

Ispitivanje svojstava tvrdih PACVD prevlaka na konstrukcijskom čeliku

Bukovac, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:235:455375>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marko Bukovac

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Marko Bukovac

Zagreb, 2023.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću i asistentici Izabeli Martinez, mag. ing. mech. na pomoći pri provođenju ispitivanja i na danim savjetima u vezi pisanja ovog rada. Također bih se zahvalio Ivanu Vovku na mikroskopskoj analizi uzoraka i asistentici Martini Kocijan, mag. ing. cheming. na provođenju GDOES metode.

Marko Bukovac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1 | |
| Ur.broj: 15 - 1703 - 23 - | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marko Bukovac** JMBAG: **0035221911**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje svojstava tvrdih PACVD prevlaka na konstrukcijskom čeliku**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing the properties of hard PACVD coatings on structural steel**

Opis zadatka:

Različiti postupci modificiranja i prevlačenja površina konstrukcijskih dijelova ili alata osobito su korisni za produljenje vijeka trajanja u specifičnim eksploatacijskim uvjetima. Iz tog je razloga inženjerstvo površina danas jedno od najznačajnijih područja istraživanja. Jedan od suvremenih postupaka prevlačenja površina je plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Karakterizacija dobivenih PACVD prevlaka određuje se analizom rezultata ispitivanja standardiziranim metodama. U završnom radu potrebno je sažeto opisati različite postupke prevlačenja iz parne faze, a detaljnije PACVD postupak prevlačenja te standardizirane metode karakterizacije PAVCD prevlaka. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti GDOES analizu na uzorcima prevučeni PACVD prevlakama sa svrhom određivanja kemijskog sastava prevlaka. Nadalje, potrebno je provesti ispitivanja debljine prevlaka primjenom kalotesta te odrediti prionjivost prevlaka Rockwell-ovom metodom utiskivanja indentora prema normi VDI 3198. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.
3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

| | |
|---|------|
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | V |
| POPIS OZNAKA | VI |
| SAŽETAK..... | VIII |
| SUMMARY | IX |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. INŽENJERSTVO POVRŠINA..... | 2 |
| 2.1. Postupci modificiranja površina | 2 |
| 2.2 Postupci prevlačenja površina | 3 |
| 3. POSTUPCI PREVLAČENJA U PARNOJ FAZI | 4 |
| 3.1. Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi (PVD)..... | 4 |
| 3.1.1. Prednosti i nedostaci PVD postupka prevlačenja..... | 5 |
| 3.1.2. Primjena PVD prevlaka..... | 5 |
| 3.2. Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD)..... | 6 |
| 3.2.1. Prednosti i nedostaci CVD postupka prevlačenja | 6 |
| 3.2.2. Primjena CVD prevlaka | 7 |
| 3.3. Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD) | 7 |
| 3.3.1. Prevlačenje PACVD postupkom..... | 8 |
| 3.3.2. Prednosti i nedostaci PACVD postupka prevlačenja | 9 |
| 3.3.3. Primjena PACVD prevlaka | 9 |
| 3.4 Standardizirane metode karakterizacije PACVD prevlaka | 10 |
| 3.4.1. GDOES metoda za određivanje kemijskog sastava prevlake | 10 |
| 3.4.2. Rockwell C metoda za ispitivanje adhezivnosti prevlake | 11 |
| 3.4.3. Određivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kalote (kalotest)..... | 13 |
| 4. EKSPRIMENTALNI DIO | 16 |
| 4.1. Ispitni uzorci | 16 |
| 4.1.1. Konstrukcijski čelik 1.7225..... | 18 |
| 4.1.2. Konstrukcijski čelik 1.1210..... | 19 |
| 4.2. Rezultati ispitivanja | 20 |
| 4.2.1. Rezultati ispitivanja GDOES metodom | 20 |
| 4.2.2. Rezultati ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwell C metodom..... | 24 |

| | |
|---|----|
| 4.2.3. Rezultati ispitivanja kalotestom | 30 |
| 5. ANALIZA REZULTATA..... | 38 |
| 6. ZAKLJUČAK | 40 |
| 7. LITERATURA..... | 41 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Podjela postupaka modificiranja i prevlačenja površina..... | 2 |
| Slika 2. Uređaj za prevlačenje postupkom PACVD | 8 |
| Slika 3. Postupak ispitivanja adhezivnosti Rockwell C metodom..... | 11 |
| Slika 4. Kategorije oštećenja prevlake | 12 |
| Slika 5. a) Pravilno pozicioniranje za kalotest, b) Nepravilno pozicioniranje za kalotest..... | 13 |
| Slika 6. Ispitivanje debljine prevlake | 14 |
| Slika 7. Drugi način ispitivanja debljine prevlake | 15 |
| Slika 8. Ispitni uzorak A1 | 16 |
| Slika 9. Ispitni uzorak A2..... | 17 |
| Slika 10. Ispitni uzorak B1 | 17 |
| Slika 11. Ispitni uzorak B2 | 18 |
| Slika 12. LECO Spectrometer 850 GDS izvana | 20 |
| Slika 13. LECO Spectrometer 850 GDS iznutra..... | 20 |
| Slika 14. Maseni udio komponenti po dubini uzorka A1 | 21 |
| Slika 15. Atomiški udio komponenti po dubini uzorka A1..... | 21 |
| Slika 16. Maseni udio komponenti po dubini uzorka A2..... | 22 |
| Slika 17. Atomiški udio komponenti po dubini uzorka A2..... | 22 |
| Slika 18. Maseni udio komponenti po dubini uzorka B1 | 22 |
| Slika 19. Atomiški udio komponenti po dubini uzorka B1 | 23 |
| Slika 20. Maseni udio komponenti po dubini uzorka B2..... | 23 |
| Slika 21. Atomiški udio komponenti po dubini uzorka B2..... | 23 |
| Slika 22. Rockwell-ov tvrdomjer | 24 |
| Slika 23. Indentor – dijamantni stožac | 24 |
| Slika 24. Optički invertni mikroskop Olympus GX51..... | 25 |
| Slika 25. Prikaz otisaka na uzorku A1 | 26 |
| Slika 26. Prikaz otisaka na uzorku A2 | 27 |
| Slika 27. Prikaz otisaka na uzorku B1..... | 28 |
| Slika 28. Prikaz otisaka na uzorku B2..... | 29 |
| Slika 29. Uređaj za ispitivanje debljine prevlake tvrtke TRIBOtechnic | 30 |
| Slika 30. Dijamantna pasta 100 μm – abraziv..... | 31 |

| | |
|--|----|
| Slika 31. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku A1 | 32 |
| Slika 32. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku A2 | 33 |
| Slika 33. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku B1 | 34 |
| Slika 34. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku B2 | 35 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Mehanička svojstva čelika 1.7225 | 18 |
| Tablica 2. Kemijski sastav čelika 1.7225 | 19 |
| Tablica 3. Mehanička svojstva čelika 1.1210 | 19 |
| Tablica 4. Kemijski sastav čelika 1.1210 | 19 |
| Tablica 5. Parametri ispitivanja kalotestom | 31 |
| Tablica 6. Zadane i izmjerene vrijednosti za proračun debljine prevlake..... | 36 |
| Tablica 7. Izračunate vrijednosti debljina prevlaka po uzorku | 37 |
| Tablica 8. Vrijednosti debljine prevlake | 37 |
| Tablica 9. Analiza rezultata određivanja adhezivnosti prevlaka..... | 38 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|-------------------------|-----------------|--|
| <i>A</i> | % | Istezljivost |
| <i>d</i> | mm | Unutarnji promjer otiska |
| <i>D</i> | mm | Promjer čelične kuglice |
| <i>D_V</i> | mm | Vanjski promjer otiska |
| <i>e</i> | μm | Debljina prevlake |
| <i>E</i> | GPa | Youngov modul elastičnosti |
| <i>E_H</i> | μm | Debljina prevlake određena podacima u horizontalnom smjeru |
| <i>E_P</i> | μm | Debljina prevlake |
| <i>E_V</i> | μm | Debljina prevlake određena podacima u vertikalnom smjeru |
| <i>E_{sr}</i> | μm | Srednja debljina prevlake |
| <i>HB</i> | HB | Tvrdoća po Brinellu |
| <i>KV</i> | J | Udarni rad loma |
| <i>R</i> | mm | Polumjer čelične kuglice |
| <i>R_m</i> | MPa | Vlačna čvrstoća |
| <i>R_{p0,2}</i> | MPa | Konvencionalna granica razvlačenja |
| <i>X</i> | mm | Širina vanjskog otiska |
| <i>X_H</i> | mm | Horizontalna širina vanjskog otiska |
| <i>X_V</i> | mm | Vertikalna širina vanjskog otiska |

| | | |
|-------|----|---|
| Y | mm | Razmak između unutarnjeg i vanjskog prstena otiska |
| Y_H | mm | Horizontalni razmak između unutarnjeg i vanjskog prstena otiska |
| Y_V | mm | Vertikalni razmak između unutarnjeg i vanjskog prstena otiska |
| Z | % | Kontrakcija |

SAŽETAK

U teorijskom dijelu ovog rada sažeto su opisani postupak fizikalnog prevlačenja površina u parnoj fazi (eng. *Physical Vapour Deposition* – PVD) i postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Deposition* – CVD), a posebno postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* – PACVD). Također, opisane su pojedine standardizirane metode karakterizacije PACVD prevlaka. U eksperimentalnom dijelu rada na četiri ispitna uzorka od konstrukcijskih čelika oznaka 1.7225 i 1.1210, prevučениh različitim PACVD prevlakama, provedene su sljedeće metode karakterizacije: GDOES (eng. *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) čija je svrha određivanje kemijskog sastava nanesenih prevlaka, Rockwell C metoda utiskivanja indentora prema normi VDI 3198 za procjenu prionjivosti prevlaka te kalotest za ispitivanje debljine prevlaka. Na kraju rada prikazani su rezultati navedenih ispitivanja te je izvršena analiza istih. Na temelju rezultata i analize doneseni su zaključci o prikladnosti korištenja dobivenih prevlaka na spomenutim konstrukcijskim čelicima.

Ključne riječi: PVD, CVD, PACVD, GDOES, Rockwell C metoda, kalotest

SUMMARY

In the theoretical part of this paper, the processes of physical vapour deposition (PVD) and chemical vapour deposition (CVD) are briefly described, and the process of plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD) is described in detail. Furthermore, certain standardized methods for characterizing PACVD coatings are described. In the experimental part of the study, four test samples made of structural steels 1.7225 and 1.1210 coated with different PACVD coatings were subjected to the following characterization methods: GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) for determining the chemical composition of the coatings, Rockwell C indentation test according to VDI 3198 for assessing coating adhesion, and calotest for measuring coating thickness. Finally, the results of these tests are presented and analyzed, and conclusions are drawn on the suitability of using obtained coatings on the mentioned structural steels.

Key words: PVD, CVD, PACVD, GDOES, Rockwell C method, Calotest

1. UVOD

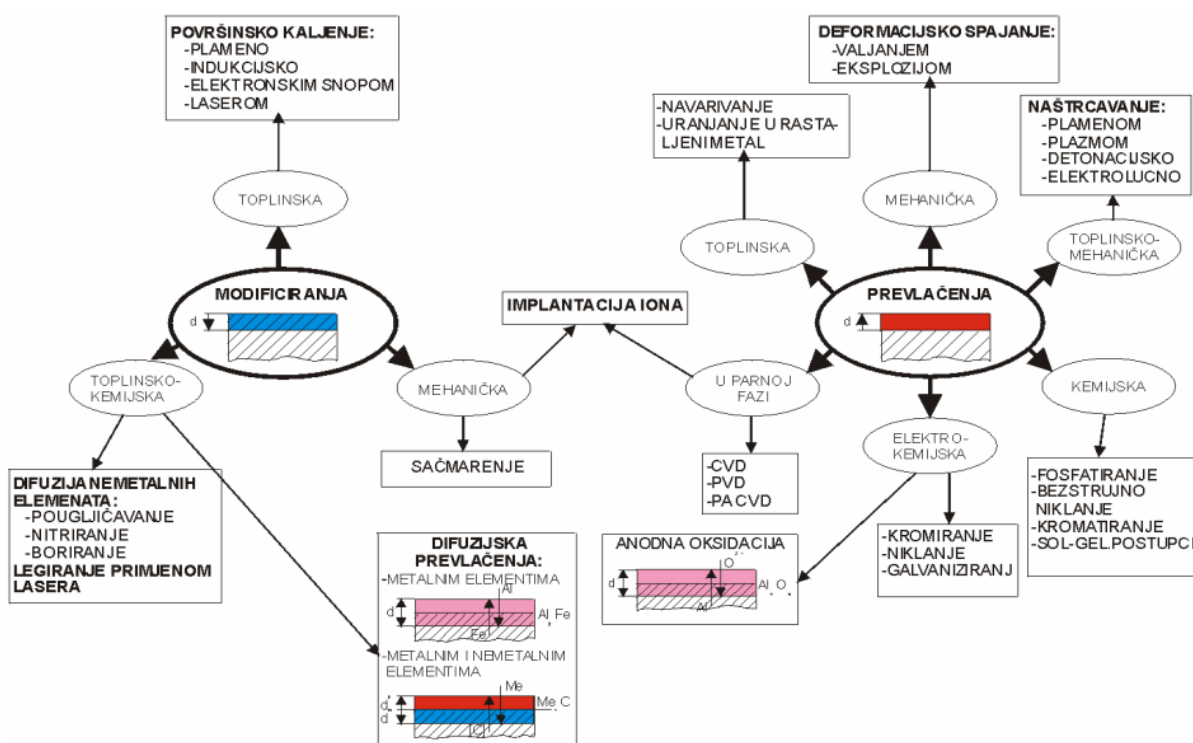
S razvojem tehnologije na materijale se postavljaju sve veći zahtjevi za čvrstoćom i otpornošću na trošenje, s ciljem produljenja vijeka trajanja. Zato postoji znanost koja se bavi modificiranjem i prevlačenjem površinskih slojeva alata i konstrukcijskih dijelova, a zove se inženjerstvo površina. Kako bi se postigao što dulji radni vijek nekog dijela u eksploataciji, sve češće se primjenjuju postupci površinske obrade materijala te je inženjerstvo površina postalo neizostavan dio u procesu proizvodnje materijala.

Zbog povoljnih svojstava koje daju, često se koriste postupci prevlačenja površina od kojih su najpoznatiji sljedeći postupci: fizikalno prevlačenje u parnoj fazi (PVD), kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD) i moderniji postupak plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD) koji je nastao kao hibrid CVD-a i PVD-a kako bi dobili prevlake s kombinacijom povoljnih svojstava navedenih procesa.

Nakon što se dijelovi prevuku potrebno je provesti različita ispitivanja karakterizacije materijala kako bismo se uvjerali da prevučeni dio posjeduje povoljna svojstva koja smo htjeli dobiti prevlačenjem. Neka od potrebnih ispitivanja vezana uz karakterizaciju površinskih slojeva opisana su i provedena u ovome radu.

2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je tehnička znanost koja se bavi primjenom, proizvodnjom i ispitivanjem površinskih slojeva. Dijeli se na dvije grane koje se razikuju prema kemijskim i fizikalnim zakonitostima provođenja procesa, a to su modificiranje i prevlačenje površina [1]. Obje grane dijele se na niz različitih postupaka koji su prikazani na slici 1.



Slika 1. Podjela postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1]

Postupci modificiranja i prevlačenja površina opisani su u nastavku ovog rada.

2.1. Postupci modificiranja površina

Modificiranje površina je postupak obrade površinskih slojeva u kojemu dolazi do difuzije nemetalnih elemenata u površinu osnovnog materijala pri čemu dolazi do

promjene strukture osnovnog materijala kao i njegovih površinskih svojstava. Prema mehanizmu provođenja, modificiranje se može podijeliti na toplinsko, mehaničko i toplinsko – kemijsko. Nadalje, toplinsko modificiranje prema izvoru toplinske energije za površinsko kaljenje može se podijeliti na plameno, indukcijsko, lasersko kaljenje te kaljenje elektronskim snopom.

Toplinsko – kemijsko modificiranje ovisno o difundiranim nemetalnim elementima dijeli se na pougljičavanje, nitriranje, boriranje i kombinacije postupaka istovremene difuzije dvaju elemenata (npr. nitrokarburiranje, karbonitriranje). Također, u skupinu toplinsko – kemijskih procesa modificiranja površina ubraja se i legiranje primjenom lasera [1].

2.2 Postupci prevlačenja površina

Prevlačenje površina je postupak obrade površinskog sloja pri kojem ne dolazi do strukturnih promjena u osnovnom materijalu već se prevlaka s traženim svojstvima nanosi na površinu osnovnog materijala. Postupci prevlačenja također se mogu podijeliti prema mehanizmu provođenja, a dijele se na: toplinska, mehanička, kemijska, elektrokemijska, toplinsko – mehanička i prevlačenja u parnoj fazi. U nastavku su navedene podijele pojedinih postupaka prema načinu izvođenja.

Toplinsko prevlačenje se provodi procesom navarivanja ili uranjanjem u rastaljeni metal. Mehaničko prevlačenje provodi se deformacijskim spajanjem postupkom toplog valjanja ili eksplozijom. Kod postupka toplinsko – mehaničkog prevlačenja razlikujemo naštrcavanje plazmom, plamenom, detonacijom i elektrolučno. Kemijsko prevlačenje s obzirom na dodatni materijal dijeli se na postupke fosfatiranja, strujnog niklanja, kromatiranja i na sol – gel postupke. Elektro – kemijsko prevlačenje provodi se vrlo slično kao i kemijsko, no kao izvor energije koristi se električna energija, a dijeli se na postupke niklanja, kromiranja i galvaniziranja [1].

U nastavku rada detaljno su opisani postupci prevlačenja u parnoj fazi.

3. POSTUPCI PREVLAČENJA U PARNOJ FAZI

Postupci prevlačenja materijala u parnoj fazi koriste se za postizanje visoke površinske tvrdoće, otpornosti na oksidaciju i koroziju te nizak koeficijent trenja. Poznato je da alati i konstrukcije prevučeni ovom vrstom prevlaka posjeduju gore navedene karakteristike i imaju puno duži vijek trajanja od neprevučenih alata i konstrukcija. Prema mehanizmu postupci prevlačenja u parnoj fazi dijele se na tri postupka, a to su:

- fizikalno prevlačenje u parnoj fazi (PVD),
- kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD),
- plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD).

Svaki od gore navedenih postupaka primjenjuje se u različitim uvjetima pri različitim temperaturama, a što je opisano u nastavku ovog rada.

3.1. Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi (PVD)

Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi (PVD) je postupak kojim se nanosi tanki sloj materijala u parnoj fazi na površinu predmeta (alata, dijela neke konstrukcije...), kako bi se stvorili funkcionalni slojevi koje karakterizira visoka tvrdoća te visoka otpornost na trošenje, oksidaciju i koroziju. Primarno, ovaj postupak se koristi za prevlačenje metalnih i nemetalnih materijala površinskim slojevima koji se sastoje od kristalnih čestica kako bi se povećala trajnost i otpornost na trošenje materijala. Prevlake mogu biti od čistog metala, metalne legure ili keramičke, a debljine prevlaka mogu varirati od 1-10 μm . Proces prevlačenja temelji se na fizičkom taloženju atoma, iona ili molekula materijala prevlake na osnovnom materijalu koji se prevlači.

Postupak se provodi na temperaturama najčešće u rasponu od 200 - 400 °C. Temperatura jako utječe na kvalitetu sloja i na njegova svojstva. Primjerice, PVD proveden na nižim temperaturama dat će bolja adhezivna svojstva, dok će na višim temperaturama isti proces dati bolja mehanička svojstva [2].

Ovisno o fizičkoj metodi primijenjenoj za prijenos krutog materijala u parnu fazu, PVD procesi se mogu klasificirati na raspršivanje i isparavanje. Ti procesi se ubrajaju u tzv. *line-of-sight* procese, što znači da se prevlači samo područje podloge koje je izravno izloženo meti [3]. U nastavku su navedene prednosti, nedostaci i primjena prevlaka dobivenih ovim postupkom prevlačenja.

3.1.1. Prednosti i nedostaci PVD postupka prevlačenja

Neke od prednosti PVD postupka prevlačenja su [4]:

- visoka otpornost na trošenje,
- visoka korozivna postojanost,
- nizak koeficijent trenja,
- jako dobra adhezivnost,
- jednoličnost prevlake po površini,
- glatka površina, često nepotrebno poliranje.

Nedostaci PVD postupka prevlačenja su [5]:

- visoka cijena opreme i održavanja,
- uzorak je potrebno rotirati da ga se cijelog prevuče što stvara dodatne probleme,
- spor proces prevlačenja u odnosu na druge postupke (3-15 $\mu\text{m/h}$),
- ograničena primjena na materijale složene geometrije.

3.1.2. Primjena PVD prevlaka

Primjena PVD prevlaka je dosta široka, a neke od primjena su [6]:

- aluminijski vodovi i keramički otpornici u elektroničkoj industriji,
- antirefleksirajuće keramičke prevlake za optiku,
- korozivna postojane prevlake za lopatice plinskih turbina,
- strojni alati i alati za prešanje.

3.2. Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD)

Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD) je proces koji uključuje reakciju hlapljivog prekursora koji se ubrizgava u komoru, obično pod vakuumom. Komora se zagrijava do reakcijske temperature i to uzrokuje reakciju ili raspad plina prekursora u željeni premaz i vezu za površinu materijala. Materijal za prevlačenje se s vremenom nakuplja na površini i tako stvara prevlaku po cijeloj površini izloženog dijela. Ovaj postupak se provodi na temperaturama od 800 do 1150 °C. Materijali koji se koriste u CVD sustavima prevlaka kreću se od spojeva silicija do ugljika, organofluor ili fluorougljici i nitrati poput titanijevog nitrata [7]. U nastavku poglavlja nabrojane su prednosti, nedostaci i primjena prevlaka dobivenih CVD postupkom prevlačenja.

3.2.1. Prednosti i nedostaci CVD postupka prevlačenja

Prednosti CVD postupka prevlačenja su [7]:

- mogućnost preciznog prevlačenja složene površine uključujući brtvene i unutrašnje površine,
- ostaje povezana prevlaka i u uvjetima visokih opterećenja čak i pri savijanju prevučenog objekta zbog dobre adhezivnosti,
- može se primijeniti na širok spektar osnovnih materijala (keramika, staklo, metali i legure),
- prevlake mogu izdržati izlaganje sniženim i povišenim temperaturama i velike temperaturne promjene (toplinski umor).

Nedostaci CVD postupka prevlačenja su [7]:

- teško se prevlači (prevlačenje ili uspije ili se prevlaka ne prihvati),
- provodi se na višim temperaturama,
- dijelovi se moraju rastaviti na komponente, što dodatno produljuje proces,
- veličina prevučenog dijela ovisi o kapacitetu komore,
- gruba površina, potrebno poliranje.

3.2.2. *Primjena CVD prevlaka*

Prevlake dobivene postupkom CVD primjenjuju se za [8]:

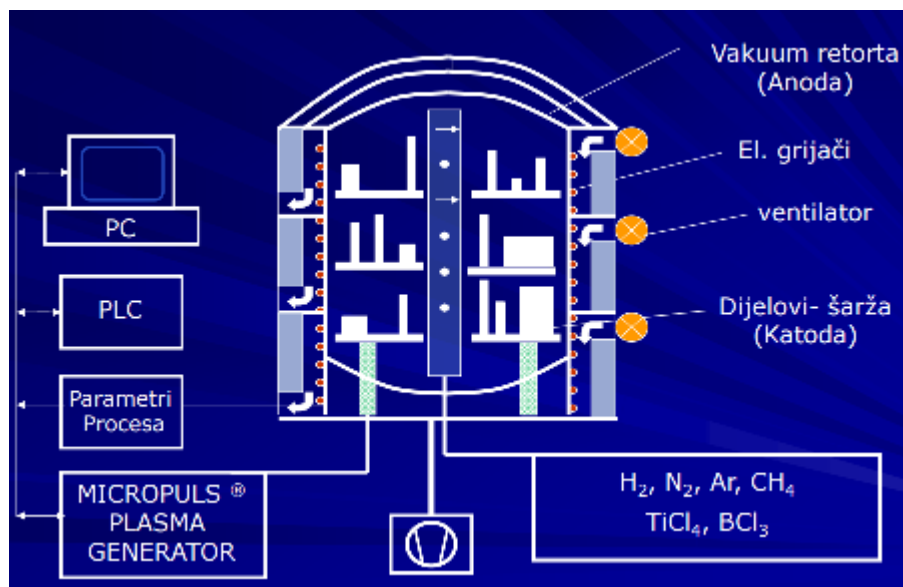
- poluvodičke komponente u mikroelektroničkoj industriji,
- uređaje za pretvorbu energije,
- tvrde prevlake za vatrostalne keramičke materijale,
- zaštitu od korozije i oksidacije,
- izradu i prevlačenje vlakana,
- dijelove koji zahtijevaju iznimnu otpornost na trošenje.

3.3. **Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD)**

Zbog opasnosti od oksidacije čelika pri visokim temperaturama kod CVD-a, osmišljen je postupak koji se primjenjuje na nižim temperaturama bez potrebe za naknadnim kaljenjem čelika. To je omogućeno povećavanjem energije plinova koji kruže oko supstrata tako da se plin aktivira i ionizira, tj. dobije se aktivna plazma koja omogućava taloženje prevlake na temperaturama nižim od onih kod CVD-a. Taj se postupak naziva plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (PACVD), a opisan je u nastavku [9].

PACVD je proces koji se koristi za taloženje tankih prevlaka različitih materijala na podloge korištenjem kemijske reakcije prekursora i plinova pod utjecajem plazme. Plazma povećava brzinu reakcije i poboljšava kvalitetu i ujednačenost nanese prevlake te omogućuje precizniju kontrolu nad svojstvima prevlake kao što su debljina i sastav. Nadalje, ovaj proces nudi nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne CVD procese, uključujući mogućnost taloženja na nižim temperaturama, mogućnost taloženja šireg raspona materijala, poboljšanu kvalitetu i ujednačenost prevlake te povećanu fleksibilnost procesa. PACVD postupak provodi se u komori u vakuumu pri temperaturi uglavnom ispod 500 °C (480-550 °C za čelike) [10].

Sustavi za provođenje ovog postupka obično se sastoje od reakcijske komore, izvora plazme, držača supstrata, sustava za isporuku plina i vakuumske sustava kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Uređaj za prevlačenje postupkom PACVD [9]

3.3.1. Prevlačenje PACVD postupkom

Kod PACVD postupka koristi se energija elektrona kao uzrok aktivacije čime se omogućuje proces taloženja na niskim temperaturama, umjerenom brzinom. Dovođenjem električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 0,13 bara, doći će do dijeljenja plina i stvaranja plazme sastavljene od elektrona, iona i elektronski pobuđenih elemenata. Postoji više načina aktivacije plazme, a podijeljeni su prema izvoru električne energije.

Neki od načina su:

- izmjeničnom strujom (AC),
- mikrovalnom pobudom (MW),
- pulsrajućom istosmjernom strujom (DC),
- izbojima radio frekvencije (RF).

Do ionizacije i razgradnje plinskih reaktanata dolazi prilikom sudaranja s elektronima te nastaju kemijski aktivni ioni i radikali koji zatim podliježu heterogenoj kemijskoj reakciji (kemijska reakcija između dva elementa različitog agregatnog stanja) uz zagrijanu površinu supstrata ili na samoj površini supstrata, gdje se taloži sloj prevlake [9].

3.3.2. *Prednosti i nedostaci PACVD postupka prevlačenja*

Prednosti PACVD postupka prevlačenja su [9]:

- vrlo glatka površina (nije potrebno poliranje),
- niski troškovi procesa i održavanja,
- mogućnost provođenja nitriranja u plazmi i naknadnog prevlačenja,
- proces nije štetan za okoliš,
- daje višestruko bolja mehanička svojstva od PVD-a i CVD-a,

Nedostaci PACVD postupka prevlačenja su [9]:

- visoka cijena početnog ulaganja,
- slabija adhezivnost prevlake nego kod drugih postupaka.

3.3.3. *Primjena PACVD prevlaka*

Prevlake dobivene PACVD postupkom prevlačenja koriste se za [11]:

- kalupe za injekcijsko prešanje,
- alate za oblikovanje,
- prevlačenje velikih komada,
- jezgre i matrice kod aluminijskog tlačnog lijeva.

U nastavku su opisane standardizirane metode karakterizacije prevlaka dobivenih PACVD postupkom prevlačenja koje su provedene u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

3.4 Standardizirane metode karakterizacije PACVD prevlaka

Za karakterizaciju PACVD prevlaka provodi se mnoštvo različitih standardiziranih metoda kao što su ispitivanje mikrotvrdoće, adhezivnosti, modula elastičnosti, faktora trenja i kliznog trošenja prevlake, određivanje kemijskog sastava prevlake metodom GDOES, analiza prevlake metodom rendgenske difrakcije i još brojne druge [12]. U ovom poglavlju opisane su samo neke od standardiziranih metoda za karakterizaciju prevlaka dobivenih PACVD postupkom prevlačenja, a to su: GDOES metoda za određivanje kemijskog sastava, Rocwell C metoda za određivanje adhezivnosti utiskivanjem indentora i kalotest za određivanje debljine prevlake.

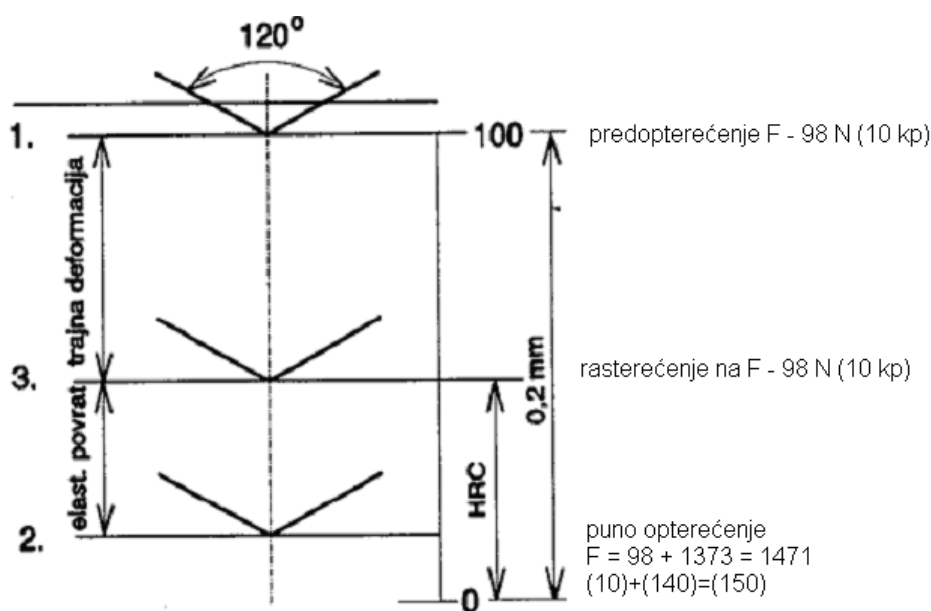
3.4.1. *GDOES metoda za određivanje kemijskog sastava prevlake*

GDOES je metoda za analizu kemijskog sastava materijala. Postupak ispitivanja se provodi tako da žarulja spektrometra s tinjajućim pražnjenjem osigurava okolinu niskog tlaka argona (obično 5-15 mbar) oko površine uzorka. Na uzorak se primjenjuje visoki negativni potencijal (obično -800 do -1200 V) tako da uzorak postaje katoda. Spontano proizvedeni ioni argona (Ar^+) se ubrzavaju preko anoda/katoda pomoću ovog potencijala. Sudar Ar^+ iona s molekulama plina argona uzrokuje stvaranje plazme i daljnju proizvodnju Ar^+ iona. Stvorena plazma se naziva tinjajući izboj. Neki od tih Ar^+ iona velikom brzinom dopiru do površine uzorka gdje ravnomjerno raspršuju (ili melju) materijale iz supstrata. Dio ovog raspršenog materijala difundira u plazmu tinjajućeg pražnjenja gdje se disocira na atomske čestice i konačno postaje pobuđen. Svjetlost koju emitiraju te vrste u pobuđenom stanju dok kolabiraju natrag na nižu energetska razinu karakteristična je za elemente koji sačinjavaju uzorak. Valne duljine i intenzitet emisije svjetlosti koriste se za identifikaciju i kvantificiranje sastava uzorka. Kao rezultat ispitivanja, na računalo povezanom sa uređajem, dobije se prikaz masenog i atomskog udjela elemenata po dubini prevučenog sloja. Ova metoda se često koristi u metalurgiji, materijalnoj znanosti, geologiji i drugim disciplinama gdje je potrebno odrediti kemijski sastav [13].

3.4.2. Rockwell C metoda za ispitivanje adhezivnosti prevlake

Adhezivnost je svojstvo materijala da dobro prione na površinu na koju se prevlači i sa njom uspostavi kvalitetnu međumolekularnu ili međuatomsku vezu. Kada bi adhezivnost bila loša moglo bi doći do odvajanja prevlake od osnovnog materijala prilikom primjene čak i malog opterećenja (u nekim slučajevima i bez opterećenja) i tada prevlačenje ne bi imalo nikakav učinak. Za ispitivanje adhezivnosti, odnosno prionjivosti prevlake na osnovni materijal, u ovom radu provedeno je ispitivanje prema normi VDI 3198 temeljenoj na utiskivanju Rockwell C indentora u prevučenu površinu.

Ispitivanje se provodi tako da se uzorak postavi na prikladan držač i namjesti se tako da se indentor utisne na željeno mjesto ispitivanja koje ne smije biti na samom rubu ispitnog uzorka, niti blizu drugog otiska. Kada je uzorak pravilno pozicioniran, počinje primjena sile od 10 kp (98 N), takozvano predopterećenje. Nakon primjene predopterećenja dolazi do postupnog povećavanja sile do iznosa punog opterećenja od 150 kp (1473 N). Nakon rasterećenja ostaje otisak na površini ispitnog uzorka koji kasnije analiziramo. Provedba postupka ispitivanja adhezivnosti Rockwell C metodom prikazana je na slici 3.

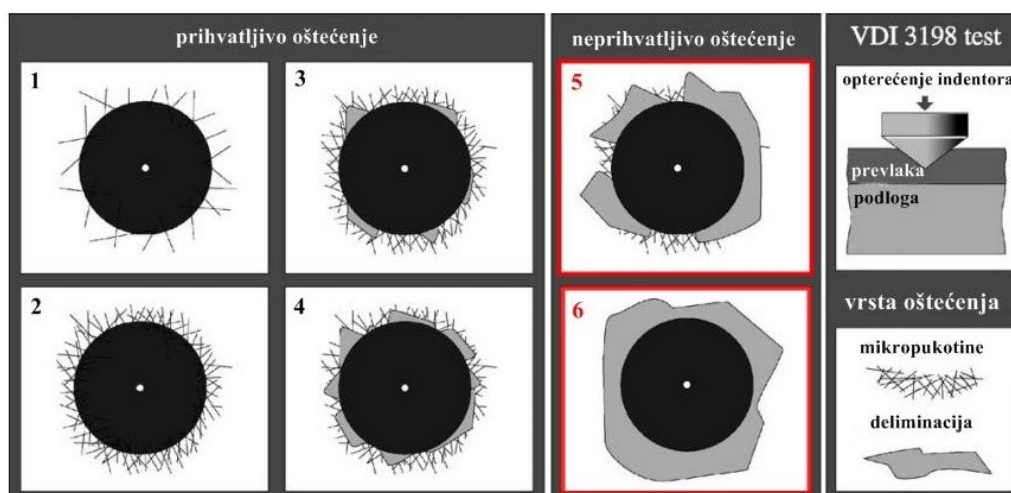


Slika 3. Postupak ispitivanja adhezivnosti Rockwell C metodom [14]

Adhezivnost prevlake možemo podijeliti u 6 razreda, ovisno o oštećenju oko otiska nastalog na ispitnom uzorku pomoću indentora, a to su:

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

Kategorije oštećenja prevlake prikazane su na slici 4.

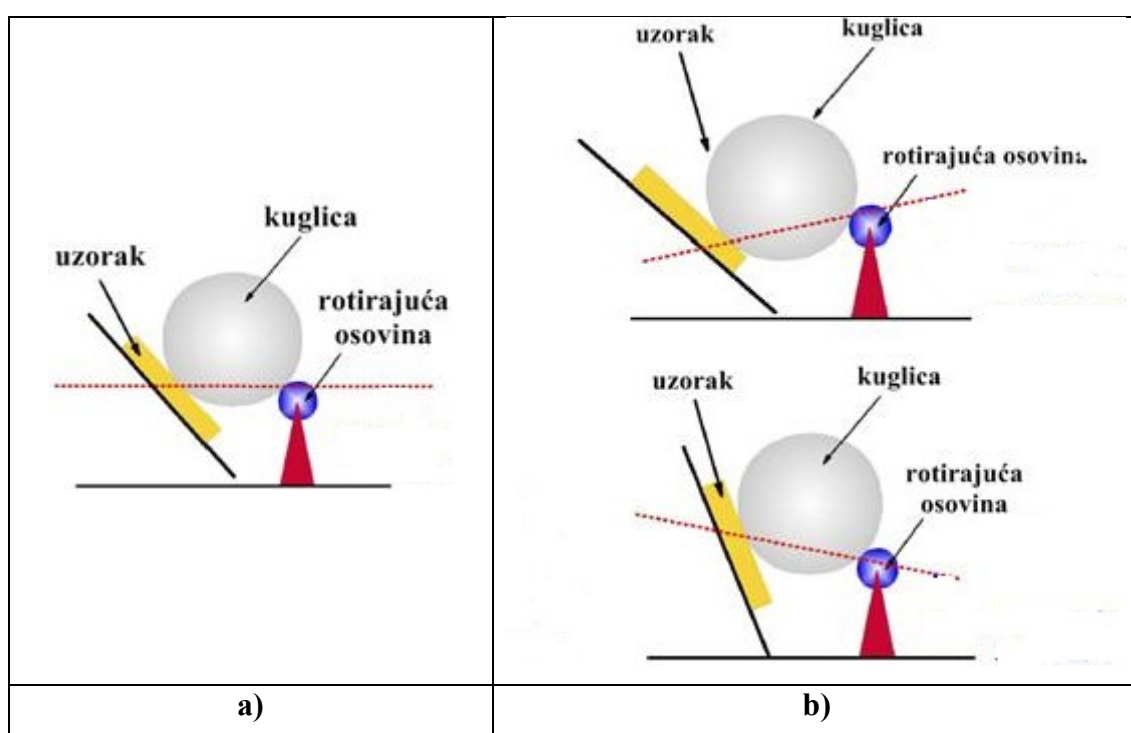


Slika 4. Kategorije oštećenja prevlake [9]

Sa slike 4 je vidljivo da razredi HF1 i HF2 predstavljaju dobru adhezivnost prevlake, a razredi HF3 i HF4 predstavljaju zadovoljavajuću adhezivnost prevlake što znači da je prihvatljiva samo mala količina delaminacije. Razredi HF5 i HF6 prikazuju neprihvatljiv stupanj oštećenja uz veliku količinu delaminacije.

3.4.3. Određivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kalote (kalotest)

Ova metoda zasniva se na primjeni čelične kuglice određene mase i promjera koja, oslonjena na površinu ispitnog uzorka, pritiskom i određenom brzinom rotacije po površini uzorka troši prevlaku i ostavlja otisak u obliku kalote. Za ispravno provođenje ispitivanja potrebno je pravilno postaviti kuglicu u kontakt s uzorkom. Uslijed nepravilnog postavljanja kuglice može doći do prestanka rotacije same kuglice, a time i do prestanka trošenja prevlake [15]. Primjer pravilnog i nepravilnog namještanja prikazan je na slici 5.



Slika 5. a) Pravilno pozicioniranje za kalotest, b) Nepravilno pozicioniranje za kalotest [15]

Za provođenje procesa potrebno je na uređaju podesiti parametre ispitivanja, a ti parametri su:

- vrijeme ispitivanja u sekundama,
- brzina vrtnje osovine u okr/min.

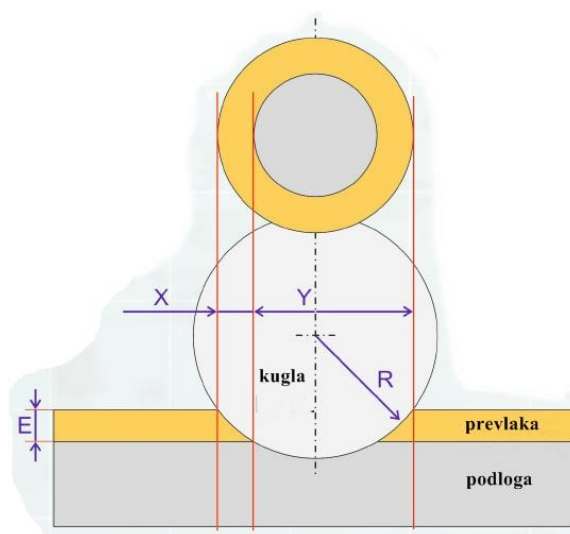
Kada su uzorak i kuglica pravilo pozicionirani, a parametri zadani, može započeti ispitivanje. Između ispitnog uzorka i kuglice dodaje se abraziv pomoću kojega se abradira (troši) prevlaka. Ispitivanje se provodi onoliko dugo koliko je zadano, a kada istekne to vrijeme proces se zaustavlja i na površini ispitnog uzorka dobijemo otisak oblika kalote. Za izračun debljine prevlake potrebni su nam sljedeći podaci: promjer kuglice kojom je provedeno trošenje, širina vanjskog otiska i udaljenost između unutarnjeg i vanjskog prstena koje izmjerimo sa slika dobivenih elektronskim mikroskopom [15]. Zatim te parametre uvrstimo u jednadžbu (1):

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

Gdje je:

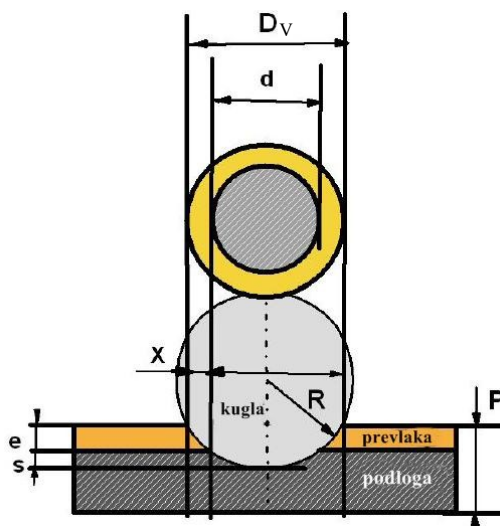
- E_p – debljina prevlake, μm
- X – širina vanjskog otiska, mm
- Y – razmak između vanjskog i unutarnjeg prstena otiska, mm
- D – promjer čelične kuglice, mm

Ovakav način određivanja debljine prevlake prikazan je na slici 6.



Slika 6. Ispitivanje debljine prevlake [15]

Za ispitivanje debljine prevlake postoji i suvremeniji i jednostavniji način koji je prikazan na slici 7.



Slika 7. Drugi način ispitivanja debljine prevlake [15]

Za izračun debljine prevlake ovim načinom koristi se jednadžba (2):

$$e = \frac{D_V^2 - d^2}{8R} \quad (2)$$

Gdje je:

- e – debljina prevlake, μm
- D_V – promjer vanjskog prstena otiska, mm
- d – promjer unutarnjeg prstena otiska, mm
- R – polumjer čelične kuglice, mm

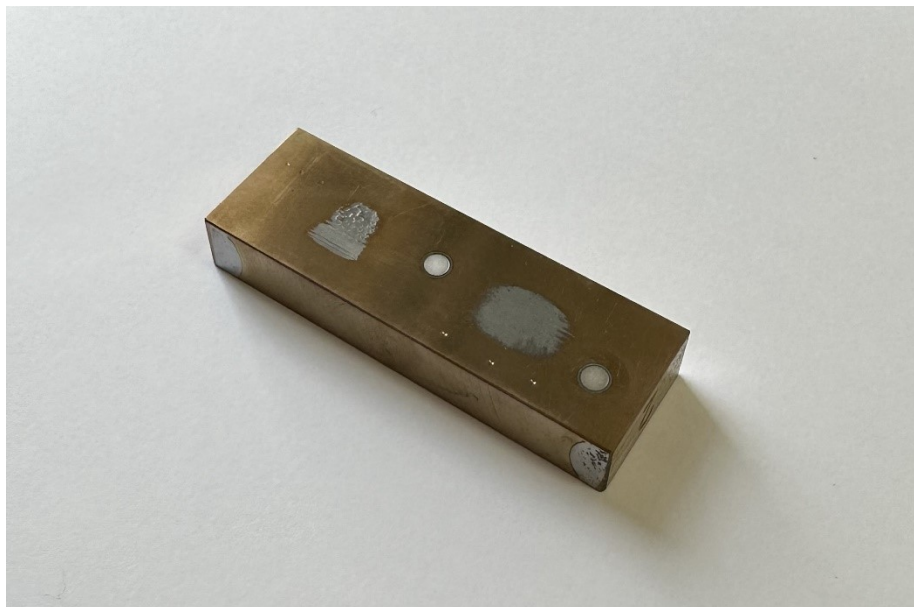
4. EKSPRIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeni su neki od postupaka karakterizacije PACVD prevlaka. Provedeni postupci uključuju: određivanje kemijskog sastava prevlake GDOES metodom, određivanje adhezivnosti prevlake Rockwell C metodom te izračun debljine prevučenog sloja kalotestom. U ispitivanju su korištena 4 različita uzorka od konstrukcijskih čelika prevučena različitim vrstama triboloških prevlaka. Ispitni uzorci te rezultati karakterizacije prevlaka opisani su u nastavku.

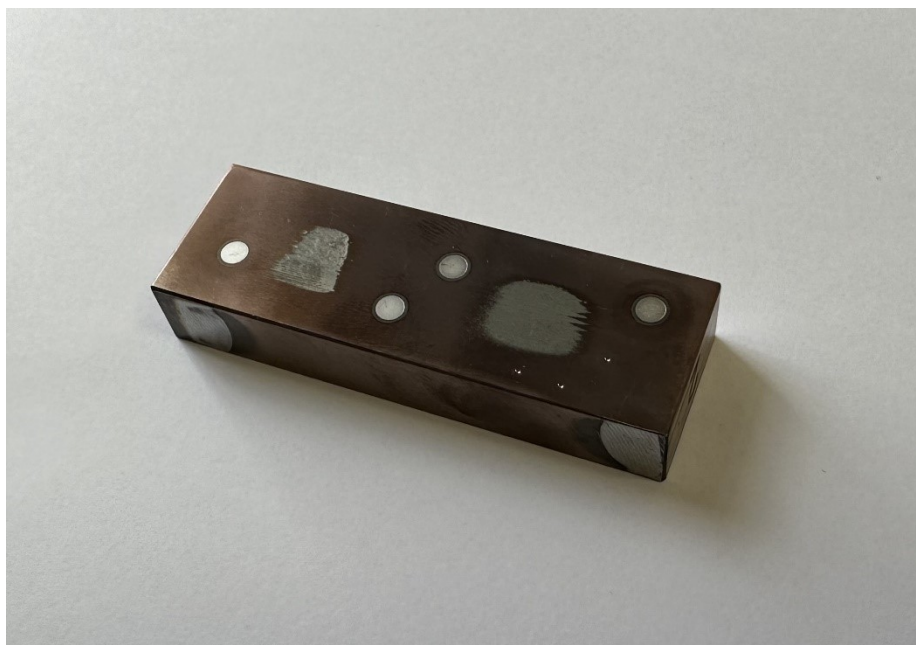
4.1. Ispitni uzorci

Ispitni uzorci korišteni u eksperimentalnom dijelu ovog rada izrađeni su od dvije vrste konstrukcijskih čelika te su prevučeni različitim PACVD prevlakama. Ukupno je ispitano 4 uzorka, a označeni su oznakama A1, A2, B1 i B2.

Navedeni ispitni uzorci prikazani su na slikama 8, 9, 10, 11 u nastavku.



Slika 8. Ispitni uzorak A1



Slika 9. Ispitni uzorak A2



Slika 10. Ispitni uzorak B1



Slika 11. Ispitni uzorak B2

Ispitni uzorci A1 i A2 kao osnovni materijal izrađeni su od konstrukcijskog čelika 1.7225, a ispitni uzorci B1 i B2 izrađeni su od konstrukcijskog čelika 1.1210. U sljedećim podpoglavljima opisana su svojstva i primjena ovih konstrukcijskih čelika.

4.1.1. Konstrukcijski čelik 1.7225

Ovaj čelik karakterizira visoka čvrstoća, žilavost, otpornost na udarna opterećenja i dobra zakaljivost. Materijal se iz čeličane šalje u već očvrnutom stanju, a nakon što se prevuče postupkom PACVD-a navedena svojstva značajno se poboljšaju. U široj primjeni koristi se za izradu osovina zupčanika, kotača i temeljnih ploča, kao i za konstrukcije strojeva [16]. U tablici 1 prikazana su mehanička svojstva čelika 1.7225.

Tablica 1. Mehanička svojstva čelika 1.7225 [16]

| $R_{p0,2}$, MPa | R_m , MPa | A , % | HB | E , GPa |
|------------------|-------------|---------|------|-----------|
| 500 - 900 | 750 - 1300 | 10-14 | 219 | 164 - 217 |

U tablici 2 prikazan je kemijski sastav čelika 1.7225.

Tablica 2. Kemijski sastav čelika 1.7225 [16]

| Kemijski element | C | Cr | Cu | Mn | Mo | P | S | Si |
|-------------------------|-----------|---------|-----|---------|---------|-------|-------|---------|
| Udio, % | 0.38-0.45 | 0.9-1.2 | 0.4 | 0.6-0.9 | 0.1-0.3 | 0.025 | 0.035 | 0.1-0.4 |

4.1.2. *Konstruktivski čelik 1.1210*

Čelik oznake 1.1210 je vrsta ugljičnog čelika koji se koristi za razne primjene. Ovu vrstu čelika karakterizira visoka čvrstoća i žilavost, dobra obradivost odvajanjem čestica i dobra otpornost na koroziju. To je niskougljični čelik koji se koristi za različite dijelove, uključujući mehaničke komponente, spojne elemente i zupčanike [17]. U tablici 3 prikazana su mehanička svojstva čelika 1.1210.

Tablica 3. Mehanička svojstva čelika 1.1210 [17]

| $R_{p0.2}$, Mpa | R_m, Mpa | KV, J | A, % | Z, % | HB |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 121 | 729 | 14 | 44 | 14 | 422 |

U tablici 4 prikazan je kemijski sastav čelika oznake 1.1210.

Tablica 4. Kemijski sastav čelika 1.1210 [17]

| Kemijski element | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
|-------------------------|------------|-------------|-----------|-------|-------|------|------|------|
| Udio, % | 0.5 – 0.56 | 0.15 – 0.35 | 0.6 – 0.9 | 0.030 | 0.035 | 0.20 | 0.20 | 0.30 |

4.2. Rezultati ispitivanja

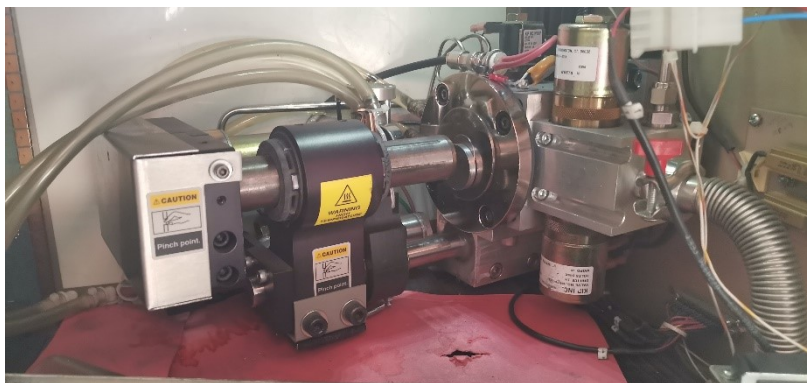
U ovom poglavlju prikazani su rezultati dobiveni metodama karakterizacije prevlaka dobivenih postupkom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja u parnoj fazi.

4.2.1. Rezultati ispitivanja GDOES metodom

U svrhu dobivanja podataka o kemijskom sastavu prevlake provedena je analiza GDOES. Ispitivanje je provedeno na uređaju Spectromat 850 GDS koji se nalazi u Laboratoriju za kemijsku analizu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, a prikazan je na slikama 12 i 13 u nastavku.



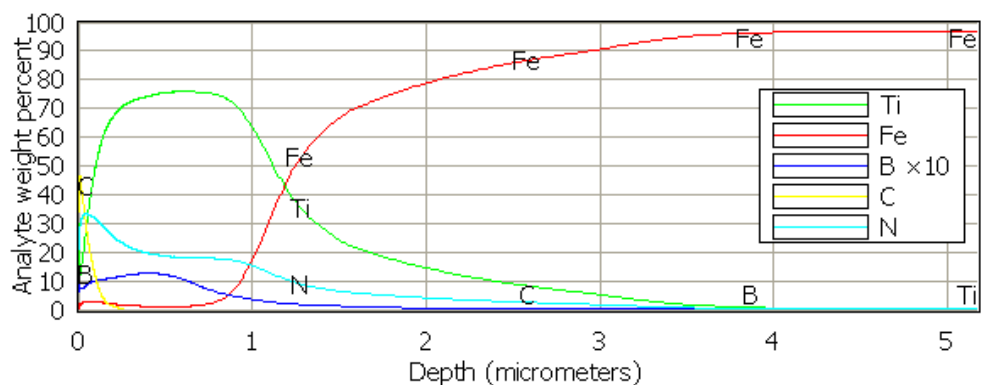
Slika 12. LECO Spectrometer 850 GDS izvana



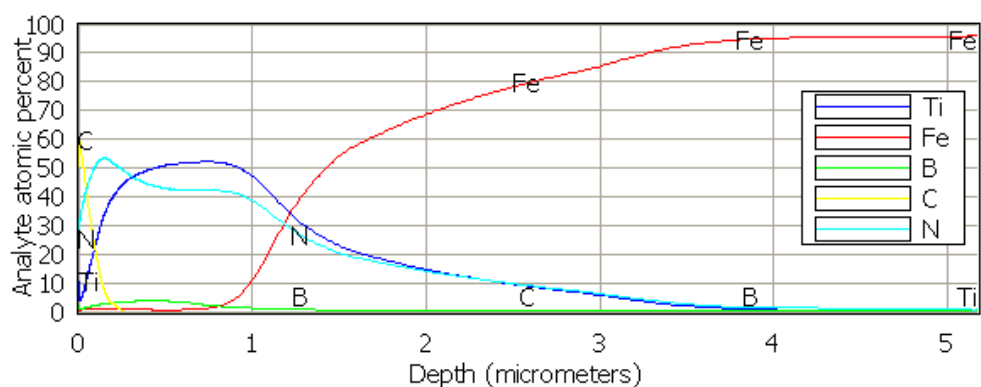
Slika 13. LECO Spectrometer 850 GDS iznutra

Za kalibraciju uređaja i dobivanje rezultata korišten je softver naziva LECO GDS. Dobiveni su podaci o masenom i atomskom udjelu elemenata po dubini ispitnih uzoraka A1, A2, B1 i B2, a rezultati su prikazani na slikama u nastavku.

Na slikama 14 i 15 prikazani su rezultati ispitivanja uzorka A1.

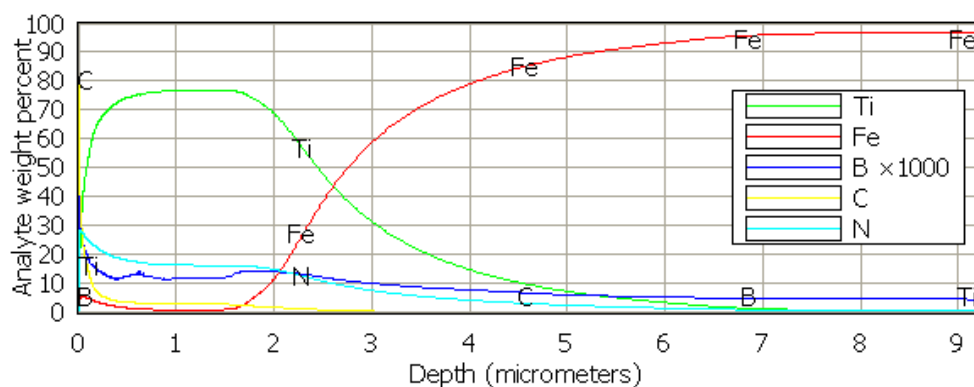


Slika 14. Maseni udio komponenti po dubini uzorka A1

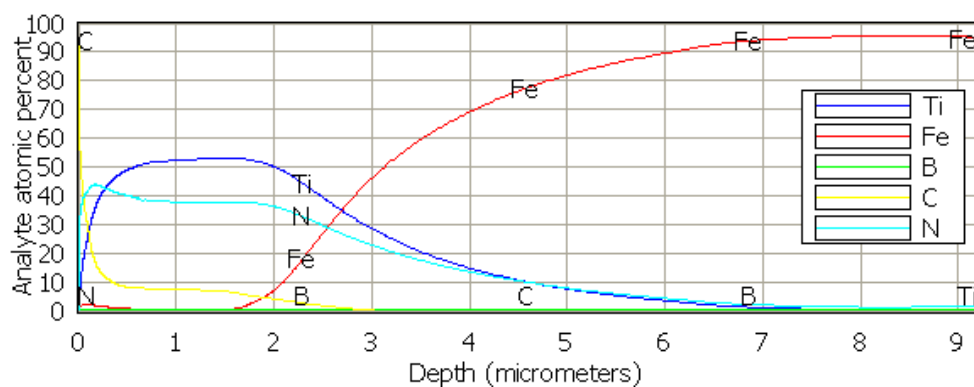


Slika 15. Atomski udio komponenti po dubini uzorka A1

Na slikama 16 i 17 prikazani su rezultati ispitivanja uzorka A2.

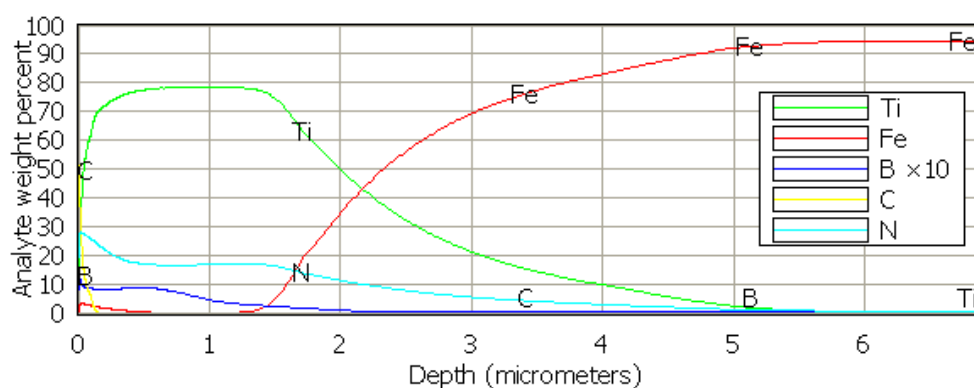


Slika 16. Maseni udio komponenti po dubini uzorka A2

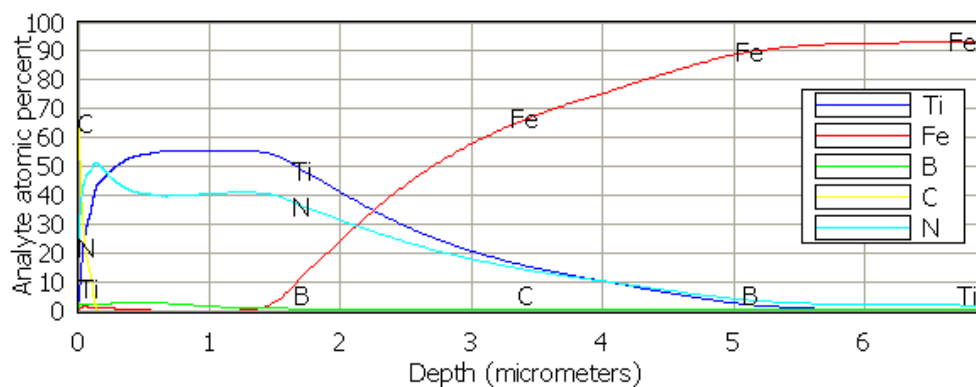


Slika 17. Atomski udio komponenti po dubini uzorka A2

Na slikama 18 i 19 prikazani su rezultati ispitivanja uzorka B1.

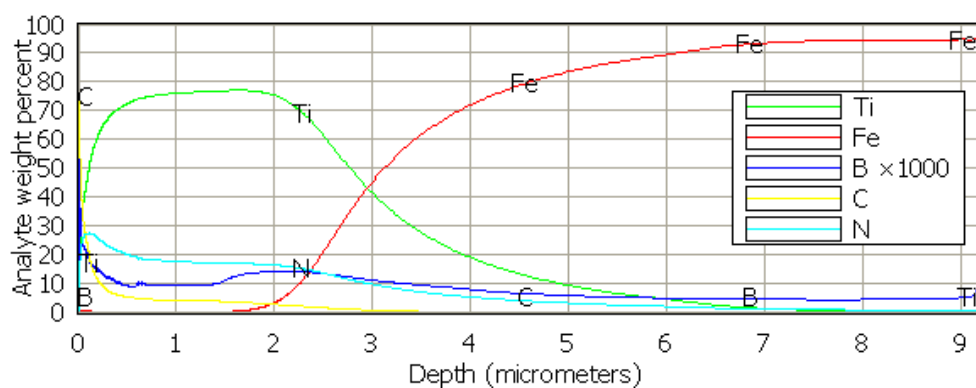


Slika 18. Maseni udio komponenti po dubini uzorka B1

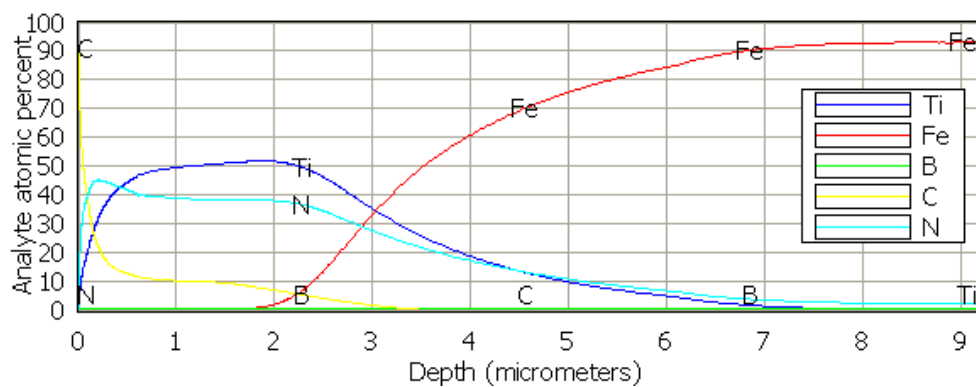


Slika 19. Atomski udio komponenti po dubini uzorka B1

Na slikama 20 i 21 prikazani su rezultati ispitivanja uzorka B2.



Slika 20. Maseni udio komponenti po dubini uzorka B2



Slika 21. Atomski udio komponenti po dubini uzorka B2

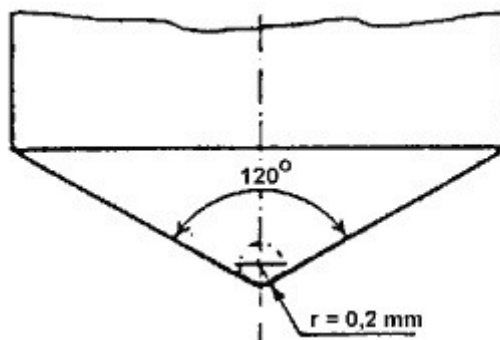
4.2.2. Rezultati ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwell C metodom

Za ispitivanje adhezivnosti korišten je Rockwellov tvrdomjer u Laboratoriju za toplinsku obradu prikazan na slici 22.



Slika 22. Rockwell-ov tvrdomjer

Kao indenter je korišten dijamantni stožac s vršnim kutom od 120° prikazan na slici 23.



Slika 23. Indentor – dijamantni stožac [9]

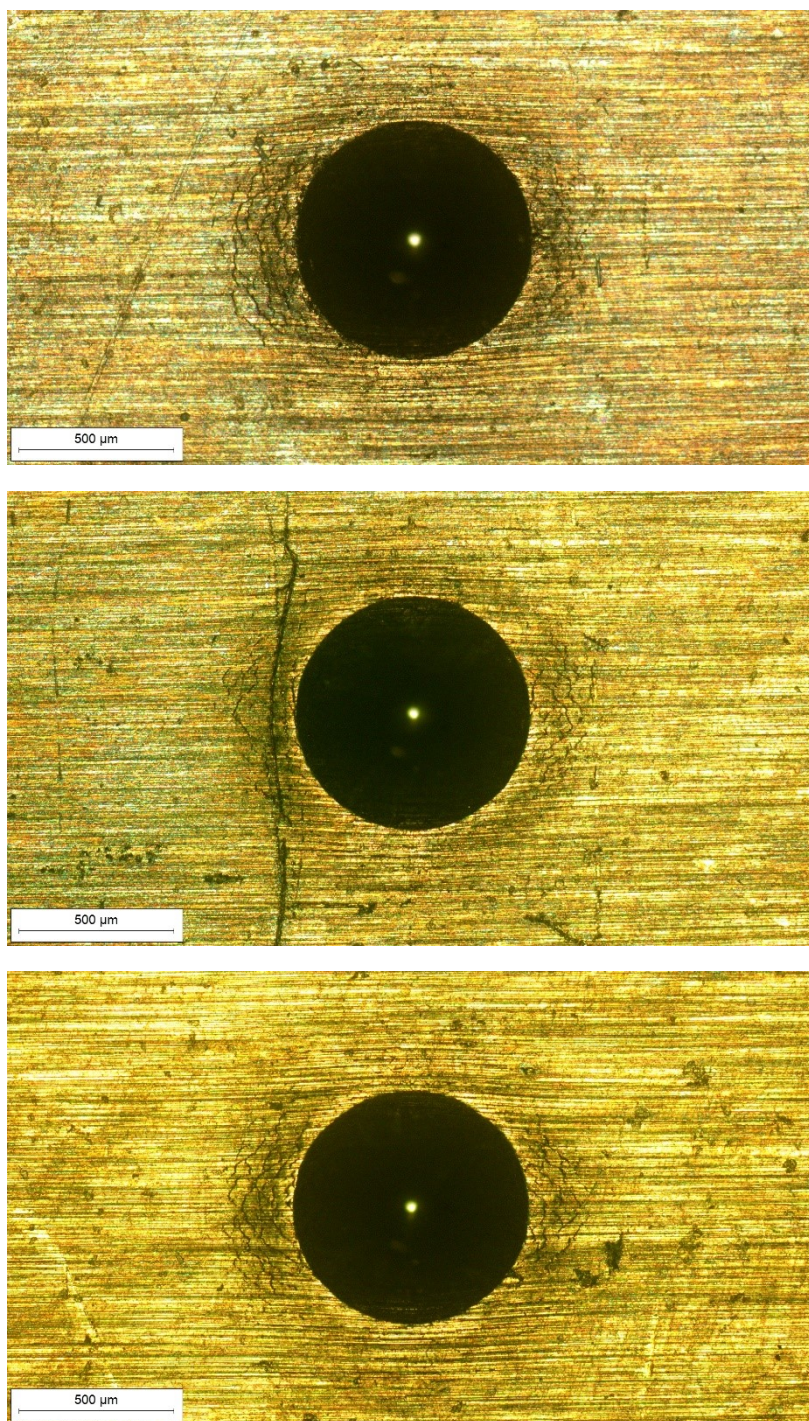
Sa svrhom određivanja prionjivosti prevlaka, Rockwell C metodom prema normi VDI 3198 ispitana su sva 4 uzorka sa po 3 ponavljanja na svakom pojedinom uzorku. Otisci na materijalu snimljeni su optičkim invertnim mikroskopom Olympus GX51 koji se nalazi u Laboratoriju za metalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, a koji je prikazan na slici 24.



Slika 24. Optički invertni mikroskop Olympus GX51

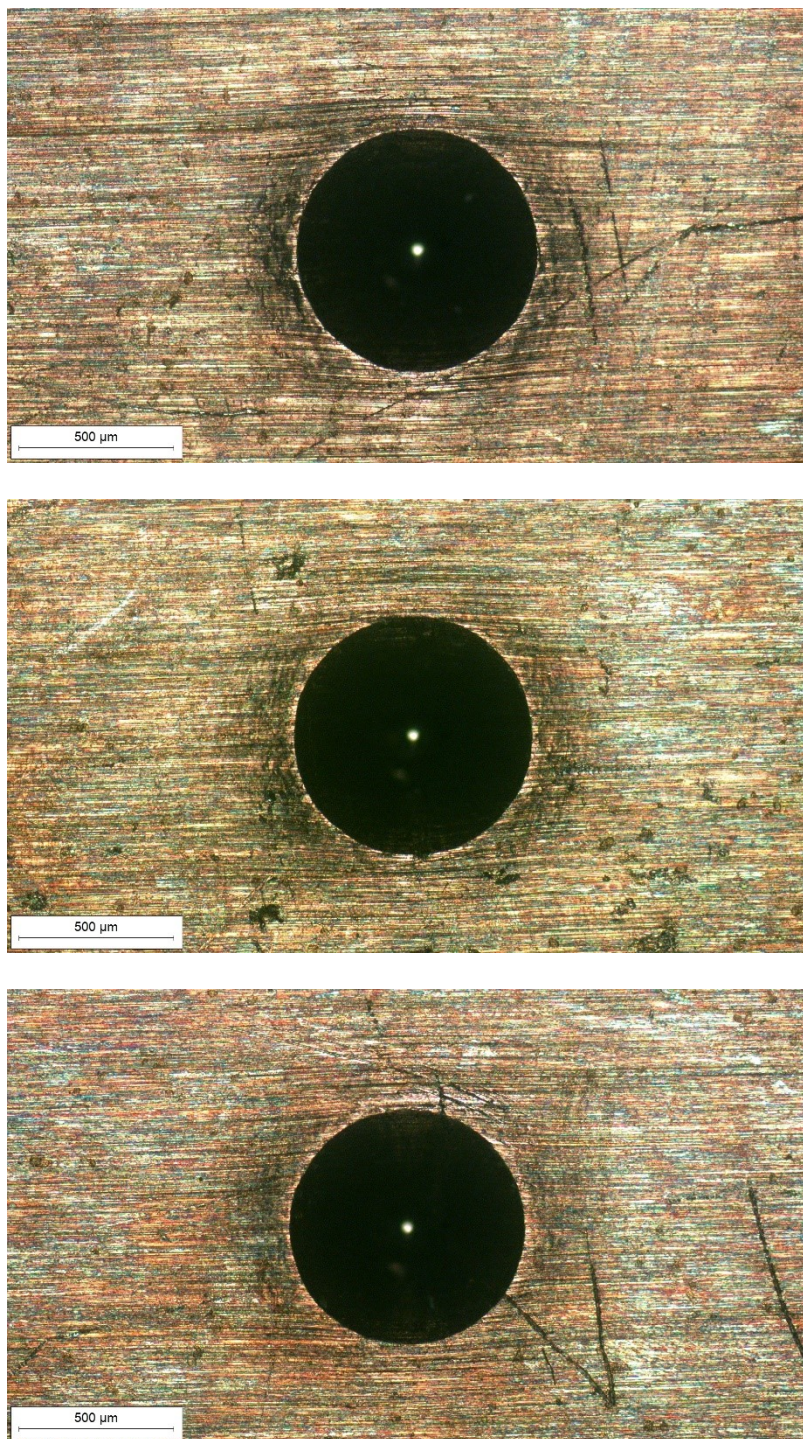
Optički invertni mikroskop Olympus GX51 je metalografski mikroskop koji se koristi za ispitivanje mikrostrukture neprozirnih uzoraka, a u kombinaciji s različitim programskim paketima njegova primjena se može proširiti. Neke od specijalnih primjena su: mjerenje debljine prevlaka, mjerenje veličine zrna i utvrđivanje nedostataka u materijalu [18]. U ovom radu mikroskop je korišten u svrhu dobivanja mjera za određivanje debljina prevlaka. U nastavku ovog podpoglavlja prikazane su slike snimljene navedenim mikroskopom pri povećanju od 50x za svaki uzorak pojedinačno.

Na slici 25 prikazani su dobiveni otisci na uzorku A1.



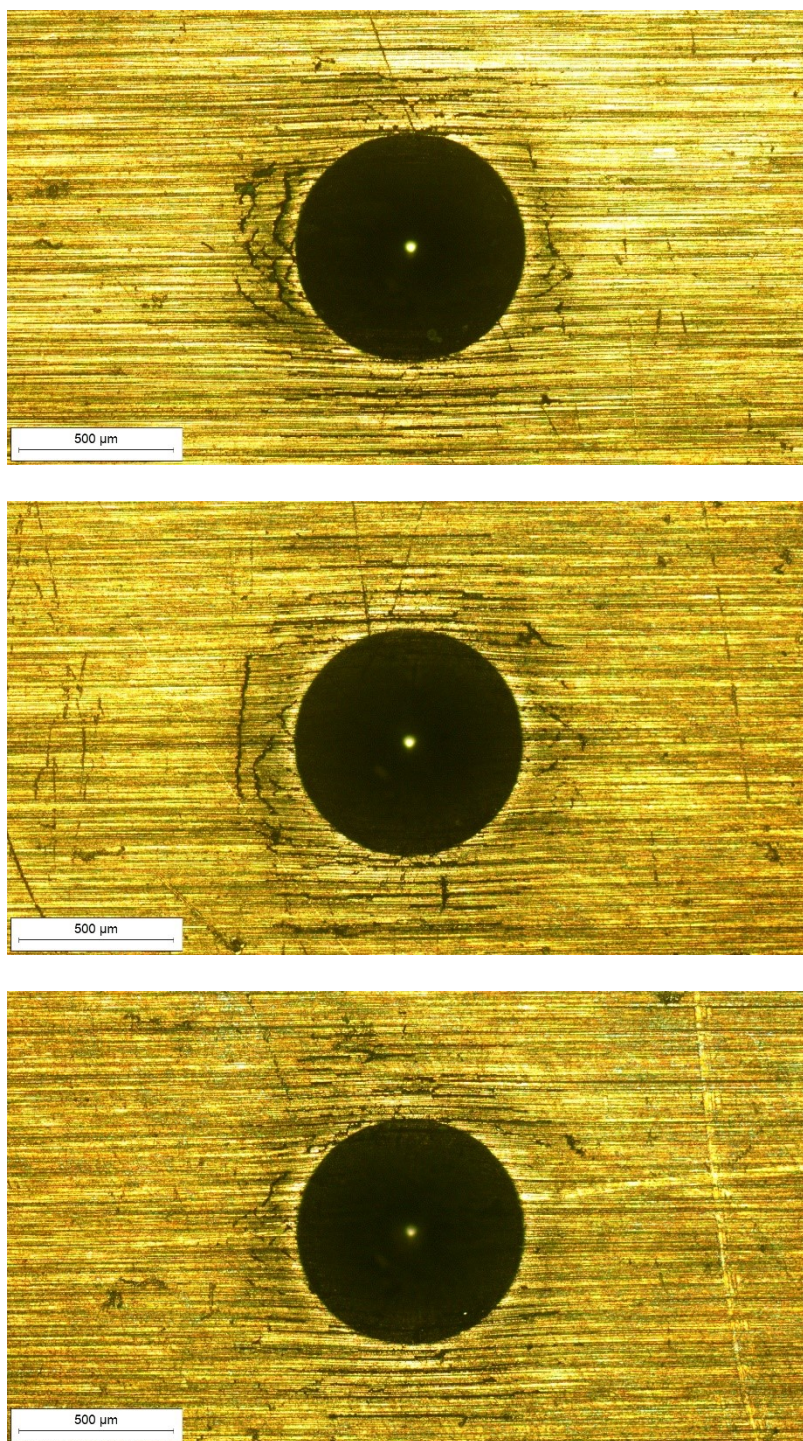
Slika 25. Prikaz otisaka na uzorku A1

Na slici 26 prikazani su dobiveni otisci na uzorku A2.



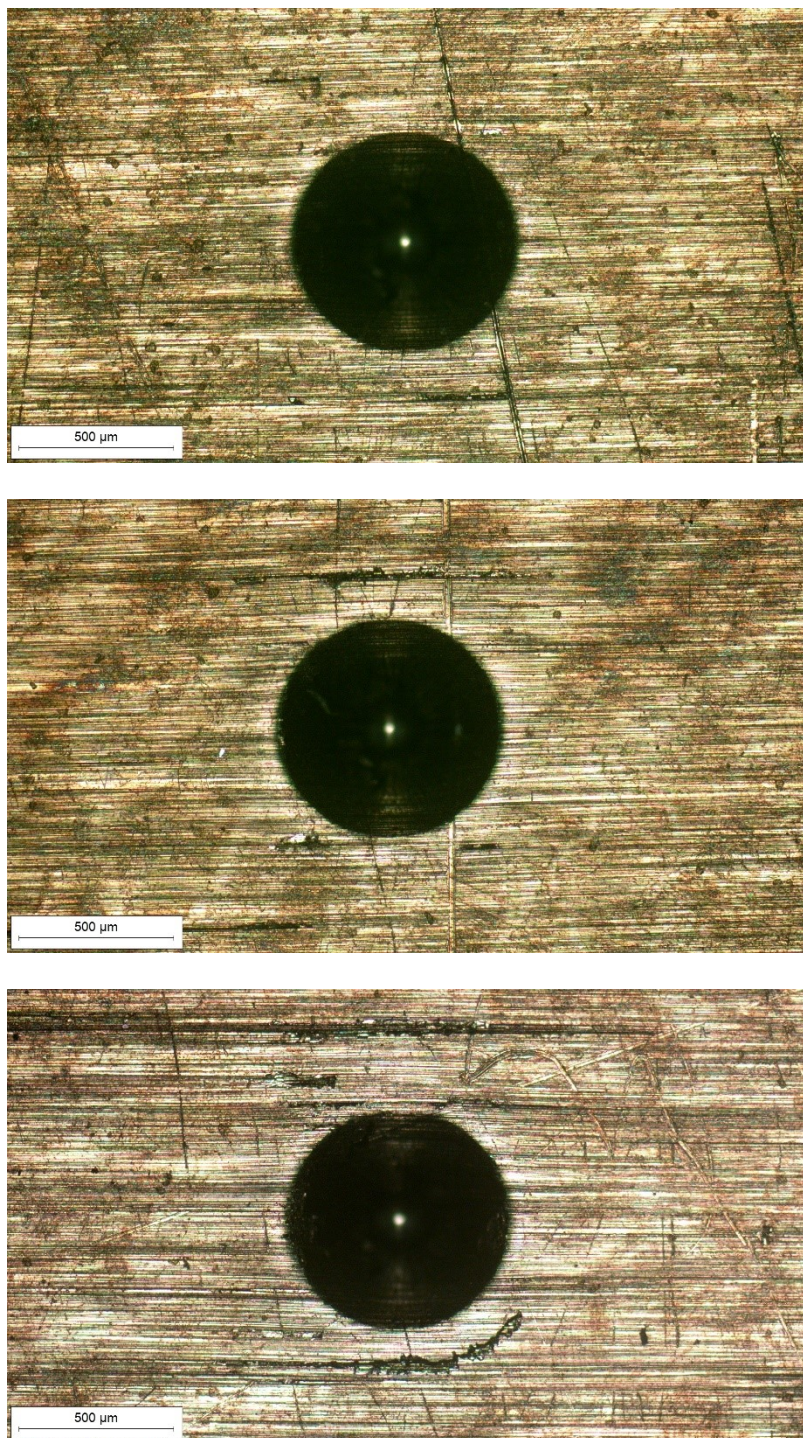
Slika 26. Prikaz otisaka na uzorku A2

Na slici 27 prikazani su dobiveni otisci na uzorku B1.



Slika 27. Prikaz otisaka na uzorku B1

Na slici 28 prikazani su dobiveni otisci na uzorku B2.



Slika 28. Prikaz otisaka na uzorku B2

4.2.3. Rezultati ispitivanja kalotestom

U Laboratoriju za inženjerstvo površina na Zavodu za materijale provedena su po 3 ispitivanja debljine prevlaka na sva 4 uzorka od konstrukcijskog čelika pomoću TRIBOtechnic kalotestera prikazanog na slici 29.



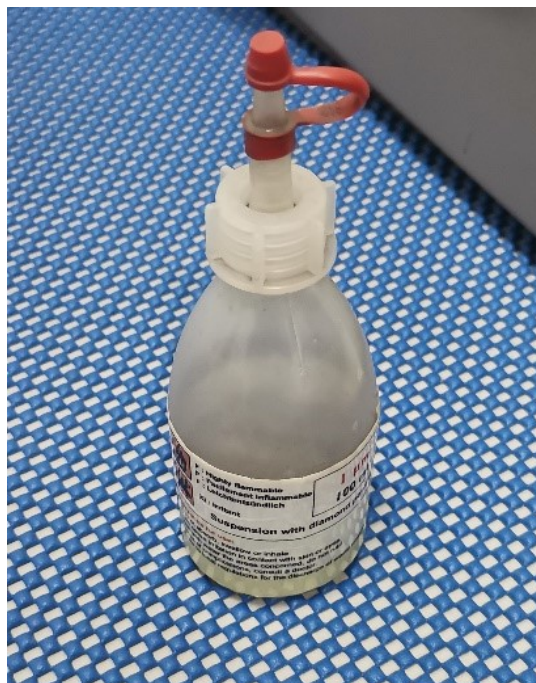
Slika 29. Uređaj za ispitivanje debljine prevlake tvrtke TRIBOtechnic

Ispitivanje je provedeno s ciljem dobivanja otisaka preko kojih je moguće izračunati debljinu prevlake. Parametri po kojima je provedeno ispitivanje za sva 4 uzorka prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Parametri ispitivanja kalotestom

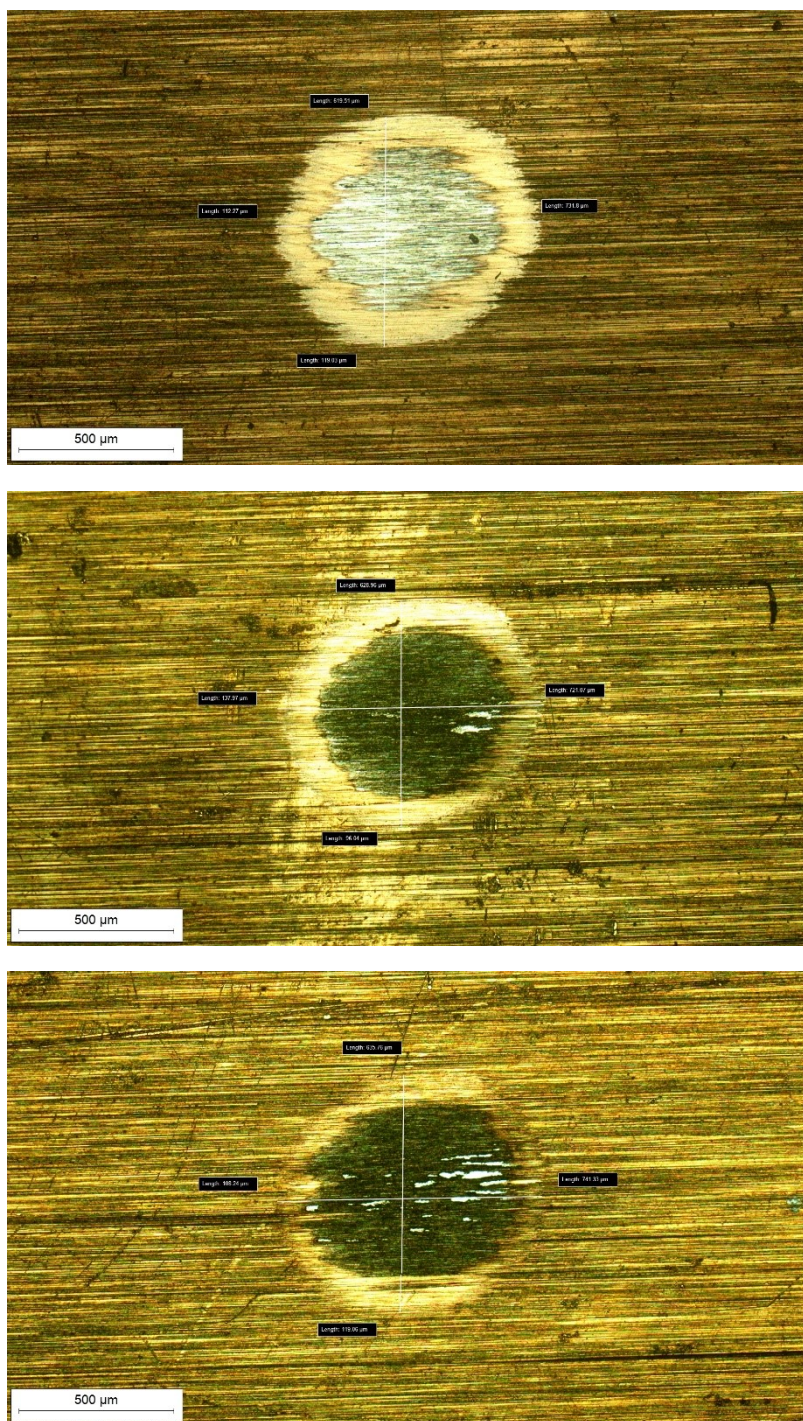
| Parametar | Vrijednost |
|------------------------------|------------|
| Promjer čelične kuglice | 20 mm |
| Brzina vrtnje osovine | 900 okr/s |
| Vrijeme trajanja ispitivanja | 45 s |

Kao abrazivno sredstvo korištena je dijamantna pasta čestica veličine 100 μm koja je prikazana na slici 30.

Slika 30. Dijamantna pasta 100 μm – abraziv

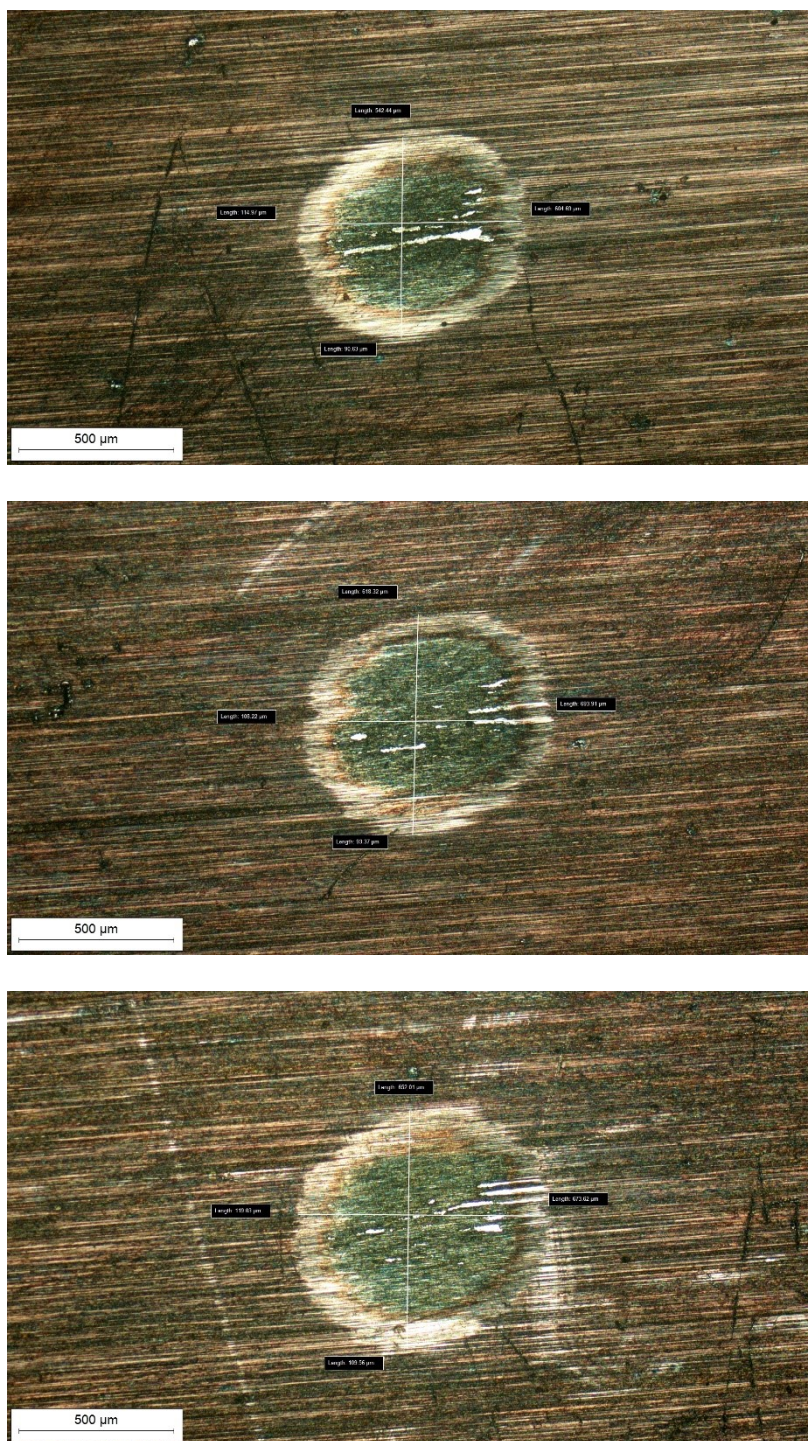
Nakon dobivanja otisaka isti su uslikani optičkim invertnim mikroskopom Olympus GX51 na Zavodu za materijalografiju. Za dobivanje slika korišten je mikroskop kao i za metodu ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwell C metodom. Također je korišteno uvećanje slike 50 puta. Dobivene slike za svaki pojedini uzorak prikazane su u nastavku rada.

Slika 31 prikazuje dobivene otiske na uzorku A1.



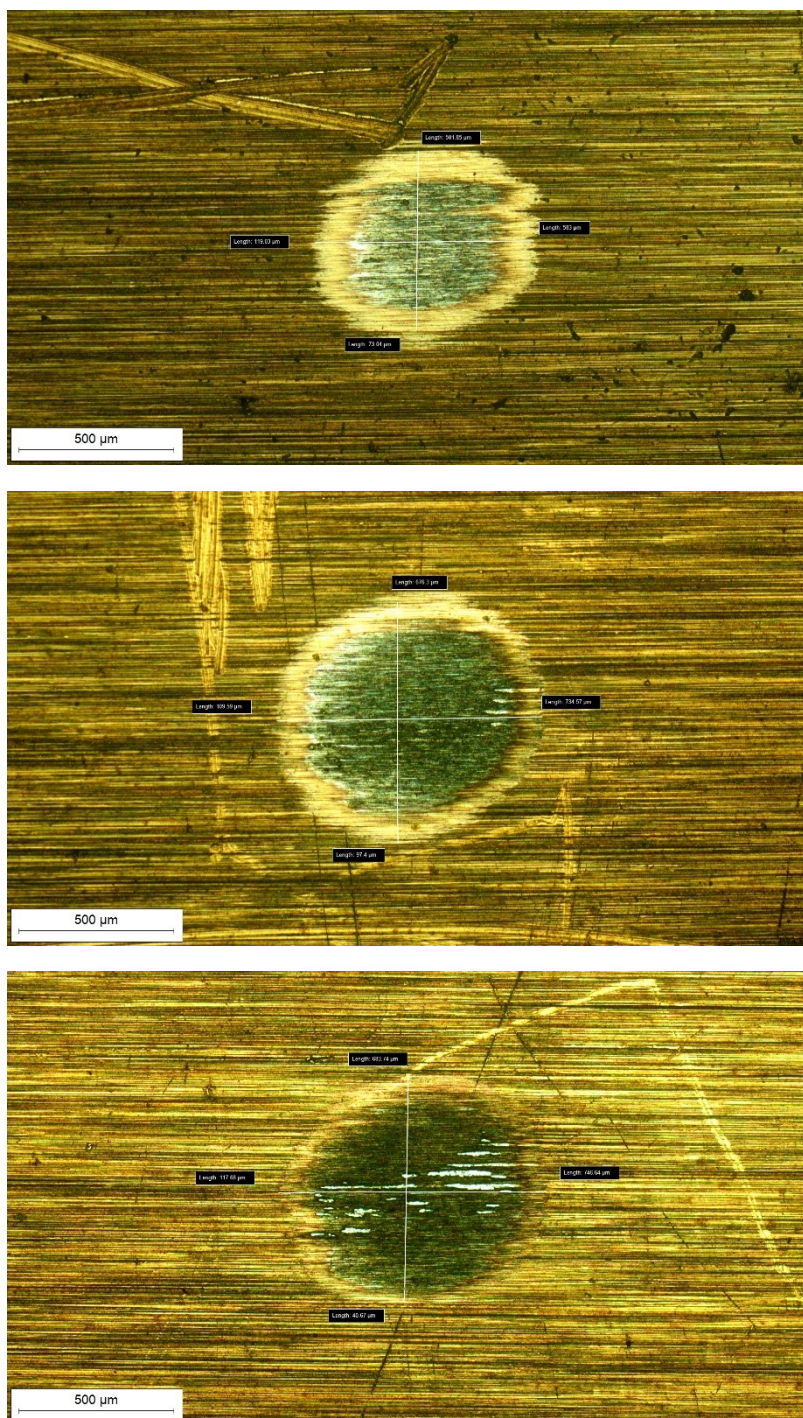
Slika 31. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku A1

Slika 32 prikazuje dobivene otiske na uzorku A2.



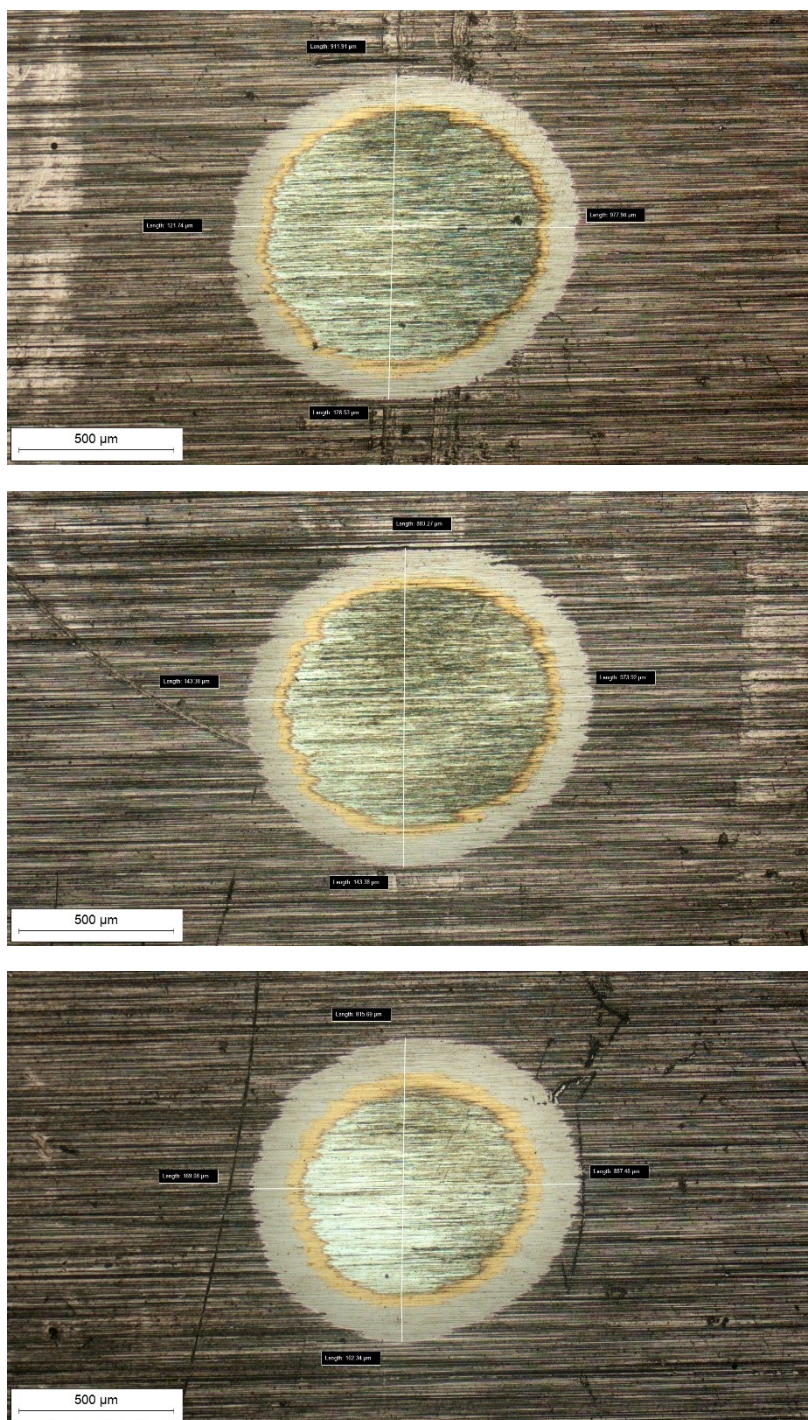
Slika 32. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku A2

Slika 33 prikazuje dobivene otiske na uzorku B1.



Slika 33. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku B1

Slika 34 prikazuje dobivene otiske na uzorku B2.



Slika 34. Prikaz otisaka dobivenih kalotestom na uzorku B2

Pomoću programa na računalu, sa slika dobivenih optičkim invertnim mikroskopom, izmjerene su dimenzije na otiscima potrebne za izračun debljine prevlake. Parametri potrebni za izračun debljine prevlake nalaze se u tablici 6.

Tablica 6. Zadane i izmjerene vrijednosti za proračun debljine prevlake

| Uzorak | R , mm | X_H , mm | Y_H , mm | X_V , mm | Y_V , mm |
|--------|----------|------------|------------|------------|------------|
| A1 | 20 | 0,112 | 0,732 | 0,119 | 0,620 |
| A1 | 20 | 0,138 | 0,721 | 0,096 | 0,629 |
| A1 | 20 | 0,108 | 0,741 | 0,119 | 0,636 |
| A2 | 20 | 0,115 | 0,605 | 0,091 | 0,542 |
| A2 | 20 | 0,108 | 0,694 | 0,093 | 0,618 |
| A2 | 20 | 0,119 | 0,674 | 0,110 | 0,652 |
| B1 | 20 | 0,119 | 0,583 | 0,073 | 0,502 |
| B1 | 20 | 0,110 | 0,735 | 0,097 | 0,676 |
| B1 | 20 | 0,118 | 0,747 | 0,041 | 0,684 |
| B2 | 20 | 0,122 | 0,978 | 0,129 | 0,912 |
| B2 | 20 | 0,143 | 0,974 | 0,143 | 0,883 |
| B2 | 20 | 0,169 | 0,887 | 0,162 | 0,816 |

Parametri X_H i Y_H predstavljaju širinu vanjskog otiska i razmak između vanjskog i unutarnjeg prstena otiska po horizontalnoj osi dok parametri X_V i Y_V označavaju širinu vanjskog otiska i razmak između vanjskog i unutarnjeg prstena otiska po vertikalnoj osi. Izračun debljine prevlake proveden je po formuli (1), a rezultati debljine prevlake za svaki uzorak prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. Izračunate vrijednosti debljina prevlaka po uzorku

| Uzorak | $E_H, \mu\text{m}$ | $E_V, \mu\text{m}$ | $E_{sr}, \mu\text{m}$ |
|--------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| A1 | 4,11 | 3,69 | 3,90 |
| A1 | 4,97 | 3,02 | 4,00 |
| A1 | 4,01 | 3,78 | 3,90 |
| A2 | 3,48 | 2,46 | 2,97 |
| A2 | 3,75 | 2,89 | 3,32 |
| A2 | 4,01 | 3,57 | 3,79 |
| B1 | 3,47 | 1,83 | 2,65 |
| B1 | 4,03 | 3,29 | 3,66 |
| B1 | 4,39 | 1,39 | 2,81 |
| B2 | 5,95 | 5,86 | 5,91 |
| B2 | 6,98 | 6,33 | 6,66 |
| B2 | 7,50 | 6,62 | 7,06 |

Veličine E_H i E_V predstavljaju izračunate debljine prevlaka preko formule (1) korištenjem mjera izmjerenih po horizontalnoj i vertikalnoj osi iz tablice 6, a E_{sr} označava iznos aritmetičke sredine tih dviju veličina. Kako je vidljivo iz tablice 7, E_{sr} je dobiven za svako od 3 ispitivanja po uzorku, a izračunom aritmetičke sredine tih triju vrijednosti dobivena je konačna vrijednost debljine prevlake (E_P) za svaki uzorak. Konačni rezultati debljina prevlaka nalaze se u tablici 8.

Tablica 8. Vrijednosti debljine prevlake

| Uzorak | $E_P, \mu\text{m}$ |
|--------|--------------------|
| A1 | 3,93 |
| A2 | 3,36 |
| B1 | 3,07 |
| B2 | 6,54 |

5. ANALIZA REZULTATA

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedene su tri metode karakterizacije PACVD prevlaka prethodno opisanih u teorijskom dijelu. Provedene metode su: GDOES metoda za određivanje kemijskog sastava prevlake, Rockwell C metoda za određivanje adhezivnosti prevlake i metoda kalotest za određivanje debljine prevlake. U poglavlju 4.2.1. prikazani su rezultati ispitivanja dobiveni GDOES metodom za sva 4 uzorka. Analiza rezultata pokazala je da su na uzorcima A1 i B1 identificirani elementi titana i dušika, a na uzorcima A2 i B2 identificirani elementi su titan, dušik i ugljik. To znači da su uzorci A1 i B1 prevučeni prevlakama od titanijevog nitrida dok su uzorci A2 i B2 prevučeni prevlakama od titanijevog karbonitrda.

Sa svrhom određivanja adhezivnosti prevlaka provedeno je ispitivanje Rockwell C metodom opisano u podpoglavlju 3.4.2. Analizom dobivenih rezultata određene su sljedeće kategorije adhezivnosti ispitanih prevlaka prikazane u tablici 9.

Tablica 9. Analiza rezultata određivanja adhezivnosti prevlaka

| Uzorak | Stupanj oštećenja prevlake | | | Kategorija adhezivnosti |
|--------|----------------------------|----------------|----------------|-------------------------|
| | 1. ponavljanje | 2. ponavljanje | 3. ponavljanje | |
| A1 | HF3 | HF1 | HF2 | HF2 |
| A2 | HF2 | HF1 | HF1 | HF1 |
| B1 | HF2 | HF1 | HF1 | HF1 |
| B2 | HF1 | HF1 | HF1 | HF1 |

Iz tablice 9 vidljivo je da prevlaka na uzorku B2 ima najbolju adhezivnost. Prevlake na uzorcima A2 i B1 imaju jako dobru adhezivnost uz manja oštećenja oko jednog od tri otiska, a prevlaka na uzorku A1 ima najlošiju adhezivnost te je na prvom otisku vidljiva mala količina delaminacije. Unatoč postojećim oštećenjima, sve prevlake su postigle zadovoljavajući stupanj adhezivnosti.

U podpoglavlju 4.2.3. eksperimentalnog dijela izračunati su iznosi debljine prevlaka za sva 4 uzorka. Analizom rezultata utvrđeno je sljedeće: prevlaka od titanijevog nitrda na

ispitnom uzorku A1 postigla je debljinu od 3,93 μm , a prevlaka od titanijevog karbonitrida na uzorku A2 postigla je debljinu od 3,36 μm . Nadalje, debljina prevlake od titanijevog nitrida kojom je prevučen ispitni uzorak B1 iznosi 3,07 μm dok debljina prevlake od titanijevog karbonitrida na uzorku B2 iznosi 6,64 μm . Iz tih rezultata vidljivo je da je najeveću debljinu postigla prevlaka od titanijevog karbonitrida na uzorku B2.

6. ZAKLJUČAK

Razvoj novih tehnologija postavlja sve veće zahtjeve na svojstva materijala koji se koriste za različite primjene. Materijali moraju biti dovoljno čvrsti, otporni na trošenje, toplinski stabilni, električki provodni ili izolacijski, kako bi se osigurala funkcionalnost novih tehnologija. Stoga, daljnja istraživanja i razvoj materijala od ključne su važnosti za postizanje napretka u različitim područjima. Inženjerstvo površina kao znanost bavi se upravo poboljšavanjem svojstava materijala različitim metodama kao što su modificiranje i prevlačenje površina. U teorijskom dijelu ovog rada opisani su postupci prevlačenja površina u parnoj fazi (PVD, CVD i PACVD).

U eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada provedene su različite metode karakterizacije prevlaka dobivenih PACVD postupkom prevlačenja, a to su: GDOES metoda za određivanje kemijskog sastava prevlake, Rockwell C metoda za ispitivanje adhezivnosti prevlake i kalotest za određivanje debljine prevlake.

Na temelju saznanja dobivenih analizom rezultata zaključeno je da su uzorci A1 i B1 prevučeni prevlakama od titanijevog nitrida (TiN), što se moglo zaključiti i prema žutozlatnoj boji koja je karakteristična za navednu prevlaku. Na uzorcima A2 i B2 dobivene su prevlake sivkaste boje što ukazuje na to da se radi o prevlakama od titanijevog karbonitrda (TiCN), a to je vidljivo i iz analize rezultata dobivenih kemijskom analizom uzoraka. Sve prevlake postigle su zadovoljavajući stupanj adhezivnosti što znači da ne bi trebalo doći do odvajanja prevlake od osnovnog materijala prilikom eksploatacije. Najbolju adhezivnost i najveću debljinu prevlake postigla je prevlaka od titanijevog karbonitrda kojom je prevučen konstrukcijski čelik 1.1210. Međutim, sve prevlake su postigle debljinu sloja karakterističnu za prevlake dobivene PACVD postupkom prevlačenja. Za dobivanje detaljnijih podataka o svojstvima ispitivanih prevlaka potrebno je provesti detaljniju karakterizaciju, a kao moguće metode ispitivanja prevlaka možemo provesti: ispitivanje hrapavosti, analizu prevlaka rendgenskom difrakcijom, ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje, ispitivanje mikrotvrdoće, ispitivanje modula elastičnosti, ispitivanje faktora trenja i kliznog trošenja te ispitivanje brazdanjem.

7. LITERATURA

- [1] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Materijali i tehnološki razvoj, Filetin, Tomislav (ur.), Zagreb: Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, 2002. str. 105 - 113
- [2] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, and L. Fernandes, On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications, *Procedia Manuf.*, vol. 17, pp. 746–757, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.10.125.
- [3] N. Schalk, M. Tkadletz, and C. Mitterer, Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 429, p. 127949, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127949.
- [4] PVD Coatings. <https://www.pvdcoatings.net/why-pvd> (accessed Feb. 08, 2023).
- [5] Sandra, Physical vapor deposition (PVD), *ATRIA Innovation*, Oct. 13, 2021. <https://www.atriainnovation.com/en/physical-vapor-deposition-pvd/> (accessed Feb. 09, 2023).
- [6] What is physical vapour deposition (PVD)? <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-is-physical-vapour-deposition-pvd.aspx> (accessed Feb. 05, 2023).
- [7] Chemical Vapor Deposition - What is a CVD Coating?, *AZoM.com*, Jan. 25, 2019. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17531> (accessed Feb. 07, 2023).
- [8] K. L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- [9] M. Benjak: Karakterizacija tankih tvrdih prevlaka na bazi titanija, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [10] Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/plasma-enhanced-chemical-vapour-deposition> (accessed Feb. 07, 2023).
- [11] C. Lugmair *et al.*, PACVD HARD COATINGS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS.

- [12] M. Sakoman: Razvoj PACVD prevlaka na nanostrukturiranim tvrdim metalima, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2020.
- [13] GDS850-ESPECIFICACIONES-ENG-29052018.,
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiQ462G6p9AhUHtosKHSkCKIQFnoECB8QAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.leco.com%2Fproduct%2Fgds850&usg=AOvVaw1rL0w2dBJW_I EA9XIm5TWU.
- [14] I. Kamerla: Utjecaj hrapavosti površine na vrijednost izmjerene tvrdoće, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
- [15] TRIBOtechnicCalotesterUser'sGuide,
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjktPD6Zf9AhXWnYsKHWdDDagQFnoECAoQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.tribotechnic.com%2Fen%2Fproducts%2Fcalotest&usg=AOvVaw2HjuaIGC4SzEr5l8dTOHMJ>.
- [16] Stainless-steel-1.7225,
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjv2ZCO6Zf9AhWSw4sKHjYjVD6sQFnoECBkQAQ&url=https%3A%2F%2Ffxometry.eu%2Fwp-content%2Fuploads%2F2021%2F02%2FStainless-steel-1.7225.pdf&usg=AOvVaw31Brkw-phKrRTHN1Lq6FDH>.
- [17] S. G.- pAn.bAo, S53C Chemical composition, S53C Properties, S53C Datasheet, China CNS S53C, *Steel Grades*. <https://www.steel-grades.com/Steel-Grades/Structure-Steel/S53C.html> (accessed Feb. 11, 2023).
- [18] M. Carević: Istraživanje mogućnosti aluminiziranja tvrdih metala u praškastom mediju, Završni rad, FSB, Zagreb, 2019.