

# Utjecaj šaržiranja dijelova na debljinu i prionjivost PACVD prevlaka

---

**Kelin, Krešimir**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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:235:773226>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Krešimir Kelin**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner dipl. ing.

Student:

Krešimir Kelin

Zagreb, 2016.

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

Krešimir Kelin



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne 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:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Krešimir Kelin** Mat. br.: 0035194126

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj šaržiranja dijelova na prionjivost i debljinu PACVD prevlaka**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The influence of the part batching on the adhesion and thickness of PACVD coatings**

Opis zadatka:

Prionjivost i debljina prevlake najčešći su uzroci lošije kvalitete površinskog sloja koji dovode do prekomjernog trošenja prevlaka. Alat s prevlakom slabe prionjivosti može imati čak i lošija svojstva i niži vijeka trajanja od alata bez prevlake.

Na osnovi literaturnih izvora u radu treba opisati utjecaj parametara postupka prevlačenja i šaržiranja dijelova na debljinu i prionjivost prevlake.

U eksperimentalnom dijelu rada treba planirati i provesti pokuse prevlačenja na čeliku X37CrMoV5-1, varirajući pozicije šaržiranja te karakterizacijom PACVD prevlake utvrditi utjecaj položaja uzorka tijekom prevlačenja na njenu debljinu i prionjivost.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

- 1. rok: 25. veljače 2016.
- 2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
- 3. rok: 17. rujna 2016.


Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
- 2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
- 3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Franjo Cajner

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Zoran Kunica

**SADRŽAJ**

<b>SADRŽAJ .....</b>	<b>I</b>
<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>III</b>
<b>POPIS TABLICA.....</b>	<b>V</b>
<b>POPIS OZNAKA .....</b>	<b>VI</b>
<b>SAŽETAK .....</b>	<b>VII</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 PACVD postupak.....</b>	<b>2</b>
2.1.1 Karakteristike postupaka prevlačenja .....	2
2.1.2 Osnovni parametri PACVD procesa .....	3
2.1.3 Prednosti i nedostaci PACVD postupaka.....	4
2.1.4 Primjena PACVD postupaka .....	5
2.1.5 Reakcije na površini.....	6
2.1.6 Utjecaj površine osnovnog materijala na svojstva prevlaka .....	8
<b>2.2 Priprema i izvođenje PACVD procesa.....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Utjecaj pripreme osnovnog materijala na svojstva prevlaka .....	11
2.2.2 Utjecaj parametara prevlačenja na debljinu sloja .....	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Osnovni materijal.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Priprema uzoraka i postupak prevlačenja .....</b>	<b>16</b>

---

<b>3.3 Karakterizacija prevlaka .....</b>	<b>19</b>
3.3.1 Ispitivanje debljine prevlake .....	20
3.3.2 Ispitivanje prionjivosti prevlake.....	23
<b>3.4 Rezultati i analiza.....</b>	<b>26</b>
3.4.1 Debljina TiCN prevlake .....	26
3.4.2 Prionjivost TiCN prevlake .....	29
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>32</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>33</b>
<b>PRILOG.....</b>	<b>34</b>

## POPIS SLIKA

Slika 2.1 Ovisnost slobodne energije reakcije nastajanja TiC, Ti(CN) i TiN o temperaturi .....	2
Slika 2.2 Shematski prikaz veze između vanjskih i unutrašnjih parametara sa svojstvima PACVD sloja .....	4
Slika 2.3 Odnos tvrdoće materijala i PACVD prevlaka za injekcijsko prešanje .....	6
Slika 2.4 Shematski prikaz pojedinačnih faza CVD procesa.....	8
Slika 2.5 Utjecaj površinskih nepravilnosti na depoziciju prevlake .....	9
Slika 2.6 Shematski prikaz opreme za PACVD i LPCVD postupak.....	10
Slika 2.7 Mikrostruktura čelika oznake X40CrMoV5-3 bez prethodnog plazmatskog nitriranja, prije prevlačenja TiCN prevlakom .....	11
Slika 2.8 Mikrostruktura čelika oznake X40CrMoV5-3 sa prethodnim plazmatskim nitriranjem prije prevlačenja TiCN prevlakom.....	12
Slika 2.9 Raspored mikrotvrdoće po poprečnom presjeku ispitnih uzoraka čelika oznake X40CrMoV5-3 prevučениh TiCN i TiBN prevlakama sa i bez prethodnog plazmatskog nitriranja.....	12
Slika 2.10 Scratch-test na TiBN prevlaci bez prethodnog nitriranja .....	13
Slika 2.11 Scratch-test na TiBN prevlaci s prethodnim nitriranjem.....	13
Slika 2.12 Utjecaj prethodnog plazmatskog nitriranja čelika oznake X38CrMoV5-1 na tvrdoću TiBN prevlake .....	14
Slika 2.13 Promjena debljine prevlake obzirom na trajanje radnog ciklusa prevlačenja .....	15
Slika 3.1 Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka.....	16
Slika 3.2 Dijagram postupka osnovne toplinske obrade čelika X37CrMoV5-1.....	17
Slika 3.3 Uređaj za prevlačenje Rübиг PC 70/90.....	17
Slika 3.4 Položaj uzoraka u uređaju za prevlačenje.....	18
Slika 3.5 Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 .....	19
Slika 3.6 Položaj i orijentacija uzoraka u šarži .....	19
Slika 3.7 Kalotester tvrtke TRIBOtechnik.....	20
Slika 3.8 Položaj kuglice u odnosu na uzorak i os elektromotora .....	21
Slika 3.9 Otisak (kalota) na svjetlosnom mikroskopu dobiven kalotestom.....	22
Slika 3.10 Princip mjerenja debljine prevlake kalotestom.....	22
Slika 3.11 Rocwellov tvrdomjer u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a.....	24
Slika 3.12 Princip Rockwellovog ispitivanja tvrdoće.....	24
Slika 3.13 Otisak HRC ispitivanja prionjivosti TiCN prevlake na čeliku X37CrMoV5-1 .....	25



---

Slika 3.14 Klasifikacija prionjivosti prevlake metodom HRC .....	25
Slika 3.15 Ovisnost debljine TiCN prevlake o udaljenost od podloge na strani A ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	26
Slika 3.16 Ovisnost debljine TiCN prevlake o udaljenost od podloge na strani B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	27
Slika 3.17 Raspored debljine TiCN prevlake na stranama A i B duž ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	27
Slika 3.18 Usporedba debljine TiCN prevlake na strani A i B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	29
Slika 3.19 Ovisnost prionjivosti TiCN prevlake o udaljenosti od podloge na strani A ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	29
Slika 3.20 Ovisnost prionjivosti TiCN prevlake o udaljenosti od podloge na strani B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	30
Slika 3.21 Raspored prionjivosti TiCN prevlake na stranama A i B duž ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1 .....	30

**POPIS TABLICA**

Tablica 2.1 Kritična opterećenja za TiBN i TiCN prevlake sa i bez prethodnog nitriranja čelika oznake X40CrMoV53 u plazmi .....	13
Tablica 3.1 Kemijski sastav čelika X37CrMoV5-1 .....	16

## POPIS OZNAKA

$e$  – debljina prevlake

$Y$  – projicirana širina sloja prevlake s jedne strane

$X$  – projicirana širina ostatka otiska

$D$  – promjer cijelog otiska

$d$  – promjer otiska osnovnog materijala

$R$  – polumjer kuglice

$h$  – udaljenost otiska ili segmenta prevlake od podloge šarže uređaja za prevlačenje

Strana A – strana uzorka okrenuta prema središnjem dijelu uređaja za prevlačenje, odnosno okrenuta suprotno od izvora plazme

Strana B – strana uzorka okrenuta direktno prema izvoru plazme uređaja za prevlačenje

Uzorak L – donji uzorak, odnosno uzorak bliže podlozi šarže uređaja za prevlačenje

Uzorak H – gornji uzorak, odnosno uzorak povrh uzorka L

HF $n$  – razred prionjivosti prevlake,  $n = 1,2,3,4,5,6$

## **SAŽETAK**

U ovom radu opisan je utjecaj šaržiranja dijelova na debljinu i prionjivost kod PACVD prevlačenja. Budući da su debljina i prionjivost glavni razlozi loše kvalitete prevlaka te mogu dovesti čak i do prijevremenog trošenja prevlake, veoma je važno da razmotrimo njihove aspekte prije prevlačenja dijelova.

U teorijskom dijelu opisane su osnove CVD postupka i dat je pregled parametara koji utječu na debljinu i prionjivost prevlaka dobivenih PACVD postupkom. Opisane su osnovne karakteristike, parametri, prednosti i nedostaci, primjena i utjecaj površine osnovnog materijala na svojstva prevlake.

U eksperimentalnom dijelu rada fokus je na praktičnim ispitivanjima, koje se tiču pozicioniranja i orijentacije strojnih dijelova u šarži uređaja za prevlačenje te kako ti parametri utječu na prionjivost i debljinu prevlaka. Za dobivene podatke priloženi su i dijagrami iz kojih se isti jasnije iščitavaju.

Na samom kraju nalazi se dio s priložima, gdje su priložene tablice u kojima su točni podaci dobiveni ispitivanjem. Za dodatne informacije priložen je i CD gdje se nalazi detaljna analiza podataka i fotografije otisaka dobivene mikroskopom.

**SUMMARY**

This paper describes the influence of part batching on adhesion and thickness of PACVD coatings. Since adhesion and thickness are the main reasons of poor quality of coatings and can even lead to premature wear of coatings, it is important to consider their aspects before coating parts.

The theoretical part describes the basics of CVD process and gives an overview of the parameters that affect the thickness and adhesion of PACVD coatings. It describes the basic characteristics, parameters, advantages and disadvantages, application and influence of the base material surface properties.

In the experimental part, the focus is on practical tests, concerning the positioning and orientation of machine parts in batches of coating machine and how these parameters affect adhesion and thickness of the coating. For the obtained data there are diagrams from which one can read the data more clearly.

In the end there is an annex, with tables which contain exact data obtained by testing. For additional information, there is an attached CD which contains detailed analysis of data, and the photographs of indents and prints on the samples obtained by microscope.

## 1. UVOD

PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim potpomognut plazmom. PACVD je jedan od načina CVD postupaka.

CVD (eng. *Chemical Vapour Deposition*) je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem, a uključuje interakciju između smjese plinova u aktiviranom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i površine zagrijanog osnovnog metala. Princip postupka temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata i kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim parnim ili plinovitim fazama za dobivanje gustoga, krutoga i stabilnog filma ili prevlake na zagrijanom supstratu. Ovaj postupak atomarne depozicije daje materijale vrlo visoke čistoće, čija se struktura može kontrolirati na atomarnoj ili nanometarskoj razini [1].

Iako su osnove postupka odavno poznate (nanošenje volframa na vlakna karbonske lampe), intenzivno se koristi u industrijskim uvjetima od kasnih 1960-ih godina. Početkom 1970-ih godina tehnologija CVD postigla je značajan uspjeh u proizvodnji elektronskih poluvodiča i zaštitnih prevlaka za integrirane krugove, u području keramike, vlakna ojačana kompozitima te u solarnim ćelijama. [1]

Danas je cilj ove tehnologije da se postignu slojevi što veće otpornosti na trošenje i koroziju što dovodi do produljenja vijeka trajanja obrađenih komponenti (moguće i do 300%). [1]

U ovom radu poseban fokus je na TiCN (titan-karbonitrid) prevlakama nanesenima PACVD postupkom. Cilj je odrediti utječe li položaj i orijentacija šarže u uređaju za prevlačenje na njezinu debljinu i prionjivost. Za osnovni materijal korišten je visokolegirani alatni čelik za topli rad oznake X37CrMoV5-1.

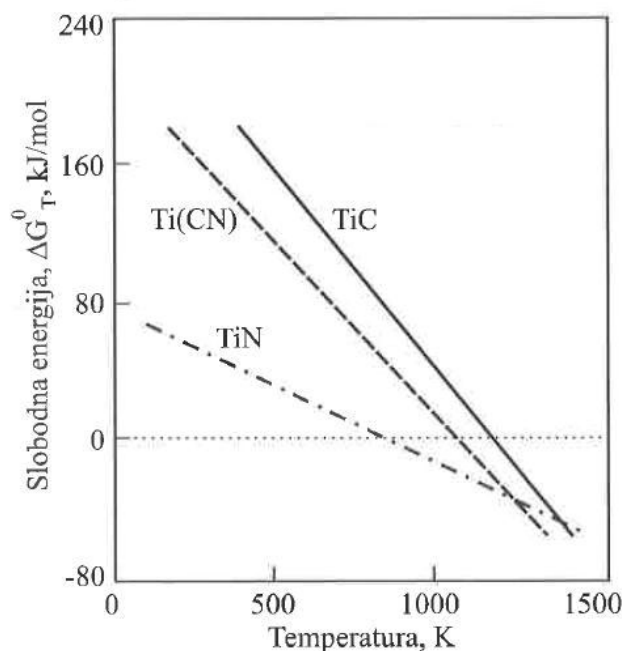
Neke od primjena PACVD prevlaka opisane u [2], su prevlačenje triboloških komponenata, reznih alata i u dekorativne svrhe. Iz tog se može zaključiti kako je prevlačenje PACVD prevlakama u tehničkom smislu potrebno tamo gdje nam je cilj smanjiti faktor trenja i povećati otpornost na trošenje raznih dijelova, bilo abrazijom, adhezijom ili drugim mehanizmom trošenja.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 PACVD postupak

#### 2.1.1 Karakteristike postupaka prevlačenja

Kinetika CVD procesa uključuje homogene kemijske reakcije u plinovitoj fazi i/ili heterogene kemijske reakcije, koje se odvijaju na ili u blizini zagrijane površine obrađivanog predmeta, na površini osnovnog materijala.[1] Također, u [1] prikazana je i ovisnost promjene slobodne energije reakcije nastajanja TiC, TiN i Ti(CN) prevlaka o temperaturi (slika 2.1). Kako je prevlačenje moguće samo ako je promjena slobodne energije kemijske reakcije  $\Delta G_T$  negativna, izlučivanje npr. Ti(CN) moguće je tek iznad 1103K (~830°C).



**Slika 2.1 Ovisnost slobodne energije reakcije nastajanja TiC, Ti(CN) i TiN o temperaturi [1]**

Temperature popuštanja čelika znatno su niže od navedenih 830°C, pa čak i ako je u pitanju visokotemperaturno popuštanje, koje je u rasponu od 400°C do temperature  $A_1$ . [3] Kako temperatura svake naknadne obrade ili radnih uvjeta nakon kaljenja i popuštanja čelika ne smije premašiti temperaturu popuštanja, vidljivo je kako je CVD postupak u tom slučaju potpuno neadekvatan za prevlačenje većine čelika.

Tako je razvoj PVD (Physical Vapour Deposition) postupka, odnosno prevlačenja u parnoj fazi fizikalnim putem, u 80-im godinama prošlog stoljeća znatno povećao primjenu prevlačenja na brzoreznim i alatnim čelicima za topli rad, pošto temperature PVD postupka uobičajeno ne prelaze temperaturu od 500°C, što je u slučajevima čelika za topli rad, pa i brzoreznih čelika, ispod radne temperature. [4]

Međutim, PVD postupak donosi i određene nedostatke, kako se navodi u [4], glavni nedostatak PVD postupka su niski radni tlakovi (između 0,1 i 1 Pa) kako bi se postiglo isparivanje elemenata prevlačenja na niskoj temperaturi. Zbog tzv. „*line of sight*“ karakteristike procesa kod prevlačenja PVD postupkom nužna je rotacija obratka kako bi se prevukla cijela površina.

Problem rotacije dijelova posebno je izražen kod obradaka velikih dimenzija i masa. Dodatno, ukoliko ti dijelovi imaju kompliciranu geometriju zbog teškoće prodiranja isparivanog elementa u sve udubine obrađivanog dijela prevlačenje ponekad nije izvedivo. Također, ukoliko je obradak prethodno izrađen elektro-erozijskim postupkom, zona utjecaja topline, tzv. „bijeli sloj“ na obrađivanim površinama smanjuje prionjivost prevlake za osnovni materijal.

Zbog tih nedostataka, PACVD postupak je optimalan odabir za prevlačenje čelika, jer kombinira svojstva CVD i PVD postupaka. Upotreba plazme za aktivaciju procesa eliminira potrebu za rotacijom obradaka. [4] Temperature PACVD postupka uobičajeno variraju između 300 i 700 °C [4] što znači da je moguće prevlačenje čeličnih obradaka.

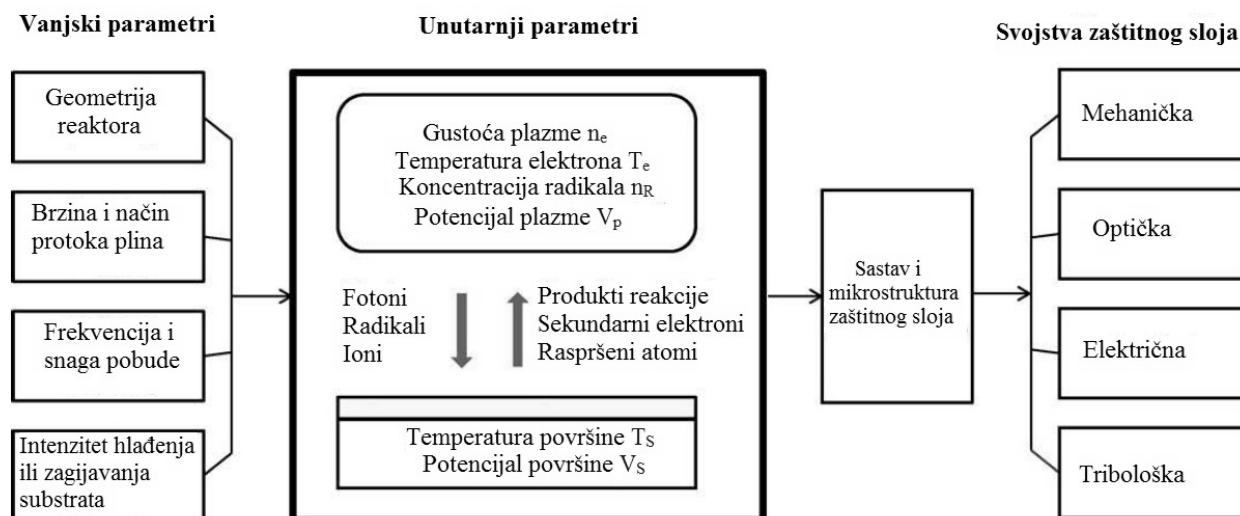
### **2.1.2 Osnovni parametri PACVD procesa**

Osnovni parametri CVD procesa prema [1] su:

- Temperatura depozicije:
  - Klasični (toplinski) CVD – 800...2000°C [1]
  - PACVD – 300...700°C [1]
- Tlak:
  - Klasični (toplinski) CVD – atmosferski, niski, ultravisoki vakuum, brzotoplinski [1]
  - PACVD – 0,01...0,13 Pa [1]



Osim temperature i tlaka kao najosnovnijih parametara, Martin u [5] navodi još neke unutarnje i vanjske parametre i njihovu vezu sa svojstvima PACVD sloja (slika 2.2).



**Slika 2.2 Shematski prikaz veze između vanjskih i unutrašnjih parametara sa svojstvima PACVD sloja [5]**

Također, Martin u [5] navodi i jedan vrlo važan parametar kod PACVD prevlačenja nazvan funkcija distribucije energije elektrona  $f_e(E)$  ili EEDF, koji je na kompleksan način povezan sa svim vanjskim parametrima. EEDF predstavlja broj elektrona dostupnih za ionizaciju površine i ostalih reakcija plazme npr. stvaranje slobodnih radikala koji konačno dovode do stvaranja zaštitnog sloja na površini obratka.

### 2.1.3 Prednosti i nedostaci PACVD postupaka

Neke od osnovnih prednosti PACVD postupaka, navedene u [1] su:

- Homogeni filmovi visoke čistoće (>99%)
- Jeftino predčišćenje
- Mogućnost depozicije vatrootpornih materijala na temperaturama ispod temperature taljenja ili sinteriranja istih
- Moguća kontrola veličine zrna, mikrostrukture i morfologije i površine
- Mogućnost stvaranja metastabilnih faza
- Prilagodljivost sustava omogućava promjene sastava deponiranog sloja
- Dobra kontrola stehiometrije i debljine filma.

Neki od nedostataka PACVD postupaka, koji su navedeni u [1] su:

- Često potrebna dvostruka toplinska obrada (kod čelika)
- Opasnost deformacija (kod čelika)
- Tvari koje se koriste za CVD postupke su često toksične, korozijski agresivne, zapaljive i/ili eksplozivne, te kao takve predstavljaju određeni sigurnosni rizik
- Nužna velika energija za deponiranje
- Velika cijena kapitalne opreme.

#### **2.1.4 Primjena PACVD postupaka**

Područje primjene PACVD postupaka je brojno, posebno u područjima kod kojih se traži povećana otpornost na trošenje, koroziju, eroziju, toplinske udare itd. PACVD tehnologija koristi se za deponiranje tvrdih i zaštitnih prevlaka za povećanu otpornost na trošenje reznih alata, otpornost na koroziju i visoku temperaturu i u velikom broju ostalih primjena. [1]

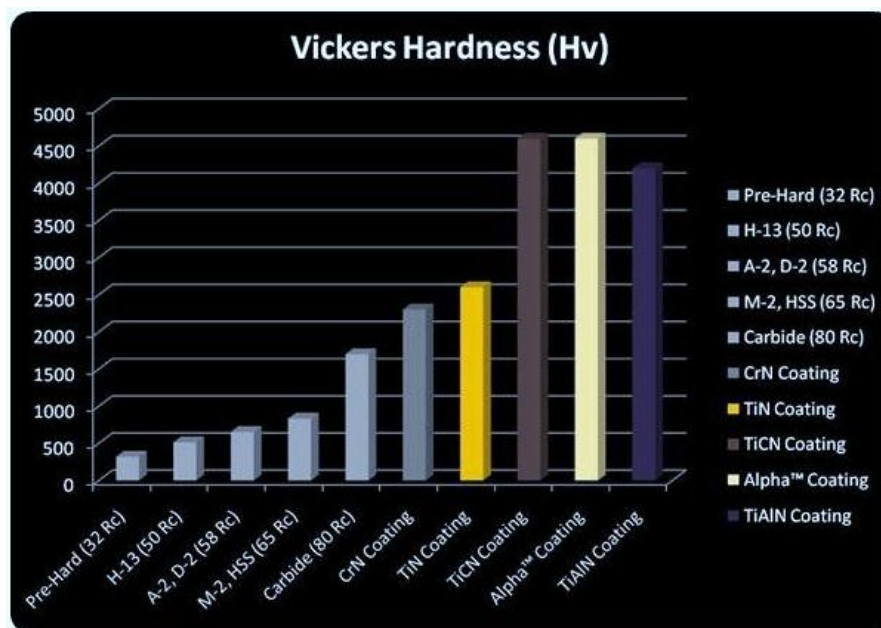
Budući da je u ovom radu ispitivana TiCN prevlaka, navedena su svojstva TiCN prevlake na reznim alatima, korištenima u praksi [8]:

- Boja: Plavo-siva
- Tvrdoća: 3000 HV
- Temperatura oksidacije: 400°C
- Koeficijent trenja: 0,45
- Debljina: 2 – 4  $\mu\text{m}$
- Površinska hrapavost Ra: 0,17  $\mu\text{m}$ .

Također, u [8] su navedeni i primjeri upotrebe TiCN prevlaka na reznim alatima. TiCN prevlake su se pokazale kao izvrsne prevlake na alatima za bušenje i razvrtnje željeznih ljevova, aluminijskih legura legiranim silicijem, bakra i svih abrazivnih materijala. Također prevlaka je dobra i na alatima za glodanje. Kako je temperatura oksidacije prevlake relativno niska, rashladno sredstvo se prilikom obrade mora konstantno dodavati direktno na površinu alata, a ukoliko to nije slučaj, može doći do prijevremenog trošenja prevlake.

U [9] se navodi kako se TiCN prevlake mogu koristiti na reznim alatima, alatima za probijanje i obradu deformacijom, alatima za injekcijsko prešanje i komponente koje su podložne trošenju.

Također u [9] je priložen i dijagram koji prikazuje odnos tvrdoće različitih materijala i prevlaka kod alata za injekcijsko prešanje.



**Slika 2.3 Odnos tvrdoće materijala i PACVD prevlaka za injekcijsko prešanje [9]**

Na dijagramu 2.3 vidljive su velike razlike u tvrdoći između nekih osnovnih materijala i prevlaka, kao što se vide i razlike u tvrdoći između raznih prevlaka, što je uglavnom povezano i s otpornosti na trošenje određenih prevlaka.

### 2.1.5 Reakcije na površini

Tijekom PACVD procesa kemijske se reakcije mogu odvijati u plinskoj fazi (homogene reakcije) ili neposrednoj blizini zagrijavane površine osnovnog materijala (heterogene reakcije). [1]

Osnovne vrste kemijskih spojeva tzv. prekursori koji se koriste za PACVD reakcije su anorganski spojevi metala i metalnih hidrida, halida, halohidrida i metaloorganski spojevi. Halidi i halohidridi su uglavnom stabilniji od odgovarajućih hidrida, a metaloorganski spojevi su povoljni zbog manje toksičnosti i iz razloga što se proces može odvijati na nižoj temperaturi. [1]

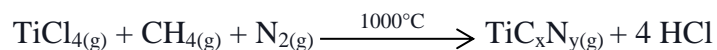
Za prekursore su u [1] navedena sljedeća tražena svojstva:

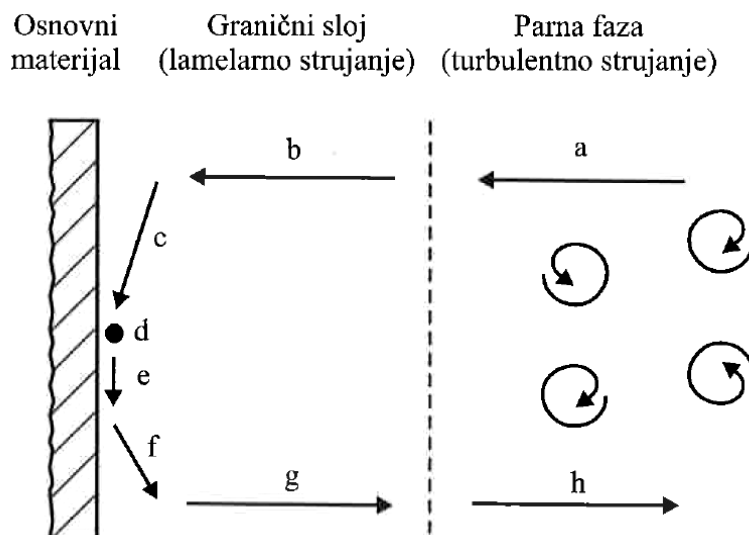
- Stabilnost na sobnoj temperaturi
- Niska temperatura isparavanja i visok tlak zasićene pare
- Pretvaranje u paru stabilnu na niskoj temperaturi
- Odgovarajuća brzina depozicije
- Mogućnost razlaganja i kemijske reakcije na temperaturi ispod temperature taljenja i fazne preobrazbe supstrata
- Što manja toksičnost, zapaljivost i sklonost eksploziji.

Ovisno o prirodi kemijskih reakcija, kemijski procesi tijekom nastajanja filmova mogu biti toplinski raspad ili piroliza spojeva, redukcija, oksidacija, hidroliza, nitridizacija, reakcije nastajanja borida, karbida i aluminida, kemijski transport, reakcija raspada, reakcije katalize, reakcije sinteze, reakcije fotolize, a mogu se koristiti i kombinirane reakcije. [1]

Kod prevlačenja TiCN prevlakom, rabimo proces nitridizacije. Nitridizacija je reakcija između plinovitog reaktanta i NH<sub>3</sub>, dušika ili hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ili nekog drugog nositelja dušika pri čemu nastaje tanki film nitrida, oksinitrida, poluprovodljivih spojeva ili metalnih nitrida.

U [1] je tako opisana kemijska reakcija dobivanja TiCN nitridizacijom:





**Slika 2.4 Shematski prikaz pojedinačnih faza CVD procesa [1]**

Na slici 2.4 su:

- a, h – isparavanje i transport plinovitih reaktanata, odnosno nusprodukata u plinskoj fazi
- b, g – difuzijski transport reaktanata, odn. nusprodukata kroz granični sloj
- c – adsorpcija plinovitih reaktanata na zagrijanoj površini osnovnog materijala
- d – heterogena reakcija adsorbiranih reaktanata na graničnoj površini osnovnog materijala uz stvaranje čvrstog sloja i nusprodukata
- e – površinska difuzija čestica duž zagrijanog supstrata koji stvaraju čvrsti sloj
- f – desorpcija plinskih nusprodukata iz graničnog sloja difuzijom ili konvekcijom

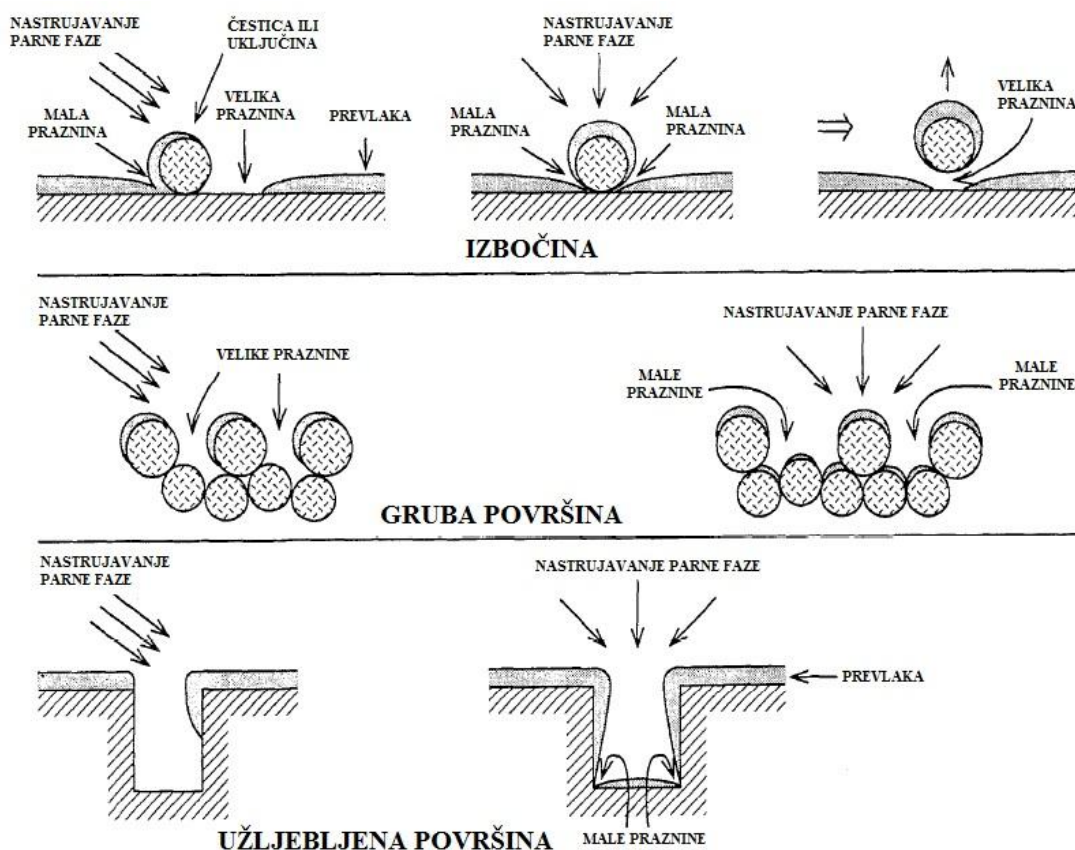
Homogena nukleacija dovodi do stvaranja ultra finih prahova, no ne i kvalitetnih prevlaka. Heterogene reakcije, koje se odvijaju u neposrednoj blizini površine obrađivanog materijala, dovode do adsorpcije mobilnih atoma/monomera na površini osnovnog materijala te do nastajanja i rasta prevlaka različitih struktura. [1]

### **2.1.6 Utjecaj površine osnovnog materijala na svojstva prevlaka**

Idealna površina, otporna na trošenje i abraziju, trebala bi biti glatka, tvrda, bez pukotina i imati niski koeficijent trenja između nje i kontaktne površine drugog materijala, što možemo postići sitnozrnatom ili amorfnom mikrostrukturom materijala. Ukoliko tu površinu prevlačimo, tada nam je također bitno da ta površina ima dobra adhezivna svojstva s prevlakom.

Ukoliko je sustav opterećen dinamički, osjetljiv je na pojavu umora površine, te bi tada osnovni materijal trebao imati sličan modul elastičnosti kao i prevlaka koju na njega nanosimo. Ako je pak opterećen toplinski, može doći do toplinskog umora površine, pa nam je bitno da prevlaka i osnovni materijal imaju jednak ili gotovo jednak koeficijent toplinskog rastezanja da se spriječe toplinska naprezanja između osnovnog materijala i prevlake. [6]

Utjecaj oblika i nepravilnosti površine osnovnog materijala na depoziciju prevlake prikazan je na slici 2.5.



**Slika 2.5 Utjecaj površinskih nepravilnosti na depoziciju prevlake [6]**

Na slici 2.5 vidljivo je kako površinske nepravilnosti utječu na depoziciju prevlake. Izbočine na površini osnovnog materijala uzrokuju nakupljanje prevlake po izbočini te iza izbočine ostaju praznine. Moguće je i da prevlaka bude nanosena preko cijelog segmenta površine gdje se nalazi izbočina, međutim tad koncentracije naprezanja na tzv. malim prazninama dovode do otkidanja izbočine s površine, ostavljajući opet veliku prazninu na tom mjestu. Gruba površine, koje karakteriziraju izbočine većih dimenzija na površini su pogotovo osjetljive na navedeni mehanizam, budući da se stvara mnogo mjesta gdje nastaju male praznine. U

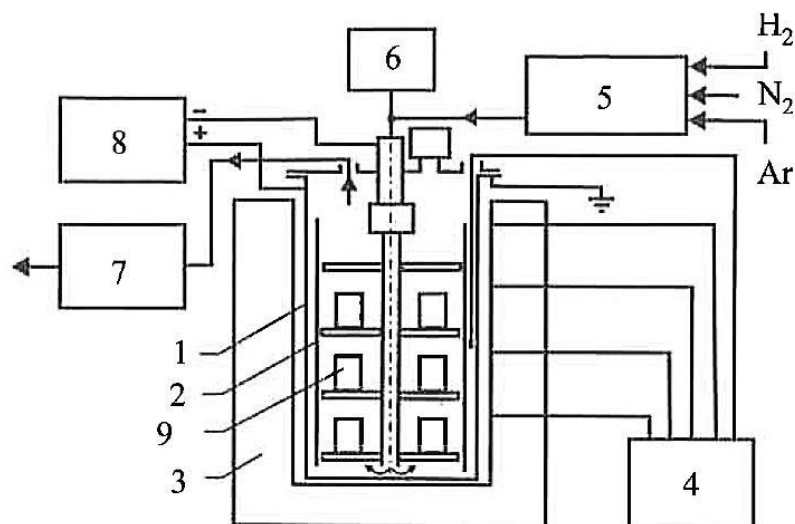
slučaju užljebljene površine, te male praznine stvaraju se na rubovima žljebova, što opet može utjecati na svojstva same prevlake.

## 2.2 Priprema i izvođenje PACVD procesa

Kako bi se postigla kvalitetna prevlaka dobrih svojstava, ali i dobra adhezijska veza između podloge i prevlake, potrebno je osigurati optimalna svojstva osnovnog materijala (podloge). To uključuje čišćenje površine na koju se prevlaka nanosi i prilagodbu osnovne toplinske obrade te predobradu (npr. plazmatsko nitriranje) ukoliko je potrebna. Naravno, svaka prevlaka nije dobra za svaki materijal, stoga je bitno i razmotriti kombinirana svojstva određene prevlake i osnovnog materijala na koji nanosimo istu.

Plazmom potpomognuti CVD proces koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova, kao i za zagrijavanje osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih reakcija. Osnovna je prednost ovog postupka veća brzina depozicije, a sama depozicija se može odvijati na relativno niskim temperaturama, stoga nema narušavanja svojstava prevlake kao posljedica toplinskog učinka. Glavni nedostaci PACVD postupka su viši troškovi i čistoća prevlake. [1]

Shematski prikaz opreme za PACVD prikazan je na slici 2.6.



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

**Slika 2.6 Shematski prikaz opreme za PACVD i LPCVD postupak [1]**



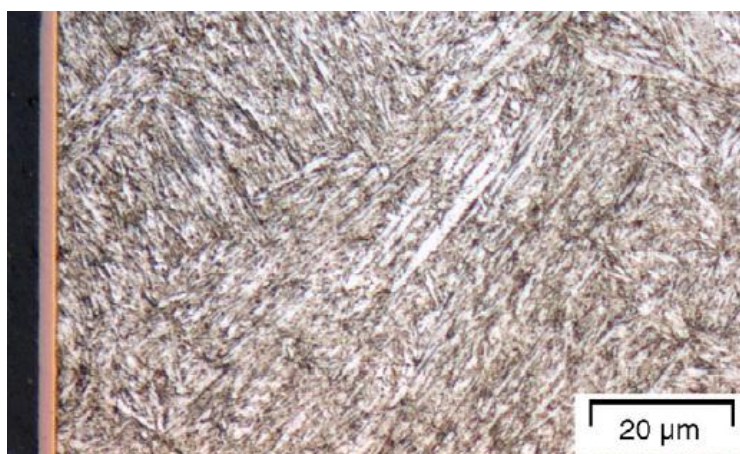
### 2.2.1 Utjecaj pripreme osnovnog materijala na svojstva prevlaka

Grupa autora u [7] navodi kako trostruke prevlake (TiCN, TiBN) imaju znatne prednosti naspram binarnih prevlaka kao što su TiN, TiC i TiB<sub>2</sub> prevlake. Također, navodi se kako se i trostruke prevlake pretežito nanose PACVD načinom zbog dobrih kombiniranih karakteristika tog procesa u usporedbi s CVD i PVD postupkom. U istom radu opisano je kako plazmatsko nitriranje osnovnog materijala s binarnim prevlakama poput TiN, CrN i TiB<sub>2</sub> doprinosi prionjivosti trostrukih prevlaka. Ta praksa je kod trostrukih Ti(C,N) i TiBN prevlaka dovela do povećane otpornosti na udarna opterećenja, mikrotvrdoće površine, otpornosti na abrazijsko i adhezijsko trošenje prevlake.

U [7], konkretno je opisan utjecaj pripreme površine plazmatskim nitriranjem kod TiCN i TiBN prevlaka na visokolegiranom alatnom čeliku za topli rad X40CrMoV5-3 što je vrlo slično materijalu upotrijebljenom u eksperimentalnom dijelu ovog rada, stoga ću se koncentrirati samo na TiCN prevlaku opisanu u radu.

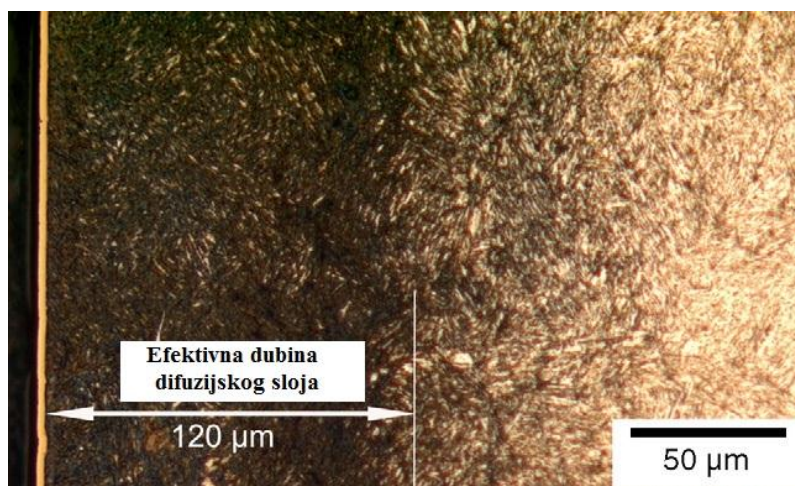
Prije prevlačenja, provedena je osnovna toplinska obrada kaljenja i popuštanja osnovnog materijala te je postignuta tvrdoća od 50 HRC. Nakon toga je provedeno plazmatsko nitriranje pod tlakom od 300-600 Pa na temperaturi 400-530 °C s difuzijskim slojem dubine 100-120 μm tvrdoće 1000 HV. Nakon toga provedeno je prevlačenje TiCN prevlakom pod tlakom od 70-150 Pa i na temperaturi od 530 °C. Ispitivan je utjecaj plazmatskog nitriranja na prionjivost TiCN i TiBN prevlaka.[7]

Izgled i svojstva osnovnog materijala koji je ispitivan u [7] prikazan je na slikama 2.7 i 2.8 i na dijagramu na slici 2.9.

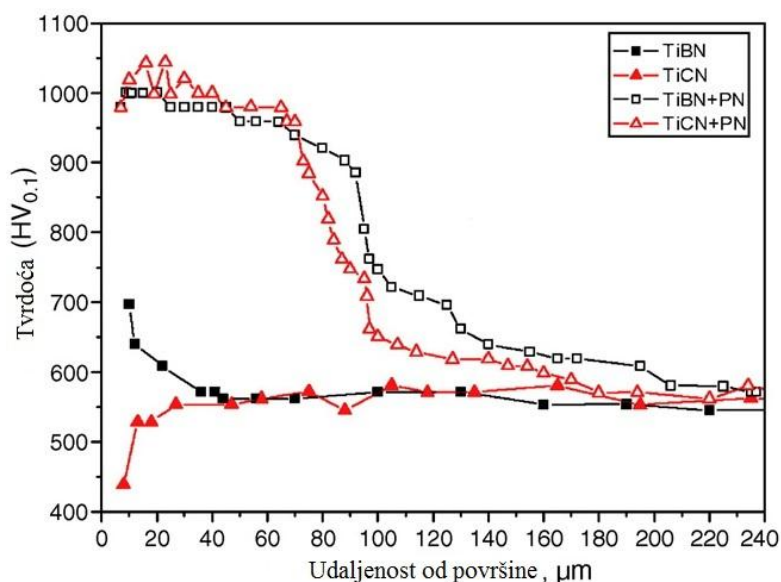


**Slika 2.7 Mikrostruktura čelika oznake X40CrMoV5-3 bez prethodnog plazmatskog nitriranja, prije prevlačenja TiCN prevlakom [7]**





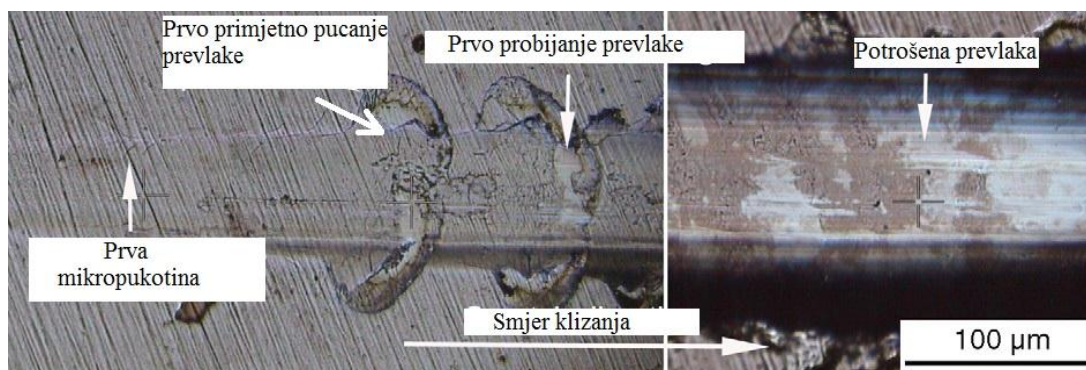
**Slika 2.8** Mikrostruktura čelika oznake X40CrMoV5-3 sa prethodnim plazmatskim nitriranjem prije prevlačenja TiCN prevlakom [7]



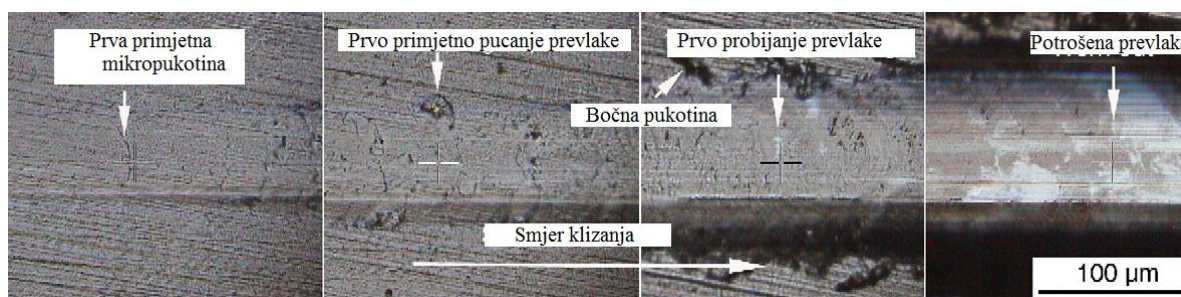
**Slika 2.9** Raspored mikrotvrdoće po poprečnom presjeku ispitnih uzoraka čelika oznake X40CrMoV5-3 prevučeni TiCN i TiBN prevlakama sa i bez prethodnog plazmatskog nitriranja [7]

Na slici 2.9 vidljiv je pozitivan utjecaj plazmatskog nitriranja osnovnog materijala. Raspored mikrotvrdoće kod materijala na kojima je provedeno prethodno plazmatsko nitriranje znatno je bolji nego kod onih kod kojih nitriranje nije provedeno. Vidljivo je kako nitrirani sloj povoljno utječe na mikrotvrdoću na većem dijelu poprečnog presjeka. Dok kod dijelova bez plazmatskog nitriranja mikrotvrdoća pada na osnovnih 550-600 HV<sub>0,1</sub> već nakon nekoliko desetaka μm, kod dijelova na kojima je napravljeno plazmatsko nitriranje tvrdoća i dubina nitiranog sloja je veća (maksimalno ≈ 1000 HV<sub>0,1</sub> i do 100-150 μm).

Nadalje, u [7] je provedeno je ispitivanje prionjivosti prevlaka *scratch test*-om sa i bez prethodnog plazmatskog nitriranja, a rezultati su prikazani na slikama 2.10 i 2.11. Nažalost, u radu nije prikazan *scratch test* TiCN prevlake, već samo TiBN, međutim u tablici 2.1 prikazani su i podaci za TiCN prevlake.



Slika 2.10 Scratch-test na TiBN prevlaci bez prethodnog nitriranja [7]



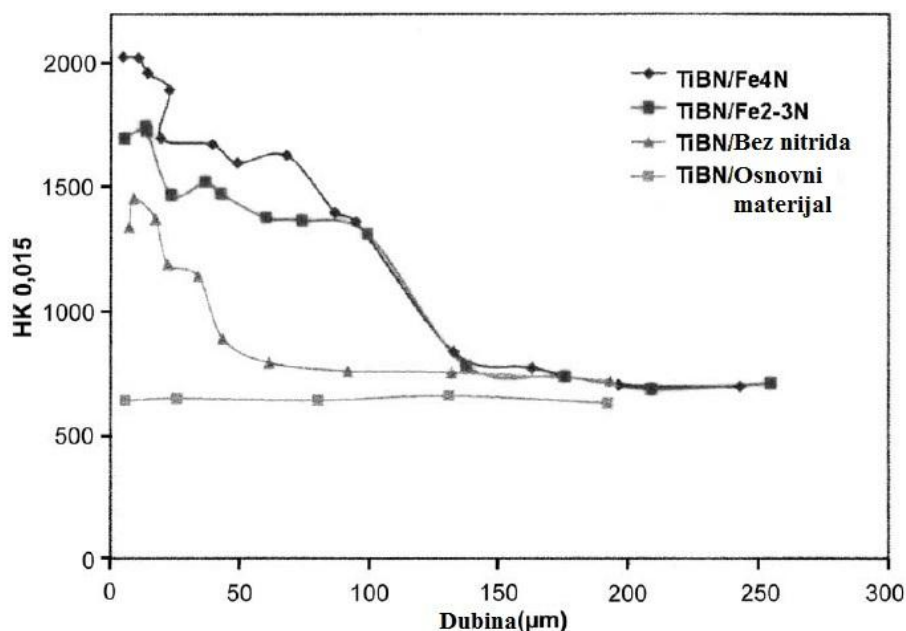
Slika 2.11 Scratch-test na TiBN prevlaci s prethodnim nitriranjem [7]

Tablica 2.1 Kritična opterećenja za TiBN i TiCN prevlake sa i bez prethodnog nitriranja čelika oznake X40CrMoV53 u plazmi [7]

Prevlaka	Kritično opterećenje [N]			
	L <sub>C1</sub>	L <sub>C2</sub>	L <sub>C3</sub>	L <sub>C4</sub>
	Prva mikropukotina	Prvo pucanje prevlake	Prvo probijanje prevlake	Istrošena prevlaka
TiBN	10,70±1,45	14,94±1,38	19,36±3,81	66,33±4,06
TiCN	9,19±0,22	14,67±0,13	20,17±1,57	49,21±3,82
TiBN + PN	25,16±2,01	41,56±12,78	88,86±16,26	156,23±12,19
TiCN + PN	21,68±3,52	53,81±6,12	119,38±8,53	163,33±4,26

Iz slika 2.10 i 2.11 i dobivenih podataka u tablici 2.1 jasno se vidi razlika između uzoraka na kojima je prethodno provedeno nitriranje u plazmi u odnosu na one kod kojih to nije slučaj. U prosjeku prevlake nanese na površinu koja je prethodno nitrirana imaju 2,5 – 3 puta veći iznos kritičnog opterećenja, što pokazuje kako plazmatsko nitriranje pozitivno utječe na prionjivost prevlaka.

U [11] Müller proučava kako prethodno nitriranje osnovnog materijala, čelika oznake X38CrMoV5-1 u plazmi utječe na tvrdoću i debljinu prevlaka. Uzorci su prije prevlačenja TiBN prevlakom postupkom PACVD podvrgnuti nitriranju u plazmi kako bi se dobili različiti sastavi nitriranog sloja, po jedan sa zonom spojeva koja se sastoji od  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -faza) i  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\varepsilon$ -faza) te jedan uzorak sa difuzijskim slojem bez zone spojeva. Također, jedan uzorak nije uopće nitriran. Rezultati ovog ispitivanja prikazani su na dijagramu na slici 2.12.

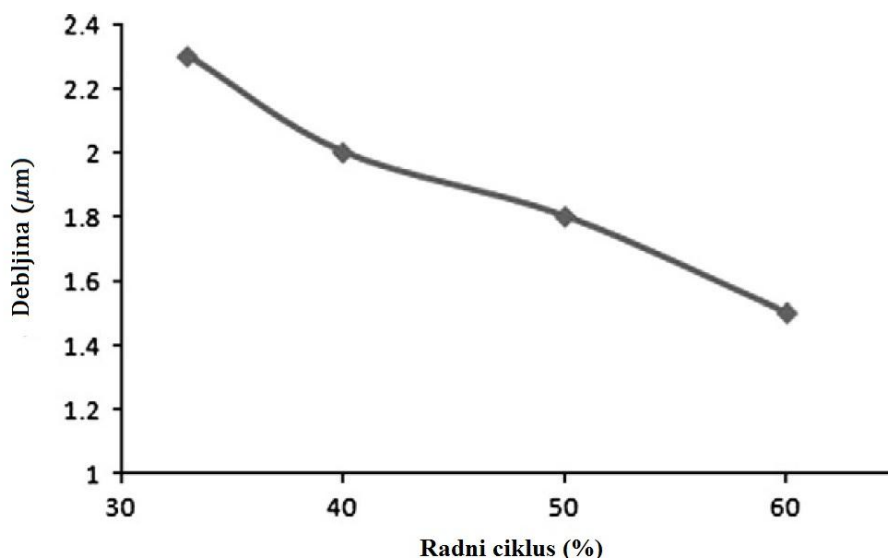


**Slika 2.12 Utjecaj prethodnog plazmatskog nitriranja čelika oznake X38CrMoV5-1 na tvrdoću TiBN prevlake [11]**

Na slici 2.12 prikazana je tvrdoća po Knopp-u TiBN prevlaka nakon različitih predobrada osnovnog materijala. Najviša tvrdoća prevlake postignuta je na nitriranom sloju sa  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -faza) zonom spojeva. Nešto manja tvrdoća postignuta je kod sloja sa  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\varepsilon$ -faza) zonom spojeva. Još niža tvrdoća je postignuta kod nitriranog sloja bez zone spojeva, dok je najniža tvrdoća kod uzoraka koji nisu nitrirani uopće, odnosno na kojima je nanese prevlaka bez prethodnog plazmatskog nitriranja. [11]

### 2.2.2 Utjecaj parametara prevlačenja na debljinu sloja

Grupa autora u [10] proučava svojstva prevlaka dobivenih radnim ciklusima koji su provedeni naizmjenično odnosno s pauzama u prevlačenju. Provodili su prevlačenje gdje su relevantna vremena trajanja samog prevlačenja (izražena kao  $T_{on}$ ), izražena u postotku obzirom na duljinu trajanja cjelokupnog ciklusa prevlačenja i vremena trajanja pauza između ciklusa (izraženo kao  $T_{off}$ ). Jedno od svojstava opisanih u radu je i sama debljina prevlake dobivena ovim procesom. Ispitivanja su provedena na toplinski obrađenom uzorku čelika za topli rad oznake X40CrMoV5-1 koji je prevlačen slojem TiN prevlake PACVD postupkom na temperaturi od 470°C u smjesi plinova koja se sastoji od H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar i TiCl<sub>4</sub>, uz tlak iznosa 2 mbar. Duljina trajanja djelomičnih radnih ciklusa je 33%, 40%, 50% i 60% ukupnog trajanja ciklusa prevlačenja koje iznosi 4h. Dobiveni rezultati su izraženi na slici 2.13.



**Slika 2.13** Promjena debljine prevlake obzirom na trajanje radnog ciklusa prevlačenja [10]

Na slici 2.13 je, kao što je i opisano u [10], vidljivo kako dulje trajanje pauze ( $T_{off}$ ) utječe povoljno na debljinu same prevlake. Što su parcijalna vremena trajanja radnog ciklusa stroja bila kraća, to je debljina prevlake bila bolja, odnosno najveća debljina prevlake postignuta je kod prevlačenja radnim ciklusom od 33% ukupnog vremena prevlačenja, s duljim pauzama. Uz to valja i napomenuti kako je kod navedenog ciklusa i sam sloj stabilniji, tj. manje su razlike u površinskoj hrapavosti samog sloja, a i tvrdoća je najviša kod ciklusa 33%. Otpornost na koroziju, s druge strane, najbolja je kod ciklusa 50%.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja debljine i prionjivosti prevlake ovisno o udaljenosti uzorka od površine podloge šarže uređaja za prevlačenje PACVD postupkom. Budući da su postojale indikacije da se debljina i prionjivost prevlaka smanjuju što je osnovni materijal kojeg prevlačimo udaljeniji od podloge u šarži uređaja, cilj je bio ispitati događa li se, i u kojoj mjeri, navedena pojava.

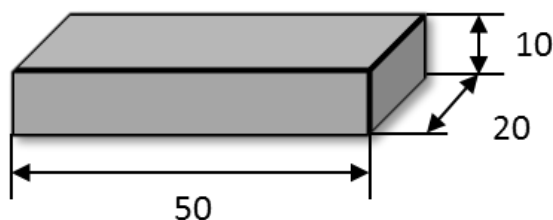
#### 3.1 Osnovni materijal

Za provedbu eksperimentalnog dijela rada korišten je visokolegirani alatni čelik za topli rad oznake X37CrMoV5-1 proizvođača Uddeholm oznake Vidar 1 ESR kemijskog sastava navedenog u tablici 3.1.

**Tablica 3.1** Kemijski sastav čelika X37CrMoV5-1

Element	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S	Fe
Maseni udio, %	0,37	0,34	1,07	4,93	1,26	0,35	0,013	0,0004	ostalo

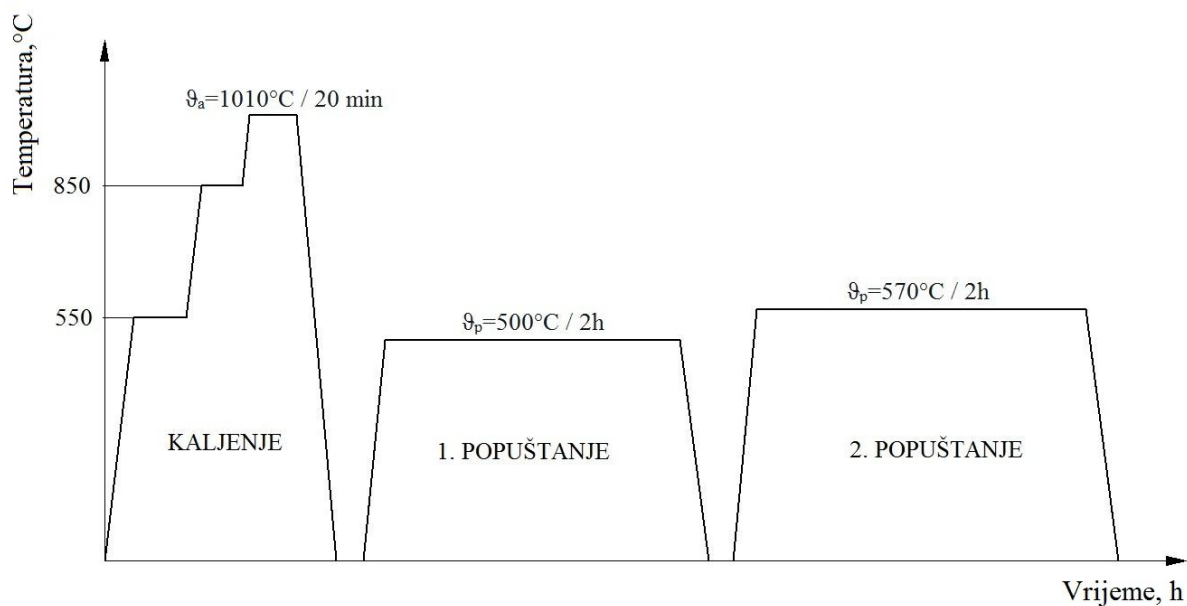
Uzorci su četverostrane prizme dimenzija 50x20x10 milimetara, prikazano na slici 3.1.



**Slika 3.1** Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka

#### 3.2 Priprema uzoraka i postupak prevlačenja

Na uzorcima je provedena osnovna toplinska obrada kaljenja i popuštanja. Kaljenje je provedeno u vakuumskoj peći u atmosferi dušika s dva predgrijavanja (550°C i 850°C) te je nakon austenitizacije na 1010°C i gašenja provedeno dvostruko popuštanje na temperaturama 500°C i 570°C, oba u trajanju 2 sata. Postignuta tvrdoća nakon kaljenja uzoraka iznosila je 51 HRC, a postupak je prikazan na slici 3.2. Nakon postupka toplinske obrade površina je pripremljena mokrim brušenjem brusnim papirom različite zrnatosti, redoslijedom zrnatosti P320 te nakon toga P600.

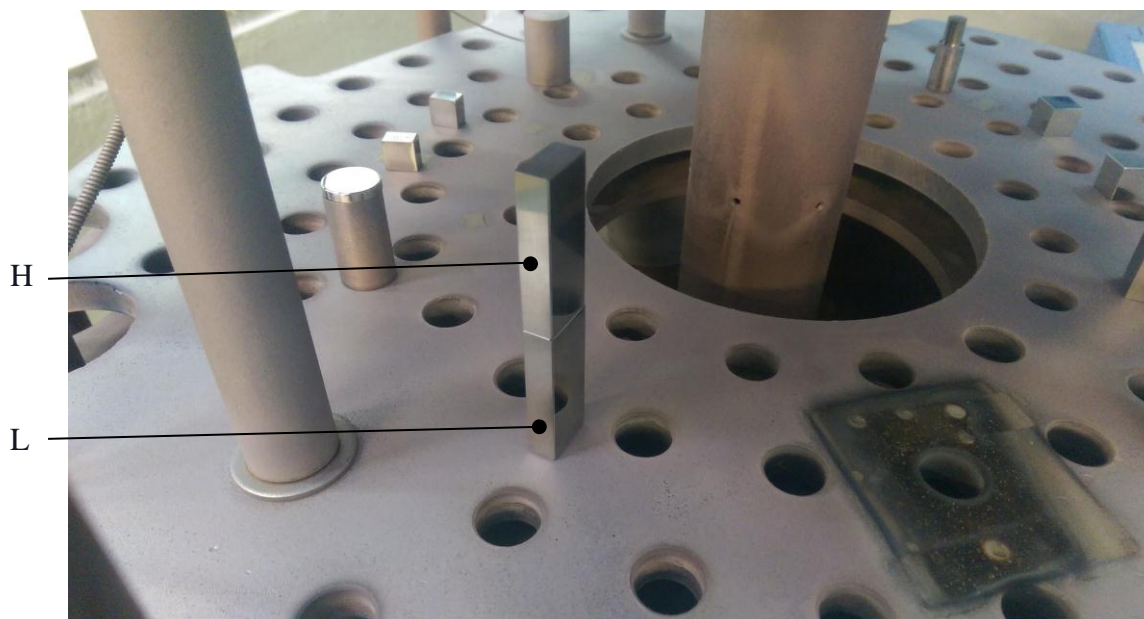


**Slika 3.2** Dijagram postupka osnovne toplinske obrade čelika X37CrMoV5-1

Nakon postupka toplinske obrade proveden je postupak prevlačenja. Dva uzorka navedenih dimenzija postavljeni su jedan na drugog u vertikalnom smjeru, gdje je donji uzorak označen oznakom „L“, a gornji uzorak je označen kao „H“ (slika 3.4) u šarži uređaja Rübiger PC 70/90 (slika 3.3). Kod prevlačenja su korišteni plinovi  $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  i  $\text{CH}_4$  uz  $\text{TiCl}_4$  prekursor. Prije prevlačenja uzorci su ručno očišćeni 96% etilnim alkoholom te su smješteni u uređaj za prevlačenje na prethodno opisan način.

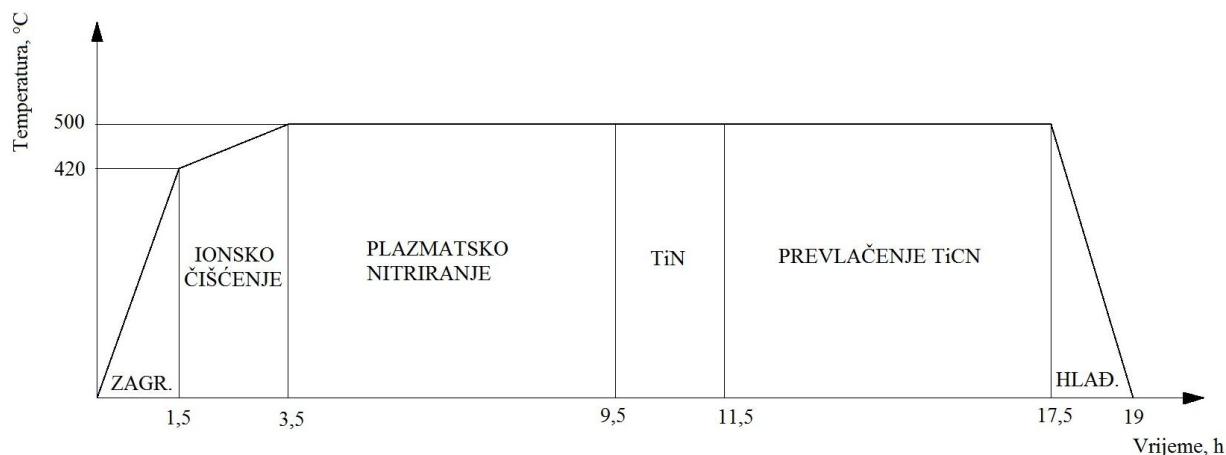


**Slika 3.3** Uređaj za prevlačenje Rübiger PC 70/90



**Slika 3.4 Položaj uzoraka u uređaju za prevlačenje**

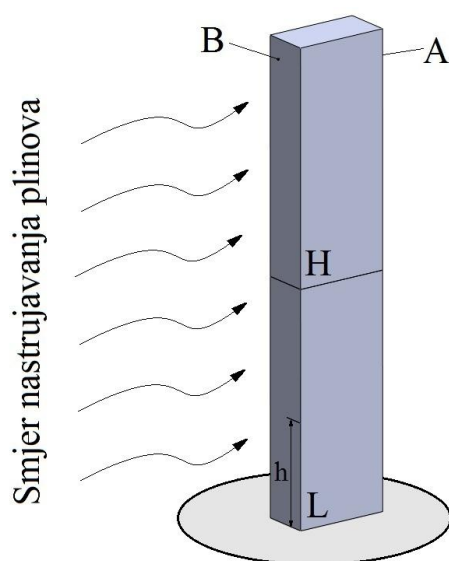
Postupak prevlačenja započinje ionskim čišćenjem u trajanju od 2 sata na temperaturi 420-500 °C. Čišćenje je provedeno u smjesi plinova: 15% N<sub>2</sub>, 5% Ar i 80% H<sub>2</sub> uz napon 540 V i snagu plazme 1800 W, kako bi se postigla čista površina uzoraka, što je jedan od preduvjeta za postizanje dobre prionjivosti prevlake. Nakon ionskog čišćenja slijedi nitriranje u plazmi u trajanju 6 sati na temperaturi 500°C u smjesi plinova: 5% Ar, 5% N<sub>2</sub> i 90% H<sub>2</sub>. Nitrirani sloj, kao što je detaljno navedeno u teorijskom dijelu, služi kao potporni sloj za prevlaku, čime se postiže bolja prionjivost, a samim time i bolja svojstva same prevlake. Nakon ionskog čišćenja slijedi prevlačenje TiN prevlakom u trajanju 2 sata na temperaturi 500°C. TiN prevlaka se dodaje kao potporni sloj, te služi za bolju prionjivost konačne TiCN prevlake na površini. Depozicija TiCN prevlake provedena je na temperaturi 500°C u trajanju od 6 sati. Ukupno trajanje prevlačenja iznosilo je 8 sati, dok je ukupno trajanje procesa trajalo 19,5 sati. Postupak prevlačenja prikazan je na slici 3.5.



Slika 3.5 Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1

### 3.3 Karakterizacija prevlaka

Nakon prevlačenja uzoraka na način opisan prethodnom točkom, uzorci su spremni za ispitivanje debljine i prionjivosti. Bitno je napomenuti njihov položaj u šarži uređaja za prevlačenje. Uzorci su namješteni tako da stoje jedan na drugom u vertikalnom smjeru, gdje je, kao što je već spomenuto, „donji“ uzorak, odnosno onaj koji stoji direktno na podlozi označen oznakom „L“, a „gornji“ uzorak koji stoji povrh njega označen oznakom „H“. Također uzimali smo u obzir i orijentaciju uzorka gdje je jedna strana, koja je okrenuta prema sredini uređaja označena oznakom „A“, a druga strana koja je okrenuta prema vanjskom dijelu uređaja, odnosno prema strani s koje nastrujavaju plinovi potrebni za prevlačenje, označena oznakom „B“. Detaljniji prikaz šaržiranja prikazan je slikom 3.6.



Slika 3.6 Položaj i orijentacija uzoraka u šarži



Ovdje ćemo se fokusirati na ispitivanje debljine i prionjivosti prevlake na uzorku, ovisno o udaljenosti dijela uzorka od podloge šarže stroja (na slici 3.6 označeno „h“) i na prosječnu debljinu prevlake ovisno o orijentaciji uzorka na smjer nastrujavanja plinova. Pokušat ćemo doznati mijenja li se i na koji način debljina ovisno o udaljenosti „h“ i je li prevlaka na strani „A“ drugačijih svojstava nego na strani „B“. U teoriji, kod prevlačenja PACVD postupkom ovakvih odstupanja ne bi trebalo biti ili bi odstupanja trebala biti zanemariva. Međutim, kao što je ranije navedeno postoje indikacije da se ta odstupanja u realnim primjerima događaju. Budući da su prionjivost i debljina prevlaka najčešći uzroci loše kvalitete površinskog sloja dijelova, ta odstupanja mogu dovesti do prijevremenog trošenja strojnih dijelova koje prevlačimo.

Svojstva prevlaka ćemo ispitivati na dva načina:

1. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom
2. Ispitivanje prionjivosti prevlake metodom Rockwell C.

### 3.3.1 Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake ispitana je na kalotesteru tvrtke TRIBOtechnik (slika 3.7).

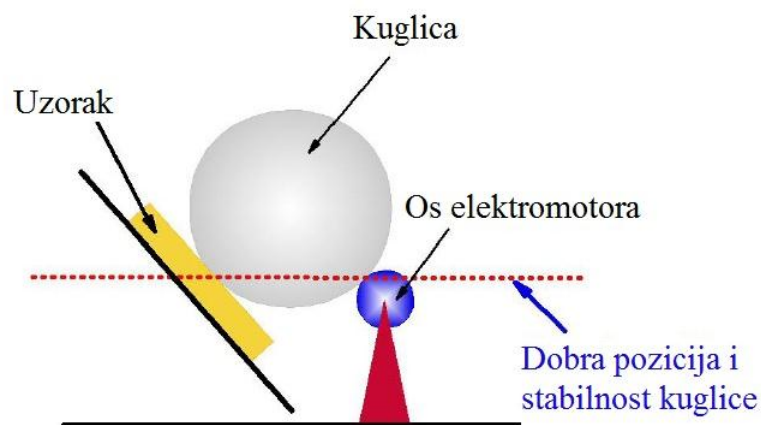


Slika 3.7 Kalotester tvrtke TRIBOtechnik [12]

Na slici 3.7 pobrojani su svi najvažiji dijelovi kalotestera:

- 1 – elektromotor
- 2 – stezna naprava za pridržavanje uzoraka
- 3 – kuglice od kaljenog čelika
- 4 – upravljačka jedinica kalotestera.

Kalotest se izvodi na način da se u steznu napravu (2) smještaju uzorci na kojima želimo ispitivati debljinu prevlake. Nakon što smo uzorak smjestili u steznu napravu odabiremo kuglicu (3) kojom želimo izvoditi ispitivanje na osovinu elektromotora (1). Nakon što se svi navedeni elementi poravnaju kao na slici 3.8, na upravljačkoj jedinici kalotestera (4) odabiremo parametre ispitivanja. Nakon što smo odabrali parametre, pokrećemo ispitivanje, te se os elektromotora počinje rotirati i to gibanje prenosi na kuglicu na koji nanosimo par kapi abrazivnog sredstva (dijamantna suspenzija) koje troši prevlaku do površine osnovnog materijala.



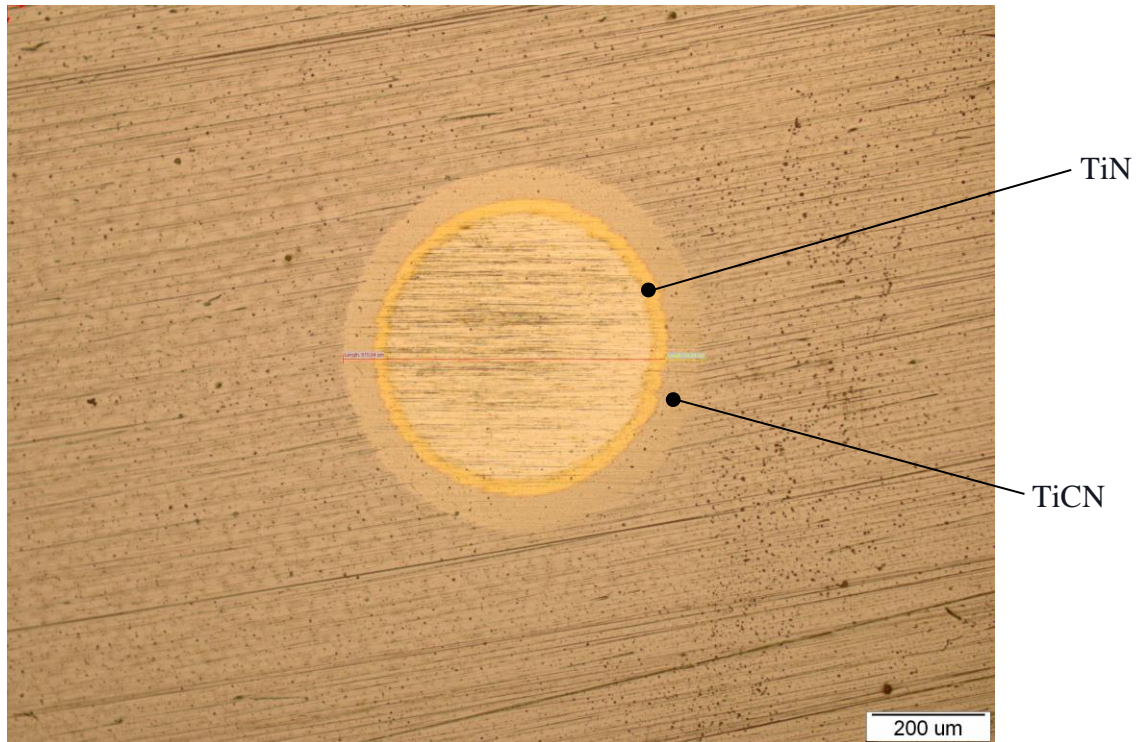
**Slika 3.8 Položaj kuglice u odnosu na uzorak i os elektromotora [12]**

Na slici 3.8 vidljivo je kako je potrebno smjestiti kuglicu u kalotester kako bi ona imala dobru poziciju i stabilnost, odnosno kako bi otisak ispao pravilan i što okruglijeg oblika.

Parametri za kalotest korišteni u ovom ispitivanju su:

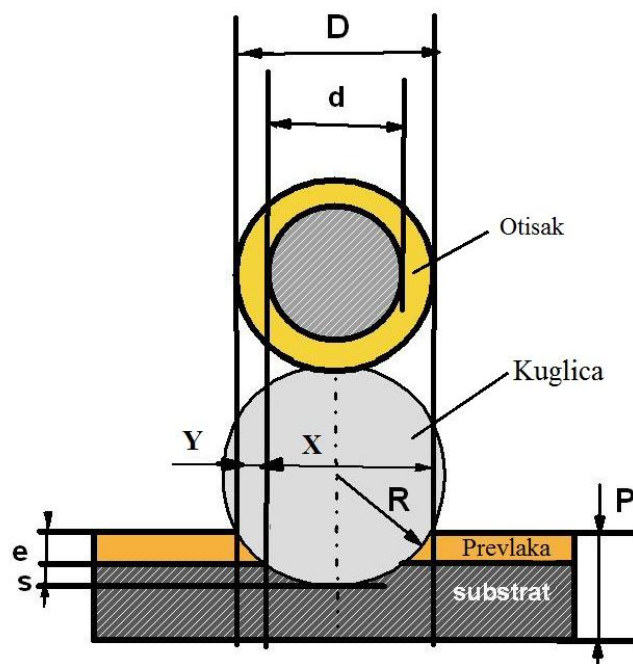
- Brzina:  $v = 500$  okr/min
- Vrijeme ispitivanja:  $t = 20$  s.

Nakon ispitivanja na kalotesteru dobivamo okrugle otiske na površini uzorka, tzv. kalote (slika 3.9) na kojima ćemo odrediti debljinu prevlake pomoću svjetlosnog mikroskopa.



**Slika 3.9** Otisak (kalota) na svjetlosnom mikroskopu dobiven kalotestom

Na tako dobivenom otisku (kaloti) zatim mjerimo veličine  $X$  i  $Y$  ili veličine  $D$  i  $d$  (slika 3.10) na temelju kojih jednadžbom 3.1 ili jednadžbom 3.2 dobivamo iznos debljine prevlake  $e$  izražen u mikrometrima ( $\mu\text{m}$ ).



**Slika 3.10** Princip mjerenja debljine prevlake kalotestom [12]

Debljina prevlake  $e$ :

$$e = \frac{X \cdot Y}{2R} [\mu m] \quad (3.1)$$

gdje je:

$Y$  – projicirana širina sloja prevlake s jedne strane ( $\mu m$ ),

$X$  – projicirana širina ostatka otiska ( $\mu m$ ),

$R$  – polumjer kuglice ( $\mu m$ ),

ili debljina prevlake  $e$ :

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R} [\mu m] \quad (3.2)$$

gdje je:

$D$  – promjer cijelog otiska ( $\mu m$ ),

$d$  – promjer otiska osnovnog materijala ( $\mu m$ ),

$R$  – polumjer kuglice ( $\mu m$ ).

Na uzorku je ukupno napravljeno 43 otiska, 20 otisaka na strani „A“ i 23 otiska na strani „B“.

Na temelju otisaka dobiven je dijagram debljine prevlake opisan u poglavlju 3.4.1.

### 3.3.2 Ispitivanje prionjivosti prevlake

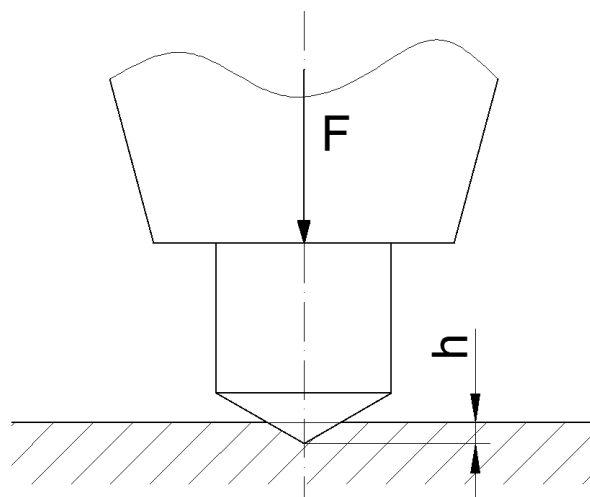
Prionjivost prevlake ispitana je metodom Rockwell C. Rockwell tvrdomjer (slika 3.11) inicijalno se koristi za mjerenje tvrdoće površina, a u ovom ćemo ga slučaju koristiti za ispitivanje prionjivosti, što je manje precizna metoda ispitivanja prionjivosti (preciznija je *Scratch test*), ali u ovom slučaju daje dovoljno precizne rezultate.

Pri Rockwellovoj metodi u površinu ispitivanog materijala utiskuje se indenter određenom silom, pri ćemu se ne mjeri površina otiska, već njegova dubina  $h$  (slika 3.12). Indenter je dijamantni stožac vršnog kuta  $120^\circ$  (ćešće) ili ćelićna kuglica promjera 1,5875 mm. Indenter se utisne na površinu ispitivanog materijala početnom silom  $F_0$ , pri ćemu se dobiva otisak dubine  $h_0$ . Pri tako namještenom položaju, mjerilo Rockwellovog tvrdomjera se postavi na nulu. Nakon toga se povećava sila na indentoru do konaćne sile  $F$  koja kod HRC metode iznosi 1471 N. Trajanje opterećenja na indentoru je bilo koje vrijeme između 2 i 30 sekundi, ovisno o vrsti materijala kojeg ispitujemo. Nakon rasterećenja indentora tvrdoću po Rockwellu oćitavamo na skali tvrdomjera. [13]



**Slika 3.11** Rocwellov tvrdomjer u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a

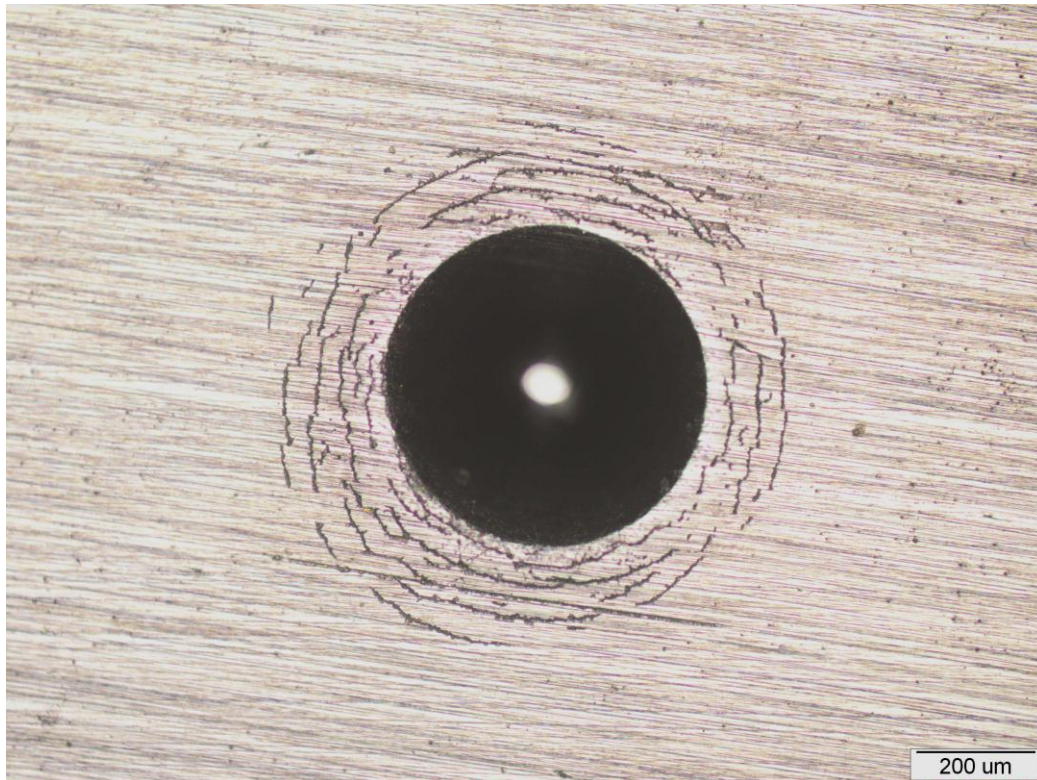
Upravo zbog jednostavnosti i brzine primjene, kao i dovoljno točnog očitavanja tvrdoće, Rockwellova metoda mjerenja tvrdoće je najčešća metoda u industrijskim pogonima.



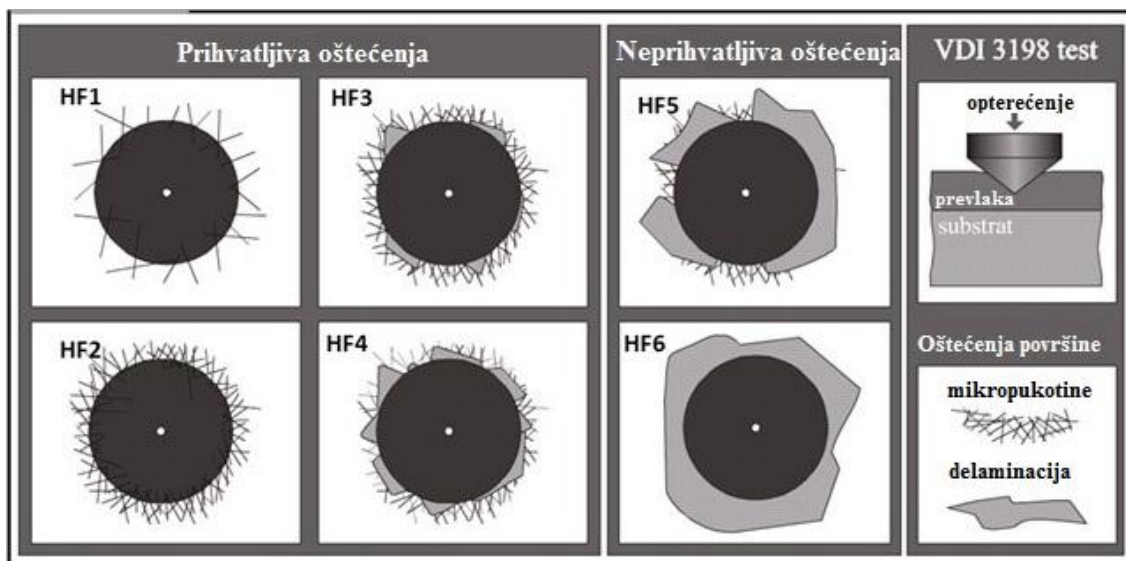
**Slika 3.12** Princip Rockwellovog ispitivanja tvrdoće

Kod ispitivanja prionjivosti prevlake tvrdomjerom se služimo kako bismo prevlaku „oštetili“ direktnim utiskivanjem stošca u površinu. Iz tog otiska ćemo na temelju njegovog izgleda (slika 3.13) i prema slici 3.14 odrediti kojem razredu pripada otisak na uzorku.





Slika 3.13 Otisak HRC ispitivanja prionjivosti TiCN prevlake na čeliku X37CrMoV5-1



Slika 3.14 Klasifikacija prionjivosti prevlake metodom HRC [14]

Na dobivenom otisku na uzorku proučavamo mikropukotine i delaminaciju te otisak uspoređujemo sa slikama na dijagramu razreda oštećenja prevlaka. Pri tome valja voditi računa kako nije svako oštećenje neprihvatljivo. Prva četiri razreda (HF1, HF2, HF3, HF4) su prihvatljivi te prevlaka koja se nalazi u tim razredima dobra je za uporabu. Posljednja dva razreda (HF5 i HF6) neprihvatljivi su i ako nam se prevlaka nalazi u jednom od tih razreda,

to nam je dovoljan pokazatelj kako prionjivost nije dobra i treba poduzeti korake kako bi se prionjivost prevlake na materijalu povećala.

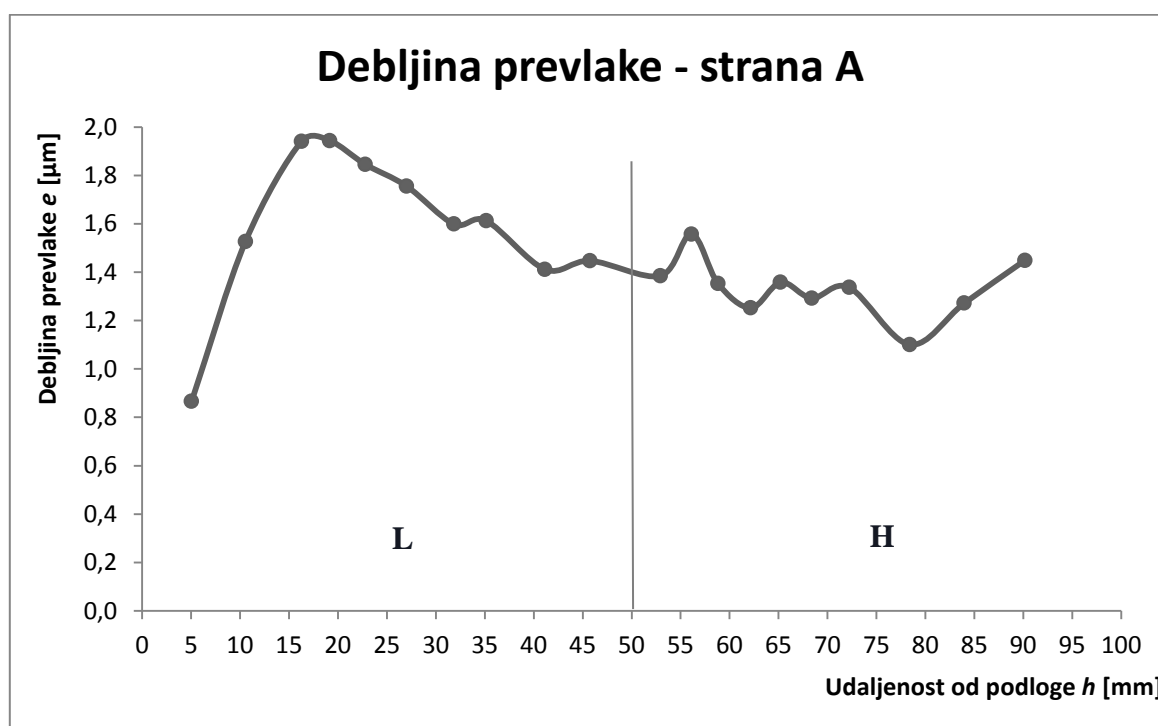
U ovom ispitivanju cilj je odrediti utjecaj udaljenosti od podloge šarže  $h$  na prionjivost prevlake.

Na uzorcima u ovom radu napravljeno je 37 otisaka, 18 otisaka na strani A i 19 otisaka na strani B. Na temelju tih otisaka u poglavlju 3.4.2 napravljen je dijagram prionjivosti prevlake, kako bismo utvrdili mijenja li se i na koji način prionjivost, ovisno o udaljenosti otiska od podloge.

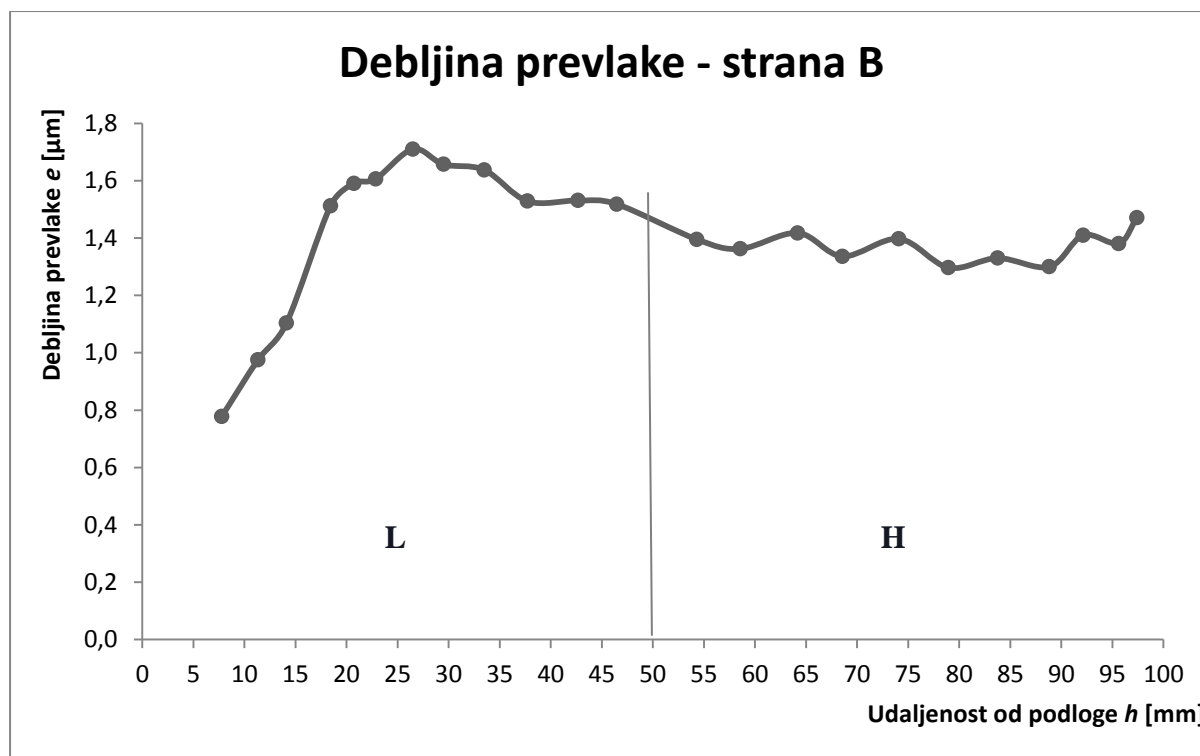
### 3.4 Rezultati i analiza

#### 3.4.1 Debljina TiCN prevlake

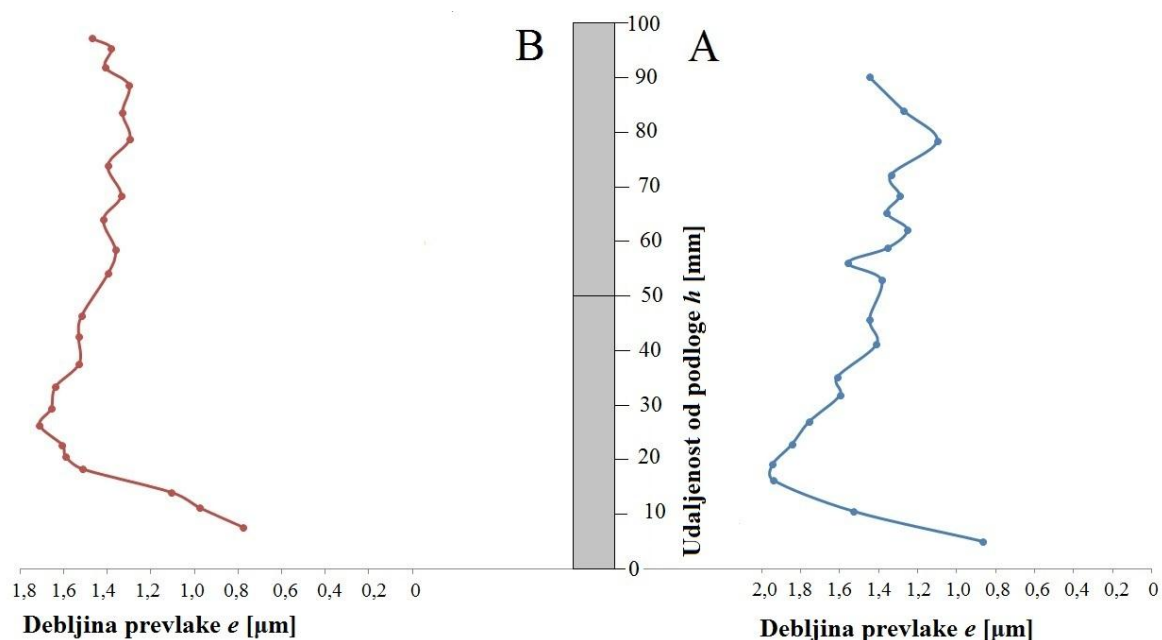
Na temelju podataka dobivenih ispitivanjem debljine prevlaka koji su dani u prilogu 1 i 2 dobiveni su sljedeći rezultati, prikazani na slikama 3.15, 3.16 i 3.17.



Slika 3.15 Ovisnost debljine TiCN prevlake o udaljenosti od podloge na strani A ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1



Slika 3.16 Ovisnost debljine TiCN prevlake o udaljenost od podloge na strani B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1



Slika 3.17 Raspored debljine TiCN prevlake na stranama A i B duž ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1



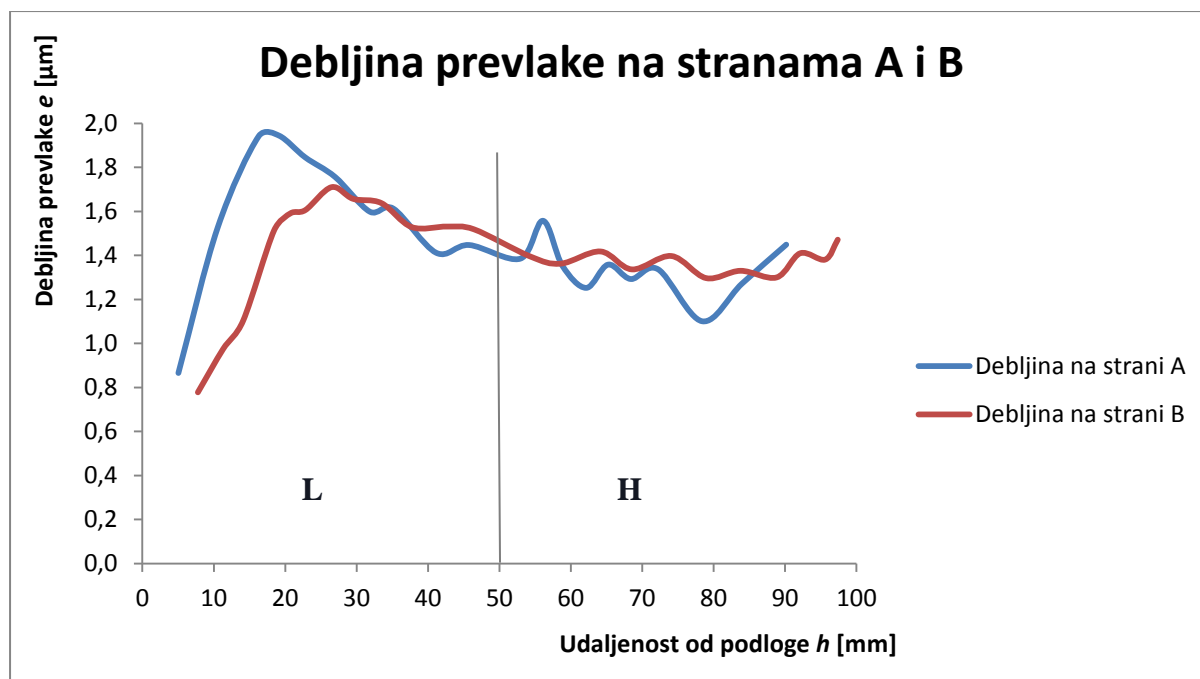
Na slikama 3.15, 3.16 i 3.17 dobiveni rezultati jasno ukazuju na nekoliko zaključaka. Debljina prevlake pri samoj podlozi je vrlo mala te značajno odstupa od prosječne debljine prevlake, što može uvjetovati lošija svojstva prevlake. Trend rasta prevlake povećava se na obje strane do visine  $h \approx 20$  mm, gdje se postiže najveća debljina prevlake na uzorku. Nakon dostignute najveće debljine u području visine 20-25 mm od podloge, debljina prevlake počinje padati gotovo linearno.

Na strani A (strana okrenuta suprotno izvoru plinova) razlika između najveće i najmanje debljine prevlake za udaljenosti  $h > 20$  mm iznosi  $\Delta e_A \approx 0,8 \mu\text{m}$ , na udaljenosti  $\Delta h \approx 60$  mm između točaka maksimuma i minimuma. Ukoliko promatramo područje neposredno do podloge šarže ta razlika iznosi više od  $1 \mu\text{m}$ !

Na strani B (strana okrenuta prema izvoru plinova) razlika između najveće i najmanje debljine prevlake za udaljenosti  $h > 20$  mm iznosi  $\Delta e_A \approx 0,4 \mu\text{m}$  na udaljenosti  $\Delta h \approx 53$  mm između točaka maksimuma i minimuma. Ukoliko promatramo područje neposredno do podloge šarže ta razlika iznosi tek nešto manje od  $1 \mu\text{m}$ !

Ukoliko želimo dobiti prevlaku određene debljine, moramo uzeti u obzir udaljenost od podloge šarže dijela kojeg prevlačimo. Prema dobivenim rezultatima, kod prevlačenja PACVD postupkom, strojni dio koji prevlačimo mora biti odmaknut od podloge šarže barem 20 mm te moramo obratiti pozornost na samu veličinu strojnog dijela kojeg prevlačimo. Ukoliko su dimenzije navedenog dijela relativno velike, parametre moramo podesiti na taj način da na segmentu strojnog dijela koji je najudaljeniji od podloge šarže uređaja dobijemo prevlaku željene debljine, kako bismo spriječili da nam na navedenom segmentu prevlaka bude manje debljine od očekivanog.

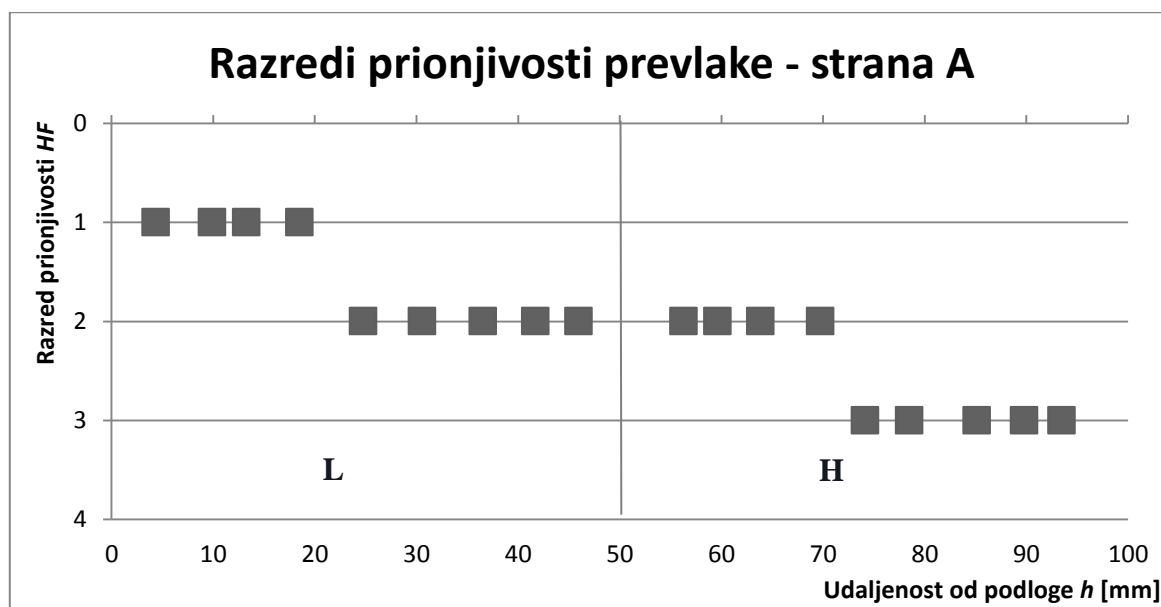
Također, uzimajući u obzir orijentaciju strojnog dijela kojeg prevlačimo dolazimo do rezultata da na strani „A“ uzorka iznosi  $e_{pr.A} = 1,47 \mu\text{m}$ , dok prosječna debljina prevlake na strani „B“ iznosi  $e_{pr.B} = 1,42 \mu\text{m}$ . Navedeni rezultati vjerojatno ne predstavljaju signifikantnu razliku u orijentaciji strojnog dijela kojeg prevlačimo. Međutim, na strani A maksimalna debljina prevlake je veća od maksimalne debljine prevlake na strani B. Također, maksimalna debljina prevlake na strani A je postignuta na manjoj udaljenosti od podloge, nego što je to na strani B. Usporedba debljine prevlake na A i B strani prikazana je dijagramom na slici 3.18.



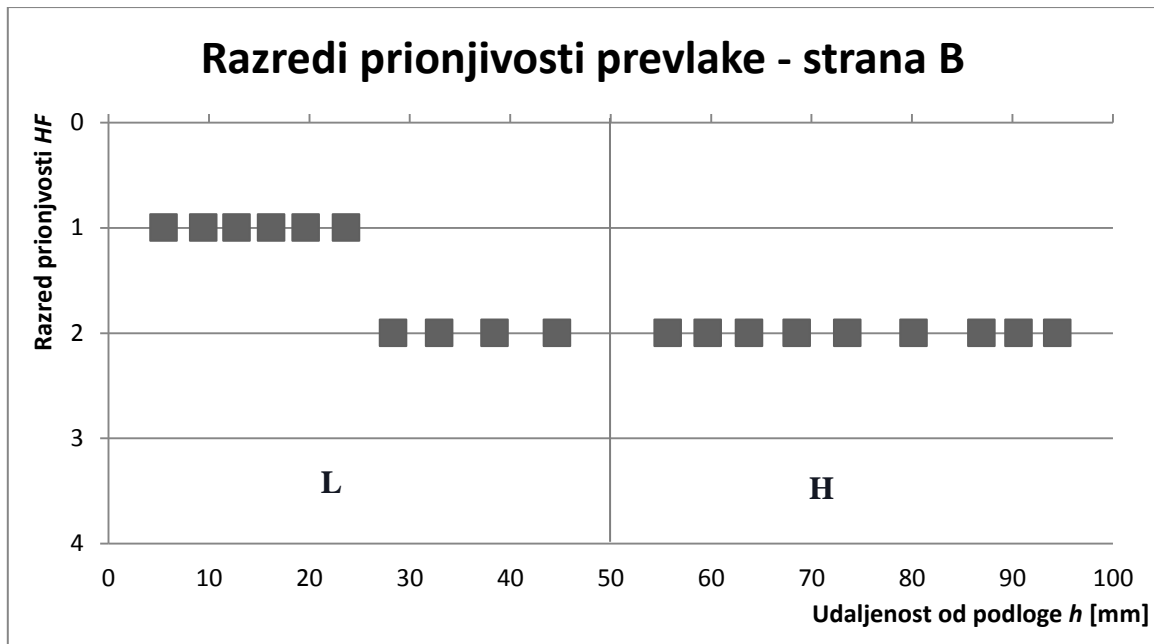
Slika 3.18 Usporedba debljine TiCN prevlake na strani A i B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1

### 3.4.2 Prionjivost TiCN prevlake

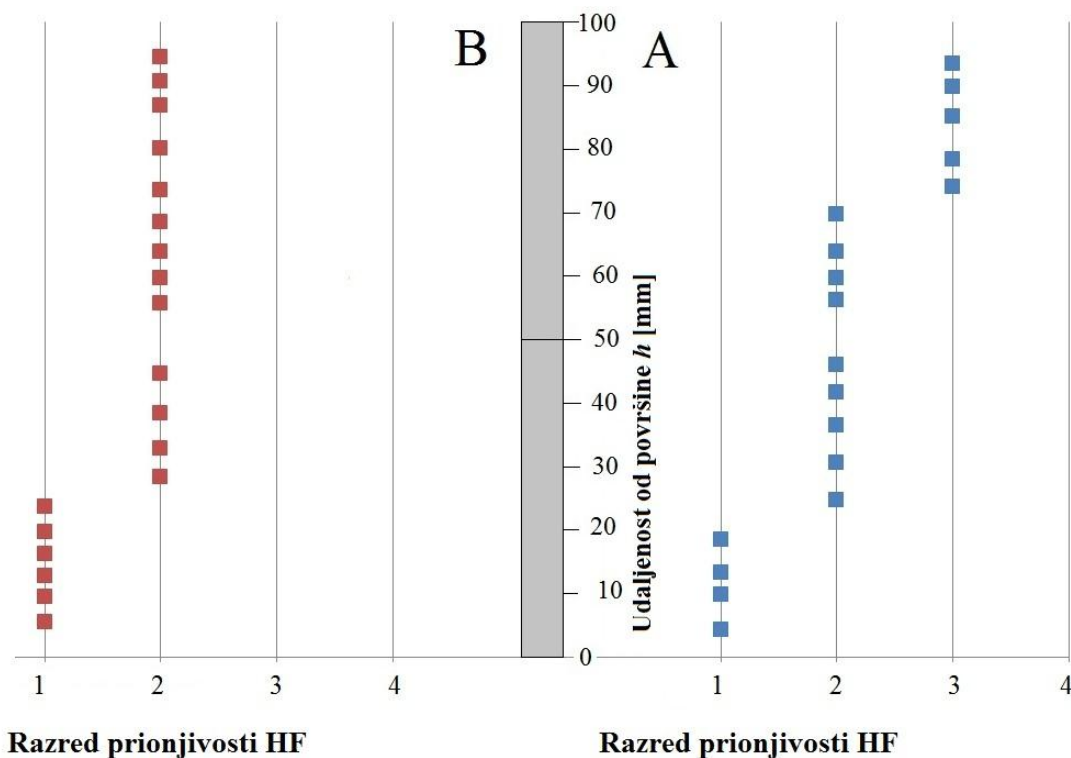
Na temelju podataka dobivenih ispitivanjem prionjivosti prevlake metodom Rockwell C koji su dani u prilogu 3 i 4 dobiveni su sljedeći rezultati prikazani na slikama 3.19 i 3.20 i 3.21.



Slika 3.19 Ovisnost prionjivosti TiCN prevlake o udaljenosti od podloge na strani A ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1



Slika 3.20 Ovisnost prionjivosti TiCN prevlake o udaljenosti od podloge na strani B ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1



Slika 3.21 Raspored prionjivosti TiCN prevlake na stranama A i B duž ispitnog uzorka od čelika X37CrMoV5-1

Iz dobivenih dijagrama vidljiva je promjena u prionjivosti prevlake po visini  $h$ , kao i razlika u orijentaciji uzorka. U oba slučaja, odnosno na obje strane uzorka, do visine  $h \approx 20$  mm prionjivost je izvrsna (razred HF1), bez ikakvih mikropukotina, a pogotovo bez delaminacije same prevlake. Nakon navedene visine, odnosno u području  $h > 20$  mm kvaliteta prevlake pada u drugi razred prionjivosti (HF2), pokazujući manji broj mikropukotina oko otiska, no i dalje bez delaminacije.

Veću razliku u orijentaciji bilježimo tek na visini iznad 70 mm, gdje na strani A uzorka opet dolazi do pada kvalitete prionjivosti prevlake te prevlaka pada u treći razred prionjivosti (HF3), dok na strani B uzorka taj pad nije zabilježen. Iz tog proizlazi zaključak kako je prionjivost prevlake bolja na strani koja je direktno izložena struji plinova.

Kod prevlačenja strojnih dijelova, ove rezultate valja uzeti u obzir te kao i kod debljine prevlake naročito obratiti pozornost na strojne dijelove većih dimenzija, budući da je vidljiv značajan pad prionjivosti prevlake po visini, naročito na strani koja je okrenuta suprotno mjestu ulaza plinova u retortu. Na uzorcima u ovom eksperimentu prionjivost spada u zadovoljavajuće razrede, te je prevlaka kao takva potpuno upotrebljiva u ovom slučaju, međutim, kod većih strojnih dijelova može se dogoditi da na većim udaljenostima od podloge šarže prionjivost bude neprihvatljiva, odnosno da padne u razred HF5 ili HF6 (slika 3.14).

## 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje utjecaja šaržiranja dijelova na svojstva prevlaka dobivenima PACVD postupkom.

Na temelju rezultata ispitivanja utvrđen je utjecaj položaja uzoraka na debljinu prevlake. S povećanjem udaljenosti od podloge šaržirne naprave uređaja za prevlačenje dolazi do smanjenja debljine TiCN prevlake. Također, rezultati pokazuju kako je debljina TiCN prevlake bliže podlozi šarže izrazito manja od očekivane vrijednosti. Imajući to na umu, kod prevlačenja PACVD postupkom potrebno je dio koji prevlačimo odmaknuti od same podloge šarže u cilju dobivanja jednolike debljine prevlake. Utvrđeno je i da orijentacija uzoraka s obzirom na mjesto ulaska plinova na prevlačenje nema značajnog utjecaja na debljinu TiCN prevlake.

Ispitivanje prionjivosti TiCN prevlake HRC metodom pokazalo je kako prionjivost TiCN prevlake na uzorku nije jednaka po cijelom presjeku. Kod prionjivosti prevlake naročito valja obratiti pažnju na orijentaciju strojnog dijela prilikom prevlačenja imajući na umu kako će strana koja je okrenuta suprotno mjestu ulaska plinova u retortu odnosno okrenuta prema središnjem dijelu uređaja za prevlačenje imati lošija svojstva u pogledu prionjivosti od strane koja je direktno okrenuta prema izvoru plinova za prevlačenje.

Budući da je u su u ovom radu korištena tek dva uzorka, on daje tek osnovni uvid u stanje u pogledu utjecaja šaržiranja na svojstva prevlaka. Iz ovog rada može se zaključiti kako šaržiranje ima utjecaja na svojstva PACVD prevlaka, ali ne daje nikakav matematički izraz kojim bi se ono moglo spriječiti. Ispitivanje provedeno u ovom radu potrebno je dodatno proučiti te napraviti detaljnu analizu podataka.

---

## LITERATURA

- [1] Gojić, M.: Površinska obradba materijala, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [2] PVD/PACVD Technology and Equipments of Hauzer Techno Coating, [https://www.ihico.jp/var/ezwebin\\_site/storage/original/application/11d014270c4ae1bd3b0709cda36124d7.pdf](https://www.ihico.jp/var/ezwebin_site/storage/original/application/11d014270c4ae1bd3b0709cda36124d7.pdf), 3.12.2015.
- [3] Stupnišek, M.; Cajner F.: Osnove toplinske obradbe metala, Sveučilište u Zagrebu, 2001.
- [4] Lugmair, C., Kullmer, R., Nöbauer, R., Müller, T., Mitterer, C., Stoiber, M. Badisch, E.,. PACVD Hard Coatings For Industrial Applications, Surface & Coatings Technology 2004.
- [5] Martin P.M.: Handbook of deposition technologies, Elsevier Inc., 2010.
- [6] Mattox D.M.: Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings, Surface and Coatings Technology, vol. 81, pp. 8-16, 1996.
- [7] He Y., Apachitei I., Zhou J., Walstock T., Duszczuk J.: Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings, Surf. Coatings Technol., vol. 201, pp. 2534–2539, 2006.
- [8] <http://www.hannibalcarbide.com/technical-support/titanium-coatings.php>, 5.1.2016.
- [9] <http://www.tincoat.net/ticn.html>, 5.1.2016.
- [10] Raoufi M., Mirdamadi Sh., Mahboubi F., Ahangarani Sh., Mahdipoor M.S., Elmkhah H.: Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD derived TiN nanostructured films, Surface and Coating Tech., vol. 205, pp. 4980.-4984., 2011.
- [11] Müller K.B.: Deposition of hard films on hot-working steel dies for aluminium, Journal of Materials Processing Technology, vol. 130-131, pp. 432-437., 2002.
- [12] Korisničke upute kalotestera, TRIBOtechnik
- [13] Kraut B.: Strojarski priručnik, Tehnička knjiga Zagreb, 1987.
- [14] [http://www.techmart.com.hk/en\\_Technology\\_NewsInfo.asp?id=1028](http://www.techmart.com.hk/en_Technology_NewsInfo.asp?id=1028), 8.2.2016

## PRILOG

## Prilog 1 Vrijednosti debljine prevlake za stranu A uzorka

Strana A				
L	D [ $\mu\text{m}$ ]	d [ $\mu\text{m}$ ]	e [ $\mu\text{m}$ ]	h[mm]
1	830,15	776,26	0,87	5,04
2	852,66	757,84	1,53	10,55
3	868,35	748,29	1,94	16,28
4	882,67	764,67	1,94	19,15
5	824,69	703,96	1,85	22,79
6	845,16	733,97	1,76	27
7	862,89	764,67	1,60	31,85
8	824,69	720,33	1,61	35,15
9	864,26	778,31	1,41	41,15
10	848,57	758,53	1,45	45,76
H	x [ $\mu\text{m}$ ]	y [ $\mu\text{m}$ ]	e [ $\mu\text{m}$ ]	h [mm]
1	642,56	53,89	1,39	52,93
2	704,64	55,25	1,56	56,11
3	563,44	60,03	1,35	58,82
4	596,18	52,52	1,25	62,17
5	672,58	50,48	1,36	65,22
6	615,28	52,52	1,29	68,4
7	620,05	53,89	1,34	72,23
8	720,33	38,2	1,10	78,4
9	590,04	53,89	1,27	83,98
10	570,94	63,44	1,45	90,17

## Prilog 2 Vrijednosti debljine prevlake za stranu B uzorka

<b>Strana B</b>				
<b>L</b>	<b>D [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>d [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>e [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>h[mm]</b>
1	838,34	790,59	0,78	7,77
2	842,43	782,4	0,98	11,32
3	892,91	828,79	1,10	14,12
4	850,61	756,49	1,51	18,43
5	858,8	760,57	1,59	20,72
6	812,41	706,68	1,61	22,84
7	886,77	784,45	1,71	26,49
8	871,08	770,12	1,66	29,5
9	877,22	778,31	1,64	33,48
10	832,2	734,65	1,53	37,72
11	854,71	759,89	1,53	42,68
12	780,25	675,99	1,52	46,45
<b>H</b>	<b>x [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>y [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>e [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>h [mm]</b>
1	664,1	52,52	1,40	54,31
2	818,55	41,61	1,36	58,57
3	775,58	45,7	1,42	64,17
4	844,47	39,56	1,34	68,57
5	853,34	40,93	1,40	74,09
6	709,41	45,7	1,30	78,95
7	810,37	41,03	1,33	83,77
8	626,88	51,84	1,30	88,83
9	629,95	55,94	1,41	92,13
10	766,03	45,07	1,38	95,63
11	733,63	50,14	1,47	97,39



## Prilog 3 Razredi prionjivosti prevlake za stranu A uzorka

Strana A		
L	HF	h [mm]
1	1	4,35
2	1	9,90
3	1	13,25
4	1	18,50
5	2	24,75
6	2	30,55
7	2	36,55
8	2	41,70
9	2	45,95
H	HF	h [mm]
1	2	56,28
2	2	59,63
3	2	63,83
4	2	69,73
5	3	74,13
6	3	78,48
7	3	85,13
8	3	89,78
9	3	93,48

## Prilog 4 Razredi prionjivosti prevlake za stranu B uzorka

<b>Strana B</b>		
<b>L</b>	<b>HF</b>	<b>h [mm]</b>
1	1	5,50
2	1	9,45
3	1	12,75
4	1	16,20
5	1	19,65
6	1	23,65
7	2	28,35
8	2	32,95
9	2	38,45
10	2	44,65
<b>H</b>	<b>HF</b>	<b>h [mm]</b>
1	2	55,68
2	2	59,68
3	2	63,78
4	2	68,53
5	2	73,58
6	2	80,18
7	2	86,93
8	2	90,63
9	2	94,48

Fotografije otisaka na svjetlosnom miroskopu mogu se naći na CD-u priloženom uz rad.