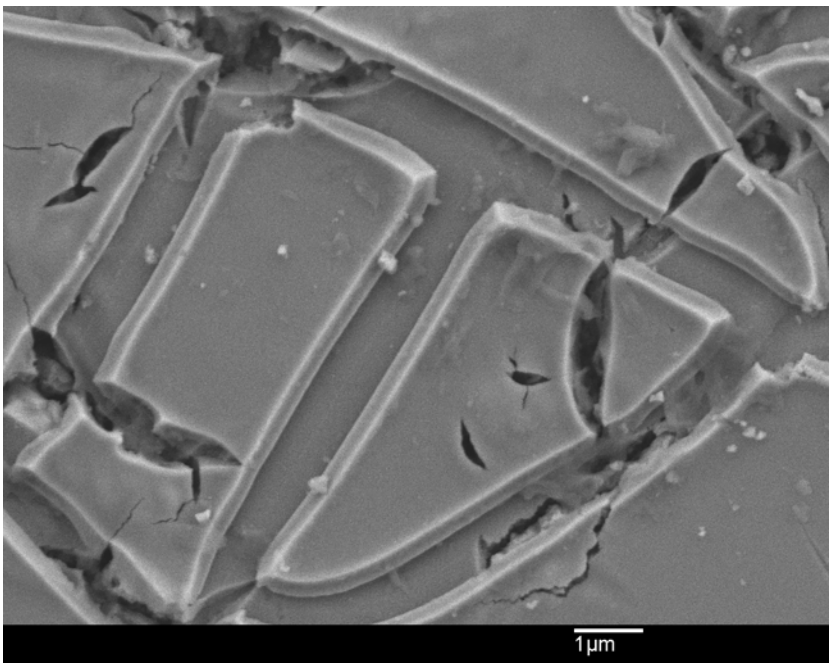
Izgled površine ZrO_2 prevlaka, nanesenih na pripremljenu površinu aluminijeve oksidne prevlake, prikazan je na slikama 5.9. - 5.11.



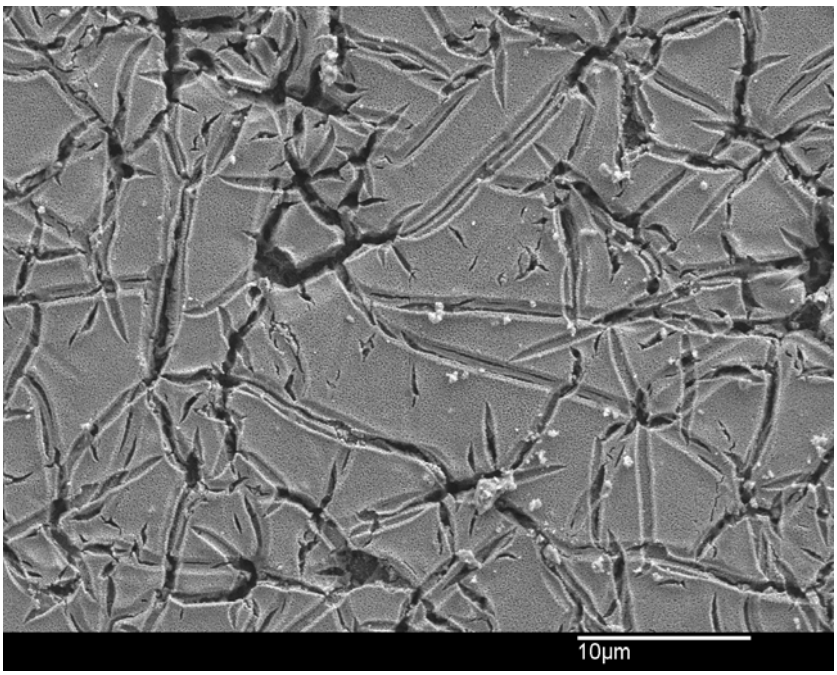


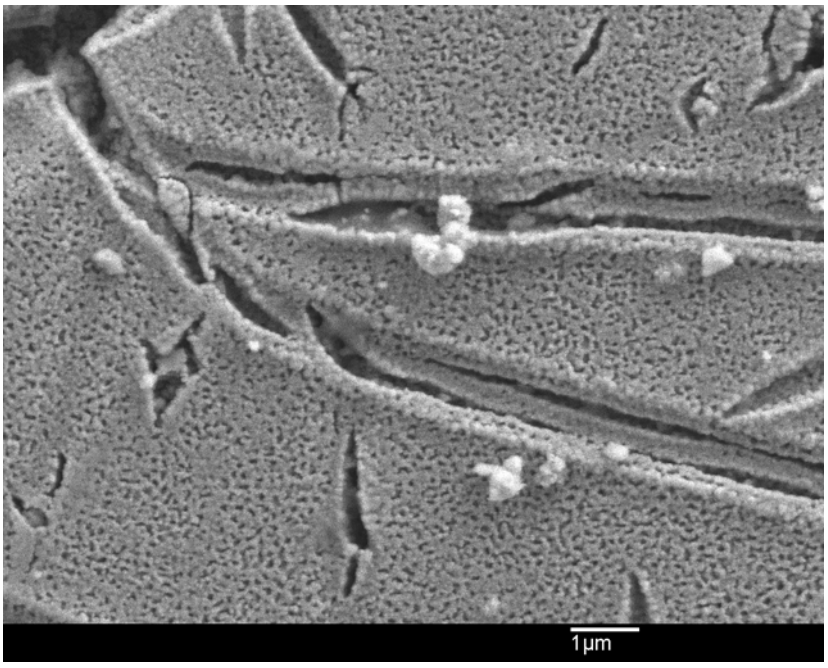
Slika 5.9. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 400ºC u trajanju od 2 sata





Slika 5.10. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 700 ºC u trajanju od 2 sata

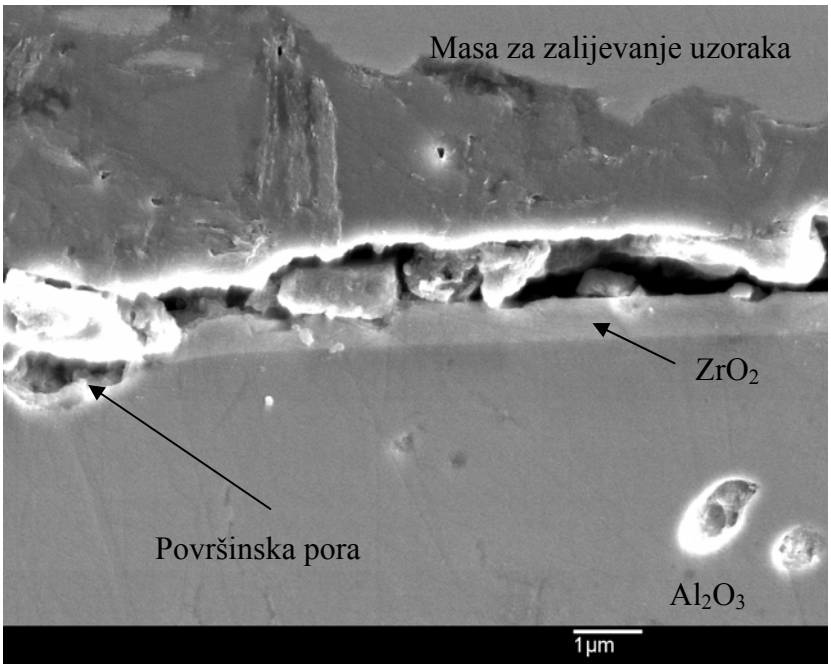




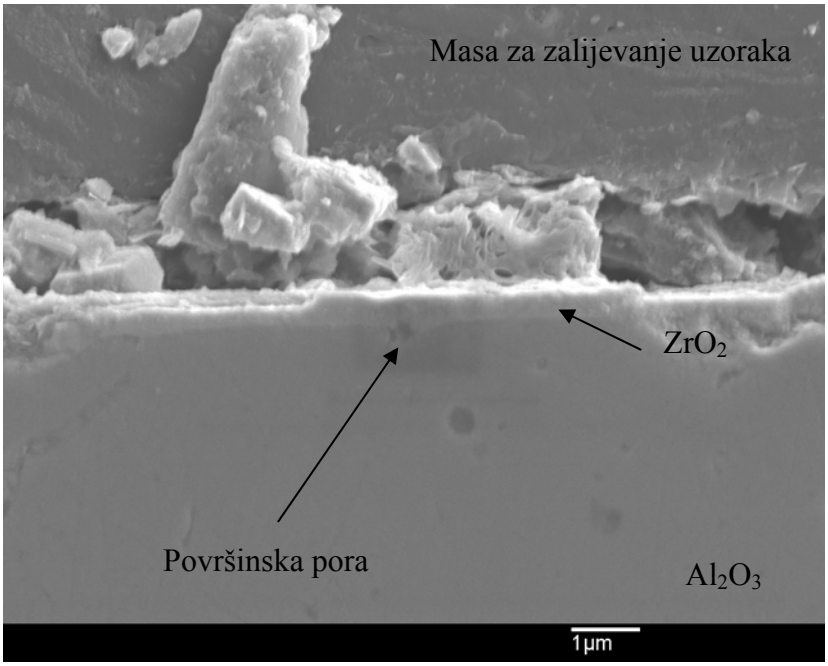
Slika 5.11. Izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 1000 ºC u trajanju od 2 sata

Iz slika 5.9. - 5.11. vidljivo je da su prevlake ZrO_2 kod sve tri temperature žarenja (400ºC, 700ºC i 1000ºC) ispucale, ali se nisu odvojile od podloge Al_2O_3. Ispucalost prevlake se očituje odvajanjem dijelova prevlake jedne od druge tako da daju dojam slagalice (puzzle), što je uočljivo na slikama 5.9. - 5.11. Na slici 5.11. koja prikazuje izgled površine prevlake nakon žarenja pri temperaturi 1000ºC također je vidljiva ispucalost površine prevlake, ali ne u cijelosti. Dijelovi prevlake se nisu u potpunosti odijelili, nego su ostali povezani (slika 5.11. - veće povećanje). U literaturi [21] nađeno je da na temperaturi 1050ºC ZrO_2 prevlaka je gotovo u potpunosti cjelovita, ali na nehrđajućem čeliku. Razlog ispucalosti površine ZrO_2 prevlake kod sva tri slučaja tj. kod sve tri temperature žarenja, može se objasniti većim razlikama vrijednosti koeficijenta toplinske rastezljivosti ZrO_2 i Al_2O_3 nego u kombinaciji ZrO_2 i nehrđajući čelik (kombinacija iz spomenute literature [21]) čije se vrijednosti koeficijenta toplinske rastezljivosti malo razlikuju.

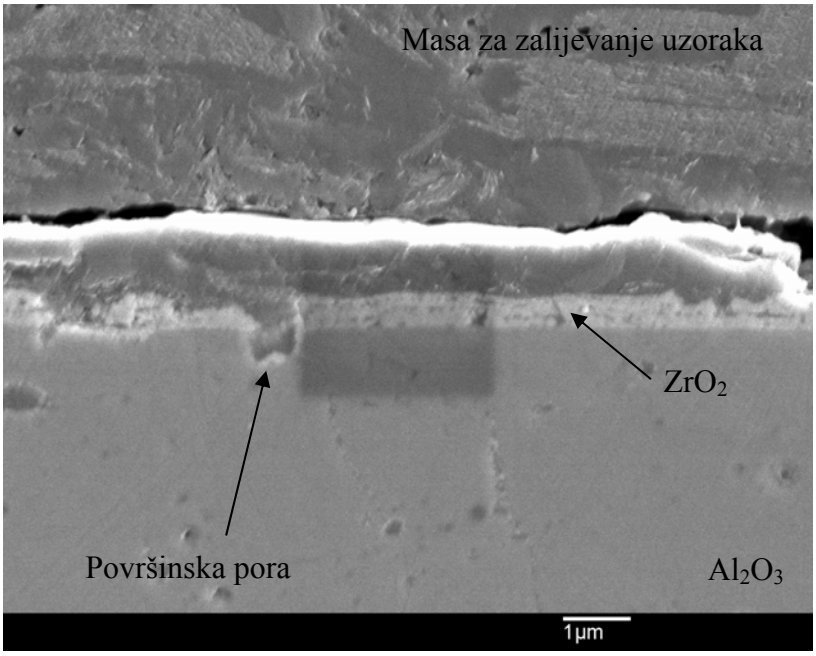
Na slijedećim slikama prikazi su poprečnih presjeka uzorka **0**, uzorka **7** i uzorka **70**.



Slika 5.12. Poprečni presjek uzorka **0** (400ºC, 4 slojeva ZrO_2 prevlake)



Slika 5.13. Poprečni presjek uzorka **7** (700ºC, 4 slojeva ZrO_2 prevlake)



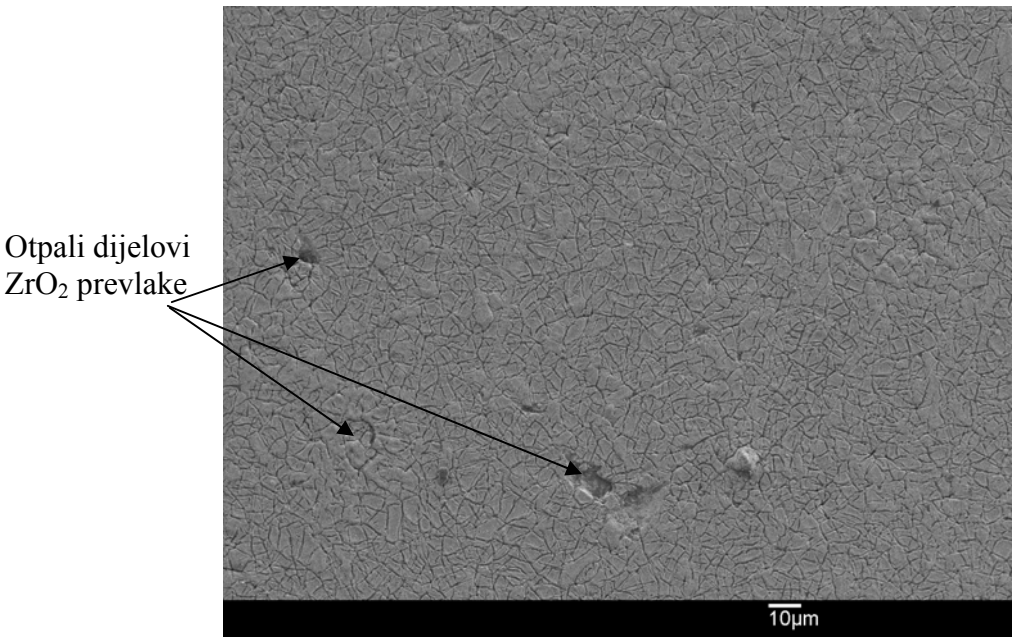
Slika 5.14. Poprečni presjek uzorka **D** (1000ºC, 4 sloja ZrO_2)

Na slici 5.13 vidljivo je da se označena površinska pora Al_2O_3 prevlake nije ispunila slojevima ZrO_2 prevlake, ali je premoštena i iznad nje se oblikovala ZrO_2 prevlaka, dok se označene pore na slici 5.12. i 5.14. nisu ispunile slojevima ZrO_2 prevlake niti se iznad njih oblikovala ZrO_2 prevlaka.

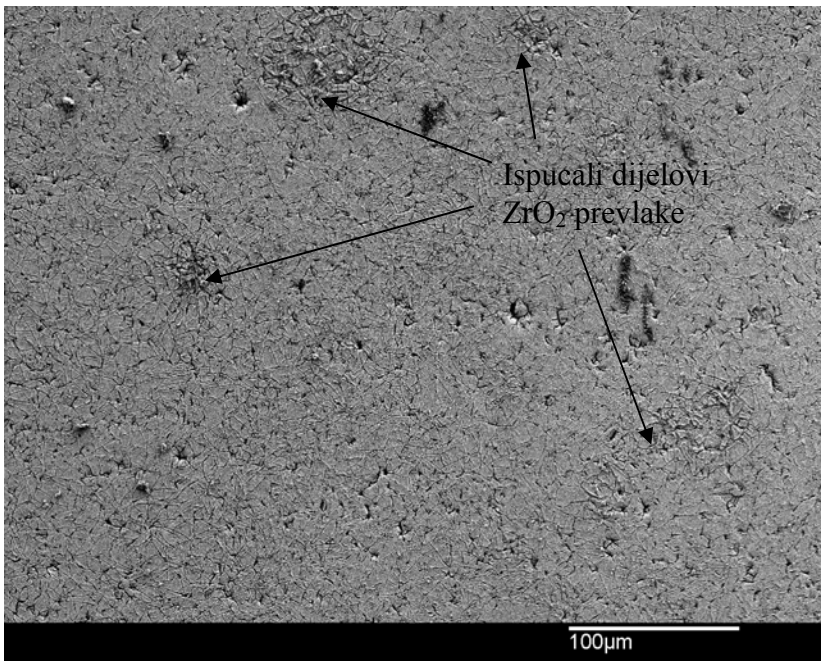
Za pretpostaviti je da je razlog nepopunjenja površinskih pora Al_2O_3 prevlake slojevima ZrO_2 prevlake prevelika površinska napetost otopine sol-gela. Manje površinske pore su premoštene prevlakom koja se oblikuje iznad njih, dok se iznad većih površinskih pora prevlaka ne oblikuje.

Mikroskopskom analizom površine prevlaka uočeno je da postoje mjesta gdje je ZrO_2 prevlaka ispucana ili da je došlo do odvajanja, a uzrok nije temperatura žarenja. Pukotine ili otpali dijelovi vidljivi su samo u pojedinim područjima i pretpostavlja se da je uzrok:

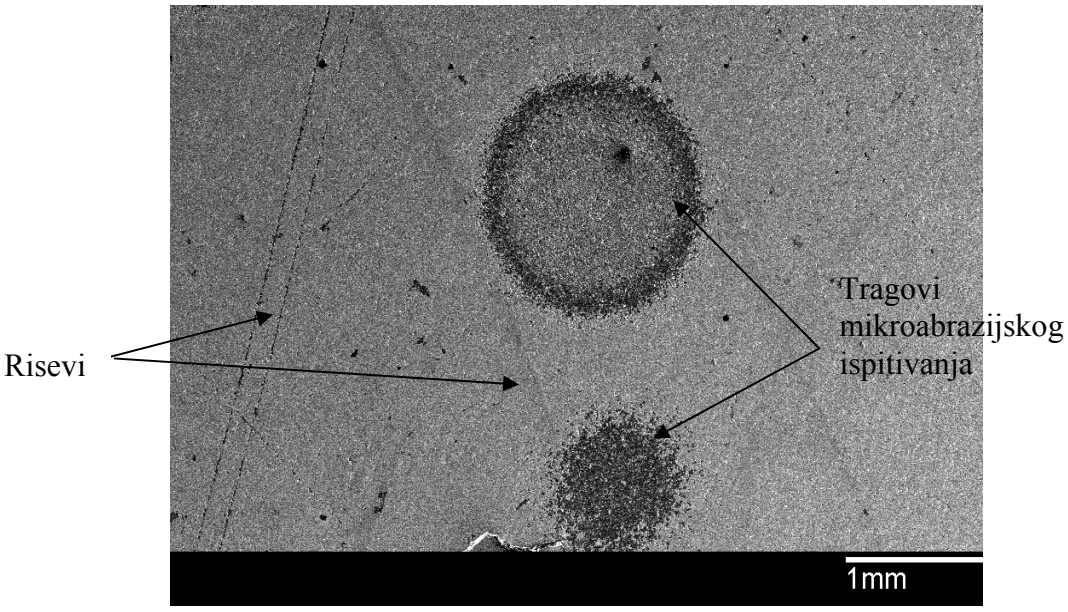
- trzaj pri izvlačenju podloge iz gela, slika 5.15.,
- greške na površini podloge (nečistoća, prašina) slika 5.16.,
- pogreška (risevi) pri poliranju podloge, slika 5.17.



Slika 5.15. Otpali dijelovi prevlake zbog naglog trzaja pri izvlačenju podloge



Slika 5.16. Ispucali dijelovi ZrO_2 prevlake na mjestu nečistoće ili prašine na podlozi

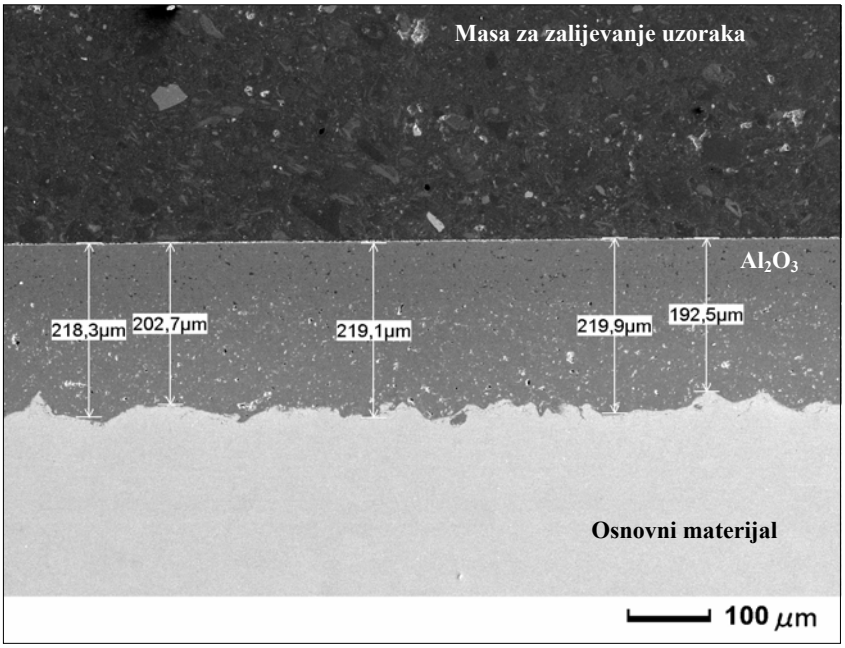


Slika 5.17. Risevi na podlozi nastali pri poliranju uzrok su ispucanosti ZrO_2 prevlake

Iz prethodnih se slika može zaključiti da je pri pripremi površine podloge prijeko potrebno obratiti pozornost na to da površina ima što manje riseva od poliranja, uz što manju hrapavost površine. Također, potrebno je pripaziti da površina podloge bude bez nečistoća i prašine. Brzina prilikom izvlačenja mora biti konstantna te treba paziti da pri skidanju gelirane podloge s nosača uređaja za uranjanje i izvlačenje ne bude naglih trzaja.

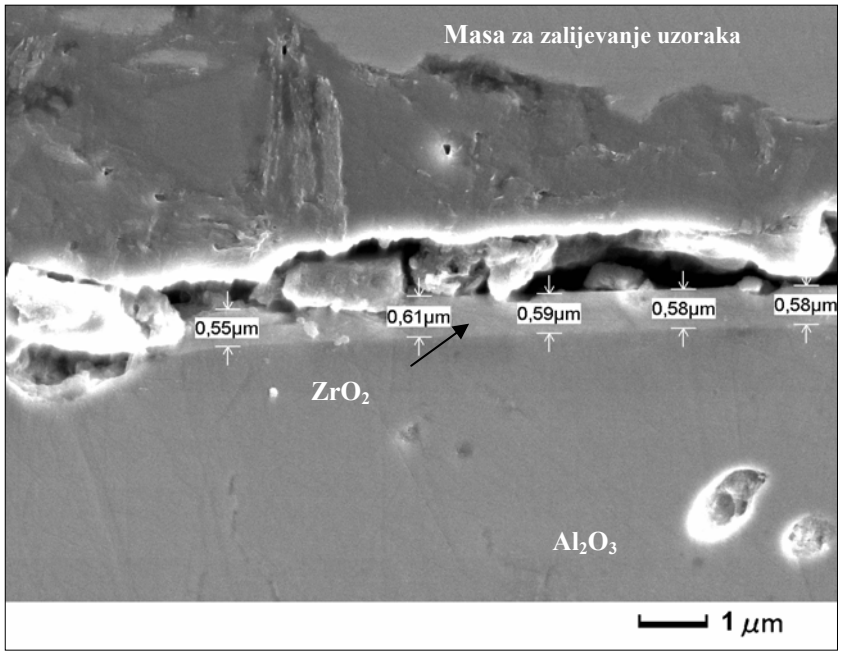
Određivanje debljine prevlaka

Debljina prevlaka izmjerena je na SEM-u (eng. *scanning electron microscope*), marke JEOL u VITO institutu i rezultati su prikazani u tablici 5.3. Debljina prevlake Al_2O_3 - d_1, svih ispitnih uzoraka nakon brušenja i poliranja je približno jednaka i iznosi ~ 210 μm, a određivanje debljine prevlake Al_2O_3 na uzorku **D** prikazana je na slici 5.18.



Slika 5.18. Debljina prevlake Al_2O_3 - d_1 - na uzorku **D** (1000ºC, 4 sloja)

Na slici 5.19. prikazano je određivanje debljine prevlake ZrO_2 - d_2, na uzorku **0** (uzorak s 4 sloja ZrO_2 prevlake, žaren na 400ºC).



Slika 5.19. Debljina prevlake ZrO_2 - d_2 na uzorku **0** (400ºC, 4 sloja)

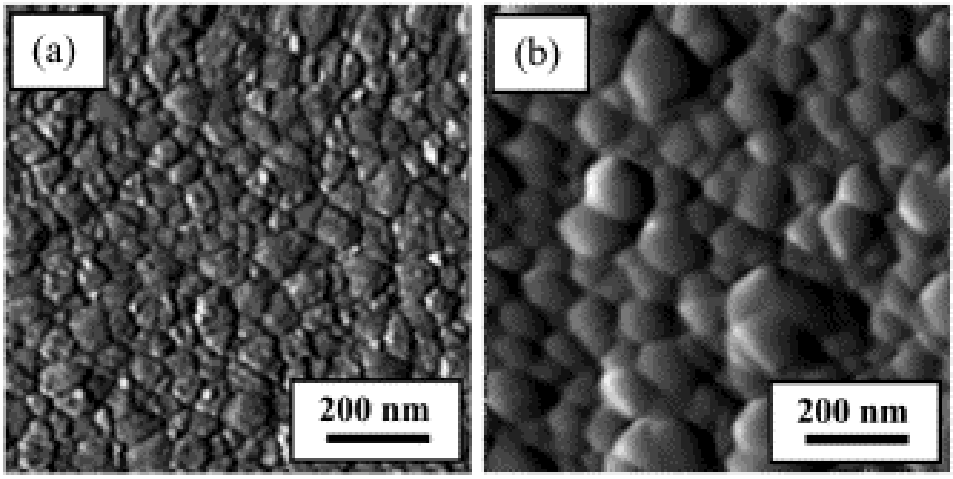
Rezultati mjerenja debljine prevlake dobivene uranjanjem uzoraka u geliranu suspenziju (4 puta) i žarenih na različitim temperaturama dani su u tablici 5.3. Provedeno je pet mjerenja na svakom uzorku.

Tablica 5.3. Debljine prevlaka ZrO_2, d_2

Uzorak	Opis	d_2, µm
5	Al_2O_3 (bez ZrO_2 prevlake)	-
D	Al_2O_3 + 4 sloja ZrO_2 prevlake, 1000ºC	0,4
7	Al_2O_3 + 4 sloja ZrO_2 prevlake, 700ºC	0,5
A	Al_2O_3 + 8 slojeva ZrO_2 prevlake, 700ºC	1,2
0	Al_2O_3 + 4 sloja ZrO_2 prevlake, 400ºC	0,6

Kao što se vidi iz ove tablice, prevlaka ZrO_2 ima najvišu vrijednost debljine kod uzorka **A** (8 slojeva ZrO_2 prevlake, žareno na 700ºC). Uspoređujući vrijednosti debljina prevlake uzoraka s četiri sloja ZrO_2 najvišu vrijednost ima uzorak **0** (4 sloja, žareno na 400ºC). Ta se vrijednost debljine razlikuje približno 33% od debljine prevlake koja ima najnižu vrijednost (uzorak **D** žaren na 1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake). Ostale dvije prevlake koje su žarene na 700ºC i 1000ºC razlikuju se 17% u svojim vrijednostima.

U literaturi [50] pronađeno je objašnjenje za ovakvu raspodjelu debljina kod različitih temperatura žarenja. Najniža vrijednost debljine prevlake je kod najviše temperature žarenja zbog toga što je pri toj temperaturi najgušći sloj prevlake (vidjeti sliku 5.10. i 5.20.). Najveći pad vrijednosti debljina (oko 70 %), prema [24], je u području do 300ºC zbog hlapiva (voda, alkohol itd.) što intenzivno izlaze iz gela koji u ovom području ima amorfnu i visoko poroznu strukturu. Daljnjim porastom temperature žarenja i dalje je prisutna eliminacija zaostalih hlapiva. U području 300 - 800ºC, zbog kristalizacije prevlake, mala je promjena u njezinoj debljini. Kada kristalizacija započne, otprilike na 300 – 400ºC, pokretljivost atoma je drastično snižena te zbog toga temperatura manje utječe na debljinu. Do promjene u debljini prevlake (ali ne više od 20 %) dolazi nakon 800ºC, kod koje dolazi do difuzije kroz kristalnu strukturu pa naknadni rast zrna utječe na povećanje gustoće prevlake. To znači da je gustoća prevlake najveća na temperaturi 1000ºC (slika 5.20.)

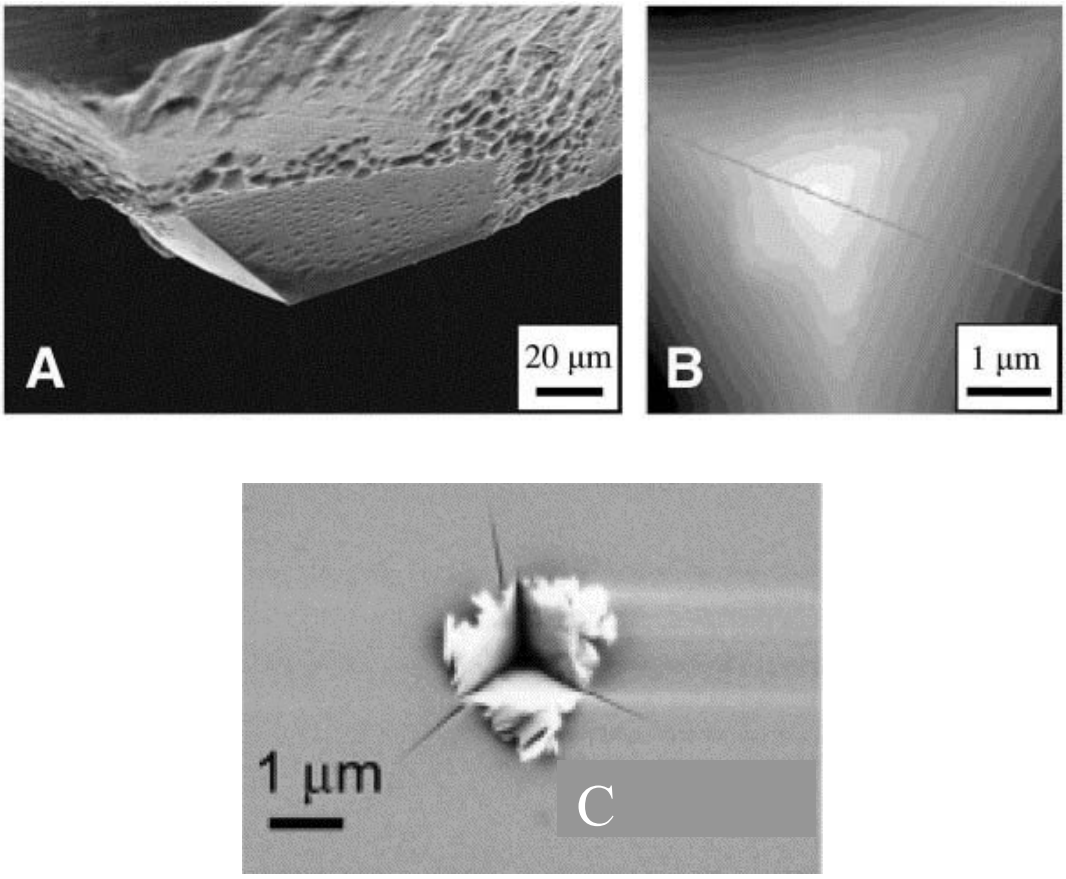


Slika 5.20. Razlika u veličini zrna pri temperaturi a) 800ºC i b) 1000ºC, [24]

5.2.2. Mjerenje tvrdoće i modula elastičnosti prevlake

Tvrdoću i modul elastičnosti tankih slojeva najčešće nije moguće, zbog male debljine, izmjeriti Vickersovom, Rockwellovom ili nekom drugom uobičajenom metodom nego se koristi metoda nanoutiskivanja (engl. *nanoindentation*) [54].

Indentor koji se koristi pri nanoispitivanju je dijamant u obliku trostrane Berkovicheve piramide jer omogućava veću oštrinu vrha nego četverostrani indentori Vickersove i Knoopove metode, slika 5.21. Princip mjerenja temelji se na utiskivanju indentora poznate geometrije u ispitivani uzorak i kontinuirano bilježenje dubine prodiranja za svaku primijenjenu silu. Nakon postizanja maksimalne sile, sila se postupno smanjuje sve dok ne dođe do djelomičnoga ili potpunoga elastičnog povrata ispitivanog uzorka.



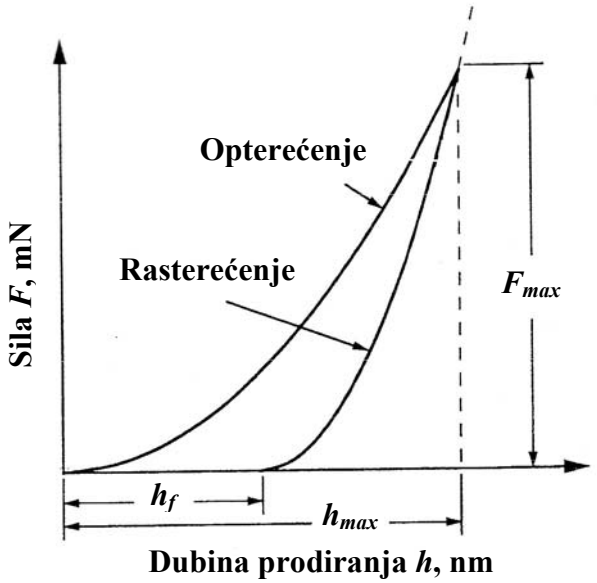
Slika 5.21. Ispitivanje nanotvrdoće:

A - dijamantna Berkovicheva piramida - pogled iz profila, [54],

B - dijamantna Berkovicheva piramida pogled - odozdo [54],

C - otisak u uzorku nakon ispitivanja, [55].

Budući da se u tijeku ispitivanja nadziru i bilježe dubine prodiranja indentora za svaku primijenjenu silu, ispitivanje rezultira nizom kvantitativnih podataka koji u dijagramu predstavljaju točke sila-dubina pri opterećenju i rasterećenju. Te točke čine krivulju sila-dubina (*F*-*h* krivulja), slika 5.22.



Slika 5.22. Krivulja sila - dubina prodiranja, *F*-*h* krivulja, [56], gdje je:

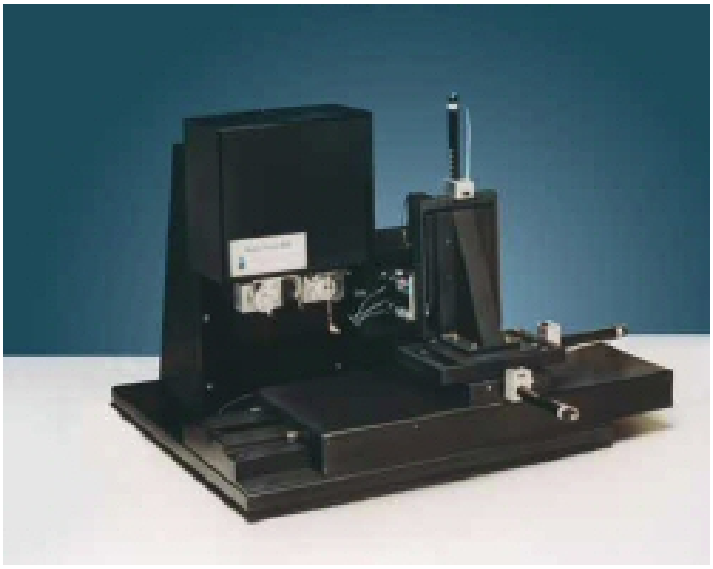
F_{max} - maksimalna sila utiskivanja, mN,
h_{max} - dubina prodiranja indentora pri maksimalnoj sili, nm,
h_f - konačna dubina kontaktnog otiska nakon rasterećenja, nm.

Nanoispitivanje se najčešće koristi za mjerenje tvrdoće i modula elastičnosti, ali je također i značajan napredak u mjerenju i ostalih mehaničkih parametara uključujući eksponente otvrdnuća, parametre puzanja i zaostala naprezanja.

Uređaji za nanoispitivanje imaju mogućnost automatskog ispitivanja na zadanim područjima pa se na taj način povećava učinkovitost jer se mjerenja mogu odvijati preko noći.

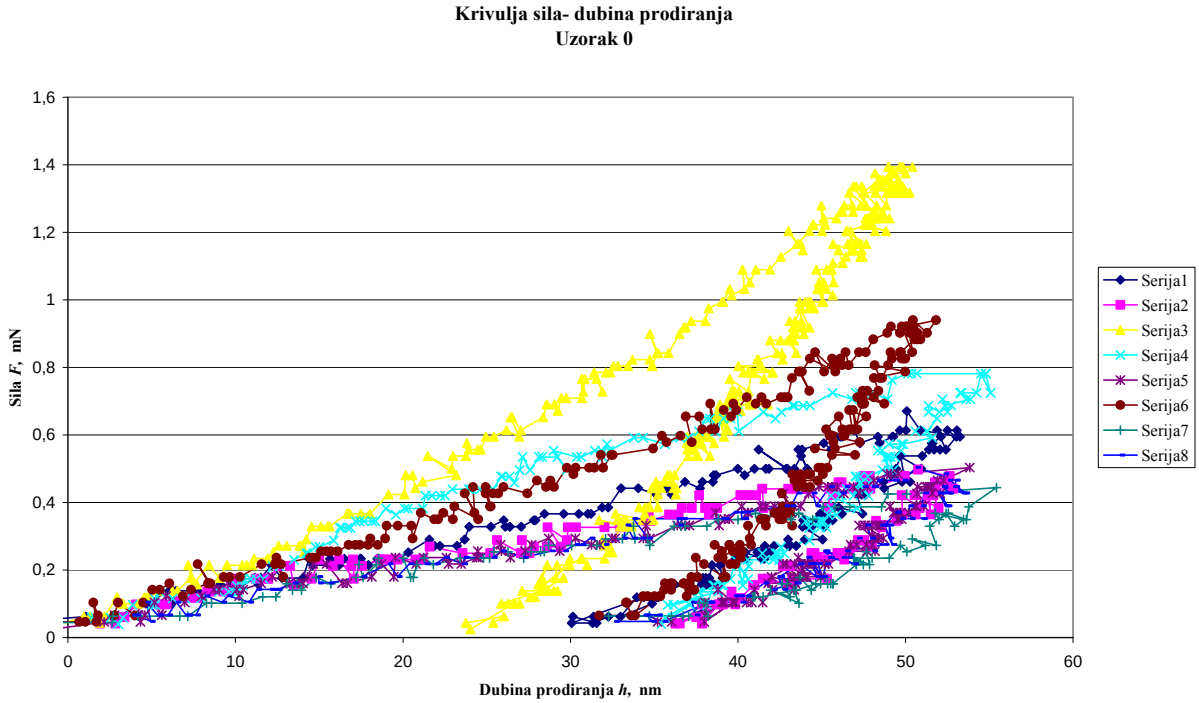
Ispitivanje ZrO_2 prevlake

Tvrdoća i modul elastičnosti ZrO_2 izmjereni su na uređaju za ispitivanje nanotvrdoće NanoTest 600 Micro Materials Ltd (slika 5.23) u VITO institutu.



Slika 5.23. Uređaj za ispitivanje nanotvrdoće NanoTest 600 Micro Materials Ltd, [55]

Ispitivanje je provedeno na četiri uzorka koji imaju različite parametre nanošenja ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 podlogu, te su na svakom od njih izmjerena dva niza s osam mjernih točaka. Maximalna odabrana sila utiskivanja (F_{max}) pri nanoutiskivanju je oko 1 mN, a maksimalna dubina utiskivanja (h_{max}) oko 50 nm. Mjerenje je vođeno računalom, a analiza sva četiri uzorka trajala je dva dana. Rezultati ispitivanja nanotvrdoće i modula elastičnosti obrađeni su računalom i prikazuju se u obliku kvantitativnog dijagrama *F*-*h*, primjer na slici 5.24., a ostali dijagrami dani su u prilogu **1**.

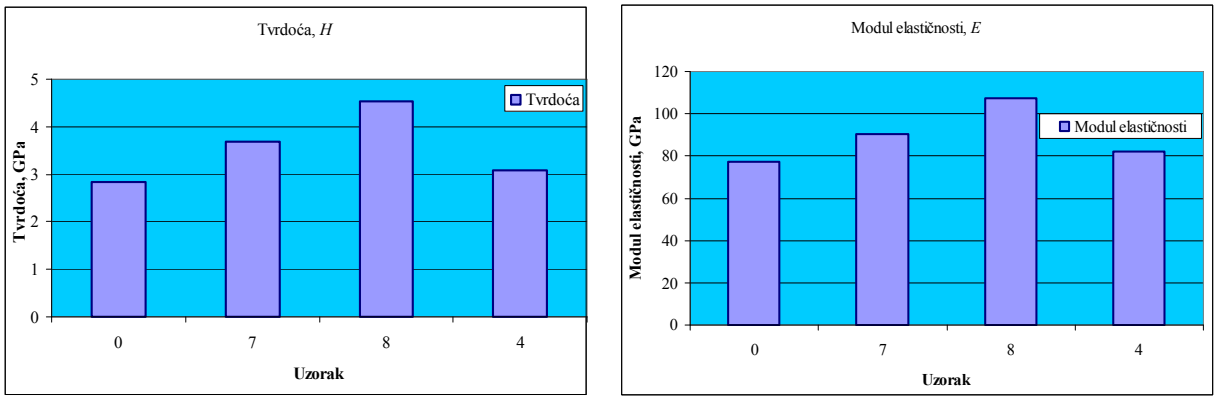


Slika 5.24. Krivulja sila - dubina prodiranja uzorka **0**

Rezultati ispitivanja nanotvrdoće i modula elastičnosti svih ispitanih uzoraka prikazani su u tablici 5.4. i na slici 5.25.

Tablica 5.4. Rezultati mjerenja nanotvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlake

Uzorak	Tvrdoća *H*, GPa	Modul elastičnosti *E*, GPa
0 (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	2,8	77
7 (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	3,7	90
8 (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	4,5	108
4 (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	3,1	82



a) b)

gdje je : **0** - 400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake;

7 - 700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake;

8 - 700ºC, 8 sloja ZrO_2 prevlake;

4 - 1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake.

Slika 5.25. Nanoispitivanja:

a) tvrdoća

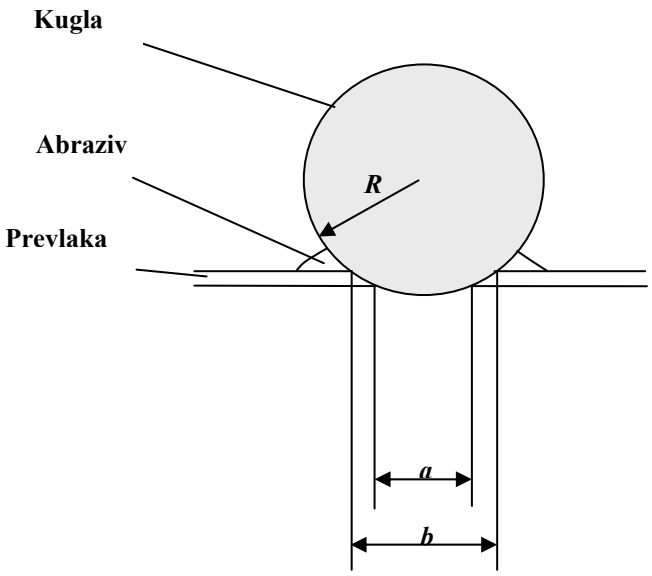
b) modul elastičnosti

Iz tablice 5.4. i slike 5.25. vidljivo je da najmanju vrijednost tvrdoće, od uzoraka s četiri sloja, ima uzorak **0** koji je žaren na 400ºC, a najveću uzorak **7**, žaren na 700ºC. Razlika između tih vrijednosti je oko 24 %. Uspoređujući uzorke s četiri i osam slojeva ZrO_2 prevlake žarenih na istoj temperaturi (700ºC) višu vrijednost tvrdoće ima uzorak s osam slojeva (oko18%). Da bi se moglo zaključiti da s porastom debljine raste i tvrdoća prevlake trebalo bi provesti još ispitivanja mijenjajući sile opterećenja i dubinu utiskivanja. Prema literaturi [57, 58] ovakvi bi rezultati mogli biti i uobičajeno rasipanje u okvirima metode. Također, isto se može zaključiti i za modul elastičnosti.

5.3. Mikroabrazijsko ispitivanje

Mikroabrazijsko ispitivanje (engl. *ball cratering*) kao metoda razvijala se zajedno s razvitkom i sve većom primjenom tankih prevlaka, a najčešće se koristi za ispitivanje prevlaka debljine do 50 μm [59].

Slobodna (engl. *free ball cratering system*) ili učvršćena (engl. *fixed ball cratering system*) kugla poznatih dimenzija u dodiru je s prevlakom i okreće se određenom brzinom uz prisutnost abraziva. Zbog djelovanja sile dolazi do trošenja prevlake i stvaranja kratera (traga trošenja) na površini uzorka (slika 5.26.).



Slika 5.26. Princip ispitivanja, [60], gdje je:

a - promjer traga trošenja (kratera) u osnovnom materijalu, mm i

b - vanjski promjer traga trošenja (kratera), mm

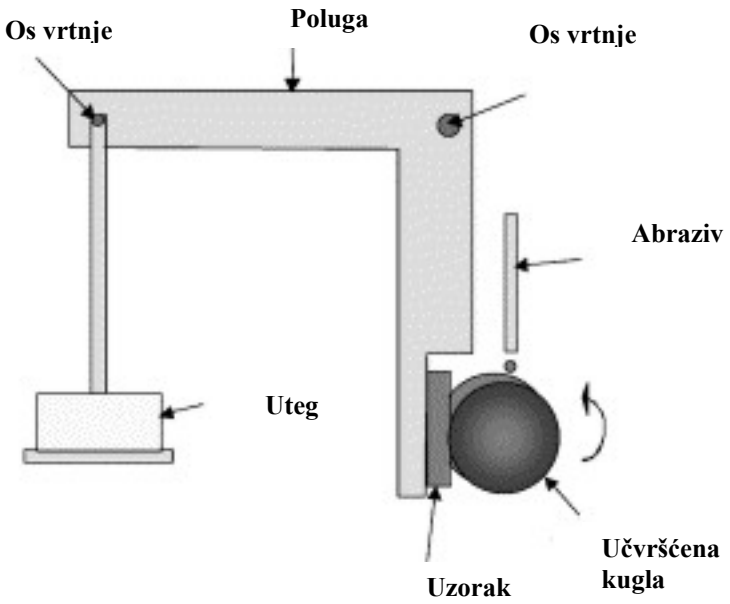
Prateći i mjereći promjenu dimenzija nastalog traga trošenja (kratera) na prevlaci u ovisnosti o vremenu ili prijeđenom putu kugle i poznajući promjer kugle, može se jednostavno izračunati potrošeni volumen prevlake u jedinici vremena ili po jedinici prijeđenog puta, a time izraziti i otpornosti prevlake prema abraziji.

Ova metoda izaziva veliko zanimanje za abrazijsko ispitivanje prevlaka zbog svojih prednosti [60]:

- opremu je relativno jeftino kupiti ili izraditi;
- uzorci mogu biti manjih dimenzija zbog toga što je i trag trošenja prilikom ispitivanja mali. Ovo omogućuje primjenu na malim uzorcima u tijeku razvoja novih prevlaka, budući da je ovom tehnikom moguće kvalitetno ispitivanje prevlaka te vrlo točnu kontrolu svih parametara ispitivanja;
- postoji mogućnost premještanja opreme izvan laboratorija umjesto da se uzorci donose u laboratorij;
- test se može koristiti za mjerenje debljine prevlaka.

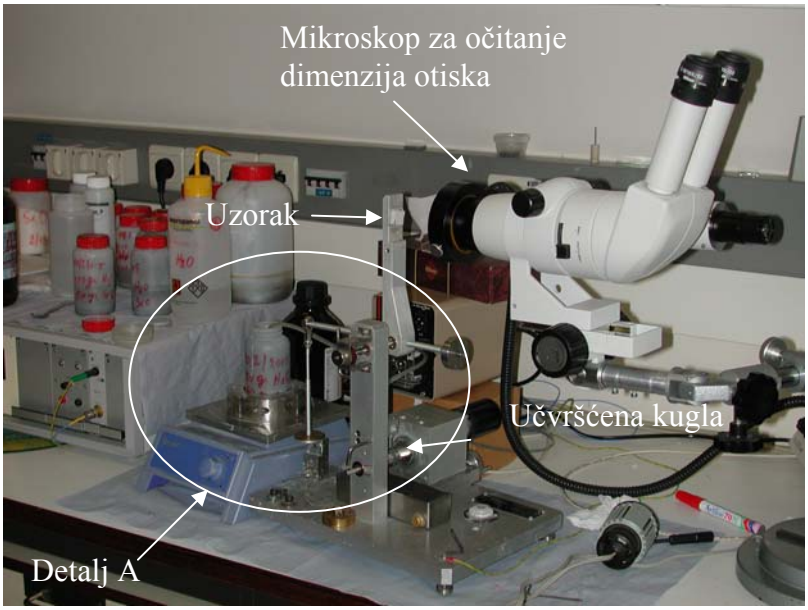
S obzirom da je kod uređaja za ispitivanje otpornosti na abraziju ovom metodom moguće mijenjati opterećenje uzorka sa silama u granicama 0,01 - 5 N, te vrlo točno mijenjati i mjeriti broj okretaja kugle, te dotok abraziva u sustav, metoda je izuzetno pogodna za ispitivanje vrlo tankih slojeva.

Metoda s učvršćenom kuglom shematski je prikazana na slici 5.27.

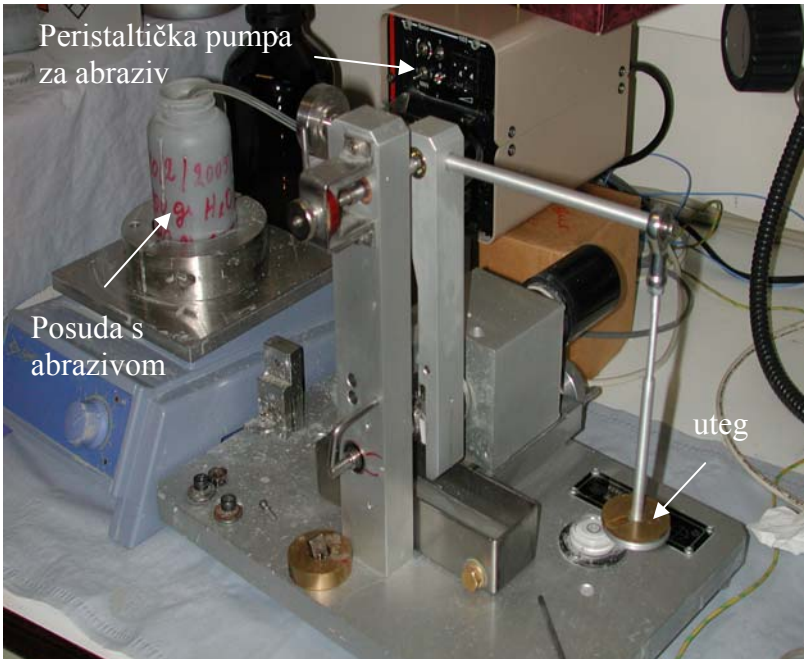


Slika 5.27. Prikaz ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle, [60]

Na slici 5.28. i 5.29. prikazan je uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester" iz VITO-instituta, Mol, Belgija, na kojem su provedena ispitivanja prevlaka opisanom metodom pomoću učvršćene kugle.



Slika 5.28. Uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester", iz VITO-instituta, Mol, Belgija - radni dio



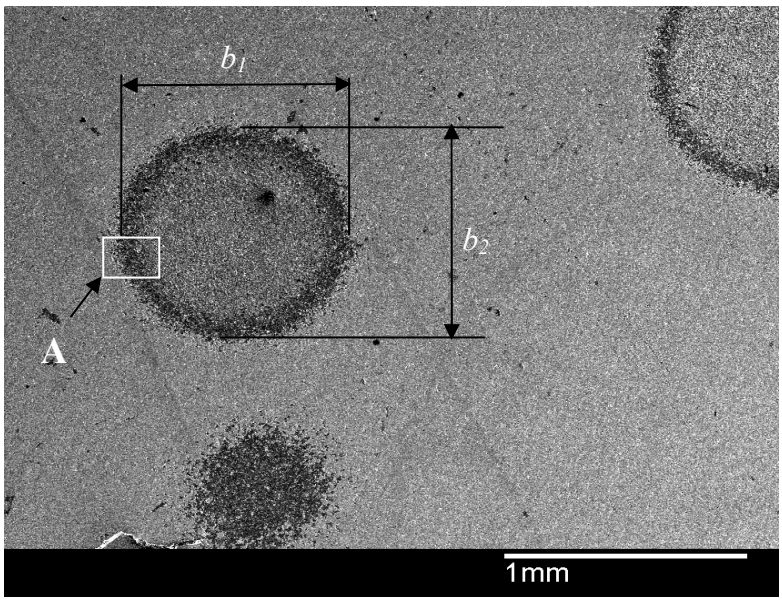
Slika 5.29. Uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester", iz VITO-instituta, Mol, Belgija - detalj A

Kugla je učvršćena u čeljustima stezača na elektromotor. Pomoću računala se određuje broj okretaja kugle nakon kojeg se ispitivanje zaustavlja i mjere se dimenzije nastalog traga trošenja (kratera). Silu, kojom se uzorak pritišće na kuglu, moguće je mijenjati promjenom utega na poluzi uređaja. U sklopu uređaja nalazi se i peristaltička pumpa koja omogućuje kontinuiran i vrlo točno doziran dotok abraziva na mjesto kontakta kugle i prevlake. Nakon zaustavljanja ispitivanja, poluga s uzorkom se diže, te se mjere dimenzije nastalog traga trošenja (kratera).

Ispitivanje se dijeli na:

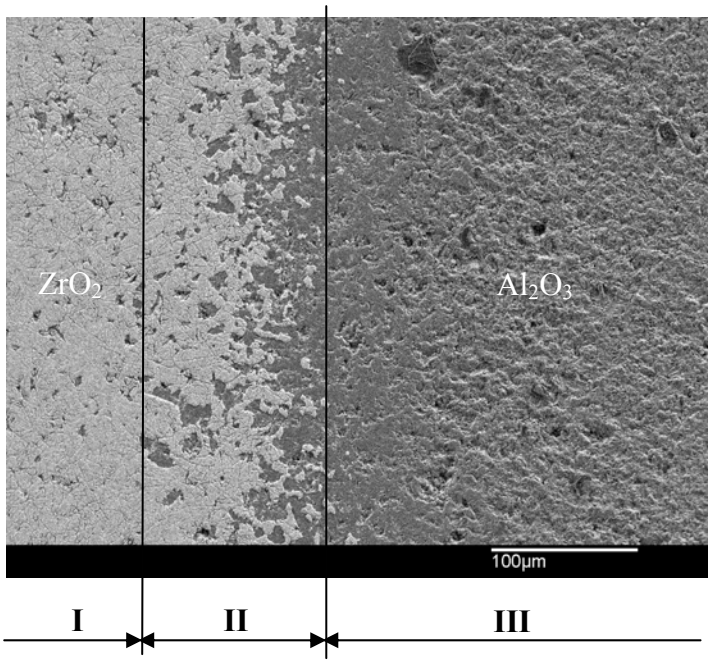
- ispitivanje bez probijanja prevlake i ulaska kugle u osnovni materijal, i
- ispitivanje do probijanja prevlake, tj. do ulaska kugle u osnovni materijal.

Ispitivanja dvostrukih prevlaka trajalo je do 24 okretaja kuglice za koji se pretpostavilo da će sa sigurnošću doći do probijanja gornje (ZrO_2) prevlake. Ispitivanje je zaustavljano šest puta prije konačnog zaustavljanja kako bi se pratio proces trošenja u ovisnosti o prijeđenom putu. Pri svakom zaustavljanju ispitivanja mjerena je vanjska dimenzija traga trošenja (kratera) u dva međusobno okomita smjera, b_1 i b_2, računana srednja vrijednost b, slika 5.30. te pomoću nje izračunan gubitak volumena.



Slika 5.30. Trag trošenja (krater) na Al_2O_3+ZrO_2 prevlaci nakon ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle, mjerena dimenzija otiska b_1 i b_2

Na slici 5.31. prikazan je dio traga trošenja i skica dijela traga trošenja (kratera) na Al_2O_3+ZrO_2 prevlaci nakon ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle.



Slika 5.31. Dio traga trošenja (kratera) na Al_2O_3+ZrO_2 prevlaci nakon ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle - pogled odozgo detalja A sa slike 5.30., gdje je:

I - prevlaka ZrO_2,

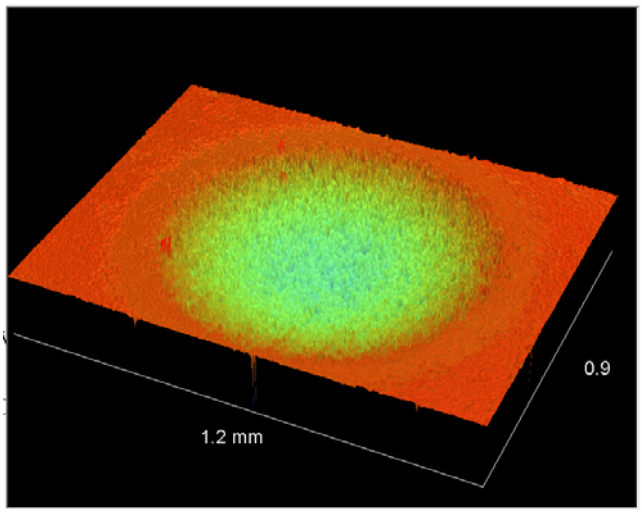
II - dio traga trošenja gdje ima i ZrO_2 i Al_2O_3 prevlake,

III - prevlaka Al_2O_3.

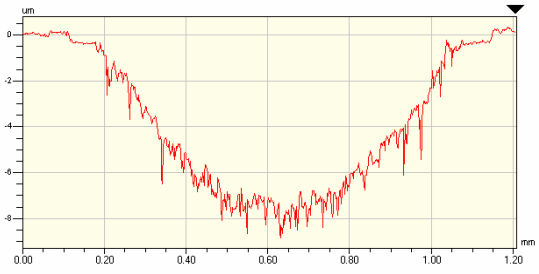
Ispitivanje Al_2O_3+ZrO_2 prevlaka na uređaju "PLINTE66-Micro-scale abrasion tester" provedeno je sa sljedećim parametrima:

- Kugla - je promjera 25 mm, materijal je kaljeni čelik, a površina kugle je fino polirana.
- Brzina - okretaja kugle je 30 o/min.
- Opterećenje - sila kojom su uzorci pri ispitivanju bili opterećeni je 0,2 N.
- Abraziv - korišten je SiC prah, tvorničke oznake "SILCARIDE C6 MACRO", Belgija. S obzirom na vrlo stroge uvjete ispitivanja, proizvođač jamči prosječnu veličinu SiC zrna od 6 µm. Prah se miješa s destiliranom vodom i smjesom Darwac (za sprječavanje taloženja SiC zrna).
- Količina abraziva - kod ispitivanja uzoraka dotok je 104 kapi u minuti.

Na slici 5.32. je 3D prikaz traga trošenja (kratera) izmjeren laserskom profilometrijom.



a)



b)

c)

Slika 5.32. 3D laserska profilometrija uzorka **7**:

a) 3-dimenzijski prikaz traga trošenja (kratera),

b) profil traga trošenja (kratera) u smjeru osi x,

c) profil traga trošenja (kratera) u smjeru osi y.

Kod traga trošenja (kratera) na slici 5.32. - b i 5.32. - c vidljiva je razlika u dimenzijama, ovisno o smjeru analize. Trag trošenja je manji i nepravilniji u y-smjeru, koji odgovara smjeru okretanja kugle, što je najvjerojatnije posljedica neujednačene raspodjele dotoka abraziva po kontaktnoj površini.

Rezultati ispitivanja, promjeri traga trošenja ispitivanja Al_2O_3-ZrO_2 prevlaka, ovisno o broju okretaja kugle, prikazani su u tablici 5.5.

Tablica 5.5. Promjeri otiska ispitivanja Al_2O_3 + ZrO_2 prevlake

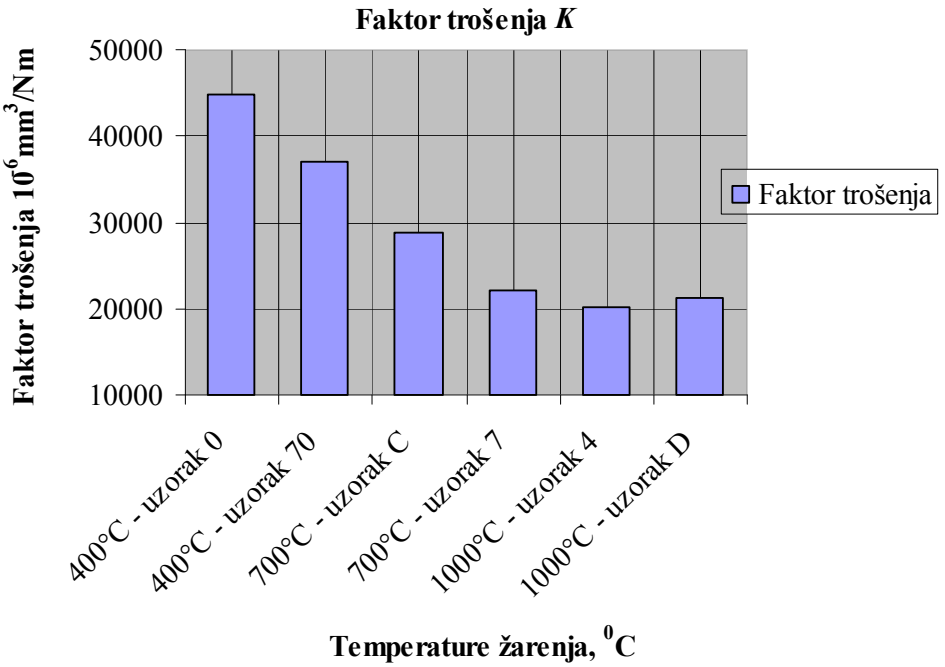
Broj okretaja	**Uzorak**								
	5 (bez ZrO_2 prevlake)	**0** (400°C, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**70** (400°C, 4 sloja) ZrO_2 prevlake	**C** (700°C, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**7** (700°C, 4 sloja) ZrO_2 prevlake	**8** (700°C, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	**A** (700°C, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	**4** (1000°C, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**D** (1000°C, 4 sloja ZrO_2 prevlake)
	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**	***b*, mm**
1	0,463	0,650	0,688	0,700	0,700	0,563	0,588	0,500	0,500
2	0,575	0,725	0,750	0,825	0,763	0,675	0,713	0,625	0,650
4	0,675	0,838	0,838	0,875	0,850	0,750	0,763	0,750	0,725
8	0,775	0,913	0,938	0,913	0,925	0,813	0,813	0,800	0,763
12	0,863	0,975	1,025	1,000	1,000	0,925	0,850	0,875	0,863
24	1,038	1,100	1,100	1,055	1,088	1,000	0,975	1,050	0,975

Metoda ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću kugle omogućuje točno mjerenje broja okretaja (puta) kuglice i odnesenog volumena prevlake, što je dovoljno za računanje faktora trošenja prevlaka, *K*.

Faktor trošenja *K*, $10^{-6}mm^3/Nm$ izračunan je pomoću programa "Crater_vito" u VITO institutu i njegove vrijednosti dane su u tablici 5.6. i slici 5.33.

Tablica 5.6. Faktor trošenja *K*, Al_2O_3 + ZrO_2 prevlaka

Uzorak	Faktor trošenja *K*, $10^{-6}mm^3/Nm$
5 (bez ZrO_2 prevlake)	11958
0 (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	44885
70 (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	37115
C (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	28721
7 (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	22055
8 (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	32836
A (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	21294
4 (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	20262
D (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	21329

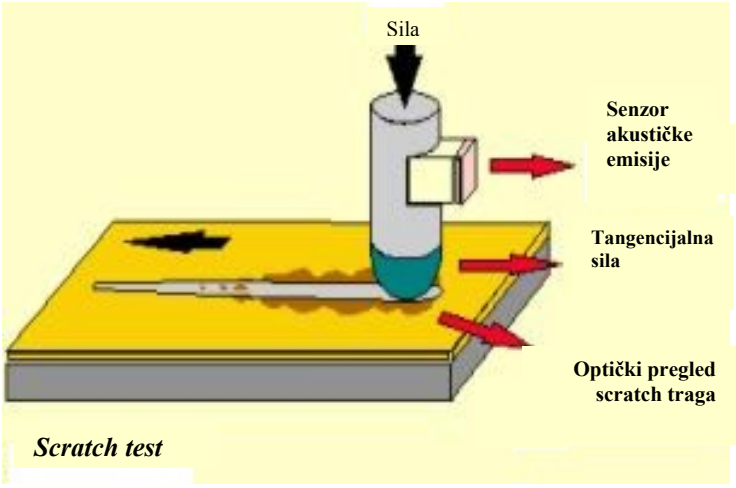


Slika 5.33. Utjecaj temperature žarenja na vrijednost faktora trošenja *K*

Uspoređujući vrijednosti faktora trošenja *K* uzoraka sa ZrO_2 prevlakom, može se zaključiti da najmanju vrijednost *K* imaju uzorci žareni na temperaturi 1000ºC. Razlika između uzoraka žarenih na 700ºC i 1000ºC je ~ 22 %, dok je razlika u vrijednosti faktora trošenja uzoraka žarenih na 400ºC i 1000ºC veća od 50 %. Pri ovoj metodi ispitivanja, debljina prevlake nema veći utjecaj na faktor trošenja. Naime, vrijednost faktora trošenja dobivenog kod uzorka **A** (uzorak s osam slojeva ZrO_2 prevlake) vrlo malo odstupa od vrijednosti faktora trošenja kod uzorka **4** i **D** (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake), manje od 1 %. Kada se rezultati ispitivanja uzoraka sa ZrO_2 prevlakom usporede s rezultatom ispitivanja uzorka **5** (uzorak bez ZrO_2 prevlake), vidljivo je da je vrijednost faktora trošenja *K* uzorka **5** najniža. Ovakav rezultat se može objasniti činjenicom da gubitak volumena prevlake ovisi o tvrdoći prevlake, a to znači: što je prevlaka tvrđa, gubitak volumena, a s njime i faktor trošenja je manji. Vrijednost faktora trošenja uzorka 5 je najniža zbog toga što ima tvrđu prevlaku (prevlaka Al_2O_3). Kod uzoraka sa ZrO_2 prevlakom vrlo brzo dolazi do probijanja te prevlake i trošenja Al_2O_3 prevlake koja je ispod nje, tako da je i broj okretaja kugle (24 okretaja) previsok.

5.4. "*Scratch test*" - test brazdanjem

Test brazdanjem pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge ili podloge i podloge, te djelomično i uvid u otpornost tribosustava na abraziju [61].



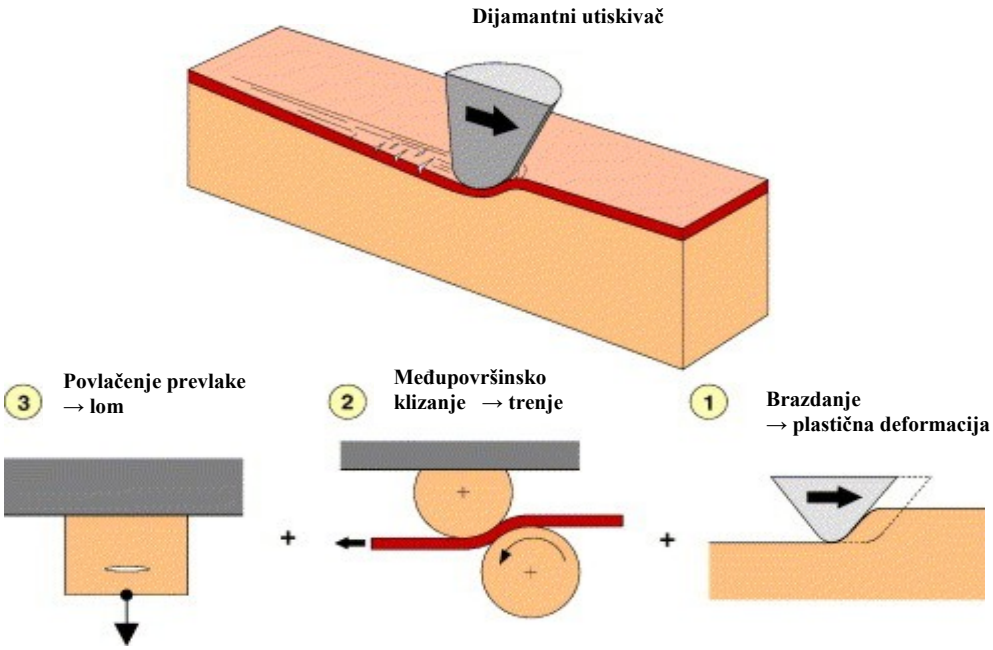
a) Shematski prikaz scratch testera, [61]

b) Uređaj CSEM Revetest scratch tester, [62]

Slika 5.34. Shematski prikaz i uređaj scratch tester

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

Shematski prikaz klizanja utiskivača po podlozi s prevlakom dan je na slici 5.35., [63]. Ponašanje materijala tijekom ispitivanja podijeljeno je u tri nezavisne faze kako bi se prikazao utjecaj dodira i mehanizmi deformacije, kao što je prikazano na slici 5.35.



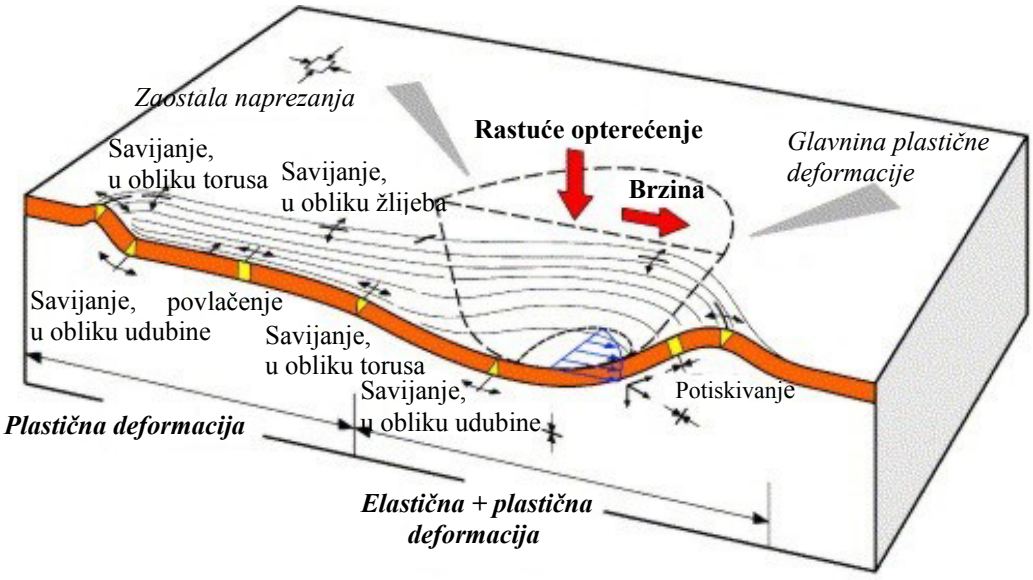
Slika 5.35. Shematski prikaz utiskivača scratch testera duž prevučenog uzorka, [63]

Faza jedan, na početku testa, je utiskivanje (brazdanje, oranje) utiskivača u materijal podloge. Materijal podloge se elastično i plastično deformira i oblikuje se žlijeb (trag).

Faza dva prikazuje savijanje i povlačenje slobodne prevlake kao ploče između valjaka (nema trenja) i nepomičnog stošca. Gornja površina prevlake u dodiru je s prednjim dijelom utiskivača i sila potrebna za povlačenje prevlake jednaka je sili trenja između prevlake i utiskivača.

Faza tri pokazuje povlačenje prevlake u jednoj točki na površini, dok je drugi kraj učvršćen kao slobodna tanka ploča. Povećanje sile povlačenja rezultira pucanjem na mjestu najvećeg vlačnog naprezanja. Naravno, u stvarnosti prevlaka je čvrsto priljubljena uz podlogu.

Klizanje sferičnoga dijamantnog utiskivača po površini prevlake uzrokuje plastičnu i elastičnu deformaciju prevlake po kojoj klizi, kako je shematski prikazano na slici 5.36. Na početku ispitivanja utiskivač, s predopterećenjem, oblikuje sferični otisak i istiskujući plastično deformirani materijal prevlake oko utiskivača u obliku torusa (prstena). Kretanjem utiskivača po podlozi sila opterećenja raste, a s njome i dubina traga (brazde, žlijeba) u prevlaci. Ispod utiskivača je plastična i elastična deformacija materijala prevlake, dok je na površini prevlake iza utiskivača samo plastična deformacija.



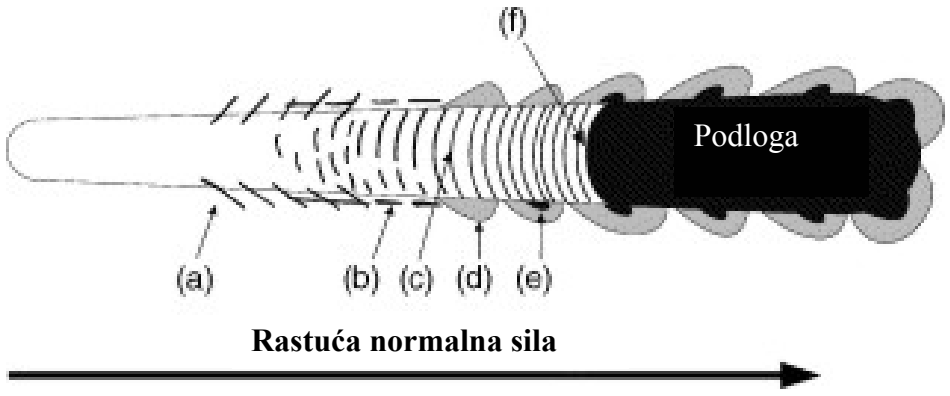
Slika 5.36. Naprezanja na površini prevlake rezultat su utjecaja četiri čimbenika: sile trenja, geometrije, glavnine plastične deformacije i zaostalih naprezanja, [63]

Naprezanja na površini prevlake rezultat su sljedeća četiri čimbenika [63]:

1. Sila trenja. Između vrha utiskivača i površine prevlake sila trenja uzrokuje tlačna naprezanja od sila potiskivanja ispred vrha utiskivača i vlačna naprezanja od sila povlačenja iza vrha utiskivača.
2. Geometrija. Elastične i plastične deformacije su u obliku sferičnog otiska, žlijeba traga i torusa. Oni se rezultiraju savijanjem prevlake, kako je prikazano na slici 5.33. Naprezanja su i vlačna i tlačna.
3. Glavnina plastične deformacije. Kretanje utiskivača po podlozi uzrokuje plastičnu deformaciju koja dostiže najveću vrijednost pod kutom 45º od ravnine simetrije prevlake.
4. Zaostala naprezanja. Uobičajeno je da tanke keramičke prevlake, ovisno o postupku nanošenja, posjeduju vrlo značajna tlačna zaostala naprezanja.

Kretanje dijamantnog utiskivača kontinurano rastućom normalnom silom po površini uzrok je naprezanjima koja, pak, uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala. Pojava pukotina u tragu (žlijebu) prilikom ispitivanja prema [63] prikazana je na slici 5.37. i dijele se na:

(a) pukotine pod kutom (engl. *angular cracks*),
(b) pukotine paralelne s tragom (engl. *parallel cracks*),
(c) poprečne pukotine (engl. *transverse semi-circular cracks*),
(d) odvajanje prevlake (engl. *coating chipping*),
(e) djelomično odlomljena prevlaka (engl. *coating spalling*),
(f) potpuno odlomljena prevlaka (engl. *coating breakthrough*).

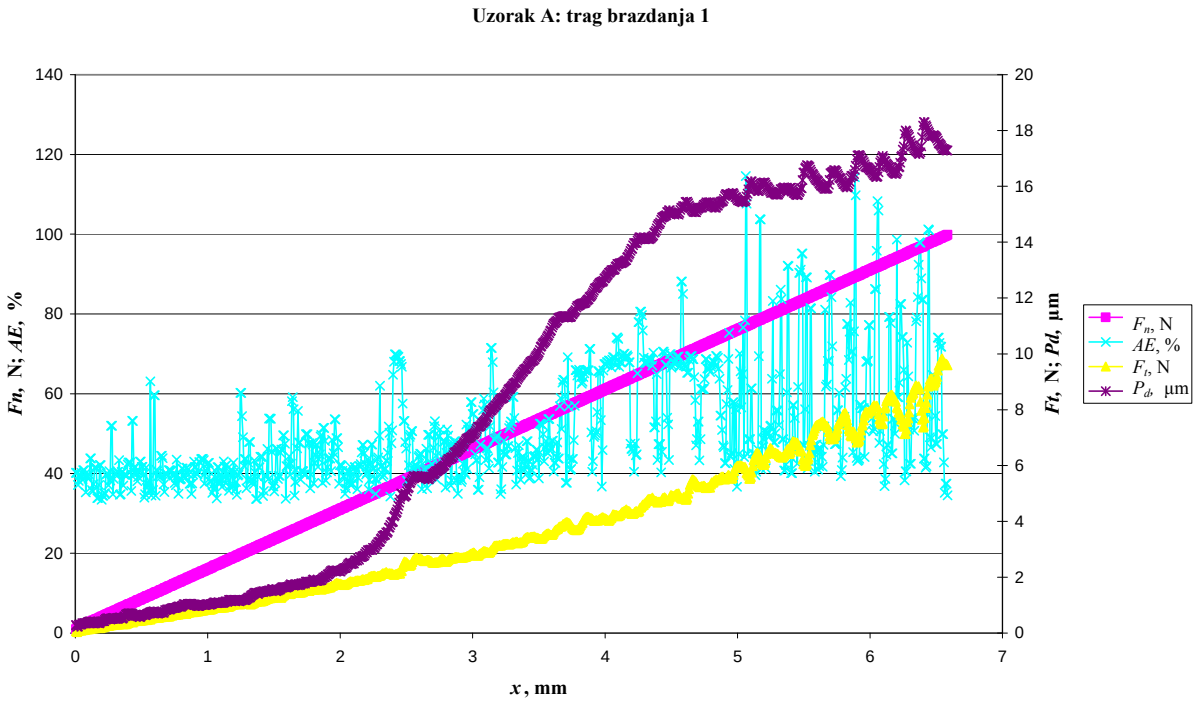


Slika 5.37. Podjela pukotina u tragu brazdanja, [61]

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

Uređaj za test brazdanjem na sebi ima i senzor (osjetnik) za praćenje akustičke emisije, sile trenja i dubine prodiranja (slika 5.34.), kako bi se povećala točnost i osjetljivost mjerenja. Uređaj je povezan s računalom koji njime i upravlja.

Rezultati ispitivanja brazdanjem dobiveni mjerenjem sile trenja i akustičke emisije, obrađeni su računalom koji njime i upravlja, a prikazuju se u obliku kvantitativnog dijagrama, primjer na slici 5.38.



Slika 5.38. Kvantitativni dijagram vrijednosti sile trenja i akustičke emisije za ispitivanje brazdanjem

U takvom kvantitativnom dijagramu istodobno se prikazuje promjena sile trenja *Ft* i promjena akustičke emisije *AE* kao funkcije normalne sile *Fn* kojom je utiskivač opterećen. Na taj način je moguće grafički odrediti vrijednost kritičnih sila L_C.

Promjena akustičke emisije, u gornjem dijagramu (slika 5.38.), prikazana je u postocima (%). Kad dođe do promjene u buci (zvuk koji dolazi od kretanja utiskivača po podlozi), osjetnik će zabilježiti tu promjenu - obično je to skok ili promjena s nižeg na viši postotak. Skok pokazuje mjesto moguće kritične sile (ili oštećenje površine podloge). Nakon završetka ispitivanja moguće je svjetlosnim mikroskopom (koji se nalazi na uređaju) pregledati *x* - duljinu traga brazdanja (mm) i mjesta na kojima su bili skokovi u akustičkoj emisiji.

Na lijevoj strani y-osi dijagrama osim *AE* - akustičke emisije naznačena je i *Fn* - normalna sila (N) dok se na desnoj strani y-osi dijagrama definiraju *Pd* - dubina utiskivanja (μm) i *Ft* - sila trenja (N). Dubina utiskivanja *Pd* se ne mjeri odmah od početka ispitivanja, nego postoji pomak oko 200 μm prije 0, odnosno početka ispitivanja, zbog toga što se početnom silom na tom malom putu (200 μm) otklanja trzaj motora na početku ispitivanja.

Ispitivanje uzoraka brazdanjem

Na svim uzorcima proveden je test brazdanjem kako bi se dobile informacije o čvrstoći veze Al_2O_3 i ZrO_2 prevlake. Ispitivanje je provedeno na uređaju REVETEST, CSEM (*Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique*), Švicarska, slika 5.39.

Slika 5.39. Uređaj REVETEST, CSEM, Švicarska, za provođenje testa brazdanja, [64]

Osnovne značajke uređaja su:

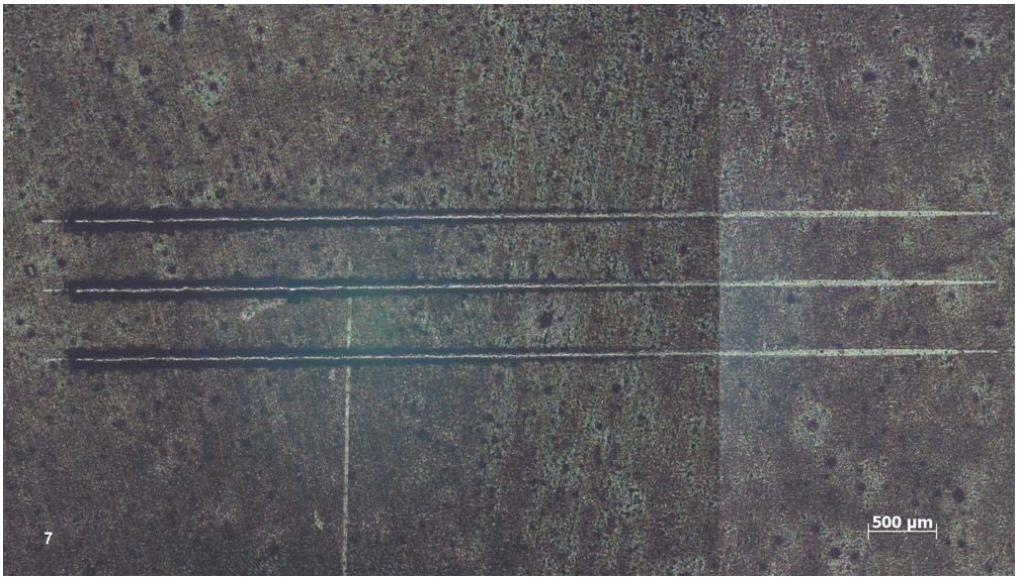
- maksimalna normalna sila: 200 N,
- prirast sile: do 4000 N/min,
- brzina pomicanja uzorka: do 40 mm/min,
- put uzorka: do 20 mm.

Test brazdanjem Al_2O_3-ZrO_2 uzorka

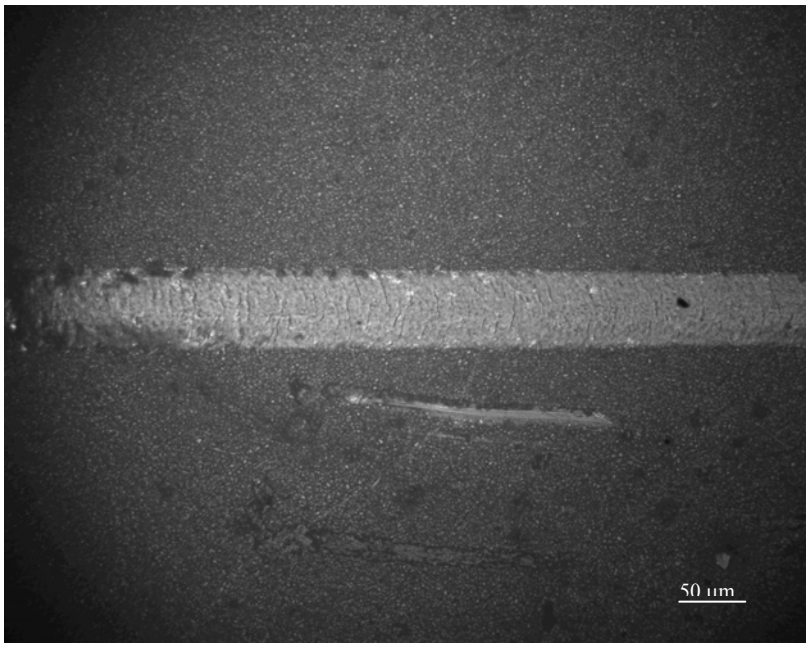
Ispitivanje je provedeno na REVETEST uređaju sa sljedećim parametrima:

- utiskivač: dijamant Rokwell C (stožac s kutom 120° i polumjerom zakrivljenosti vrha stošca 200 μm),
- prirast sile: 150 N/min,
- minimalna sila: 1 N,
- maksimalna sila: 100 N,
- brzina pomicanja uzorka: 10 mm/min.

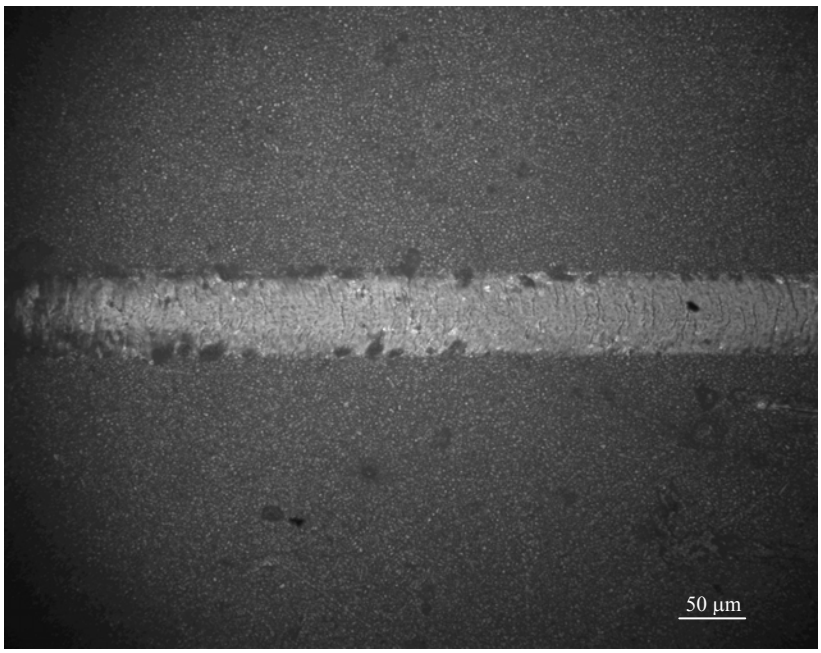
Na svakom uzorku provedena su po tri ispitivanja, tri traga brazdanja, (slika 5.40.) i određene su tri kritične sile: L_{C1}, L_{C2} i L_{C3}. Njihove vrijednosti izračunane su neposredno nakon ispitivanja, mjereći udaljenost karakterističnih oštećenja od početka otiska. Prilog **2** sadrži primjer ispisa rezultata provedenog ispitivanja. Kritična sila L_{C1} uzrokuje prve pukotine u tragu brazdanja (slika 5.41.). Kritična sila L_{C2} uzrokuje poprečne pukotine u tragu (slika 5.42.), dok se pri kritičnoj sili L_{C3} poprečne pukotine protežu od jednog ruba traga brazdanja do drugog (slika 5.43.). Kritična sila L_{C2} nalazi se na mjestu prvog diskontinuiteta na krivulji sile trenja i očitava se s apscise dijagrama, a također i L_{C3} (slika 5.38., kvantitativni dijagram).



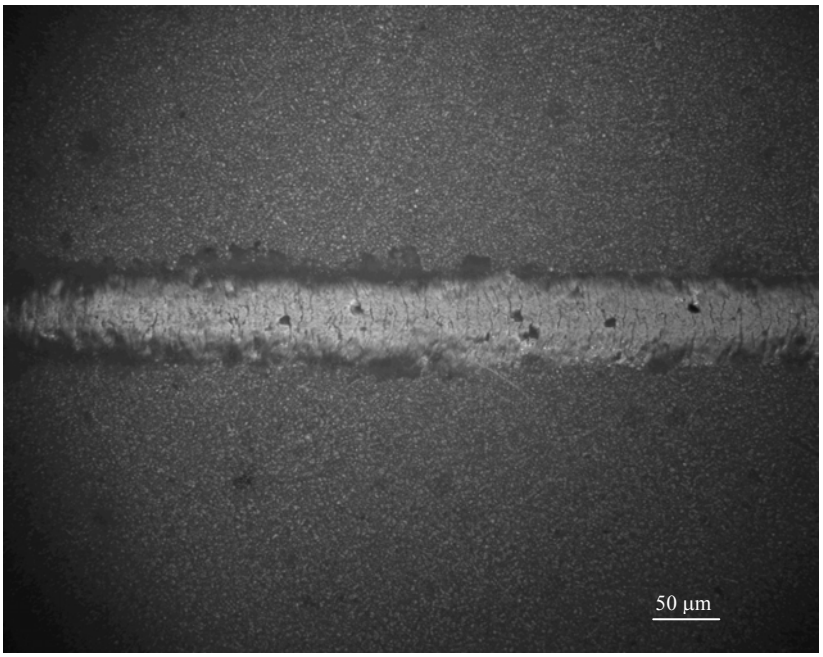
Slika 5.40. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- tragovi testa brazdanja na ispitnom uzorku



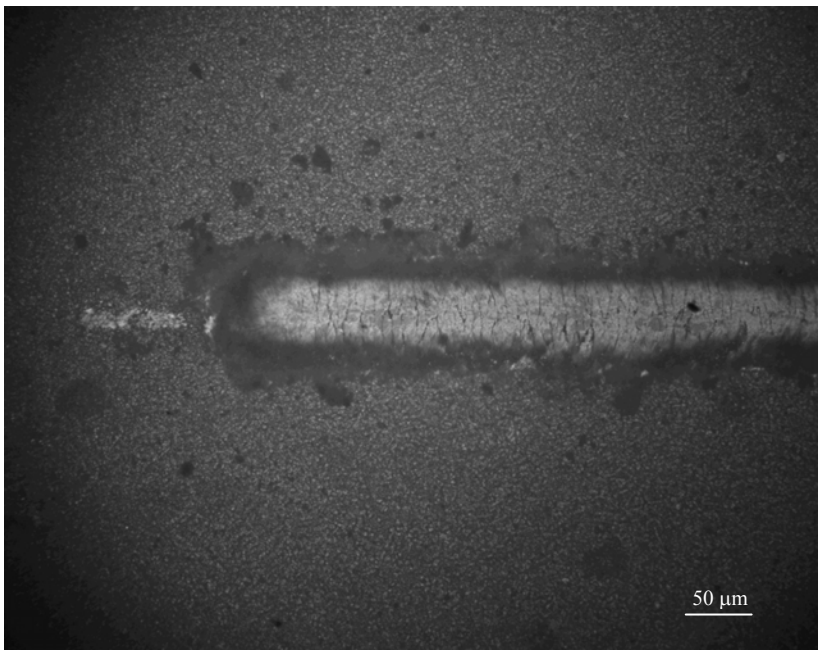
Slika 5.41. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)
- prvo oštećenje u materijalu prevlake, L_{C1}



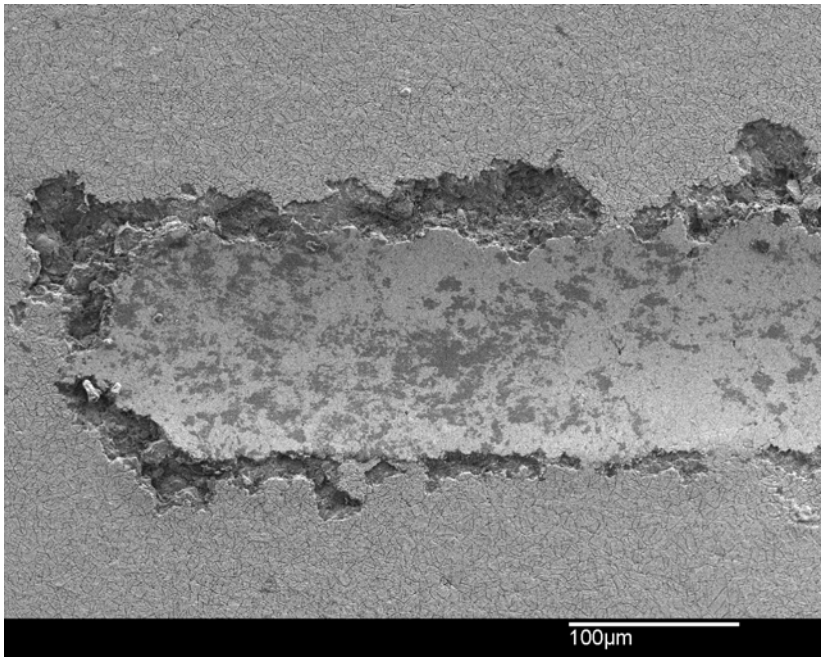
Slika 5.42. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) - prvo odvajanje prevlake s podloge, L_{C2}



Slika 5.43. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) - kritična sila L_{C3}



Slika 5.44. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) - završetak traga na ispitnom uzorku (1)

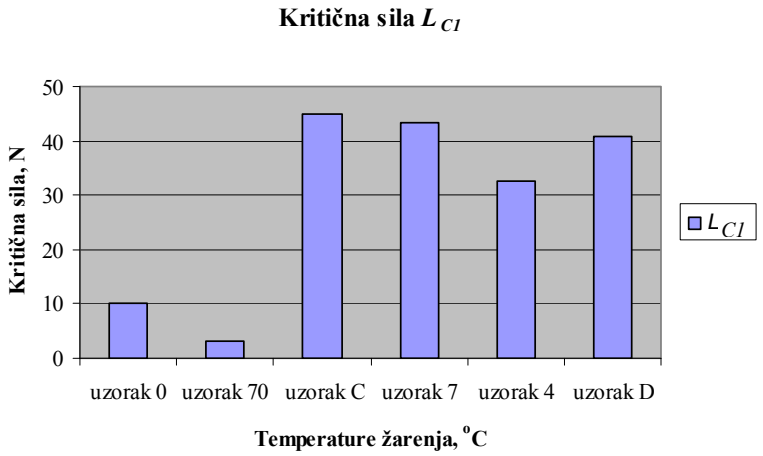


Slika 5.45. Test brazdanjem na ispitnom uzorku **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) - završetak traga na ispitnom uzorku (2)

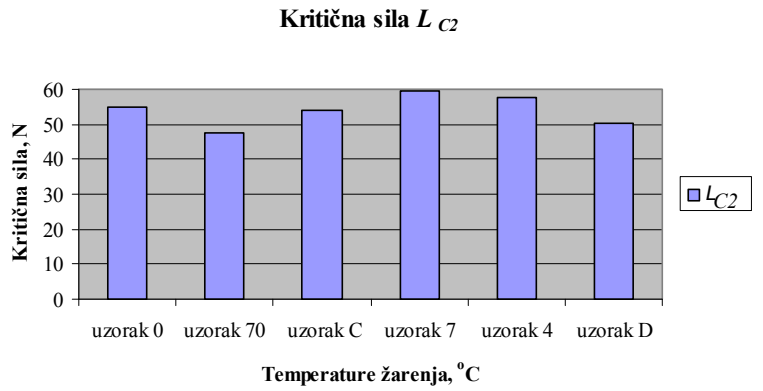
Rezultati ispitivanja brazdanjem dvostrukih prevlaka prikazani su u tablici 5.7. i na slici 5.46.

Tablica 5.7. Rezultati testa brazdanjem uzoraka s dvostrukom prevlakom

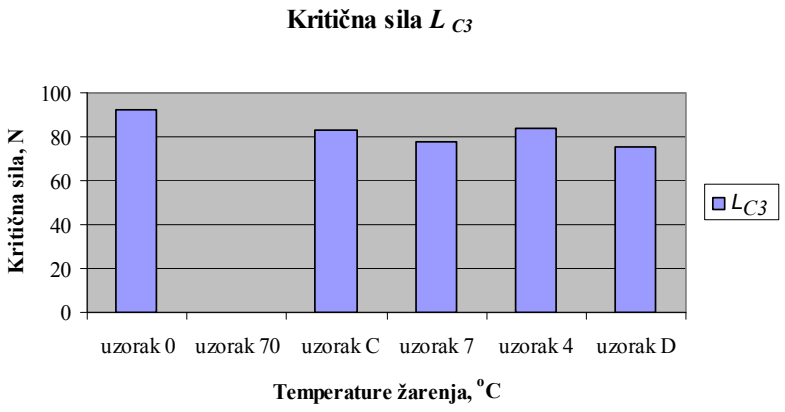
Uzorak	Trag na uzorku	L_{C1}, N		L_{C2}, N		L_{C3}, N	
			$\overline{X}$		$\overline{X}$		$\overline{X}$
5 (bez ZrO_2 prevlake)	1	46,4	48,0	49,1	49,7	96,9	94,9
	2	51,9		51,2		94,5	
	3	45,6		48,8		93,4	
0 (400ºC, 4 sloja)	1	11,8	10,3	60,2	55,0	88,3	92,3
	2	9,6		46,5		95,8	
	3	9,4		58,2		92,7	
70 (400ºC, 4 sloja)	1	4,8	3,3	52,2	47,4	/	/
	2	4,0		42,5		/	
	3	1,1		/		/	
C (700ºC, 4 sloja)	1	46,1	45,0	53,8	54,0	76,2	81,9
	2	45,6		54,7		85,0	
	3	43,3		53,6		84,4	
7 (700ºC, 4 sloja)	1	45,4	43,3	57,7	59,7	76,8	78,0
	2	41,9		59,3		78,1	
	3	42,5		62,2		79,1	
8 (700ºC, 8 slojeva)	1	37,7	42,8	55,8	56, 7	81,8	85,0
	2	45,0		60,1		84,0	
	3	45,8		54,2		89,2	
A (700ºC, 8 slojeva)	1	51,8	44,3	58,9	58,2	78,7	78,6
	2	41,0		58,2		77,9	
	3	40,2		57,4		79,1	
4 (1000ºC, 4 sloja)	1	34,9	32,6	51,7	57,5	80,6	84,2
	2	32,4		62,0		82,5	
	3	30,6		58,8		89,5	
D (1000ºC, 4 sloja)	1	38,1	40,7	49,0	50,3	72,7	75,6
	2	39,5		49,4		80,4	
	3	44,6		52,5		73,6	



a) kritična sila L_{C1}



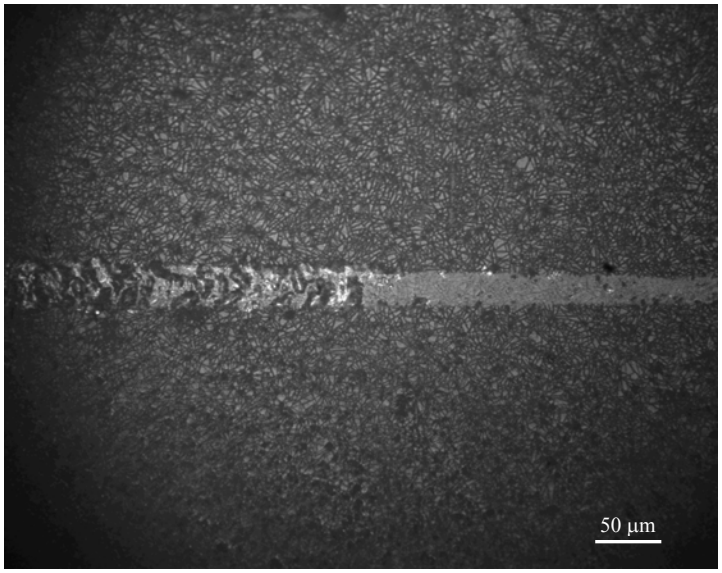
b) kritična sila L_{C2}



c) kritična sila L_{C3}

Slika 5.46. Rezultati testa brazdanjem uzoraka s dvostrukom prevlakom

Vrijednosti prve kritične sile, L_{C1} najniže su kod uzoraka **0** i **70,** uzoraka žarenih na 400ºC s četiri sloja ZrO_2 prevlake (iznos sile je manji od 12 N), te kod njih odmah dolazi do odvajanja, čupanja prevlake s podloge, slika 5.47.



Slika 5.47. Početak odvajanja ZrO_2 prevlake od podloge na ispitnom uzorku **70** (400ºC, 4 sloja)

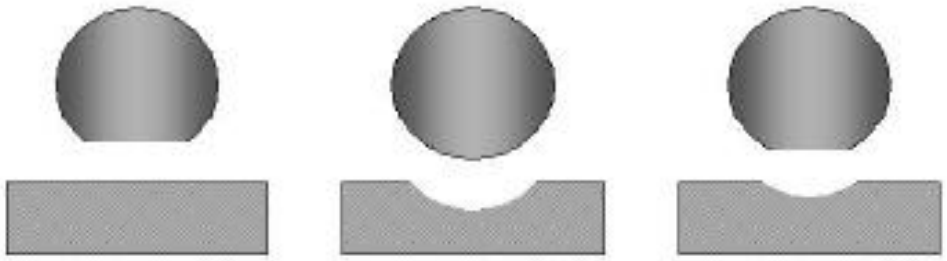
Vrijednosti L_{C1} kod ostalih ispitnih uzoraka su više i nema velikog odstupanja unutar njih. Vrijednosti kritičnih sila L_{C2} i L_{C3} kod svih ispitanih uzoraka sa ZrO_2 prevlakom su približno jednakih iznosa. Mikroskopskom analizom traga brazdanja uzoraka te usporedbom njihovih vrijednosti L_{C2} i L_{C3} s vrijednostima dobivenim na uzorku **5** (bez ZrO_2 prevlake), može se zaključiti da promjene koje se vide u tragu nisu promjene na ZrO_2 prevlaci, nego na Al_2O_3 podlozi. Kritična sila koja je u ovom ispitivanju mjerodavna za zaključivanje o prionjivosti ZrO_2 prevlake o podlogu je L_{C1}. Stoga se može reći da važnu ulogu u iznosu kritične sile prilikom brazdanja ima temperatura na kojoj se dobiva ZrO_2 prevlaka.

5.5. "*Ball on disc*" test

Za ispitivanje trenja i trošenja u uvjetima klizanja koriste se razne vrste tribometra. Ispitivanja se mogu odvijati pri visokim ili niskim temperaturama (od -40 do 800°C), u kontroliranoj atmosferi, s kontroliranom vlagom u zraku ili s podmazivanjem uzorka [61]. Pri ovakvom ispitivanju može se postići sila opterećenja i do 1000 N i maksimalna brzina klizanja (kuglice po uzorku) 14 m/s.

Kod ispitivanja "*Ball on disc*", disk na kojem je učvršćen uzorak okreće se određenom, zadanom brzinom, dok kuglica koja se nalazi u nosaču pritišće uzorak poznatom silom. Takav način ispitivanja ostavlja kružni trag na disku (uzorku) te se radijus dodira može mijenjati.

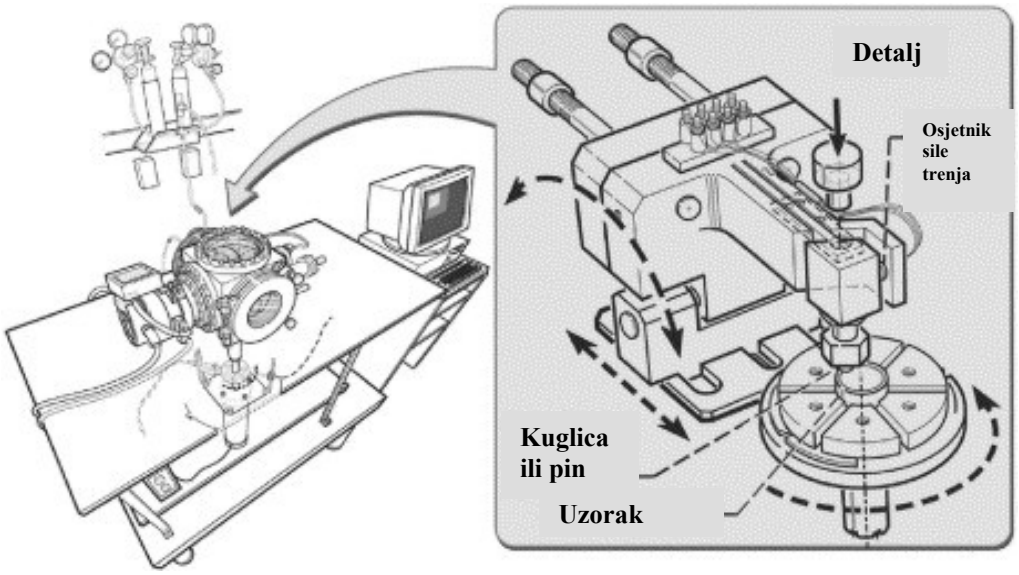
Tribopar koji se ispituje određuje značajniji potrošak ili kuglice, ili uzorka, ili kuglice i uzorka. Primjeri tih slučajeva prikazani su na slici 5.48.



a) b) c)

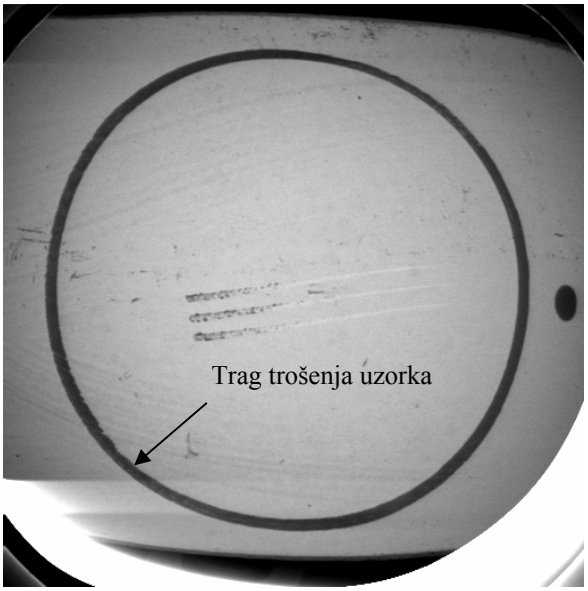
Slika 5.48. Tri moguća slučaja trošenja tribopara, [65]:
a) trošenje kuglice
b) trošenje uzorka
c) trošenje i kuglice i uzorka

Umjesto kuglice u nosač može se postaviti pin, disk ili prsten kao dio tribopara koji se ispituje. Kod simulacije uvjeta fretinga (proces trošenja koji nastaje između dviju, prividno čvrsto spojenih, površina zbog vibracijskog relativnog gibanja s amplitudama manjim od 100μm [1]), vibracija se može narinuti u rotirajućem gibanju, a na tribometru mogu se ispitati gibanja prema naprijed i prema nazad. Na slici 5.49. shematski je prikazan "*Ball on disc*" tribometar.



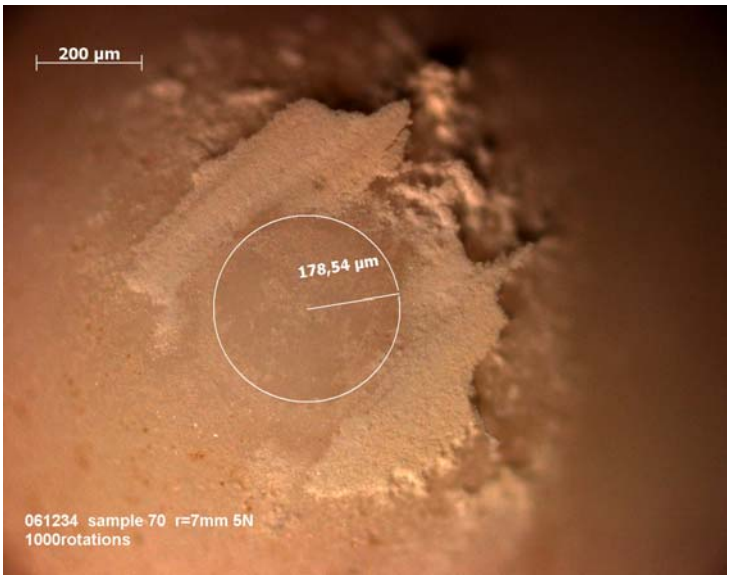
Slika 5.49. Shematski prikaz "*ball on disc*" tribometra, [66]

Trenje se mjeri kontinuirano u tijeku ispitivanja, dok se trošenje određuje analizom mikrostrukture i ispitivanjem profilometrije. Igla profilometra često se koristi za mjerenje površine poprečnog presjeka traga trošenja na nekoliko mjesta po opsegu traga, slika 5.50. Ovim načinom osigurava se točnije određivanje gubitka volumena uzorka jer se množi s duljinom traga.

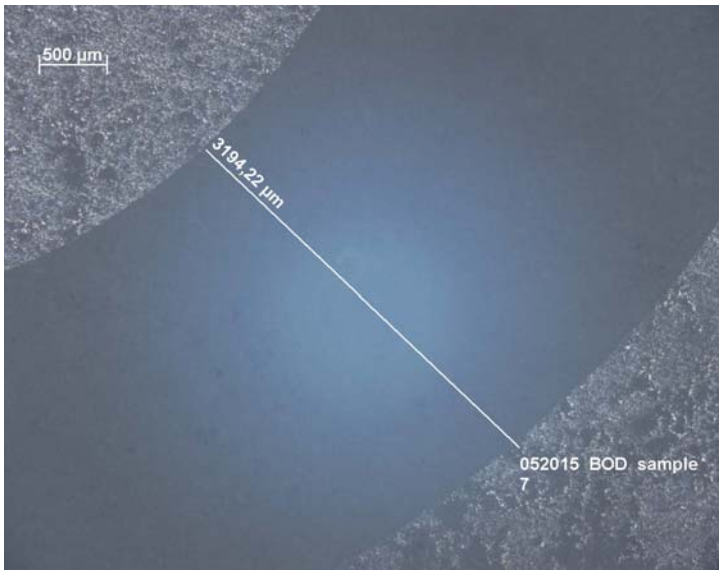


Slika 5.50. Trag trošenja uzorka **A** kod "*ball on disc*" ispitivanja

Trošenje kuglice izračunava se na osnovi traga trošenja na mjestu kontaktne površine. Trošenje kuglice, W_k, (slika 5.51.) i trošenje površine uzorka, W_u (slika 5.52.) izražava se tzv. faktorom trošenja. Faktor trošenja je standardizirani omjer volumena trošenja (mm^3) prema putu klizanja (m) i sili (N). Što je manji faktor trošenja, veća je otpornost trošenju.



Slika 5.51. Trag trošenja na kuglici



Slika 5.52. Trag trošenja na površini uzorka

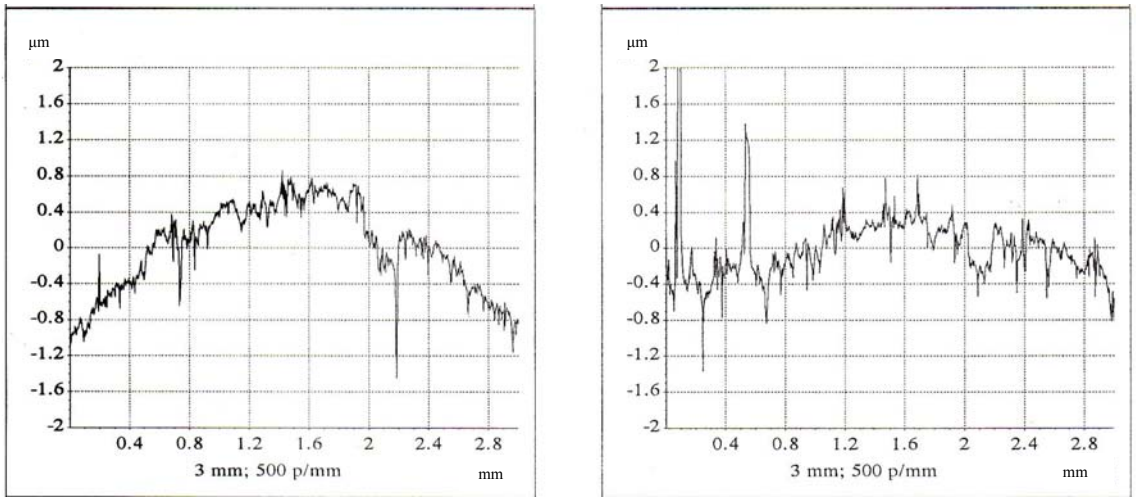
Slika 5.53. CSEM tribometer - TRIBO II

Ispitivanje uzoraka provedeno je na CSEM tribometru - TRIBO II, slika 5.53.

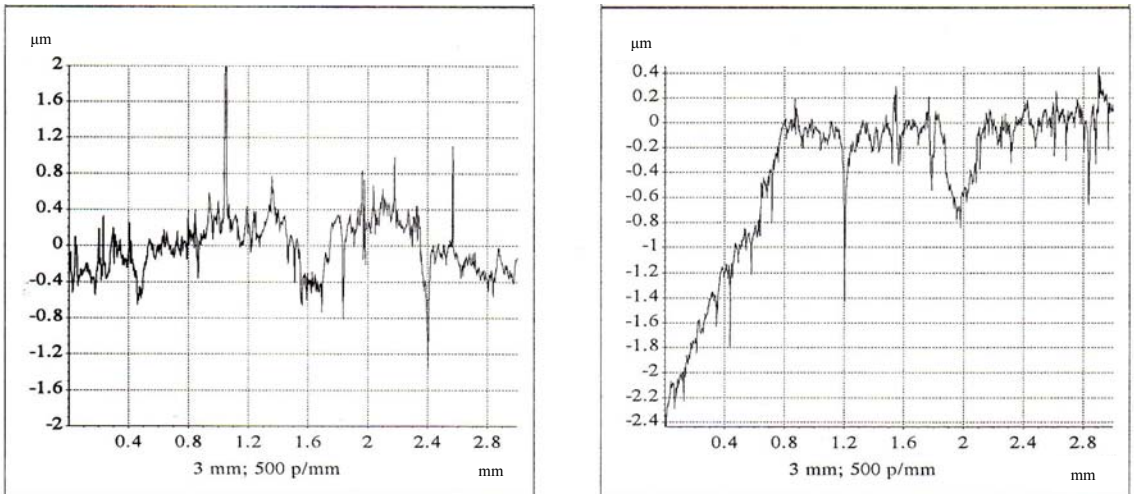
Značajke ispitivanja su:

- kuglica: materijal Al_2O_3,
- promjer kuglice (mm): 5
- normalna sila (N): 5
- brzina okretaja motora (o/min): 100
- broj ciklusa: 1000
- brzina klizanja (mm/s): 366,33.

Na svakom je uzorku provedeno jedno ispitivanje te je nakon svakog ispitivanja izmjeren trag trošenja na kuglici (mikroskopom, slika 5.51.), a profilometrijom je na uređaju UBM LaserScan, UBM Corporation izmjerena površina poprečnog presjeka traga trošenja u četiri smjera (dva u smjeru osi x i dva u smjeru osi y), slika 5.54.



a)



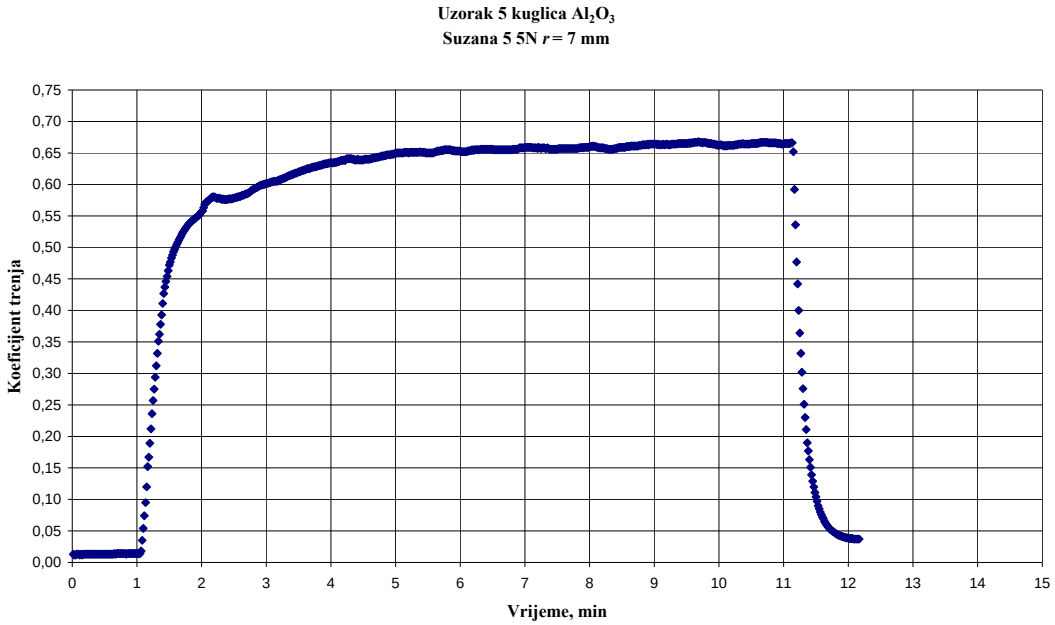
b)

Slika 5.54. Profilometrija traga uzorka **4** (1000 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake) nakon ispitivanja "*Ball on disc*"-om:

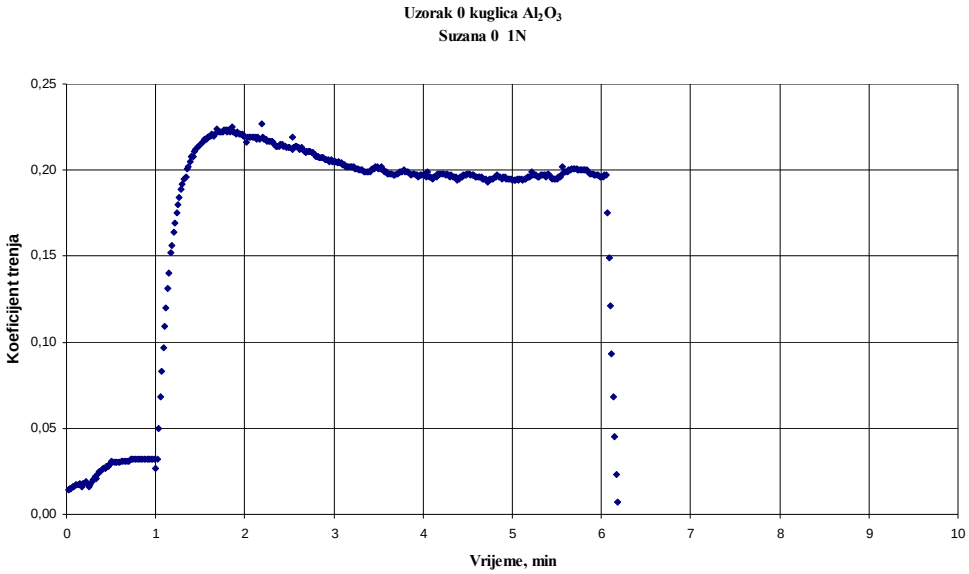
a) profil otiska u smjeru osi x

b) profil otiska u smjeru osi y

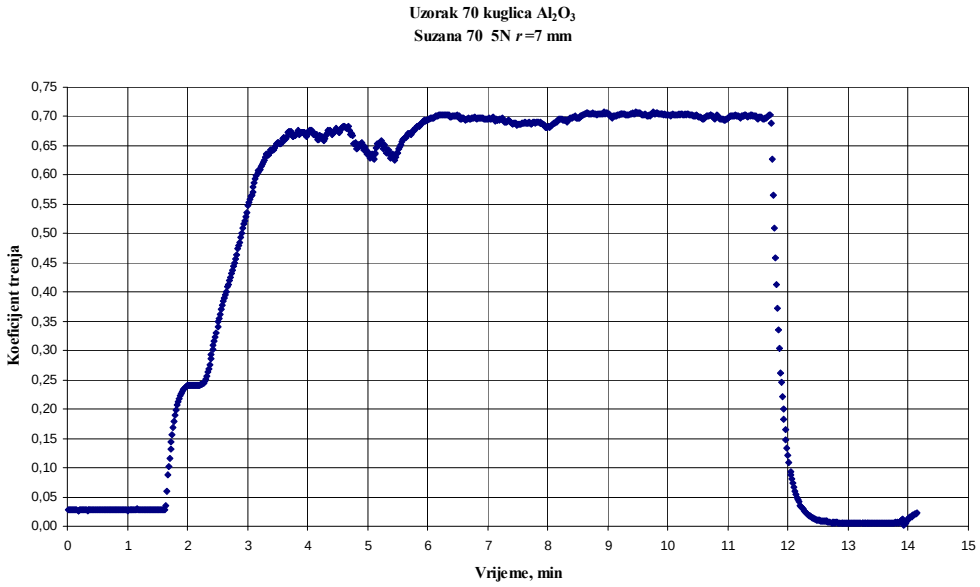
Sve vrijednosti trenja i trošenja obrađene su programom UBM Corporation i BOD (eng. *ball on disc*) u VITO-u i prikazani su na dijagramima na slikama 5.55. - 5.59. i u tablici 5.8. U prilogu **3** nalazi se primjer konačnog obrasca nakon ispitivanja metodom "*Ball on disc*".



Slika 5.55. Dijagram koeficijenta trenja uzorka **5** (bez ZrO_2 prevlake)

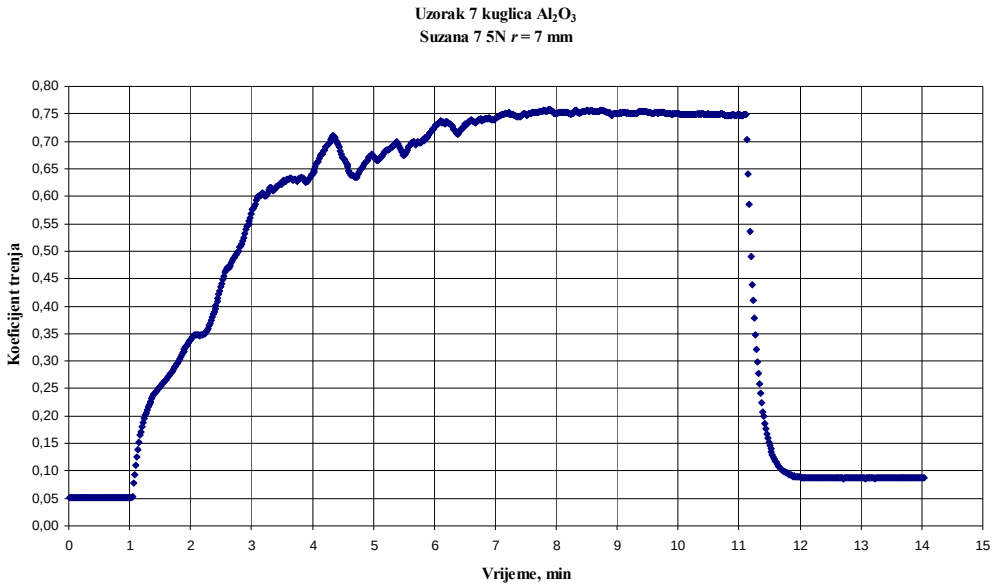


a) Uzorak **0**

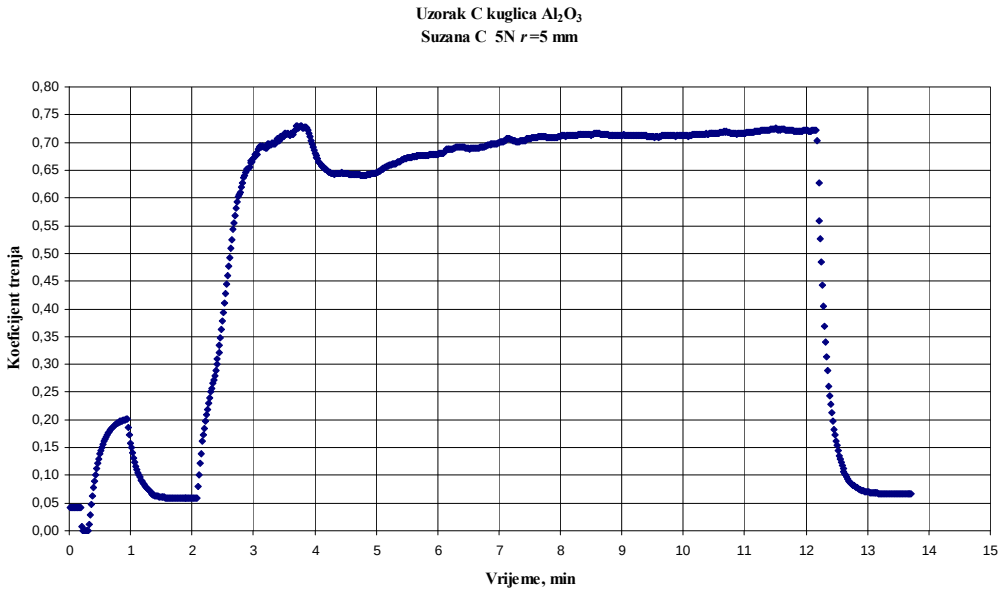


b) Uzorak **70**

Slika 5.56. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 400 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake

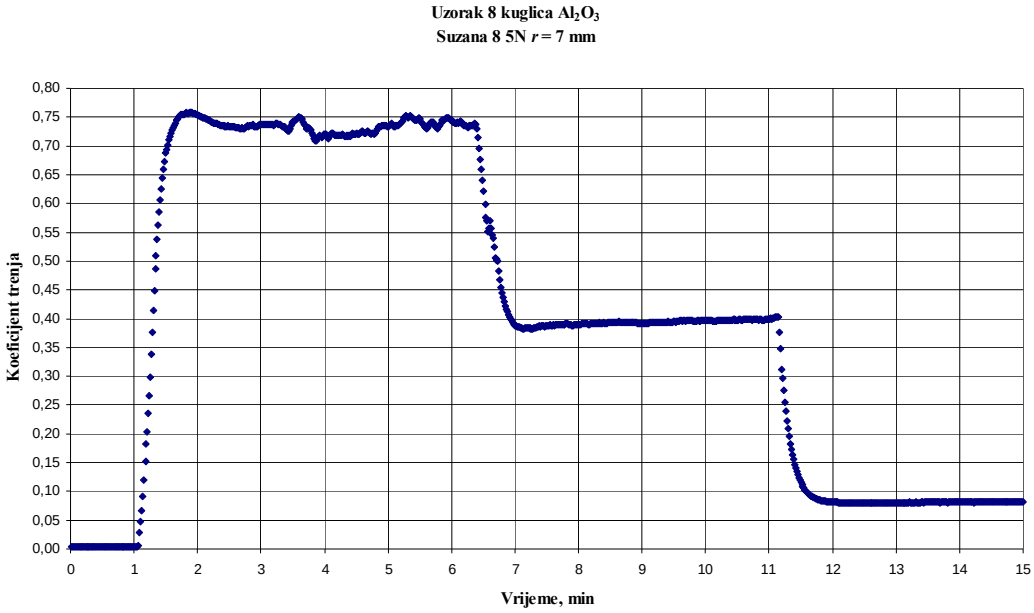


a) Uzorak **7**

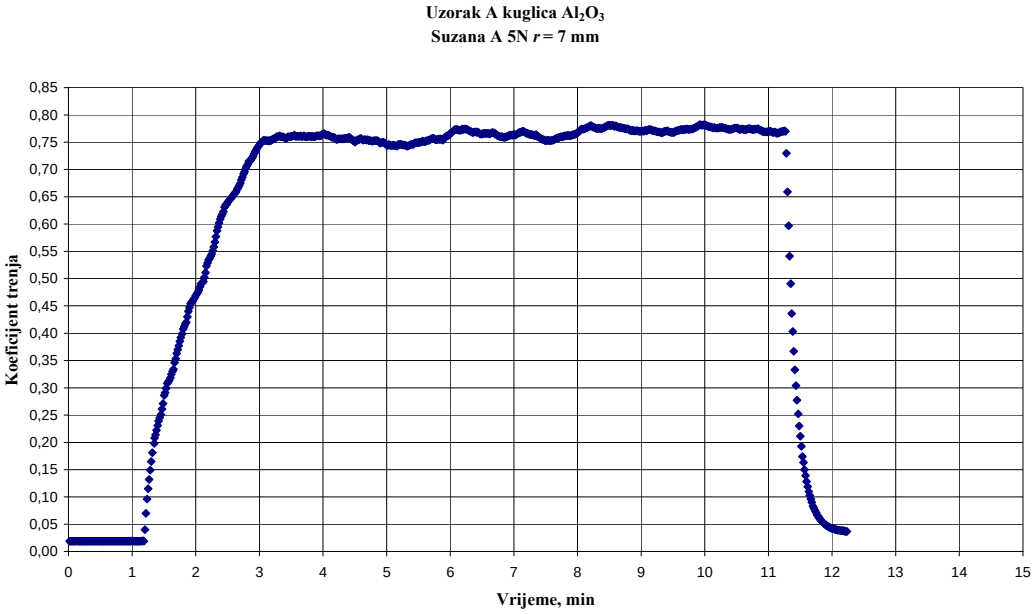


b) Uzorak **C**

Slika 5.57. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 700 ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake

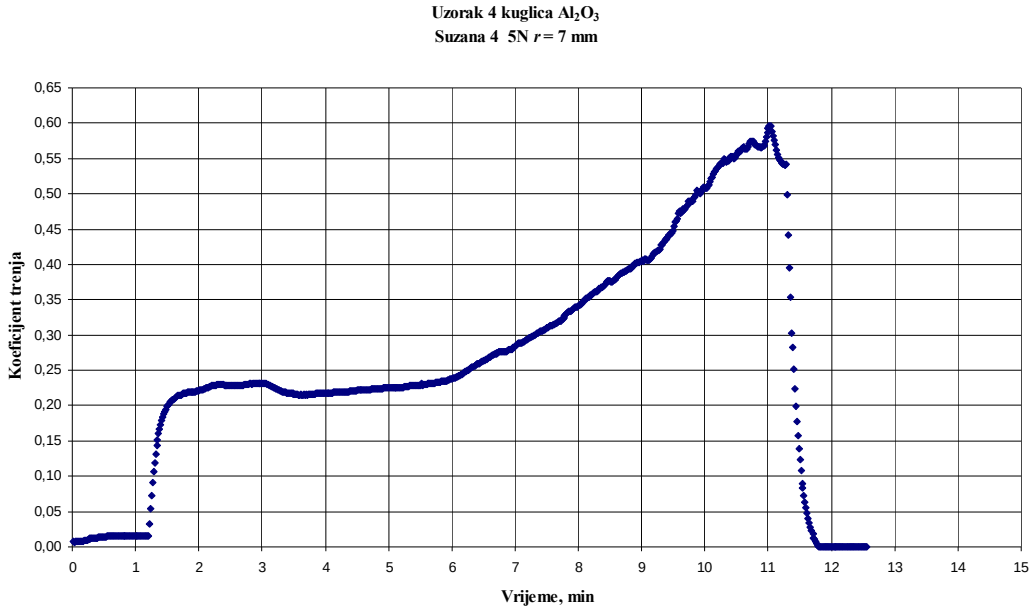


a) Uzorak **8**

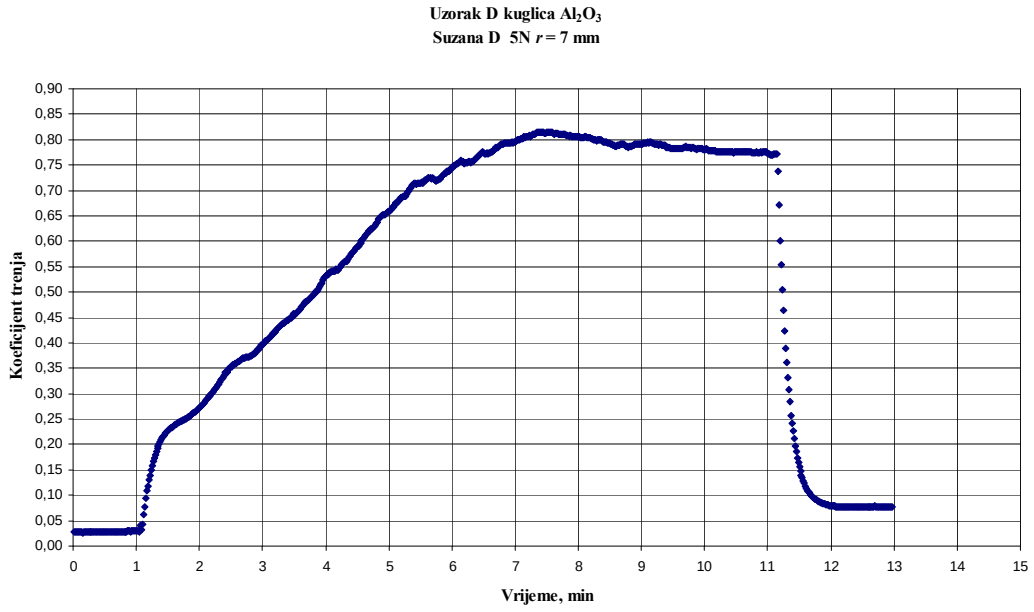


b) Uzorak **A**

Slika 5.58. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake



a) Uzorak **4**



b) Uzorak **D**

Slika 5.59. Dijagram koeficijenta trenja uzoraka žarenih na 1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake

Tablica 5.8. Rezultati ispitivanja uzoraka metodom "*Ball on disc*"

Uzorak	$W_k \cdot 10^{-6}$ (mm^3/Nm)	$W_u \cdot 10^{-6}$ (mm^3/Nm)	μ	t_C^* min
5 (Bez ZrO_2 prevlake)	**0,093**	**8,05**	**0,65**	/
0 (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,297**	**31,75**	**0,23**	7.00
70 (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,104**	**61,50**	**0,23**	0.50
C (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,038**	**132,90**	**-**	0.00
7 (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,129**	**134,55**	**0,25**	0.05
8 (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	**0,102**	**76,95**	**0,23**	0.10
A (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake)	**0,461**	**95,55**	**-**	0.00
4 (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,112**	**22,25**	**0,23**	6.00
D (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake)	**0,606**	**46,01**	**0,22**	0.50

* - t_C je vrijeme dok kuglica ne probije prevlaku.

Iz tablice 5.9., a i iz dijagrama sa slika 5.55. - 5.59. vidljivo je da pri dodiru Al_2O_3 kuglice i ZrO_2 podloge koeficijent trenja μ ima nižu vrijednost nego pri dodiru Al_2O_3 kuglice i Al_2O_3 podloge. Vrijednost koeficijenta trenja μ u dodiru Al_2O_3 kuglice i Al_2O_3 podloge je oko 0,65, a u dodiru Al_2O_3 kuglice i ZrO_2 podloge je oko 0,23. Svi uzorci sa ZrO_2 prevlakom s različitim parametrima nanošenja ZrO_2 sol-gel postupkom pokazali su smanjenje vrijednosti koeficijenta trenja μ. Kod uzorka **0** (400ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake) i uzorka **4** (1000ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake) vrijeme do trenutka probijanja prevlake bilo je najdulje, tj. nije ni došlo do njega iako su prevlake dobivene u potpuno različitim uvjetima. Debljina prevlake ne utječe na smanjenje koeficijenta trenja μ, tj. vrijednost koeficijenta trenja μ i kod uzoraka s debljom prevlakom je također oko 0,23. Kod uzorka **A** (700ºC, 8 slojeva ZrO_2 prevlake) i uzorka **C** (700ºC, 4 sloja ZrO_2 prevlake) odmah je došlo do probijanja prevlake, što je najvjerojatnije posljedica lošije pripremljene podloge prije nanošenja ZrO_2 prevlake.

6. ANALIZA REZULTATA

Što se događa s dvostrukom prevlakom ZrO_2 + Al_2O_3 na čeličnoj podlozi i kakav je utjecaj ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 prevlaku pokazala su obavljena laboratorijska ispitivanja:

- Materijalografska analiza prevlaka

Pri odabranim temperaturama toplinske obradbe (žarenja) 400ºC, 700ºC i 1000ºC, koje se provode nakon postupka geliranja i sušenja, ZrO_2 prevlaka je ispucala po površini, ali je neodvojena od podloge Al_2O_3. Vjerojatno je razlogom ispucalosti razlika u vrijednostima koeficijenta toplinske rastezljivosti ZrO_2 i Al_2O_3, ali i utjecaj podloge (nehrđajući čelik) koji se, također, vrijednošću koeficijenta toplinske rastezljivosti razlikuje od vrijednosti koeficijenta toplinske rastezljivosti Al_2O_3 koji je na njega nanesen. Dodatno, moguć je i utjecaj transformacije čelika, ali samo za uzorke **4** i **D** koji su žareni na temperaturi 1000ºC.

Žarenjem pri temperaturi 1000ºC ispucalost ZrO_2 prevlake je manja jer postoje dijelovi prevlake koji se nisu odvojili jedan od drugog kao što je to slučaj pri nižim odabranim temperaturama žarenja. Za pretpostaviti je da se cjelovitost ZrO_2 prevlake po površini Al_2O_3 prevlake povećala žarenjem pri temperaturi 1000ºC kao posljedica početaka sinteriranja ZrO_2.

Mikroskopskom analizom poprečnog presjeka uzoraka vidljivo je da se površinske pore Al_2O_3 prevlake nisu ispunile slojevima ZrO_2 prevlake pa je za pretpostaviti da je razlog neispunjenja površinskih pora Al_2O_3 prevlaka slojevima ZrO_2 prevlake površinska napetost otopine sol-gela. Manje površinske pore Al_2O_3 prevlake premoštene su ZrO_2 prevlakom koja se oblikovala iznad njih, dok se iznad većih površinskih pora prevlaka nije oblikovala .

Debljina ZrO_2 prevlake opada s porastom temperature žarenja zbog toga što je kod najviše temperature najgušći sloj prevlake. Kod nižih temperatura žarenja prevlaka je deblja i to zbog toga što kod tih temperatura još nije završila kristalizacija prevlake a prisutna su i hlapiva koja se zadržavaju zbog sol-gel postupka.

- Mikroabrazijsko ispitivanje

Rezultati ispitivanja otpornosti ZrO_2 prevlake na abraziju pomoću kugle pokazali su da prevlake žarene na višim temperaturama imaju veću otpornost trošenju tj. manje vrijednosti faktora trošenja *K*. Velik dio tog povećanja treba pripisati tome što pri višim temperaturama žarenja prevlaka ima veću gustoću (početak sinteriranja). Iako bi bilo za očekivati da će rezultati biti bolji povećanjem debljine prevlake, to ovdje nije slučaj. Vrijednosti faktora

trošenja *K* debljih prevlaka neznatno se razlikuju od vrijednosti uzoraka koji su manje debljine, a žarene na višoj temperaturi.

Uspoređujući vrijednosti faktora trošenja *K* uzorka bez ZrO_2 prevlake (samo s Al_2O_3 prevlakom) i uzoraka s ZrO_2 prevlakom, znatno nižu vrijednost *K* ima uzorak bez ZrO_2 prevlake. Al_2O_3 prevlaka je veće tvrdoće nego ZrO_2 prevlaka pa znači da je i manji gubitak volumena, a s njime i niža vrijednost faktora trošenja.

Metoda "*ball cratering*" (sa SiC prahom) pokazala se pregrubom za ispitivanje utjecaja ZrO_2 prevlake dobivene sol-gel postupkom na plazma naštrcanu Al_2O_3 prevlaku na osnovnom materijalu zbog toga što je kod svih uzoraka s ZrO_2 prevlakom došlo do probijanja prevlake već nakon par okretaja.

- "*Scratch test*" - test brazdanjem

Rezultati testa brazdanja pokazuju slabu prionjivost ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 podlogu. Kod prevlaka koje su žarene na temperaturi 400ºC odmah dolazi do odvajanja, čupanja prevlake s podloge dok se povećanjem temperature žarenja otpornost na brazdanje ZrO_2 prevlake povećala (više su vrijednosti prve kritične sile - L_{C1}) i nije došlo do čupanja nego do odvajanja duž traga. Navedene su promjene posljedica ispucalosti (nehomogenosti, izgled puzzla) prevlake po čitavoj površini uzoraka. Čupanje tj., odljepljivanje ZrO_2 prevlake od Al_2O_3 prevlake na uzorcima žarenim na temperaturama 700ºC i 1000ºC nije prisutno iako su i te prevlake ispucale po površini zbog toga što postoje dijelovi prevlake koji se nisu razdvojili jedan od drugog nego su djelomično sljepljeni (početak sinteriranja). Zbog istog razloga (ispucalosti) i debljina prevlake (ZrO_2 prevlake) nema većeg utjecaja na prionljivost prevlake i podloge (donje prevlake - Al_2O_3 prevlake). Vrijednosti kritičnih sila uzoraka s 4 sloja ZrO_2 prevlake i uzoraka s 8 slojeva ZrO_2 žarenih na istoj temperaturi (700ºC) se gotovo i ne razlikuju.

Mikroskopskom analizom traga brazdanja promjene koje se vide na tragu nakon prve kritične sile su promjene na donjoj prevlaci - podlozi, a ne na gornjoj (ZrO_2 prevlaci) čija se prionljivost ispitivala.

- "*Ball on disc*" test

Svi ispitivani uzorci s ZrO_2 prevlakom s različitim parametrima nanošenja ZrO_2 sol-gel postupkom i kuglicom Al_2O_3 korištenom u ispitivanju pokazali su značajno sniženje koeficijenta trenja μ u odnosu na tribo par Al_2O_3 - Al_2O_3 (kuglica - podloga), čak za oko 65%.

Kad su kod tribo para i materijal ispitivanja (podloga) i materijal kojim se ispituje (npr. kuglica) jednaki, koeficijent trenja ima vrlo visoku vrijednost. U slučaju različitih materijala tribo para, kao u ovom radu; ZrO_2(podloga) - Al_2O_3(kuglica), koeficijent trenja je nižih vrijednosti nego u kombinaciji Al_2O_3 - Al_2O_3. Razlog sniženju vrijednosti koeficijenta trenja su niži modul elastičnosti ZrO_2 i manja tvrdoća ZrO_2 (a s njome i manji otpor na plastičnu deformaciju) nego Al_2O_3 koje kao komponente utječu na silu trenja klizanja, a preko nje i na koeficijent trenja.

Kod uzorka **0** (4 sloja ZrO_2, 400ºC) i **4** (4 sloja ZrO_2, 1000ºC) vrijeme do trenutka probijanja prevlake bilo je najdulje tj. nije ni došlo do njega iako su prevlake nanesene u različitim uvjetima. Uzorak **A** (8 slojeva ZrO_2, 700ºC) i uzorak **C** (4 sloja ZrO_2, 700ºC) su uzorci kod kojih je odmah došlo do probijanja prevlake što je najvjerojatnije posljedica lošije pripremljene podloge prije nanošenja ZrO_2 prevlake.

7. ZAKLJUČCI

U radu su ispitivane prevlake dobivene s dva različita postupka nanošenja prevlaka. Prva prevlaka je Al_2O_3, nanesena postupkom plazma naštrcavanaja, a druga prevlaka je ZrO_2, nanesena sol-gel postupkom. Na temelju provedenih pokusa može se zaključiti:

- Materijalografskom analizom je utvrđeno da je prevlaka ZrO_2 deblja pri nižim temperaturama žarenja, a da veću cjelovitost površine ima kad se toplinski obrađuje, žari, na višim temperaturama. Prevlaku ZrO_2 moguće je nanijeti na keramičku podlogu samo ako je podloga polirana do minimalne hrapavosti (engl. *mirror polished*). Za kvalitetno nanesenu prevlaku treba voditi računa da površina podloge ima što manje riseva od poliranja te da prilikom uranjanja bude bez nečistoća i prašine. Površinska poroznost Al_2O_3 prevlake djelomično je smanjena jer su se manje pore premostile i iznad njih se oblikovla ZrO_2 prevlaka.
- Mjerenjem tvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlaka dobiveni su rezultati unutar granica uobičajenih za ovakav način ispitivanja.
- Mikroabrazijsko ispitivanje pokazalo je da je utjecaj ZrO_2 prevlake na Al_2O_3 od vrlo malog značenja, tj. zanemariv zbog toga što vrlo brzo dolazi do probijanja ZrO_2 prevlake.
- Ispitivanje brazdanjem - "*Scratch test*" pokazuju slabu adhezijsku vezu između dvije prevlake. Pri temperaturi 400ºC prva kritična sila L_{C1} ima nisku vrijednost jer odmah dolazi do odvajanja gornje prevlake (ZrO_2 prevlake) od donje (Al_2O_3 prevlake). Povećanjem temperature žarenja raste i vrijednost prve kritične sile. Ostale dvije kritične sile - L_{C2} i L_{C3} (kod prevlaka žarenih na svim ispitnim temperaturama) ne pokazuju razliku u svojim vrijednostima pri usporedbi s vrijednostima tih sila kod uzorka bez ZrO_2. Prema provedenom ispitivanju, povećanje debljine ZrO_2 prevlake ne utječe na otpornost brazdanju.
- Kod "*Ball on disc*" testa, određivanja koeficijenta trenja, postignuti su najznačajniji rezultati jer su svi ispitni uzorci s ZrO_2 prevlakom pokazali bitno smanjenje koeficijenta trenja u odnosu na ispitni uzorak bez ZrO_2 prevlake. Vrijednost koeficijenta trenja kod svih uzoraka s ZrO_2 prevlakom je ~ 0,23, a bez ZrO_2 prevlake ~ 0,65. Ovo može biti od izuzetne važnosti kod kliznih parova izađenih od Al_2O_3 keramike koji rade bez podmazivanja (npr. u automatima za napitke).

Iako je, dakle, pokusima potvrđen jedino utjecaj dvostrukog prevlačenja na smanjenje koeficijenta trenja, vjerojatan je i pozitivni utjecaj na otpornost abrazijskom trošenju. Naime, ispitivanje mikroabrazije (*"ball cratering"*) provedeno je korištenjem SiC koji se izuzetno rijetko pojavljuje u realnim tribosustavima, a ima tvrdoću oko 3000 HV što je znatno više od tvrdoće ZrO_2 koja je oko 1200 HV. Vjerojatno je da bi sloj ZrO_2 utjecao i na povišenje otpornosti abrazijskom trošenju abrazivima koji su približno jednake ili manje tvrdoće (npr. SiO_2, oko 1200 HV).

Kao konačni zaključak proizlazi da dvostruka prevlaka Al_2O_3 - ZrO_2 ima dobra tribološka svojstva koja se očituju u niskim vrijednostima koeficijenta trenja i, kao što je predhodno navedeno, koja omogućuju primjenu takve prevlake u slučajevima gdje je važan što manji koeficijent trenja.

LITERATURA:

[1] V. Ivušić: Tribologija, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.

[2] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews: Tribology of thin coatings, Ceramics International 26 (2000) 787-795

[3] R. Westergård, L. C. Erickson, N. Axén, H. M. Hawthorne and S. Hogmark: The erosion and abrasion characteristics of alumina coatings plasma sprayed under different spraying conditions, Tribology International, Volume 31, Issue 5, May 1998, Pages 271-279

[4] J. H. Ouyang, S. Sasaki: Tribological characteristics of low-pressure plasma-sprayed $A1_2O_3$ coating from room temperature to 800 °C, Tribology International 38 (2005), 49-57

[5] R. Mc Pherson: A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, Surface Coating Tehnology, 39-40 (1989), 173-181

[6] H. X. Zhao, A. Yabuki, M. Matsumura, T. Takahashi, M. Yamamoto: Slurry erosion properties of ceramic coatings, Wear 233-235 (1999), 608-612

[7] D. I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos: Tribological behaviour of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings under severe wear conditions,Wear 237 (2000), 197-204

[8] C. J. Li, G. J. Yang, A. Ohmori: Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings, Wear 260 (2006), 1166-1172

[9] M. Vural, S. Zeytin, A.H.Ucisik: Plasma- sprayed oxide ceramics on steel substrates, Surface and coatings tehnology 97 (1997), 347-354

[10] O. Sarikaya: Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al_2O_3 coatings, Materials and Design 26 (2005), 53-57

[11] R. Westergård, S. Hogmark, P. Vuoristo**:** Tribological properties of sprayed alumina coatings sealed by electro-deposition of Cu, Wear 256 (2004), 1163-1175

[12] A. L. Limarga, S. Widjaja, T. Hon: Mechanical properties and oxidation resistance of plasma sprayed multilayered Al_2O_3/ZrO_2 termal barrier coatings, Surface Coating Tehnology, 197 (2005), 93-102

[13] R. Westergård: Enhancement of the tribological properties of plasma sprayed alumina, Comprehesive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of science and technology 717, ACTA Universitatis Upsaliensis, Uppsala 2002

[14] M. U. Devi: On the nature of phases in Al_2O_3 and Al_2O_3-SiO thermal spray coatings,

Cheramics International 30 (2004), 545-553

[15] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä: Corrosion and wear properties of thermally sprayed oxide coatings, EUROCERAM seminar, 27.10.2000, Tampere

[16] T. Filetin, I. Kramer: Tehnička keramika, priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2004.

[17] http://www.matweb.com

[18] http://www.plasmapros.com/thermal-protection.htlm

[19] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Anasart: Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process, Journal of Europan Ceramic Society 25 (2005), 2643-2646

[20] R. Di Maggio, A. Tomasi, P. Scardi: Characterisation of thin ceramic coatings on metal substrates, Materials Letters 31 (1997) 345-349

[21] M. Shane, M. L. Mecartney: Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings, Journal of materials science 25 (1990), 1537-1544

[22] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, C. Gualco, A. Bonadei and R. Di Maggio: Thermal cycling resistance of modified thick thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology 190 (2005), 378-387

[23] Y. Chen and W. Liu: Preparation and tribological properties of sol-gel zirconia thin films stabilized with ceria, Materials Letters 55 (2002), 407-413

[24] A. Díaz-Parralejo, R. Caruso, A. L. Ortiz, F. Guiberteau: Densification and porosity evaluation of ZrO_2 – 3 mol.% Y_2O_3 sol–gel thin films, Thin Solid Films 458 (2004), 92-97

[25] http://www.insaco.com

[26] Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu: Preparation of ZrO_2-Al_2O_3 composite membranes by sol-gel process and their characterization, Material sience and engineering A367 (2004), 243-247

[27] M. J. Paterson, B. Ben-Nissan: Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996), 153-158

[28] T. Kuroda, A. Kobayashi: Adhesion characteristics of zirconia-alumina composite coatings by gas tunnel type plasma spraying, Vacuum 73 (2004), 635-641

[29] C. Subramanian, K. N. Strafford: Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological application, Wear 165 (1993), 85-95

[30] E. D. Rodeghiero, B. C. Moore, B. S. Wolkenberg, M. Wuthenow, O. K. Tse, E.P. Giannelis: Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites, Material sience and engineering A 244, 1998, 11-21

[31] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, U. Wiklund: Mechanical and tribological requirements and evaluation of coating composites, in B.Bhushan: Modern Tribology Handbook, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 2001

[32] R. F. Bunshah: Deposition tehnologies: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, New Yersey, 1994

[33] M. Stupnišek, B. Matijević, Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zbornik radova Toplinska obradba metala i inženjerstvo površina, Hrvatsko društvo za toplinsku obradbu i inženjerstvo površina, Zagreb, 2000, 53 -63

[34] G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor: Engineering Tribology, Elsevier, Amsterdam – London – New York – Tokyo, 1993

[35] K. Šimunović: Optimizacija tribomehaničkih svojstava plinski naštrcanih slojeva, doktorska dizertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2004

[36] S. Hogmark, P. Hedenquist: Tribological characterization of thin, hard coatings, Wear179 (1994), 147-154

[37] K. Grilec: Otpornost na trošenje sol-gel ZrO_2 prevlaka, doktorska dizertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2003

[38] K. Holmberg, A. Matthews: Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam – London – New York – Tokyo, 1994

[39] O. Knotek: Thermal spraying and detonation gun processes, in R.F. Bunshah: Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 2001

[40] http://www.matscieng.sunysb.edu/tsl/thermal/picture.new.html

[41] E. Lugscheider: Handbuch der termischen Spritztechnik: Tehnologien - Werkstoffe - Fertigung, Verlag für Schweiβen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2002

[42] K. Smolka: Thermishes Spritzen, Ein Leitfaden für den Praktiker,Deutscher Verlag für Schweiβtechnik (DVS) GmbH, Düsseldorf, 1985

[43] http://www.gordonengland.co.uk/ps.htm

[44] http://www.sulzermetco.com/eprise/Sulzermetco/Sites/Products/AboutThermalSpray/

airplasma.html

[45] http://www.mie.utoronto.ca/labs/tsl/facilities/CACT-Facilities.html

[46] http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html

[47] http://www.optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel.html

[48] http://www.chemat.com/html/solgel.html

[49] K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, T. Minami: Zirconia coating on stainless steel sheets from organozirconium compounds, J.Am.Ceram.Soc. 72(8), 1989, 1465-1468

[50] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang: Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, Materials Letters 51(4), 2001, 320-324

[51] M. Atik, P. de Lima Neto, M. A. Aegerter, L. A. Avaca: Sol-gel TiO_2 - SiO_2 films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H_2SO_4 solutions, Journal of Applied Electrochemistry 25, 1995, 142-148

[52] H. Schmidt, M. Menning: Wet coating technologies for glass, http://www.solgel.com/article/Nov00/coating.html

[53] P. Lenormand, A. Lecomte, D. Babonneau, A. Dauger: X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small angle X-ray scattering as complementary methods in the in the microstructural study of sol-gel zirconia thin films, Thin Solid Films 458 (2004), 92-97

[54] C. A. Schuh: Nanoindentation studies of materials, Materials Today 9 (2006), 32-40

[55] http://www. micromaterials.co.uk.html

[56] W. C. Oliver, G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Materials Research Society 6 (1992), 1564-1583

[57] B. K. Jang, H. Matsubara: Hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD YSZ coatings by nanoindentation, Journal of Alloys and Compounds, 402 (2005), 237-241

[58] B. K. Jang, H. Matsubara: Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation, Materials Letters, 59 (2005), 3462-3466

[59] K. L. Rutherford, I. M. Hutchings: Theory and application of micro scale abrasive wear test, Journal of testing and evaluation, JTEVA25 (1997), 250-260

[60] M. G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K.Van Acker, S. Poulat,

Y. Gachon and J. von Stebut: Progress towards standardisation of ball cratering, Wear 255 (2003), 1-13

[61] http://www.vito.be.htlm

[62] http://www.npl.co.uk.htlm

[63] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, J. Koskinen: Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface, Part I: Modeling stresses and strains, Surface and Coatings Technology 200 (2006), 3793-3809

[64] htp://www.csm-instruments.com/frames/revetest.html

[65] htp://www.csm-instruments.com/frames/bullet/app18/appbull18.pdf.html

[66] R. L. Vander Wal, K. Miyoshi, K. W. Street, A. J. Tomasek, H. Peng, Y. Liu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku: Friction properties of surface-fluorinated carbon nanotubes, Wear 259 (2005), 738-743

PRILOZI:

Prilog 1: Rezultati mjerenja tvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlake i *F -h* dijagrami

Prilog 2: Primjer ispisa rezultata ispitivanja prevlaka testom brazdanja i vrste oštećenja

Prilog 3: Primjer konačnog obrasca nakon ispitivanja metodom "*Ball on disc*"

Prilog 1

Rezultati mjerenja tvrdoće i modula elastičnosti ZrO_2 prevlake i *F -h* dijagrami

M:_Personen\PLT\Danny\DSI\14-09-06\\ws.1dd

15-Sep-2006 11:37

nu-s parameter : 0.28
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	3.07e-001	748.55	1.31	100.17	831.13	768.16	783.90	1.5906	5.10	405.63
2	1.53e-001	729.62	1.44	100.07	821.23	757.42	773.37	1.5682	5.22	404.31
3	1.63e-001	730.75	1.42	100.19	822.52	757.93	774.08	1.5512	5.21	397.83
4	2.29e-001	738.63	1.36	100.44	825.64	761.74	777.72	1.5716	5.18	402.80
5	2.90e-001	723.62	1.32	100.09	807.10	743.91	759.71	1.5840	5.38	418.98
6	3.44e-001	735.54	1.29	100.11	818.19	753.88	769.96	1.5569	5.26	402.44
7	2.22e-001	734.46	1.37	100.28	819.97	757.76	773.31	1.6121	5.23	420.17
9	2.79e-001	727.59	1.33	100.41	812.44	748.41	764.42	1.5682	5.34	410.06
10	1.90e-001	713.08	1.40	100.43	800.96	738.22	753.90	1.6008	5.47	429.22
av.	2.42e-001	731.31	1.36	100.24	817.69	754.16	770.04	1.5782	5.27	410.16
sig	6.68e-002	9.92	0.05	0.15	9.39	9.24	9.27	0.0202	0.11	10.38

M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U0.1dd

15-Sep-2006 11:41

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	1.22e-003	22.66	1.82	0.59	52.50	36.13	40.22	0.0363	2.89	68.77
2	5.18e-265	-1000.00	87.33	0.48	53.12	41.06	44.08	0.0397	2.09	71.50
4	9.00e-002	39.07	0.78	0.78	54.89	34.68	39.73	0.0387	3.85	74.12
5	3.03e-288	-1000.00	95.03	0.50	53.14	42.05	44.82	0.0454	2.16	81.78
6	1.45e-002	32.42	1.44	0.94	50.72	37.97	41.16	0.0737	4.45	147.54
7	2.23e-252	-1000.00	83.11	0.44	55.83	43.13	46.30	0.0350	1.83	60.63
8	1.05e-006	7.58	3.40	0.47	53.43	39.94	43.32	0.0345	2.08	62.38
av.	1.51e-002	-414.04	38.99	0.60	53.38	39.28	42.80	0.0433	2.76	80.96
sig	3.35e-002	548.20	46.44	0.19	1.64	3.13	2.48	0.0139	1.01	30.21

M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U0b.1dd

15-Sep-2006 11:40

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	1.09e-006	11.25	3.40	0.39	53.99	41.44	44.58	0.0311	1.69	54.87
3	2.58e-002	30.99	1.17	0.89	51.39	34.00	38.35	0.0510	4.55	102.28
4	1.87e-016	-51.04	7.64	0.46	52.52	38.96	42.35	0.0337	2.09	61.55
5	1.81e-002	37.29	1.24	0.68	55.80	40.90	44.63	0.0456	2.93	82.32
6	4.61e-002	34.64	0.92	0.65	52.17	33.18	37.92	0.0341	3.36	66.64
av.	1.80e-002	12.63	2.88	0.61	53.18	37.69	41.56	0.0391	2.92	73.53
sig	1.93e-002	37.03	2.84	0.20	1.75	3.87	3.27	0.0087	1.12	18.99

M:_Personen\PLT\Danny\DSI\14-09-06\\u4.1dd

15-Sep-2006 11:49

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	1.37e-001	42.77	0.66	0.73	55.11	36.52	41.16	0.0390	3.43	73.23
2	6.75e-003	30.10	1.50	0.80	54.51	38.19	42.27	0.0493	3.69	92.69
3	4.32e-008	16.17	4.25	0.48	61.82	51.07	53.76	0.0450	1.67	72.04
4	1.56e-004	15.06	2.22	0.56	55.21	37.09	41.62	0.0308	2.61	56.64
5	1.10e-190	-1000.00	62.64	0.47	64.24	47.25	51.50	0.0274	1.69	43.93
6	1.68e-001	44.54	0.45	0.50	55.95	30.55	36.90	0.0198	2.68	38.19
7	7.39e-004	27.16	2.10	0.89	56.61	42.56	46.07	0.0631	3.68	115.15
8	9.66e-003	31.31	1.55	1.16	53.13	39.07	42.59	0.0823	5.27	163.91
av.	4.03e-002	-99.11	9.42	0.70	57.07	40.29	44.48	0.0446	3.09	81.97
sig	6.98e-002	364.17	21.54	0.24	3.87	6.49	5.64	0.0204	1.19	41.59

M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U7.1dd

15-Sep-2006 11:41

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

max load max depth impact depth contact depth stiffness hardness elastic modulus

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	3.28e-005	6.34	2.71	1.02	52.00	35.13	39.34	0.0602	5.06	120.90
2	3.14e-003	28.42	1.65	0.58	52.13	37.76	41.35	0.0404	2.73	75.88
3	7.36e-003	25.13	1.29	0.52	52.08	31.27	36.47	0.0252	2.83	49.46
4	2.54e-003	9.46	1.31	0.35	52.80	19.65	27.94	0.0106	2.49	23.21
5	2.87e-002	28.94	1.11	0.91	51.39	31.17	36.23	0.0449	4.95	91.95
6	1.94e-013	-35.66	6.55	1.04	52.32	38.88	42.24	0.0770	4.76	152.68
7	1.63e-007	-1.68	3.91	0.83	50.31	37.01	40.34	0.0623	4.01	123.74
8	2.24e-004	16.61	2.31	0.81	51.18	36.23	39.97	0.0541	3.96	106.39
av.	5.24e-003	9.70	2.60	0.76	51.78	33.39	37.98	0.0468	3.85	93.03
sig	9.80e-003	21.40	1.85	0.25	0.78	6.23	4.58	0.0214	1.05	42.30

M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U7b.1dd

15-Sep-2006 11:40

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	1.71e-167	-673.06	58.08	0.35	57.56	44.98	48.13	0.0281	1.40	47.10
2	6.36e-005	12.03	2.43	0.53	53.20	36.25	40.49	0.0313	2.56	58.55
3	2.74e-171	-1000.00	56.25	0.33	55.88	37.10	41.80	0.0177	1.54	31.65
4	2.00e-004	23.45	2.27	0.44	53.09	40.02	43.29	0.0334	1.95	60.28
5	1.52e-003	18.85	1.91	1.14	50.80	34.08	38.26	0.0680	5.84	141.02
6	1.84e-004	8.70	2.37	1.27	50.53	32.86	37.27	0.0718	6.71	152.61
7	1.47e-007	9.68	4.11	0.65	50.93	40.90	43.41	0.0645	2.88	122.76
8	5.04e-003	30.42	1.49	0.58	54.32	38.33	42.33	0.0362	2.65	66.52
9	8.59e-003	19.59	1.41	0.99	48.28	27.99	33.06	0.0487	5.93	106.05
av.	1.73e-003	-172.26	14.48	0.70	52.73	36.95	40.89	0.0444	3.50	87.39
sig	3.05e-003	385.43	24.22	0.35	2.91	4.97	4.31	0.0196	2.07	43.96

M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U8.1dd

15-Sep-2006 11:41

nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	4.12e-004	10.59	2.11	1.03	51.30	32.02	36.84	0.0537	5.53	110.71

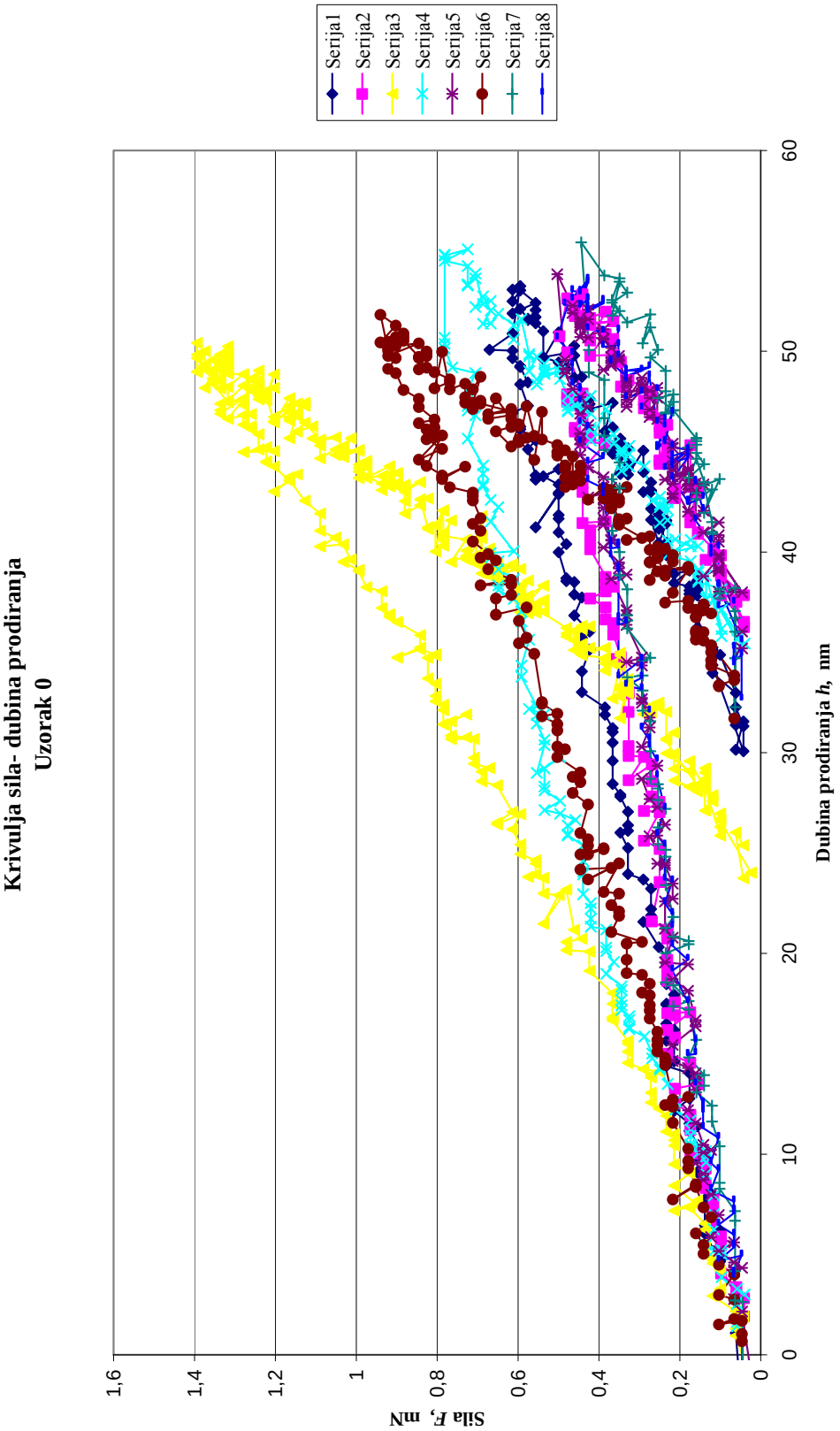
2	4.79e-003	20.81	1.63	1.11	49.37	31.80	36.20	0.0633	6.07	134.63
3	2.06e-002	29.00	1.23	0.90	50.65	33.06	37.45	0.0514	4.75	104.44
4	7.10e-015	-47.89	7.15	0.99	47.47	34.12	37.46	0.0742	5.21	158.00
5	2.62e-002	28.11	1.21	1.10	50.12	31.90	36.45	0.0602	5.94	126.64
6	7.54e-003	17.08	1.44	1.15	49.98	27.11	32.83	0.0503	6.95	110.24
7	4.58e-009	-11.75	4.68	1.15	50.46	37.18	40.50	0.0867	5.55	179.93
av.	8.50e-003	6.56	2.78	1.06	49.91	32.46	36.82	0.0628	5.71	132.09
sig	1.07e-002	27.68	2.28	0.09	1.23	3.02	2.26	0.0134	0.70	27.97

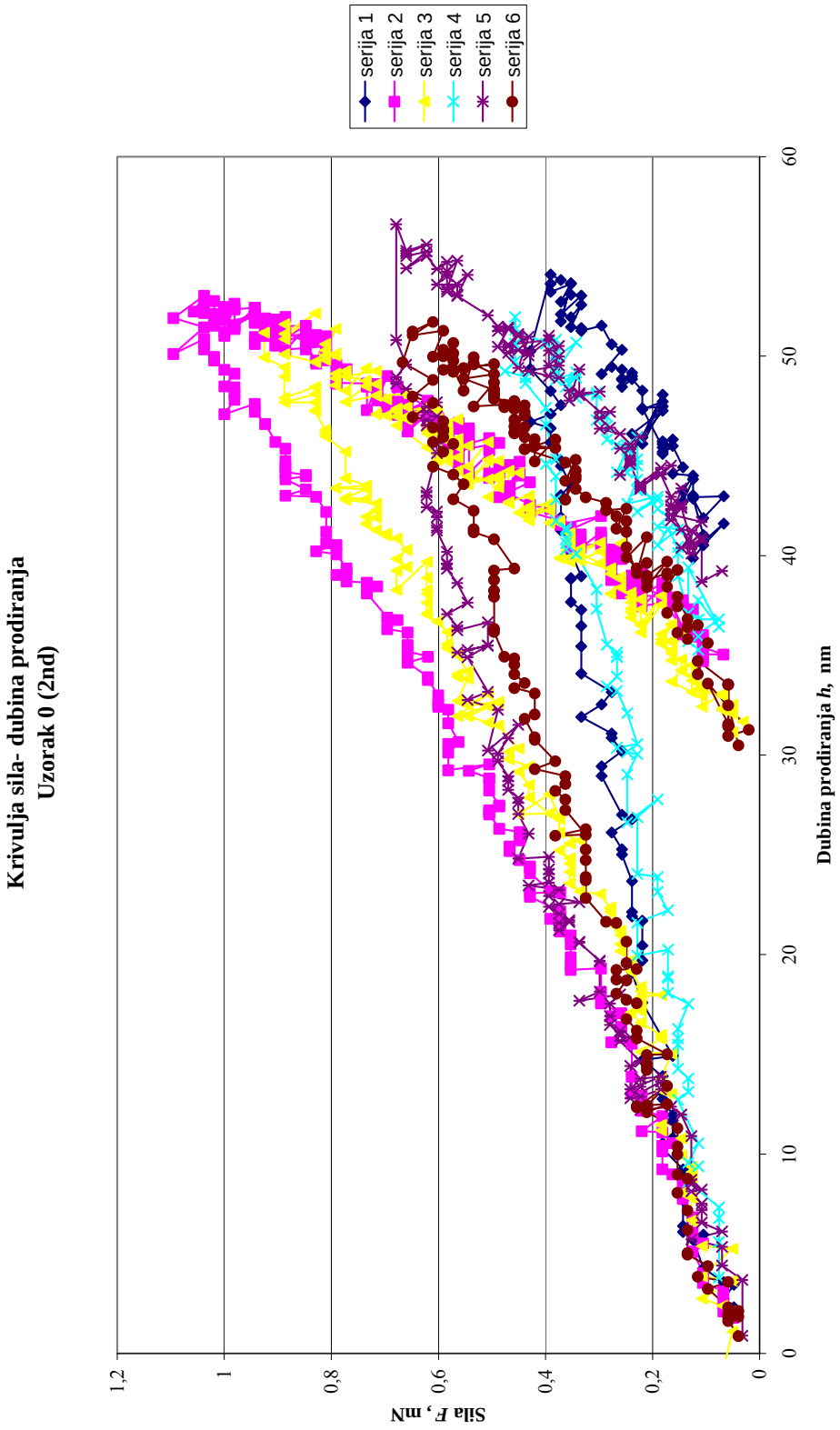
M:_personen\plt\danny\dsi\14-09-06\U8b.1dd

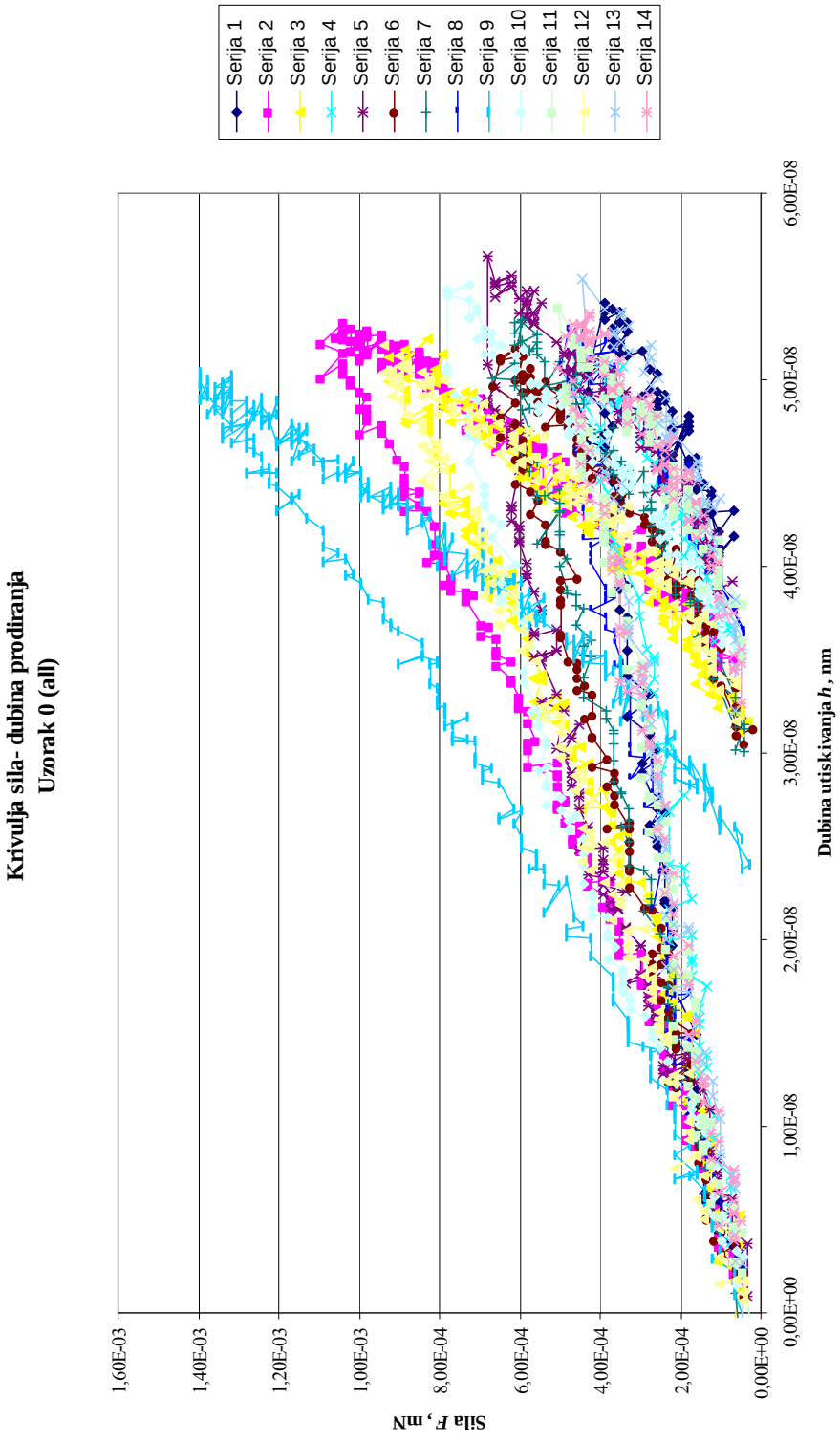
15-Sep-2006 11:40

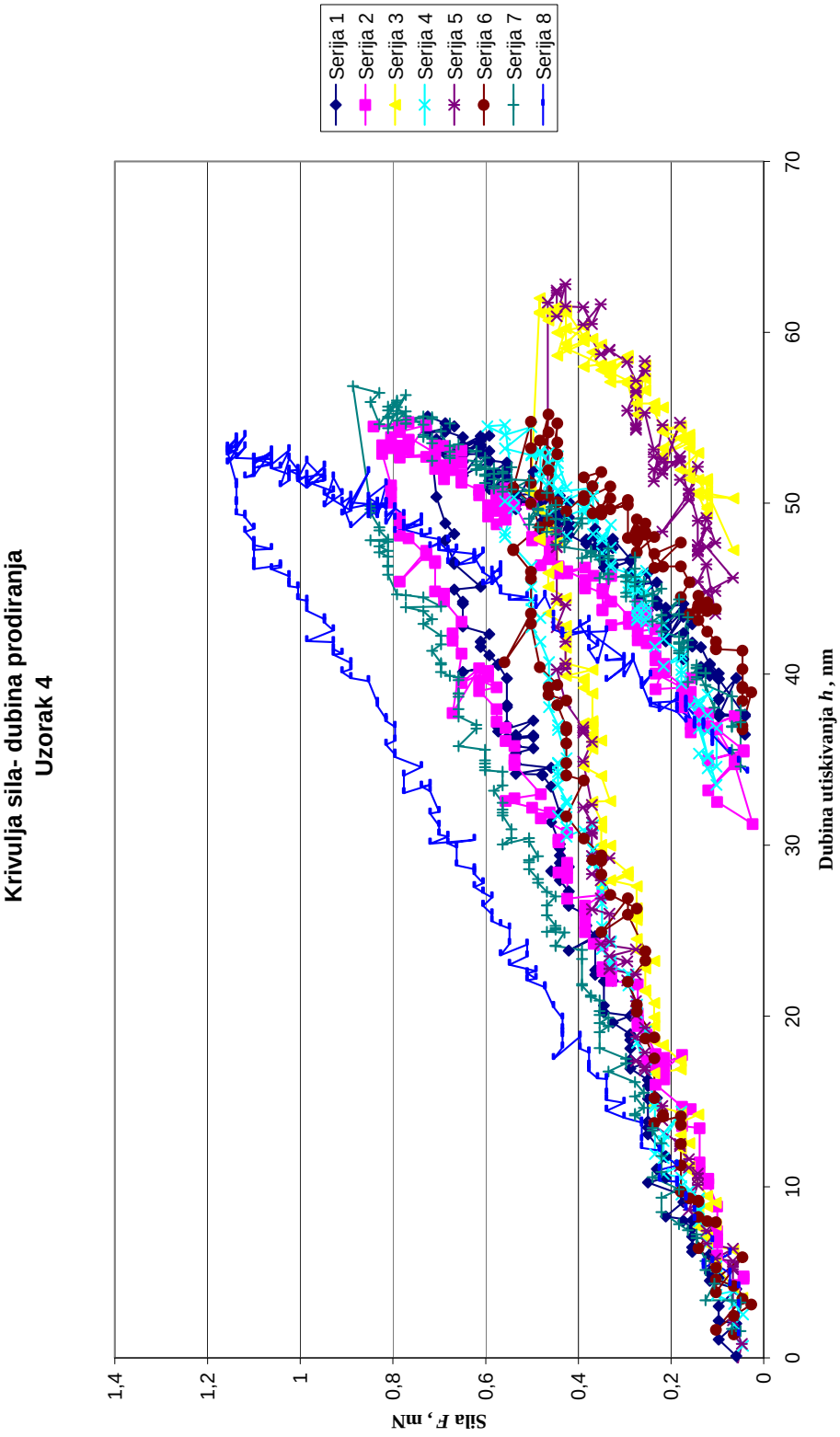
nu-s parameter : 0.3
frame compliance (nm/mN) : 5.489200e-001
fit limits : 4000 10000
used area function : Ac = 1.07753e7*((hc+24.5914)/579.81)^1.80617; % FASTE3

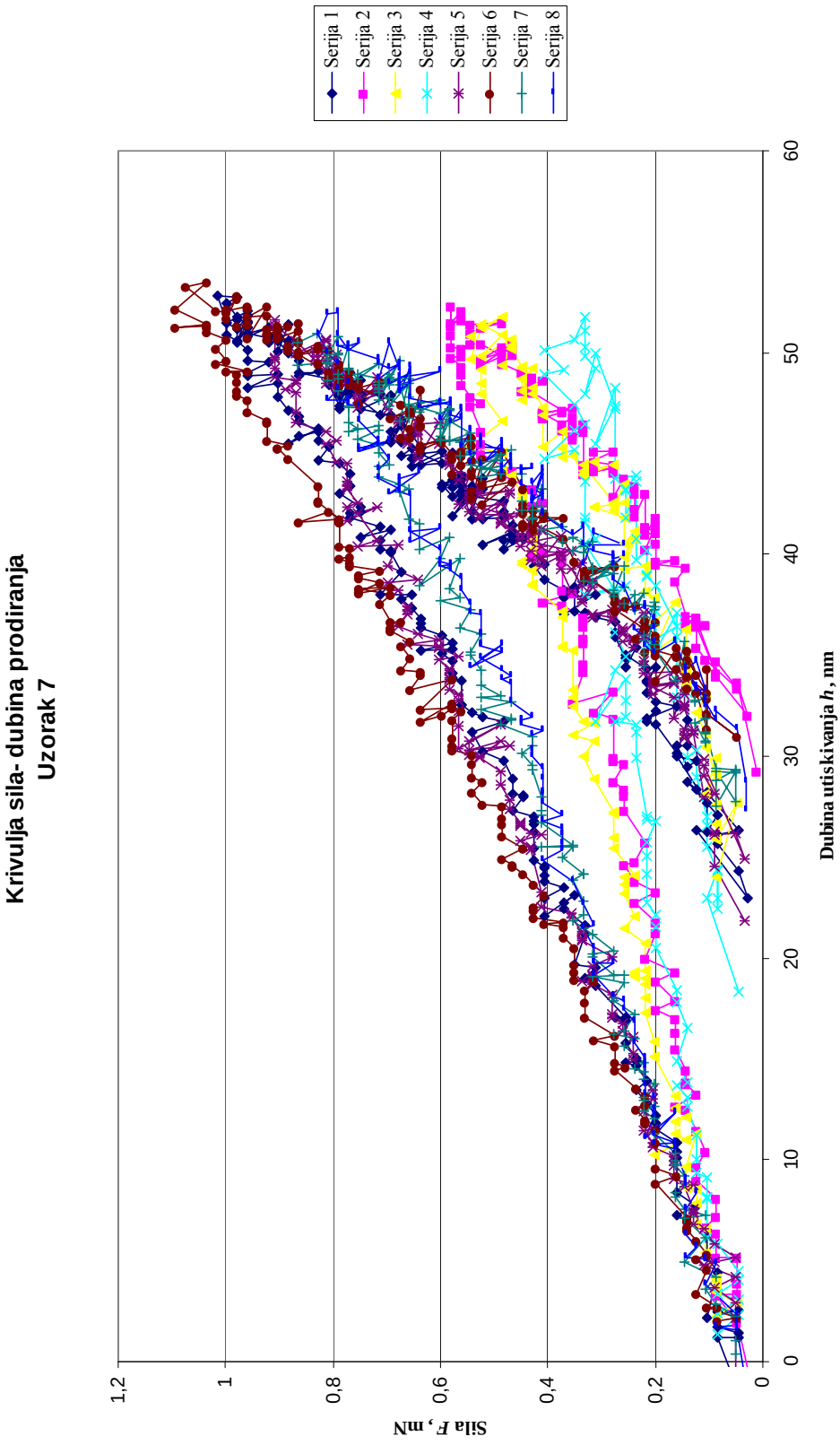
scan	a	b	m	Pm	hm	hi	hc	S	H	Es
		nm		mN	nm	nm	nm	mN/nm	GPa	GPa
1	5.36e-002	33.13	0.86	0.64	50.89	30.30	35.45	0.0312	3.58	62.95
2	5.28e-002	36.14	0.98	0.83	52.83	35.75	40.02	0.0485	4.04	94.15
3	1.14e-011	-40.06	5.59	0.91	49.35	33.35	37.35	0.0570	4.81	117.40
4	1.36e-002	32.46	1.17	0.52	55.24	35.74	40.62	0.0269	2.52	49.85
5	8.06e-004	23.96	2.07	0.68	49.62	37.25	40.34	0.0546	3.27	106.85
6	2.06e-003	23.93	1.85	0.99	52.02	36.85	40.65	0.0655	4.77	130.18
7	2.22e-002	36.81	1.10	0.59	56.42	38.62	43.07	0.0331	2.65	59.75
8	1.20e-244	-1000.00	80.49	0.34	58.64	45.48	48.77	0.0257	1.31	42.50
av.	1.81e-002	-106.70	11.76	0.69	53.13	36.67	40.78	0.0428	3.37	82.95
sig	2.30e-002	361.84	27.81	0.22	3.35	4.39	3.97	0.0154	1.20	33.35

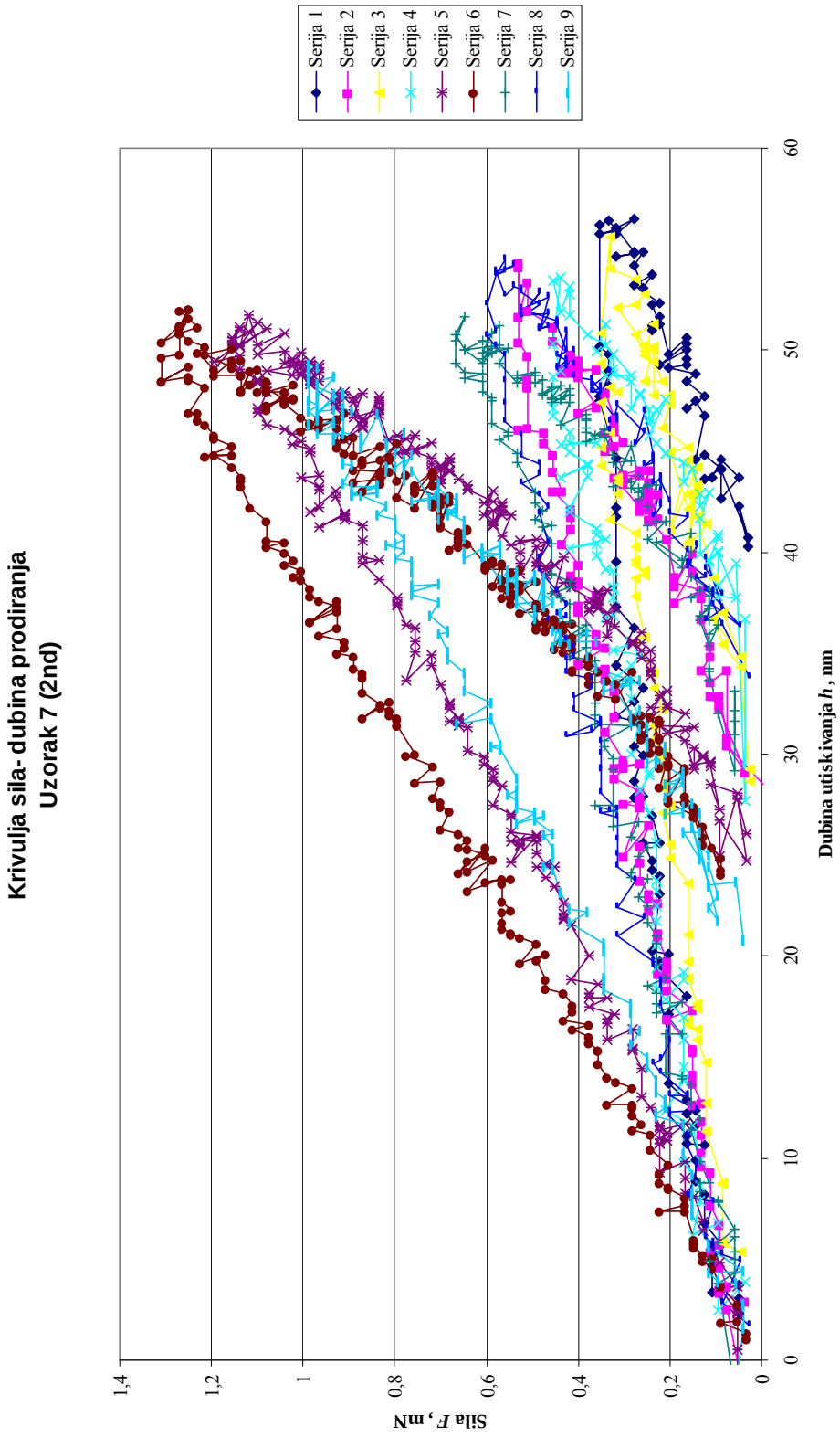

Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 0
Serija1
Serija2
Serija3
Serija4
Serija5
Serija6
Serija7
Serija8
Sila F, mN
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Dubina prodiranja h, nm
0
10
20
30
40
50
60

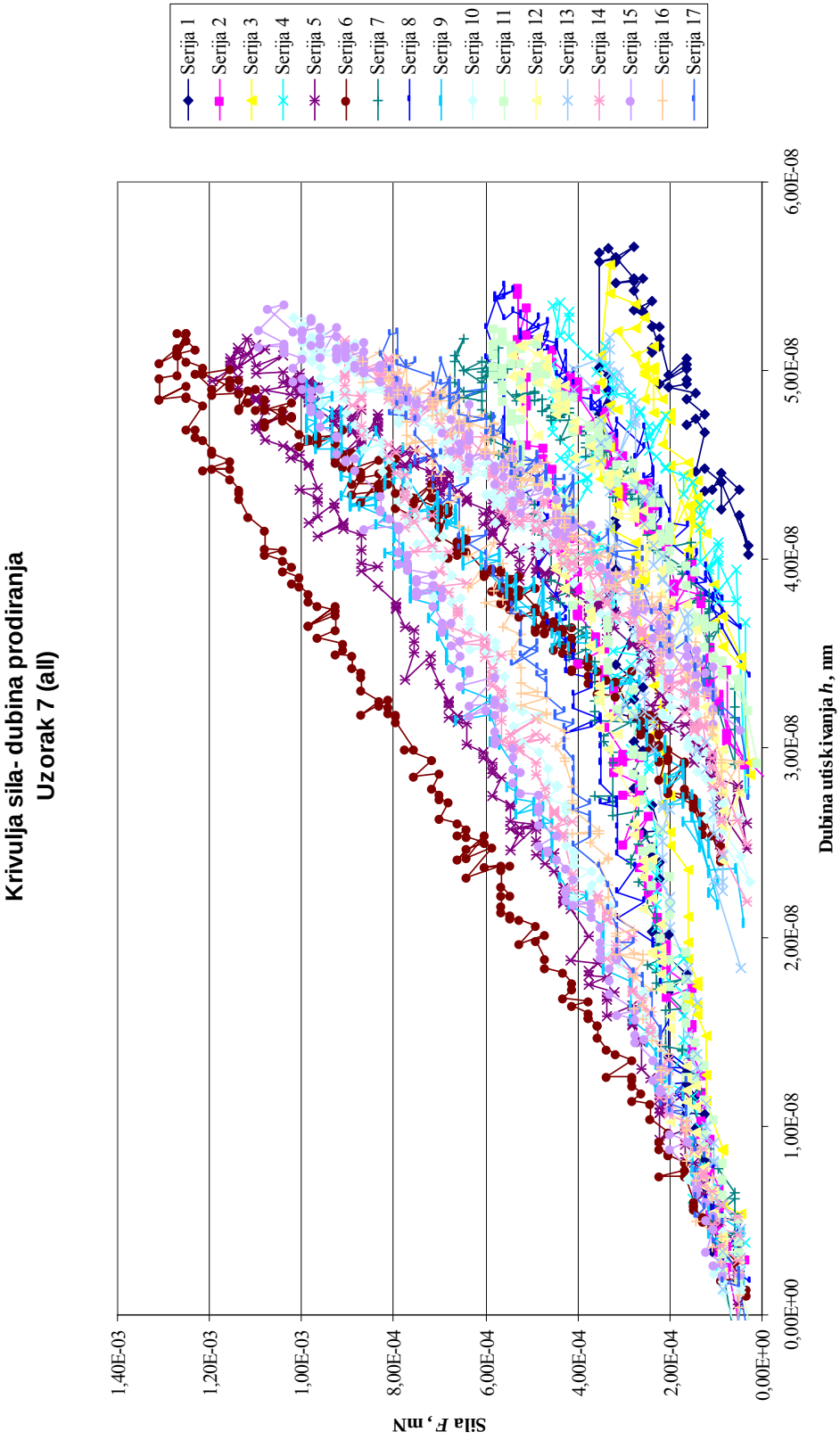

Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 0 (2nd)
serija 1
serija 2
serija 3
serija 4
serija 5
serija 6
Sila F, mN
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
Dubina prodiranja h, nm
0
10
20
30
40
50
60

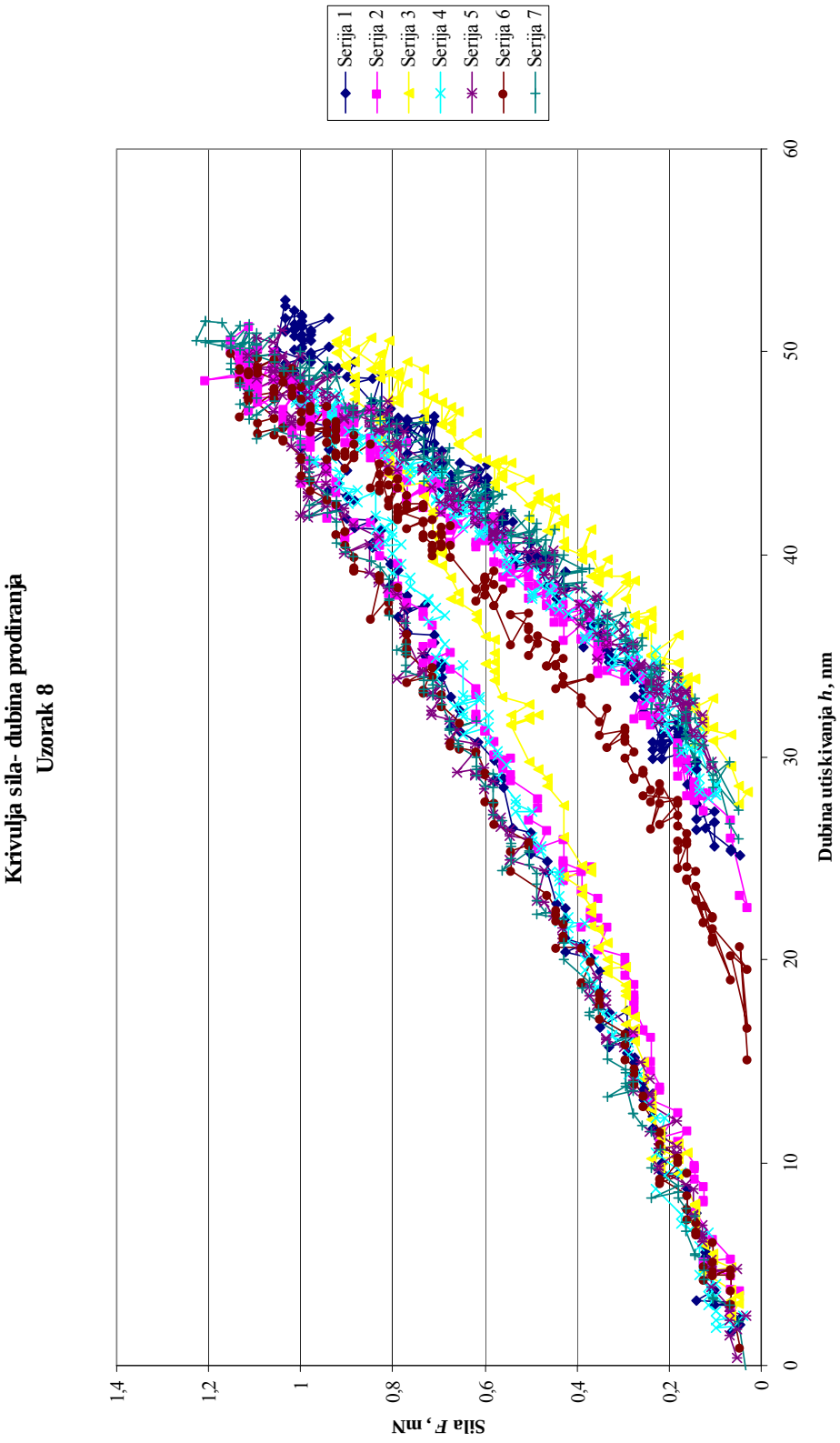

Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 0 (all)
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Serija 9
Serija 10
Serija 11
Serija 12
Serija 13
Serija 14
Sila F, mN
1,60E-03
1,40E-03
1,20E-03
1,00E-03
8,00E-04
6,00E-04
4,00E-04
2,00E-04
0,00E+00
Dubina utiskivanja h, nm
0,00E+00
1,00E-08
2,00E-08
3,00E-08
4,00E-08
5,00E-08
6,00E-08

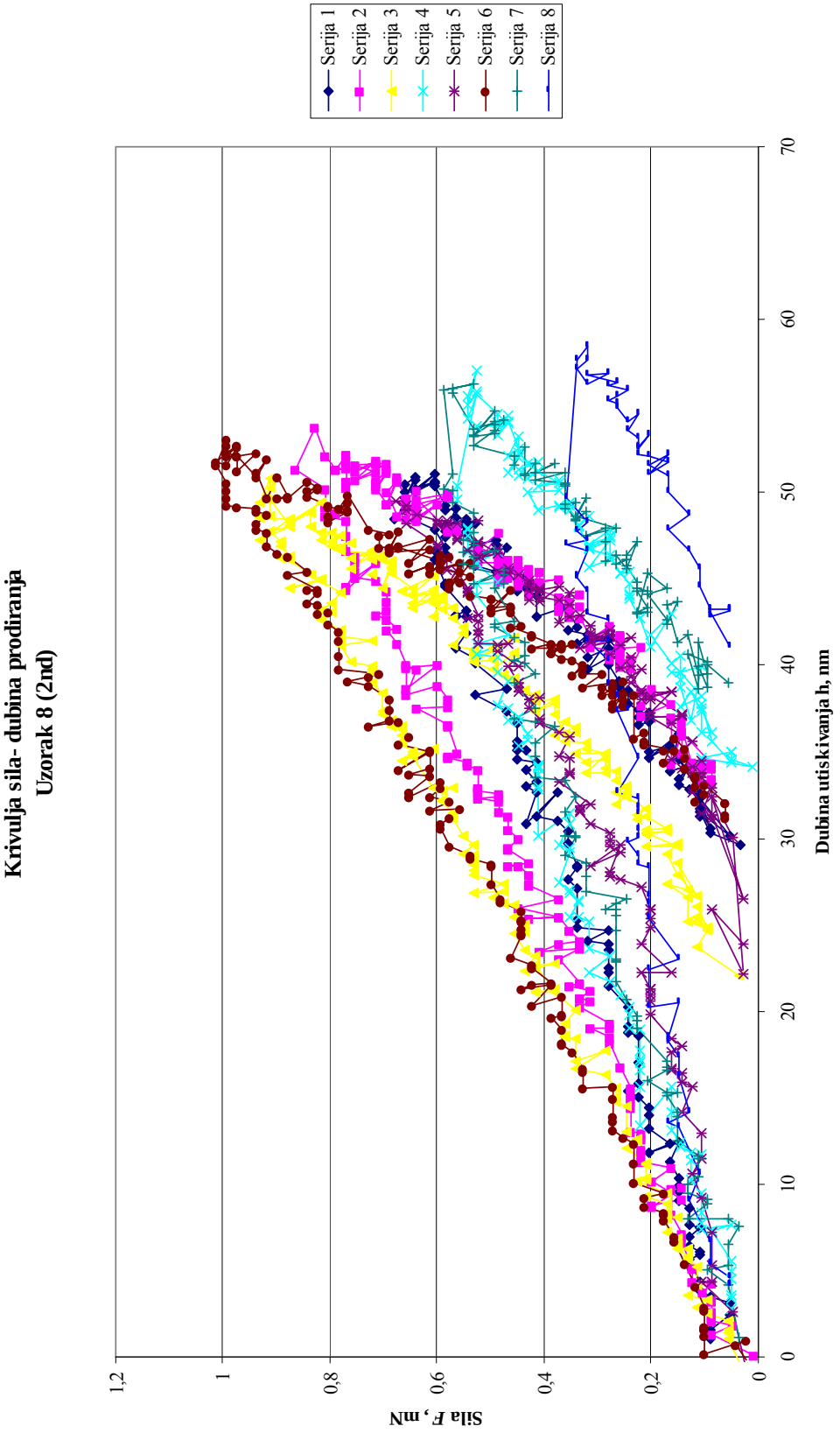

Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 4
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Sila F , mN
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
Dubina utiskivanja h , nm
0
10
20
30
40
50
60
70

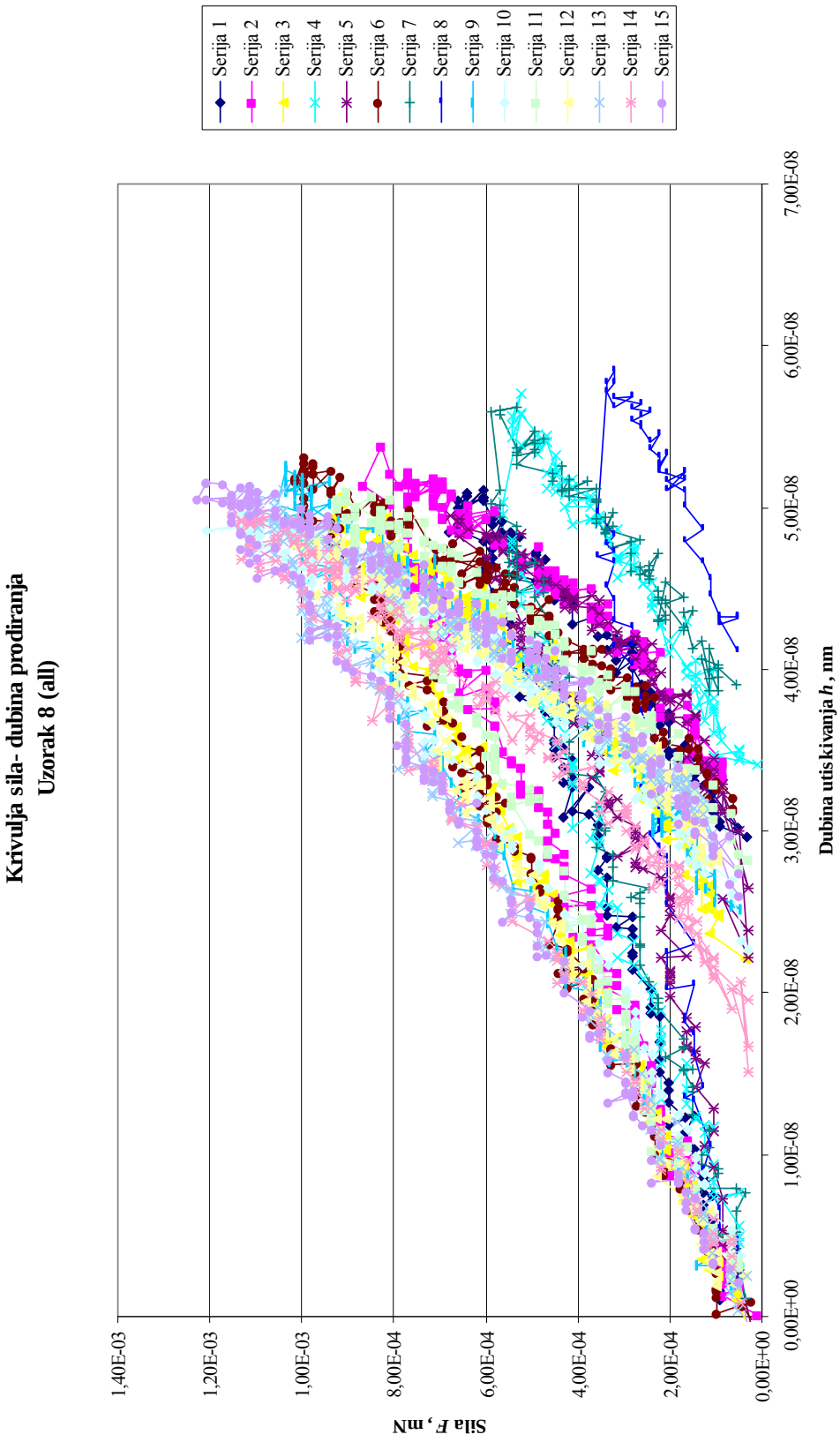

Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 7
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Sila F, mN
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
Dubina utiskivanja h, nm
0
10
20
30
40
50
60


Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 7 (2nd)
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Serija 9
Sila F , mN
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
Dubina utiskivanja h , nm
0
10
20
30
40
50
60


Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 7 (all)
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Serija 9
Serija 10
Serija 11
Serija 12
Serija 13
Serija 14
Serija 15
Serija 16
Serija 17
Sila F, mN
1,40E-03
1,20E-03
1,00E-03
8,00E-04
6,00E-04
4,00E-04
2,00E-04
0,00E+00
Dubina utiskivanja h, nm
0,00E+00
1,00E-08
2,00E-08
3,00E-08
4,00E-08
5,00E-08
6,00E-08


Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 8
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Sila F, mN
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Dubina utiskivanja h, nm
0
10
20
30
40
50
60


Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 8 (2nd)
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Sila F, mN
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
Dubina utiskivanja h, nm
0
10
20
30
40
50
60
70


Krivulja sila- dubina prodiranja
Uzorak 8 (all)
Serija 1
Serija 2
Serija 3
Serija 4
Serija 5
Serija 6
Serija 7
Serija 8
Serija 9
Serija 10
Serija 11
Serija 12
Serija 13
Serija 14
Serija 15
1,40E-03
1,20E-03
1,00E-03
8,00E-04
6,00E-04
4,00E-04
2,00E-04
0,00E+00
Sila F , mN
0,00E+00
1,00E-08
2,00E-08
3,00E-08
4,00E-08
5,00E-08
6,00E-08
7,00E-08
Dubina utiskivanja h , nm

Prilog 2

Primjer ispisa rezultata ispitivanja prevlaka testom brazdanja i vrste oštećenja

Uzorak 0

Uzorak 0 : Scratch n° 1

Scratch parameters

Linear Scratch	+ Hardware settings
Type : Progressive	Instrument : RST S/N: 17-0306
Begin Load (N) : 1	Fn contact : 0.9 N
End Load (N) : 100	Fn Speed : 5 N/s
Loading rate (N/min) : 150	Fn Remove speed : 10 N/s
	Approach speed : 2 %/s
AESensitivity : 1	Dz sensor in standard range
Speed (mm/min) : 10.45	Dz range adjusted before measure
Length (mm) : 6.6	
Position X (mm) : 5.67	Date : 13/09/2006
Position Y (mm) : 19.947	Time : 13:38:17

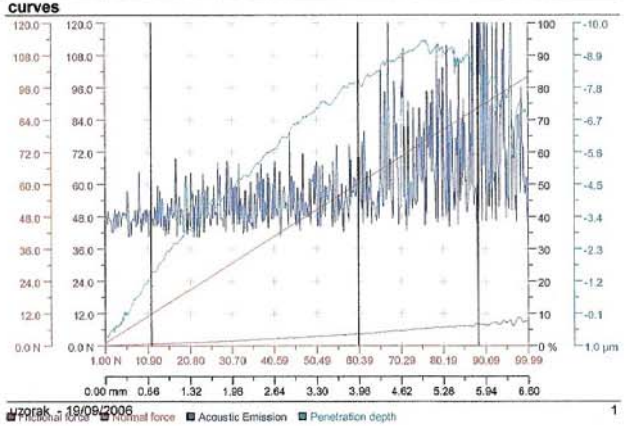
Indentors

Type : Rockwell	Material : Diamond
Serial number : 7372	Radius (µm) : 200

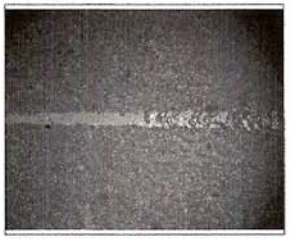
Critical loads

N	Optical		Ft	AE	Pd
Lc 1	11.76	Lc1			
Lc 2	60.23	Lc2			
Lc 3	88.34	Lc3			
Lc 4					
Lc 5					

curves



Scratch Images



LC1. pocetak odvajanja koje je prisutno sve do pojave Lc2 i odvajanja prema rubovima

Lc2. Nestaje oranje i pocinje odvajanje na rubove traga

Lc3. vidljiva poprecna puknuca

zavrsetak traga.

Uzorak 0 : Scratch n° 2

Scratch parameters

Linear Scratch
Type : Progressive
Begin Load (N) : 1
End Load (N) : 100
Loading rate (N/min) : 150

AESensitivity : 1
Speed (mm/min) : 10.45
Length (mm) : 6.6
Position X (mm) : 5.669
Position Y (mm) : 20.947

+ Hardware settings
Instrument : RST S/N: 17-0306
Fn contact : 0.9 N
Fn Speed : 5 N/s
Fn Remove speed : 10 N/s
Approach speed : 2 %/s
Dz sensor in standard range
Dz range adjusted before measure

Date : 13/09/2006
Time : 13:50:24

Indentors

Type : Rockwell
Serial number : 7372

Material : Diamond
Radius (µm) : 200

Critical loads

N	Optical	Ft	AE	Pd
Lc 1	9.55 Lc1			
Lc 2	46.46 Lc2			
Lc 3	95.83 Lc3			
Lc 4				
Lc 5				

curves

uzorak - 19/09/2006 3

Lc1.

LC2.

LC3 i zavrsetak traga.

uzorak - 19/09/2006 4

Uzorak 0 : Scratch n° 3

Scratch parameters

Linear Scratch
Type : Progressive
Begin Load (N) : 1
End Load (N) : 100
Loading rate (N/min) : 150

AESensitivity : 1
Speed (mm/min) : 10.45
Length (mm) : 6.6
Position X (mm) : 5.668
Position Y (mm) : 21.948

+ Hardware settings
Instrument : RST S/N: 17-0306
Fn contact : 0.9 N
Fn Speed : 5 N/s
Fn Remove speed : 10 N/s
Approach speed : 2 %/s
Dz sensor in standard range
Dz range adjusted before measure

Date : 13/09/2006
Time : 13:56:59

Indentors

Type : Rockwell
Serial number : 7372

Material : Diamond
Radius (µm) : 200

Critical loads

N	Optical	Ft	AE	Pd
Lc 1	9.43 Lc1			
Lc 2	58.18 Lc2			
Lc 3	92.74 Lc3			
Lc 4				
Lc 5				

curves

uzorak - 19/09/2006 5

Scratch Images

LC1. LC2.

LC3. završetak traga.

uzorak - 19/09/2006 6

Statistic

New Report

		Uzorak 0
LC1 Optic	Mean	10.248
[N]	Std Dev	1.075
	Min	9.426
	Max	11.764
LC2 Optic	Mean	54.957
[N]	Std Dev	6.063
	Min	46.485
	Max	60.229
LC3 Optic	Mean	92.300
[N]	Std Dev	3.074
	Min	88.336
	Max	95.826

uzorak - 19/09/2006 7

Prilog 3

Primjer konačnog obrasca nakon ispitivanja metodom "*Ball on disc*"

SAMPLE CHARACTERISTICS
****

1	sample	D	
2	120906		
3	ZrO2	i	Al2O3
4	F=5N		
5	radijus	7	mm

TEST PARAMETERS
****

Disc	material	:	ZrO2			
Ball/pin	material	:	Al2O3			
Ball	radius	(mm)	:		2,5	
Lubricant	:	no				
Atmospher	:	lab				
Gain	setting	:		220		
I.T.C.	setting	:		5		
Level	setting	:		10		
Cycles	number	setting	:		1000	
Normal	force	(N)	:		5	
Wear	track	radius	(mm)	:		7
Motor	speed	(rpm)	:		100	
Sliding	speed	(mm/sec)	:		73,26667	
Sliding	distance	(m)	:		43,96	
Sliding	time	(min)	:		10	

TEST RESULTS
****

Relative	humidity
+-+-+-+-+-+-+-+-+	
MAX	45,5
MIN	44,1
MEAN	44,50392
Temperature	
+-+-+-+-+-+-+	
MAX	21,5
MIN	21,1
MEAN	21,46751
Friction	coefficient
+-+-+-+-+-+-+-+-+-+-+-	
MAX	0,815669
MIN	2,69E-02
MEAN	0,511804

Linear	ball	wear	(mm)	:	1
Volume	ball	wear	(mm^3)	:	1,99E-02
Wear	track	width	(mm)	:	1
Wear	track	depth	(mm)	:	1
Volume	disk	wear	(mm^3)	:	43,96
Coating	lifetime	(min)	:	10	
Coating	lifetime	(cycles):	1000		
kv	ball	(mm^3/Nm	:	9,05E-05	
kv	disc	(mm^3/Nm	:	0,2	

suzanaD 9.12.2006

ŽIVOTOPIS / *BIOGRAPHY*

Suzana Jakovljević rođena je 10. travnja 1969. u Stockholmu, Švedska. Osnovnu školu pohađala je u Zagrebu (prva četiri razreda) i u Splitu. Srednju školu, Matematičko-informatički obrazovni centar (MIOC) završila je 1988. godine u Splitu. Iste godine upisala je smjer brodogradnje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, gdje je u srpnju 1994. godine diplomirala i stekla zvanje diplomirani inženjer brodogradnje.

U jesen 1994. godine počela je raditi kao znanstveni novak u Brodarskom institutu u Zagrebu, u Sektoru za specijalne objekte. Od veljače 2003. godine radi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na Zavodu za materijale kao znanstveni novak - asistent. U travnju 2003. godine magistrirala je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje s radom pod naslovom "Optimizacija propulzijskih sustava patrolnih brodova za Jadran".

U okviru COST-a 532, znanstvenog projekta ***Triboscience and Tribotechnology: Superrior Friction and Wear Control in Engines and Transmissions***, u travnju 2005. i u rujnu 2006. godine boravila je u institutu Flemish Institute for Tribological Research - VITO, Materials Centre, Mol, Belgija, radi stručnog usavršavanja.

Govori i piše engleskim jezikom, a služi se i švedskim. Udana je i majka dvoje djece.

Suzana Jakovljevic was born on 10th April 1969 in Stockholm, Sweden. She went to primary school in Zagreb (the first four years) and in Split. The secondary school, Mathematical-Informatics (MIOC) she finished in 1988 in Split. The same year she enrolled in the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (field: naval arrchitecture) where she graduated in 1994.

In the autumn at the same year, 1994 she started to work as researcher in Shipbuilding Institute in Zagreb, Department for special objects. Since february 2003 she works at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Deapartment of Materials, Zagreb. In April 2003 she earned degree Master of sience for thesis under the title "The optimisation of the propulsion systems of patrol ships for the Adriatic".

Within the COST 532 scientific programme on ***Triboscience and Tribotechnology: Superrior Friction and Wear Control in Engines and Transmissions****, in april 2005 and september 2006, she was in the Flemish Institute for Tribological Research - VITO, Materials Centre, Mol, Belgium for a Short Term Scientific Mission.*

She is fluent in English and she speak Swedish. She is married and mother of two children.