

Usporedba svojstava različitih prevlaka na konstrukcijskim čelicima

Cindrić, Marina

Professional thesis / Završni specijalistički

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:213658>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD POSLIJDIPLOMSKOG SPECIJALISTIČKOG STUDIJA

**USPOREDBA SVOJSTAVA RAZLIČITIH PREVLAKA NA
KONSTRUKCIJSKIM ČELICIMA**

Voditelj završnog rada:
Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Pristupnik:
Marina Cindrić mag. appl. chem.

Zagreb, 2020.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

UDK: 621.793

Ključne riječi: konstrukcijski čelici, mehanizmi trošenja, abrazija, adhezija, niklanje, kromiranje, PACVD, TiCN, TiB.

Key words: structural steel, wear mechanisms, abrasion, chemical nickel coatings, hard chromium plating, PACVD, TiCN, TiBN

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: STROJARSTVO

Institucija u kojoj je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Mentor rada: Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Broj stranica: 85

Broj slika: 63

Broj tablica: 21

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 62

Datum obrane:

Povjerenstvo:

1. Prof. dr. sc. Darko Landek - predsjednik povjerenstva
2. Prof. dr. sc. Božidar Matijević – mentor
3. Prof. dr. sc. Frankica Kafor – Rudarsko-geološko-naftni fakultet,
Sveučilište u Zagrebu – član

Institucija u kojoj je rad pohranjen: Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje



Zagreb, 09. 05. 2019.

Zadatak za završni rad

Kandidat: Marina Cindrić, mag.appl.chem.

Naslov zadatka: **Usporedba svojstava različitih prevlaka na konstrukcijskim čelicima**

Sadržaj zadatka:

Kod konstrukcijskih dijelova i dijelova alata zavisno od uvjeta eksploatacije primjenjuju se različiti postupci modificiranja i prevlačenja za produljenje trajnosti. Iz tih razloga danas se sve više pozornosti posvećuje inženjerstvu površina, koje se između ostalog bavi i površinskim slojevima, koje je jedno od najznačajnijih područja istraživanja zbog toga što svojstva površine utječu na vijek trajanja, te ujedno i na ekonomičnost primjene. Kako se različite površinske prevlake različito ponašaju u određenim uvjetima, bitna su dobivena istraživanja površinskih prevlaka za konkretnu primjenu.

Kako bi usporili neželjene korozijske procese, temperaturna ili kemijska opterećenja i trošenje, te time produljili vijek trajanja konstrukcijskih materijala često se upotrebljavaju zaštitne prevlake i premazi. Ovim ispitivanjem provela bi se preliminarna istraživanja svojstava materijala uz različite tipove prevlaka, s kojima bi se mogla dobiti određena saznanja o boljim svojstvima gotovog proizvoda.

U ovome radu treba:


- Opisati konstrukcijske čelike i postupke pripreme materijala na koje se nanose zaštitne prevlake,
- Opisati primjenu različitih površinskih prevlaka kod konstrukcijskih dijelova,
- Usporediti otpornost na trošenje (abraziju, eroziju, adheziju, koroziju) različitih konstrukcijskih dijelova
- Usporediti tvrdoće i debljine dobivenih prevlaka s obzirom na pojedina trošenja
- Preporučiti za odgovarajuće uvjete eksploatacije konkretne površinske slojeve.

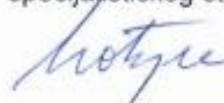
Zadatak zadan: 09. 05. 2019.

Rad predan:

Mentor

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Odbora za
poslijediplomske studije

Prof. dr. sc. Andrej Jokić

Voditelj Poslijediplomskog
specijalističkog studija

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

SADRŽAJ:

1.0. Uvod	1
2.0. Opći dio	2
2.1. <i>Konstruktivski čelici</i>	2
2.1.1. Ugljični (nelegirani) konstruktivski čelici.....	3
2.1.2. Legirani konstruktivski čelici	3
2.2. <i>Osnovna podjela postupaka modifikacije metalnih površina</i>	4
2.2.1. Postupci prevlačenja metalnih površina	5
2.2.1.1. Toplinska prevlačenja	5
2.2.1.2. Mehanička prevlačenja	5
2.2.1.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje.....	6
2.2.1.4. Kemijsko prevlačenje	6
2.2.1.5. Elektrokemijsko prevlačenje	6
2.2.1.6. Prevlačenja u parnoj fazi	6
2.2.2. Granične vrste postupaka	7
2.2.2.1. Implantacija iona	7
2.2.2.2. Anodna oksidacija	8
2.2.2.3. Postupci difuzijskog prevlačenja	8
2.3. <i>Modificiranje površine nanošenjem prevlaka</i>	10
2.3.1. Nanošenje prevlake kemijskog nikla.....	11
2.3.1.1. Opis postupka kemijskog nikljanja.....	11
2.3.1.2. Parametri radne kupelji za nikljanje	13
2.3.1.2.1. Temperatura	13
2.3.1.2.2. pH-vrijednost.....	14
2.3.1.2.3. Sastav kupke.....	14
2.3.1.2.4. Starost kupke	15
2.3.2. Modificiranje površine kromiranjem	15
2.3.2.1. Postupka tvrdog kromiranja.....	16
2.3.2.2. Efektivni parametri radne kupelji za kromiranje	17
2.3.2.2.1. Sastav kupke.....	18
2.3.2.2.2. Gustoća katodne struje	18
2.3.2.2.3. Temperatura kupke za kromiranje.....	19
2.3.3. Prevlačenje postupkom PACVD	20
2.3.3.1. Postupak CVD	20
2.3.3.2. Plazmom potpomognuti postupak CVD (PACVD).....	25
2.3.3.3. Svojstva PACVD prevlaka	27
2.3.3.3.1. Titan karbonitrid (TiCN).....	28
2.3.3.3.2. TiB (Titan borid)	29
2.4. <i>Mehanizmi trošenja materijala</i>	29
2.4.1. Abrazijsko trošenje.....	30
2.4.2. Adhezijsko trošenje	32

2.4.3.	Umor površine	33
2.4.4.	Tribokorozijsko trošenje	33
3.0.	Eksperimentalni dio	35
3.1.	<i>Plan istraživanja</i>	35
3.2.	<i>Provedba ispitivanja</i>	39
3.2.1.	Određivanje hrapavosti površina.....	39
3.2.2.	Metalografska ispitivanja	41
3.2.3.	Ispitivanje debljine prevlake	44
3.2.4.	Ispitivanje adhezije prevlaka	46
3.2.5.	Ispitivanje trošenja prevlaka.....	47
3.2.5.1.	Ispitivanje “suhi pijesak/gumeni kotač”	48
3.2.5.2.	Ispitivanje “prizma po prstenu“	49
4.0.	Rezultati ispitivanja	52
4.1.	<i>Ispitivanje hrapavosti površina</i>	52
4.2.	<i>Analiza ispitivanja mikrostrukture</i>	54
4.3.	<i>Ispitivanje debljine prevlake</i>	56
4.4.	<i>Ispitivanja adhezivnosti prevlaka</i>	58
4.5.	<i>Rezultati abrazijskog ispitivanja trošenja</i>	60
4.6.	<i>Rezultati adhezijskog ispitivanja trošenja</i>	63
5.0.	Zaključci	67
6.0.	Literatura	69

IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad na temu *Usporedba svojstava različitih prevlaka na konstrukcijskim čelicima* izradila samostalno, uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature te znanja stečenog tijekom studija.

Od srca zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na stručnom vodstvu, srdačnom mentorstvu, sugestijama i podršci tijekom izrade ovog završnog rada. Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na pomoći kod ispitivanja trošenja.

Hvala tvrtki HS Produkt d.o.o. na prilici da eksperimentalni dio rada odradim u njihovim pogonima. Zahvaljujem voditelju Mladenu Stuniću, dipl. ing. na izvrsnoj suradnji i uloženom vremenu. Maji Vuković, dipl. ing. hvala od sveg srca na svemu što je napravila da bi mi pomogla. Zahvaljujem svojim kolegicama Dijani Šprajc i Nataši Turković te kolegi Petru Krajačiću na pomoći, suradnji i ugodnoj radnoj atmosferi. Rudiju Knezu zahvaljujem za odrađeno kromiranje te za svu nesebičnu pomoć.

Najveće hvala željela bih uputiti svojoj obitelji na potpori i razumijevanju te povjerenju koje su mi ukazali.

SAŽETAK

U ovom radu su korišteni konstrukcijski čelici 32CrMoV12-10 i 42CrMo4, koji su modificirani s različitim prevlakama, na kojima su naknadno provedena ispitivanja. Ispitni uzorci konstrukcijskih čelika prevučeni su prevlakama kemijskog niklanja, tvrdog kromiranja i nanošenjem dvije vrste prevlaka dobivenih kemijskim prevlačenjem iz parne faze, PACVD prevlaka (TiCN i TiB).

Na ispitnim uzorcima je analizirana hrapavost površina, debljina dobivenih prevlaka i adhezija nanesenih prevlaka te je odrađeno metalografsko ispitivanje. Također, ispitivana su trošenja nanesenih prevlaka. Provedena su preliminarna ispitivanja trošenja abrazijskog trošenja metodom "suhi pijesak/gumeni kotač" i adhezijskog trošenja „prizmom po prstenom“ kako bi se utvrdio utjecaj osnovnog materijala, pripreme površine i debljine sloja prevlake na otpornost trošenju.

Karakteristike nanesenih prevlaka se uvelike razlikuju pa su očekivano i rezultati ispitivanja razmjerno vrlo različiti. Dobra otpornost na abrazijsko trošenje utvrđena je kod prevlaka tvrdog kroma i PACVD prevlaka dok je dobra otpornost adhezijskog trošenja primijećena kod niklanih i kromiranih površina.

Ključne riječi: konstrukcijski čelici, mehanizmi trošenja, abrazija, adhezija, niklanje, kromiranje, PACVD, TiCN, TiB.

SUMMARY

In this paper, different structural steels 32CrMoV12-10 and 42CrMo4 were used, and they have been modified with different coatings and later different tests were carried out. Test specimen steels were coated with chemical nickel plating, hard chromium plating, and by applying two types of coatings obtained by chemical vapor deposition, PACVD coatings (TiCN and TiB).

Surface roughness, thickness and adhesions of the obtained coatings were analysed on the test specimens, and metallographic testing was also performed. In addition, wear tests were carried out on the coatings. Preliminary tests of abrasion wear using the method “dry sand / rubber wheel” and “block on ring” for adhesion wear were performed to determine the influence of the base material, surface preparation and coating thickness on the wear resistance.

The characteristics of the applied coatings are very diverse and, as expected, the test results are relatively very different. Good abrasion resistance was determined on hard chrome coatings and PACVD coatings, while good adhesion wear resistance was observed on nickel and chrome surfaces.

Key words: structural steel, wear mechanisms, abrasion, chemical nickel coatings, hard chromium plating, PACVD, TiCN, TiBN

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
MTO		Metal Turn Over
PVD		Physical Vapour Deposition
PAPVD		Plasma Assisted Physical Vapour Deposition
CVD		Chemical Vapour Deposition
PACVD		Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
D	$\mu\text{m/h}$	brzina nanosa prevlake
T	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
m	g	masa izlučene prevlake na katodi
$C_{\text{Ni}^{2+}}$	g/L	koncentracija Ni iona u kupelji
Red		reducens
C_{red}	g/L	koncentracija reducensa
Ha		tvrdoća materijala
d	μm	debljina prevlake
OM		osnovni materijal
A/M	gmol^{-1}	atomska/molekulska masa metala prevlake
z		broj izmijenjenih atoma
η	%	iskorištenje katodne struje
P	cm^2	katodna površina
ρ	gcm^{-3}	gustoća metala prevlake
F	Cmol^{-1}	Faraday-eva konstanta 96485,3383
E	g/L	elektrolit
J	mA/cm^2	gustoća katodne struje
ZS		zona spojeva
ZD		zona difuzije
Ra	μm	prosječno odstupanje profila hrapavosti
Rz	μm	maksimalna visina profila neravnina
Zp		najveće visine vrha profila
Zv		najveće dubine dna profila
Mr		udio površine nalijevanja prema ukupnoj površini

POPIS SLIKA

Slika 1. Postupci modificiranja i prevlačenja površina metala [7,10].....	4
Slika 2. Prevlačenje metalne površine [9,11]	5
Slika 3. Debljine slojeva dobivene pojedinim postupcima [11,16].....	9
Slika 4. Temperature postupaka prevlačenja površine [11,16]	9
Slika 5. Primjeri triboloških prevlaka prema sastavu i obliku [19].....	10
Slika 6. Vrste postupaka kemijskog niklanja prema udjelu fosfora [21].	12
Slika 7. Utjecaj temperature na brzinu nanošenja prevlake [22].....	13
Slika 8. Utjecaj pH-otopine na brzinu nanošenja prevlake i udio fosfora u prevlaci [22]	14
Slika 9. Utjecaj starosti kupke na brzinu nanošenja prevlake i udio fosfora u prevlaci [22] ...	15
Slika 10. Shematski prikaz osnovnog materijala (OM) i nastale prevlake [24].....	17
Slika 11. Iskoristivost struje u odnosu na gustoću struje [26].....	19
Slika 12. Faze stvaranja sloja u CVD postupku prevlačenja [31].....	20
Slika 13. Shematski prikaz nastanka CVD sloja TiC.....	21
Slika 14. Shematski prikaz CVD postupka [32]	24
Slika 15. Shematski prikaz PACVD uređaja [34,35].	25
Slika 16. Proces na površini za vrijeme PACVD prevlačenja [31].....	26
Slika 17. Jedinični događaj abrazijskog trošenja [49,50].....	30
Slika 18. Slučaj čiste abrazije [53]	31
Slika 19. Slučaj selektivne abrazije [53]	31
Slika 20. Slučaj nulte abrazije [53]	31
Slika 21. Jedinični događaj adhezijskog trošenja [49]	32
Slika 22. Jedinični događaj umora površine [49]	33
Slika 23. Jedinični događaj tribokorozijskog trošenja [49].....	34
Slika 24. PACVD uređaj tvrtke Rübige instaliran na Fakultetu strojarstva i brodogradnje	37
Slika 25. Određivanje maksimalne visine profila Rz [54]	39
Slika 26. Odrađivanje srednje linije hrapavosti oblika [54].....	40
Slika 27. Određivanje srednjeg aritmetičkog odstupanja Ra [54].....	40
Slika 28. Uređaj za mjerenje hrapavosti površine Pocket Surf IV, Mahr	41
Slika 29. Uređaj za rezanje Struers, Labotom-3.....	42
Slika 30. Uređaj za brušenje i poliranje Struers, LaboPol-5	43
Slika 31. Optički svjetlosni mikroskop Olympus BX51M	44
Slika 32. Shematski prikaz određivanja debljine prevlake kalotestom [58,59]	44
Slika 33. Kalotester na kojem su rađena ispitivanja (Sulzer Metaplast)	45
Slika 34. Tvrdomjer za određivanje metode Rockwell C testa i mikroskop za uvećanje traga trošenja	46
Slika 35. Određivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 [62]	47
Slika 36. Prikaz uređaja "suhi pijesak/gumeni kotač"	48
Slika 37. Shema uređaja "suhi pijesak/gumeni kotač"	48
Slika 38. Prikaz uređaja "prizma po prstenu"	50
Slika 39. Shematski prikaz uređaja za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje	50
Slika 40. Prikaz vrijednosti hrapavosti uzoraka prije nanošenja prevlaka	52
Slika 41. Prikaz vrijednosti hrapavosti uzoraka nakon nanošenja prevlaka.....	52

Slika 42. Prikaz hrapavosti površina prije i nakon nanošenja prevlaka	53
Slika 43. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake nikla na uzorcima A1 i B1 (povećanje 1000)	54
Slika 44. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake kroma na uzorcima A2 i B2 (povećanje 1000)	54
Slika 45. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake TiCN na uzorcima A3 i B3 (povećanje 100)	55
Slika 46. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake TiB na uzorcima A4 i B4 (povećanje 100)	55
Slika 47. Trag trošenja kalotestom nastao na niklanim prevlakama A1 i B1	57
Slika 48. Trag trošenja kalotestom nastao na TiCN prevlakama A3 i B3.....	57
Slika 49. Trag trošenja kalotestom nastao na TiB prevlakama A4 i B4	57
Slika 50. Otisak HRC ispitivanja na niklanim prevlakama A1 i B1	58
Slika 51. Otisak HRC ispitivanja na kromiranim prevlakama A2 i B2	59
Slika 52. Otisak HRC ispitivanja na TiCN prevlakama A3 i B4	59
Slika 53. Otisak HRC ispitivanja na TiB prevlakama A4 i B4	59
Slika 54. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa Ottawa AFS pijeskom nakon 50 okretaja gumenog kotača	61
Slika 55. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu B sa Ottawa AFS pijeskom nakon 50 okretaja gumenog kotača	61
Slika 56. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa pijeskom Imerys 150 nakon 50 okretaja gumenog kotača	62
Slika 57. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa pijeskom Imerys 150 nakon 50 okretaja gumenog kotača	62
Slika 58. Prikaz promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A.....	63
Slika 59. Prikaz promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke B	64
Slika 60. Prikaz otklona kod adhezijskog trošenja za uzorke A	64
Slika 61. Prikaz otklona kod adhezijskog trošenja za uzorke B.....	65
Slika 62. Prikaz sile trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A.....	65
Slika 63. Prikaz sile trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A.....	66

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela konstrukcijskih čelika prema kemijskom sastavu [5].....	2
Tablica 2. Uvjeti kromiranja za različite postupke [22].....	19
Tablica 3. Podjela CVD postupaka [8].....	22
Tablica 4. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze [33].....	24
Tablica 5. Svojstva TiCN prevlake [11,41].....	28
Tablica 6. Svojstva TiB prevlake [11,41]	29
Tablica 7. Kemijski sastav za čelik 42CrMo4 (EN 10204/3.1)	35
Tablica 8. Kemijski sastav za čelik 32CrMoV12-10 (EN 10204/3.1)	35
Tablica 9. Tehnološki postupak za kemijsko niklanje	36
Tablica 10. Tehnološki postupak za tvrdo kromiranje.....	37
Tablica 11. Uvjeti PACVD postupka za TiN/TiB višeslojnu prevlaku	38
Tablica 12. Uvjeti PACVD postupka za TiCN prevlaku	38
Tablica 13. Varijante postupka "suhi pijesak/gumeni kotač"	49
Tablica 14. Opis ispitivanja otpornosti na abraziju.....	49
Tablica 15. Uvjeti ispitivanja "prizma po prstenu"	51
Tablica 16. Prikaz rezultata debljina prevlaka dobivenih ispitivanjem mikrostrukture.....	55
Tablica 17. Parametri postupka ispitivanja Kalotestom.....	56
Tablica 18. Rezultati debljine prevlaka dobivene Kalotestom.....	56
Tablica 19. Mjerenje tvrdoće u sklopu metode mjerenja prionjivosti prevlake.....	58
Tablica 20. Razredi adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198.....	60
Tablica 21. Prikaz srednjih vrijednosti razlike masa po uzorcima A i B te različitim prevlakama metodom ispitivanja trošenja ASTM G 65.....	60

1.0. Uvod

Tehnologije inženjerstva površine u značajnom udjelu određuju kvalitetu i funkcionalnost suvremenih strojnih dijelova, alata, ali i proizvoda široke potrošnje. Inženjerstvo površina predstavlja primjenu tradicionalnih i inovativnih površinskih tehnologija za stvaranje sustava „površinski sloj-osnovni materijal“, sa svojstvima koja ne može posjedovati ni sam osnovni materijal, ni sam površinski sloj [1,2].

Inženjerstvo površina dijeli se na postupke modificiranja i postupke prevlačenja. Kod postupka modificiranja mijenja se mikrostruktura ili kemijski sastav površinskog sloja. Za razliku od modificiranja, kod prevlačenja se na osnovni materijal nanosi prevlaka određene debljine koja mu mijenja dimenzije, ali u većini slučajeva služi kao zaštitni sloj [2]. Veliki broj postupaka modificiranja i prevlačenja metalnih površina sistematiziran je prema temeljnim fizikalnim, odnosno kemijskim osnovama procesa. Primjenom zaštitnih prevlaka došlo je do znatnog poboljšanja eksploatacijskih svojstava materijala, dok su se prve prevlake koristile u svrhu zaštite od korozije.

Postupci trenja i trošenja u praksi vrlo su kompleksni zbog odvijanja mnogostrukih triboloških procesa. Stoga je nužna neposredna i posredna analiza svih komponenata i utjecaja na tribosustav. Glavni razlozi potrebe smanjenja trenja i trošenja su: produžetak vijeka trajanja, smanjenje gubitka energije, smanjenje troškova održavanja, smanjenje troškova zastoja ili puknuća, poboljšana pouzdanost i povećanje sigurnosti.

U radu su opisani postupci nanošenja prevlaka koje se koriste za zaštitu dijelova od konstrukcijskih čelika. Materijali uzoraka odabrani su na temelju stvarnih dijelova te se za njih traži nova i bolja zaštita od trošenja. Rad sadrži ispitivanja koja su napravljena na osnovnom materijalu i ispitivanjima nakon nanošenja različitih vrsta prevlaka. Iz opisa različitih postupaka koji su korišteni za nanošenje prevlaka i različitih varijanti s osnovnim materijalima, slijedi mogućnost lakšeg kombiniranja osnovnog materijala i prevlaka s konačnim željenim svojstvima te postizanja otpornosti na određene mehanizme trošenja i koroziju..

Cilj je rada usporedba različitih prevlaka na različitim konstrukcijskim čelicima koji simuliraju stvarne dijelove u proizvodnom procesu. Rezultati su nakon ispitivanja analizirani i prikazani tablično i dijagramima.

2.0. Opći dio

2.1. Konstrukcijski čelici

Konstrukcijski čelici su čelici s udjelom ugljika manjim od 0,6 % ili legirani čelici (uglavnom legiran s manganom, silicijem, kromom, niklom, volframom). Ovi čelici se upotrebljavaju za izradu čeličnih konstrukcija, dijelova strojeva, aparata i različitih uređaja [3,4,5].

Konstrukcijski čelici služe za izradu vratila, osovina, zupčanika, nosača opruga, vijaka, poklopaca, ventila, kućišta itd. S obzirom na mehanička svojstva konstrukcijski čelici moraju imati visoku granicu razvlačenja, dovoljnu plastičnu deformabilnost (radi izbjegavanja pojave krhkog loma), visoku granicu puzanja i čvrstoću pri povišenim temperaturama, te zadovoljavajuću žilavost i dinamičku izdržljivost. Pored toga, konstrukcijski čelici moraju biti otporni na trošenje i koroziju te obradivi odvajanjem čestica, zavarljivi, skloni hladnom oblikovanju (savijanje, štancanje, duboko vučenje) itd. [3,4,5].

Općenito se konstrukcijski čelici mogu podijeliti na ugljične (nelegirane) i legirane (tablica 1). Konstrukcijski čelici (nelegirani i legirani koji sadrže $C < 0,60$ %) često se primjenjuju za izradu strojeva i uređaja koji rade u neagresivnim sredinama i pri temperaturama od -25 do 300 °C, kao i za nosive i građevinske konstrukcije [3].

Tablica 1. Podjela konstrukcijskih čelika prema kemijskom sastav [5]

UGLJIČNI (NELEGIRANI) ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
- Opća kvaliteta	- za građevinarstvo
- kvalitetni čelici	- za brodogradnju i željeznice
	- za kotlove i posude pod tlakom
	- za karoserijske limove
	- za cijevi, žice, zakivke
	- za zavarne lance
	- za automate
	- za elektrotehniku
LEGIRANI ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
- za poboljšanje	- za opruge
- za površinsko kaljenje	- za kotrljajuće ležajeve
- za cementaciju	- za rad pri niskim temperaturama
- za nitriranje	- za ventile
	- čelici povišene čistoće (mikrolegirani)

2.1.1. Ugljični (nelegirani) konstrukcijski čelici

Ugljični čelici standardne kvalitete klasificiraju se pretežno prema mehaničkim svojstvima te se koriste za slabije opterećene dijelove strojeva, uređaja, vozila, ili za šipke i rešetke. Svi nelegirani čelici standardne kvalitete primjenjuju se u sirovom stanju (bez toplinske obrade). Srednje ugljični čelici (0,25 – 0,60 % C) koriste se uglavnom u normaliziranom stanju, dok u poboljšanom stanju služe za dijelove manjih presjeka. Čelici koji imaju od 0,5 do 0,60 % ugljika primjenjuju se za dijelove otporne na trošenje, kao što su npr. zupčanici, pužni transporteri, ekscentri, klinovi. Sitni strojni dijelovi izrađuju se također od srednje ugljičnih čelika isporučenih u obliku limova, traka, žica, vučenih ili hladno valjanih šipki. Čelici za građevinarstvo uglavnom su meki (niskougljični $C < 0,25$ %) čelici u obliku profila, limova, šipki, žica za armirani beton. Čelici za žice (0,3 – 1,0 % C) služe za čelične sajle, žice kotača (npr. kod bicikla), žice kišobrana, žičane mreže i opruge najviše kvalitete. Čelici za automate (valjane ili vučene šipke) koriste se za izradu sitnih dijelova na automatskim strojevima. To su ugljični čelici sa povećanim sadržajem fosfora (do 0,11 %), sumpora (do 0,3 %) ili olova (0,35 %), što im daje lako lomljivu isprekidanu strugotinu. Zahvaljujući olovu postiže se veća brzina rezanja i bolja kvaliteta rezane površine [3,5,6].

2.1.2. Legirani konstrukcijski čelici

Legirani čelici za poboljšanje (0,25 – 0,60 % C) mogu biti [3,5]:

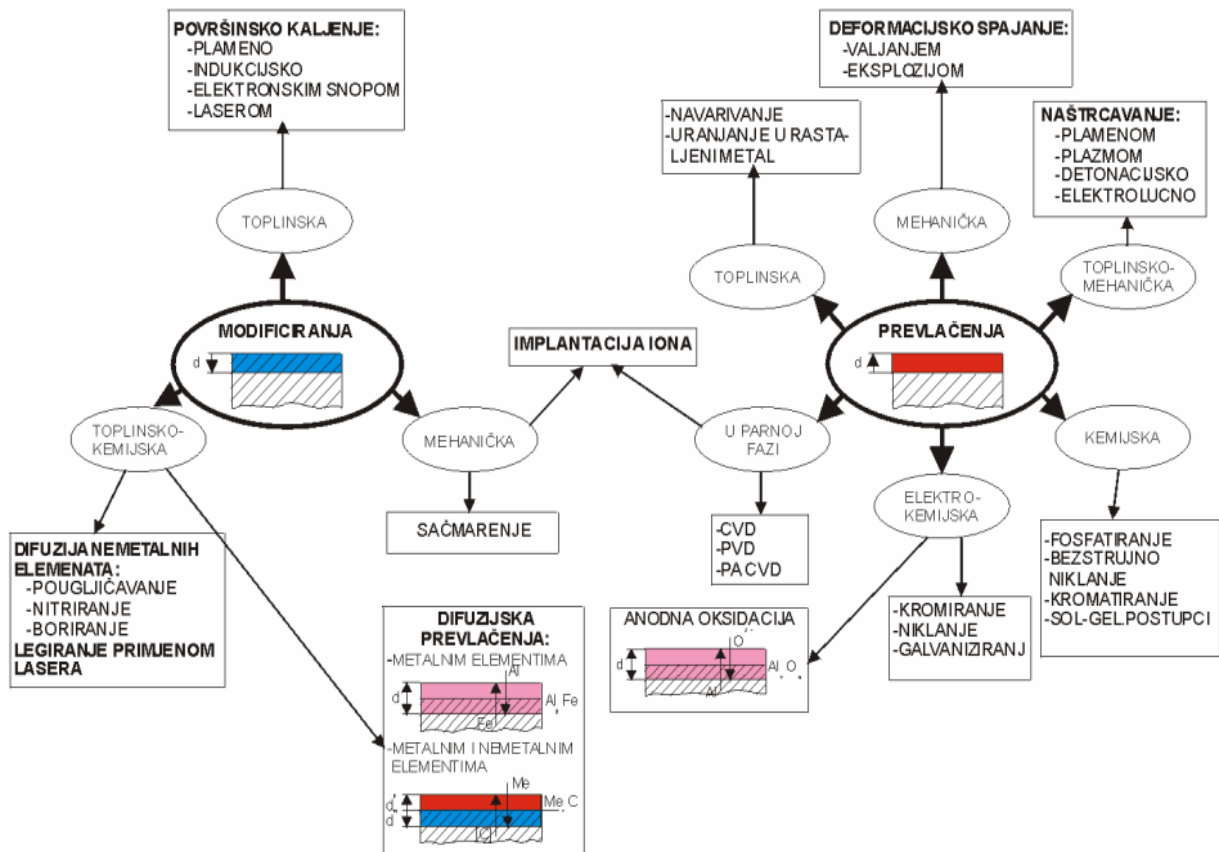
- manganski (1,20 – 1,60 % Mn)-za osovine vratila, Mn-Si za veće zupčanike,
- kromovi (1 – 1,5 % Cr-Si)-za jako opterećena koljenasta vratila, zupčanike,
- krom-molibdenski (1 % Cr; 0,2 % Mo)-za sitnije žilave dijelove,
- krom-niklovi (0,6 – 1,5 % Cr i 1 – 3,5 % Ni)-zupčanici mjenjača, dijelovi turbina koji rade na temperaturama do 500 °C.

Za površinsko kaljenje koriste se Cr-Mn i Mn-Si čelici s 0,3 – 0,5 % ugljika. Za cementiranje upotrebljavaju se čelici s $C < 0,25$ % i legirani s Cr, Cr-Mn, Cr-Mo i Cr-Ni. Tako se kromovi čelici koriste za bregaste osovine, osovine klipova, vretena i drugih dijelova izloženih trošenju. Slično ovome i krom-niklovi i krom-manganski čelici za cementiranje upotrebljavaju se za izradu zupčanika mjenjača i diferencijala, a krom-molibdenski čelici za bregaste osovine, zupčanike i kardanske zglobove. Čelici za nitiranje postižu nitiranjem traženu površinsku tvrdoću od 900 do 950 HV sitno dispergiranim nitridima aluminijska, kroma i molibdena, bez naknadne toplinske obrade (neophodno je prethodno poboljšanje) [3,5,6].

U radu su korištene dvije vrste legiranih konstrukcijskih čelika, jedan nisko legiran i drugi srednje legiran. Oba čelika pripadaju skupini konstrukcijskih legiranih čelika za poboljšanje. Izabrani poboljšani konstrukcijski čelici koriste se za izradu cijevi pištolja i pušaka, te su odabrani za istraživanja u ovom radu zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstava i uobičajene primjene.

2.2. Osnovna podjela postupaka modifikacije metalnih površina

Na temelju osnovnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa napravljena je podjela i klasifikacija postupaka obradbe površina. Osnovna podjela je na postupke modificiranja i postupke prevlačenja površina (slika 1). Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala, dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini. Površinski slojevi razlikuju se od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih te kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva. Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima kao i kombinacijom dvaju ili više procesa [5,7,8].



Slika 1. Postupci modificiranja i prevlačenja površina metala [7,10]

2.2.1. Postupci prevlačenja metalnih površina

Kod prevlačenja se primjenjuju različiti postupci koji se prema temeljnom mehanizmu (toplinski, mehanički, kemijski ili u kombinaciji) mogu svrstati u nekoliko podskupina. Na slici 2 prikazan je postupak prevlačenja metalne površine s debljinom prevlake d [9,11].



Slika 2. Prevlačenje metalne površine [9,11]

2.2.1.1. Toplinska prevlačenja

Toplinskim prevlačenjem površinski sloj nastaje djelovanjem topline za rastaljivanje površine metala koji potom kristalizira. Tako se nanose metalni slojevi postupcima navarivanja i postupcima uranjanja u rastaljeni metal. Uranjanje u rastaljeni metal (nižeg tališta od čelika, na primjer Zn, Pb) primjenjuje se uglavnom za povećanje otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju [1,9].

2.2.1.2. Mehanička prevlačenja

Mehaničkim djelovanjem ostvaruje se deformacijsko spajanje različitih metalnih materijala koji imaju bitno različita svojstva, najčešće otpornost prema kemijskom djelovanju [9].

Postupci mehaničkog prevlačenja dijele se na [12]:

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

2.2.1.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje

Toplinsko-mehaničkim prevlačenjem toplinskom se energijom rastali dodatni materijal, a rastaljene čestice mehaničkim udarom usmjeravaju na površinu obrađivanog predmeta te tamo kristaliziraju. Različitim postupcima naštrcavanja (plamenom, plazmom, detonacijski, elektrolučno) nanose se različiti metali, legure i mješavine s keramičkim materijalima u cilju povećanja otpornosti na trošenje, ali i u cilju povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju. Za razliku od navarivanja, naštrcavanjem se nanose tanji slojevi jednolike debljine, a moguće ih je također naknadno obnavljati [9].

Odabir odgovarajućeg postupka ovisi o zahtijevanim značajkama slojeva (gustoća, prijanjanje, debljina sloja, tvrdoća itd.), dijelovima koji će se prevlačiti (geometrija, troškovi, površina koja se prevlači, osnovni materijal), rubnim uvjetima te mjestu prevlačenja (u radionici ili na licu mjesta). Pojedini se postupci razlikuju prema primijenjenoj vrsti energije, prema toplinskoj i kinetičkoj energiji i postizivim kvalitetama sloja. Svaki postupak ima svoje područje upotrebe te se oni međusobno nadopunjuju [12].

2.2.1.4. Kemijsko prevlačenje

Postupci kemijskog prevlačenja primjenjuju se uglavnom radi povećanja otpornosti na koroziju i kemijsko djelovanje. To su postupci fosfatiranja, niklanja, kromiranja i sol-gel postupci. Neke vrste tako dobivenih površinskih slojeva imaju, osim povišene otpornosti prema koroziji, povišenu otpornost na trošenje. Tako se na primjer postupkom kemijskog niklanja postižu tvrdoće oko 500 HV radi otopljenog fosfora u niklu. Dodatnom toplinskom obradom pri temperaturama oko 400 °C postiže se povećanje tvrdoće do oko 1000 HV radi povoljnog djelovanja izlučenih precipitata niklova fosfida na otežavanje gibanja dislokacija [9].

2.2.1.5. Elektrokemijsko prevlačenje

Elektrokemijsko prevlačenje uglavnom obuhvaća postupke koji se primjenjuju u cilju povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. Kromirani površinski slojevi imaju, pored visoke otpornosti prema koroziji, povišenu tvrdoću i otpornost na trošenje ("tvrđi krom"). Lokalno nanoseni slojevi mogu se obnavljati nakon istrošenja [9].

2.2.1.6. Prevlačenja u parnoj fazi

Posebno intenzivan je razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izradbe konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i alatima imaju niži faktor trenja i višestruko

dužu trajnost nego ne-prevučeni dijelovi. Postupcima prevlačenja u parnoj fazi nanose se stabilni i tvrdi spojevi koji pripadaju u podskupine neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B₄C, SiC...), oksidne keramike (Al₂O₃, TiO₂, i sl.), metaloorganskih spojeva Me:CH (W97C3) te dijamantu sličnog ugljika (DLC-Diamond Like Carbon) [9].

Postoje postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD) [9]:

- CVD (Chemical Vapour Deposition) provodi se pri temperaturama oko 1000 °C i primjenjuje se najčešće za sinterirane tvrde metale. Budući da je prethodno sinteriranje provedeno pri višim temperaturama, pri CVD postupku ne nastaju promjene mikrostrukture i dimenzija. Prevlačenje alatnih čelika ovim postupkom povezano je s tehnološkim poteškoćama koje su vezane uz potrebu naknadnog kaljenja osnovnog materijala ispod prevlake, pri čemu se događaju promjene dimenzija, a nužna je i primjena vakuumskih peći.
- PVD (Physical Vapour Deposition) provodi se pri znatno nižim temperaturama (oko 500 °C), što omogućuje prevlačenje alata koji su izrađeni od brzoreznih čelika i alatnih čelika za topli rad koji su prethodno kaljeni i popušteni (iznad 500 °C), te obrađeni na konačne dimenzije. Alati za obradbu metala rezanjem (glodala, svrdla...), alati za oblikovanje deformacijom (trnovi, matrice...), alati za tlačno lijevanje metala (cilindri, kokile...), kao i alati za oblikovanje polimernih proizvoda (napose s abrazivnim punilima) najčešći su primjeri primjene postupaka prevlačenja tribološkim slojevima.
- PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) uključuju elemente osnovnih procesa karakterističnih za CVD i PVD postupke, što omogućuje sniženje temperature postupka na oko 200 °C. Time se proširuje primjena i na alatne čelike za hladni rad koji imaju malu otpornost prema popuštanju te se popuštaju pri niskim temperaturama.

U novije se vrijeme primjenjuju i kombinirani tzv. dupleks postupci kojima se postižu kombinacije svojstava. Primjer takvih postupaka je ionsko nitriranje (modificiranje) i naknadni postupk PVD ili PACVD. Za očekivati je da će se u budućnosti najviše razvijati kombinirani postupci jer se njima postižu još bolja svojstva [8,9].

2.2.2. Granične vrste postupaka

Osim navedenih, postoje i postupci koji se ne mogu jednoznačno svrstati u obje osnovne skupine jer sadrže elemente procesa koji pripadaju objema skupinama prikazanim na slici 1 [1,11].

2.2.2.1. Implantacija iona

Implantacija iona postupak je u kojem ne dolazi do stvaranja novog sloja na površini, već samo do ubacivanja ili implantiranja iona elementa u čvrstu površinu osnovnog materijala. Kako bi uopće došlo do postupka implantacije potrebna je visoka energija ubrzanja iona. Visoko energetska stanje postiže se pobudom pozitivnih iona materijala čiji će ioni biti implantirani. Za ovaj proces nisu potrebne visoke temperature, stoga ne dolazi do neželjene promjene mikrostrukture ili promjene dimenzija obratka. Isto tako niska temperatura postupka osigurava veći broj materijala koji se ovim procesom mogu obrađivati. Nedostatak postupka je visoka cijena i mala dubina prodiranja implantiranih iona [13]. Implantacija iona provodi se u parnoj fazi pri čemu se ioni (najčešće dušika) implantiraju u površinu i na taj način mehaničkim načinom uvode u rešetku obrađivanog metalnog materijala [11].

2.2.2.2. Anodna oksidacija

Anodnom oksidacijom u elektrokemijskom procesu stvara se površinski sloj oksidiranjem obrađivanog aluminijskog u tvrdi spoj oksida Al_2O_3 . Dakle pod anodnom oksidacijom aluminijskog podrazumijeva se umjetno pojačavanje oksidnog sloja, koji inače nastaje prirodnim putem stajanjem na zraku i štiti od korozije [14]. Osim visoke otpornosti prema koroziji, ovaj sloj ima i visoku otpornost na trošenje te predstavlja značajnu tribološku prevlaku za mekani aluminij i njegove legure [11].

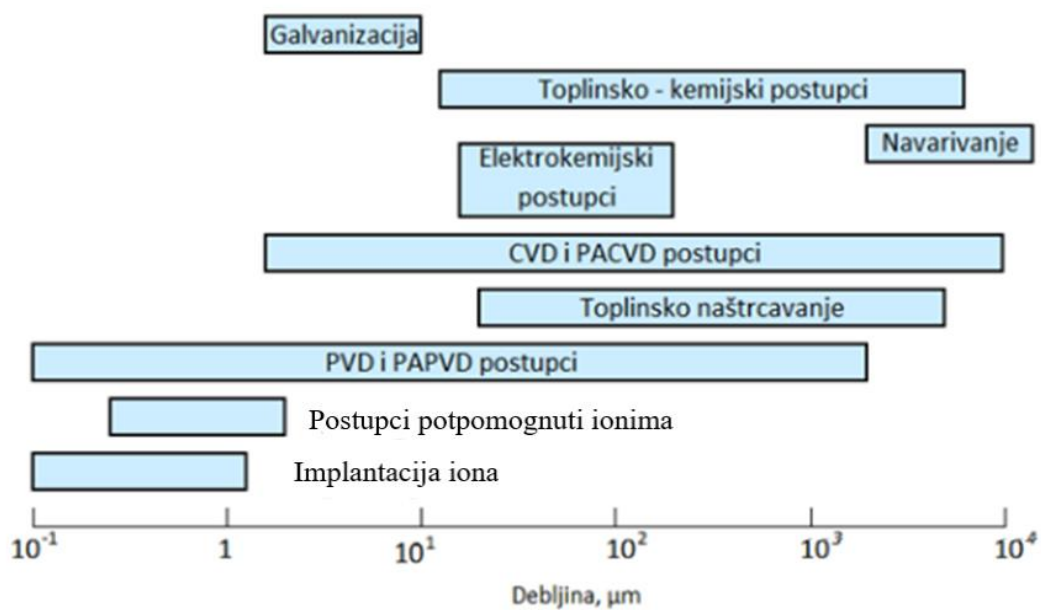
Sloj oksida ima dvojaku zaštitnu funkciju: antikorozivnu i antiabrazivnu. Kvalitetnim eloksanjem moguće je postići antikorozivnu zaštitu koja će trajati desetljećima, a površina je otpornija na abraziju od neoksidnog aluminijskog [1,15].

2.2.2.3. Postupci difuzijskog prevlačenja

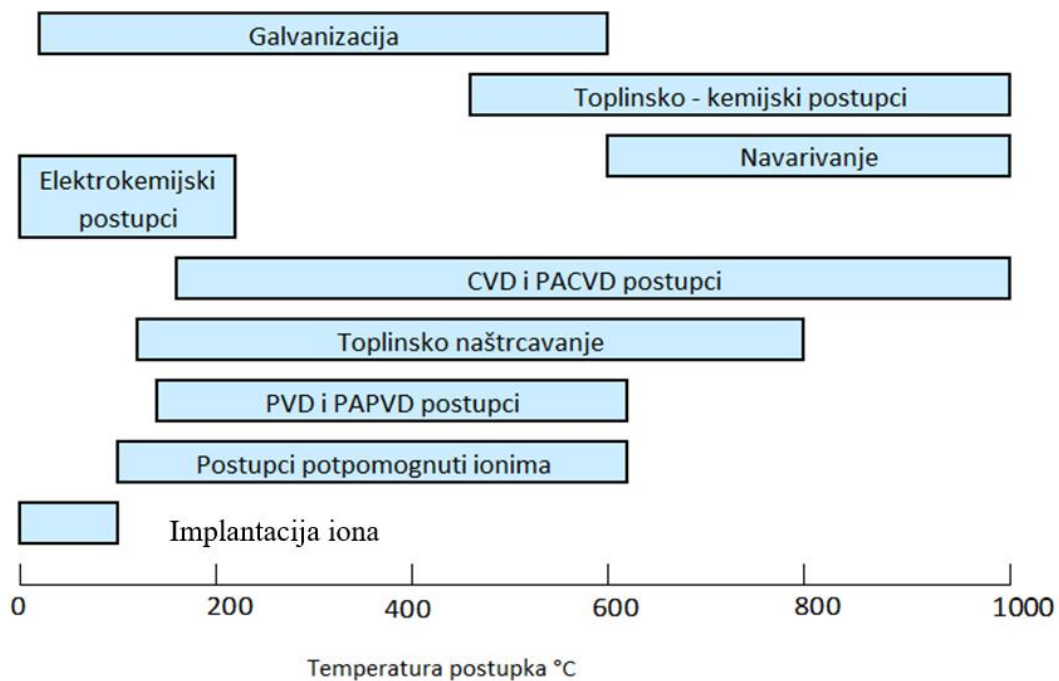
Difuzijsko prevlačenje sadrži elemente procesa karakterističnih za postupke modificiranja i prevlačenja [11]:

- Difuzijom metalnih elemenata u osnovni metalni materijal nastaje sloj intermetalnog spoja, pri čemu se površinski sloj osnovnog materijala "troši" za stvaranje "prevlake" na površini.
- U ovu prijelaznu podskupinu ubrajaju se i postupci difuzijskog prevlačenja kod kojih se istovremeno obavlja proces difuzije metalnih i nemetalnih elemenata. To su postupci difuzijskog stvaranja tvrdih karbidnih slojeva koji se razvijaju kao alternativa postupcima CVD i PVD jer ne zahtijevaju velika investicijska ulaganja.

Na slikama 3 i 4 vidljive su debljine slojeva koje nastaju pojedinim postupcima prevlačenja površina i temperature na kojima se provode postupci prevlačenja.



Slika 3. Debljine slojeva dobivene pojedinim postupcima [11,16]



Slika 4. Temperature postupaka prevlačenja površine [11,16]

2.3. Modificiranje površine nanošenjem prevlaka

Nanošenje prevlaka kemijski postojanog materijala na površinu manje postojanog materijala najraširenija je metoda zaštite od korozije i nekih drugih vrsta oštećenja dijelova. Proizvedene prevlake služe kao barijera između metala i agresivnog medija, čime se usporava ili sprječava nastanak korozije. Osim za zaštitu od korozije prevlake se primjenjuju i za smanjenje trošenja, zbog estetskih razloga ili za reparaturu istrošenih dijelova [17,18].

Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, njenoj debljini, stupnju kompaktnosti te o čvrstoći prijanjanja. Na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja prevlaka, koji uključuje kvalitetnu predobradu metalne površine, nanošenju prevlake i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna kod svih postupaka prevlačenja.

Prevlake veće debljine nazivaju se oblogama, a tanke prevlake filmovima ili opnama [19].

Prevlaka mora čvrsto prijanjati na metalnu podlogu. Kod prijanjanja prevlake vrlo je bitna predobrada materijala, koja ima dvojaku svrhu:

- čišćenje, tj. uklanjanje masnih tvari, produkata korozije, starih prevlaka i različitih onečišćenja,
- postizanje željene kvalitete, tj. optimalne hrapavosti, odnosno glatkoće površine.

Prema sastavu i obliku, tribološke prevlake mogu se podijeliti na [12,17]:

- jednokomponentne prevlake (engl. *single component coating*) su one koje najčešće sadrže jednu strukturnu fazu,
- višekomponentne prevlake (engl. *multicomponent coating*) su one koje se sastoje od dvije ili više komponenata u obliku zrna, čestica ili vlakna,
- stupnjevite prevlake (engl. *gradient coating*) su one koje se odnose na sustav čiji se sastav postupno mijenja od jednog sloja do drugog, tj. nije izražen jasan prijelaz iz sloja u sloj,
- višeslojne prevlake (engl. *multilayer coating*) su prevlake koje sadrže više slojeva različitog sastava i jasan je prijelaz iz sloja u sloj,
- kompozitne prevlake (engl. *composite coating*) su takve prevlake kod kojih je jedna faza raspršena u kontinuiranoj matrici,
- višefazne prevlake (engl. *multiphase coating*), prevlake kod kojih su obje faze podjednako zastupljene i niti jedna nije kontinuirana.

Neke od ovakvih prevlaka prikazane su na slici 5.



Slika 5. Primjeri triboloških prevlaka prema sastavu i obliku [19]

2.3.1. Nanošenje prevlake kemijskog nikla

Kemijsko niklanje je autokatalitička redukcija nikla (taloženje), kod koje se na osnovni metal (Fe ili Al) taloži prevlaka legure nikla i fosfora (NiP). Osnovna razlika između klasičnog elektrolitskog niklanja i kemijskog niklanja je u tome da se kemijsko niklanje odvija bez upotrebe struje, bez upotrebe anode te u naknadno dobivenim karakteristikama prevlake.

S obzirom da nema upotrebe struje prevlaka kemijskog nikla jednake je debljine po cijeloj površini predmeta. Prevlaka može biti čisto dekorativna ili nanescena u svrhu korozijske zaštite [20,21]. Ovakve prevlake imaju široku industrijsku primjenu zbog njihovih izvrsnih mehaničkih, fizikalnih, električnih svojstva te otpornosti na koroziju i trošenje materijala. Druge karakteristike Ni-P prevlake uključuju sposobnost primjene kod mnogih različitih osnovnih materijala podloge i sposobnosti stvaranja jednolične prevlake [21].

2.3.1.1. Opis postupka kemijskog niklanja

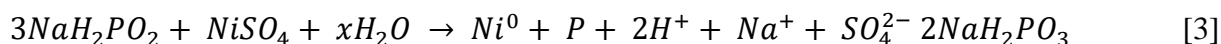
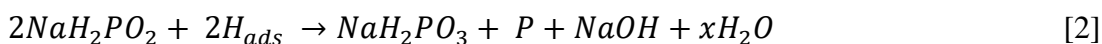
Postupak kemijskog niklanja je autokatalitička redukcija nikla, kod kojeg kao katalizator služi osnovni materijal na koji se taloži prevlaka legura nikla i fosfora (Ni-P) [21,22]. Kupka za kemijsko niklanje uglavnom sadrži nosioce metala (iz kojih nastaju metalni ioni), redukcijska sredstva (hipofosfite), sredstva za tvorbu kompleksa, regulatore pH-vrijednosti, te stabilizatore koji sprečavaju nekontrolirano izlučivanje nikla na opremi. Metalizacija kemijskom redukcijom sastoji se od djelovanja reducensa na ione metala prevlake, pri čemu se oba reaktanta nalaze u elektrolitu. Prvi sloj nikla koji se nataložio u prevlaci služi kao katalizator u daljnjoj reakciji. Za metale koji kataliziraju elektrokemijsku reakciju (kao što su Ni, Co, Cu i Ag), postoji linearan odnos između debljine nastale prevlake i vremena potrebnog za nastanak iste.

Formaldehid i natrijev hipofosfit najčešće su korišteni reducensi kod postupka kemijskog niklanja. Najviše korišteni reducens za katalitičko niklanje je hipofosfitni ion koji nastaje u kupci disocijacijom natrij hipofosfita.

Stabilizacija kupke postiže se dodatkom organskih spojeva sumpora, dušika, selena ili soli koje daju kationi teških metala npr. olova ili talija. Treba napomenuti da je njihova koncentracija u kupelji kritična, jer kod prevelikog doziranja može izostati izlučivanje nikla. Kod kemijskog stvaranja prevlake sama reakcija započinje na površini katalizatora i uključuje difuziju kemikalija na površinu prevlake i udaljavanje sekundarnih produkata od površine. Vodik je jedan od sekundarnih produkata oslobođenih na površini nastale prevlake za vrijeme postupka prevlačenja. Uobičajeno se postupak odvija pri temperaturi od 70 do 95 °C i pH-otopine od 4,2 do 6,5 [21,22].

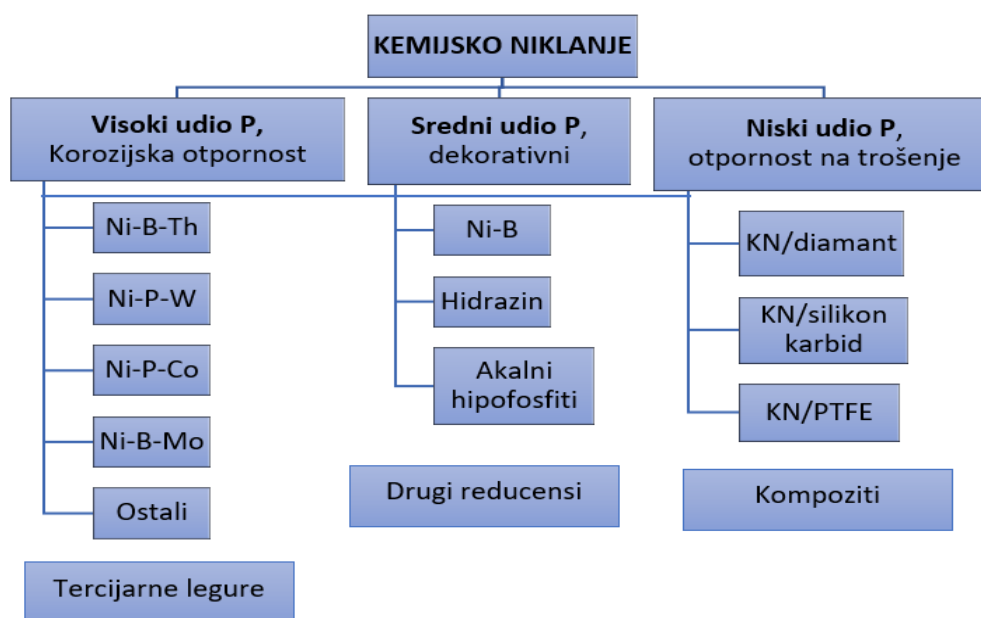
Reakcije koje se odvijaju su sljedeće:





Sadržaj fosfora u prevlakama moguć je u rasponu od 2 do 14 % te su sukladno tome različite i karakteristike nastalih prevlaka. Elementarni fosfor se uklapa kao čvrsta otopina u strukturu prevlake. Sadržaj fosfora ovisi uglavnom o pH-vrijednosti i temperaturi kupelji. Dobra otpornost koroziji rezultat je amorfne strukture koja se postiže kada sadržaj fosfora prelazi granicu od 8,5 % [22].

Sadržaj fosfora u prevlaci određuje fizikalna, mehanička i korozivna svojstva prevlake. Tri su komercijalno dostupna tipa prevlake, a to su prevlake sa niskim, srednjim i visokim udjelom fosfora. Slika 6. prikazuje ilustraciju raspodjele po različitim tipovima Ni-P prevlake, uključujući tercijarne legure i kompozitne prevlake. Jedinствена karakteristika Ni-P postupka je ovisnost mikrostrukture prevlake o udjelu fosfora.



Slika 6. Vrste postupaka kemijskog niklanja prema udjelu fosfora [21].

Tvrdoća prevlake iznosi 550 HV ili 46 – 48 HRC i puno je veća od tvrdoće elektrolitskog nikla. Nakon toplinske obrade tvrdoća se može povećati do tvrdoće tvrdog kroma 1000 HV ili 66 – 70 HRC [23]. Ovim postupkom se omogućuje nanašanje prevlaka od nikla na podloge različitih dimenzija, geometrije i kemijskog sastava, kao što su primjerice niskougljični čelici, visokougljični čelici, visokolegirani čelici, lijevano željezo, nehrđajući čelici, nikal i njegove legure, titan, aluminij, berilij, bakar i njegove legure te na izolirajuće materijale (keramiku, plastiku i sl.) [21].

Prije samog postupka prevlačenja nužno je pripremiti površinu osnovnog metala (obratka) kako bi ta podloga u kombinaciji s prevlakom dala maksimalne moguće prednosti i bolja svojstva [22].

2.3.1.2. Parametri radne kupelji za niklanje

Brojni faktori utječu na proces kemijskog niklanja. Sljedeća funkcija opisuje brzinu nanosa kao funkciju efektivnih parametara kemijskog niklanja [21]:

$$D = F(T, pH, c_{Ni^{2+}}, Red, c_{red}, O/V, m) \quad [4]$$

D-brzina nanosa prevlake, $\mu\text{m/h}$

T-temperatura, $^{\circ}\text{C}$

m-miješanje

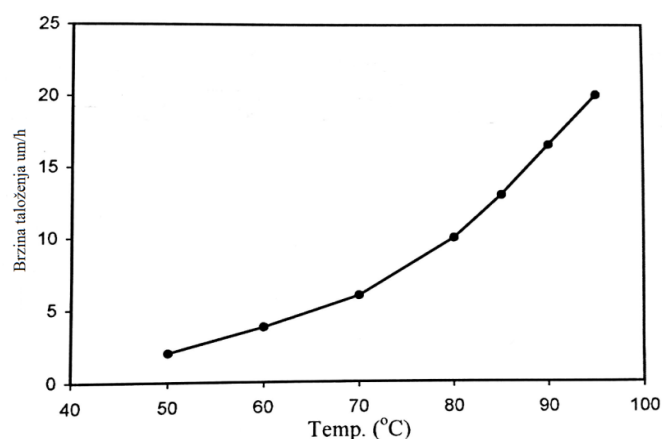
$c_{Ni^{2+}}$ -koncentracija Ni u kupelji, g/L

Red-tip reducensa

c_{red} -koncentracija reducensa, g/L

O/V-punjenje kupelji

2.3.1.2.1. Temperatura



Slika 7. Utjecaj temperature na brzinu nanošenja prevlake [22]

Temperatura je najvažniji parametar koji utječe na brzinu nanosa prevlake nikla. Većina reakcija uključenih u postupak stvaranja nanosa uglavnom su endotermne. Utjecaj temperature u radnoj kupelji na brzinu stvaranja prevlake prikazan je na slici 7.

Povećanjem temperature u kupelji za niklanje povećava se brzina nanosa prevlake. Većina kiselih radnih kada radi na radnim temperaturama 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$, dok alkalne kade mogu raditi na nižim temperaturama (ispod 40 $^{\circ}\text{C}$). Povećanjem temperature povećava se sadržaj fosfora u prevlaci, ali na štetu vijeka trajanja kupelji. Stoga je zaključak da se temperatura kupelji mora održavati konstantnom da bi se osigurao ravnomjeran udio fosfora u prevlaci, kao i jednolična brzina prevlačenja u tijeku procesa [22].

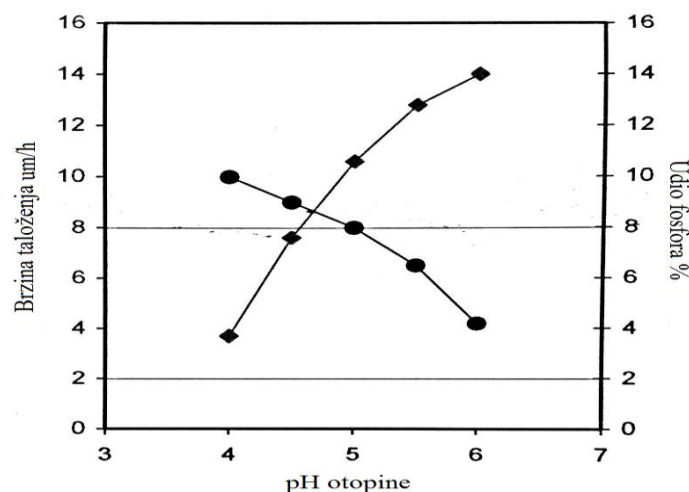
2.3.1.2.2. pH-vrijednost

Mnoge reakcije uključene u postupak nanosa nikla osjetljive su na promjene pH-vrijednosti u kupelji. Povećanjem pH-vrijednosti Ni-redukcijska reakcija se ubrzava, dok je P-redukcija zaustavljena. Povećanjem pH-vrijednosti povećava se brzina stvaranja prevlake. Isto tako, povećanjem pH-vrijednosti otopine događa se modifikacija reakcije hipofosfita i posljedica toga može biti spontano raspadanje otopine za stvaranje prevlake nikla. Uz povećanje pH još je povezano i stvaranje grubih prevlaka. Smanjivanje pH-vrijednosti smanjuje redukciju hipofosfita i raste aktivnost puferskih vrsta u otopini [21]. Pri pH od 4,6 do 4,8 sadržaj fosfora je od 10 do 11 %, brzina prevlačenja obično od 10 do 12 $\mu\text{m/h}$.

Tijekom reakcije, pH-vrijednost opada stalnim formiranjem H^+ iona, tako da se alkalnim sredstvom kao što je hidroksid ili amonijak pH-vrijednost drži na nominalnoj vrijednosti. Na slici br. 8 prikazan je odnos pH-otopine, udjela fosfora i brzine stvaranja prevlake [22].

Bitno je da se u kupki za niklanje pH održava u željenim granicama (ciljana vrijednost je 5,0 a raspon je od 4,8 do 5,2). Svakodnevno se prije rada uzima uzorak i mjeri se pH-vrijednost na uzorku koji je ohlađen na sobnu temperaturu (20 – 25 °C).

Kod kupke za niklanje EleVEN MP 60 pH-vrijednost korigira se sama tako da nema značajnog pada pH. Ipak, kod većih MTO (Metal Turn Over) pH pada i dodaje se amonijak (amonijak 25 % : voda = 1 : 1) prema potrebi. Za slučaj da je pH previsok, dodaje se 10 % (v/v) sumporne kiseline. Previsok pH može izazvati ispadanje nikla u radnim kadama.



Slika 8. Utjecaj pH-otopine na brzinu nanošenja prevlake i udio fosfora u prevlaci [22]

2.3.1.2.3. Sastav kupke

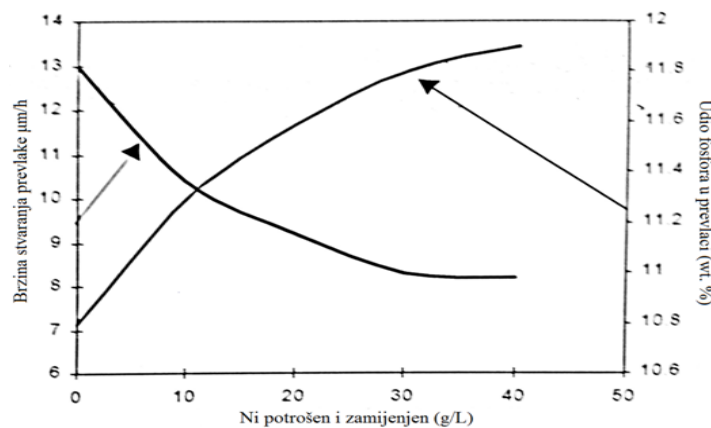
Koncentracija Ni^{2+} isto kao i odnos $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ dva su važna parametra koja utječu na brzinu stvaranja prevlake. Ako je odnos $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ prenizak, nedostatak Ni^{2+} iona u otopini uzrokuje smeđu prevlaku na materijalu. Isto tako ako je vrijednost omjera veća, koncentracija hipofosfitnih iona raste i veća je opasnost od ispadanja kade. S druge strane ako je odnos previsok, sadržaj fosfora u prevlaci raste te brzina taloženja prevlake postaje jako spora [23].

2.3.1.2.4. Starost kupke

Kupke za kemijsko niklanje imaju određeni vijek trajanja. Vijek trajanja kupke definiran je u smislu potrošenog i zamijenjenog sadržaja nikla (g/L). Svaka takva zamjena potrošenog nikla u kadi naziva se MTO [22].

MTO se definira u kontekstu nadopunjavanja kupke: kada je ukupna dopuna metala koja se dodaje jednaka ukupnom iznosu metala izvorno prisutnog u kadi, to je jedan MTO. Život kupke je rad između početka i kraja jedne kupke i ima cca 5-9 MTO.

Na slici 9. prikazan je utjecaj MTO-a na brzinu stvaranja prevlake i udio fosfora u prevlaci. Trajanje kade ima veliki utjecaj na sastav prevlake, kao i na druga svojstva kao što su istežljivost, korozijska otpornost i zamor površine. S dužim trajanjem kade povećava se sadržaj fosfora u prevlaci [22].



Slika 9. Utjecaj starosti kupke na brzinu nanošenja prevlake i udio fosfora u prevlaci [22]

2.3.2. Modificiranje površine kromiranjem

Galvanizacijska zaštita metalnim prevlakama temelji se na dva mehanizma. Prvi je mehanizam katodna zaštita pri kojoj se metalna prevlaka „žrtvuje“ radi zaštitne osnove. Drugi je mehanizam povezan s nastajanjem prave mehaničke barijere koja nastaje nanošenjem takve prevlake.

Postupak galvanizacije (elektroplatanje ili elektrokemijska depozicija) najrašireniji je postupak površinske obrade uz primjenu električne struje, pri kojem se obrađivani predmet spaja katodno (s negativnim polom izvora istosmjerne struje niskog napona, najčešće 4 – 10 V), a s pozitivnim polom izvora struje spaja se anoda (topljiva ili netopljiva). To znači da se strujni krug za galvanizaciju zatvara preko metalnih vodiča, uronjenih predmeta, katode, elektrolita i uronjenih anoda. Kao taljiva anoda najčešće se koristi metal koji tvori metalnu prevlaku pa se na njoj odvija anodno otapanje, čime se nadoknađuju ioni potrošeni iz otopine za prevlačenje [8].

Kromiranje kao postupak površinske zaštite vrlo se često koristi zbog veće otpornosti obrađenih predmeta na koroziju (pri uobičajenim i povišenim temperaturama), visoke

otpornosti na trošenje, niskog koeficijenta trenja i dobrog sjaja prevlake bez naknadne obrade. Krom ima više valentnih stanja, dvovalentne soli kroma nisu postojane na zraku i nisu poput elektrolita pogodne za kromiranje. Za kromiranje također nisu povoljni ni Cr^{3+} ioni u vodenim otopinama jer jako hidratiziraju i teško se reduciraju. Stoga su Cr (VI) u obliku kromata i Cr (VII) u obliku bikromata pogodni jer se mogu reducirati na katodi kada elektroliti sadrže određene anione koji djeluju kao katalizator (primjerice, sulfatni ili fluoridni ioni) [8].

2.3.2.1. Postupka tvrdog kromiranja

Bitna značajka tvrdog kromiranja jest ta da je za taloženje kroma potrebna puno veća gustoća struje od 100 do 1000 puta, nego kod drugih postupka galvanskog taloženja metala. Kvaliteta kromove prevlake primarno ovisi o temperaturi i gustoći struje. Optimalna temperatura za kromiranje je 45 – 50 °C. Pri višim temperaturama dolazi do isparavanja elektrolita, a pri velikim gustoćama struje prevlake su tamne [8].

Kod kromiranja se kao anoda ne koristi krom nego olovna anoda. Olovne elektrode su dobre i zbog toga što se na njima lako odvija oksidacija Cr (III). Kromiranje može biti dekorativno i tzv. tvrdo. Dekorativne kromove prevlake obično se nanose na prevlake bakra, nikla, cinka i mjedi radi zaštite od korozije i ljepšeg izgleda. Tvrde se kromove prevlake nanose obično na strojne dijelove izložene trošenju (npr. klipovi, osovine, razni alati itd.) ili da bi se potrošeni strojni dijelovi ili alati doveli u prvobitne mjere [8].

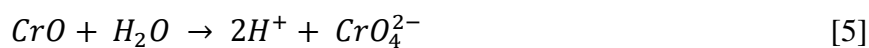
Tvrdo kromiranje je postupak kod kojeg se krom izravno taloži na čelik, koristi za obradu predmeta od kojih se traži visoka tvrdoća (850 – 1100 HV) i odlična korozijska otpornost.

Tvrdo se kromiranje razlikuje od dekorativnog po sljedećem [8]:

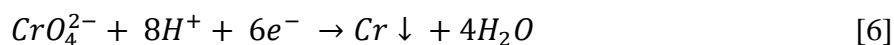
- primarno se koristi za produženje vijeka trajanja,
- daje površini niski koeficijent trenja,
- debljina prevlaka je 2,5 – 500 μm ,
- može se nanositi izravno na metalnu površinu.

Tvrdo se mogu kromirati čelici, lijevano željezo, bronca, aluminijske i niklove legure, bakar itd. Ovisno o vrsti obrađivanog predmeta, vrijeme tvrdog kromiranja može biti različito, od 5 minuta pa do 10 sati, ali najčešće je 20 – 60 minuta. Zbog manje toksičnosti sve se više koristi dekorativno kromiranje trovalentnim kromom. Kromove su prevlake vrlo otporne prema atmosferskoj koroziji, a neotporne u HCl i alkalnim otopinama. Pri velikim gustoćama struje nastaju tvrde kromove prevlake, a karakteriziraju ih guste mikropukotine na maloj dubini, ali korozijska otpornost nije ugrožena. Pri visokim temperaturama otopina i malim gustoćama struje nastaju mekše prevlake, ali bez pukotina [8].

Mehanizam reakcije redukcije šesterovalentnog kroma do kroma na metalnoj površini veoma je složen. Otapanjem Cr (VI) oksida uz dodatak sumporne kiseline (H_2SO_4) priprema se kiselina otopina za postupak elektrokemijskog nanošenja kroma, uslijed čega Cr-oksid u reakciji s vodom daje kromatne anione [8,24]:



Do stvaranja prevlake kroma, dolazi procesom redukcije kromatnih iona:



2.3.2.2. Efektivni parametri radne kupelji za kromiranje

Postoje nekoliko parametara koji utječu na proces elektrokemijskog kromiranja. Sljedeća funkcija opisuje debljinu prevlake kao funkciju efektivnih parametara:

$$d = F(T, J, m, O/V, E, \eta) \quad [7]$$

T-temperatura, °C

m-miješanje otopine

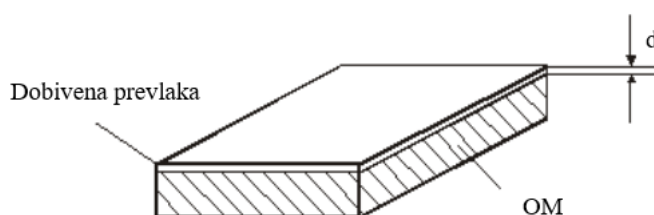
O/V-odnos katode/anode

E-elektrolit, g/L

η -iskorištenje, %

J-gustoća katodne struje, mA/cm²

Na slici 10 shematski je prikazan osnovni materijal s nastalom prevlakom određene debljine [d].



Slika 10. Shematski prikaz osnovnog materijala (OM) i nastale prevlake [24]

Iskorištenje struje na elektrodama, debljina prevlake, gubitak mase na anodi, kao i radni parametri – gustoća struje i vrijeme obrade mogu se izračunati iz Faradayevog zakona [25]:

$$\Delta m = \frac{I \times t \times A}{F \times z} \quad [8]$$

Izjednačavanjem može se dobiti izraz za izračunavanje debljine prevlake:

$$d = \eta \frac{I \times t \times A}{\rho \times F \times z \times P} \quad [9]$$

gdje su:

- d-debljina prevlake, μm
- m-masa izlučene prevlake na katodi ili gubitak mase na anodi, g
- t-vrijeme obrade, s
- A ili M-atomska odnosno molekulska masa metala prevlake
- z-broj izmijenjenih atoma
- η -iskorištenje katodne struje, %
- P-katodna površina, cm^2
- ρ -gustoća metala prevlake, gcm^{-3}
- F-Faradayeva konstanta-96485,338 Cmol^{-1}

2.3.2.2.1. *Sastav kupke*

Postupak kod kojeg se koristi heksavalentni krom (Cr^{6+}), krom se ne može taložiti iz vodene otopine koja sadrži samo ione metala. Kupke za kromiranje moraju sadržavati jedan ili više kiselih radikala koji djeluju kao katalizatori za postizanje ili pomoć u katodnom taloženju metala kroma. Katalizatori koji se najčešće koriste u postupku mješavine su sulfata i fluora [26]. Kupka za kromiranje jednostavna je kupelj koja se sastoji od dva bitna sastojka: soli koja je topiva u vodi i male, ali kritične količine katalizatora. Maksimalna vodljivost kromne kiseline dostiže se na koncentraciji 400 – 500 g/L. S obzirom na to, većina komercijalno proizvedenih kupki za kromiranja sadrži 200 – 400 g/L kromne kiseline da bi se dobila najbolja moguća vodljivost otopine, prihvatljiva strujna učinkovitost, stvaranje zadovoljavajućih prevlaka te stabilan i jednostavan sustav za održavanje otopine. U praksi se koncentracija kromne kiseline povećava kako bi se prevladao učinak koji imaju kontaminanti u otopini, koji smanjuju vodljivost kupelji. Veće koncentracije kromne kiseline povećavaju gubitke otopine zbog većeg iznošenja, što rezultira povećanom potrebom za popravcima.

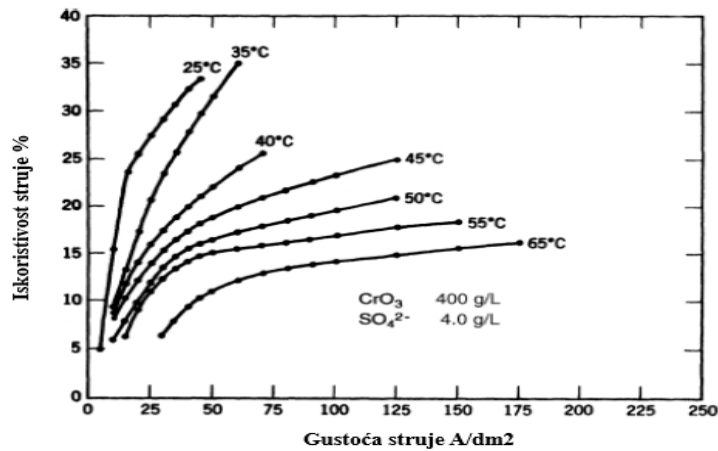
Općenito, svijetla prevlaka dobiva se održavanjem temperature i gustoće struje unutar određene granice, uzimajući u obzir koncentraciju kromne kiseline i omjer katalizatora u kupki [26]. Kupka za kromiranje izrazito je kisela s $\text{pH} = 0$ [27].

2.3.2.2.2. *Gustoća katodne struje*

Kod postupka kromiranja potrebni su veći naponi nego kod većine drugih postupaka elektroplatinga, obično 4 – 12 V, ovisno o radnim uvjetima [26].

Gustoća katodne struje kod tvrdog kromiranja je 40 – 400 mA/m^2 . Općenito, što je veća gustoća struje, veći je i temperaturni zahtjev. Gustoća struje također utječe na efikasnost katode. Niska katodna učinkovitost heksavalentnog kroma rezultira glavnim problemom kromiranja te se pojavljuje slaba pokrivenost u područjima s niskom gustoćom struje, kao i prekomjerno nakupljanje kroma u područjima velike gustoće struje (npr. na rubovima) [29]. Na slici 11

prikazana je iskoristivost struje u odnosu na gustoću struje, kod određene točno poznate koncentracije s promjenom temperature [26].



Slika 11. Iskoristivost struje u odnosu na gustoću struje [26]

2.3.2.2.3. Temperatura kupke za kromiranje

Temperatura je važan parametar koji utječe na brzinu nanošenja prevlake kroma. Kao što je navedeno, kvaliteta prevlake ovisi o temperaturi i gustoći struje. Optimalna temperatura za kromiranje je 45 – 50 °C. Miješanje kupke potrebno je za izjednačavanje temperature kupke i postizanje jednolične prevlake na obrađenim dijelovima. Kod povišenih temperatura dolazi do prevelikog isparavanja elektrolita [8,27].

U tablici br. 2 navedene su vrijednosti za sve bitne parametre kod različitih postupaka kromiranja.

Tablica 2. Uvjeti kromiranja za različite postupke [22]

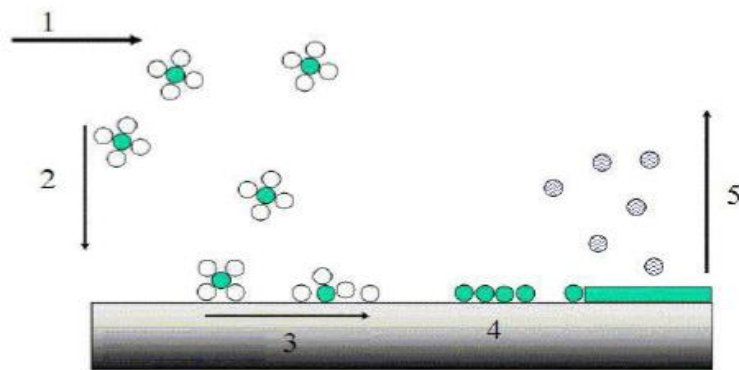
Parametri	Uobičajeni postupak kromiranja	Kromiranje s miješanim katalizatorom	Brzo kromiranje s nefloridnom otopinom
Temperatura °C	49 – 58	54 – 58	54 – 58
Miješanje otopine	Po izboru	Po izboru	Po izboru
Odnos katode/anode	1 : 1 – 3 : 1	1 : 1 – 3 : 1	1 : 1 – 3 : 1
Anodni materijal	Pb-7 % Sn	Pb-7 % Sn	Pb-7 % Sn
Elektrolit, g/L	15-450 H ₂ CrO ₄ +2,5 g/L sulfata	150-375 H ₂ CrO ₄ +2-3 fluoridi kao SiF+2,5 g/L sulfata	250 H ₂ CrO ₄ +2,5 g/L sulfata
Iskorištenje, %	7 – 15	20 – 23	20 – 26
Gustoća katodne struje, mA/cm ²	40 – 400	155 – 620	155 – 930

2.3.3. Prevlačenje postupkom PACVD

2.3.3.1. Postupak CVD

CVD (Chemical Vapour Deposition) postupak je nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem, a uključuje interakciju između smjese plinova u aktivnom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i zagrijane površine osnovnog materijala [8]. U slučaju prevlačenja tvrdih metala, prevlake tvrdih spojeva povećavaju otpornost na abrazijsko trošenje, smanjuju pojavu adhezijskog trošenja i naljepljivanje materijala obratka (*engl. Build up Edge*). PVD i CVD postupkom povećava se trajnost prevučenog dijela te je zbog povećane otpornosti na trošenje alata, moguće pristupiti povećanju brzine obrade i povećanju proizvodnosti cijelog procesa [28].

Princip CVD postupka temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata (prekursora), kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim parnim i plinovitim fazama te dobivanju gustog, krutog i stabilnog sloja prevlake na zagrijanom supstratu [29]. Dobiveni slojevi najčešće su debljine 5 – 10 μm (iznimno i do 75 μm). Novonastali sloj, osim komponenti smjese plina, sadrži i neke komponente iz metalne osnove (npr. ugljik iz čelika). Osim na čelike (najčešće one koji imaju temperaturu austenitizacije 900 – 1000 $^{\circ}\text{C}$), CVD prevlake nanose se i na slitine Ni, Co, Cu, tvrde metale itd. CVD proces danas se može izvoditi u zatvorenom (reaktanti i produkti se recikliraju) i češće u otvorenom sustavu (nakon depozicije reakcijske kemikalije uklanjaju se iz reaktora, a recikliranja reaktanata provode se samo kada to troškovi proizvodnje dopuštaju) [30].



Slika 12. Faze stvaranja sloja u CVD postupku prevlačenja [31].

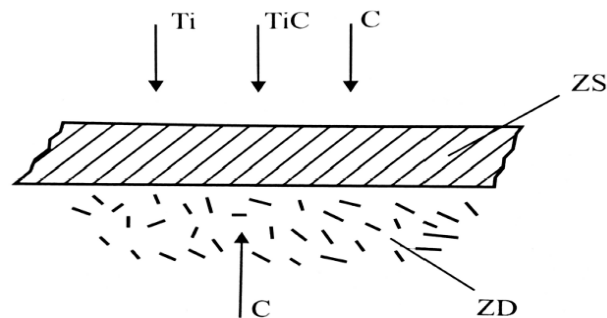
Proces stvaranja prevlake CVD postupkom može se podijeliti na pet faza (slika 12.) [31]:

1. Ubacivanje reaktanata u retortu (vakuumsku komoru),
2. Difuzija reaktanata kroz granični sloj do površine predmeta,
3. Adsorpcija reaktanata na površinu,
4. Reakcija na površini: nastanak otoka ili klastera,
5. Difuzija produkata koji ne sudjeluju u nastanku sloja od površine predmeta.

Na površini osnovnog materijala dolazi do apsorpcije reaktanata i odvijanja kemijske reakcije uz nastajanje čvrstog spoja. Nakon toga odvija se površinska difuzija i ugradnja čestica, kojom se stvaraju tvrdi spojevi, što dovodi do rasta sloja. Zatim se događa desorpcija plinskih nusprodukata s površine osnovnog materijala.

Homogena nukleacija dovodi do nastajanja ultra finih prahova, ali ne i kvalitetnih prevlaka (neodgovarajuća struktura i loša adhezija jer se prah ugrađuje u površinu osnovnog materijala). 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 (epitaksijalni rast kristala, polikristalni rast i amorfne prevlake).

Na slici 13. prikazana je heterogena CVD reakcija, pri kojoj nastaju plitka difuzijska zona (ZD) i rastuća zona spojeva (ZS). U slučaju „čistog“ deponiranja, legirni elementi i ugljik mogu difundirati iz podloge u nastalu zonu spojeva (ZS) i tada nastaje tzv. „sendvič“ struktura (nekoliko slojeva zone spojeva) [8].



Slika 13. Shematski prikaz nastanka CVD sloja TiC.
ZS-zona spojeva, ZD-zona difuzije [8]

Osnovne vrste kemijskih spojeva (prekursori) koji se koriste za CVD reakcije su anorganski spojevi, kao na primjer: metali i metalni hibridi, halidi, halohalidi (metali i metaloidi) i metaloorganski spojevi. Metaloorganski su spojevi povoljni stoga što su manje toksični i proces se može odvijati na nižoj temperaturi. Prekursor treba imati sljedeća svojstva: stabilnost na sobnoj temperaturi, nisku temperaturu isparavanja i visoki tlak zasićenja pare, pretvaranje u paru koja je stabilna na niskoj temperaturi, odgovarajuću brzinu depozicije, mogućnost razlaganja i kemijske reakcije na temperaturi ispod temperature taljenja i fazne preobrazbe supstrata, što manju toksičnost, manju sklonost eksploziji i zapaljivosti itd.

Većina CVD reakcija zahtijeva toplinu. Ovisno o korištenim kemijskim reagensima tj. o vrsti postupka, reakcije se mogu odvijati uz pomoć različitih izvora energije (elektrootporno, indukcijsko i radijacijsko zagrijavanje, lasersko foto-energijom itd.), u širokom rasponu tlakova (od visokog vakuuma do tlaka od nekoliko stotina kPa) i temperatura (18 – 2000 °C). S obzirom na vrstu energije za aktivaciju kemijske reakcije brojni su CVD postupci (tablica br. 3) [8,30].

Tablica 3. Podjela CVD postupaka [8]

Postupak	Izvor topline	Temp °C	Tlak	Napomena
Toplinski CVD	VF indukcijsko Otporno Radijacijsko Infracrveno	800 – 2000	Atmosferski APCVD Niski tlak LPCVD Ultravisoki vakuum UHVCVD Brzotoplinski RT-CVD	Za metalne filmove (Al, Au, Cu, Mo, Pt, W, silicidi) za mikroelektroniku, optoelektroniku i opremu za konverziju energije, zaštitne prevlake, poluvodiče (Si, Ge), dielektrike (SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , AlN), keramičke zaštitne prevlake itd.
Plazma CVD- PACVD	Plazma	300 – 700	0,01 – 0,13 Pa	Za toplinski osjetljive supstrate: metali niske T1, polimere, Al, cermete i čelike, keramičke zaštitne prevlake itd.
Laserski CVD- LCVD	Laser		0,13 – 101,3 kPa	Za nanošenje Al, C, Cd, Au, Ni, Pt, Si, SiO ₂ , W, Sn, halida itd.
Foto CVD-PCVD	Lučne lampe, CO ₂ , laser		1,01 – 101,3 kPa	Za poluvodičke filmove na širokom spektru materijala od Si do III-V i II-VI spojeva.
Metaloorganski CV-MOCVD		300 – 800	3,9 – 10,6 kPa	Za brojne elektroničke dijelove: poluvodiči, tanki dielektrici, organski polimeri, mikročipovi, karbidi, nitridi, oksinitrokarbidi, za CD DVD, elektrokomunikacije itd.
Epitaksijalna depozicija kemijskim snopom-CBE		450 – 550	Visoki vakuum < 0,0133 Pa	Kombiniranje neke od prednosti tehnika fizikalne i kemijske depozicije. Debljina filma je jednolična.
Atomarna depozicija sloja- ALE			Nizak i visok tlak	Za dobivanje ultratankih filmova za poluvodiče, okside, nitride, za nanošenje slojeva monokristala itd.
Kemijska parna infiltracija-CVI		Niska temp.	Nizak tlak	Za dobivanje visokočvrstih Si-karbida, C-C kompozita.
Fluidizirani CVD		1000	Nizak tlak	Za deponiranje Si, Ti, TiN, TiO _x , Zr, ZrN, Al na čeliku, Cu, Cu-Ni legurama itd.

Područje primjene CVD prevlake je brojno, posebno u područjima kod kojih se traži povećana otpornost na trošenje, koroziju, eroziju, otpornost na toplinske „šokove“ itd. CVD tehnologija danas je na toj razini da se koristi za proizvodnju brojnih naprednih proizvoda, uključujući i masivne konstrukcije, kompozite, prevlake i filmove.

CVD postupak služi za proizvodnju tvrdih i zaštitnih prevlaka za povećanu otpornost na trošenje na reznim alatima (TiC, TiN, TiC_xN_y, Al₂O₃), povećanu otpornost na koroziju (BN) i visoku temperaturu (MoS₂), nanošenje metalnih filmova (W, Nb; Re, Ta, Mo, Ni), te proizvodnju ultra finih metalnih i keramičkih prašaka, u mikro i nano uređajima itd. Metali pogodni za prevlačenje CVD postupcima su: W, Mo, Ti, V i Ta. Postupak posebno pogodan za deponiranje spojeva kao što su: Al₂O₃, SiO₂, Si₃N₄, TiC, TiN itd. Nositelji metalnog elementa

koji se nanosi uobičajeno su hidridi (MH_x), kloridi (MCl_x), fluoridi (MF_x) i karbonil M(CO)_x, gdje M predstavlja napareni metal, a x se koristi za uravnoteženje valentnosti spoja [8].

Osnovne prednosti CVD postupka jesu sljedeće [8]:

- dobivanje homogenih filmova velike čistoće, dobro reproducibilnosti i adhezije,
- gusta depozita je blizu teorijske,
- jeftino predčišćenje,
- mogućnost depozicije vatrootpornih materijala kod temperatura ispod njihovih točki taljenja i sinteriranja,
- moguća kontrola veličine zrna, kristalne strukture, morfologije površine i orijentacije,
- filmovi mogu rasti na atomskoj razini na neravnim i glatkim površinama,
- mogućnost stvaranja metastabilnih faza,
- prilagodljivost u korištenju širokog asortimana kemijskih prekursora, što omogućava depoziciju širokog spektra materijala,
- brzina depozicije se može jednostavno podešavati,
- potrebna oprema relativno je jednostavna i nema potrebe za visokim vakuumom i električki provodljivim supstratom,
- prilagodljivost procesa omogućava promjene sastava deponiranja sloja.

Neki nedostaci CVD postupka jesu sljedeći [8]:

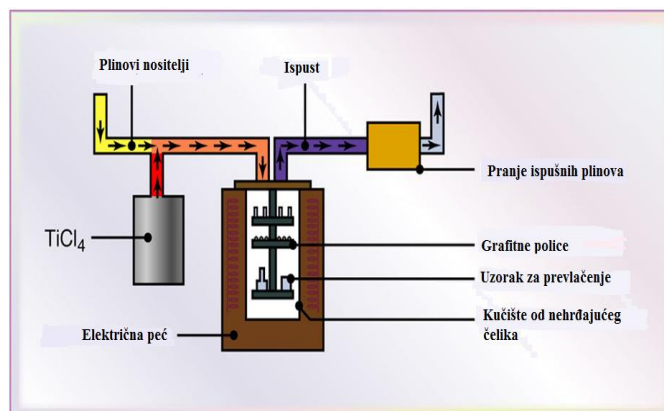
- visoka temperatura postupka,
- često je potrebna dvostruka toplinska obrada,
- opasnost deformacije,
- sigurnosni rizik zbog korištenja toksičnih, korozivski agresivnih, zapaljivih i/ili eksplozivnih plinova prekursora,
- radno intenzivan proces,
- poteškoće u nanošenju višekomponentnih materijala s kontroliranom stehiometrijom,
- potrebna je velika energija, posebno kod depozicije pri visokim temperaturama.

Prilagodljivost CVD tehnologije u vezi s korištenjem različitih prekursora i uvjetima odvijanja procesa, usmjeravaju i razvoj postupka u smjeru dobivanja novih i poboljšanih materijala (dijamantskih filmova, super rešetke, višeslojni tanki filmovi, nanostrukturni materijali). Istodobno razvoj CVD tehnika bez potrebe za primjenom vakuuma dovest će do masovnije primjene ovog postupka u području dobivanja tankih filmova i prevlaka.

Neovisno o podjeli svi CVD postupci imaju reakcijsku komoru u kojoj se odvijaju reakcije (slika 14.), sustav za zagrijavanje supstrata, sustav za dopremu plina, vakuumski sustav, sustav za evakuaciju izlaznih plinova i njihovu neutralizaciju te električni i kontrolni sustav [8,30].

Reakcijski plinovi i nusprodukti kemijskih reakcija kontinuirano se isisavaju vakuumskom pumpom, pri čemu se tlak u vakumskoj komori održava između nekoliko desetina milibara do atmosferskog tlaka. Kao nusprodukt stvaranja prevlaka na osnovi titana nastaje klorovodična kiselina (HCl). Svi dijelovi uređaja koji dolaze u doticaj s parama HCl-a izrađeni su od korozivski postojanog materijala.

Usporedbu postupaka prevlačenja iz parne faze može se vidjeti u tablici br. 4.



Slika 14. Shematski prikaz CVD postupka [32]

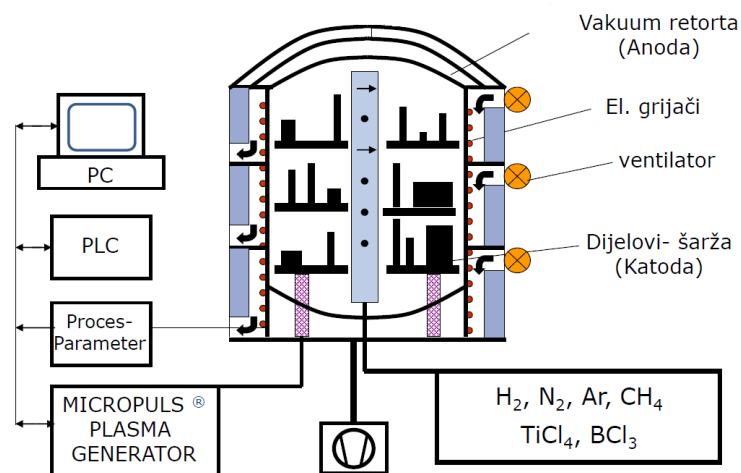
Tablica 4. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze[33]

Karakteristike	Postupak		
	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa (°C)	200 – 500	800 – 1000	470 – 580
Kaljenje poslije presvlačenja	Ne	Potrebno	Ne
Potreba za linijom vidljivosti	Da	Ne	Ne
Pomicanje šarže	Potrebno	Ne	Ne
Kvaliteta površine obratka	Glatka	Glatka	Vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	Ovisno	Potrebno	Ne
Dupleks proces	Ne	Ne	Moguće
Prionjivost na tvrde metale	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Prosječna
Troškovi održavanja	Vrlo visoki	Niski	Niski
Troškovi procesa	Visoki	Niski	Niski
Troškovi ulaganja	Visoki	Niski	Prosječni
Primjena postupka prevlačenja	<ul style="list-style-type: none"> - Tvrđi metali, brzorezni, niskolegirani čelici, - Mali dijelovi - Masovna proizvodnja - Rezni alati 	<ul style="list-style-type: none"> - Dijelovi s nižim zahtjevima na postojanost mjera, - Alati za duboko vučenje - Tvrđi metali 	<ul style="list-style-type: none"> - Poboljšani čelici - Potrebna određena otpornost na popuštanje - Veliki alati - Složene geometrije

Neutralizacija plinova i para iz CVD postupka provodi se u pumpama za tekućine koje se pogone nekim alkalnim medijima, npr. natrijevom lužinom (NaOH). Kao krajnji produkt neutralizacije nusprodukata CVD postupka nastaje talog soli NaCl i plinoviti CO₂ [9,32].

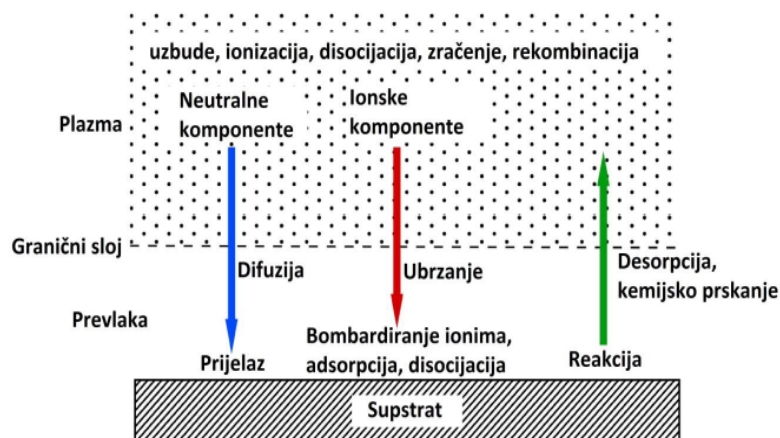
2.3.3.2. Plazmom potpomognuti postupak CVD (PACVD)

Pojam PACVD označuje kraticu pojma “Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition”, odnosno “Kemijsko taloženje iz parne faze”. PACVD postupak prevlačenja koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije za taloženja na niskim temperaturama i pri umjerenim brzinama. Dovođenje električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa rezultira dijeljenjem plina i na taj način se proizvodi plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju prilikom sudaranja s elektronima i odatle proizvode kemijski aktivne ione i radikale koji se podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji na ili neposredno uz zagrijanu površinu supstrata gdje se taloži tanki sloj. Kemijska reakcija taloženja odvija se kod temperature od približno 500 °C. Relativno niska temperatura prevlačenja štiti supstrat i omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionjivošću [10,30]. Na slici br. 15 prikazan je shematski uređaj za nanošenje PACVD prevlake.



Slika 15. Shematski prikaz PACVD uređaja [34,35].

PACVD koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanje osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih reakcija. Osnovna prednost ovog postupka veća je brzina depozicije, a depozicija se može odvijati na relativno niskim temperaturama i nema narušavanja svojstava filma kao posljedice toplinskog učinka. Ovaj postupak puno se primjenjuje za depoziciju širokog spektra filmova koji se teško dobivaju uobičajenim CVD ili PVD postupkom, npr. za izradbu dijamantnog filma, prevlake slične dijamantu, nitridne prevlake (npr. kubični BN) itd.



Slika 16. Procesi na površini za vrijeme PACVD prevlačenja [31].

Kod PACVD postupka na svojstva sloja utječu: sastav plina, parametri električnog pražnjenja, temperatura supstrata, tlak i volumen plina, predčišćenje itd. Prikaz procesa koji se pojavljuju za vrijeme PACVD na površini prikazan je na slici 16.

Jedan od značajnih problema u PACVD tehnologiji velika je ovisnost postizivih svojstava prevlake o mješavini plina u reaktoru. Naravno, taj problem može se regulirati dobrim izborom parametara poput protoka plina i tlaka. Geometrije i pozicije plinskih usisa također imaju veliki utjecaj na homogenost prevlake. Dakle, optimalni uvjeti PACVD prevlačenja bili bi ostvareni ako su ostvareni isti parcijalni tlakovi bilo koje komponente u plinu, na svakom mjestu, u svakom trenutku [31,36].

Parametri PACVD procesa jesu sljedeći [37]:

- temperatura: 300 °C; 500 – 600 °C,
- tlak: 10 – 3 Pa; 10 – 1000 Pa,
- napajanje generatora plazme: istosmjerna ili izmjenična struja različitih frekvencija,
- debljina sloja prevlake: 1 – 10 μm ,
- vrste nanesenog sloja: TiN, TiBN, TiC, TiCN, TiAlN, Al₂O₃, DLC,
- reakcijski plinovi: N₂, H₂, Ar, CH₄, TiCl₄, AlCl₃, CO.

Tvrde prevlake dobivene PACVD postupkom kao što je TiN vrlo široko su primjenjive za rezne alate i alate za oblikovanje, da bi se smanjilo trošenje ili spriječio nastanak korozije. Najčešće prevlake su TiN i TiC [38]. Za razliku od konvencionalnih TiN prevlaka, TiCN imaju povoljniju mikrostrukturu, izraženiju mikrotvrdoću, a time i otpornost na trošenje. Udio ugljika povećava mehanička svojstva. Ugljik se nalazi otopljen u kristalnoj rešetki TiN. TiBN prevlaka se može okarakterizirati kao kompozit koji se sastoji od TiN, TiB i TiB₂ kristala.

Upotrebom na određenim alatima povećavaju su mehanička svojstva i korozijska postojanost. Rezultat svega toga je povećan životni vijek alata i povećanje razmaka između servisiranja samog alata. Prevlaka ima visoku otpornost na trošenje, temperaturnu postojanost i stabilnost, te izvrsna antikorozivna svojstva [29].

Osim tih prevlaka često korištene prevlake dobivene PACVD postupkom posljednjih nekoliko godina su dijamantu slične prevlake (DLC) s koeficijentom trenja manjim od 0,014 ili

MoS₂ prevlake s koeficijentom manjim od 0,05, kao tvrdo samopodmazujuće prevlake. Oba materijala prevlake pokazuju dobra tribološka svojstva, ali još uvijek imaju određena ograničenja u odnosu na tvrdoću, adheziju ili kao zaštitni filmovi za određene primjene. Da bi se nadišle te prepreke rađena su istraživanja koja kombiniraju ove samopodmazujuće faze s materijalom otpornim na trošenje kao što su nitridne prevlake sa Ti osnovom ili nanokristaliničan WC [39].

Prednosti PACVD jesu sljedeće [40]:

- niža temperatura postupka u odnosu na CVD,
- velika brzina depozicije,
- izbjegavanje dvostrukog kaljenja,
- nitriranje i prevlačenje moguće je provesti u jednoj fazi,
- nema promjene dimenzije obratka,
- mogućnost prevlačenja masivnih predmeta kompliciranog oblika,
- nema emisije štetnih tvari,
- efekt samočišćenja površine,
- velika pouzdanost procesa,
- nema narušavanja svojstva kao posljedica toplinskog učinka.

Nedostaci PACVD jesu sljedeći [11,40]:

- ne dobiva se uvijek čisti zaštitni film,
- postupak je skuplji od CVD postupka.

2.3.3.3. Svojstva PACVD prevlaka

Najčešća primjena tvrdih prevlaka u svrhu je tribološke zaštite reznih alata te su uobičajeno sastavljene od nitrida, borida i karbida prijelaznih metala (TiN, CrN, TiAlN, TiBN, TiB, TiCN i sl.). Vrsta prevlake odabire se ovisno o primjeni i materijalu alata te tribološkom sustavu. Prevlake se koriste za zaštitu površine obratka od trošenja, kemijsku i korozijsku postojanost i sl. [41,42].

Za postizanje određene vrste prevlake (TiN, TiC, TiCN, DLC i drugi) i svojstava prevlake, potrebno je odrediti sljedeće parametre [37]:

- temperatura,
- vrijeme,
- tlak (podtlak),
- vrsta napajanja generatora plazme: izmjenična (AC) ili istosmjerna (DC) struja,
- snaga plazme,
- vrste i protoci reakcijskih plinova (N₂, H₂, Ar, TiCl₄ i drugi).

Promjenom parametara poput tlaka i temperature, moguće je utjecati na svojstva kao što su debljina prevlake i prionjivost, dok vrsta i koncentracija plina u smjesi utječe na vrstu prevlake

te mehanička i adhezijska svojstva iste. Značajne promjene u odnosu na CVD postupak su prethodno spomenuta niža temperatura prevlačenja i tlak koji kod CVD postupka varira između atmosferskog do ultravisokog vakuuma, dok se kod PACVD postupka koristi grubi do srednji vakuum (0,01...0,013 Pa) [41].

2.3.3.3.1. Titan karbonitrid (TiCN)

TiCN predstavlja spoj iz skupine neoksidne keramike koji se koristi u sličnim uvjetima kao i TiN pa ima i slična svojstva kao što su visoko talište, visoka tvrdoća, a time i otpornost na abrazijsko trošenje, niski faktor trenja, dobra adhezivna svojstva i sl. Za razliku od TiN-a, tvrdoća TiCN-a nešto je viša, ali je oksidacijska otpornost samo do 350 °C, dok je kod TiN-a 500 °C. Specifičnost je ovog sloja u dodavanju dvaju reaktivnih plinova (dušika i nekog od ugljikovodika: metana, etana ili etena). U dodiru s čelicima, faktor trenja mnogo je niži nego kod TiN-a, stoga kod TiCN prevlaka prevladava adhezijsko trošenje, dok je kod TiN-a dominantno svojstvo otpornost na abrazijsko trošenje [8]. U tablici br. 5. navedena su osnovna fizikalna svojstva TiCN prevlake [36,41].

Tablica 5. Svojstva TiCN prevlake [11,41]

Svojstva	Vrijednost
Tvrdoća (HV_{0,025})	3000
Koeficijent trenja	0,3
Debljina [μm]	2 – 3
Temperatura prevlačenja [°C]	520
Radna temperatura [°C]	600
Boja	Zlatna – roza

Tvrda prevlaka kao što je TiCN koristi se u raznim industrijama: strojarstvu, mikroelektronici te zrakoplovnoj industriji zbog jedinstvenih svojstva kao što su: visoka tvrdoća i modul elastičnosti, niski koeficijent trenja, visoka otpornosti na koroziju i trošenje, dobra električna i toplinska vodljivost te visoka temperatura taljenja. Porast vijeka trajanja alata s TiCN prevlakom je do 300 % [11].

TiCN prevlake mogu biti u širokom spektru boja, od plavo-sive do roze, ovisno o omjeru Ti : C. Ovim prevlakama se prevlače glodala, razvrtala, svrdla, šiljci, pužni vijci te karbidne pločice [1,43].

2.3.3.3.2. TiB (Titan borid)

TiB prevlaka poznata je po svojoj visokoj tvrdoći, žilavosti, električnom provodljivosti te odličnoj otpornosti na koroziju i habanje u mnogim tribološkim sustavima. Karakteristično je za TiB prevlaku da zadržava dobra svojstva i pri visokim radnim temperaturama [44,45].

Tablica 6. Svojstva TiB prevlake [11,41]

Svojstva	Vrijednost
Tvrdoća (HV_{0,025})	4500 – 5000
Koeficijent trenja	0,04 – 0,05
Debljina [μm]	4
Temperatura prevlačenja [°C]	<600
Radna temperatura [°C]	900
Boja	Zlatna

Svojstva TiB prevlaka prikazana su u tablici br. 6. Dodatkom bora u TiN prevlake dokazano je da bor poboljšava strukturna, mehanička i tribološka svojstva. Ove prevlake koriste se kod alata opterećenih na visoka mehanička naprezanja, alata za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje, prevlačenje kalupa za tlačni lijev [45,46].

2.4. Mehanizmi trošenja materijala

Trošenje je progresivni gubitak materijala s radnih površina tijela uslijed dinamičkog kontakta s drugim tijelom ili fluidom. Sustavi u kojima se odvijaju procesi trošenja nazivaju se tribosustavi. Raznolikost uvjeta kontakata uzrokuje veliki broj pojava oblika trošenja. Kod svakog od njih dolaze do izražaja različita svojstva materijala pa zato otpornost trošenju ne predstavlja jedinstveno svojstvo, već naziv za grupu svojstava [3].

Postoje četiri osnovna mehanizma trošenja [3]:

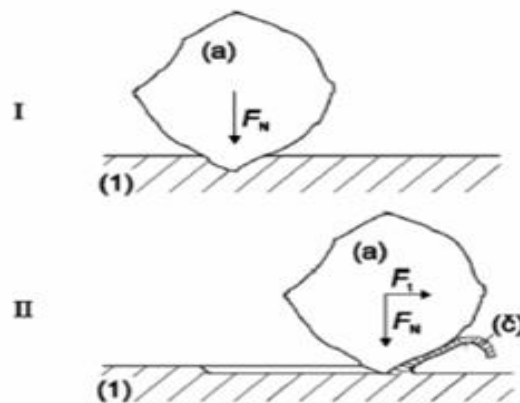
- abrazijsko trošenje;
- adhezijsko trošenje;
- umor površine;
- tribokorozivno trošenje.

Mehanizmi trošenja opisuju se pomoću jediničnog događaja, tj. slijeda događaja koji prethode otkidanju jedne čestice trošenja s radne površine tijela. Svaki realni proces trošenja sastoji se od jednog, dvaju ili više osnovnih mehanizama trošenja koji djeluju u vremenskom slijedu ili istovremeno [3].

2.4.1. Abrazijsko trošenje

Abrazija je trošenje istiskivanjem materijala uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Pri abrazijskom trošenju dolazi do otkidanja čestica; opažaju se brazde (scratching) na mekoj površini, koje su uočljive kao niz utora-žljebova (groove) paralelnih sa smjerom klizanja. Abrazijsko trošenje još se naziva grebanje (scratching) ili zarezivanje (scoring), ovisno o stupnju djelovanja na površinu.

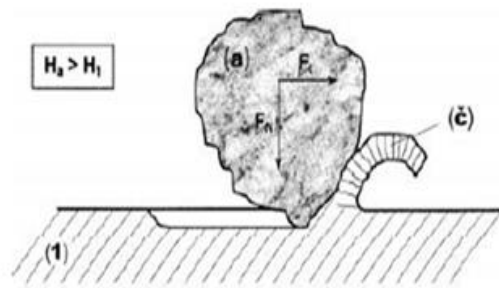
Slika br. 17. prikazuje proces abrazijskog trošenja; pod točkom I prikazano je prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente opterećenja F_n . Točkom II prikazano je istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja (č) pod utjecajem tangencijalne komponente opterećenja F_t . Osnovni uvjet za materijal u pogledu otpornosti na abrazijsko trošenje je tvrdoća [33,47,48].



Slika 17. Jedinični događaj abrazijskog trošenja [49,50]

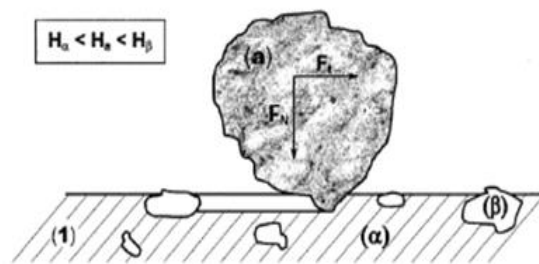
Ovisno o mikrostrukturi tribosustava abrazijsko trošenje se može pojaviti u dodiru s dvama ili trima tijelima, ovisno o postojanju čestica između abraziva i abradiranog tijela. Trošenje u tribosustavu s tri tijela znatno je manje u odnosu na tribosustav s dva tijela iz razloga što čestice abrazijske oko 10 % vremena provode u odnošenju materijala, dok se ostatak vremena kotrljaju u međuprostoru [51,52]. Odnos tvrdoća abraziva i obrađivane površine materijala određuje tip abrazijske, pa tako abrazijsko trošenje može biti:

Čista abrazijska - pod uvjetom da je tvrdoća abraziva (a), H_a veća od tvrdoće svih faza površine materijala (1), H_1 (slika 18). Trošena površina izbrazdana je nizom ogrebotina, pruga i žljebova. Kada je abrazijski materijal duktilan, produkti trošenja su spiralnog neprekinutog oblika, dok se u slučaju krhkog abraziva kao produkt trošenja pojavljuju lomljene strugotine [16].



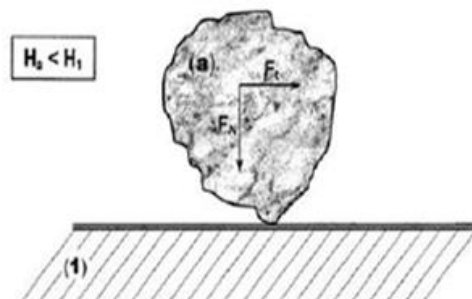
Slika 18. Slučaj čiste abrazije [53]

Selektivna abrazija-u uvjetima kada u obrađivanom materijalu postoji faza (β) koja je tvrđa od abraziva (a). Troši se samo mekša faza (α), H_a (slika 19). Trošena je površina izbrazdana uz povremeno pojavljivanje zrna tvrđe faze izbačene iz trošene površine zbog trošenja mekše faze te gubitka uklještenja [16].



Slika 19. Slučaj selektivne abrazije [53]

Nulta abrazija-u uvjetima kada je obrađivana površina tvrđa od abraziva (slika 20). Površina ima polirani izgled. Produkti abrazije sitne su ljuskice koje potječu od vanjskog graničnog sloja. Najčešće se javlja kod materijala s obrađenim površinama (boriranje, vanadiranje, PVD, CVD) [16].



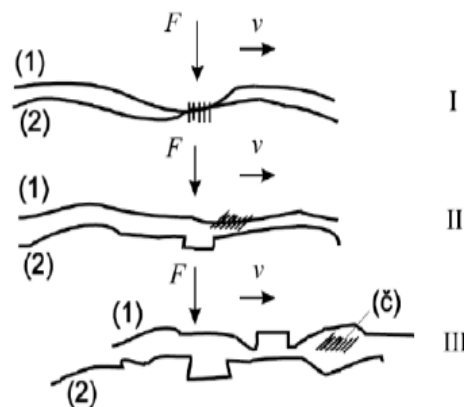
Slika 20. Slučaj nulte abrazije [53]

Otpornost abrazijskom trošenju kod različitih materijala temelji se upravo na prisustvu tvrdih karbida u njihovoj mikrostrukturi. Pri tome se takvi materijali razlikuju prema vrsti,

obliku i udjelu tj. volumnom sadržaju karbida u ukupnom sastavu mikrostrukture. Udio karbida kreće se od 18 % kod komercijalnih alatnih čelika do 45 % ukupnog volumena kod bijelog lijeva legiranog s kromom. Općenito, utvrđeno je da na abrazijsku otpornost veliki utjecaj imaju veličina i oblik karbidnih zrna te njihova vezanost u matrici materijala [53]. Ispitivanjem je utvrđeno da grubi i nepravilni karbidi imaju i do 10 puta veću otpornost od finih karbida [51]. Abrazijsko trošenje ovisi i o radnim uvjetima tribosustava poput brzine gibanja i kuta sudara abrazijskih čestica s trošenom površinom. Utjecaj brzine gibanja manje je izražen kod mekših tj. duktilnijih materijala, poput bakra (kod kojeg taj utjecaj gotovo i ne postoji), dok je kod tvrdih materijala, poput kaljenog čelika, taj utjecaj bitno izraženiji [30,49].

2.4.2. Adhezijsko trošenje

Adhezijsko trošenje karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju koji je posljedica zavarivanja krutih faza [49]. Proces tijekom adhezijskog trošenja prikazan je slikom 21, gdje je vidljivo kako dolazi do kontakta dvaju materijala (I), raskidanja adhezijskog spoja kada čestica ostaje nalijepljena na jednom članu kliznog para (II) te ponekad otkidanja čestice (III) [33].

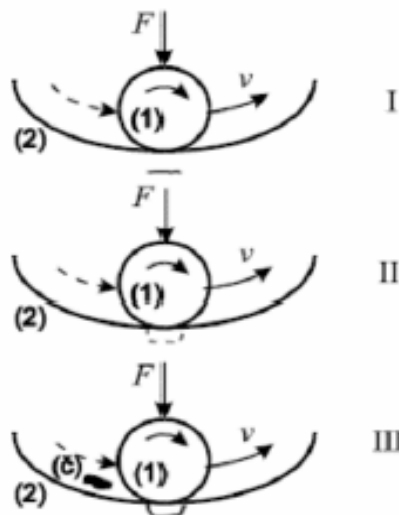


Slika 21. Jedinični događaj adhezijskog trošenja [49]

Otpornost na adhezijsko trošenje postiže se sastavljanjem tribološki kompatibilnih parova, tj. parova materijala koji međusobno nemaju sklonost mikrozavarivanju i imaju različite kristalne rešetke. Osnovni kriterij za ocjenu otpornosti na adhezijsko trošenje materijala tribopara njihova je tribološka kompatibilnost [16].

2.4.3. Umor površine

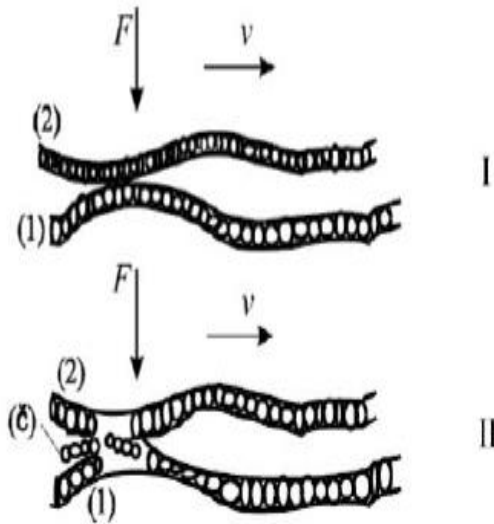
Umor površine predstavlja odvajanje čestica s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja koje se javljaju pri koncentriranim kontaktima. U prvoj fazi stvara se potpovršinska pukotina jer je najveće smično naprezanje kod koncentriranog dodira (tzv. HERTZ-ovo naprezanje) uvijek ispod same površine. Ovo je tzv. faza inkubacije jer praktički nema nikakvog odvajanja čestica. U drugoj fazi potpovršinska pukotina izbija na površinu. Od toga trenutka iz pukotine redovito izlaze sitne kuglaste čestice. Ove čestice su toliko sitne da se praktički ne mogu registrirati kao gubitak mase ili volumena, ali mogu služiti kao važan pokazatelj stanja procesa trošenja umorom površine. U trećoj fazi dolazi do ispadanja krupne čestice oblika ivera, što na površini uzrokuje oštećenje u obliku rupice. Otpornost na umor površine naziva se i dinamička izdržljivost površine. Stoga se ovaj mehanizam trošenja obično naziva rupičenje (pitting) [33,49]. Jedinični događaj umora površine prikazan je slikom 22.



Slika 22. Jedinični događaj umora površine [49]

2.4.4. Tribokorozijско trošenje

Tribokorozija ili tribokorozijско trošenje je mehanizam trošenja pri kojem prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala sa okolišem.



Slika 23. Jedinični događaj tribokorozivskog trošenja [49]

Pri tribokorozivskom trošenju prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem. Opisuje se kroz dvije faze jediničnih događaja (slika 23), u prvoj fazi se stvara sloj produkata korozije, dok se u drugoj fazi mjestimično razara sloj produkata korozije [30,47].

3.0. Eksperimentalni dio

3.1. Plan istraživanja

Eksperimentalni dio završnog rada proveden je kroz sljedeće faze:

- Izrada i priprema uzoraka;
- Nanošenje različitih prevlaka;
 - o Niklanje (kemijski nikal-oznaka procesa **1**)
 - o Kromiranje (tvrdo kromiranje-oznaka procesa **2**)
 - o PACVD (TiCN i TiB-oznake procesa **3** i **4**)
- Ispitivanje prevlaka i trošenja;
- Analiza rezultata.

Za izradu ispitnih uzoraka u eksperimentalnom dijelu korištena su dva tipa konstrukcijskih čelika:

- 42CrMo4 (materijal ima oznaku **A**),
- 32CrMoV12-10 (materijal ima oznaku **B**).

Kemijski sastav materijala dobiven od proizvođača i prikazan je u tablicama br. 7 i br. 8.

Tablica 7. Kemijski sastav za čelik 42CrMo4 (EN 10204/3.1)

Legirni element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Udio (%)	0,42	0,24	0,67	0,011	0,005	1,05	0,23

Tablica 8. Kemijski sastav za čelik 32CrMoV12-10 (EN 10204/3.1)

Legirni element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Udio (%)	0,32	0,29	0,46	0,010	0,001	2,93	0,85	0,26

Oba konstrukcijska čelika dobivena su konvencionalnim postupcima. Uzorci su izrađeni i pripremljeni u HS Produktu d.o.o. prema dobivenim uputama, te prema normama ASTM G77 (UZ1) i ASTM G65 (UZ2 i UZ3). Izrađeni uzorci pripremljeni su brušenjem i poliranjem, kako bi se postigla određena i zadovoljavajuća hrapavost površina. Uzorci UZ1 i UZ2 izrađeni su iz obaju navedenih konstrukcijskih čelika, dok je uzorak prstena UZ3 kao tribološki par za metodu „prizma po prstenu“ izrađen samo iz 42CrMo4 i toplinski obrađen zbog poboljšanja materijala

(kaljenjem i popuštanjem). Uzorci su naknadno obilježeni dodatnim oznakama da bi ih se moglo raspoznavati po materijalima i nanesenom tipu prevlake.

Prije nanošenja prevlaka ispitana je hrapavost površine uzoraka, dok su nakon nanošenja prevlaka provedena ostala različita ispitivanja. Ispitana je hrapavost površine prevlaka, debljina prevlaka, promatrana je metalografska struktura prevlaka, adhezija prevlake i ispitivana su trošenja prevlaka. Ispitivanja hrapavosti, metalografsko ispitivanje, ispitivanja debljina i adhezije prevlaka napravljena su u pogonima HS Produkta, dok su ispitivanja trošenja provedena u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Za ispitivanja u radu odabrane su četiri različite prevlake. Na UZ1 i UZ2 nanese su prevlake kemijskog niklanja, tvrdog kromiranja i dva tipa PACVD prevlaka (TiCN i višeslojna prevlaka TiN/TiB). Prevlake kemijskog nikla i tvrdog kromiranja odrađene su u pogonu HS Produkta d.o.o., dok su PACVD prevlake rađene na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, u Laboratoriju za toplinsku obradu. Tijek tehnološkog postupka prevlačenja materijala i uvjeti prikazani su u tablicama 9 – 12.

Tehnološki postupak za niklanje i kromiranje prikazan je u tablicama 9 i 10. Tijek tehnološkog postupka prevlačenja materijala i uvjeti prikazani su u tablicama 11 i 12.

Tablica 9. Tehnološki postupak za kemijsko niklanje

Niklanje	Postupak
1.	Demagnetiziranje
2.	Slaganje na pripremu
3.	Ultrazvučno odmašćivanje
4.	Elektrolitičko odmašćivanje
5.	Ispiranje
6.	Nagrivanje
7.	Ispiranje
8.	Kemijski nikal Eleven 30 min 88 °C
9.	Ispiranje
10.	Kemijski nikal Niflor 30 min 81 °C
11.	Ispiranje
12.	Sušenje
13.	Dehidrogenacija 190 °C /2h

Tablica 10. Tehnološki postupak za tvrdo kromiranje

Kromiranje	Postupak
1.	Odmašćivanje (alkoholom)
2.	Slaganje na pripremu
3.	Ultrazvučno odmašćivanje (Elmaclean 110)
4.	Ispiranje
5.	Elektrolitičko anodno nagrivanje
6.	Kromiranje 60 min 57 °C 50-55 A/dm ²
7.	Ispiranje
8.	Dehidrogenacija 180 – 200 °C

Postupak PACVD prevlačenja proveden je u industrijskoj vakuumskoj peći Rübiger GmbH type PC 70/90c koja se nalazi u Laboratoriju za toplinsku obradu Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, a prikazana je na slici 24. Navedeni uređaj opremljen je mikropulsirajućim plazma generatorom koji je upravlján naponom, a nudi mogućnost plazmatskog nitriranja i prevlačenja.



Slika 24. PACVD uređaj tvrtke Rübiger instaliran na Fakultetu strojarstva i brodogradnje

Tablica 11. Uvjeti PACVD postupka za TiN/TiB višeslojnu prevlaku

Br. Koraka	Opis koraka	Vrijeme [min]	Temp [°C]	Tlak [mbar]	Protok					Snaga plazme
					H ₂	Ar	N ₂	TiCl ₄	BCl ₃	
1.	Grijanje		400	2	200					
2.	Čišćenje	2	420 – 520	2	200	10	20			2-5
3.	Nitriranje	1	520	2	250	10	20			5
4.	TiN	1,5	520	2	250	13	45	7,5		4
5.	TiN	6	520	2	250	13	45	7,5		4
6.	TiB	2	520	2	250	13		7,5	11	5
7.	Ponavljanje (5-6 koraka) x15									
8.	TiN	4	520	2	250	13	45	7,5		4
9.	TiB	3	520	2	250	13		7,5	11	5
10.	Hlađenje									

Tablica 12. Uvjeti PACVD postupka za TiCN prevlaku

Br. Koraka	Opis koraka	Vrijeme [h]	Temp [°C]	Tlak [mbar]	Protok				Snaga plazme
					H ₂	Ar	N ₂	TiCl ₄	
1.	Grijanje		400	2	200				
2.	Čišćenje	2	420 – 520	2	200	10	20		2 – 5
3.	Nitriranje	1	520	2	250	10	20		5
4.	TiN	1,5	520	2	250	13	45	7,5	4
5.	TiCN	3	520	2	250	13	45	7,5	3,8
6.	Hlađenje								

3.2. Provedba ispitivanja

3.2.1. Određivanje hrapavosti površina

Površinska hrapavost je mikro-geometrijska nepravilnost na površini nekog obratka. Nakon mehaničke pripreme površine dobiva se određeni profil površine ili hrapavost. Tehničke površine nisu idealno glatke geometrijske plohe, nego su to, mikroskopski gledano, hrapave plohe karakterizirane nizom neravnina raznih veličina, oblika i rasporeda. Veličina hrapavosti može utjecati na [54]:

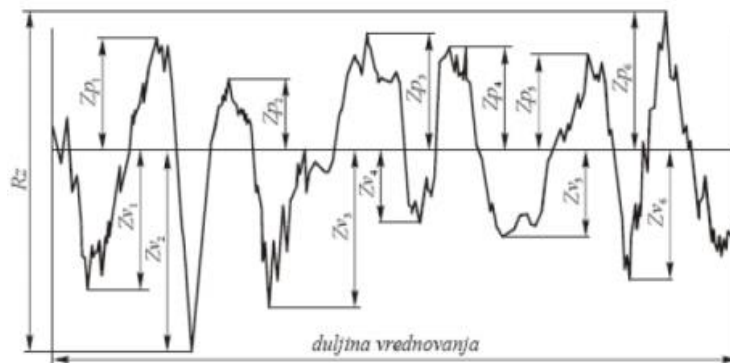
- smanjenje dinamičke izdržljivosti, odnosno smanjenje čvrstoće oblika,
- pojačano trenje i trošenje opterećenih površina,
- smanjenje prijeklopa kod steznih spojeva, a time i smanjenje nosivosti steznog spoja,
- ubrzavanje korozije.

Osnovni pojmovi o hrapavosti definirani su normom ISO 4287. Površinska hrapavost predstavlja sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta (koje su mnogo puta manje od površine cijelog predmeta), a uzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima.

Bitne veličine koje opisuju hrapavost površine jesu[54]:

- R_a -prosječno odstupanje profila hrapavosti,
- R_z -maksimalna visina neravnina,
- M_r -kontaktna površina odnosno udio nosivog materijala.

Maksimalna visina profila R_z zbroj je duljine najveće visine vrha profila Z_p i najveće dubine dna profila Z_v na određenoj dužini vrednovanja. Određivanje maksimalne visine profila R_z prikazano je slikom 26.

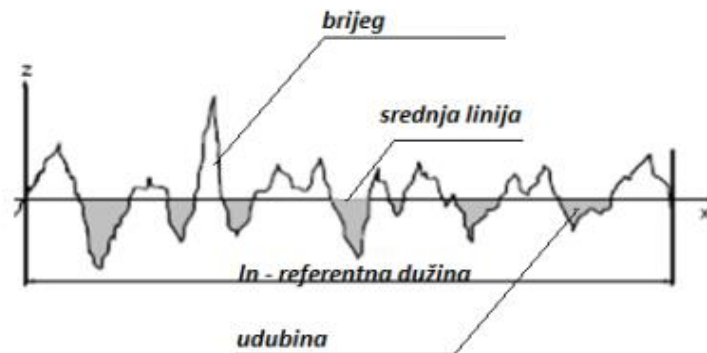


Slika 25. Određivanje maksimalne visine profila R_z [54]

R_a je najčešće korišten parametar hrapavosti. Jednak je srednjem aritmetičkom odstupanju mjenog profila. R_a predstavlja aritmetički prosjek apsolutne ordinatne vrijednosti $Z(x)$ na dužini uzorka, te se može iskazati formulom:

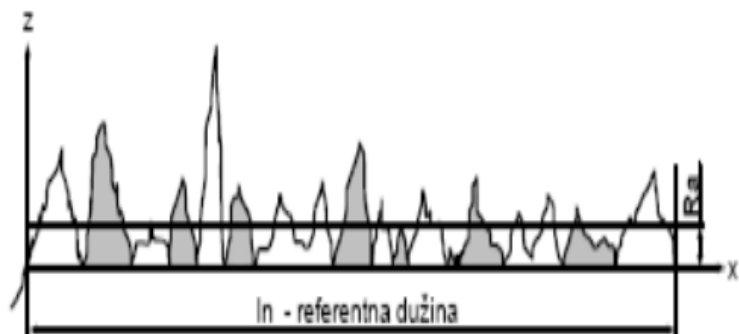
$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \text{ ili } R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Zx_i| dx \quad [9]$$

gdje je n broj ordinata Zx koraka Δx . Kod izračunavanja srednjeg aritmetičkog odstupanja profila R_a potrebno je snimiti najveće visine vrha profila Z_p i najveće dubine dna profila Z_v , a potom odrediti srednju liniju hrapavosti profila kao što je prikazano slikom 27.



Slika 26. Odrađivanje srednje linije hrapavosti oblika [54]

Potom se određuje srednje aritmetičko odstupanje R_a koje predstavlja ravninu koja najbolje aproksimira površine koje se nalaze iznad i ispod linije R_a , slika 27.



Slika 27. Određivanje srednjeg aritmetičkog odstupanja R_a [54]

Kontaktna površina M_r definirana je kao udio površine nalijezanja (na određenoj liniji) prema ukupnoj površini.

U ovom radu ispitivanja hrapavosti površina ispitnih uzoraka mjerena su uređajem s ticalom, prikazanim na slici 28.



Slika 28. Uređaj za mjerenje hrapavosti površine Pocket Surf IV, Mahr

Uređaji s ticalima najduže se koriste za ispitivanje stanja površine. Kako ticalo prelazi površinu ispitivanja, nožica pretvara mehaničko gibanje ticala u analogni signal koji se pojačava u pojačalu. Nakon toga se analogni signal digitalizira u A/D pretvaraču i prosljeđuje do računala. Ispitivanje površine vrši se iglom ticala u pravcu mjerenja. Pomaci igle, koji su proporcionalni neravninama na površini, pretvaraju se u električni signal. Takav signal putuje u upravljačku jedinicu i pretvara se u grafički prikaz na zaslonu. Iz takvog prikaza iščitavaju se razni parametri hrapavosti [55].

3.2.2. Metalografska ispitivanja

Metalografsko ispitivanje korišteno je za prikaz dobivenih prevlaka i određivanje debljine prevlaka uzoraka.

Analiza metalnih uzoraka zbog njihove se neprozirnosti vrši primjenom metalografskog svjetlosnog mikroskopa koji radi na principu refleksije svjetlosti koja pada na površinu uzorka. Pomoću sustava leća i zrcala mikroskopom se povećava slika površine metalnog uzorka. Uzorci koji se promatraju na optičkom ili elektronskom mikroskopu moraju biti pripremljeni na odgovarajući način.

Dobro pripremljen uzorak treba biti [56,57]:

- jednak materijalu koji predstavlja, tj. reprezentativan,
- odvojen, brušen i poliran tako da su uklonjena sva oštećenja površine metala zbog mehaničke deformacije, kako bi se otkrila prava mikrostruktura u postupku nagrizanja,
- bez ogrebotina i jamica od poliranja, te bez vodenih mrlja,
- poliran tako da su sačuvani svi uključci,
- dovoljno ravan da omogući promatranje pri velikim povećanjima.

Površina uzorka za metalografsku analizu priprema se na sljedeći način:

- uzimanje (izrezivanje) reprezentativnog uzorka,
- umetanje uzorka u polimernu smolu,
- brušenje i poliranje površine uzorka,

- odmašćivanje, ispiranje i sušenje površine uzorka,
- analiza u poliranom stanju,
- nagrivanje površine uzorka,
- analiza u nagrivenom stanju.

Rezanje uzorka prvi je korak u pripremi uzorka za metalografsku analizu, gdje se rezanjem dobiva reprezentativni uzorak osnovnog materijala. Prilikom rezanja treba pripaziti na oštećenja uzorkovana pregrijavanjem te nastojati da površina reza bude što ravnija i što manje ugnječena. To će pojednostavniti i skratiti daljnju mehaničku obradu (brušenje i poliranje). Na slici 29. prikazan je uređaj za rezanje.



Slika 29. Uređaj za rezanje Struers, Labotom-3

Brušenjem se nastoje skinuti slojevi prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida te plastično-deformirani sloj, kako bi ostao reprezentativan materijal. Brušenje se izvodi abrazivnim sredstvima odgovarajuće veličine zrna, koja su najčešće vezana za odgovarajuću podlogu. To su brusni papiri koji se izmjenjuju u nizu od krupnijeg prema sitnijem zrnju. Tijekom brušenja nužno je hladiti površinu uzorka. Za hlađenje se najčešće koristi voda. Vodom se, osim hlađenja, odvode odvojene čestice koje bi inače oštetile površinu.

Poliranje ima za cilj ukloniti tragove nakon brušenja s površine uzorka te na površini postići metalni sjaj. Za poliranje se koriste slobodne abrazivne čestice na platnu suspendirane u lubrikantu te se mogu kotrljati i/ili klizati između platna i površine uzorka. Izvodi se mehaničkim (Al_2O_3) ili elektrolitičkim postupkom (MgO).



Slika 30. Uređaj za brušenje i poliranje Struers, LaboPol-5

Mehaničko poliranje obavlja se u jednom, a po potrebi i u dva koraka na sve finijim abrazivnim česticama. Uzorak se pomoću paste i stalne vrtnje diska polira, čime se mehanički odstranjuju zadnje neravnine na uzorku. I kod poliranja se koristi sredstvo za hlađenje i podmazivanje. Vrsta abraziva, podloge i sredstva za podmazivanje ovisi o materijalu koji se polira. Površina nakon poliranja treba biti ravna, glatka i sjajna poput zrcala. Vrijeme poliranja je 5 – 10 minuta. Čišćenje izbrusaka poslije poliranja obavlja se u hladnoj ili toploj vodi te se ispiru alkoholom i suši u struji toplog zraka. Na slici 30. prikazan je uređaj za poliranje i brušenje.

Nagrizanje površine uzorka provodi se sa svrhom otkrivanja mikrostrukture. Moguće je otkrivanje i ocrtavanje granica zrna i ostalih mikrostrukturnih značajka koje nije moguće uočiti na ispoliranoj površini. Najčešće korištene metode za nagrizanje su: selektivno kemijsko nagrizanje, toplinsko nagrizanje, elektrolitsko nagrizanje, nagrizanje pomoću otopljene soli, nagrizanje pomoću iona, bojanje toplinom (Heat Tinting), nagrizanje plazmom (Plasma Etching), termokemijsko nagrizanje (Thermochemical Etching), reljefno poliranje (Relief Polishing). Kod određivanja veličine zrna metalografskog uzorka nagrizaju se isključivo granice zrna jer su na njima prisutne nečistoće koje su kemijski neotpornije, što dovodi do boljeg rastvaranja i razdvajanja zrna, stvarajući između njih udubljenje. Nakon nagrizanja, uzorak se ispiru u vodi i alkoholu te se promatra na manjem i većem povećanju na metalografskom mikroskopu. Najčešće sredstvo za nagrizanje čelika je Nital (dušična kiselina u etanolu) u koncentraciji 1 – 5 %. Općenito, što je koncentracija sredstva za nagrizanje manja, to je potrebno duže nagrizati, ali je sredstvo selektivnije na pojedine faze u čeliku. Pripremljeni metalografski uzorci za ovaj rad nagrizani su Nitalom.



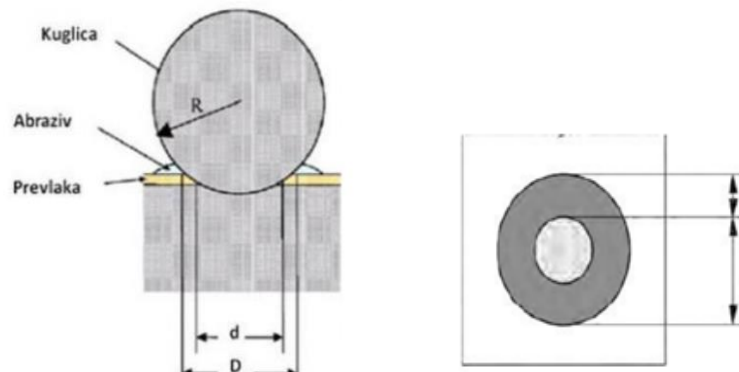
Slika 31. Optički svjetlosni mikroskop Olympus BX51M

Ispitivanja su provedena na svjetlosnom mikroskopu Olympus BX51M, koji je prikazan na slici 31.

3.2.3. Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlaka odlučujuće utječe na sva svojstva prevlaka. Debljina mora biti prilagođena vrsti obratka i dijelova koji se prevlače, površinskoj morfologiji i primjeni prevlake. Svaki primjer primjene neke prevlaka ima u praksi svoju optimalnu debljinu prevlake. Za mjerenje debljine prevlaka koriste se nerazorne i razorne metode. U industrijskoj proizvodnji se najčešće koriste nerazorne metode za lokalno ispitivanje debljine prevlake u nekoliko mjernih područja [58].

U ovom radu ispitivanja debljine prevlake rađena su na kalotestu, shematski prikaz uređaja prikazan je na slici 32.



Slika 32. Shematski prikaz određivanje debljine prevlake kalotestom [58,59]

Kalotester je pogodan u slučaju ispitivanja vrlo tankih prevlaka, svega nekoliko μm debljine. Princip rada zasnovan je na primjeni čelične kugle zadanog promjera i mase koja pritiskom i rotacijom pri željenom broju okretaja u kontaktu sa površinom radnog komada troši prevlaku. Nakon određenog vremenskog trajanja rotacije proces se prekida i na radnom komadu nastaje trošenje u obliku kalote. Mjere se promjeri kalote i pomoću formule 10 računa debljina prevlake [41].



Slika 33. Kalotester na kojem su rađena ispitivanja (Sulzer Metaplast)

Na osnovu proizvedenog otiska ispitne kugle debljina prevlake (e) određuje se prema formuli 10 [59]:

D -vanjski promjer otiska, μm
 d -unutarnji promjer otiska, μm
 R -polumjer kugle, μm .

$$e = \frac{D^2 - d^2}{2R} \quad [10]$$

Preciznost kalotesta ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva i preciznosti mjerne opreme. [58]

U ovom radu određivana je debljina ukupne prevlake metodom utiskivanja kuglice ili kalotestom prema normi ISO EN 1071. Na slici 33. prikazan je uređaj na kojem je rađeno ispitivanje debljine prevlake. Rezultati su očitani pomoću mikroskopa na slici 34. koji se koristi i za debljinu prevlake. Kod ispitivanja debljine prevlake korištena je dijamantna pasta s česticama srednjeg promjera oko $1 \mu\text{m}$.

3.2.4. Ispitivanje adhezije prevlaka

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine (različitih materijala) drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza. Prionjivost je jedno od najvažnijih svojstava prevlake. Ukoliko je prionjivost slaba, prevlaka se neće povezati s osnovnim materijalom, što će rezultirati neodgovarajućim svojstvima [60].

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su [61]:

- fundamentalna veza-suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini,
- termodinamička adhezijska veza-promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga,
- praktična adhezijska veza-sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma-mjeri se eksperimentalnim postupcima.

Danas je poznato više metoda za ispitivanje prionjivosti, a ovdje je opisana metoda ispitivanja primjenom Rockwell C tvrdomjera koja je propisana normom VDI 3198 [61].

Na slici 34. prikazan je tvrdomjer za određivanje po Rockwell C metodi i mikroskop kojim se uvećavaju tragovi utiskivanja indentora.

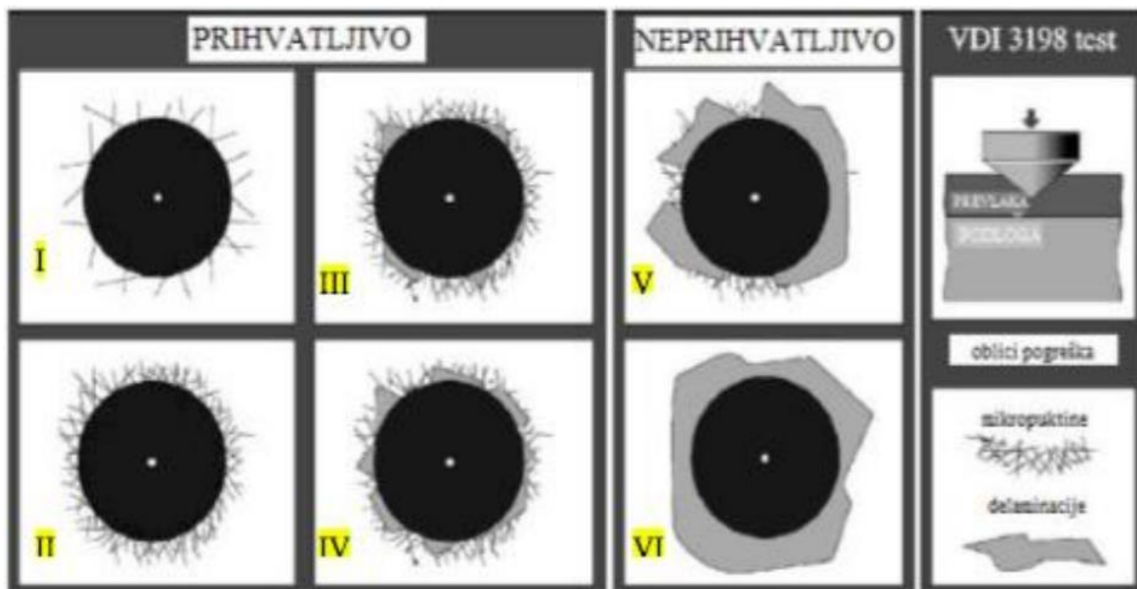
Parametri Rockwellove metode:

- indentor-dijamantni stožac (vršni kut 120° , radijus zaobljenosti 0,2 mm),
- preopterećenje 10 kg,
- ukupno opterećenje 150 kg.



Slika 34. Tvrdomjer za određivanje metode Rockwell C testa i mikroskop za uvećanje traga trošenja

Ispitivanje se provodi tako da se ispitni uzorak optereti dijamantnim stošcem i drži određeno vrijeme, uslijed čega dolazi do plastičnog deformiranja osnovnog materijala i pucanja prevlaka. Nakon uklanjanja opterećenja, na površini ostaje utisnuti otisak. Nastali otisak promatra se pod mikroskopom i prema izgledu zone oko mjesta utiskivanja prevlaka se sistematizira u jedan od šest razreda s obzirom na njenu prionjivost (slika 35). Prevlake s otiscima indentora oko kojih se pojavljuju pukotine bez ljuštenja su prihvatljive (otisci I, II III, IV). Pojava ljuštenja (otisci V i VI) nije prihvatljiva i ukazuje na slabu adhezivnost prevlake [62].



Slika 35. Određivanje adhezivnosti prevlake prema metodi VDI 3198 [62]

Opisana metoda ispitivanja je brza, pouzdana i isplativa, ali je i destruktivna. Adhezivnost prevlake ispitana je+- na svim materijalima i tipovima prevlaka. Ispitivanje ovom metodom provedeno je u tvrtki HS produkt d.o.o. te su se poslije utiskivanja indentora površina snimala na svjetlosnom mikroskopu.

3.2.5. Ispitivanje trošenja prevlaka

Ispitivanja su se provodila u laboratoriju za tribologiju FSB-a na 40 uzoraka (UZ1) za ispitivanje abrazijskog trošenja, te na 40 triboloških parova uzoraka UZ2 i UZ3 za ispitivanje adhezijskog trošenja.

Proces provedbe ispitivanja sastojao se od pripreme uzoraka, ispitivanja na abrazijsko i adhezijsko trošenje te vaganja korištenih uzoraka.

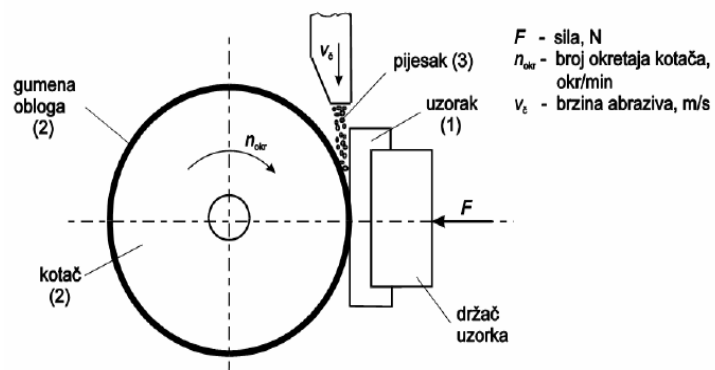
Pod pripremom uzorka podrazumijeva se ultrazvučno čišćenje i vaganje uzoraka u početnom stanju. Čišćenje uzorka prije nultog vaganja provodilo se u ultrazvučnoj kupci kako bi se odstranile čestice prljavštine s površine uzoraka. Nulto vaganje, kao i vaganje nakon trošenja uzoraka provodilo se na vagi METLLER BC 1000, s preciznošću od 0,0001 g.

3.2.5.1. Ispitivanje “suhi pijesak/gumeni kotač”

Metoda “suhi pijesak/gumeni kotač” jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje otpornosti na abrazivno trošenje. Abrazivno sredstvo (pijesak) pušta se u prostor između uzorka i rotirajućeg gumenog kotača (slika 36). Skica uređaja “suhi pijesak/gumeni kotač” („dry sand/rubber wheel“, ASTM G65) prikazana je na slici 37.



Slika 36. Prikaz uređaja “suhi pijesak/gumeni kotač”



Slika 37. Shema uređaja “suhi pijesak/gumeni kotač”

Ispitivanje se sastoji od abradiranja uzorka s određenim tipom pijeska. Izrađeni uzorak (epruveta) naslanja se na kotač obložen gumom tvrdoće oko 60 Shore A, a opterećena je utezima preko koljenaste poluge. Sila F iznosi 130 N ili 45 N, ovisno o varijanti postupka, a još je promjenljiv i ukupni broj okretaja kotača koji se registrira brojačem (tablica 13).

Tablica 13. Varijante postupka “suhi pijesak/gumeni kotač”

Varijanata postupka	Sila na uzorak, N	Broj okretaja kotača
A	130	6000
B	130	2000
C	130	100
D	45	6000

Vaganjem uzorka prije i poslije ispitivanja utvrđuje se gubitak mase. Ova metoda omogućuje relativno rangiranje otpornosti na abrazijsko trošenje različitih materijala ako je prevladavajući mehanizam trošenja abrazija.

U tablici 14. prikazan je opis karakteristika postupka “suhi pijesak/gumeni kotač”.

Tablica 14. Opis ispitivanja otpornosti na abraziju

Svrha ispitivanja	Određivanje otpornosti na trošenje na abraziju trećim dijelom
Uzorci	Ravni (površinski modificiran) uzorak u kontaktu s rotirajućim gumenim kotačem. Abrazivne čestice su čestice zaobljenog kvarcnog pijeska standardne granulacije
Uvjeti ispitivanja	<ul style="list-style-type: none">- brzina rotacije kotača: 200±10 okr/min- opterećenje 45 N ili 130 N- protok abraziva: 250 – 400 g/min
Mjerenje	<ul style="list-style-type: none">- gubitak mase- dubina traga trošenja analizom profila
Vrsta trošenja	Abrazija pri malom naprezanju

Ispitivanje abrazijskog trošenja na izrađenim uzorcima provedeno je s dvije vrste pijeska oznaka: Ottawa AFS i Imerys 150.

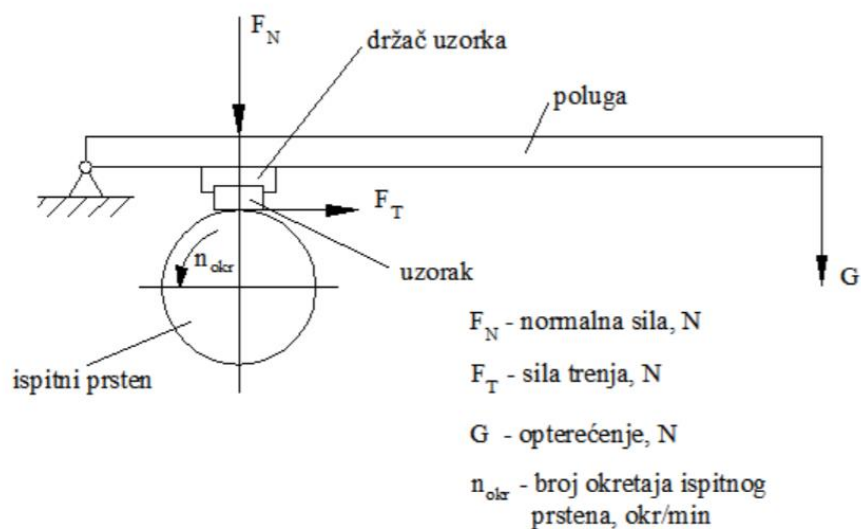
3.2.5.2. Ispitivanje “prizma po prstenu”

Otpornost materijala na adhezijsko trošenje može se odrediti metodom “prizma po prstenu” (engl. „Block on Ring“) sukladno normi ASTM G77. Ova metoda široko je primjenjiva za procjene ponašanja kliznog trošenja materijala u različito simuliranim uvjetima te omogućava pouzdano rangiranje parova materijala za specifične tribološke namjene. Kod ove metode sustav se sastoji od stacioniranog uzorka za ispitivanje (bloka) koji se pod djelovanjem određenog opterećenja nalazi u kontaktu s rotirajućim prstenom. Uređaj za ispitivanje “prizma po prstenu” prikazana je na slici 38. Ovdje se može trošiti uzorak i/ili ispitni prsten. Mjerenjem gubitka volumena ispitnog bloka te ispitnog prstena dobivaju se rezultati

trošenja. Gubitak volumena, nakon određenog vremenskog perioda, mjeri se u mm^3/h . Manji gubitak volumena imat će materijali koji su otporniji na trošenje. Shematski prikaz uređaja za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje prikazan je na slici 39.



Slika 38. Prikaz uređaja "prizma po prstenu"



Slika 39. Shematski prikaz uređaja za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Adhezijsko trošenje nastaje kao posljedica trenja klizanja između dvaju površina koje su u dodiru u relativnom kretanju. To znači da su upravo sila trenja F_T i faktor trenja μ pokazatelji otpornosti materijala na adhezijsko trošenje; što su vrijednosti ovih pokazatelja manje, to je otpornost na adhezijsko trošenje veća. No prethodna tvrdnja vrijedi samo u slučaju kada prilikom trošenja materijal ostaje u čvrstom stanju i ne dolazi do njegovog taljenja. Kada tijekom adhezijskog trošenja dođe do taljenja površinskog sloja materijala, zbog njegove žitkosti opada faktor trenja, ali se intenzitet trošenja naglo povećava.

U tablici 14 prikazan je opis karakteristika postupka "prizma po prstenu".

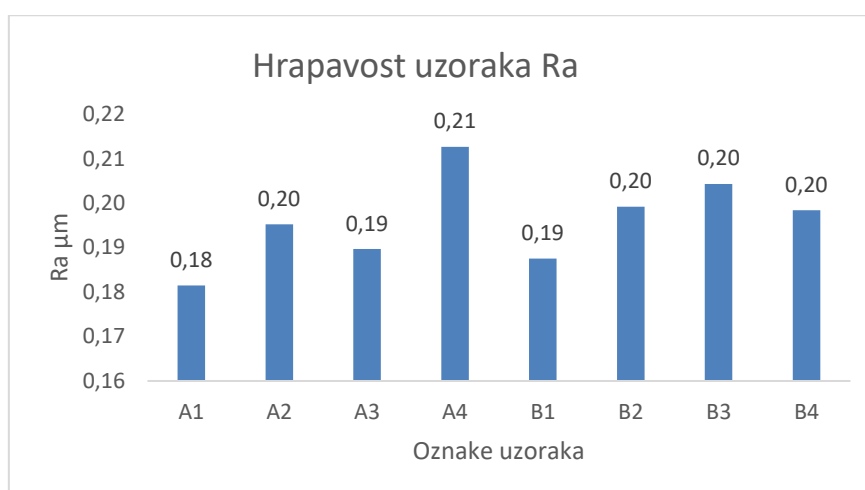
Tablica 15. Uvjeti ispitivanja " prizma po prstenu"

Svrha ispitivanja	Određivanje iznosa adhezijskog trošenja materijala
Uzorci	Rotirajući čelični prsten u kontaktu sa stacionarnom prizmom
Uvjeti ispitivanja	Nije posebno specificirano <ul style="list-style-type: none">- brzina rotacije prstena: 180 okr/min- opterećenje: 134 N- vrijeme: 30 min- uzorak može biti suh ili uronjen u ulje ili neku drugu tekućinu
Mjerenje	<ul style="list-style-type: none">- gubitak ispitne prizme- širina traga trošenja- gubitak mase prstena- sila trenja- izdržljivost mazivnog filma
Vrsta trošenja	Blago adhezijsko trošenje pogodno za ispitivanje triboloških prevlaka

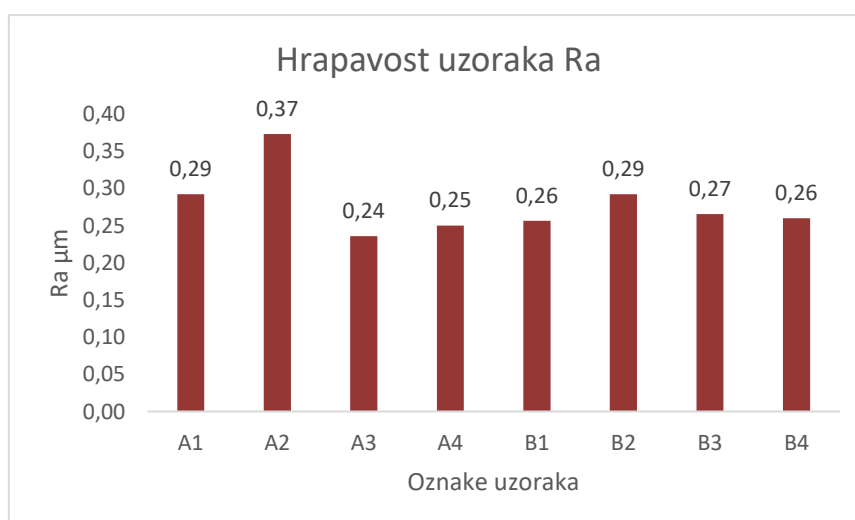
4.0. Rezultati ispitivanja

4.1. Ispitivanje hrapavosti površina

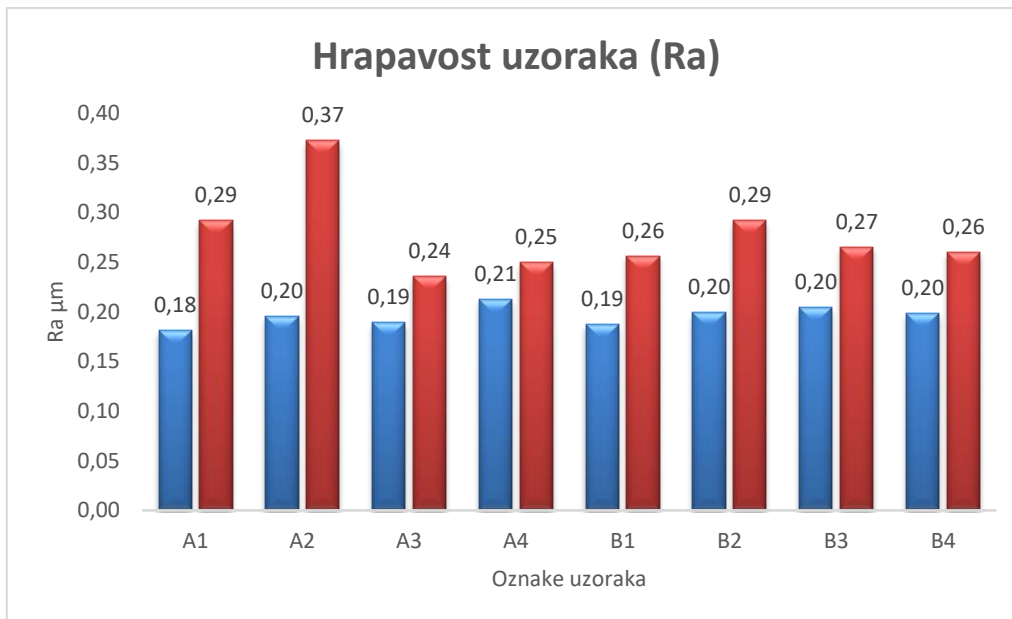
Na svim uzorcima za ispitivanje izmjereni su parametri hrapavosti prije i nakon nanošenja prevlaka. Od parametara hrapavosti mjereno je samo parametar Ra uređajem s ticalom prikazanim na slici 28. Hrapavost je mjerena po tri puta sa svake strane i dva puta bočno na uzorcima. Radi preglednijeg prikaza rezultata u histogramima je prikazana je srednja vrijednost hrapavosti. Ispitivanja hrapavosti provedena su prije nanošenja prevlaka, što je prikazano na slici 40. Isto tako ispitivanja hrapavosti provedena su nakon nanošenja prevlaka, što je prikazano na slici 41.



Slika 40. Prikaz vrijednosti hrapavosti uzoraka prije nanošenja prevlaka



Slika 41. Prikaz vrijednosti hrapavosti uzoraka nakon nanošenja prevlaka

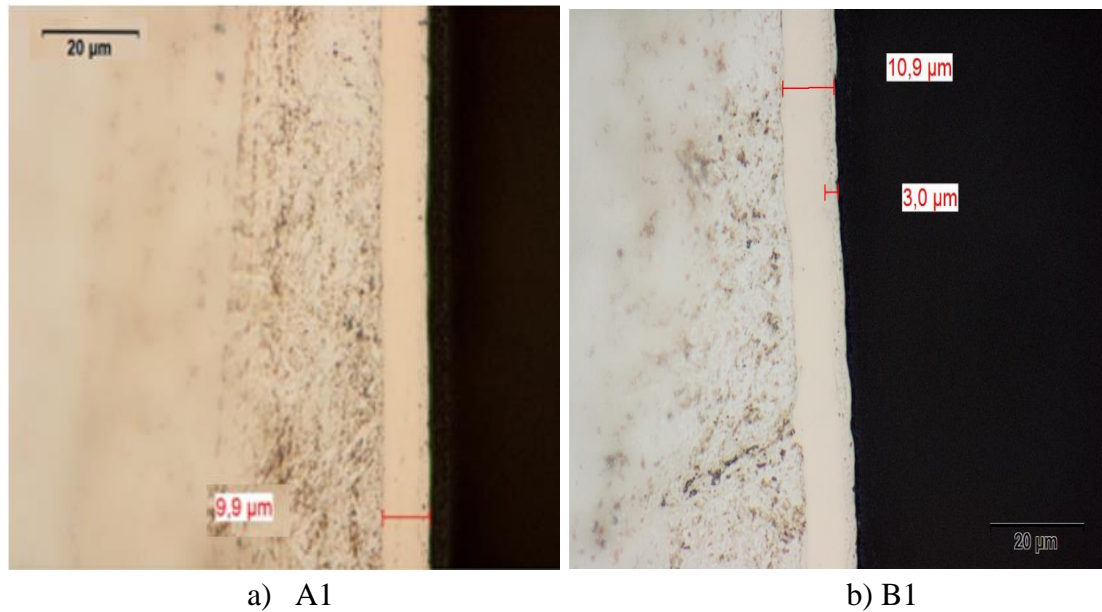


Slika 42. Prikaz hrapavosti površina prije i nakon nanošenja prevlaka

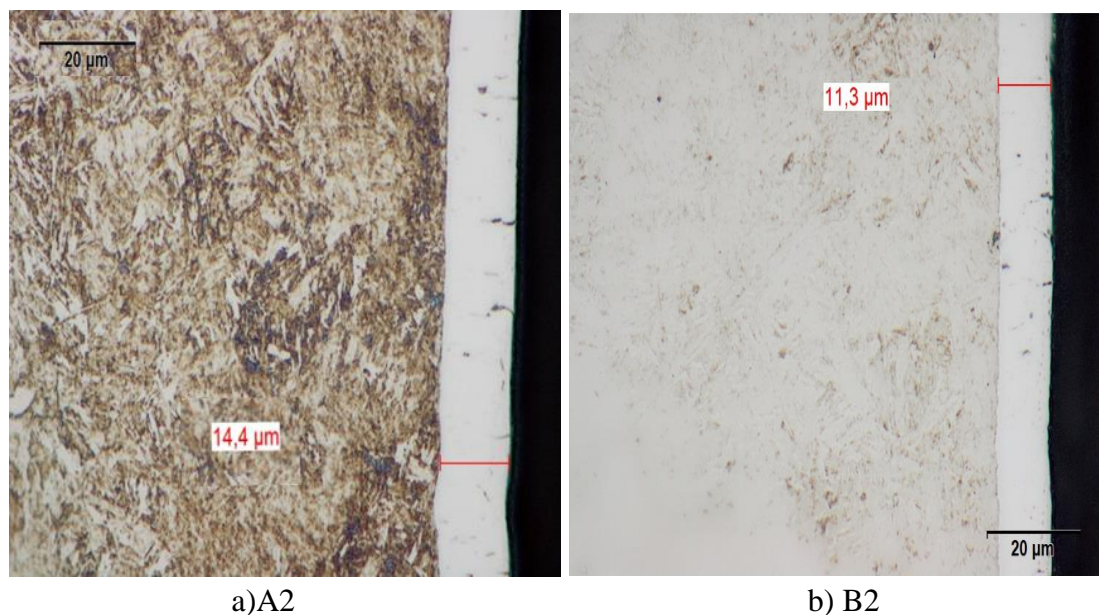
Na slici 42. prikazane su vrijednosti dobivene mjerenjem hrapavosti prije i nakon nanošenja prevlaka. Iz histograma prikazanog na slici 42. vidljivo je da se hrapavost mijenja sa nanošenjem prevlaka i ovisi o postupku nanošenja prevlaka. Najveće promjene u hrapavosti vidljive su kod postupaka kemijskog niklanja i tvrdog kromiranja. Postupci PACVD nanošenja prevlaka utječu na vrijednost hrapavosti, ali ne u značajnom mjeri kao kod ostalih navedenih postupaka nanošenja.

4.2. Analiza ispitivanja mikrostrukture

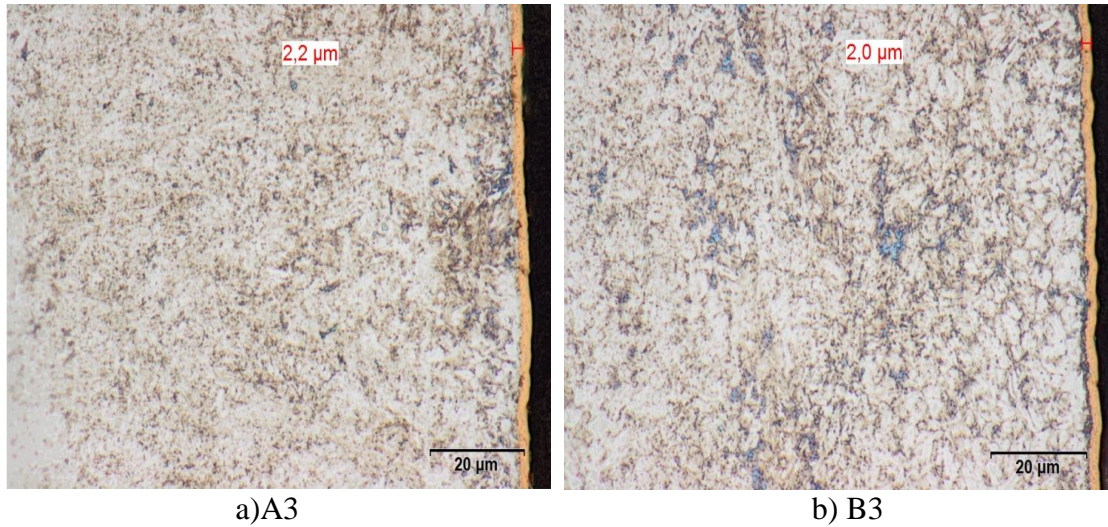
Ispitivanje mikrostrukture i određivanje debljine prevlake provedeno je na svim uzorcima. Na slici 43. prikazana je prevlaka nikla na dva različita materijala. Na slici 44. prikazana je prevlaka tvrdog kroma na dva različita materijala. Na slikama 45. i 46. prikazane su PACVD prevlake na različitim materijalima. Na slici 45. prikazana je prevlaka TiCN, dok je na slici 46. prikazana TiB prevlaka.



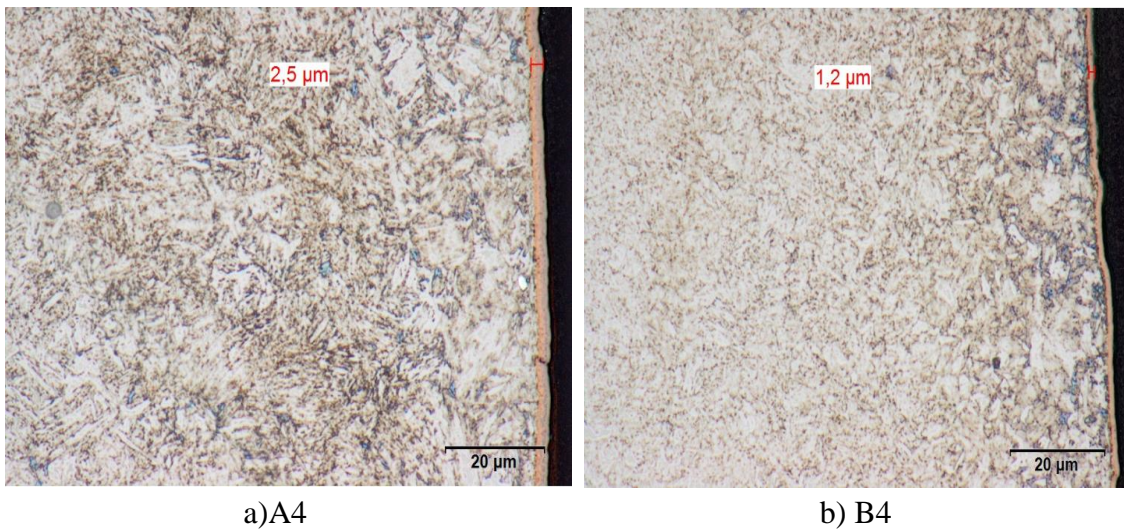
Slika 43. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake nikla na uzorcima A1 i B1 (povećanje 1000)



Slika 44. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake kroma na uzorcima A2 i B2 (povećanje 1000)



Slika 45. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake TiCN na uzorcima A3 i B3 (povećanje 100)



Slika 46. Mikrostruktura osnovnog materijala i prevlake TiB na uzorcima A4 i B4 (povećanje 100)

Dobiveni rezultati mjerenja debljine prevlaka vidljivi su na slikama i prikazani su u tablici 16.

Tablica 16. Prikaz rezultata debljina prevlaka dobivenih ispitivanjem mikrostrukture

Uzorak / prevlaka	Debljina prevlake (μm)
A1 (Niklanje)	9,9
B1 (Niklanje)	13,9
A2 (Kromiranje)	14,4
B2 (Kromiranje)	11,3
A3 (TiCN)	2,2
B3 (TiCN)	2,0
A4 (TiB)	2,5
B4 (TiB)	1,2

4.3. Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlaka određena je Kalotestom. Parametri postupka (tablica 17) u ispitivanju jesu: brzina vrtnje kuglice, vrijeme trajanja postupka i promjer kuglice.

Tablica 17. Parametri postupka ispitivanja Kalotestom

Brzina vrtnje (1/min)	max 300
Vrijeme ispitivanja (min)	20
Promjer kuglice (mm)	20

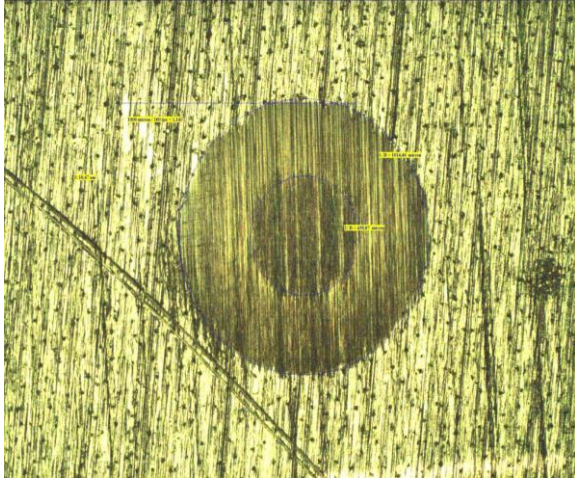
Ispitivanje debljine prevlake kalotestom provedeno je trošenjem prevlake u kontaktu s rotirajućom kuglicom i abrazivnom pastom. Abrazivna pasta koja je korištena dijamantna je emulzija 1 F μm Buehler. Nakon prodiranja kuglice do materijala podloge ispitane su mjere traga trošenja, te je primjenom jednadžbe izračunata debljina prevlake. U tablici 18. nalaze se iznosi debljina prevlaka za uzorke A1, B1, A3, B3, A4 i B4. Na uzorku A2 i B2 ispitivanje debljine prevlake na ovaj način nije bilo moguće napraviti jer je prevlaka bila pretvrda. Ni nakon 40 minuta nije pokazivala nikakve tragove trošenja ovom metodom. Na slikama se mogu vidjeti rezultati mjerenja.

Tablica 18. Rezultati debljine prevlaka dobivene Kalotestom

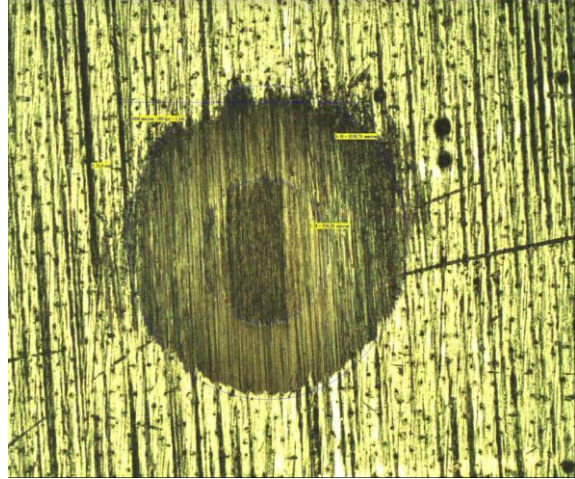
Tip prevlake	Debljina prevlake [μm]
Uzorak A1 (Niklanje)	10,47
Uzorak B1 (Niklanje)	11,60
Uzorak A3 (TiCN)	3,89
Uzorak B3 (TiCN)	2,23
Uzorak A4 (TiB)	4,58
Uzorak B4 (TiB)	2,61

Uzorak utiskivanja kuglice na različitim prevlakama i materijalima prikazani su na slikama 47 – 49. Vrijednosti odstupaju od vrijednosti dobivenih metalografskim ispitivanjem poprečnog presjeka, odnosno dobiveni rezultati odgovaraju samo približno debljinama površinskog sloja.

A1

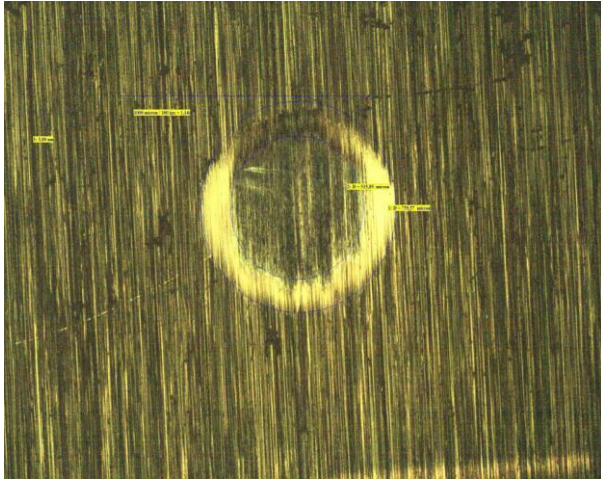


B1

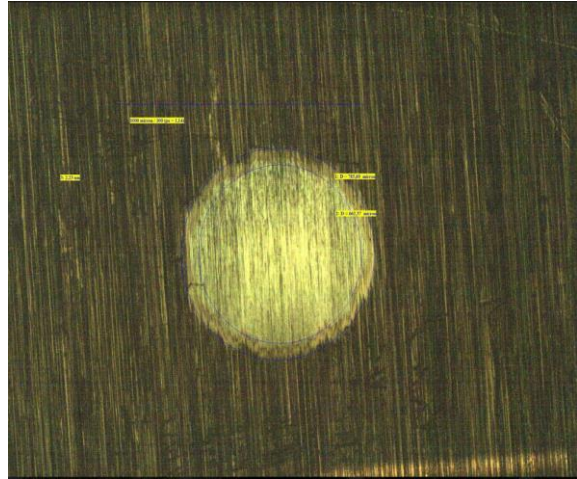


Slika 47. Trag trošenja kalotestom nastao na niklanim prevlakama A1 i B1

A3

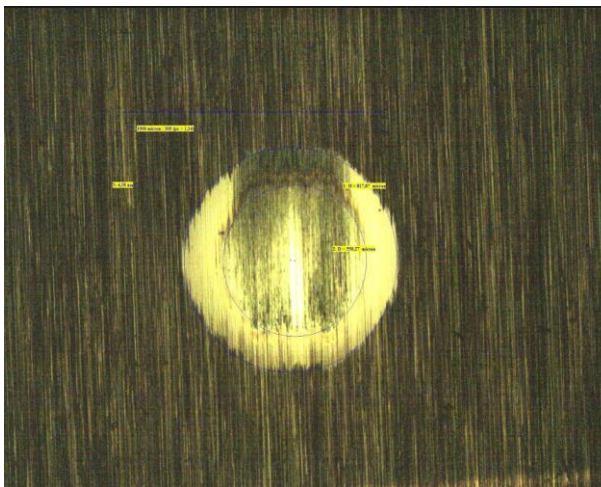


B3

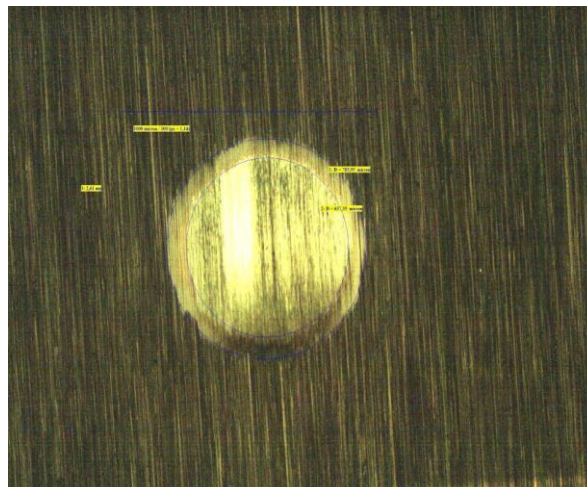


Slika 48. Trag trošenja kalotestom nastao na TiCN prevlakama A3 i B3

A4



B4



Slika 49. Trag trošenja kalotestom nastao na TiB prevlakama A4 i B4

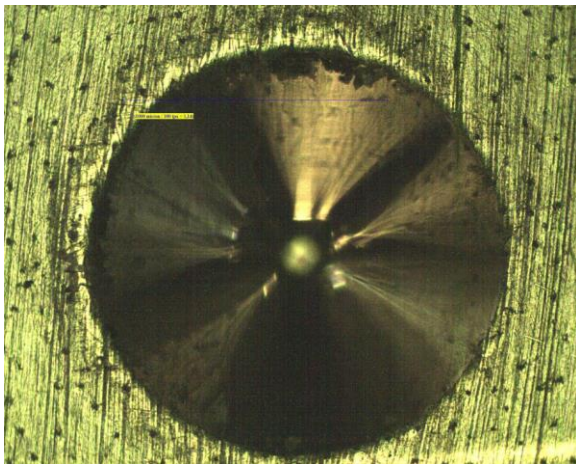
4.4. Ispitivanja adhezivnosti prevlaka

Na svakom ispitnom uzorku napravljeno je ispitivanje adhezivnosti prevlaka. U tablici 19 mogu se vidjeti tvrdoće koje su pritom dobivene. Otiske je moguće vidjeti na slikama 50 - 53, pomoću kojih se određivao razred otiska prema normi VDI 3198. Za dobivanje slika otisaka korišten je polarizacijski mikroskop *RMA 5 pol.* U tablici 20 nalaze se dodijeljeni razredi adhezivnosti za pojedinu prevlaku.

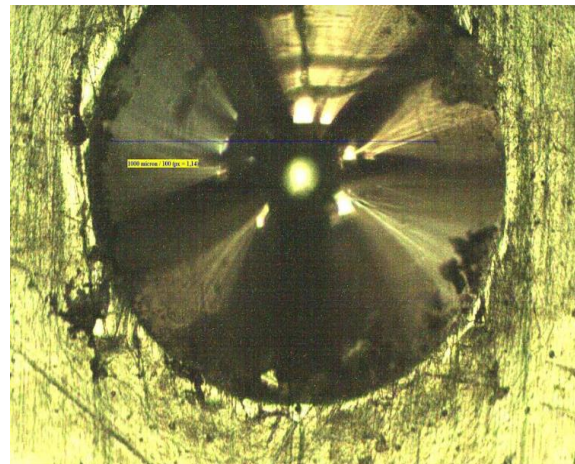
Tablica 19. Mjerenje tvrdoće u sklopu metode mjerenja prionjivosti prevlake

Uzorak	Prevlaka	Tvrdoća [HRC]
A1	Nikal	29
B1	Nikal	43
A2	Krom	28
B2	Krom	44
A3	TiCN	32
B3	TiCN	31
A4	TiB	32
B4	TiB	31

A1

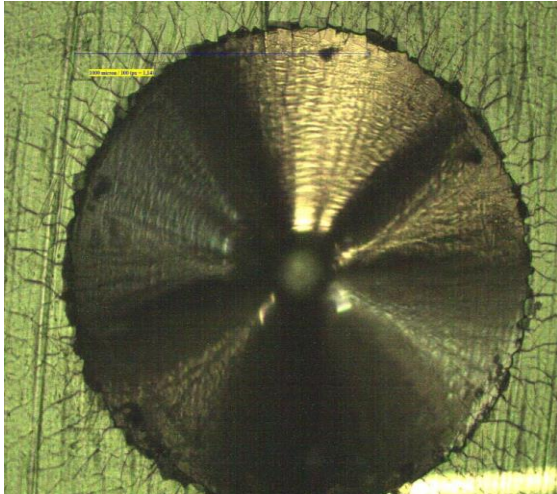


B1



Slika 50. Otisak HRC ispitivanja na niklanim prevlakama A1 i B1

A2

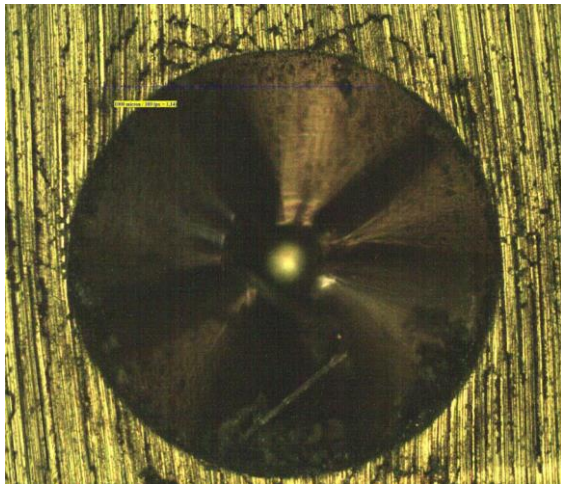


B2

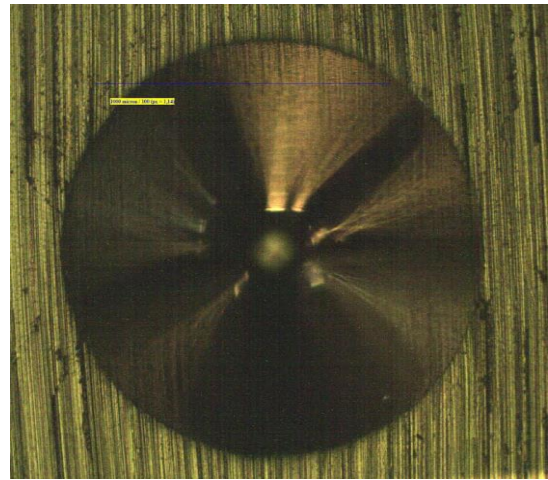


Slika 51. Otisak HRC ispitivanja na kromiranoj prevlakama A2 i B2

A3

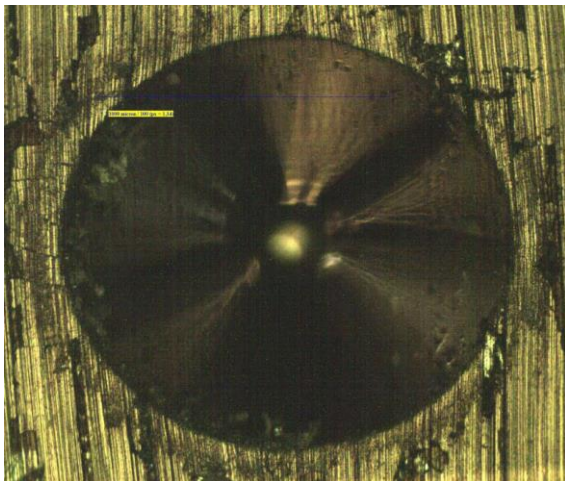


B3

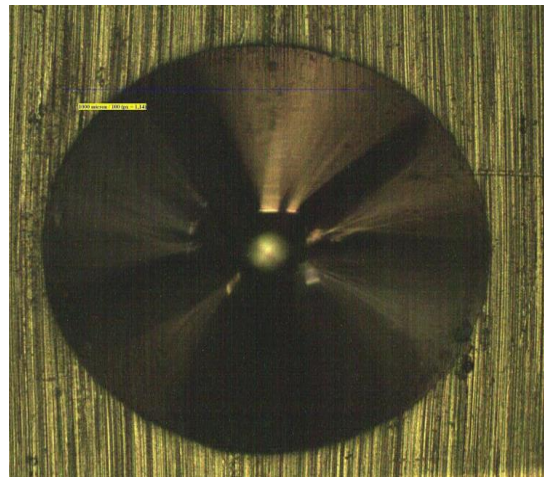


Slika 52. Otisak HRC ispitivanja na TiCN prevlakama A3 i B4

A4



B4



Slika 53. Otisak HRC ispitivanja na TiB prevlakama A4 i B4

Tablica 20. Razredi adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198

Uzorak	Prevlaka	Razred prema VDI 3198
A1	Nikal	HF1
B1	Nikal	HF1
A2	Krom	HF3/4
B2	Krom	HF3/4
A3	TiCN	HF1
B3	TiCN	HF1
A4	TiB	HF1
B4	TiB	HF1

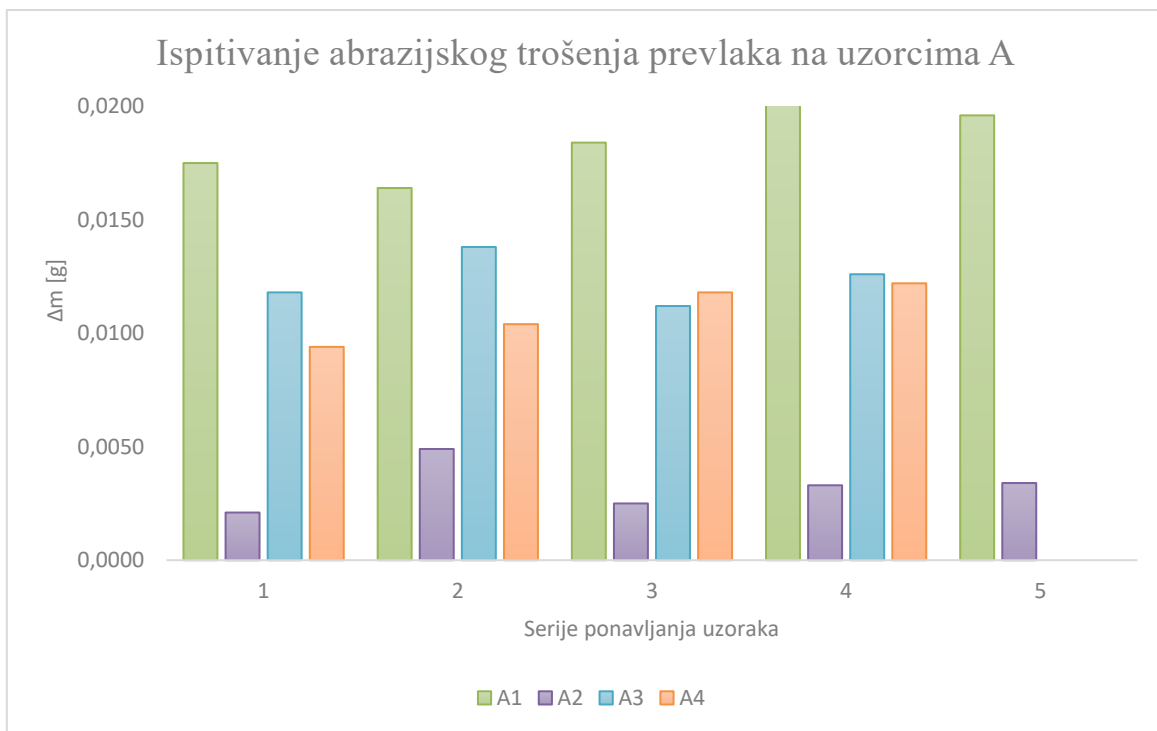
4.5. Rezultati abrazijskog ispitivanja trošenja

Odrađena su ispitivanja abrazijskog trošenja sa dvije vrste pijeska, vrijednosti dobivene za ispitivanje prikazana su u tablici 21. Ispitivanja trošenja prema tipu pijeska i materijalima prikazana su na slikama 54-57.

Tablica 21. Prikaz srednjih vrijednosti razlike masa po uzorcima A i B, te različitim prevlakama metodom ispitivanja trošenja ASTM G 65

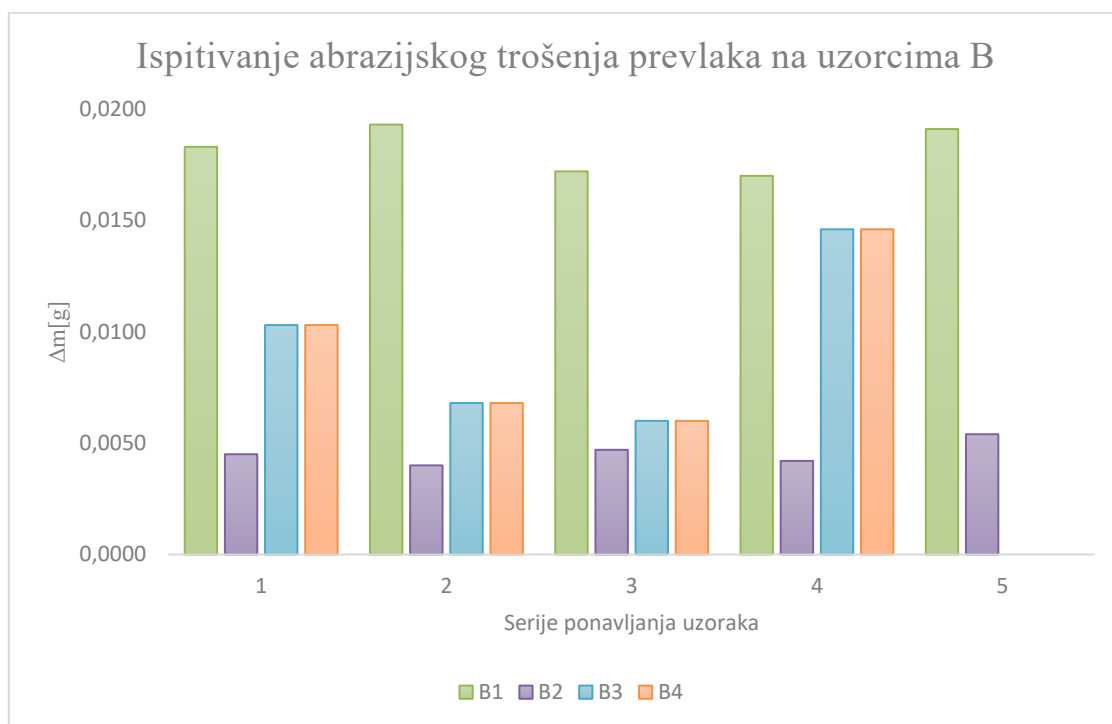
Ottawa AFS pijesak				Imerys 150 pijesak			
Uzorci	Δm [g]	Uzorci	Δm [g]	Uzorci	Δm [g]	Uzorci	Δm [g]
A1	0,0185	B1	0,0182	A1	0,0238	B1	0,0249
A2	0,0030	B2	0,0046	A2	0,0125	B2	0,0177
A3	0,0124	B3	0,0094	A3	0,0037	B3	0,0018
A4	0,0110	B4	0,0104	A4	0,0147	B4	0,0067

Na slici 54. prikazani su rezultati ispitivanja za uzorke A (materijal 42CrMo4), svih prevlaka koji su trošeni sa pijeskom Ottawa AFS na 50 okretaja.



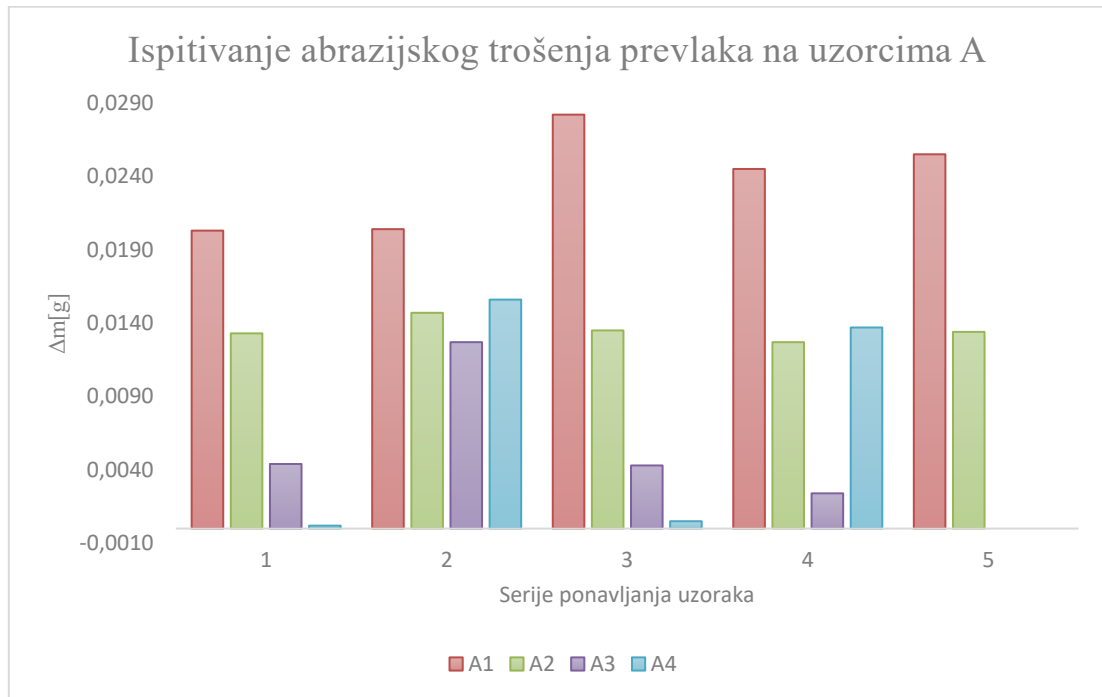
Slika 54. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa Ottawa AFS pijeskom nakon 50 okretaja gumenog kotača

Na slici 55. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka B (materijal 32CrMoV12-10), svih prevlaka koji su trošeni sa pijeskom Ottawa AFS na 50 okretaja.



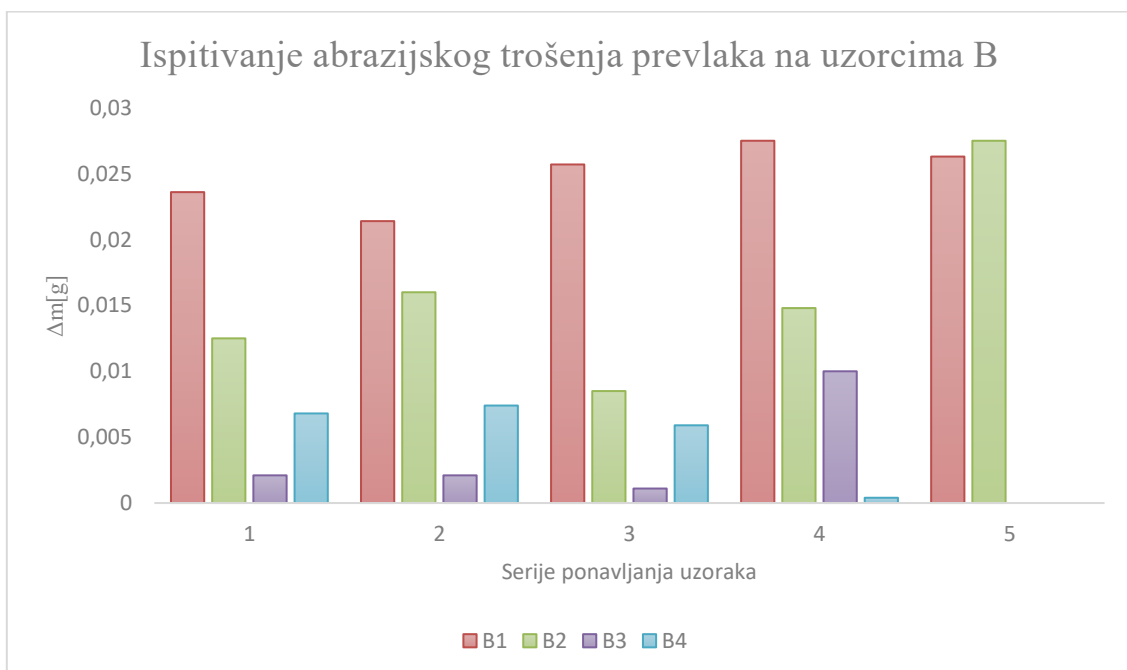
Slika 55. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu B sa Ottawa AFS pijeskom nakon 50 okretaja gumenog kotača

Na slici 56. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka A (materijal 42CrMo4), svih prevlaka koji su trošeni sa pijeskom Imerys 150 na 50 okretaja.



Slika 56. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa pijeskom Imerys 150 nakon 50 okretaja gumenog kotača

Na slici 57. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka B (materijal 32CrMoV12-10) svih prevlaka, koji su trošeni pijeskom Imerys 150 na 50 okretaja.

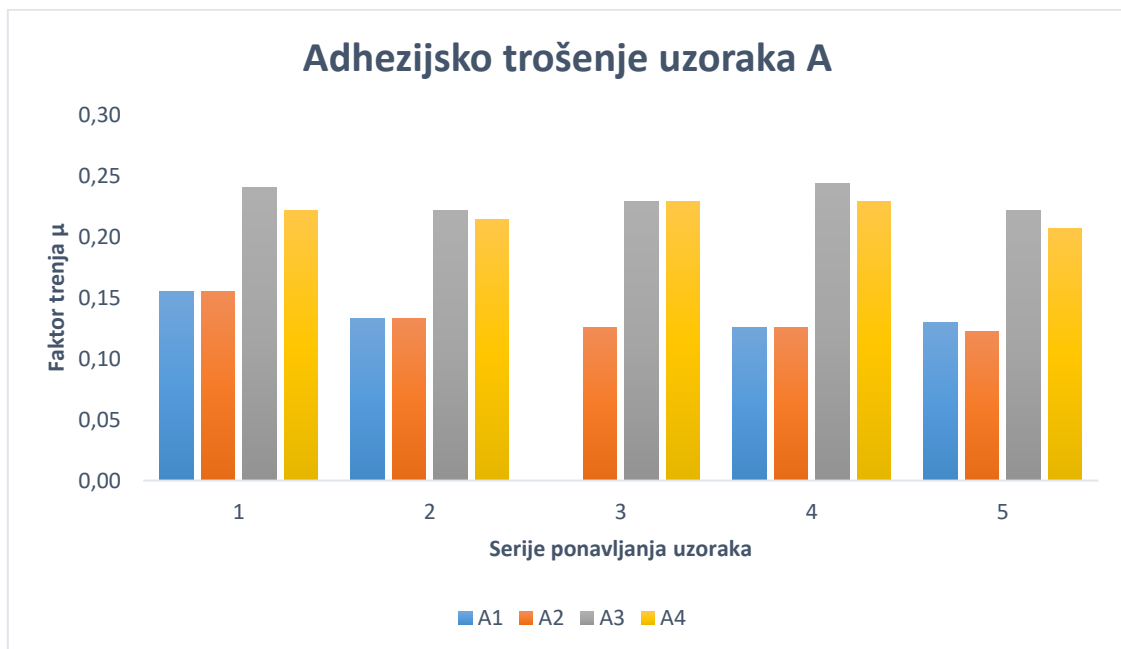


Slika 57. Ispitivanje abrazijskog trošenja na uzorcima prevlaka na materijalu A sa pijeskom Imerys 150 nakon 50 okretaja gumenog kotača

Na temelju prikazanih rezultata u histogramima na slikama 53 – 56, može se zaključiti da postoji značajan utjecaj određene vrste pijeska na abrazijsko trošenje ispitivanih uzoraka. Kod obje vrste pijeska najveće trošenje pojavljuje se kod niklanih prevlaka za oba navedena materijala. Najbolje vrijednosti ispitivanja abrazijskog trošenja, odnosno najmanje abrazijsko trošenje uočeno je s pijeskom Ottawa AFS kod prevlake tvrdog kroma, dok korištenjem pijeska Imerys 150 najmanje abrazijsko trošenje uočeno je kod TiCN prevlake.

4.6. Rezultati adhezijskog ispitivanja trošenja

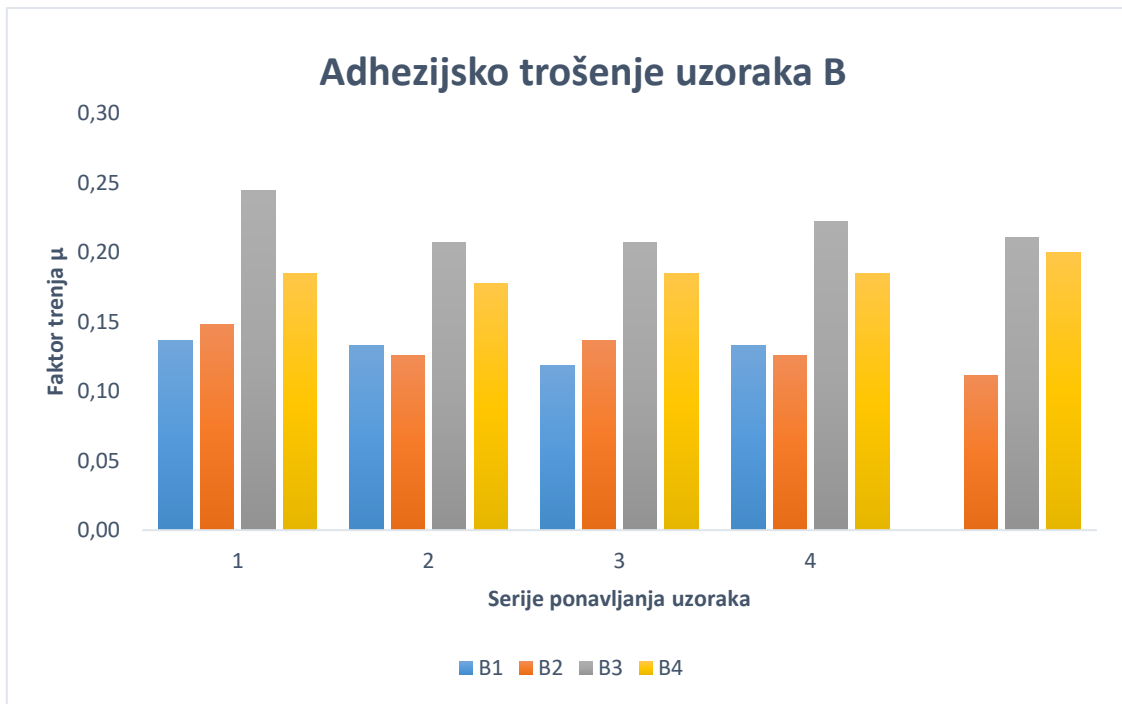
Rezultati ispitivanja za oba konstrukcijska čelika prikazani su na slikama 55 – 63.



Slika 58. Prikaz promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A

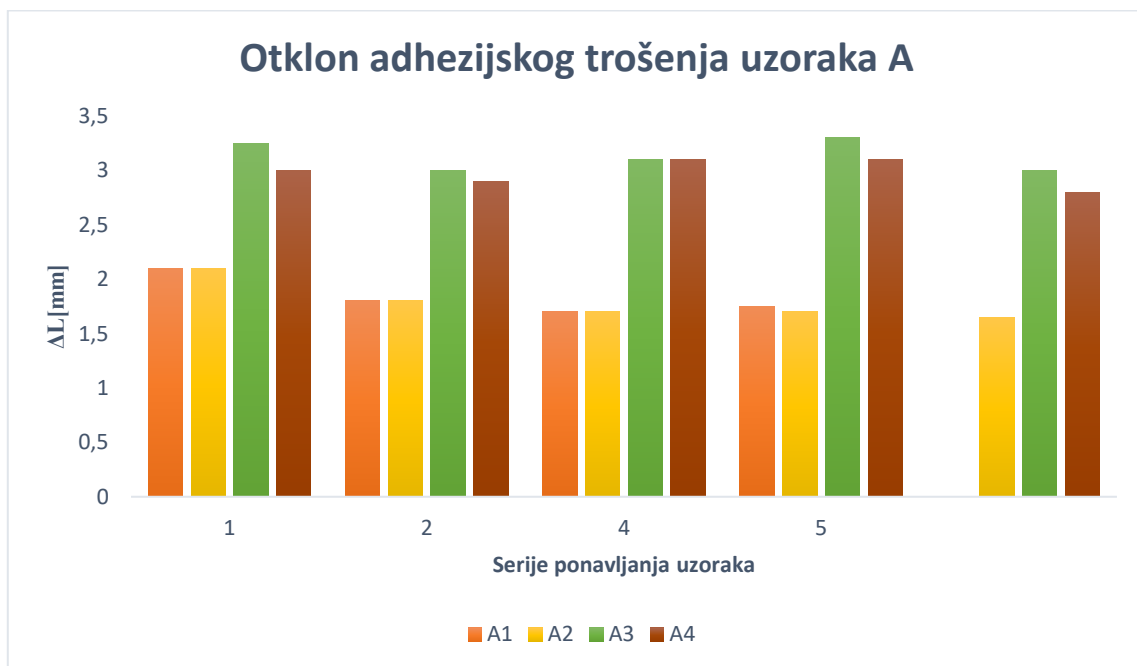
Na slici 58 prikazana je ovisnost promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja sa promjenom prevlaka na konstrukcijskom čeliku A u serijama ponavljanja uzoraka.

Na slikama 58. i 59. na kojima je prikazana promjena faktora trenja po serijama uzoraka za oba materijala, vrijednost faktora trenja puno je niža kod niklanih i kromiranih površina, nego kod PACVD prevlaka. Kod oba materijala najveći faktor trenja pojavljuje na PACVD prevlaci TiCN. Nisko adhezijsko trošenje i nizak faktor trenja pojavljuje se na materijalu A kod kromiranih površina, dok na materijalu B kod niklanih prevlaka.



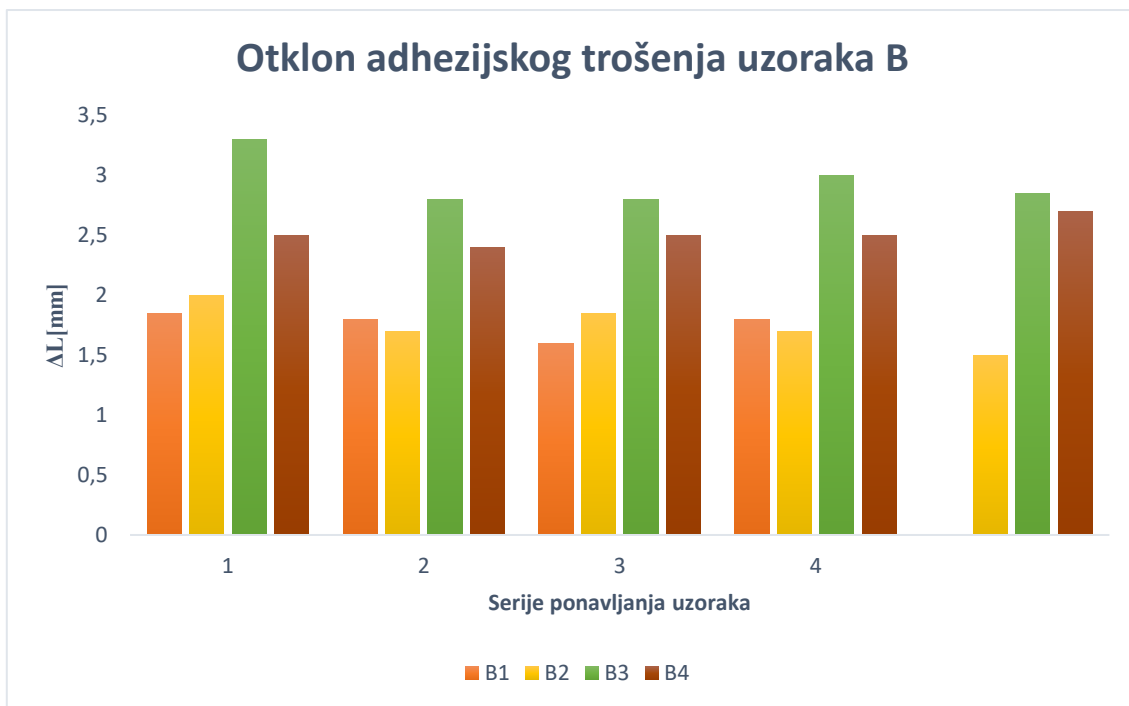
Slika 59. Prikaz promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke B

Na slici 59 prikazana je ovisnost promjene faktora trenja kod adhezijskog trošenja sa promjenom prevlaka na konstrukcijskom čeliku B u serijama ponavljanja uzoraka.



Slika 60. Prikaz otklona kod adhezijskog trošenja za uzorke A

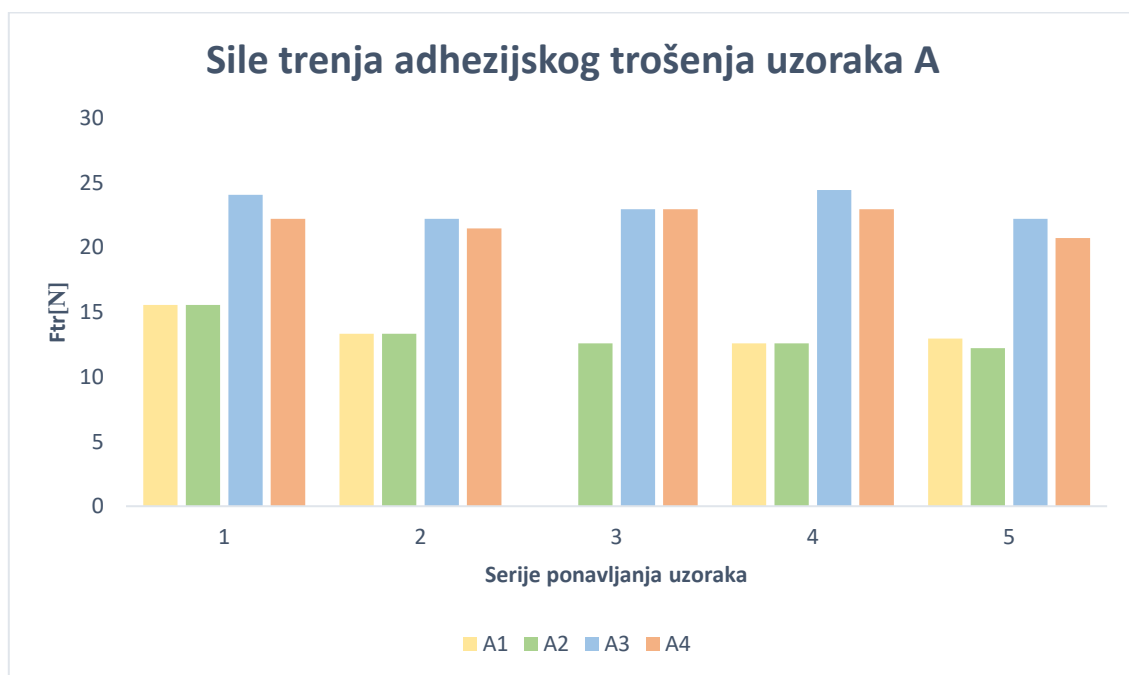
Na slici 60 prikazana je ovisnost otklona adhezijskog trošenja na različitim prevlakama u serijama ponavljanja uzoraka za materijal A.



Slika 61. Prikaz otklona kod adhezijskog trošenja za uzorke B

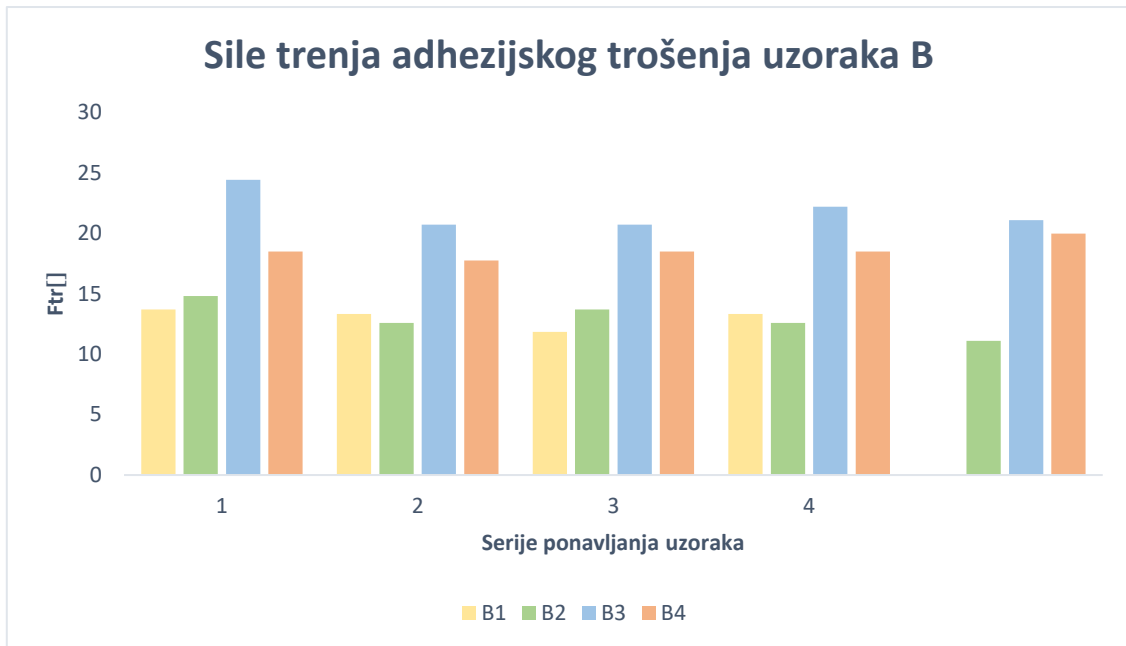
Na slici 61 prikazana je ovisnost otklona adhezijskog trošenja na različitim prevlakama u serijama ponavljanja uzoraka za materijal B.

Na slikama 60. i 61., na kojima je prikazana promjena otklona po serijama uzoraka za oba materijala, može se vidjeti puno manji otklon na niklanim i kromiranim površinama nego kod PACVD prevlaka. Najveći otklon kod oba materijala je kod TiCN prevlake, dok je najmanji otklon adhezijskog trošenja kod niklanih i kromiranih prevlaka.



Slika 62. Prikaz sile trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A

Na slici 62 prikazana je ovisnost sile trenja adhezijskog trošenja na različitim prevlakama u serijama ponavljanja uzoraka za materijal A.



Slika 63. Prikaz sile trenja kod adhezijskog trošenja za uzorke A

Na slici 63 prikazana je ovisnost sile trenja adhezijskog trošenja na različitim prevlakama u serijama ponavljanja uzoraka za materijal B.

5.0. Zaključci

U radu su primijenjeni postupci kemijskog niklanja (oznaka postupka 1), tvrdog kromiranja (oznaka postupka 2) i plazmatskog nitriranja, plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) (oznaka postupka 3 i 4). Postupci prevlačenja uključivali su nanašanje različitih vrsta slojeva, odnosno prevlaka, na dvije vrste konstrukcijskih čelika:

- 42CrMo4 (A),
- 32CrMoV12-10 (B).

U cilju ispitivanja utjecaja površinskih slojeva na svojstva čelika, ukupno je ispitano po 5 uzoraka za svaku prevlaku i materijal, odnosno, osnovni materijal bio je prevučen s različitom prevlakom u pet uzoraka, označenih kako slijedi:

- Kemijsko niklanje (A1 i B1),
- Tvrdo kromiranje (A2 i B2),
- Plazma nitriranje PACVD (TiCN) (A3 i B3),
- Plazma nitriranje PACVD (TiB) (A4 i B4).

Nakon postupaka prevlačenja, na uzorcima je provedena karakterizacija prevlaka. Prije i nakon prevlačenja mjerena je hrapavost površina osnovnog materijala i materijala prevlake. Napravljena je metalografska analiza debljine prevlake. Utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198 ispitana je prionjivost prevlake, dok je primjenom kalotesta određena debljina prevlaka. Provedena su ispitivanja abrazijskog i adhezijskog trošenja na svim uzorcima.

Na temelju provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- Postupcima prevlačenja uspješno su nanoseni prevlake kemijskog nikla (dupleks postupak), prevlaka tvrdog kroma, PACVD prevlaka TiCN i prevlaka TiB.
- Kod ispitivanja hrapavosti površina može se primijetiti da sa stvaranjem prevlaka površinska hrapavost kod svih prevlaka raste. Veće vrijednosti hrapavosti uočene su kod postupaka kemijskog niklanja i tvrdog kromiranja, dok su manji porasti hrapavosti površina uočeni kod PACVD prevlaka. Pretpostavka je da se hrapavost površine značajno mijenja kod postupaka koji trebaju aktivaciju površina kiselinama u ovom slučaju to su postupak kemijskog niklanja i tvrdog kromiranja.
- Metalografskim ispitivanjima debljina prevlaka dobivene su vrijednosti koje su se razlikovale od vrijednosti dobivenih ispitivanjima kalotestom. Nanesene prevlake nisu jednake debljine na svim uzorcima, pa možemo zaključiti da debljina same prevlake značajno utječe na osjetljivost pojedine metode ispitivanja. Metalografsko ispitivanje pokazalo se prikladno za određivanje debljih prevlaka, dok je kalotest prikladniji za određivanje debljina tanjih prevlaka. Dobivene debljine prevlaka odgovarale su očekivanim rezultatima. Najdeblja je prevlaka tvrdog kroma, dok su najtanje prevlake bile prevlake PACVD-a.
- Kod ispitivanja prionjivosti prevlaka pokazalo se da sve prevlake imaju dobru prionjivost. Prevlake kemijskog nikla i obje PACVD prevlake pripadaju kategoriji HF1 koja pokazuje odličnu prionjivost, dok prevlaka tvrdog kroma pripada u kategoriju HF3

što je zadovoljavajuća prionjivost, ali s laganim puknućima prevlake oko mjesta utisnuća indentora.

- Ispitivanjem abrazijskog trošenja koje je provedeno na svim ispitnim uzorcima sa po pet ponavljanja primijećene su značajne razlike u ispitivanju koje su uzrokovane promjenom korištenog pijeska. Upotrebom različitih pijesaka dobiveni su značajno različiti rezultati ispitivanja za vrijednosti kromiranih i PACVD prevlaka. Najveće abrazijsko trošenje primijećeno je kod prevlake kemijskog nikla na oba materijalima i s obje vrste korištenog pijeska. Najbolje su vrijednosti ispitivanja abrazijskog trošenja s pijeskom Ottawa AFS kod prevlake tvrdog kroma, a kod pijeska Imerys 150 kod TiCN i TiB prevlaka.
- Kod ispitivanja adhezijskog trošenja slični su obrasci ponašanja na oba materijala. Najveće adhezijsko trošenje uočeno je kod PACVD prevlaka dok je najmanje trošenje kod niklanih i kromiranih površina.

Nanesene prevlake u kombinaciji sa različito legiranim konstrukcijskim čelicima nakon ispitivanja daju različite rezultate te je teško je donijeti jednoznačan zaključak o primjeni jednog materijala i određene vrste prevlaka. Problemi trošenja koji su primijećeni na nanesenim prevlakama vrlo su kompleksni zbog odvijanja mnogih triboloških procesa te i uz napravljene analize, teško je odrediti što sve utječe na tribološki sustav.

6.0. Literatura

- [1] Bajkovec D. Suvremeni postupci prevlačenja iz parne faze [završni projekt preddiplomskog studija]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011. (http://repositorij.fsb.hr/1197/1/04_02_2011_Drago_Bajkovec%2C_završni_rad_Suvremeni_PVD_po_stupci.pdf)
- [2] Mateša I. Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje nitriranih slojeva [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019. (<http://repositorij.fsb.hr/9018/1/Diplomski%20rad%20Ivan%20Mate%C5%A1a.pdf>)
- [3] Fember, S. Analiza svojstava konstrukcijskih i alatnih čelika [završni rad]. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu; 2016. (<https://repositorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:355/preview>)
- [4] https://hr.wikipedia.org/wiki/Konstrukcijski_%C4%8Delik
- [5] Kožuh S. Specijalni čelici [skripta]. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2010.
- [6] Novosel M, Krumes D. Željezni materijali II. dio: Konstrukcijski čelici. Slavonski Brod: Strojarski fakultet u Slavskom Brodu; 1995.
- [7] Filetin T. Materijali i tehnologijski razvoj. Zagreb: Akademija tehničkih znanosti Hrvatske; 2002.
- [8] Gojić M. Površinska obrada materijala. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu; 2010.
- [9] <http://www.feliksmetal.hr/download/literature1.pdf>
- [10] <http://www.feliksmetal.hr/download/literature1.pdf>
- [11] Grlić D. Produljenje trajnosti kalupa za tlačni lijev postupcima prevlačenja [završni projekt preddiplomskog studija]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015. (<http://repositorij.fsb.hr/3260/1/Zavr%C5%A1ni%20rad-Danijel%20Grli%C4%87.pdf>)
- [12] Jakovljević S. Utjecaj dvostrukog prevlačenja na mehanička i tribološka svojstva keramičkih prevlaka [doktorski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2007. (http://repositorij.fsb.hr/213/1/08_11_2007_Dvostruka_prevlaka.pdf)
- [13] Šegina M. Karakterizacija prevlake TiN na endoprotezi kuka [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017. (http://repositorij.fsb.hr/7182/1/Segina_2017_diplomski.pdf)
- [14] <http://www.gradimo.hr/clanak/eloksiranje-anodna-oksidacija/11399>
- [15] <http://www.ferometal.hr/eloksiranje>
- [16] Mrakužić F. Trošenje reznih pločica na lančanim sjekačicama pri eksploataciji kamena [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017. (https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_završni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf)

- [17] Koren D. Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza [završni rad]. Varaždin: Sveučilište Sjever; 2016.
(<https://repozitorij.unin.hr/islandora/object/unin:828/preview>)
- [18] <https://www.scribd.com/presentation/379467600/Jednoslojne-Tvrde-Prevlake-2016>
- [19] https://www.researchgate.net/publication/303748297_Hard_Coatings_on_Cutting_Tools_and_Surface_Finish
- [20] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Niklanje>
- [21] Vorel I. Određivanje brzine ionskog odnošenja nikal-fosfor prevlake [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2008.
(http://repozitorij.fsb.hr/331/1/04_09_2008_zavrzni_vorel.pdf)
- [22] Taheri R. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings [Master Thesis]. Saskatoon: University of Saskatchewan; 2003.
(<https://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk3/SSU/TC-SSU-02282003125442.pdf>)
- [23] https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_1861.pdf
- [24] Šetka I. Obrada otpadnih voda nakon postupka galvanizacije metala [diplomski rad]. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet; 2016.
(<https://repozitorij.rgn.unizg.hr/islandora/object/rgn:494/preview>)
- [25] brod.sfsb.hr/~saracic/Poslijedipl/.../Tehnologičnost%20zastite%20materijala.doc
- [26] Mandich NV, Snyder DL. Electrodeposition of chromium. Modern Electroplating Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc; 2010: 205-248.
- [27] <http://www.newmoa.org/prevention/p2tech/TriChromeFinal.pdf>
- [28] Pisk M. Ispitivanje trošenja alata kod obrade čelika za izradu prstenova kotrljajućih ležaja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.
(http://repozitorij.fsb.hr/9130/1/Pisk_2019_zavr%C5%A1ni_preddiplomski.pdf)
- [29] Radas P. Ispitivanje utjecaja orijentacije prevučene površine na prionjivost i nanotvrdoću prevlake PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad [završni projekt preddiplomskog studija]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017.
(http://repozitorij.fsb.hr/7402/1/RADAS_2017_zavr%C5%A1ni_preddiplomski.pdf)
- [30] Razum T. Ispitivanje prionjivosti tvrdih PACVD prevlaka na alatnom čeliku za topli rad [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.
(<http://repozitorij.fsb.hr/5803/1/Razum%20Tomislav%20Diplomski%20rad.pdf>)
- [31] Bogdanić D. Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje tvrdih prevlaka proizvedenih PACVD postupkom [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.
(http://repozitorij.fsb.hr/4765/1/Bogdani%C4%87_2015_zavrzni_preddiplomski.pdf)
- [32] <https://www.ffri.hr/~mdundjer/.../06%20Inzenjerstvo%20povrsina.doc>
- [33] Smrkulj V. ispitivanje otpornosti na trošenje PACVD prevlaka na različitim materijalima podloga [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017.

(http://repositorij.fsb.hr/7337/1/Smrkulj_2017_zavrzni_preddiplomski.pdf)

[34] Kovačić S. Vježbe iz kolegija *Tribologija i inženjerstvo površina*, Zagreb: Fakultet Strojарstva i brodogradnje; 2016.

[35] http://www.arise.com.hr/files/ARISE_1_RADIONICA_BM.pdf

[36] Ljubić D. Ispitivanje utjecaja debljine prevlake PACVD i TiCN na prionjivost na površinu od nehrđajućeg martenzitnog čelika. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017.

(http://repositorij.fsb.hr/8011/1/Ljubi%20C4%27_2017_Zavr%C5%A1ni%20rad_preddiplomski.pdf)

[37] Matijević B, Stupnišek M. Pregled postupaka modificiranja i prevlaćenja metala. Zagreb: Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem; 2000.

[38] <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article887>

[39] M. Stoibera, E. Badischa, C. Lugmairc, C. Mittererb, Low-friction TiN coatings deposited by PACVD, *Surface and Coatings Technology* 163 –164 (2003) 451–456 (PACVD)

[40] https://bib.irb.hr/datoteka/827138.Diplomski_rad_Filip_Jakovac.pdf

[41] Matic A. Ispitivanje trošenja spiralnih svrdla prevučenih PACVD prevlakama [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.

(http://repositorij.fsb.hr/8670/1/Matic_2018_diplomski.pdf)

[42] Kovačić S. Utjecaj nitriranja i prevlaćenja na svojstva alatnih čelika za topli rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.

[43] Polović F. Karakterizacija nitriranih i PACVD postupkom prevučenih površinskih slojeva [završni rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.

(http://repositorij.fsb.hr/3275/1/Polovi%20C4%27_2015_zavrzni_preddiplomski.pdf)

[44] <https://www.ffri.hr/~mdundjer/Strojarska%20tehnologija%20II/02%20Metalurgija%20praha.doc>

[45] <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1021.283&rep=rep1&type=pdf>

[46] http://repositorij.fsb.hr/8667/1/Polovi%20C4%27_2018_diplomski.pdf

[47] W.L. Silence: „Effect of structure on wear resistance of Co-, Fe- and Ni-base alloys“, *Transactions of the ASME* 100(1978), str. 428-435

[48] http://repositorij.fsb.hr/221/1/08_01_2008_Zavrzni_rad_iz_otpornosti_na_abrazijsko_trosenje_toplinski_nastrcanih_Al2O3_prevlaka.pdf

[49] Ivušić V. *Tribologija*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 1998.

[50] http://repositorij.fsb.hr/5162/1/Kereke%20C5%A1_2016_zavr%C5%A1ni_preddiplomski.pdf

[51] L. Fang, X.L. Kong, J.Y. Su, Q.D. Zhou: „Movement of patterns of abrasive particles in three-body conditions“, *Wear* 200; 1996: 281-295.

[52] Richardson RCD. The wear of metals by relatively soft abrasives. *Wear* 11 (1968), str. 245-275.

- [53] Sabolić T. Otpornost na abrazijsko trošenje toplinski naštrcanih Al₂O₃ prevlaka [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2007.
- [54] Banožić V. Utjecaj hrapavosti površine na Knoopovu tvrdoću Al₂O₃ keramike [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.
- [55] Kočiš L. Mjerenje hrapavosti pomoću usmjerenih pločica, Testex traka i mjernog ugođaja MahrSurf PS1 [završni rad]. Varaždin: Sveučilište Sjever; 2017.
- [56] Kamerla I. Utjecaj hrapavosti površine na mikrotvrdoću materijala [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2009.
- [57] http://repositorij.fsb.hr/5793/1/%C5%BDiv%C4%8Di%C4%87_2016_diplomski.pdf
- [58] TRIBOtechnic Calotester User's Guide
- [59] Jakovac F. Karakterizacija PACVD prevlake na tvrdom metalu [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.
- [60] <https://apps.unizg.hr/rektorova-nagrada/javno/stari-radovi/4556/preuzmi>
- [61] Landek D. Vježbe iz kolegija *Tribologija i inženjerstvo površina*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.
- [62] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing, Technology* 143-144; 2003: 481-485.