

Ispitivanje utjecaja orijentacije prevučene površine na prionjivost i nanotvrdoću prevlake PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad

Radas, Patrik

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:235:816298>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Patrik Radas

Zagreb, 2017

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr.sc.Darko Landek, izv.prof.

Student:

Patrik Radas

Zagreb, 2017

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

Zahvaljujem se svom mentoru, izv.prof.dr.sc. Darku Landeku, na stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada i ukazanom strpljenju. Također se zahvaljujem dr.sc. Saši Kovačiću na pruženoj stručnoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji na pomoći i bezbrižnom školovanju .

Patrik Radas



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: **Patrik Radas** Mat. br.: 0035194537

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

Ispitivanje utjecaja orijentacije prevučene površine na prionjivost i nanotvrdoću prevlake PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad

Naslov rada na engleskom jeziku:

Examination the influence of orientation coated surface on adherence and nano hardness of coating PACVD TiN on tool steel for hot work

Opis zadatka:

Postupkom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) proizvode se površinski slojevi specifičnih svojstava na konstrukcijskim dijelovima i alatima. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija u radu treba opisati provedbu postupka PACVD i analizirati djelovanje utjecajnih čimbenika na prionjivost prevlake TiN na podlogu od alatnog čelika za topli rad.

U eksperimentalnom dijelu rada planirati i provesti ispitivanja utjecaja orijentacije i visine prevučene površine na nanotvrdoću, prionjivost i faktor trenja prevlake TiN na podlozi od alatnog čelika za topli rad X37CrMoV5-1. Ispitivanje nanotvrdoće provesti s različitim opterećenjima indentora. Ispitivanja prionjivosti i faktora trenja provesti metodom brazdanja. Analizirati utjecaj orijentacije prevučene površine na nanotvrdoću, faktor trenja i prionjivosti prevlake te preporučiti optimalnu orijentaciju površine za nanošenje prevlake TiN za podlogu ispitivanog čelika.

Zadatak zadan:

30. studenog 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Rok predaje rada:

1. rok: 24. veljače 2017.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.

3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.

3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

v.d. predsjednika Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

Sadržaj

Sadržaj.....	I
Popis slika	III
Popis tablica	V
Popis priloga.....	VI
Popis oznaka.....	VII
Sažetak	VIII
Summary	IX
1. Uvod.....	1
TEORIJSKI DIO	2
2. Prevlačenje u parnoj fazi	3
2.1. PVD postupak	3
2.2. CVD postupak	5
2.3. PACVD postupak prevlačenja	9
2.3.1. PACVD prevlake.....	11
2.3.1.1. Titan Nitrid prevlake	11
2.3.1.2. Dijamantu slična prevlaka	12
2.3.1.3 Titan karbon nitrid prevlake	13
2.3.1.4. Titan bor nitrid prevlake.....	14
2.4. Utjecajni čimbenici na adhezivnost TiN prevlaka	15
2.4.1. Utjecaj površinske hrapavosti i debljine prevlake.....	15
2.4.2. Utjecaj omjera plinske mješavine dušika i vodika na stupanj adhezivnosti prevlake	15
2.4.3. Utjecaj napona plazme na adhezivnost prevlake.....	16
2.4.3 Utjecaj energije iona na svojstvo prevlake.....	16
3. Karakterizacija prevlaka.....	18

3.1. Ispitivanje nanotvrdoće	18
3.2. Ispitivanje brazdanjem	19
EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
4.1 Priprema ispitnog uzorka i provedba prevlačenja	23
4.2 Karakterizacija prevlake TiN	26
4.3 Određivanje prionjivosti prevlake TiN metodom brazdanja.....	27
4.4. Određivanje nanotvrdoće prevlake TiN	32
4.5. Određivanje faktora trenja metodom ispitivanja brazdanjem	36
5. Zaključak	41
6. Literatura	42
7. Prilozi	44

Popis slika

Slika 2.1. Shematski prikaz fizikalnog taloženja iz parne faze (P-čestice, g-plinovito stanje, s-čvrsto stanje)[2].....	4
Slika 2.2. Shema uređaja za PVD postupak [3]	4
Slika 2.3. Shematski prikaz pojedinih faza CVD procesa [2]	5
Slika 2.4. Shematski prikaz postrojenja za nanošenje prevlaka CVD postupkom [2]	6
Slika 2.5. Shematski prikaz opreme za PACVD postupak [2].....	10
Slika 2.6. Primjena TiN prevlake [5]	11
Slika 2.7. Primjena DLC prevlake [5].....	12
Slika 2.8. Primjena TiCN prevlake [5].....	13
Slika 2.9. Primjena TiBN prevlake [5].....	14
Slika 2.10. Stupanj adhezivnosti TiN prevlake na alatnom čeliku za hladni u ovisnosti o omjeru N ₂ /H ₂ [11]	15
Slika 2.11. Adhezivnost TiN prevlake na različitim pulsirajućim naponima plazme [12]	16
Slika 2.12. Veza morfologije prevlake i parametara prevlačenja [13].....	17
Slika 3.1. Način mjerenja tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [14]	18
Slika 3.2. Shematski prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom brazdanja [14].....	19
Slika 3.3. Karakteristični događaji i kritične sile ispitivanja prionjivosti brazdanjem [14].....	20
Slika 3.4. Ovisnost koeficijenta trenja i sile trenja o normalnoj sili kod ispitivanja brazdanjem	20
Slika 3.5. Akustička emisija za vrijeme ispitivanja brazdanjem	21
Slika 3.6. Prikaz dubine prodiranja kod ispitivanja brazdanjem	21
Slika 4.1. Uzorak od čelika X38CrMoV5–3. Oblik i dimenzije uzorka (a) i smještaj u reaktoru PACVD uređaja (b) [13]	23
Slika 4.2. Postupak toplinske obrade i prevlačenja ispitnih uzoraka od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3	24

Slika 4.3. Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i plan ispitivanja TiN prevlake na uzorku od čelika X38CrMoV5–3	26
Slika 4.4. Delaminacije prevlake na tragu dobivenim brazdanjem.....	27
Slika 4.5. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za prednju plohu uzorka	28
Slika 4.6. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za bočnu plohu uzorka...	28
Slika 4.7. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za stražnju plohu uzorka	29
Slika 4.8. Ovisnost kritične sile L_{c4} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe uzorka.....	30
Slika 4.9. ANOVA analiza prionjivosti između pojedinih ploha uzorka.....	30
Slika 4.10. ANOVA analiza prionjivosti po visini uzorka.....	31
Slika 4.11. Ovisnost kritične sile L_{c5} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe uzorka.....	31
Slika 4.12. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za prednju plohu uzorka	32
Slika 4.13. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za bočnu plohu uzorka.....	33
Slika 4.14. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za stražnju plohu uzorka	33
Slika 4.15. ANOVA analiza nanotvrdoće između pojedinih ploha uzorka.....	34
Slika 4.16. ANOVA analiza nanotvrdoće po visini uzorka	35
Slika 4.17. Faktor trenja za prednju plohu uzorka na visini od 10 mm.....	37
Slika 4.18. Faktor trenja za prednju plohu uzorka na visini od 170 mm.....	37
Slika 4.19. Faktor trenja za bočnu plohu uzorka na visini od 10 mm	38
Slika 4.20. Faktor trenja za bočnu plohu uzorka na visini od 170 mm	38
Slika 4.21. Faktor trenja za stražnju plohu uzorka na visini od 10 mm.....	39
Slika 4.22. Faktor trenja za stražnju plohu uzorka na visini od 170 mm	39
Slika 4.23. Usporedba faktora trenja između ploha uzorka na visini od 10 mm	40
Slika 4.24. Usporedba faktora trenja između ploha uzorka na visini od 170 mm	40

Popis tablica

Tablica 4.1. Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 (RPU 1.2367) [16].....	23
Tablica 4.2. Parametri postupka PACVD za nanošenje prevlake TiN.....	25
Tablica 4.3. Parametri ispitivanja prevlake TiN metodom brazdanja.....	27

Popis priloga

Prilog 1. Kritične sile L_c za prednju, bočnu i stražnju plohu ispitnog uzorka	44
Prilog 2. Vrijednosti nanotvrdoće (HV 0,025) za prednju, bočnu i stražnju plohu uzorka.....	45

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
HV	-	tvrdća po Vickersu
μ	-	faktor trenja
L_{ci}	N	kritična sila oštećivanja prevlake

Sažetak

. U radu su ispitana svojstva prevlake TiN nanešene PACVD postupkom (plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze) na alatni čelik za topli rad X38CrMoV5–3. Analiziran je utjecaj položaja i orijentacije uzorka na adhezivnost, faktor trenja i nanotvrdoću prevlake TiN. Prionjivost i faktor trenja prevlake TiN je ispitani su metodom brazdanja, dok je nanotvrdoća ispitana metodom Vickers. Iz rezultata ispitivanja utvrđeno je da orijentacija prevlaćene površine u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova značajno ne utječe na kvalitetu prionjivosti, nanotvrdoću i faktor trenja prevlake. Međutim, na navedena svojstva potvrđen je značajan utjecaj udaljenosti ispitnog mjesta od donje površine uzorka kojom se oslanja na katodu PACVD uređaja. Utvrđeno je da se najbolja prionjivost TiN prevlake postiže na udaljenosti 30 mm od donje površine uzorka.

Ključne riječi: PACVD, prionjivost, nanotvrdoća , faktor trenja, TiN prevlaka.

Summary

This thesis examined the properties of TiN coatings deposited onto hot work tool steel X38CrMoV5-3 using PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). The influence of the position and orientation of the sample on the adhesion, friction factor and nano-hardness of the TiN coating was examined. The adhesion and friction factor of the TiN coating was tested using the scratch test, while nano-hardness has been tested using the Vickers method. From the results it was concluded that the orientation of the coated surface relative to the drift direction of the reactive gas does not significantly affect adhesion strength, friction factor or nano-hardness of the coating. However, the influence of distance of the test sample from the lower surface which rests on the cathode of the PACVD device on the above mentioned properties has been confirmed. It was determined that the best adhesion of the TiN coating is achieved at a distance of 30 mm from the bottom surface of the sample.

Keywords: PACVD, adhesion, nano-hardness, friction factor, TiN coating.

1. Uvod

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata veoma često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji a time i na ekonomičnost primjene. Iz tog se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama modificiranja i prevlačenja površina. U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda. [1].

U posljednje je vrijeme posebno intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izrade konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i alatima imaju niži koeficijent trenja i višestruko dužu trajnost nego neprevučeni dijelovi. Postupcima prevlačenja u parnoj fazi nanose se stabilni i tvrdi spojevi koji spadaju u podskupine neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B₄C, SiC,...), oksidne keramike (Al₂O₃, TiO₂,...), metaloorganskih spojeva Me:CH (WC,...) te dijamantu sličnog ugljika (DLC - Diamond Like Carbon). U primjeni su postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD) [1].

U provedbi PACVD postupka zamijećena je promjena kvalitete prionjivosti prevlake ovisne o položaju na smjeru nastrujavanja reaktivnih plinova i visini na kojoj se uzorak nalazi u reaktoru uređaja[13]. Ovisnost adhezivnosti i debljine prevlake TiN na alatnom čeliku za topli rad X38CrMoV5-3 uočena u radu [13] ovdje će se proširiti ispitivanjem prionjivosti i faktora trenja TiN metodom brazdanja, te ispitivanjem nanotvrdoće prevlake ovisnih o smjeru nastrujavanja reaktivnih plinova i položaju ispitnog uzorka u odnosu na sapnice za dobavu prekursora Ti₄Cl u reaktoru PACVD uređaja.

TEORIJSKI DIO

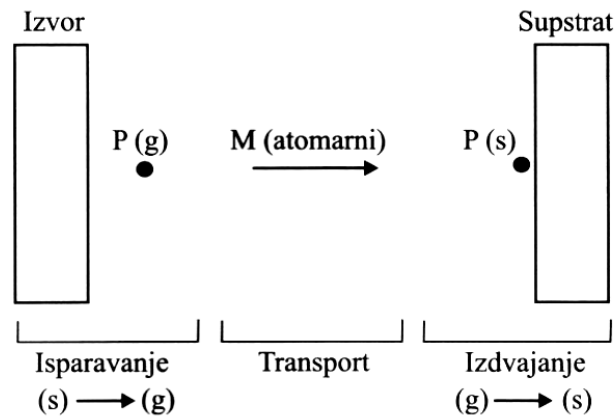
2. Prevlačenje u parnoj fazi

2.1. PVD postupak

PVD (engl., PVD – Physical Vapour Deposition) je tzv. fizikalni postupak nanošenja prevlaka iz parne faze. To znači da se deponirani materijal, dobiven na fizikalni način, iz čvrste faze prenosi (naparivanjem ili naprašivanjem) u parnu fazu, od izvora kroz vakuum ili plazmu na osnovni materijal, gdje se naknadno parna faza kondenzira u obliku tankog filma. Ovim se postupkom mogu postići tanke prevlake od gotovo svih elemenata. Debljina PVD prevlaka je najčešće od 2 do 5 μm za jednoslojne te do 15 μm , za višeslojne prevlake. U nekim slučajevima debljina prevlake može dostići i do 100 μm (npr. CrN prevlaka). Brzina taloženja kod nanošenja PVD prevlaka je 3-18 $\mu\text{m}/\text{h}$. Alati (od brzoreznih čelika) s PVD prevlakama (TiN) za tribološke primjene koriste se od 1980-ih godina. S PVD prevlakama povećava se otpornost na trošenje i kemijska postojanost, smanjuje se faktor trenja, povećava se toplinska otpornost i poboljšava se vizualni izgled proizvoda (dekorativnost).

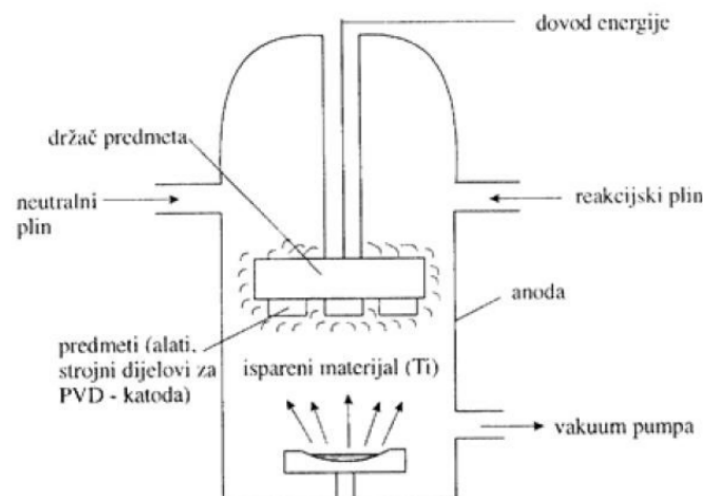
U suvremenoj izradi alata uobičajeno je nanošenje triboloških prevlaka, jer su troškovi zbog zastoja uslijed trošenja alata veći od troškova nanošenja prevlaka. Osim za alatne materijale, tvrdim prevlakama se mogu poboljšati tribološka svojstva nehrđajućih čelika, aluminija, magnezija i Tilegura, koji sve više zamjenjuju klasične materijale (konstrukcijski čelik). Navedenim materijalima je svojstvena mala specifična masa (osim nehrđajućih čelika) i velika čvrstoća, ali i niska tvrdoća i slabija otpornost na abrazijsko trošenje.

Bitne pretpostavke za dobivanje tankih slojeva PVD postupcima su dovoljno dobra prionjivost prevlake i osnovnog materijala te kompaktna morfologija sloja (kompaktni fini kristalni stupnjeviti rast kristala u slojevima). Temperature provedbe PVD postupka su niže od temperatura faznih transformacija (150-500 $^{\circ}\text{C}$) što je omogućilo brzu primjenu ovog postupka. Bitna prednost svih varijanti PVD postupaka je mogućnost nanošenja prevlaka od relativno niske temperature kod koje se ne mijenjaju svojstva osnovnog materijala. Kod svih PVD postupaka nanošenje tankih slojeva provodi se u tri faze (Slika 2.1.) [2].



Slika 2.1. Shematski prikaz fizikalnog taloženja iz parne faze (P-čestice, g-plinovito stanje, s-čvrsto stanje)[2]

Brojne su podjele PVD postupaka, a današnje podjele najčešće uvažavaju dva kriterija: način isparavanja i način naknadnog povećanja stupnja ionizacije. Danas su uglavnom u uporabi postupci naparavanja elektronskim snopom, električnim lukom te katodno naprašivanje. Postupak PVD uobičajeno se primjenjuje za: brzorezne i alatne čelike za topli rad, alate za obradbu metala rezanjem (glodala, svrdla), alate za oblikovanje deformacijom (trnovi, matrice), alate za tlačno lijevanje metala (cilindri, kokile), tvrde prevlake (>500 HV) za alatne materijale, optičke prevlake, prevlake u mikroelektronici, visokotemperaturne poluvodiče, računalnu opremu, u medicini itd. [2]. Shema uređaja za PVD postupak prikazana je na slici 2.2.

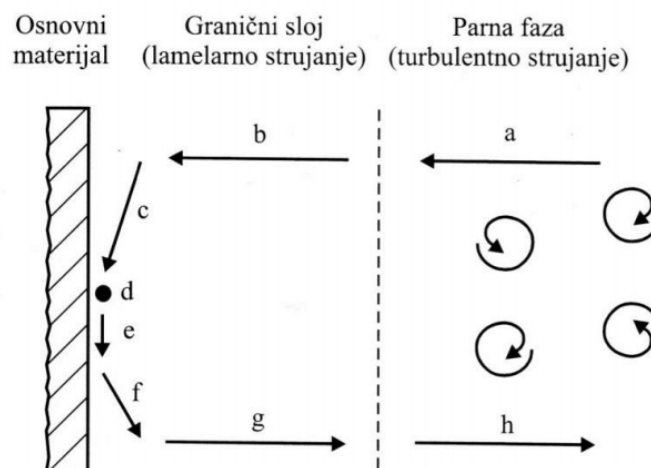


Slika 2.2. Shema uređaja za PVD postupak [3]

2.2. CVD postupak

CVD (engl., Chemical Vapour Deposition) je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem, a obuhvaća interakciju između smjese plinova u aktiviranom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i površine zagrijanog osnovnog materijala (supstrata). Princip postupka CVD temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata (prekursora) i kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim parnim i plinovitim fazama te dobivanje gustog, krutog i stabilnog sloja ili prevlake na zagrijanom supstratu. Ovaj postupak atomarne depozicije daje materijale vrlo visoke čistoće, čija se struktura može kontrolirati na atomarnoj ili nanometarskoj razini.

Danas ova tehnologija ima sve veći značaj u području svemirske i vojne tehnologije te u proizvodnji alata. Osnovni cilj je da se postignu slojevi što veće otpornosti na trošenje i koroziju te da se produži vijek trajanja odrađenih komponenti (vijek trajanja alata povećava se od 50 do 300%). Na taj se način dobivaju spojevi: TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B₄C, SiC, oksidna keramika (Al₂O₃, MoSi₂, ZrO₂, TiO₂) itd. Odvijanje procesa kemijskog neparivanja uključuje istodobno stvaranje pare, njezin transport (difuzijom), nukleaciju i rast filma (metala ili spoja) na osnovnom materijalu ili supstratu (Slika 2.3.). Sve se to odvija istodobno kod ili blizu supstrata. Ugraničnom sloju dolazi do transporta reaktanata i nusprodukata te difuzijskih procesa [2].

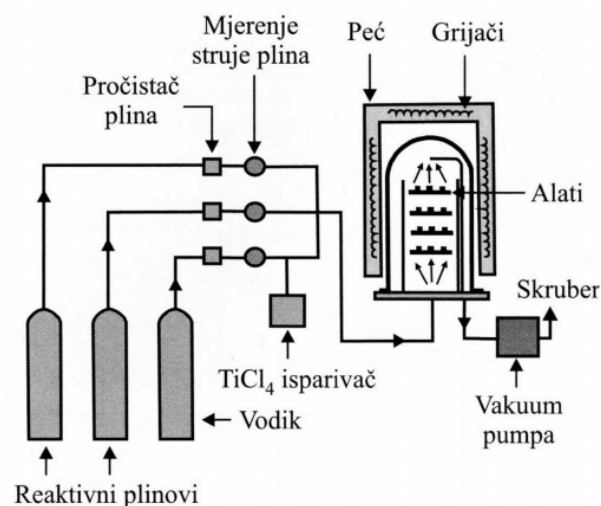


Slika 2.3. Shematski prikaz pojedinih faza CVD procesa [2]

Kod CVD postupka prikazane su faze procesa prevlačenja (Slika 2.3.) [2]:

- [a,h] - isparavanje i transport plinovitih reaktanata, odnosno nusprodukata u plinskoj fazi,
- [b,g] - difuzijski transport reaktanata, odnosno nusprodukata kroz granični sloj (tanki sloj neposredno uz površinu supstrata),
- [c] - adsorpcija plinovitih reaktanata na zagrijanoj površini osnovnog materijala,
- [d] - heterogena reakcija adsorbiranih reaktanata na graničnoj površini plinovito/čvrsto uz stvaranje čvrstog sloja i nusprodukata,
- [e] - površinska difuzija čestica duž zagrijanog supstrata koji stvaraju čvrsti sloj i ugradnja u kristale rastućeg čvrstog sloja,
- [f] - desorpcija plinskih nusprodukata iz graničnog sloja difuzijom ili konvekcijom.

Na površini osnovnog materijala dolazi do adsorpcije reaktanata i odvijanja same kemijske reakcije, uz nastajanje čvrstog spoja. Nakon toga se pojavljuje površinska difuzija i ugradnja čestica, koje stvaraju tvrdi spoj i omogućuju njegov rast. Usporedno se događa desorpcija plinskih nusprodukata s površine osnovnog materijala [2]. Shematski prikaz postrojenja za nanošenje prevlaka CVD postupkom prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Shematski prikaz postrojenja za nanošenje prevlaka CVD postupkom [2]

S obzirom na temperaturno područje, CVD prevlake mogu biti visokotemperaturne, srednjetemperaturne i niskotemperaturne. Visokotemperaturne prevlake CVD su prevlake od tvrdih slojeva na bazi titana: TiC, TiN, Ti(C,N) te prevlake od Al-oksida. Pojedine se prevlake mogu prepoznati na osnovi boje (TiC-srebrnasta boja, TiN-zlatnožuta boja, TiCN-siva boja).

Srednjetemperaturni CVD postupak se odvija u temperaturnom području 700-900°C, a postižu se dobra tribološka svojstva i visoka antikoroziivnost. Kod čelika postupak CVD je visokotemperaturan (800-1000°C) i relativno dugotrajan (1-5 sati) te je nužna provedba naknadne toplinske obradbe [2].

Osnovne prednosti CVD postupka jesu slijedeće [2]:

- dobivaju se homogeni filmovi velike čistoće (99,99-99,999 %), dobre reproducibilnosti i adhezije,
- gustoća prevlake je blizu teorijske gustoće (>99%),
- jeftino predčišćenje površine obratka,
- mogućnost nanošenja vatrootpornih materijala kod temperatura ispod njihovih točki taljenja ili sinteriranja,
- moguća je regulacija veličine zrna, kristalne strukture, morfologije površine i orijentacije promjenom parametara postupka ,
- prevlake mogu rasti na atomarnoj razini na neravnim i glatkim površinama,
- mogućnost stvaranja metastabilnih faza u prevlaci,
- brzina taloženja se može regulirati,
- potrebna oprema je relativno jednostavna i nema potrebe za visokim vakuumom i električki vodljivim supstratom,
- prilagodljivost procesa omogućava promjene sastava prevlake,
- prevlačenje na atmosferskom tlaku je moguće kod relativno jednostavne aparature (ali niski tlakovi daju kvalitetnije prevlake, uključujući i smanjenje rizika od vodikove krhkosti),
- može se postići dobra kontrola stehiometrijskih odnosa elemenata i debljine prevlake itd.

Nedostatci CVD postupka jesu sljedeći [2]:

- visoka temperatura postupka,
- za alatne i konstrukcijske čelike je potrebna naknadna toplinska obrada,
- povećana je opasnost od deformacija pri hlađenju s temperature prevlačenja,
- sigurnosni rizik zbog korištenja toksičnih kemijskih tvari zahtijeva zatvoreni sustav za protok prekursora i neutralizaciju otpadnih tvari iz procesa prevlačenja,
- poteškoće u nanošenju višekomponentnih materijala s kontroliranom stehiometrijom, pri čemu je nužna velika dovedena energija na površinu obratka, posebno kod depozicije pri visokoj temperaturi,
- visoka cijena CVD opreme (visokosofisticirani reaktori i/ili vakuumski sustavi).

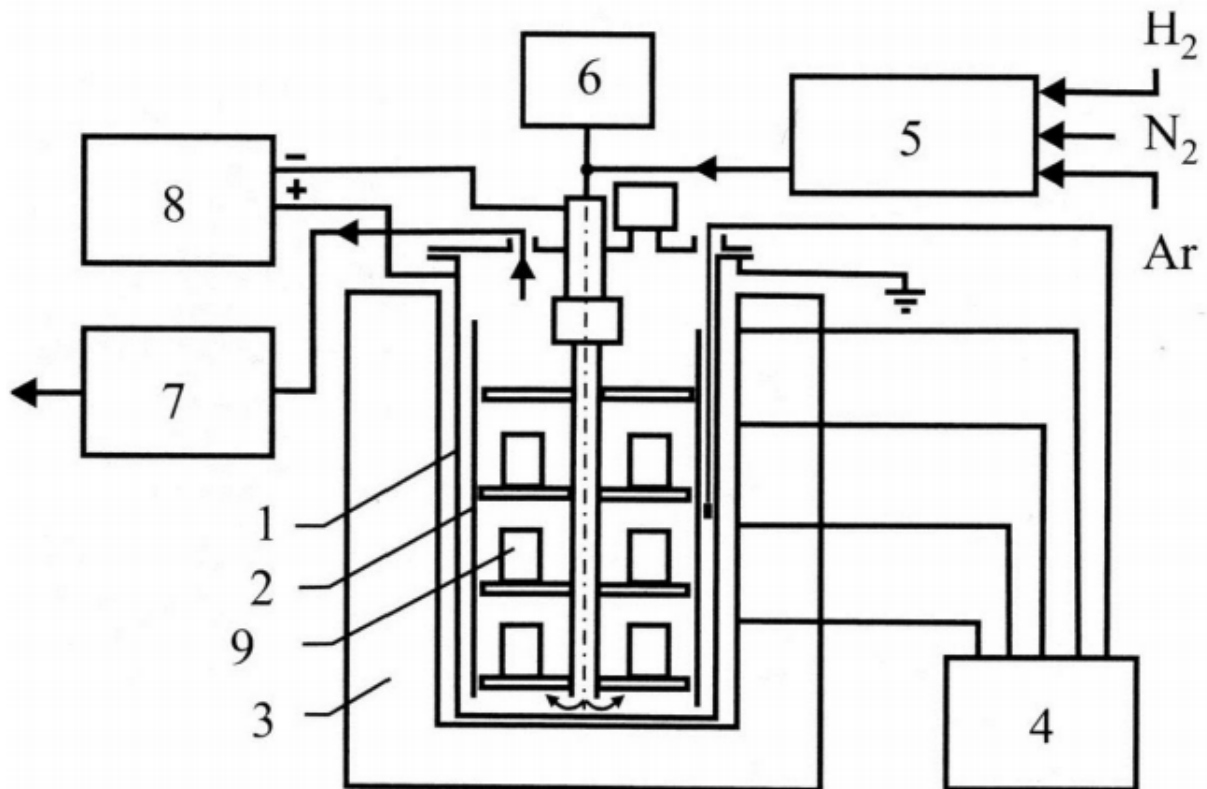
2.3. PACVD postupak prevlačenja

Plazmom potpomognuti CVD (PACVD) postupak prevlačenja koristi energiju elektrona za aktivaciju površine obratka i raspad para prekursora uz provedbu taloženja na nižim temperaturama i brzinama u odnosu na postupak CVD. Dovođenje električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa rezultira dijeljenjem plina pri čemu se proizvodi plazma sastavljena od elektrona i iona. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju u sudaru s elektronima. Pri tome se proizvode kemijski aktivni ione i radikali, koji se potom podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji (kemijska reakcija između dvaju elemenata različitih agregatnih stanja) na površini supstrata ili neposredno pored nje. Iz navedenih kemijskih reakcija nastaju kristali kemijskog spoja prevlake koji se talože na površinu supstrata. Kemijska reakcija taloženja nastaje na temperaturi oko 500°C. Relativno niska temperatura prevlačenja štiti supstrat od značajnijih promjena mehaničkih svojstava i omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionjivošću [1].

Postupak PACVD koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanje osnovnog materijala te aktivaciju kemijskih reakcija. Osnovna prednost ovog postupka je veća brzina taloženja na nižim temperaturama. Stoga se ovim postupkom izbjegava dvostruko kaljenje čelika koje je osnovni nedostatak toplinski aktiviranog postupka CVD.

Postupak PACVD se uobičajeno primjenjuje za nanošenje tankih filmova i prevlaka koje se teško dobivaju uobičajenim CVD ili PVD postupcima, npr. za izradbu dijamantnog filma, dijamantu slične prevlake, nitridne prevlake, npr. kubični BN itd. Na svojstva prevlaka proizvedenih PACVD postupkom utječu: sastav plina, parametri električnog pražnjenja, temperatura supstrata, tlak i volumen plina, predčišćenje itd. Kao primjer navedenog djelovanja u literaturi [2] je utvrđeno da brzina nastajanja TiN sloja na čeliku raste s porastom temperature, a maksimalna debljina sloja se postiže kod tlaka plina od 200 Pa.

Osnovni nedostatak PACVD postupka je taj da se u pravilu ne može proizvesti kemijski čista prevlaka, bez prisustva atoma zaostalih od raspada prekursora te relativno viša cijena provedbe u odnosu na CVD postupak zbog uporabe vakuumske sustava za proizvodnju plazme i reaktora za održavanje plazme. [2]. Shematski prikaz opreme za PACVD postupak je na slici 2.5.



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

Slika 2.5. Shematski prikaz opreme za PACVD postupak [2]

Parametri PACVD procesa jesu sljedeći [1]:

- temperatura supstrata: 300°C; 500 – 600°C,
- tlak: 10⁻³ Pa; 10 – 1000Pa,
- napajanje generatora plazme: istosmjerna ili izmjenična struja različitih frekvencija,
- debljina sloja prevlake: 1-10 μm,
- prevlake: TiN, TiBN, TiC, TiCN, TiAlN, Al₂O₃, DLC (eng. *Diamond Like Carbon*)
- reakcijski plinovi: N₂, H₂, Ar, CH₄, CO₂,
- prekursori: TiCl₄, AlCl₃,

2.3.1. PACVD prevlake

2.3.1.1. Titan Nitrid prevlake

Titan nitrid (TiN) jedan od prvih prevlaka uspješno dobivenih PACVD postupkom. Prevlaka TiN posjeduje izvrsna fizička i mehanička svojstva, uključujući visoku tvrdoću, otpornost na trošenje, te kemijsku inertnost. TiN prevlaka također može smanjiti trenje između alata i uzorka, smanjuje zagrijavanje površine i povećava vijek alata. Ako se koristi TiCl_4 kao prekursor prevlaka TiN se može nanositi već na temperaturi od 300°C , ali snižavanjem temperature, povisuje se sadržaj klora u prevlaci. Visok udjel Cl utječe na otpornost na koroziju. Korištenjem vodika može se smanjiti koncentracija Cl na 1% na 200°C [4].

Primjena TiN prevlake vidljiva je na slici 2.6 [5]:

- osnovna prevlaka za rezne alate,
- alati za bušenje i hladno oblikovanje,
- prevlaka za materijale s niskom tvrdoćom.

Svojstva prevlake TiN jesu slijedeće [5]:

- mikrotvrdoća 2500HV 0,025,
- debljina sloja 1-6 μm ,
- faktor trenja $\mu=0,4$,
- temperatura prevlačenja $\vartheta=150-600^\circ\text{C}$,
- radna temperatura $\vartheta=600^\circ\text{C}$,
- zlatna boja prevlake.



Slika 2.6. Primjena TiN prevlake [5]

2.3.1.2. Dijamantu slična prevlaka

Dijamantu slična prevlaka (*Diamond Like Carbon, DLC*) ima atraktivna svojstva kao što su niski faktor trenja, visoka otpornost na trošenje, kemijska inertnost, visoka električni otpor. Struktura i tribološke karakteristike DLC filmova ovise o procesu taloženja, koncentraciji vodika, i kemijskim vezama. Taloženje se provodi u ambijentu koji sadrži 10-50% vodika koji je potreban da se dobiju željena svojstva DLC prevlaka. Udjel vodika određuje strukturu prevlake, pasivira veze u amorfnim strukturama, poboljšava optička i električna svojstva te smanjuje unutarnja naprezanja [4].

Primjena DLC prevlake vidljiva je na slici 2.7 [5]:

- prevlaka za tvrde metale,
- prevlaka za alate za obradu grafita,
- prevlaka za alate za obradu neželjeznih metala itd..

Karakteristike DLC prevlake [5]:

- mikrotvrdoća 4000-7000HV 0,025 ,
- debljina sloja 1-3 μm ,
- faktor trenja $\mu=0,05-0,15$,
- temperatura prevlačenja $\vartheta=80-200^{\circ}\text{C}$,
- radna temperatura $\vartheta=300^{\circ}\text{C}$,
- crna boja prevlake.



Slika 2.7. Primjena DLC prevlake [5]

2.3.1.3 Titan karbon nitrid prevlake

Tvrda prevlaka kao što je TiCN se koristi u raznim industrijama i to u mikroelektronici i zrakoplovnoj zbog jedinstvenih svojstva kao što su visoka tvrdoća i modul elastičnosti, niski faktor trenja, visoka otpornosti na koroziju i trošenje, dobra električna i toplinska vodljivost, te visoka temperatura taljenja [6]. Porast vijeka trajanja alata s TiCN prevlakom je do 300% duži [7]. Primjena TiCN prevlake vidljiva je na slici 2.8.[5]:

- alati opterećeni na visoka mehanička naprezanja,
- alati za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje,
- prevlačenje provrta.

Karakteristike TiCN prevlake jesu slijedeće [5]:

- mikrotvrdoća 3000HV 0,025,
- debljina sloja 2-3 μm ,
- koeficijent trenja $\mu=0,3$,
- temperatura prevlačenja $\vartheta=520^{\circ}\text{C}$,
- radna temperatura $\vartheta=500^{\circ}\text{C}$,
- žuta boja prevlake.



Slika 2.8. Primjena TiCN prevlake [5]

2.3.1.4. Titan bor nitrid prevlake

TiBN prevlaka je pokazala visoku vrijednost nanotvrdoće uz dobru otpornost na koroziju i duži eksploatacijski vijek alata u usporedbi prevlakama proizvedenim u postupku CVD i PVD[8]. Dodatkom bora u TiN prevlake, dokazano je da poboljšava strukturna, mehanička i tribološka svojstva [9].

Primjena TiBN prevlake vidljiva je na slici 2.9.[5]:

- alati opterećeni na visoka mehanička naprezanja,
- alati za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje,
- prevlačenje kalupa za tlačni lijev neželjeznih metala

Karakteristike TiBN prevlake jesu sljedeće [5] :

- mikrotvrdoća 3500HV 0,025,
- debljina sloja 4 μm ,
- koeficijent trenja $\mu=0,5$,
- temperatura prevlačenja $\vartheta < 600\text{ }^\circ\text{C}$,
- radna temperatura $\vartheta = 800\text{ }^\circ\text{C}$,
- siva boja prevlake.



Slika 2.9. Primjena TiBN prevlake [5]

2.4. Utjecajni čimbenici na adhezivnost TiN prevlaka

Prionjivost prevlake jedno je od najvažnijih svojstva prevlake jer ako ne postoji dovoljna adhezivnost prema podlozi, sva ostala svojstva (mehanička, tribološka, kemijska) neće doći do izražaja. Loša prionjivost prevlake vodi do prekomjernog trošenja alata i skraćenja vijeka trajanja alata.

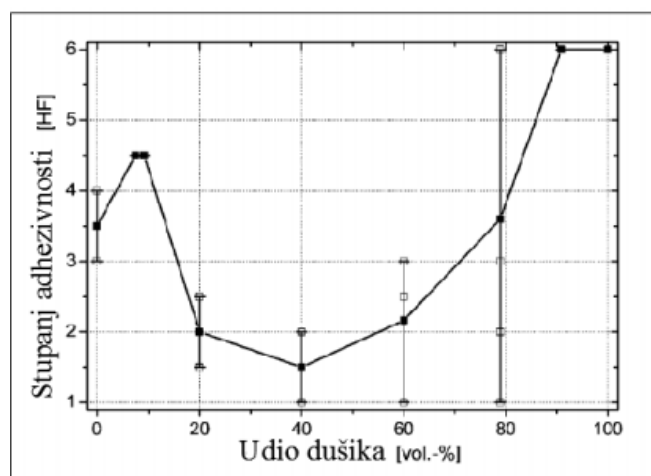
2.4.1. Utjecaj površinske hrapavosti i debljine prevlake

U istraživanju [10] provedena su ispitivanja utjecaja površinske hrapavosti i debljine prevlake TiN na njenu adhezivnost na podlozi od čelika. Istraživanje je pokazalo da povećanjem hrapavosti podloge adhezivnost prevlake snižava, što ukazuje na važnost pripreme površine prije samog prevlačenja.

Uspoređivanjem tri različite debljine prevlake (1,5 μm , 3 μm i 5 μm) došlo se do zaključka da je najpovoljnija debljina prevlake, u smislu najveće adhezivnosti, oko 3 μm što može ukazivati na postojanje određene optimalne debljine prevlake za određenu podlogu.

2.4.2. Utjecaj omjera plinske mješavine dušika i vodika na stupanj adhezivnosti prevlake

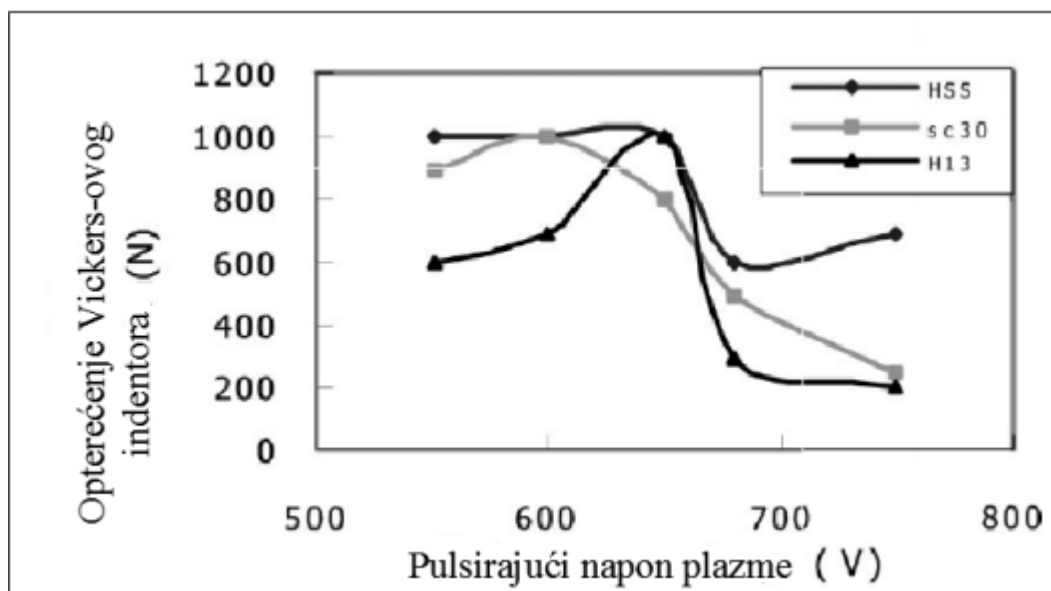
Različite omjeri komponenti plinske mješavine (Ar, N₂, H₂, CH₄) se mogu koristiti za prevlačenje PACVD TiN prevlake za alatnim čelicima. Na slici 2.10. se može vidjeti kako prionjivost prevlake (adhezivnost) ovisi o udjelu dušika. Najbolji stupanj adhezivnosti (HF 1–2) je postignut za plinsku mješavinu u omjeru udjela od 40% N₂ naprema 60 % udjela H₂, dok je najlošiji stupanj adhezivnosti (HF 6) postignut s više od 80 % N₂.



Slika 2.10. Stupanj adhezivnosti TiN prevlake na alatnom čeliku za hladni u ovisnosti o omjeru N₂/H₂ [11]

2.4.3. Utjecaj napona plazme na adhezivnost prevlake

U cilju dobivanja homogene prevlake, važnu ulogu ima utjecaj pulsirajućeg napona plazme. Na raznim prevučeni čelicima (brzorezni čelik, alatni čelik za topli rad AISI H13) i sinteriranom karbidu (SC30), TiN prevlake proizvedene na većem pulsirajućem naponu imaju povećano zrno i manju tvrdoću, iako se brzina prevlačenja povećava u odnosu na prevlačenje pri smanjenom pulsirajućem naponu. Adhezivnost prevlake TiN se smanjuje s povećanjem pulsirajućeg napona. Stvaranje međusloja između podloge i prevlake povećava adhezivnost prevlake, uz primjenu napona plazme nižeg od 650V. Treba napomenuti da je adhezivnost prevlake na slici 2.11. određena utiskivanjem Vickers-ovog indentora uz promjenljivo opterećenje. Pri tome je kao kriterij adhezivnosti pretpostavljena sila utiskivanja indentora koja dovodi do pojave prvih pukotina ili delaminacije prevlake.



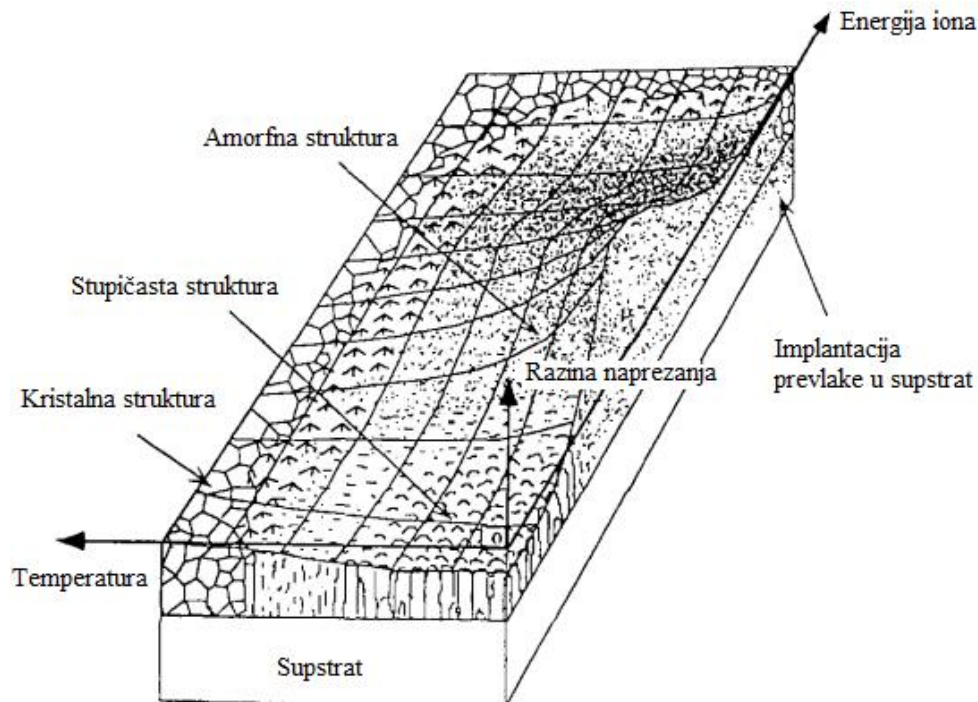
Slika 2.11. Adhezivnost TiN prevlake na različitim pulsirajućim naponima plazme [12]

2.4.3 Utjecaj energije iona na svojstvo prevlake

Primjenjivanje energije iona pri rastu površinskoga sloja važna je tehnika u proizvodnji gustih struktura. Pobuđivanjem podloge određenim naponom dovodi se energija u zonu pojave kemijskih reakcija i povećava brzina nanošenja prevlake.

Utjecaj energije iona na rast prevlake prikazan je na slici 2.12. Vertikalna os prikazuje ovisnost strukture (morfologije) prevlake i razine zaostalih naprežanja ovisne o energiji iona i temperaturi prevlačenja. Razina naprežanja iznad ništice predstavlja tlačna naprežanja, a ona

ispod vlačna naprezanja. Slikom 2.12. također je prikazana veza između morfologije prevlake i parametara prevlačenja. Razlike u naprezanju posljedica supromjene temperature i energije iona koji sudjeluju u procesu. Rast temperature znatno utječe na morfologiju prevlake. Pri nastajanju prevlake na višim temperaturama povećana je mobilnost atoma koja omogućuje kristalni rast i oslobađanje unutrašnjeg naprezanja. Sukladno tome, povećanjem temperature dolazi do stvaranja kristalne strukture umjesto amorfne. Niska temperatura nanošenja uzrokuje stvaranje amorfne strukture nastalog sloja ili strukture sačinjene od veoma finih kristala, što znatno poboljšava svojstva dobivenog materijala i još je jedna od prednosti PACVD postupka. Dva najvažnija parametra pri nastajanju prevlake, uz naprezanje, jesu omjer toka iona i njihova energija. Na slici 2.12. tok iona pretpostavljen je kao stalni, dok je energija iona prikazana na horizontalnoj osi. Povećanjem energije iona dolazi do promjene naprezanja u prevlaci, od vlačnih do neutralnih i potom tlačnih. Eksperimentalnim istraživanjima je utvrđeno kako do najvećih tlačnih naprezanja dolazi kod energije od oko - 100 V. Također, kod velikih energija iona, dolazi do penetracije ili implementacije prevlake u supstrat, odnosno dolazi do pojave adhezije [13].



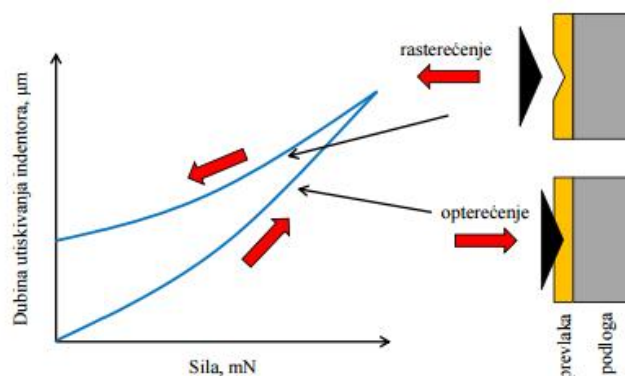
Slika 2.12. Veza morfologije prevlake i parametara prevlačenja [13]

3. Karakterizacija prevlaka

3.1. Ispitivanje nanotvrdoće

Kod ispitivanja tvrdoće tankih slojeva i prevlaka njihova debljina mora biti dovoljno velika kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultat mjerenja. Preporučljivo je da dubina utiskivanja bude približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake, odnosno ispitivanog sloja. U protivnom, kod prevelikog opterećenja elastična i plastična deformacija otiska prodrijeti će u podlogu te će ispitana tvrdoća biti manja od stvarne tvrdoće. Na ispitivanje tvrdoće i izbor opterećenja značajno utječe i površinska hrapavost prevlake. Kod manjih opterećenja u slučaju grubljih površina, ako indentor dođe u kontakt sa brijegom, nejednolik kontakt između površine i indentora povećava lokalna naprezanja na mjestima kontakta što rezultira većom deformacijom materijala i posljedično prikazom manje tvrdoće. Tijekom kontakta indentora s udubinom, javlja se suprotni fenomen i postignuti iznos tvrdoće je precijenjen [14].

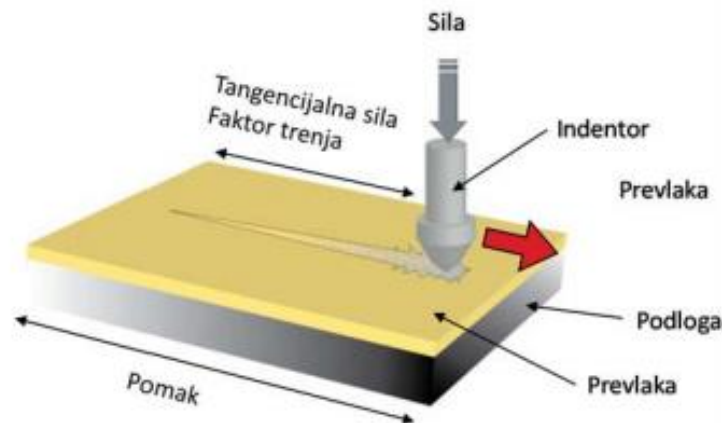
Primijenjeno opterećenje ovisi o materijalu koji se ispituje te je ispitivanje tvrdoće podijeljeno u tri kategorije prema dubini prodiranja indentora: nanotvrdoća – 0,001–1 μm ; mikrotvrdoća - 1–50 μm ; makrotvrdoća - 50–1000 μm . Kod ispitivanja mikrotvrdoće i nanotvrdoće tvrdih prevlaka prema ISO 14577 iznos tvrdoće određuje se iz krivulje ovisnosti dubine utiskivanja h i sile utiskivanja F koja se dobiva snimanjem vrijednosti sile F i dubine prodiranja h kao funkcije vremena tijekom utiskivanja (slika 3.1). Tijekom opterećenja dio krivulje koji nastaje predstavlja elastična i plastična svojstva materijala/prevlake. Ukoliko se pojavi plastična deformacija, tijekom rasterećenja dolazi do drugačije krivulje, što predstavlja elastični povrat materijala/prevlake i krajnja dubina nakon rasterećenje različita je od nule [14].



Slika 3.1. Način mjerenja tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [14]

3.2. Ispitivanje brazdanjem

Metoda brazdanja najčešće se koristi za procjenu prionjivosti prevlaka i pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge, faktoru trenja prevlake te pruža djelomičan uvid u otpornost prevlake na abraziju. Dijamantni indentor definirane geometrije povlači se po površini uzorka konstantnom brzinom uz djelovanje normalne sile na smjer povlačenja (slika 3.2). Normalna sila može biti kontinuirana, kontinuirano se povećavati ili povećavati se u koracima. Kretanje dijamantnog indentora po površini uzrok je napreznjima koja uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala, te ljuštenje ili kidanje prevlake. Nakon ispitivanja tragovi trošenja analiziraju se optičkim uređajem kako bi se utvrdio trenutak nastajanja i vrste pukotina. Također, tijekom ispitivanja mjeri se tangencijalna sila (sila trenja), normalna sila, dubina prodiranja i akustična emisija [14].

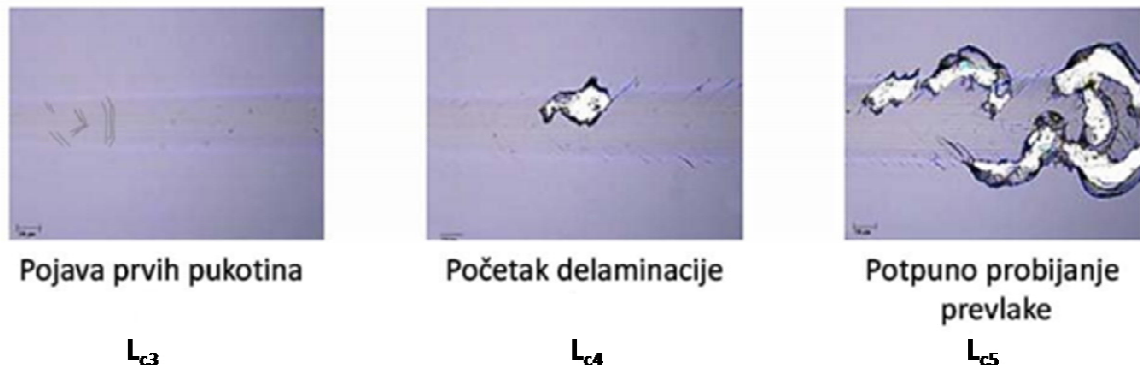


Slika 3.2. Shematski prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom brazdanja [14]

Normalna sila kod koje se pojavi određeno karakteristično oštećenje prevlake naziva se kritična sila i označava se L_{ci} , N. Iznos kritične sile ovisi o kohezijskoj i adhezijskoj vezi između prevlake i podloge. Osim toga, na kritičnu silu utječe radijus indentora, primijenjena sila, mehanička svojstva prevlake i podloge, debljina prevlake, zaostala napreznja i nedostaci prevlake, itd. Iznos kritične sile najčešće se određuje pomoću analize traga brazdanja mikroskopom. Ukoliko je poznata početna i krajnja sila, prirast sile N/s i duljina traga brazdanja, jednostavnim mjerenjima moguće je odrediti udaljenost na kojem je nastalo prvo oštećenje, a time i iznos pripadajuće kritične sile [14].

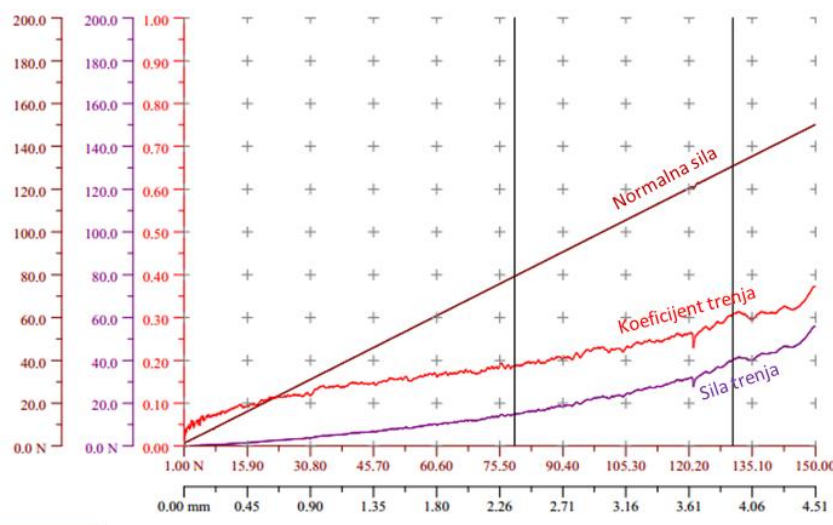
Karakteristični događaji oštećenja prevlake i kritičnih sila jesu sljedeći (slika 3.3) [15]:

1. Pojava prvih pukotina u prevlaci – kohezijska oštećenja (opterećenje L_{c3}).
2. Pojava delaminacije (odvajanja) prevlake – adhezijska oštećenja (opterećenje L_{c4}).
3. Pojava potpunog odvajanja prevlake i probijanje prevlake, tj. pojava osnovnog materijala u tragu trošenja (opterećenje L_{c5}).



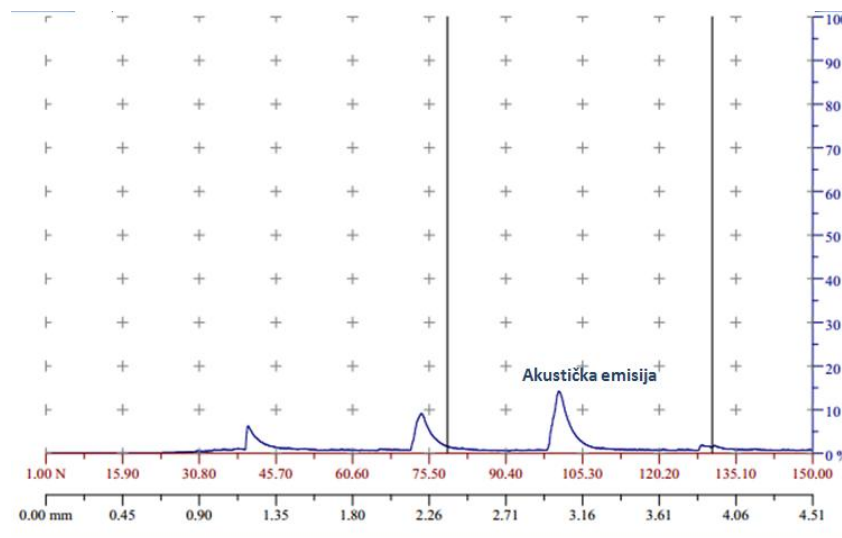
Slika 3.3. Karakteristični događaji i kritične sile ispitivanja prionjivosti brazdanjem [14]

Na slici 3.4 može se vidjeti ovisnost faktora trenja i sile trenja o normalnoj sili. Takav prikaz se može iskoristiti za određivanje kritičnih sila na način da se prati gdje dolazi do nagle promjene iznosa sile trenja. Takav događaj može biti indicacija za probijanje prevlake zbog čega indentor počinje kliziti po osnovnom materijalu koji imaju drugačiji faktor trenja od same podloge.

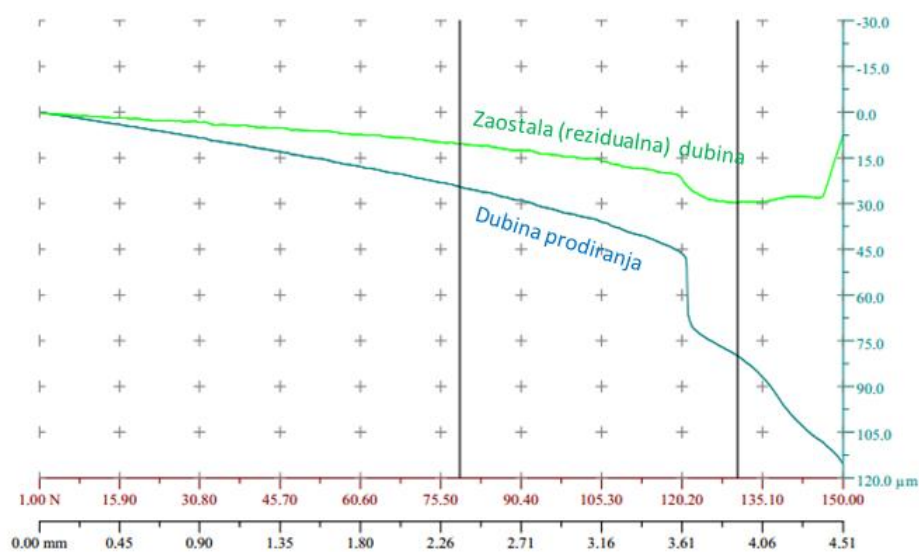


Slika 3.4. Ovisnost koeficijenta trenja i sile trenja o normalnoj sili kod ispitivanja brazdanjem

Osim sile trenja za određivanje kritične sile može se koristiti i akustična emisija. Naime, kod ispitivanja može doći do emitiranja zvuka pucanja prevlake koji se snima posebnim uređajem pošto je sam po sebi nečujan za ljudsko uho (slika 3.5). Dubina prodiranja u ovisnosti o prijedenom putu također može poslužiti za određivanje kritične sile. To se radi na način da se na grafu pronade točka u kojoj je došlo do nagle promjene dubine prodiranja (slika 3.6). Ta promjena je rezultat prelaska indentora s tvrde prevlake na relativno mekši osnovni materijal.



Slika 3.5. Akustička emisija za vrijeme ispitivanja brazdanjem



Slika 3.6. Prikaz dubine prodiranja kod ispitivanja brazdanjem

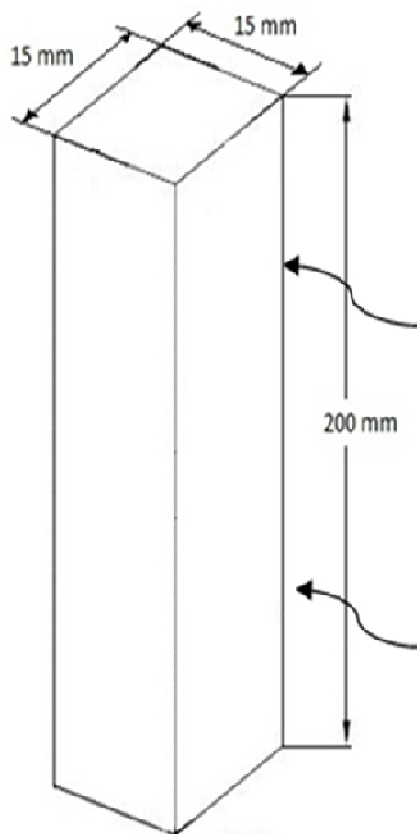
EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Priprema ispitnog uzorka i provedba prevlačenja

Utjecaj načina šaržiranja, odnosno položaj i geometrija uzorka u reaktoru PACVD uređaja ispitani su na alatnom čeliku za topli rad X38CrMoV5–3 (1.2367). Kemijski sastav ovog čelika naveden je u tablici 5.1. Ispitivani čelik proizveden je postupkom elektropretaljivanja pod troskom (engl. *ESR*) kod proizvođača KIND & CO. EDELSTAHLWERK. Na slici 4.1. prikazan je izgled ispitnog uzorka prije prevlačenja prevlakom postavljenih u reaktor PACVD uređaja.

Tablica 4.1. Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 (RPU 1.2367) [16]

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Maseni udio [%]	0,34–0,42	0,30–0,50	0,20–0,50	4,80–5,50	2,80–3,20	0,30–0,50



smjer nastrujavanja plinova

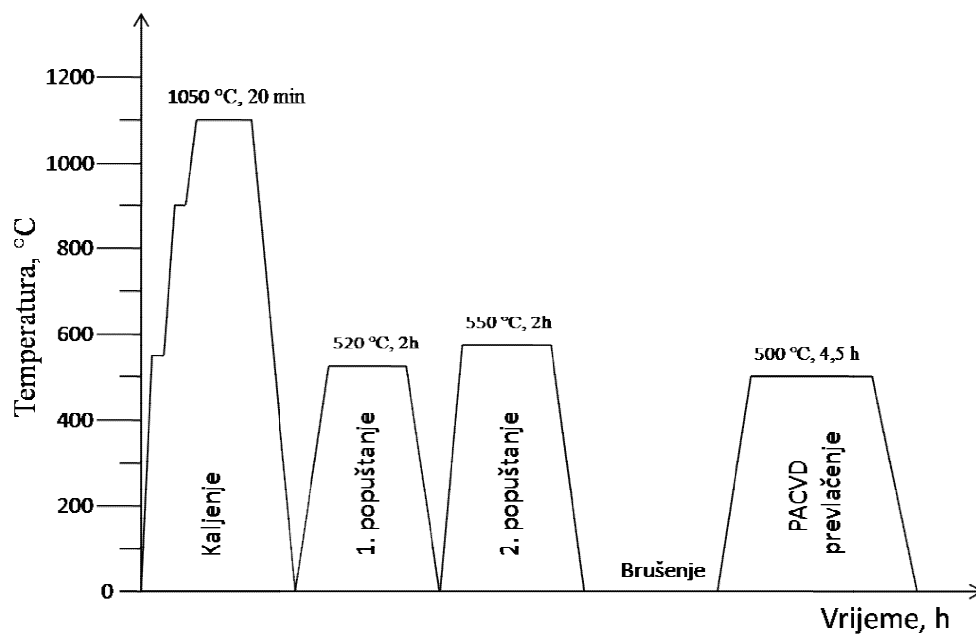


a)

b)

Slika 4.1. Uzorak od čelika X38CrMoV5–3. Oblik i dimenzije uzorka (a) i smještaj u reaktoru PACVD uređaja (b) [13]

Osnovna toplinska obrada uzorka provedena je u vakumskoj peći Ipsen VFC25. Sastojala od predgrijavanja (580°C / 30 min, 850°C / 20 min / dušik), austenitizacije (1050°C / 20 min) i gašenja u dušiku, Nakon kaljenja provedena su dva visoka popuštanja: prvo visoko popuštanje na temperaturi 520°C/ 2h i drugo na temperaturi 550°C/2h (slika 4.2). Nakon toplinske obrade ispitni uzorak je mokro brušen brusnim papirom slijedećim redoslijedom zrnatosti: P320, P600, P1000. Srednja tvrdoća kaljenog i popuštenog uzorka iznosila je 54 HRC. Prije PACVD prevlačenja ispitni uzorak je temeljito očišćen s 96% etilnim alkoholom. Prije prevlačenja proveden je dodatni postupak čišćenja (engl. *sputtering*) s ciljem postizanja čiste površine nužne za dobru prionjivost prevlake. PACVD prevlačenjem nanosena je jednoslojna TiN prevlaka na temperaturi od 500 °C u trajanju od 4,5 h. U tablici 2.2 prikazani su parametri PACVD postupka.



Slika 4.2. Postupak toplinske obrade i prevlačenja ispitnih uzoraka od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-3

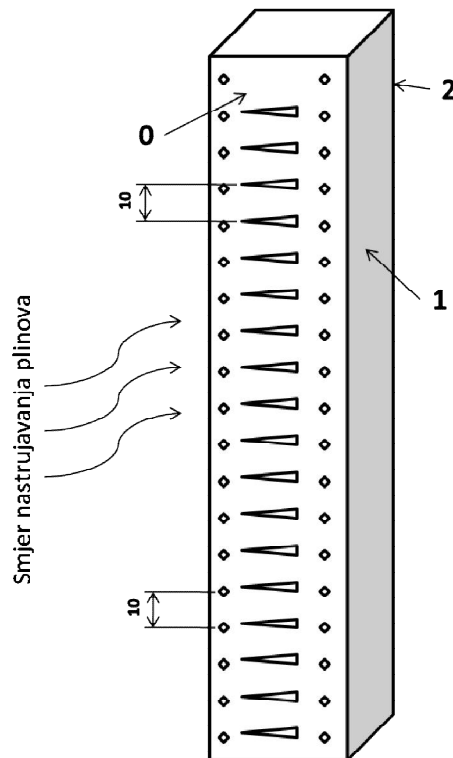
Tablica 4.2. Parametri postupka PACVD za nanošenje prevlake TiN

Br. koraka		1	2	3	4
Opis koraka		Grijanje	Čišćenje	TiN	Hlađenje/ Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500→20
Protok	H ₂ [l/h]	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	-
	TiCl ₄ [l/h]	-	-	3	-
	N ₂ [l/h]	-	23	15	-
Pulsiranje N ₂		-	-	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	-

4.2 Karakterizacija prevlake TiN

Nakon prevlačenja ispitni uzorak je pripremljen ispitivanje prionjivosti, nanotvrdoće i faktora trenja. Radi lakšeg snalaženja ispitivane plohe su označene brojevima pri čemu je ploha koja je izravno izložena nastrujavanju plinova označena sa „0“, ploha izložena bočno brojem „1“, a stražnja ploha brojem „2“. Slikom 4.3 prikazan je položaj uzorka s obzirom na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova i prekursora.

Na svakoj strani uz rubove provedena su ispitivanja nanotvrdoće metodom Vickers sa međusobnim razmakom od 10 mm po visini uzorka. Osim nanotvrdoće provedena su ispitivanja brazdanjem na sredini uzorka međusobno razmaknuta za 10 mm po visini uzorka. Plan ispitivanja prikazan je na slici 4.3.



Slika 4.3. Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i plan ispitivanja TiN prevlake na uzorku od čelika X38CrMoV5–3

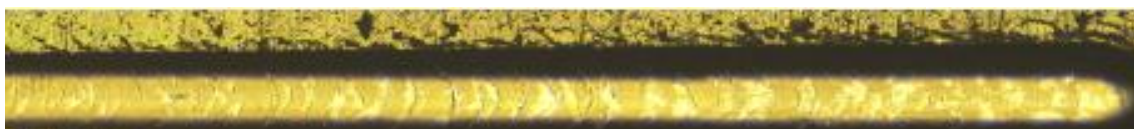
4.3 Određivanje prionjivosti prevlake TiN metodom brazdanja

Prionjivost prevlake TiN ispitana je metodom brazdanja s utiskivanjem dijamantnog indentora uz postupno povećanje sile pritiskivanja (tzv. normalne sile). Ispitivanja su provedena na uređaju „RevetestScratch„ proizvođača CSM Instruments. Parametri ispitivanja prikazani su u tablici 4.3.

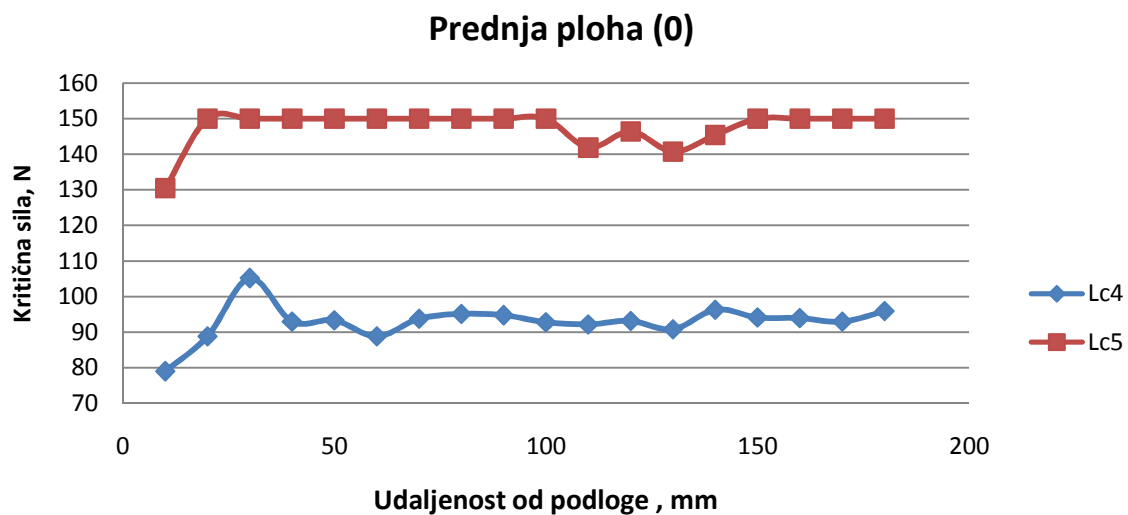
Tablica 4.3. Parametri ispitivanja prevlake TiN metodom brazdanja

	Početno opterećenje, N	Krajnje opterećenje, N	Brzina opterećivanja, N/min	Brzina ispitivanja, mm/min	Polumjer indentora, μm
Iznos	1	150	199.88	6.05	200

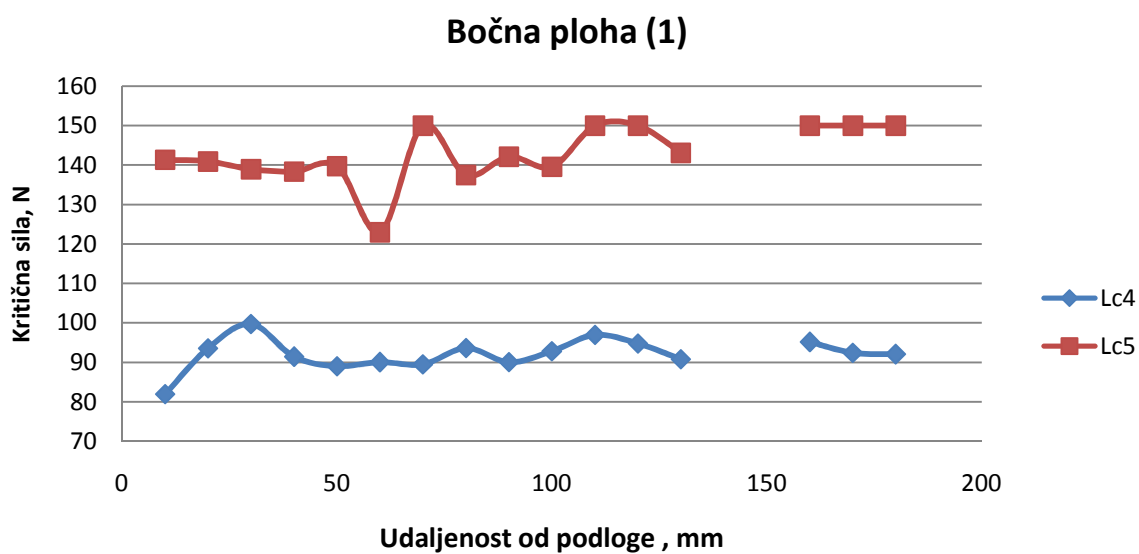
Na svakoj površini ispitnog uzorka provedeno je do 18 ispitivanja. Određivane su kritične sile L_{c4} i L_{c5} optičkim promatranjem delaminacije prevlake na tragu dobivenim brazdanjem (slika 4.4). Rezultati ispitivanja prionjivosti (kritične sile L_{c4} i L_{c5}) u ovisnosti o visini prikazani su na slikama 4.5 do 4.7.



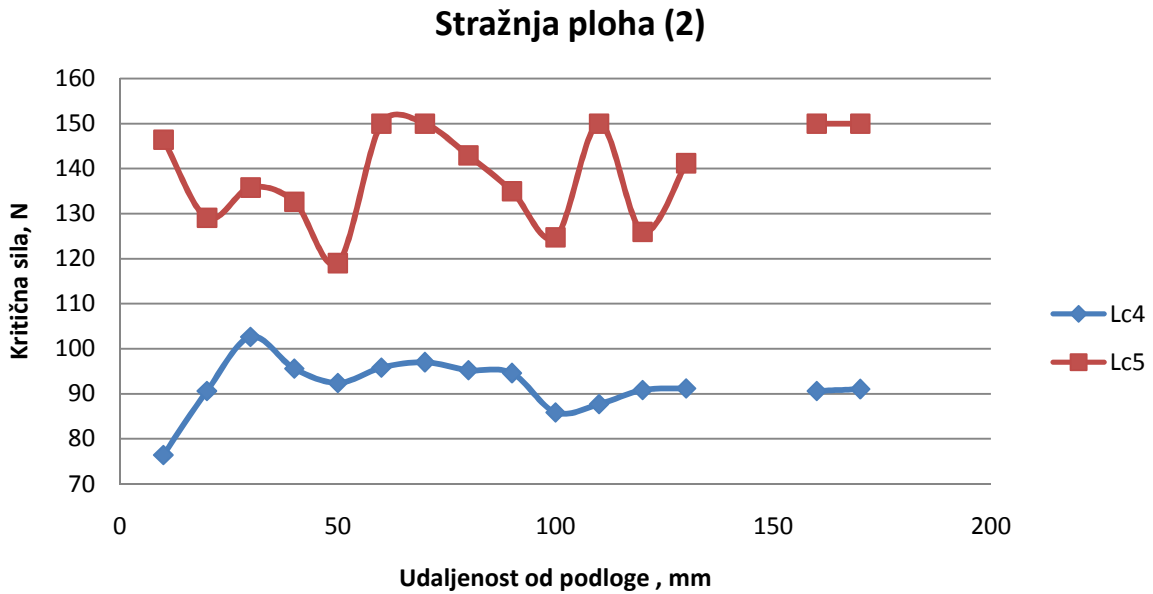
Slika 4.4. Delaminacije prevlake na tragu dobivenim brazdanjem



Slika 4.5. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za prednju plohu uzorka



Slika 4.6. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za bočnu plohu uzorka

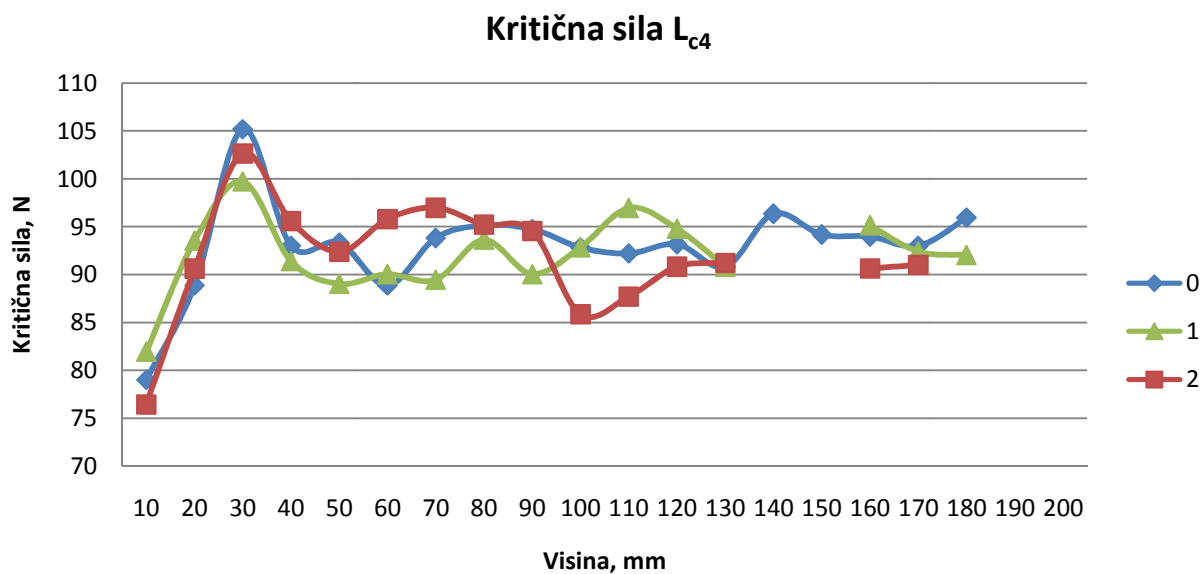


Slika 4.7. Ovisnost kritičnih sila L_{c4} i L_{c5} o udaljenosti od podloge za stražnju plohu uzorka

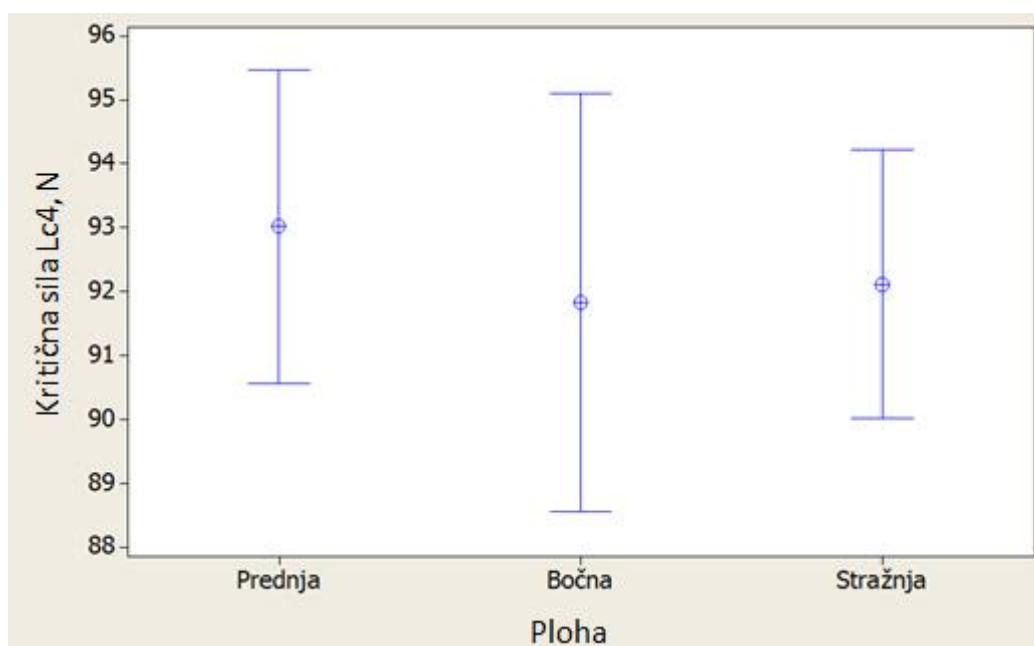
Treba napomenuti da su iznosi sile L_{c5} od 150 N gornji granični iznosi u provedenim ispitivanjima, pri kojima još nije došlo do potpune delaminacije prevlake TiN te da je stvarna vrijednost L_{c5} veća od 150 N.

Na slici 4.8 prikazana je ovisnost kritične sile L_{c4} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe. Ono što se može zamijetiti kod sve tri krivulje je to da se daleko najmanja vrijednost L_{c4} postiže za ispitivanje najbliže podlozi odnosno na visini od 10 mm. Naspram toga, najveća vrijednost L_{c4} postiže se na visini uzorka od otprilike 30 mm dok na većim udaljenostima od podloge vrijednost sile L_{c4} postiže određenu konstantnu vrijednost. Razlog takvoj raspodjeli može biti različita energija iona po visini uzorka čime se ujedno i postiže drugačija morfologija prevlake, a time i drugačija svojstva prevlake (poglavlje 2.4). Osim različite morfologije, različita raspodjela prionjivosti može biti i zbog različite brzine taloženja koja je također posljedica različite energije iona.

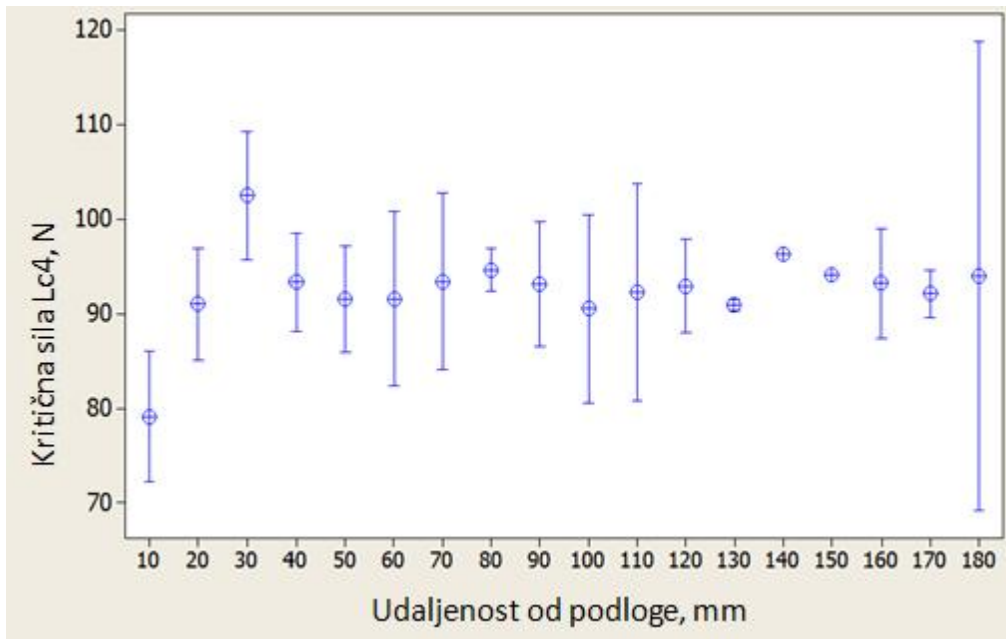
Statističkom ANOVA metodom utvrđeno je da ne postoje bitne razlike u prionjivosti (sila L_{c4}) s obzirom na plohu (slika 4.9.) Međutim, ANOVA metodom utvrđena je značajna razlika u prionjivosti s obzirom na udaljenost od podloge (slika 4.10) što se ponovo može objasniti različitom raspodjelom energije iona po visini uzorka.



Slika 4.8. Ovisnost kritične sile L_{c4} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe uzorka

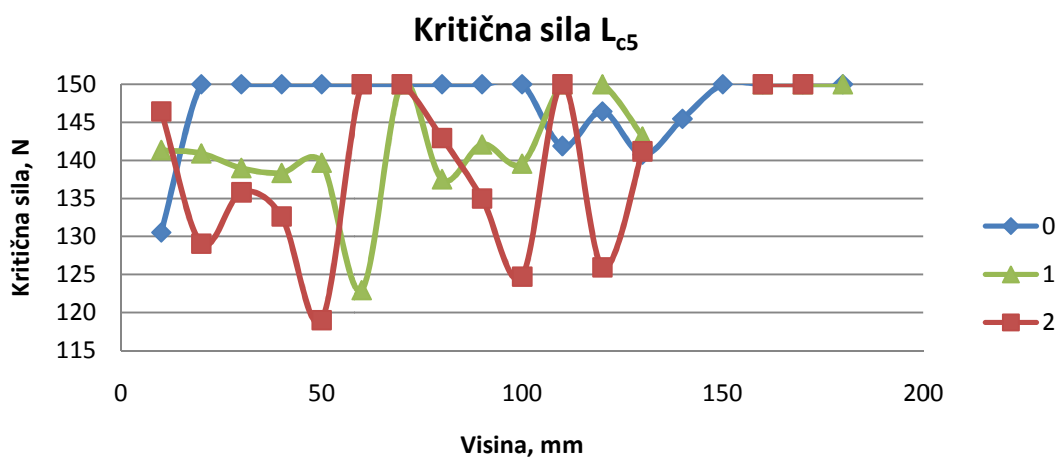


Slika 4.9. ANOVA analiza prionjivosti između pojedinih ploha uzorka



Slika 4.10. ANOVA analiza prionjivosti po visini uzorka

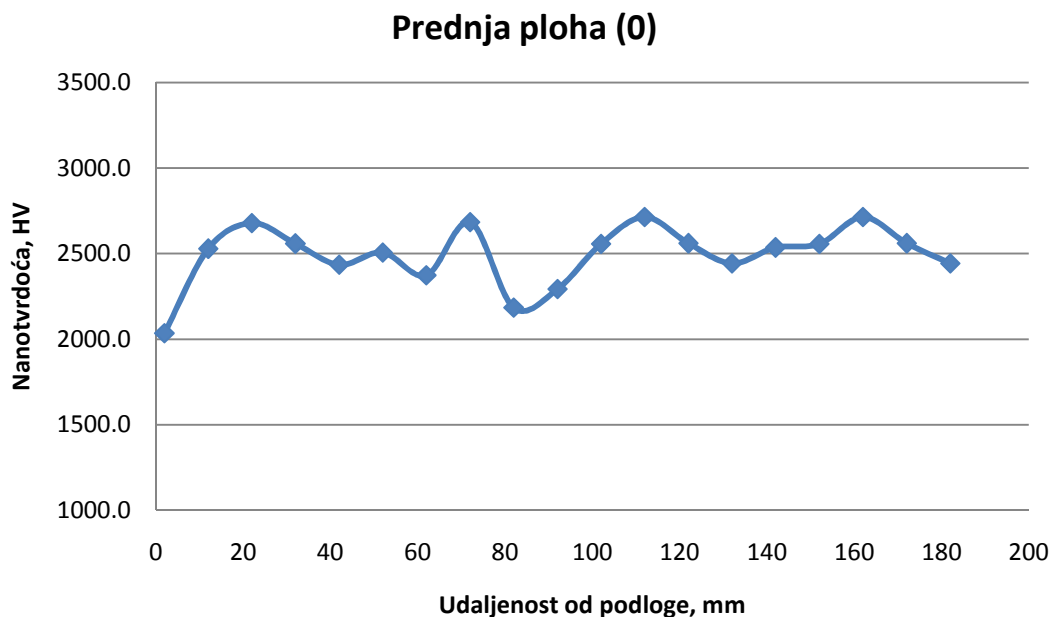
Na slici 4.11 prikazana je ovisnost kritične sile L_{c5} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe te se može zamijetiti velika nepravilnost u raspodijeli kritične sile L_{c5} po visini uzorka. Razlog tome je taj što za razliku od kritične sile L_{c4} , koja uglavnom ovisi o svojstvima same prevlake, kritična sila L_{c5} uvelike ovisi i o samoj podlozi na koju se prevlaka nanosi. Kako je uzorak prije prevlačenja ručno brušen postoji utjecaj čovjeka na kvalitetu površine koja je mogla biti neujednačene kvalitete čime se i dobiva nejednolika raspodjela kritične sile L_{c5} po visini uzorka.

Slika 4.11. Ovisnost kritične sile L_{c5} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe uzorka

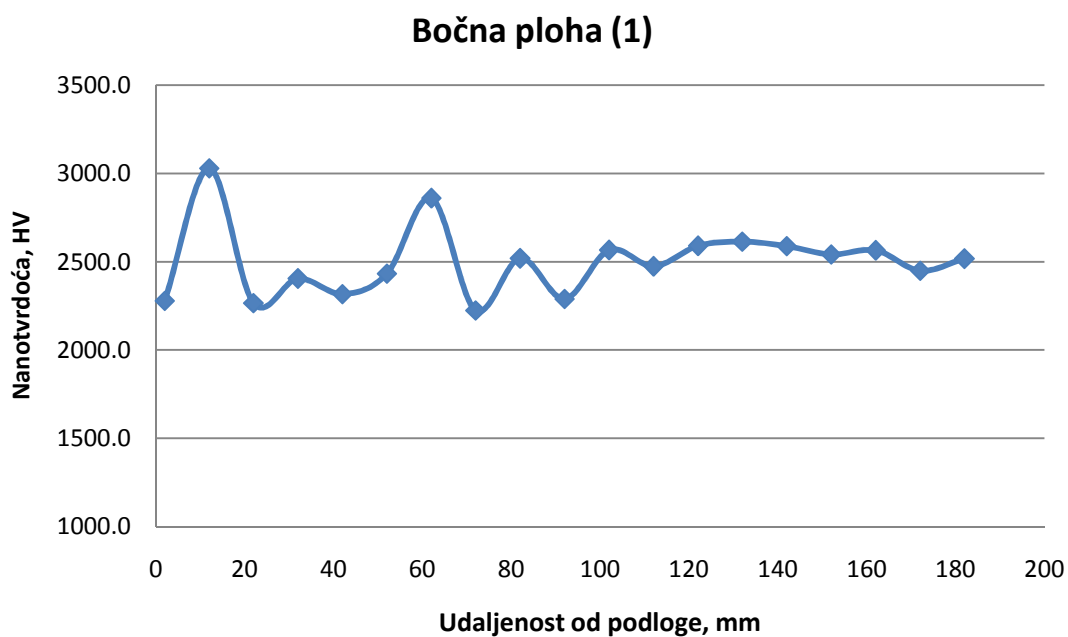
4.4. Određivanje nanotvrdoće prevlake TiN

Nanotvrdoća prevlake TiN ispitana je na uređaju Fischerscope H100C proizvođača HelmutFischer. Kod ispitivanja korištena su različita opterećenja od 10 mN, 25 mN i 50 mN. Prilikom mjerenja je zamijećeno da opterećenja od 10 mN i 50 mN daju manje vrijednosti tvrdoće nego opterećenje od 25 mN. Razlog tome je taj da kod opterećenja od 10 mN penetracija indentora nije dovoljno velika, zbog čega površinska hrapavost previše utječe na rezultat mjerenja. Kod opterećenja od 50 mN javlja se suprotan učinak, odnosno penetracija je prevelika, zbog čega je i utjecaj mekšeg osnovnog materijala veći pa se dobiva manja vrijednost tvrdoće (poglavlje 3.1).

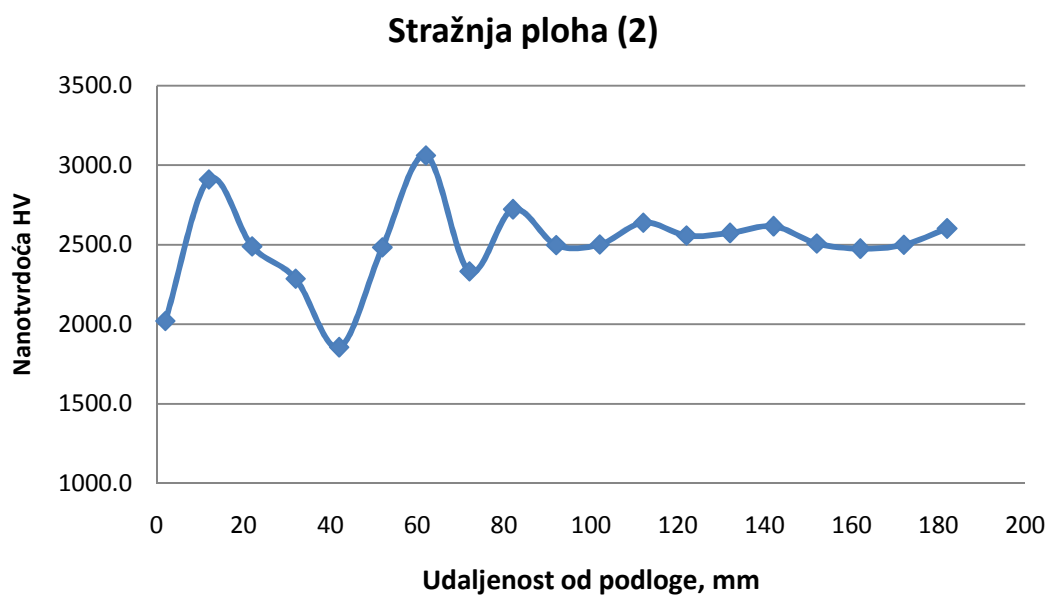
Zbog navedenih razloga za ispitivanje tvrdoće je izabrano opterećenje od 25 mN. Na svakoj strani uzorka su provedena ispitivanja na 19 različitih udaljenosti u odnosu na donju površinu uzorka s najmanje tri mjerenja na svakoj ispitivanoj udaljenosti. Rezultati ispitivanja nanotvrdoće za svaku plohu uzorka prikazani su na slikama 4.12 do 4.14.



Slika 4.12. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za prednju plohu uzorka



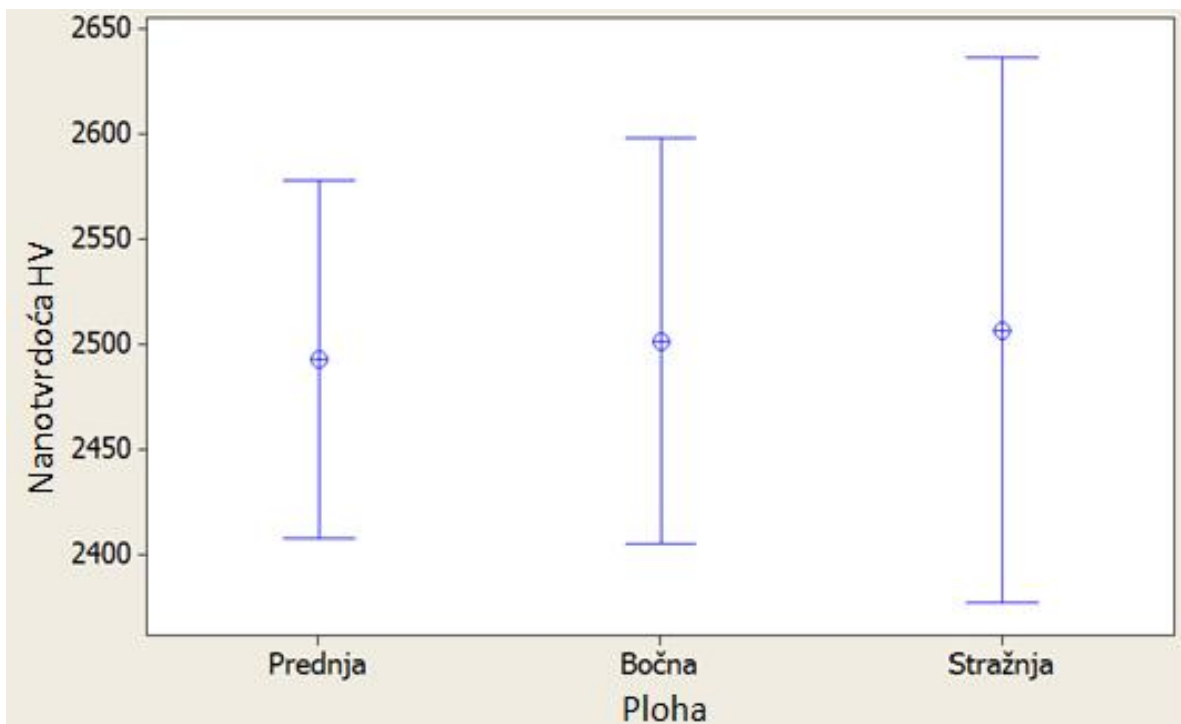
Slika 4.13. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za bočnu plohu uzorka



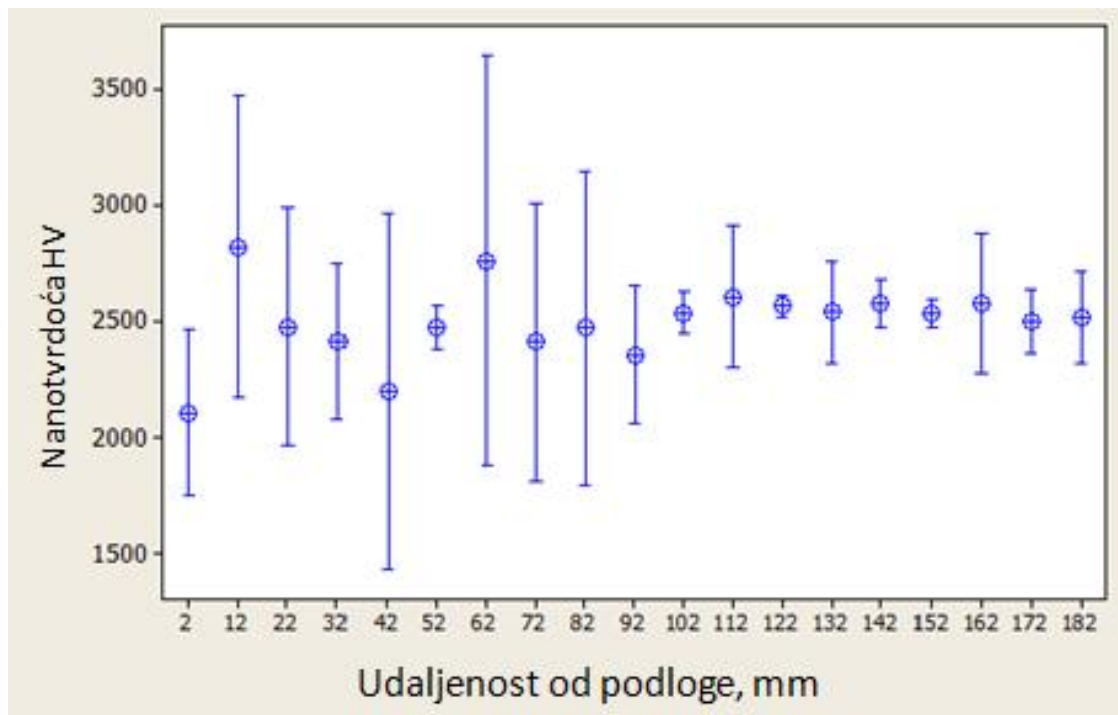
Slika 4.14. Ovisnost nanotvrdoće o udaljenosti od podloge za stražnju plohu uzorka

Na sva tri prikaza na slikama 4.12 do 4.14 uočava se nepravilna raspodjela nanotvrdoće u donjoj polovici uzorka te ujednačena raspodjela nanotvrdoće u gornjoj polovici. To se ponovo može objasniti morfologijom prevlake koja je posljedica neujednačene raspodjele energije iona po visini uzorka. Naime, ioni bliži podlozi imaju veću energiju iona čime se može dobiti mješavina kristalne i amorfne strukture dok ioni dalje od podloge imaju manju energiju čime se dobiva stupačasta struktura prevlake (poglavlje 4.2) . Takva struktura direktno utječe na svojstva prevlake.

Za nanotvrdoću je također povedena analiza ANOVA metodom na temelju koje se može zaključiti da se nanotvrdoća bitno ne razlikuje između ploha, slika 4.15. Međutim, ANOVA metodom je potvrđena značajna razlika nanotvrdoće po visini uzorka, slika 4.16.



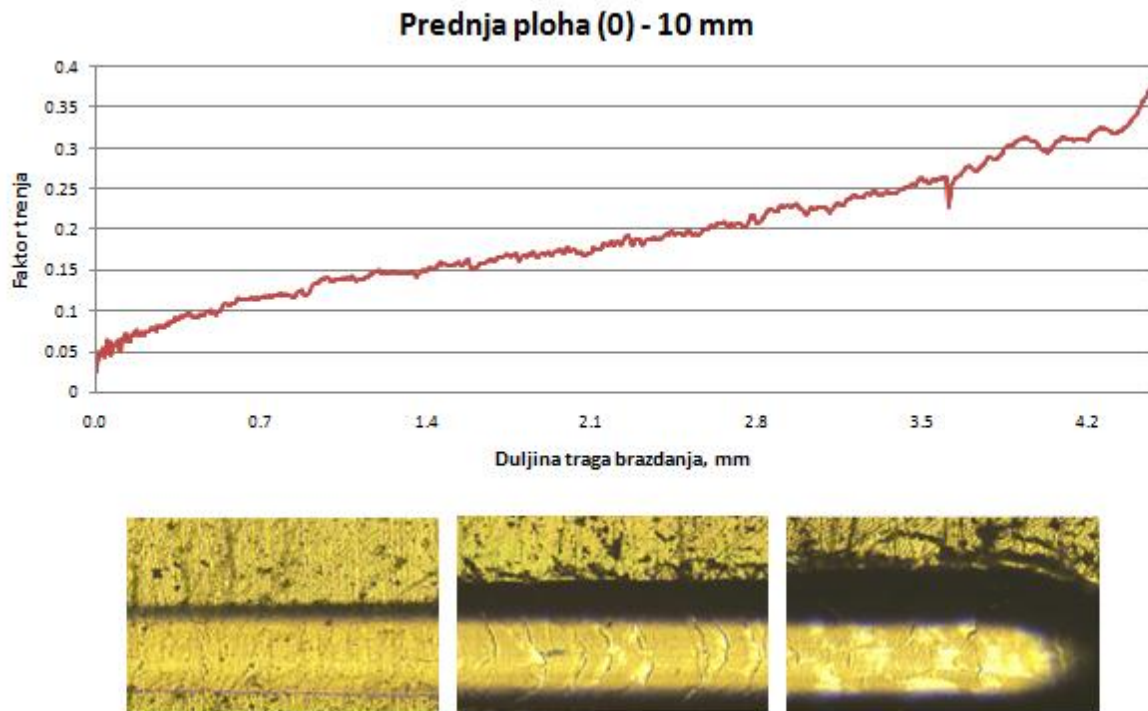
Slika 4.15. ANOVA analiza nanotvrdoće između pojedinih ploha uzorka



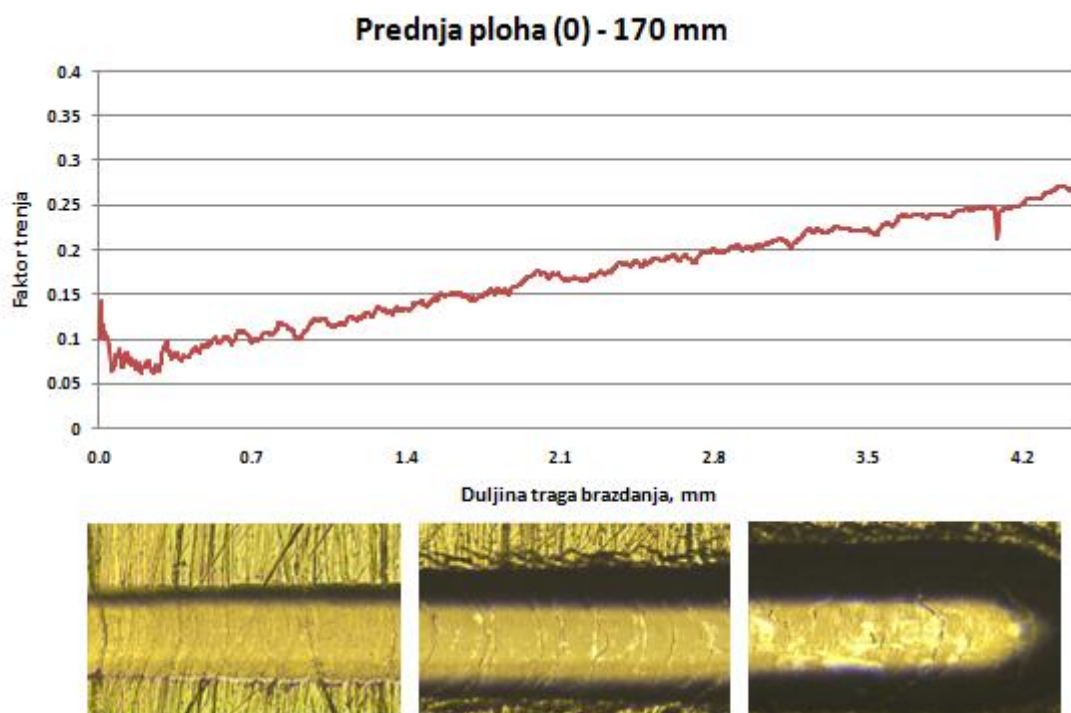
Slika 4.16. ANOVA analiza nanotvrdoće po visini uzorka

4.5. Određivanje faktora trenja metodom ispitivanja brazdanjem

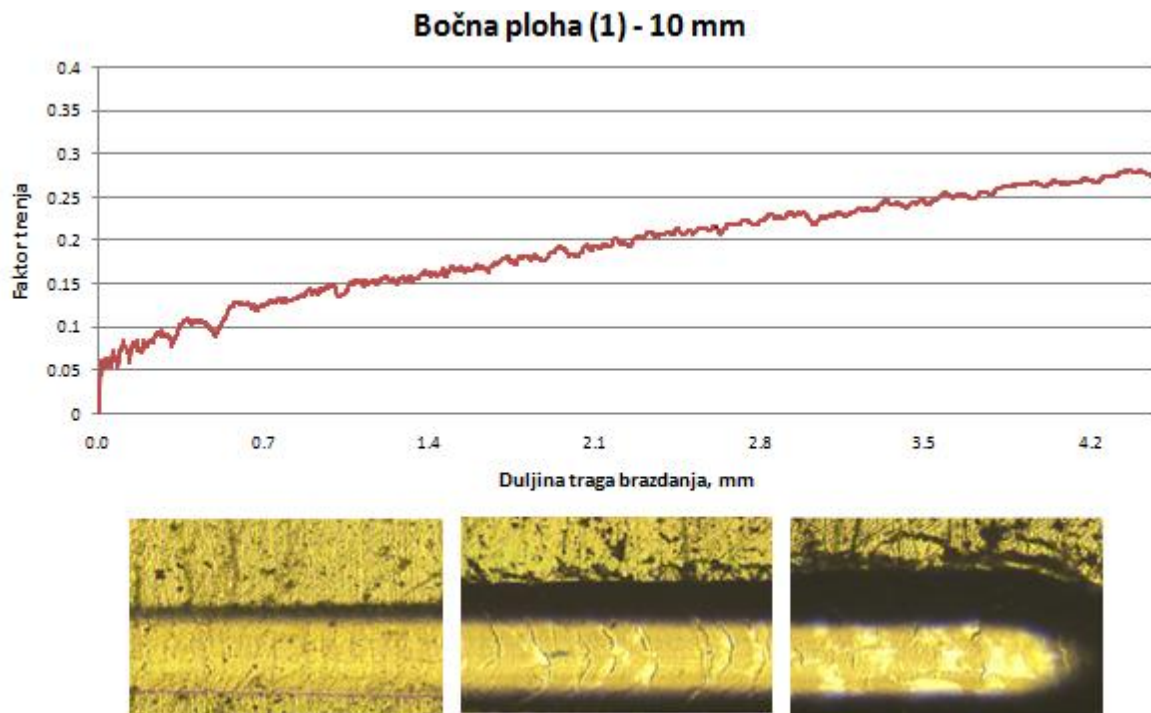
Faktor trenja također je određen ispitivanjem brazdanjem tako da se uz normalnu silu snimala i tangencijalna sila čime je dobivena raspodjela faktora trenja po duljini traga brazdanja. Kod ispitivanja prionjivosti i nanotvrdoće mogla su se zamijetiti dva područja raspodjele dobivenih rezultata. Područje bliže podlozi koje karakterizira nejednoliki raspored vrijednosti po visini uzorka te područje na vrhu uzorka koje karakterizira raspodjela rezultata blizu neke konstantne vrijednosti. Iz tog razloga će se usporediti faktor trenja između ispitivanja na udaljenosti 10 mm od podloge te ispitivanja na udaljenosti 170 mm od podloge (slike 4.17 do 4.22). Ispod svakog grafa nalaze se snimke traga brazdanja kada je normalna sila iznosila 45 N, 90 N i 150 N, odnosno na duljini traga brazdanja od 1,35 mm, 2,7 mm i 4,5 mm.



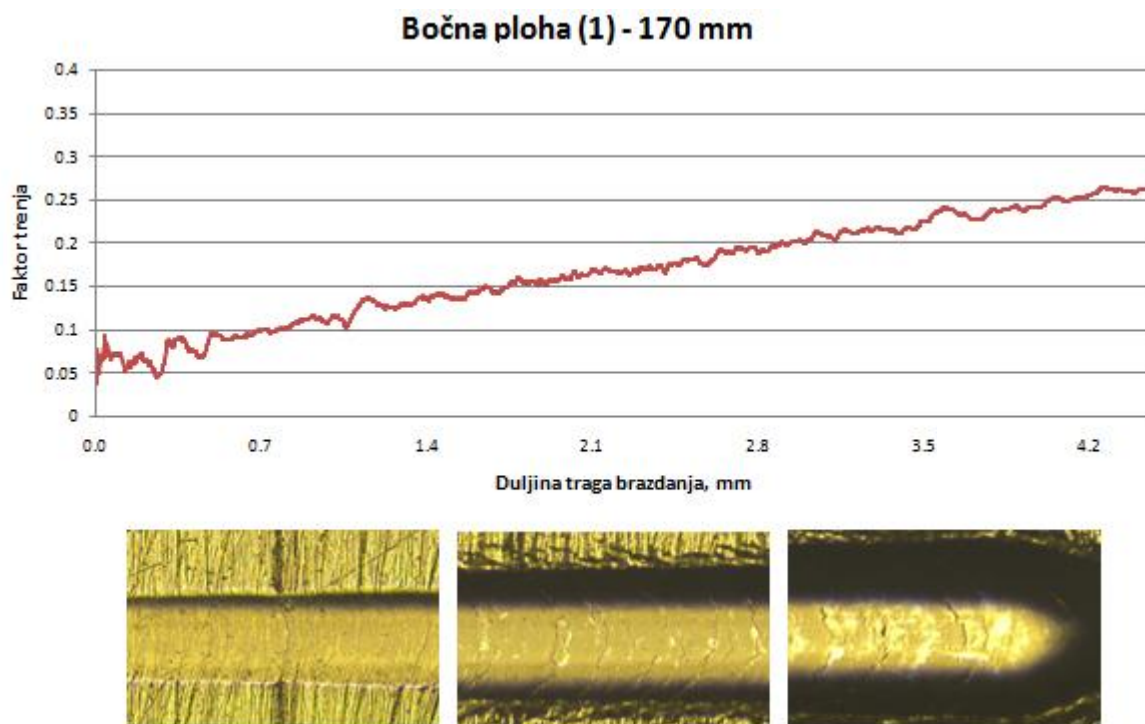
Slika 4.17. Faktor trenja za prednju plohu uzorka na visini od 10 mm



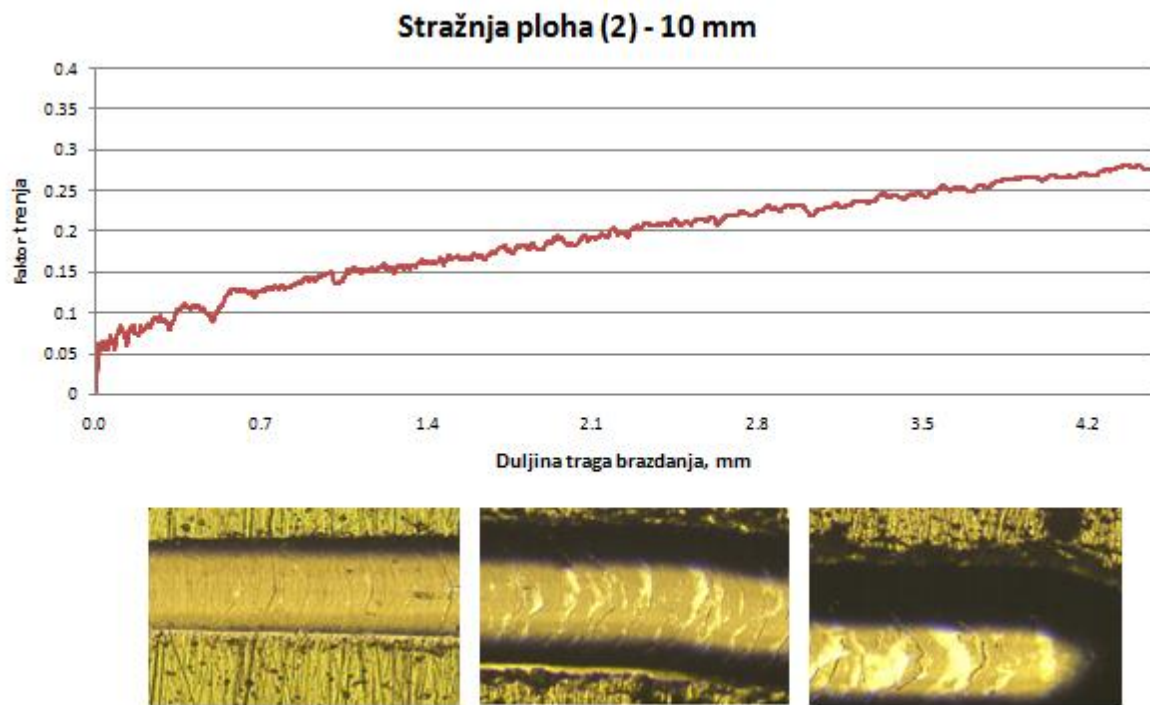
Slika 4.18. Faktor trenja za prednju plohu uzorka na visini od 170 mm



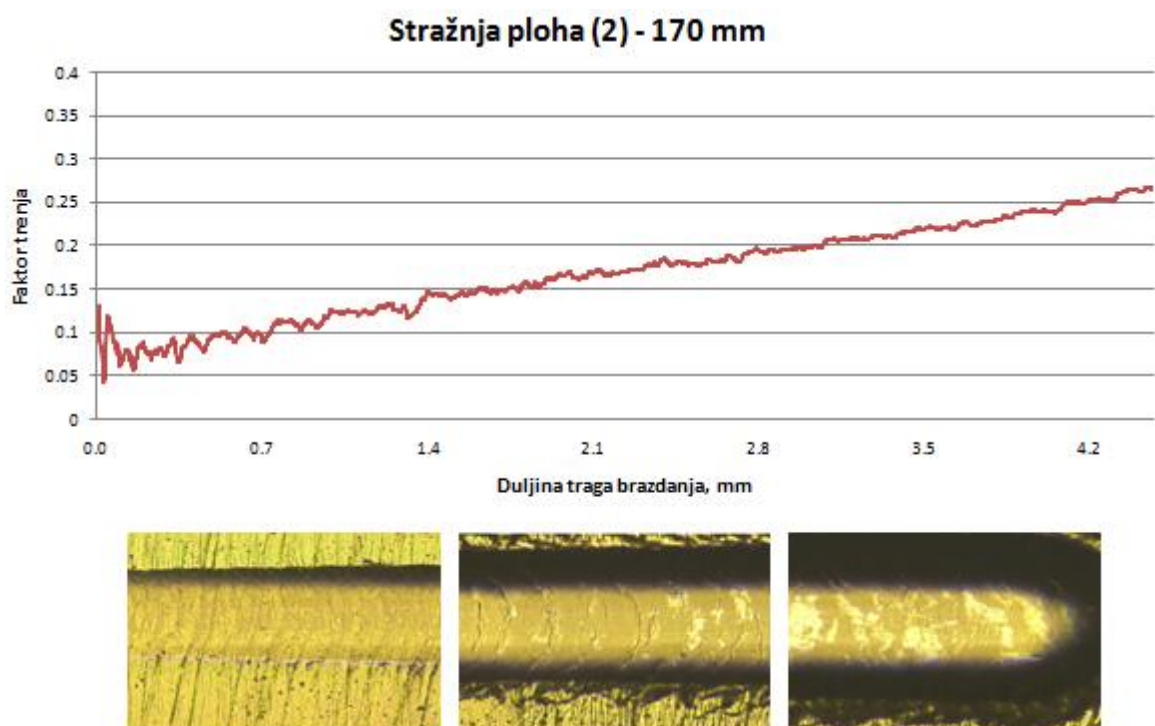
Slika 4.19. Faktor trenja za bočnu plohu uzorka na visini od 10 mm



Slika 4.20. Faktor trenja za bočnu plohu uzorka na visini od 170 mm

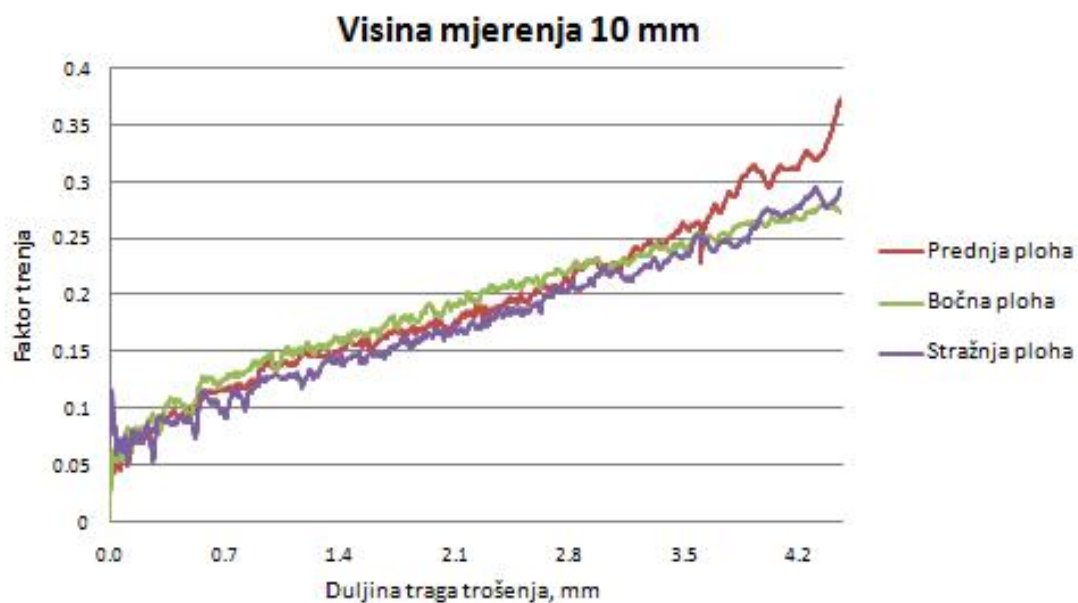


Slika 4.21. Faktor trenja za stražnju plohu uzorka na visini od 10 mm

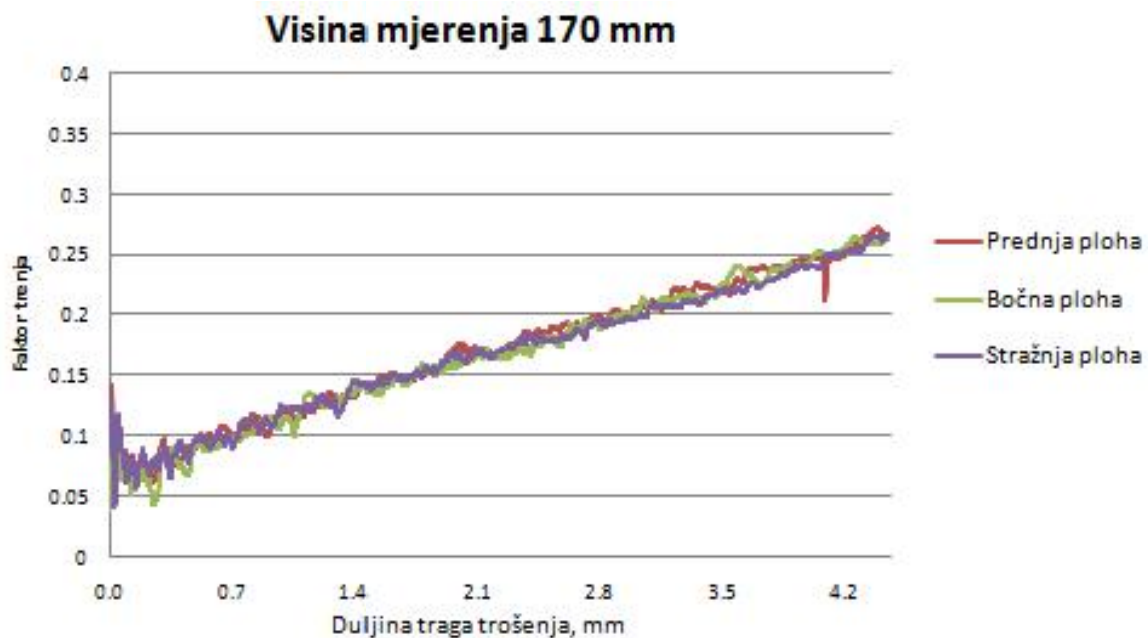


Slika 4.22. Faktor trenja za stražnju plohu uzorka na visini od 170 mm

Osim usporedbe po visini plohe napravljene su usporedbe između samih ploha (slika 4.23 do 4.24).



Slika 4.23. Usporedba faktora trenja između ploha uzorka na visini od 10 mm



Slika 4.24. Usporedba faktora trenja između ploha uzorka na visini od 170 mm

Kao što se može vidjeti sa grafova ne postoji razlika u faktoru trenja s obzirom na udaljenost od podloge. Također, orijentacija obratka ne utječe na faktor trenja.

5. Zaključak

Prevlake predstavljaju zaštitne slojeve kojima se prevlače konstrukcije i alati u cilju poboljšavanja njihovih eksploatacijskih i proizvodnih svojstava. Titan nitrid (TiN) predstavnik je tvrdih prevlaka namijenjenih prevlačenju ponajprije alata koji su u eksploataciji izloženi različitim tipovima trošenja, kao što su: abrazija, adhezija, erozija i dr. U ovome radu provedena su ispitivanja utjecaja položaja predmeta u PACVD uređaju na kvalitetu prionjivosti, nanotvrdoću te faktor trenja TiN prevlake na alatnom čeliku za topli rad oznake X38CrMoV5–3. Rezultatima ispitivanja dolazi se do sljedećih saznanja:

- Orijentacija uzorka, tj. postav u odnosu na smjer nastrojavanja reaktivnih plinova (prednja, bočna ili stražnja strana) ne utječe na kvalitetu prionjivosti ni na nanotvrdoću prevlake
- Položaj obratka, tj. udaljenost od podloge utječe na prionjivost prevlake. Najbolja prionjivost prevlake se postiže na udaljenosti 30 mm od podloge što upućuje na najpovoljnije područje prevlačenja uzorka.
- Kod područja bližim podlozi dolazi do nejednolikog raspodjela nanotvrdoće što može biti posljedica visoke energije iona i mikrostrukture koja je mješavina amorfne i kristalne strukture
- S obzirom na jasne razlike između svojstava prionjivosti i nanotvrdoće po visini uzorka može se zaključiti na pojačanu ionizaciju u blizini podloge
- Faktor trenja podloge ne ovisi o položaju obratka kao ni o njegovoj orijentaciji

Dobiveni rezultati ovih istraživanja upućuju na važnost adekvatnog postavljanja (šaržiranja) konkretnog obratka u PACVD uređaj kako bi se uz pravilne parametre postupka postigli kvalitetni slojevi propisanih svojstava.

6. Literatura

- [1] B.Matijević, M.Stupnišek; Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala; Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [2] M.Gojić; Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Sisak, 2010
- [3] D.Landek; Podloge za vježbu iz kolegija 'Proizvodne tehnologije', dio Toplinska obrada, 2013.
- [4] G.E.Totten, H.Liang; Surface Modification and Mechanisms; Marcel Dekker, Inc., 2005
- [5] http://www.vuhz.cz/media/povlaky-CVD-a-PACVD/VUHZ_coatingcentrum_brochure.pdf
- [6] M.Azadi, A.S.Rouhaghdam and S.Ahangarani; Properties of TiC Coating by Pulsed DC PACVD; Journal of Coatings, Volume 2013 (2013), Article ID 712812, 6. Stranica
- [7] C.Lugmair, R.Kullmer, R.Nöbauer, Th.Müller, C.Mitterer, M.Stoiber, E.Badisch; PACVD hard coatings for industrial applications; Rübiger GmbH & Co. KG; Austria
- [8] Myung Jin Son, Sung Soo Kang, Eung-Ahn Lee, Kwang Ho Kim; Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications; Journal of Materials Processing Tech, 2002
- [9] L.A. Dobrzański, M. Staszuk, J. Konieczny, W. Kwaoeny, M. Pawlyta; Structure of TiBN coatings deposited onto cemented carbides and sialon tool ceramics; Archives of Materials Science and Engineering, Volume 38, Issue 1, July 2009, Pages 48-54
- [10] J.Takadom, H.H. Bennani; Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films; Laboratoire de Microanalyse des Surfaces, 1996
- [11] M. Stoiber, J. Wagner, C. Mitterer, K. Gammer, H. Hutter, C. Lugmair, R. Kullmer : Plasmaassisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel, Austria, 2003.
- [12] Shengli Ma, Yanhuai Li, Kewei Xu : Investigation on processing of industrial set-up plasma enhanced chemical vapor deposition with pulsed d.c.power, China, 2000.
- [13] Smolčić, Ivan; Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016
- [14] Kovačić, Saša ; Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015

[15] M. Polok-Rubiniec, L.A. Dobrzański, M. Adamiak; Comparison of the adhesion and wear resistance of the PVD coatings; Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, 2006

[16] <http://www.steel-grades.com/Steel-Grades/Tool-Steel-Hard-Alloy/X38CrMoV5-3.html>

7. Prilozi

Prilog 1. Kritične sile L_c za prednju, bočnu i stražnju plohu ispitnog uzorka

Udaljenost od podloge, mm	Prednja ploha (0)		Bočna ploha (1)		Stražnja ploha (2)	
	Kritična sila, N					
	L_{c4}	L_{c5}	L_{c4}	L_{c5}	L_{c4}	L_{c5}
10	79.01	130.53	81.95	141.32	76.42	146.43
20	88.86	150	93.56	140.91	90.62	129.07
30	105.18	150	99.74	138.96	102.65	135.81
40	93.01	150	91.41	138.36	95.58	132.65
50	93.35	150	89.03	139.71	92.39	119.02
60	88.87	150	90.02	122.97	95.8	150
70	93.8	150	89.48	150	96.98	150
80	95.14	150	93.63	137.49	95.22	142.94
90	94.75	150	90.05	142.11	94.56	134.99
100	92.84	150	92.84	139.58	85.87	124.73
110	92.21	141.87	96.96	150	87.69	150
120	93.17	146.44	94.78	150	90.83	125.94
130	90.82	140.75	90.82	143.09	91.21	141.2
140	96.34	145.45				
150	94.17	150				
160	93.97	150	95.14	150	90.64	150
170	92.97	150	92.42	150	91.01	150
180	95.95	150	92.05	150		

Prilog 2. Vrijednosti nanotvrdoće (HV 0,025) za prednju, bočnu i stražnju plohu uzorka

	Prednja ploha (0)	Bočna ploha (1)	Stražnja ploha(2)
Udaljenost od podloge, mm	Nanotvrdoća (HV 0,025)		
2	2035	2279	2021
12	2528	3029	2910
22	2678	2266	2490
32	2558	2405	2286
42	2435	2317	1854
52	2507	2432	2483
62	2374	2860	3061
72	2684	2224	2332
82	2184	2519	2722
92	2293	2289	2497
102	2557	2566	2501
112	2714	2474	2638
122	2560	2590	2557
132	2443	2614	2573
142	2535	2589	2615
152	2557	2542	2508
162	2714	2564	2474
172	2560	2450	2499
182	2443	2517	2601