

Ispitivanje prionjivosti i otpornosti na mikroabraziju tanke tvrde prevlake PACVD TiN

Krešić, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:235:904167>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Matija Krešić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Matija Krešić

Zagreb, 2024.

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

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku i asistentu Jurici Jačanu na uloženom vremenu, pomoći i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem obitelji i prijateljima na podršci tokom studija.

Matija Krešić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Matija Krešić**

JMBAG: **0035219771**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje prionjivosti i otpornosti na mikroabraziju tanke tvrde prevlake PACVD TiN**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing the adhesion and resistance to microabrasion of a thin PACVD TiN hard coating**

Opis zadatka:

Postupcima prevlačenja tankim tvrdim prevlakama moguće je dodatno povećati otpornost na abrazijsko trošenje kaljenih čelika. Prevlaka titanij nitrida (TiN) uobičajeno se primjenjuje kao podloga za nanošenje višeslojnih tvrdih prevlaka na površinu konstrukcijskih dijelova i alata ili kao monoslojna prevlaka. Prevlačenje prevlakom TiN moguće je provesti fizikalnim ili kemijskim taloženjem iz parne faze pri čemu se uz sličan kemijski sastav postižu različita mikrostruktura i svojstva.

U teorijskom dijelu rada treba opisati postupak nanošenja prevlake plazmom potpomognutim kemijskim taloženjem iz parne faze (PACVD) i matematički model za određivanje brzine trošenja prevlake mikroabrazijom slobodno rotirajućom kuglicom.

U eksperimentalnom djelu rada treba provesti ispitivanja na prevlaci PACVD TiN nanesejoj na kaljeni čelik 100Cr6 za određivanje sljedećih karakteristika: hrapavosti površine, debljine prevlake metodom kalotest, prionjivosti prema metodi VDI 3198 te otpornosti na mikroabraziju trošenjem slobodno rotirajućom kuglicom. Na temelju rezultata ispitivanja odrediti brzinu mikroabrazijskog trošenja i utjecaj postupka prevlačenja na svojstva prevlake.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Datum predaje rada:

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

Predviđeni datumi obrane:

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

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK	V
SUMMARY	VI
1. UVOD	1
2. PREVLAKA TiN NANESENA POSTUPKOM PACVD	3
2.1. Postupak prevlačenja PACVD	3
2.2. Svojstvo prevlake TiN	5
2.2.1 Utjecaj plinova na svojstva prevlake	5
2.2.2 Utjecaj klora na svojstva prevlake	6
2.2.3 Utjecaj napona na svojstva prevlake	7
2.3. Primjena prevlake TiN	9
3. ISPITIVANJE SVOJSTVA PREVLAKE TiN	11
3.1. Ispitivanje hrapavosti površine	11
3.2. Ispitivanje tvrdoće	12
3.2.1 Mikrotvrdoća	12
3.2.2 Nanotvrdoća	13
3.3. Kalotest	14
3.4. Ispitivanje otpornosti na mikroabraziju	17
3.5. Ispitivanje prionjivosti prema normi VDI 3198	20
3.6. EDS analiza	23
4. EKSPERIMENTALNI DIO	26
4.1. Priprema i provedba ispitivanja	26
4.2. Plan pokusa i toplinske obrade ispitnih uzoraka	26
4.3. Parametri PACVD postupka	27
5. REZULTATI ISPITIVANJA	29
5.1. Prionjivost prevlake TiN	29
5.2. Debljina Prevlake TiN	31
5.3. Ispitivanje trošenja mikroabrazijom	34
5.4. Diskusija rezultata	38
6. ZAKLJUČAK	39
LITERATURA	40

POPIS SLIKA

Slika 1.1	Primjeri uporaba TiN prevlaka	1
Slika 2.1	Korisničko sučelje računalnog programa za vođenje procesa u peći.....	3
Slika 2.2	Razvod plinova za vakuumsku peć Rübzig PC 70/90	4
Slika 2.3	Komora peći Rübzig PC 70/90 za PACVD postupak.....	4
Slika 2.4	Utjecaj dušika na dubinu zone difuzije	6
Slika 2.5	Utjecaj klora na hrapavost i veličinu zrna	7
Slika 2.6	Utjecaj napona na adheziju za različite podloge.....	8
Slika 2.7	Utjecaj napona na tvrdoću za različite podloge.....	8
Slika 2.8	Utjecaj impulsne frekvencije na brzinu taloženja.....	9
Slika 2.9	Alati za rezanje s TiN prevlakom	10
Slika 2.10	Kalup za injekcijsko prešanje polimera s TiN prevlakom	10
Slika 3.1	Beskontaktni profilometar	11
Slika 3.2	Princip rada profilografa	12
Slika 3.3	Utjecaj sile na dubinu utiskivanja	13
Slika 3.4	Kalotest TRIBOtechnic	14
Slika 3.5	Abrazivna suspenzija s dijamantnim prahom.....	15
Slika 3.6	Shematski prikaz tehnike slobodne kugle	16
Slika 3.7	Shematski prikaz tehnike fiksne kugle.....	17
Slika 3.8	Površine nakon ispitivanje mikroabrazije	19
Slika 3.9	Princip VDI 3198 ispitivanja.....	21
Slika 3.10	Potencijalni lomovi kod VDI ispitivanja.....	22
Slika 3.11	Tipični rezultati ispitivanja iste prevlake na različitim podlogama	23
Slika 3.12	Shematski prikaz EDS sustava	24
Slika 3.13	Primjer EDS analize.....	25
Slika 4.1	Prevučeni uzorci od čelika 100Cr6	26
Slika 4.2	Postupak toplinske obrade za čelik 100Cr6	27
Slika 4.3	Položaj uzoraka u napravi za šaržiranje	28
Slika 5.1	INSIZE uređaj za ispitivanje tvrdoće.....	29
Slika 5.2	Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	30
Slika 5.3	Otisak indentora Rockwell C na PACVD TiN prevlaku uzorka A	30
Slika 5.4	Otisak indentora Rockwell C na PVD TiN prevlaku uzorka B	31
Slika 5.5	Ispitivanje debljine prevlake slobodno rotirajućom kuglom.....	32
Slika 5.6	Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta na uzorku A.....	32
Slika 5.7	Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta na uzorku B	33
Slika 5.8	Uzorci na stereomikroskopu Mantis Elite Cam-HD	34
Slika 5.9	Niz otisaka dobiven kalotestom na PACVD prevlaci.....	35
Slika 5.10	Otisci nakon 10s i 20s na uzorku A	36
Slika 5.11	Otisci od 10 do 30s na uzorku B.....	36
Slika 5.12	Grafički prikaz mikroabrazijskog trošenja	37

POPIS TABLICA

Tablica 1. Utjecaj klora na TiN prevlaku.....	6
Tablica 2. Kemijski sastav čelika 100Cr6.....	26
Tablica 3. Parametri PACVD postupka.....	27
Tablica 4. Vrijednosti debljine prevlaka.....	33
Tablica 5. Vrijednosti brzine trošenja.....	37

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>a</i>	μm	promjer kratera supstrata
<i>b</i>	μm	promjer kratera prevlake
<i>K</i>	$\mu\text{m/s}$	brzina (stopa) trošenja
<i>k</i>	-	koeficijent trošenja
<i>N</i>	N	normalna sila
<i>R</i>	μm	radijus kratera
<i>S</i>	μm	prijeđeni put kuglice
<i>t</i>	μm	debljina prevlake
<i>V</i>	μm^3	volumen kratera
<i>w</i>	%	maseni udio
Φ	mm	Promjer

SAŽETAK

U radu je provedeno ispitivanje prionjivosti i otpornosti na mikroabraziju tanke tvrde prevlake PACVD TiN te usporedba te prevlake s PVD TiN. U teorijskom dijelu radu opisan je postupak prevlačenja plazmom potpomognutim kemijskim taloženjem iz parne faze (PACVD) te uređaji koji se koriste i utjecaj različitih parametara na sam postupak. Također su opisana ispitivanja koje nam daju vrijednosti triboloških i mehaničkih svojstava navedene prevlake. Debljina prevlake PACVD TiN iznosi oko 0,7 μm , a debljina PVD TiN iznosi 1 μm . Iz provedenih ispitivanja slijedi da je PACVD TiN prevlaka slabije adhezivnosti i otpornosti na mikroabraziju od PVD TiN prevlake

Ključne riječi: PACVD, PVD, TiN, mehanička svojstva, tribološka svojstva, mikroabrazija, prionjivost, brzina trošenja

SUMMARY

The study examined adhesion and micro-abrasion resistance of a thin hard coating, PACVD TiN, and compared it to PVD TiN. In the theoretical part of the study, the process of plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) coating was described, along with the equipment used and the influence of various parameters on the process. It also describes tests that provide values for the tribological and mechanical properties of the mentioned coating. The thickness of the PACVD TiN coating is approximately 0,7 μm , while the thickness of the PVD TiN coating is 1 μm . From the conducted tests, it follows that the PACVD TiN coating has lower adhesion and resistance to microabrasion than the PVD TiN coating.

Key words: PACVD, PVD, TiN, mechanical properties, tribological properties, micro-abrasion, adhesion, wear rate

1. UVOD

Titanij (Ti) i njegove legure sve su zastupljeniji metalni materijali u današnjici, a svoju primjenu mogu zahvaliti nizu odličnih svojstava kao što su : visoka čvrstoća, relativno niska gustoća, visoka specifična čvrstoća, visoka dinamička izdržljivost, toplinska stabilnost i korozijska postojanost. To su materijali koji se prvenstveno koriste gdje do izražaja dolaze njihove jedinstvene karakteristike. Titanij je također glavni konstituent u prevlaci TiN koja je jedna od glavnih tema ovog rada. Titanijev nitrid (TiN) je izuzetno tvrdi keramički materijal, koji se često koristi kao tvrda zaštitna prevlaka na titanijevima legurama, čelicima i aluminijskim dijelovima, da štite površinu alata ili konstrukcijskog dijela. Ponekad se koristi i kao nakit ili ukras, upravo zbog svoje boje koje podsjeća na zlato kao što možemo vidjeti na slici 1. gdje je prikazana ukrasna prevlaka na pištolju Ruger LCP MAX.



a)



b)

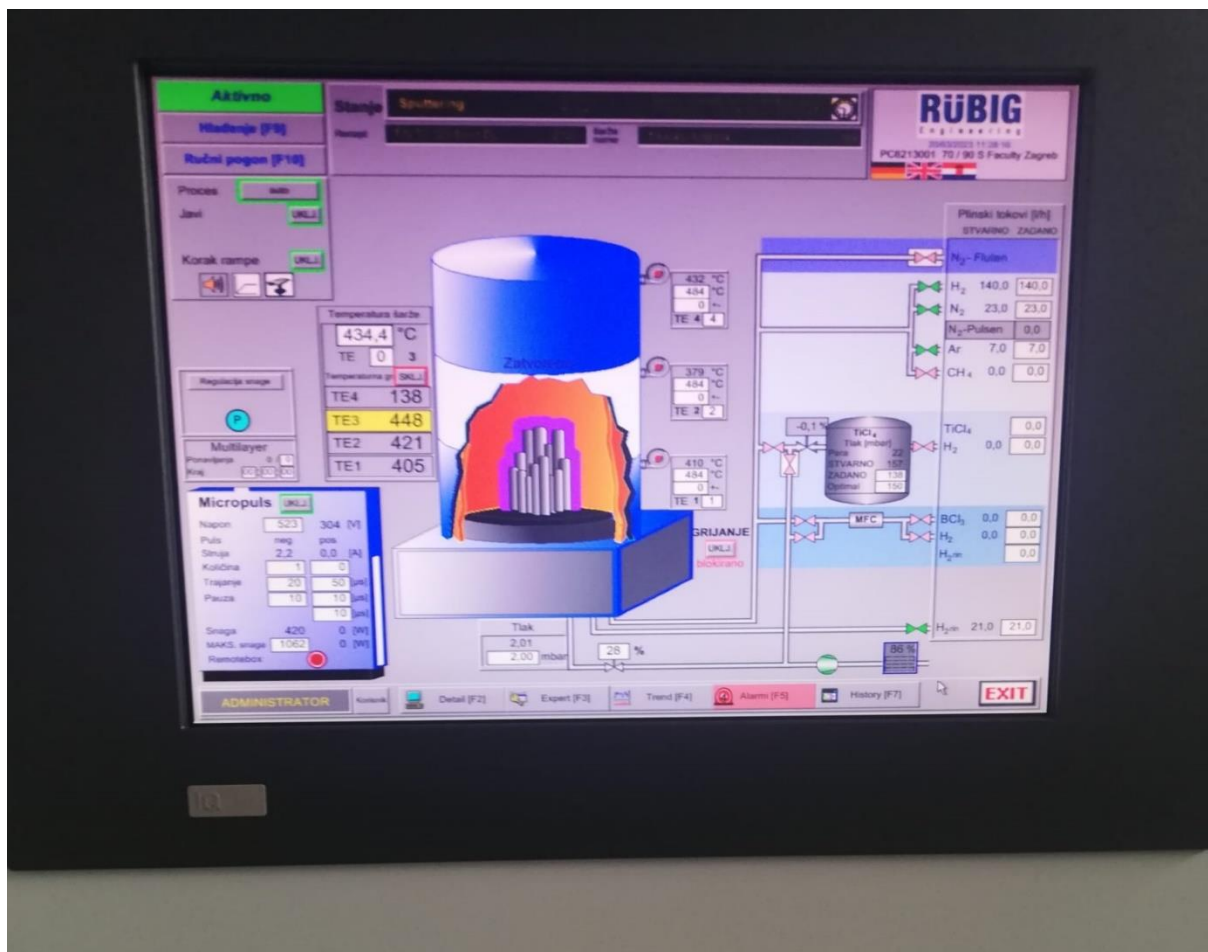
Slika 1.1 **Primjeri uporabe TiN prevlaka: a) ukrasna prevlaka, b) razni strojni dijelovi prevučeni s TiN**

TiN prevlake se najčešće nanose postupcima prevlačenja u parnoj fazi, a to su : postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD), postupak fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi potpomognut plazmom (PACVD). Postupak PACVD uključuje elemente osnovnih procesa svojstvenih za PVD i CVD postupke, te će se u ovom radu detaljnije opisati taj postupak i njegov utjecaj na fizikalna svojstva TiN.

2. PREVLAKA TiN NANESENA POSTUPKOM PACVD

2.1. Postupak prevlačenja PACVD

Postupci prevlačenja plazmom kako bi se produljio vijek trajanja alata u uvjetima teškog trošenja sve se više primjenjuju posljednjih godina. Posebice tvrde prevlake poput TiN, TiCN, TiBN i TiAlN taložene na alatnim čelicima ili tvrdim metalima koje povećavaju otpornost na trošenje i koroziju. Osim postupka fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD), postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi potpomognut plazmom (PACVD) uspješno se primjenjuje za taloženje tvrdih prevlaka na bazi titana na alate složene geometrije pri temperaturama taloženja nižim od temperature kaljenja materijala podloge. Prevlake su taložene koristeći komercijalni Rübig PC 70/90S PACVD sustav (unutarnji promjer komore za taloženje, 400 mm; visina, 600 mm) opremljen bipolarnim generatorom impulsa s kontrolom napona na istosmjernoj struji. Parametri procesa poput protoka plina, grijanja zidova, napona, trajanja impulsa uključeno/isključeno te ukupnog tlaka upravljaju se programabilnim logičkim kontrolerom koji je povezan s osobnim računalom, kao što se može vidjeti na slici 2.1



Slika 2.1 Korisničko sučelje računalnog programa za vođenje procesa u peći

Ovim procesom, TiN prevlake rastu uz primjenu plinova H_2 , Ar, N_2 i prekursora $TiCl_4$. Tlak procesa mora biti konstantno održavan, a temperatura podloge varira ovisno o materijalu podloge.



Slika 2.2 Razvod plinova za vakuumsku peć Rübig PC 70/90

Prevlake su taložene nakon čišćenja raspršivanjem (eng. sputter-cleaning) i nitriranjem u plazmi u istoj komori za taloženje, prikazanoj na slici 2.3.



a)



b)

Slika 2.3 Komora peći Rübig PC 70/90 za postupak PACVD: a) vanjski izgled postrojenja, b) naprava za šaržiranje

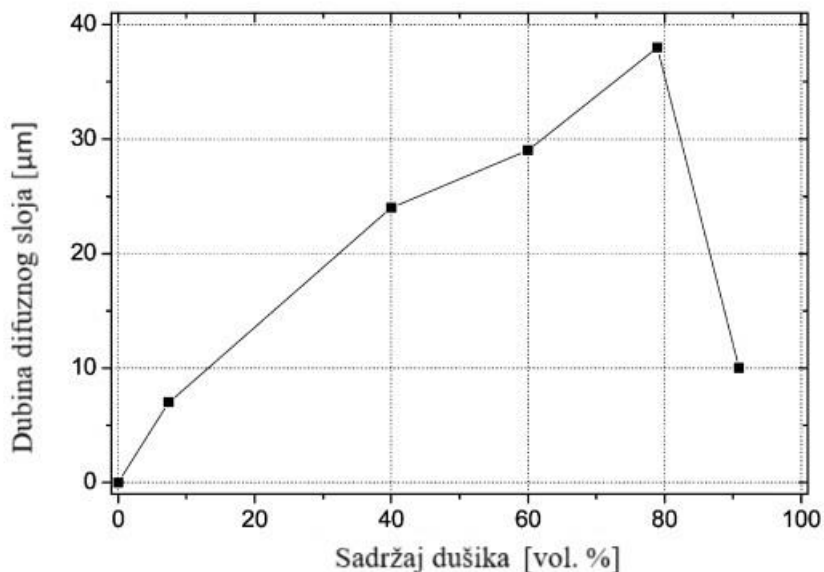
Svaki postupak taloženja trajao je 8 sati kako bi se postigla debljina prevlake od 2,4 do 2,9 μm . Nakon procesa čišćenja izvan komore za taloženje, alati moraju proći kroz još jedan korak čišćenja u plazmi. Postupak pražnjenja postao je široko korištena metoda za uklanjanje površinskih nečistoća. Aktivne čestice koje se stvaraju u plazmi mogu reagirati s površinskim nečistoćama, stvarajući fluktuirajuće molekule koje se lako izlučuju i odstranjuju usisavanjem. Za smanjenje površinskih slojeva oksida obično se koristi vodik ili smjesa plemenitog plina i vodika. Nadalje, prevlake se mogu mehanički podržati dodavanjem koraka nitriranja prije taloženja. Prednost ovog kombiniranog postupka čišćenja raspršivanjem i plazma-nitriranja je da se površina i potpovršina modificiraju, omogućavajući odgovarajući gradijent tvrdoće između površinskog sloja substrata i naknadne prevlake.

2.2. Svojstvo prevlake TiN

Svojstva prevlake ovise o više faktora od kojih su najbitniji vrsta podloge koja se prevlači i parametri PACVD stroja, kao npr. tlak, temperatura, volumni udio plinova, volumni udio klora i napon.

2.2.1 Utjecaj plinova na svojstvo prevlake

U literaturi su istraživane različite mješavine plinova za prethodnu obradu kako bi se poboljšalo prijanjanje PACVD TiN prevlake na čelik za hladno oblikovanje AISI D2. Pomoću VDI 3198 ispitivanja moguće je kategorizirati prijanjivost prevlake pomoću dobivene vrijednosti okolnih oštećenja. Klasificira se po skupinama HF 1 – HF 6, kako se broj skupine povećava, tako i adhezivnost opada. Optimalna adhezija (HF 1) postignuta je za mješavinu plinova od 40 vol.% N i 60 vol.% H₂. U tim uvjetima razvila se zona difuzije debljine 24 mm koja mehanički podržava prevlaku. Niži sadržaj N rezultirao je pogoršanjem čvrstoće prijanjanja (HF 2–5), a debljina zone difuzije bila je niska. Za sadržaj N koji prelazi 40 vol.% također se pogoršala kvaliteta prijanjanja (HF 2–4), a čak je potpuno zakazala iznad 80 vol.% N₂ (HF 6). Čišćenje sučelja manje je učinkovito kako se smanjuje količina H na štetu N. Nadalje, debljina difuzijskog sloja također se smanjuje za sadržaj N veći od 80 vol.% i mehanička podrška iz potpovršine se smanjuje. Dodatak Ar rezultirao je pogoršanjem vrijednosti kvalitete prijanjanja. Utjecaj N na dubinu zonu difuzije je grafički prikazan na slici 2.4



Slika 2.4 Utjecaj dušika na dubinu zone difuzije [3]

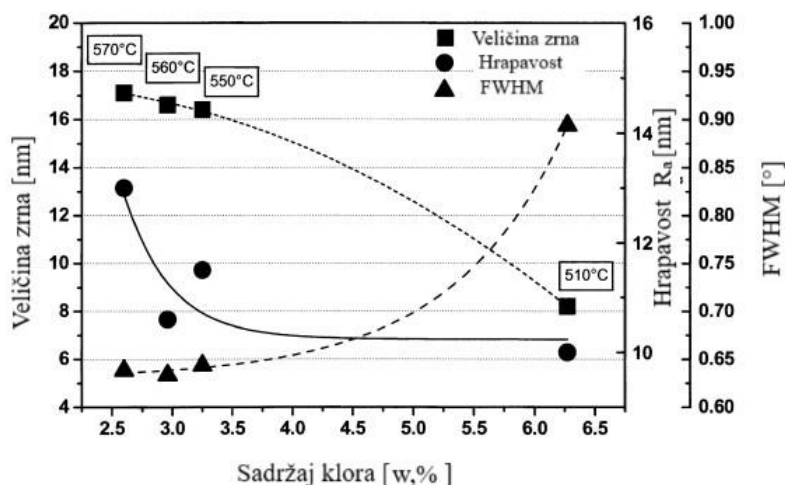
2.2.2 Utjecaj klora na svojstva prevlake

Niski sadržaji klora u PACVD prevlaci pokazuju povoljan učinak na njihovo ponašanje pri trenju. Klor se može dodati taloženjem s ionskom implantacijom ili samim procesom PACVD-a, gdje su male koncentracije klora neizbježne. S povećanjem sadržaja klora od 1,5 do 6,3 w.%, primijećena je promjena u preferiranoj orijentaciji sa (100) na nasumičnu te smanjenje veličine zrna i hrapavosti površine. Sadržaj klora ispod 3,2 w.% ne narušava značajno mehanička svojstva kao što su tvrdoća i Youngov modul elastičnosti. Za veće sadržaje klora primijećeno je smanjenje i tvrdoće i Youngovog modula. Utjecaj klora na tvrdoću i debljinu prevlake je prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Utjecaj klora na TiN prevlaku [4]

Uzorak	Prevlaka	Kemijski sastav [w.%]			Debljina [μm]	Tvrdoća [GPa]
		Ti	Cl	N		
1	TiN	47.2	1.5	51.3	2.2	25.6
2	TiN	48.3	2.6	49.1	3.0	23.6
3	TiN	47.3	3.2	49.5	2.9	23.3
4	TiN	47.4	3.7	48.9	3.3	23.1
5	TiN	46.4	4.0	49.6	3.0	22.2
6	TiN	46.4	6.3	47.3	2.8	17.9

Ponašanje pri trenju također se mijenja ovisno o količini klora ugrađenog u TiN prevlake. Za prevlake sa sadržajem klora ispod 3,2 w.%, koeficijent trenja ostaje stabilan na vrijednosti 0,75 tijekom ispitnog razdoblja, dok za veće koncentracije klora dolazi do oštrog pada na vrijednost od 0,17. Pretpostavlja se da se niske koncentracije klora ugrađuju u TiN fazu, dok se za koncentracije veće od 3,2 w.% klor također segregira prema granicama zrna. Preferencijalno, klor ugrađen na granicama zrna formira filmski lubrikant s vlagom koji je odgovoran za pad koeficijenta trenja. Ako je udio klora dovoljno velik, on će prekriti površinu rastućih kristala, čime se posljedično sprječava rast zrna. Stoga se postiže manja veličina zrna i manje izražena tekstura, što se može vidjeti na slici 2.5 gdje je to grafički prikazano.

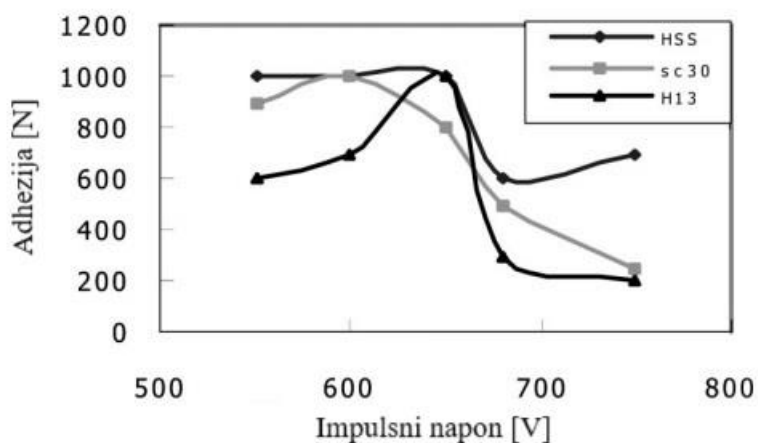


Slika 2.5 Utjecaj klora na hrapavost i veličinu zrna [5]

2.2.4 Utjecaj napona na svojstva prevlake

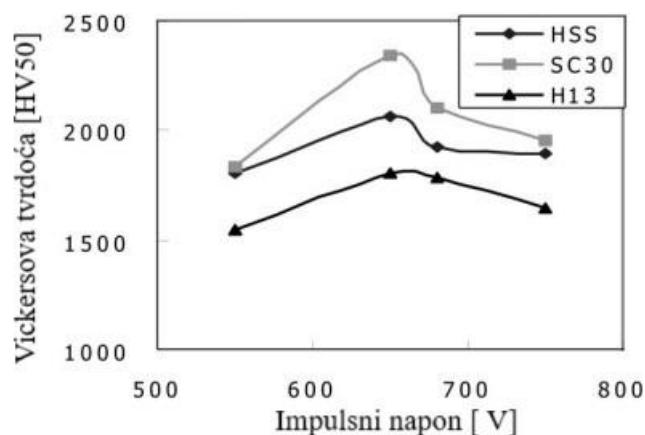
Brzina taloženja ovisi naponu impulsa plazme. Međutim, kod impulsne plazme, brzina taloženja je niža nego kod postupka d.c. plazma CVD, obično u rasponu od 0,5 do 2,0 $\mu\text{m/h}$. Zrno impulsnog plazma CVD TiN-a je gusta i nanoskopska, što je puno manje od normalnog PACVD-a i konvencionalnog termičkog taloženja CVD-a kada se primjenjuje nizak impulsni napon. Očito, takva mikrostrukturalna karakteristika važna je za mehanička svojstva i otpornost na koroziju TiN prevlake. Poznato je da zona katodnog omotača blizu supstrata igra važnu ulogu u stvaranju aktivnih atoma i ubrzanju iona prema supstratu. Za konstantni napon, debljina katodnog omotača pomnožena s tlakom je približno konstanta. Smanjuje se s povećanjem napona kod konstantnog tlaka. Visoki napon dovodi do čestica visoke energije koje udaraju u

prevlaku i sekundarnih elektrona, što pak povećava snagu plazme. Pri višim naponima (iznad 650 V), reakcija homogene plinske faze za stvaranje kristala TiN-a odvija se u prostoru plazme udaljenom od podloge, nakon čega padaju na površinu podloge. Budući da nema ili barem nema dovoljno reakcije aktivnih atoma na površini, međusloj se može izbjeći. Postojanje međusloja poboljšava adheziju prevlake, kako je procijenjeno ispitivanjem adhezivnosti. Slika 2.6 ukazuje na osjetljivost adhezije na impulsnom naponu za polirani brzorezni čelik W18Cr4V (HSS), alatni čelik za rad u toplom stanju (H13) i tvrdi metal ISOP30 (sc30).



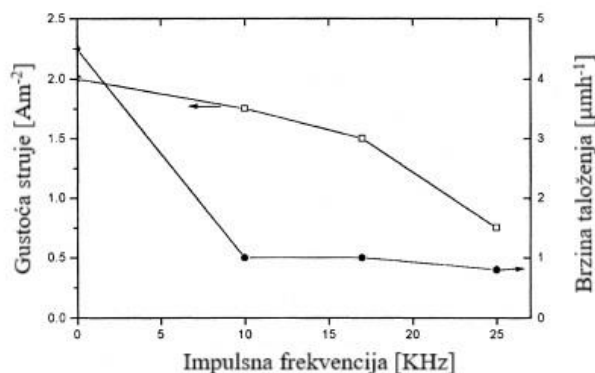
Slika 2.6 Utjecaj napona na adheziju za različite podloge [11]

Tvrdoća TiN prevlake također ovisi o impulsnom naponu. PACVD-TiN prevlake taložene pri otprilike 650 V imaju gustu i kompaktnu strukturu s niskim sadržajem klora i visokom tvrdoćom. Ovisnost tvrdoće TiN prevlake o naponu prikazana je na slici 2.7.



Slika 2.7 Utjecaj napona na tvrdoću za različite podloge [11]

TiN prevlake pri 750 V veće su veličine zrna. To može biti jedan od razloga zbog kojih tvrdoća prevlaka pri većim naponima opada, iako se debljina prevlake povećava. Slika 2.8 prikazuje varijaciju brzine taloženja i gustoće struje s impulsnim frekvencijama. Veća brzina (4,4 mm/h) može se postići pri primjeni normalne d.c. plazme pri frekvenciji od 0 kHz. Brzina taloženja opada s povećanjem frekvencije. Međutim, primijećeno je da se uski otvor ($\phi 2 \times 10$ mm) može ravnomjerno prevući visokom frekvencijom zbog suzbijanja električnih lukova plazme unutar otvora. Ovaj fenomen sugerira da je impulsna d.c. plazma CVD s visokom frekvencijom prikladna za komponente koje imaju složen oblik, iako normalni d.c. PCVD ima veću brzinu taloženja.



Slika 2.8 Utjecaj impulsne frekvencije na brzinu taloženja [11]

2.3 Primjena prevlake TiN

Prednosti primjene tvrdih prevlaka, koje su dobro poznati po primjeni za alate za rezanje, znatno su manje istraživane za alate za oblikovanje. Gdje trošenje kalupa ili matrice ne rezultira samo niskim vijekom trajanja, već i nepodnošljivim površinskim uvjetima proizvoda. U posljednjim godinama, velike zahtjeve za nižim troškovima, povećanom produktivnošću i kvalitetom proizvoda također je potaknulo razvoj tvrdih prevlaka za ove primjene. Međutim, iako je to važan zadatak u inženjerstvu površina, povećanje vijeka trajanja ovih alata često je teško zbog složenih uvjeta opterećenja i često komplicirane geometrije alata. Ove osobitosti nameću vrlo specifične zahtjeve na sam postupak taloženja. PACVD tehnika je vrlo prikladna za povećanje vijeka trajanja različitih alata koji se koriste u postupcima oblikovanja. Ove prednosti su suštinski temeljene na mogućnosti kombiniranja prethodnih metoda poput ionskog otprašivanja i kemijskog jetkanja s plazma-nitriranjem, sposobnosti prevlačenja velikih trodimenzionalnih

alata homogeno bez rotacije supstrata i razvoju novih TiN temeljenih tvrdih prevlaka s niskim sadržajem klora. Niz studija slučaja o industrijskoj primjeni ovih prevlaka u lijevanju pod tlakom s aluminijem, kalupa za injekcijsko prešanje plastike i oblikovanju limova pokazao je da se vijek trajanja kalupa i matrica može povećati za faktore između 2 i 13. Osim toga, kvaliteta površine proizvedenih dijelova mogla se poboljšati zbog smanjene adhezije. U oblikovanju metala, također je moguće smanjiti upotrebu opasnih podmazivanja. Cilj budućih razvoja u području PACVD prevlaka bit će skaliranje procesa na još veće alate, proširivanje spektra dostupnih prevlaka i istraživanje novih primjena u području postupaka oblikovanja. Na slici 2.9 su prikazani razni dijelovi za rezanje koji su prevučeni TiN prevlakom, dok slika 2.10 prikazuje kalup za prešanje plastike prevučen TiN prevlakom.



Slika 2.9 Alati za rezanje s TiN prevlakom

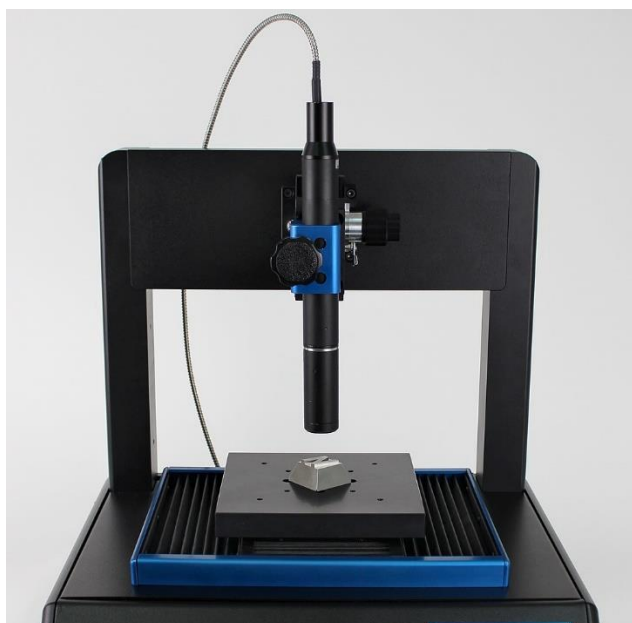


Slika 2.10 Kalup za injekcijsko prešanje polimera s TiN prevlakom

3. ISPITIVANJE SVOJSTVA PREVLAKE TiN

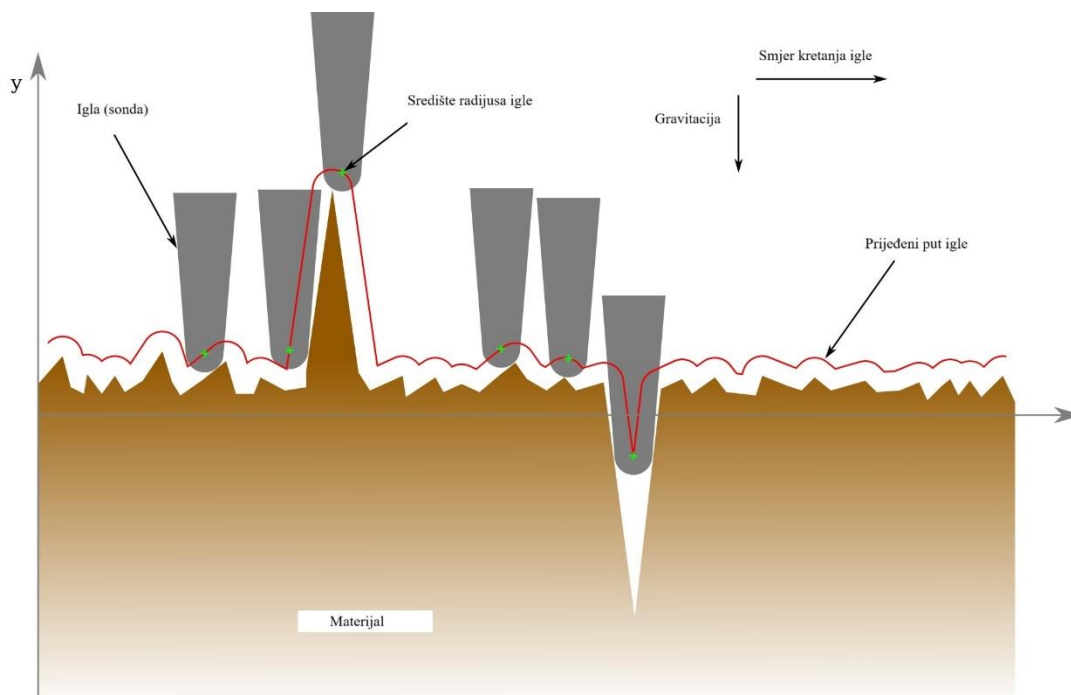
3.1 Ispitivanje hrapavosti površine

Hrapavost površine rezultat je nepravilnosti na površini koja je svojstvena postupku obrade. Pod hrapavošću podrazumijevamo sveukupne nepravilnosti površine s relativno malim koracima koji obično uključuju neregularnosti koje su rezultat primjerenog postupka obrade ili drugih utjecaja. U pravilu, hrapavost radije smatramo produktom odabrane proizvodne metode nego stroja, odnosno strukture alata ili zareza. Hrapavost se najčešće i najbolje mjeri profilometrom. Hrapavost površine se može mjeriti usporednom metodom ili direktnom metodom. Usporedna metoda se vrši kada se ispitivana površina uspoređuje se s uzorkom ili etalonom čija hrapavost je poznata, pa se tom prilikom koriste različiti komparativni mikroskopi. Direktna metoda može biti beskontaktna ili kontaktna metoda (profilometri i profilografi). Profilometri su uređaji koji skeniraju površinu te pomoću računala mjere parametre hrapavosti, takav uređaj je prikazan na slici 3.1.



Slika 3.1 Beskontaktni profilometar [27]

Profilografi su uređaji koji crtaju profile kontroliranih površina pomoću fizičke igle koja prolazi kroz površinu i šalje te podatke računalu. Način na koji profilograf radi se može vidjeti na slici 3.2.



Slika 3.2 Princip rada profilografa [26]

Najčešća korištena kontaktna metoda mjerenja hrapavosti je pomoću dijamantne igle koja se giba po tretiranoj površini u jednom prolazu. Radi na induktivnom principu tj. generiranju induktivne struje i time formiranju električnog signala koji se dalje pojačava i kao izlaz se dobiva ispis profila i vrijednosti parametara hrapavosti kao i digitalni ispis na ekranu.

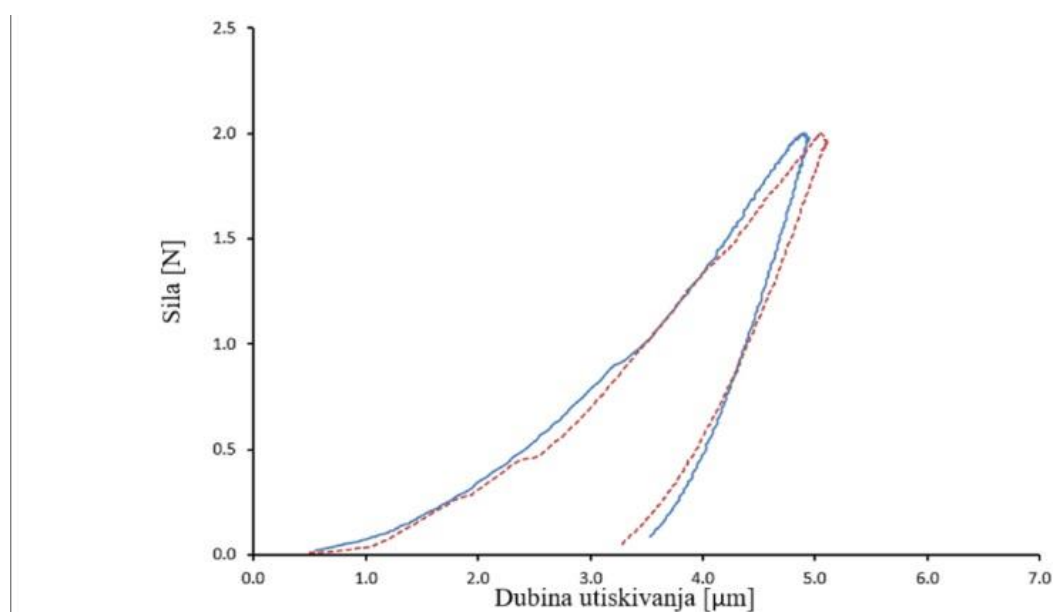
3.2 Ispitivanje tvrdoće

Postoji više načina za ispitivanje tvrdoće uzorka, no oni se svi temelje na istom principu utiskivanja tvrdog tijela u uzorak te mjerenja dobivenih rezultata i računanja tvrdoće pomoću dobivenih podataka. U ovom radu ćemo se fokusirati na pojmove mikrotvrdoće i nanotvrdoće.

3.2.1 Mikrotvrdoća

Svrha ispitivanja tvrdoće mikro-utiskivanjem je precizno proračunavanje promjene tvrdoća, namjernih ili slučajnih, u ispitivanom materijalu. Ta tehnika ispitivanja poznata je pod nazivom ispitivanje mikrotvrdoće. Kod ispitivanja mikrotvrdoće sila opterećivanja ne prelazi 1,96 N. Koriste se Vickersova ili Knoopova metoda ispitivanja. Postupak je vrlo sličan standardnom Vickersovom ili Knoopovom postupku ispitivanju makrotvrdoće, samo što se radi na mikroskopskoj razini uz uređaje veće preciznosti i povećanja. Ispitivana površina zahtijeva

složeniju metalografsku pripremu, i što je manja sila utiskivanja, površina mora biti finije pripremljena. Za mjerenje veličine otisaka koriste se precizni mjerni mikroskopi, uobičajenog povećanja od nekoliko stotina puta, s točnošću od $\pm 0,5 \mu\text{m}$. Mjerenje mikrotvrdoće zahtijeva veliko iskustvo i preciznost da bi se postigla zadovoljavajuća točnost mjerenja. Na slici 3.3 možemo vidjeti grafički prikaz kako sila utječe na dubinu utiskivanja, plitka dubina utiskivanja (kontinuirana crta) ukazuje na veću tvrdoću, dok strmija krivulja otpuštanja pokazuje povećanu elastičnost modula utiskivanja.



Slika 3.3 Utjecaj sile na dubinu utiskivanja [25]

3.2.2 Nanotvrdoća

Nanoutiskivanje je nova metoda koja se koristi za karakterizaciju mehaničkih svojstava materijala, tankih filmova i prevlaka vrlo malih dimenzija. Mogu se ispitivati uzorci duljine od 100 nm i tanki filmovi debljine $< 5 \text{ nm}$. Metode ispitivanja uključuju utiskivanje za komparativno i kvalitativno mjerenje tvrdoće i struganje za evaluaciju otpornosti na trošenje i adheziju tankih filmova. Sila opterećivanja je vrlo mala i kreće se $\sim 100 \mu\text{N}$. Ovim postupkom se također mogu vrlo brzo odrediti svojstva kao što su tvrdoća, Youngov modul elastičnosti, te mnoga druga svojstva za gotovo svaki materijal – mekan, tvrd, krhak ili duktilan. Nanoutiskivanje se provodi uz pomoć elektronskog mikroskopa, pomoću kojeg se locira ispitivano područje, te se mjere otisci nakon utiskivanja.

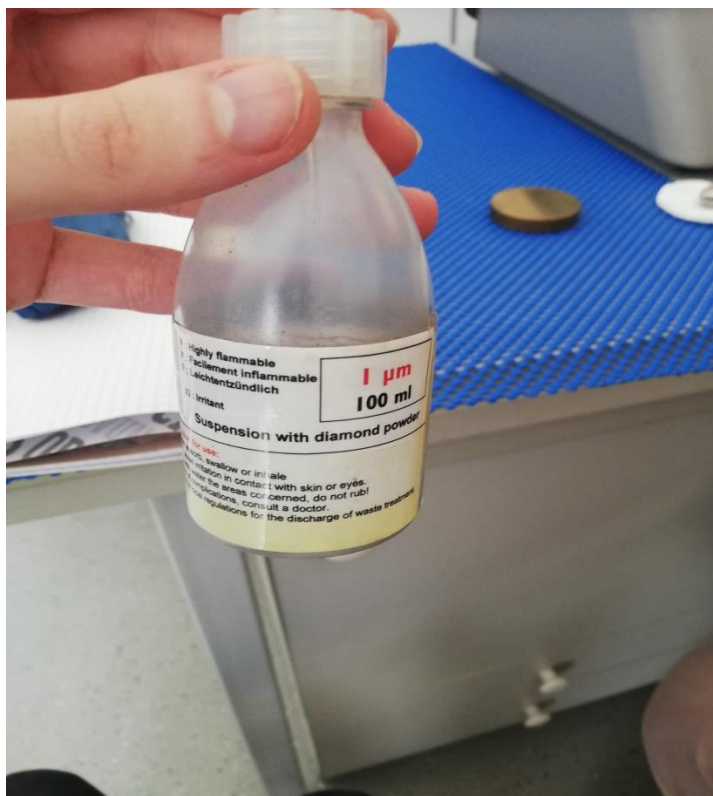
3.3 Kalotest

Jedna od glavnih funkcija inženjerskih prevlaka poput TiN-a jest poboljšanje otpornosti na trošenje i time trajnosti komponenata i proizvoda. Za utvrđivanje tih aspekata svojstava prevlaka potrebne su pouzdane tehnike ispitivanja trošenja. Tradicionalne tehnike poput ispitivanja trenja pomoću igle na disku, reciprocirajućeg kliznog ispitivanja ili ispitivanja trenja gume na suhom pijesku uspješno su se koristile, ali, posebno kod tankih tvrdih prevlaka, mogu postojati značajne poteškoće u izvođenju tih ispitivanja. To je često povezano s činjenicom da debljina prevlake ograničava volumen ili dubinu materijala koji se može ukloniti prije nego što se prevlaka probije. Stoga, za uspješno mjerenje trošenja prevlake, može se tolerirati samo mala količina trošenja. Metode mjerenja poput gubitka mase postaju neučinkovite, a čak ni tehnike kao što su profilometrija često se ne mogu koristiti za komponente s normalnim inženjerskim završnim obradama. To je zbog toga što dubina oštećenja od trošenja nalazi unutar nesigurnosti mjerenja uzrokovane početnom hrapavošću površine. Zato je osmišljen kalotest ili "ball on disc", tehnika kojom se može sa sigurnošću ispitivati jako tanke prevlake, uređaj koji se koristio u eksperimentalnom dijelu može se vidjeti na slici 3.4.



Slika 3.4 Kalotest TRIBOtechnic

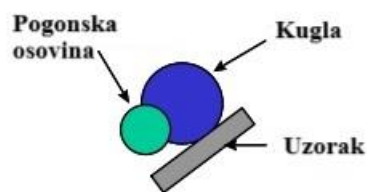
Osnovni princip ispitivanja je pritisnuti rotirajuću kuglu u površinu uzorka u prisutnosti suspenzije abraziva koja se kaplje na sučelje između uzorka i kugle (slika 3.5). Proizvodi se sferna depresija (krater) na uzorku, pružajući mjeru trošenja koje je zahvatilo uzorak. Usporedbom veličine kratera koji je nastao pod istim uvjetima za različite materijale, može se dobiti usporedba u otpornosti na abraziju za različite materijale. Veličina kratera može se mjeriti na nekoliko načina, najčešće putem optičke mikroskopije, ali i putem različitih vrsta profilometrije.



Slika 3.5 Abrazivna suspenzija s dijamantnim prahom

Postoje dvije glavne varijante "ball on disc" ispitivanja koje su stekle široku prihvaćenost među tribološkom zajednicom: sustavi "slobodna kugla" i "fiksna kugla". Pošto se u ovom radu koristila metoda slobodne kugle, fokusirat ćemo se na nju. U ispitivanju sa slobodnom kuglom, kugla se okreće protiv uzorka pomoću ureza na okretnoj osovine, pri čemu se kugla pokreće trenjem između uzorka i osovine. Kugla se postavlja tako da se smjesti u urez na osovine. Budući da kugla nije izravno pokretana, postoji mogućnost klizanja između osovine i kugle, što može uzrokovati nesigurnost u pogledu brzine rotacije kugle i broja okretaja. Međutim, to se

može ublažiti upotrebom gumenih elementa za pogon na osovini. Normalno opterećenje efikasno se stvara opterećenjem mrtvom težinom kugle na ispitnom uzorku. Normalno opterećenje na uzorku može se prilagoditi promjenom nagiba držača uzorka. Međutim, postoje praktična ograničenja u povećanju opterećenja smanjenjem nagiba uzorka; jer postoji sve veća tendencija da kugla klizi uz uzorak (čime se stvaraju nesferni krateri) kako se nagib smanjuje. Normalna opterećenja izračunavaju se jednostavnim razlučivanjem sila na nagibnoj ravni i ne uzima se u obzir trenje između kugle i ravne površine; ovo može biti izvor pogreške jer je reakcija kugle na ravnoj površini smanjena.



Slika 3.6 Shematski prikaz tehnike slobodne kugle [2]

Nakon odrađenog ispitivanja može se izračunati volumen nastalog kratera pomoću jednadžbe (1)

$$V = \frac{\pi b^4}{64R} \quad (1)$$

Gdje je b promjer kratera, a R radijus kugle. Pomoću Archardove jednadžbe (2) za trošenje i gore izračunatog volumena možemo dobiti vrijednost trošenja prevlake.

$$SN = \frac{V}{k} \quad (2)$$

Gdje je S put koji je prešla kugla svojom rotacijom, N je normalna sila i k je koeficijent trošenja. Postoji i druga varijanta formule (2) u kojoj se uzima u obzir i supstrat, a ne samo prevlaka.

$$SN = \frac{1}{k_c} V_c + \frac{1}{k_s} V_s \quad (3)$$

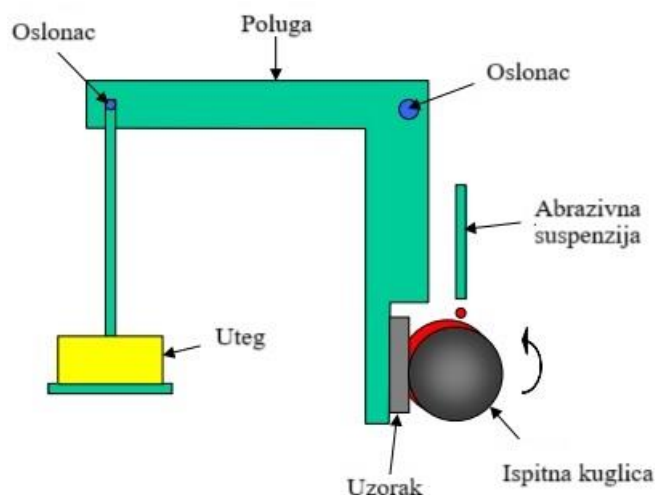
Gdje se indeksi c odnose na prevlake, a indeksi s na supstrat odnosno podlogu. Pomoću kalotesta se također može odrediti i debljina prevlake pomoću jednadžbe (4)

$$t = \left(R^2 - \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \left(R^2 - \left(\frac{b}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Gdje je t debljina prevlake, dok je a promjer kratera substrata.

3.4 Ispitivanje otpornosti na mikroabraziju

Za ispitivanje mikroabrazije koristi se tehnika "ball on disc", koja je već spominjana u prošlom poglavlju. U ovom poglavlju će se detaljnije opisati druga varijanta ove tehnike, sustav fiksne kugle. U ovom ispitivanju kuglica se pogoni izravno stiskanjem kuglice između dva koaksijalna pogonska vratila, što omogućava lako uklanjanje i zamjenu loptica, što je shematski prikazano na slici 3.7. Gumeni prsten u pogonskom koaksijalnom vratilu ugrađen je kako bi se izbjeglo klizanje između kuglice i vratila, osiguravajući točno praćenje broja obavljenih okretaja i stoga prijedene udaljenosti. Uzorak se pritisne u rotirajuću kuglicu sa strane ispitnim opterećenjem postavljenim na nosaču s utegom. Ovaj dizajn također omogućava primjenu opterećenja koja premašuju masu loptice. Ispitni sustavi ovog tipa sada se također prodaju na tržištu Europe. Jedan nedostatak ovog ispitivanja je što je kuglica ograničena da rotira u fiksnoj orijentaciji, što može dovesti do razvoja tragova trošenja na kuglici koji su ravni u profilu, stvarajući nesferične krater na uzorku za ispitivanje.

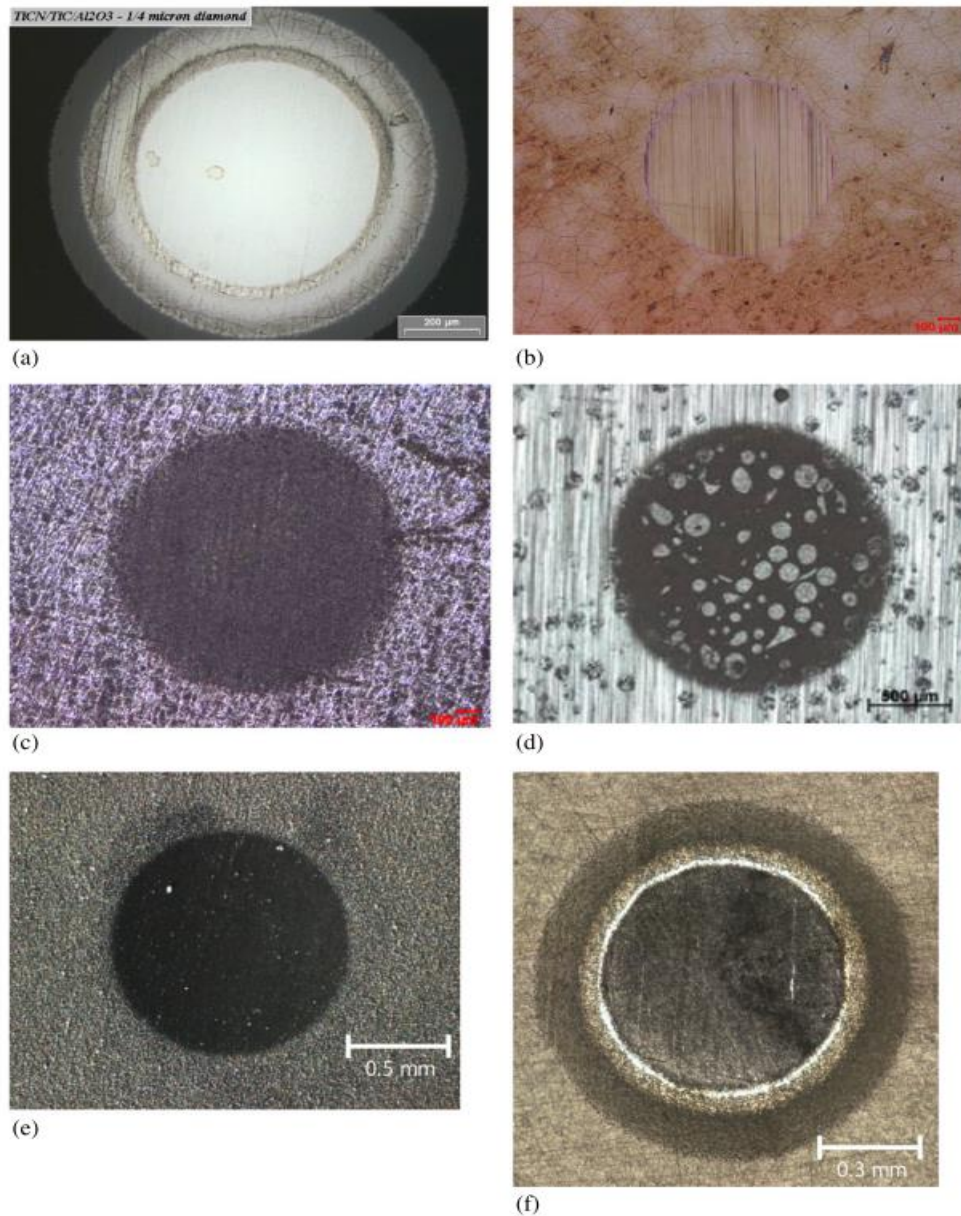


Slika 3.7 Shematski prikaz tehnike fiksne kugle [2]

Budući da je veličina kontakta između uzorka i ispitne kuglice relativno mala (reda veličine milimetra), mikroskopsko ispitivanje trošenja idealno je za ispitivanje malih uzoraka materijala ili varijacije u performansama trošenja s jednog mjesta na velikom uzorku na drugo. Također je idealno za proučavanje trošenja prevlake zbog lokalizacije trošenja. Obično se mikroabrazivna ispitivanja, kako sugerira naziv, provode s abrazivnom suspenzijom, ali ispitni sustav također može biti korišten za izvođenje suhih ili podmazanih kliznih ispitivanja gdje se trenje može mjeriti dodatkom uređaja za mjerenje trenja. Za prevlake postoje dvije različite varijante

ispitivanja. Ako ispitivanje ima kratko trajanje ili je prevlaka relativno debela, može se provoditi bez probijanja prevlake. Ova varijanta ispitivanja također se može koristiti za monofazne materijale. Kada se ispitivanje provodi na tankim prevlakama, može doći do probijanja prevlake u podlogu, pri čemu se mogu dobiti brzine trošenja i za prevlaku i za podlogu. Među ostalim faktorima, površinske karakteristike kugli korištenih u mikroskopskom ispitivanju trošenja pokazale su se ključnima u utjecaju na kretanje abrazivnih čestica (i stoga na način trošenja) i ponovljivost rezultata ispitivanja.

Reproduktibilnost se može poboljšati i izbjeći anomalno niske koeficijente trošenja ako se površine kugli prije ispitivanja grubo obrade, što je Allsop D N dokazao u svom istraživanju. Površine kugli bile su grubo obrađene prije ispitivanja kako bi se stvorile površinske neravnine koje su proizvedene korozijom u vodenom mediju i korištenjem postojećeg traga trošenja na kugli. Bez prethodnog "run-in" razdoblja ili grubog obrađivanja, rezultati su bili varijabilni i objašnjavani su na temelju ometanja strujanja suspenzije; to je potvrđeno mjerenjima pomaka; grublje obrađivanje kugle na bilo koji način pokazalo se korisnim za ponovljivost i davanje smislenih koeficijenata trošenja zbog poticanja strujanja suspenzije između kugle i uzorka. Utvrđeno je da izravnavanje traga kugle također nema utjecaja na ometanje abrazivnih čestica. Promjene u topografiji kugle pokazale su se utjecajnijima na rezultate s mekom podlogom; sugerirano je da je lakše za abrazive ugraditi se u meki uzorak kada ga opterećuje kugla. Pokazano je da trajanje potrebnog "run-in" razdoblja utječe na prirodu materijala kugle; Shipway P H, koji je proučavao mikroskopsko trošenje stakla od sode-lime, utvrdio je da su "run-in" razdoblja za kugle od najlona i polipropilena bila kraća od onih za čelične ili aluminijske kugle. Dano objašnjenje bilo je da su za mekše polimerne kugle abrazivne čestice lakše transportirane u zonu trošenja; čestice lako utisnuvši se u polimere niskih modula daju mehanički ključ za olakšavanje njihovog transporta. Gee M G i suradnici, nakon provedbe opsežne međulaboratorijske vježbe, također su zaključili da je dominantni faktor u određivanju reproduktivnosti u mikroskopskom trošenju stanje površine kugle, sugerirajući da je "run-in" kugla bez ravnog traga optimalna [2]. Na slici 3.8 se mogu vidjeti primjeri primjene mikroabrazijskog ispitivanja na raznim površinama.



Slika 3.8 Površine nakon ispitivanja mikroabrazije [2]: a) TiCN/TiC/Al₂O₃ proizveden s dijamantrnim abrazivom veličine 0,25 μm, b) tvrdi krom nakon 500 okretaja pod opterećenjem od 0,2 N s abrazivom od aluminija, c) anodizirani aluminijски materijal s abrazivom od SiC-a, d) krater proizveden na Ni/WC laserskom talogu otkrivajući strukturu čestica od WC-a, e) elektrotaloženi sloj, f) emajl.

Pomoću ovog ispitivanja također možemo dobiti iznos brzine trošenja, koristeći se Archardovim zakonom dobivamo jednadžbu (5).

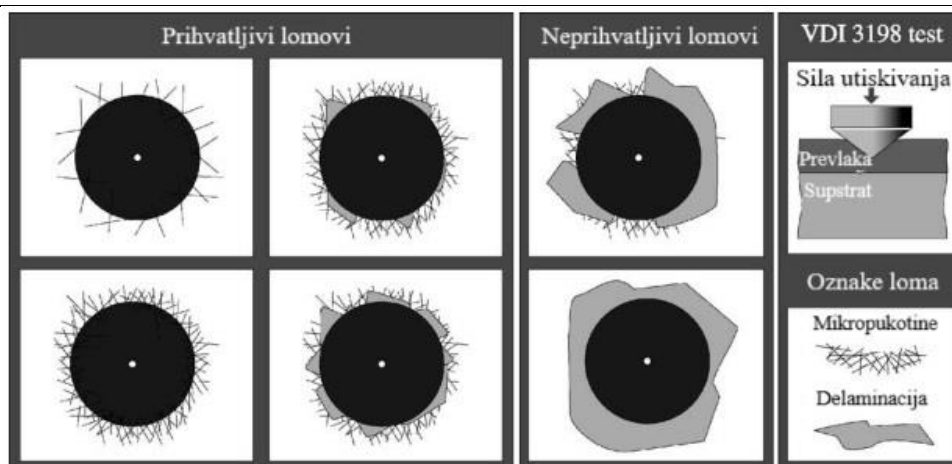
$$K = \frac{\pi b^4}{16R} \times \frac{1}{SN} \quad (5)$$

K označava brzinu (stopu) trošenja.

3.5 Ispitivanje prionjivosti prema normi VDI 3198

Učinkovito poboljšanje svojstava materijala podloge nanošenjem tankih prevlaka postalo je dobro poznata i ekonomski zadovoljavajuća praksa. Na ovaj način, povoljna mehanička, fizička i kemijska svojstva mogu se postići putem tankih i tvrdih jednoslojnih ili višeslojnih prevlaka na konvencionalnim materijalima, poput čelika i tvrdih metala. Danas se koriste napredne tehnike taloženja koje iskorištavaju visoko sofisticirane i evoluirane uređaje za taloženje. Ovi procesi osiguravaju mogućnost postizanja iznimno povoljnog ponašanja površine. S druge strane, postavljaju kontrolu kvalitete prevlaka kao iznimno multiparametarski proces, koji uključuje svojstva unutarnjeg sloja prevlaka i svojstva samog spoja prevlake i podloge. Nadalje, očekivani tipovi lomova u sustavima prevlaka-podloga su tehnološki podaci koji imaju veliku znanstvenu i industrijsku vrijednost.

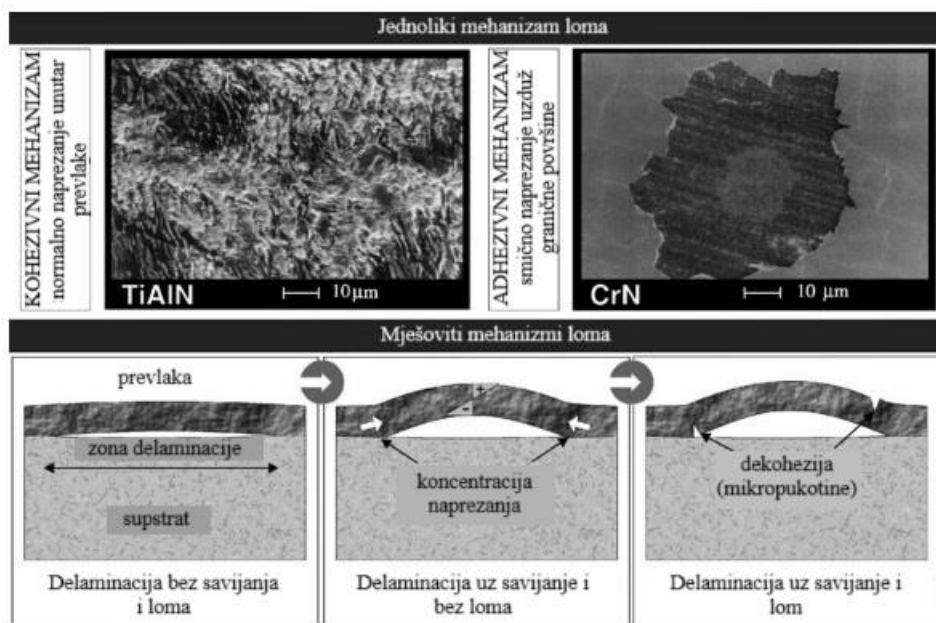
Dobro poznati Rockwell C test utiskivanja propisan je normom VDI 3198 kao destruktivni test kvalitete prevlaka. Princip ovog postupka prikazan je u gornjem desnom dijelu slike 3.9. Konični dijamanтни indenter prodire u površinu prevlake, izazivajući masivnu plastičnu deformaciju podloge i lom prevlake. Kao i u svakom testu utiskivanja, mora se poštovati pravilo 1/10, stoga ukupna debljina uzorka mora biti barem 10 puta veća od dubine utiska. Vrsta i volumen zone oštećenja prevlake, na prvi pogled pokazuju adheziju filma, a drugo njegovu lomljivost. Prevučeni uzorak može se prikladno procijeniti primjenom konvencionalne svjetlosne mikroskopije. Međutim, određena metoda kontrole kvalitete postaje znatno učinkovitija kada se koristi skenirajuća elektronska mikroskopija i spektroskopija. Kontaktna geometrija, u kombinaciji s intenzivnim prijenosom opterećenja, uzrokuje ekstremne tangencijalne napetosti na sučelju. Dobro prijanjajuće prevlake uspijevaju izdržati ove tangencijalne napetosti i spriječiti širenje delaminacije oko otiska. Četiri različite teksture na lijevom dijelu slike 3.9 ilustriraju oblike otiska koji jamče snažne međuslojevne veze između prevlake i podloge (HF 1 – HF 4). S druge strane, širenje delaminacije u blizini otiska ukazuje na lošu međuslojevu adheziju (HF 5 I HF 6). Nadalje, radijalne pukotine i loša delaminacija ukazuju na snažno prijanjanje prevlake, ali i na krhkost. U svakom slučaju, eksplicitan i sveobuhvatan opis polja naprezanja i deformacije koje se događa tijekom procesa utiskivanja od velike je važnosti, uzimajući u obzir da su načini loma prevlake dobro povezani s određenim komponentama naprezanja. Stoga se takvi parametri prikazuju u sljedećem odlomku.



Slika 3.9 Princip VDI 3198 ispitivanja [1]

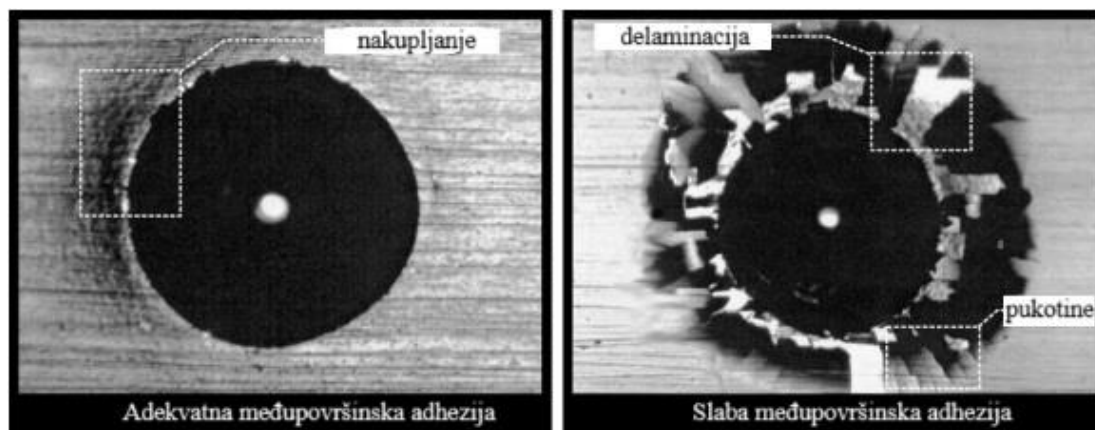
Svojstva prevlake pod uobičajenim ili ekstremnim uvjetima naprezanja, kako je već spomenuto, imaju dva različita, ali podjednako temeljna aspekta. Prvi se odnosi na mehanička svojstva prevlake kao diskretnih medija i odgovara njihovim masenim svojstvima. Unatoč njihovoj elementarnoj debljini, prevlake pokazuju intrinzična mehanička svojstva, kao što je njihova unutarnja kohezija. Povezana literatura ukazuje na normalne komponente naprezanja tenzora odgovorne za krhke lomove prevlake. Normalna naprezanja veća od kritičnih, odnosno čvrstoća prevlake, uzrokuju oslobađanje kohezije ili odvajanje, kako je prikazano na gornjoj lijevoj mikrografiji slike 3.10 za TiAlN prevlaku taloženu na ležajnom čeliku 100Cr6 vrhunske kvalitete. S druge strane, uzimajući u obzir se da se film povezuje s podložnim materijalom, tj. supstratom, formiranje snažnih međuslojevnih veza, takozvana adhezija, ključni je parametar. Oslobađanje međuslojevnih veza povezano je s komponentama tangencijalnog naprezanja tenzora, koje uzrokuju mikro- ili makro-delaminaciju. Ovakav tip loma ilustriran je u gornjem desnom dijelu slike 3.10, za CrN prevlaku taloženu na brzoreznom čeliku (HSS). U ovom slučaju vidljiva je delaminacija filma, dok je podložni materijal toliko izložen da su vidljivi čak i njegovi tragove brušenja. Postoji i vjerojatnost rukovanja mehanizmima loma, takozvanim mješovitim načinima loma, koji se ne mogu lako klasificirati. U takvim slučajevima teško je zaključiti je li lom rezultat dekohezije ili delaminacije. Obično ovakav lom uzrokuje kombinacija normalnih i tangencijalnih naprezanja, prema scenarijima prikazanim u donjem dijelu slike 3.10. Ti scenariji mogu uključivati učinke smicanja, savijanja i uvijanja. Skup svih spomenutih načina lomova može se pojaviti tijekom evaluacije Rockwell C utisaka u prevučene spojeve. Razlozi moraju biti istraženi u širini parametara koji definiraju ukupna svojstva svakog specifičnog spoja, poput mehaničkih svojstava komponentnih materijala i njihovih nesrazmjera,

debljine filma, temperature taloženja, kemijske povezanosti između prevlake i podloge i mnogih drugih. Međutim, evaluacija rezultata ispitivanja prvenstveno prikazuje međuslojevenu adheziju, a zatim lomljivost filma. Očito, spomenuti podaci su kvalitativno određeni, imajući na umu da su rezultati optičkih promatranja.



Slika 3.10 Potencijalni lomovi kod VDI ispitivanja [1]

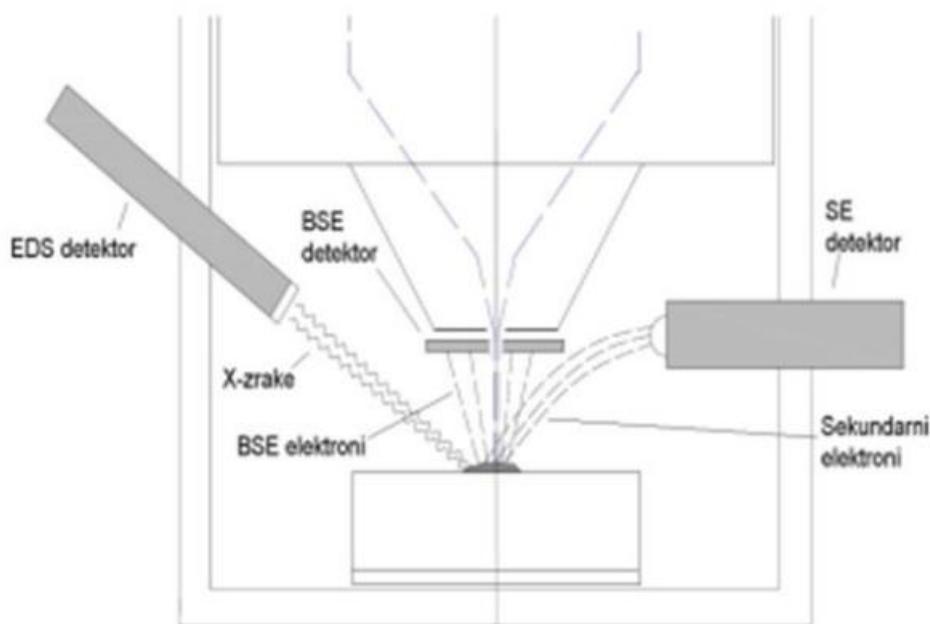
Optička ili SEM promatranja ispitanih uzoraka brzo pružaju praktične i primjenjive informacije, posebno kada se primjenjuju u komparativnim analizama. Prva tipična primjena odnosi se na svojstva iste prevlake na različitim podlogama. Dobro je poznato i objašnjeno da je međuslojevna adhezija svojstvo spoja, tako da je vrlo uobičajeno da određeni film, taložen pod identičnim uvjetima i specifikacijama, pokazuje izvrsnu adheziju prema određenoj podlozi, ali vrlo lošu prema drugoj. Slika 3.11 ilustrira takav slučaj. Na lijevoj mikrografiji, CrN je taložen na čeliku za ležajeve visoke kvalitete 100Cr6 i očito pokazuje idealnu adheziju. Međuslojevne veze su toliko jake da čak i na području gdje se podloga nakuplja, nema naznaka delaminacije. S druge strane, ista prevlaka na HSS (vidi desnu mikrografiju na slici 3.11) pokazuje vrlo lošu adheziju i značajan broj radijalnih mikro-pukotina. Obe mikrografije snimljene su uz pomoć svjetlosne mikroskopije. Da bi se povećao kontrast slika, sloj grafita nanijet je na uzorke prije utiskivanja, što je vrlo uobičajena praksa kada se koriste konvencionalni mikroskopi.



Slika 3.11 Tipični rezultati ispitivanja iste prevlake na različitim podlogama [1]

3.6 EDS analiza sastava prevlake

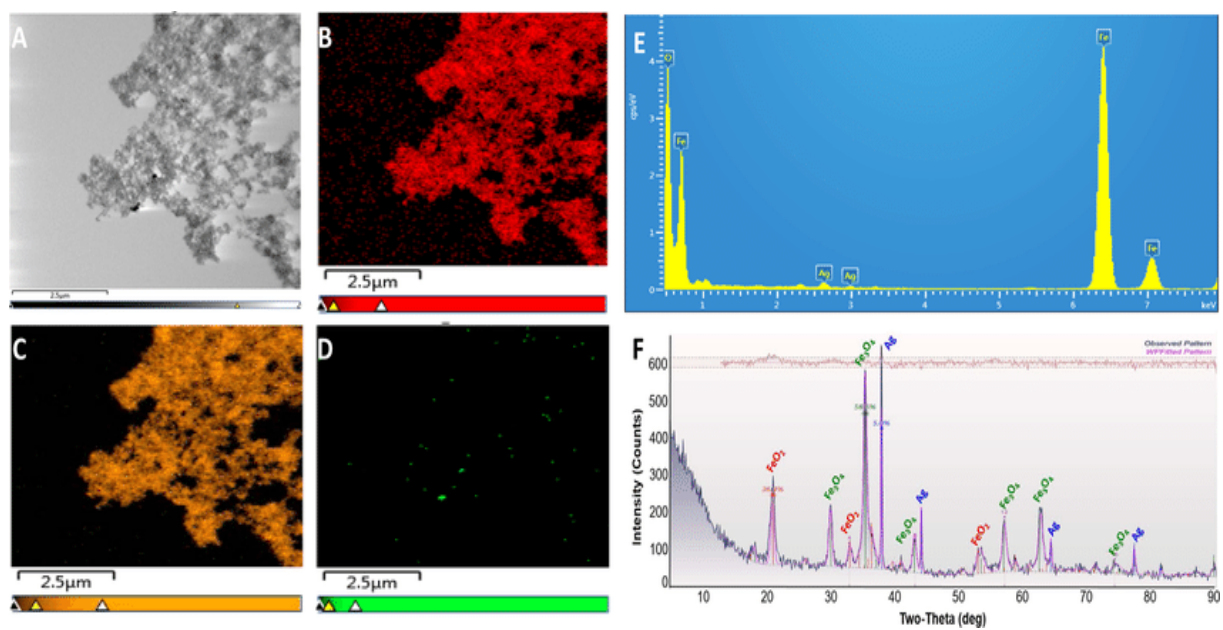
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) povećava određeno područje uzorka pomoću snopa elektrona fokusiranog na visoku energiju. Uzorak je pod vakuumom kako bi se osiguralo da zraka elektrona ostane fokusirana i da ne stupa u interakciju s česticama u zraku. Kada snop elektrona pogodi uzorak, uzrokuje oslobađanje sekundarnih elektrona iz otkrivenog uzorka kako bi se dobila slika temeljena na površinskoj topografiji. Dva najčešće korištena detektora su sekundarni elektronski detektor (SED) i povratno raspršeni elektroni (BSE). Elektroni u interakciji s detektorom stvaraju sliku. SEM analiza snažnija je od optičke mikroskopije, ne samo zbog jako povećane snage povećavanja, već i zbog povećanja dubinske oštine. Područje uzorka procijenjeno SEM analizom također se može analizirati kako bi se identificirali određeni elementi koji čine područje uzorka pomoću spektroskopije energetske disperzije (EDS). X-zrake se emitiraju i s površine uzorka koja nosi jedinstveni energetske potpis jedinstven za elemente koji se nalaze u uzorku. Te se X-zrake otkrivaju EDS detektorom kako bi se dobile osnovne informacije o uzorku. EDS pruža podatke o kemijskom sastavu uzorka i dodatne podatke o svojstvima uočenim na SEM mikrografima. Ova kombinirana tehnika naziva se SEM-EDS ili SEM-EDX analiza. SEM-EDS analiza izvrsna je metoda za određivanje veličina i osnovnog sastava. Također je analitička tehnika za izvođenje nano karakterizacije. SEM analiza može se provesti kao dio analize sloja filma kako bi se utvrdila debljina filma. I ne samo to, kada se koristi zajedno s EDS-om, moguće je usporediti različite kemijske sastave između svakog sloja. Shematski prikaz se može vidjeti na slici 3.12.



Slika 3.12 Shematski prikaz EDS sustava [20]

Topografija filmova ponekad može prikriti broj slojeva filma u uzorku; mapiranje elemenata može prikazati slojeve koji nisu vidljivi drugim metodama. Analiza onečišćenja, određivanje sadržaja punila, analiza loma, forenzički inženjering i fraktografija također su druge uobičajene situacije u kojima je SEM analiza, raščlanjena s EDS, neprocjenjiva. Uz to, SEM / EDS je tehnika koja se koristi za ispitivanje metala kao što su fraktografija, krhkost, analiza korozije i sastavi legura. Da bi se mogla izvršiti ova vrsta analize, uzorak mora biti čvrst materijal i ne može se provoditi na tekućinama ili plinovima. Nprovodljivi uzorci su pozlaćeni kako bi se spriječilo elektroničko punjenje. Da bi se izvršila analiza, uzorak mora stati u komoru za uzorke instrumenta, u koju se mogu smjestiti uzorci najduže dimenzije 10 cm i debljine približno 2,5 cm. Kao što je već navedeno, elektronski snop pruža dovoljno energije za izbacivanje jezgreno-omotačkih elektrona i izazivanje emisije rendgenskih zraka. Informacije o sastavu, sve do atomskog nivoa, mogu se dobiti dodavanjem EDS detektora na elektronski mikroskop. Kako se elektronska sonda pomiče po uzorku, emitiraju se i mjere karakteristične rendgenske zrake; svaki zabilježeni EDS spektar mapira se na određenu poziciju na uzorku. Kvaliteta rezultata ovisi o jačini signala i čistoći spektra. Jačina signala temelji se uglavnom na dobrom omjeru signala i šuma, posebno za detekciju tragova elemenata i minimizaciju doze (što omogućava brže snimanje i rezultate bez artefakata). Čistoća će utjecati na broj lažnih vrhova koje vidimo;

to je posljedica materijala koji čine elektronski stupac. Na slici 3.12 je prikazan dijagram dobiven pomoću EDS analize.



Slika 3.13 Primjer EDS analize. [21]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 PRIPREMA I PROVEDBA ISPITIVANJA

Kvalitetna priprema uzorka prije nego se provede proces prevlačenja je od iznimne važnosti jer ima velik utjecaj na njegova svojstva i kvalitetu prevlačenja te na dobivene rezultate provedenih ispitivanja. Pripreme uzorka i postupak prevlačenja, kao i sva ispitivanja, provedeni su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanja su provedena na uzorcima od čelika 100Cr6, koji su prevučeni TiN prevlakom. Glavni uzorak je prevučen PACVD postupkom (uzorak A), dok je drugi referenti uzorak za usporedbu prevučen PVD postupkom (uzorak B), što možemo vidjeti na slici 4.1, na lijevom uzorku je korišten postupak PVD dok je na desnom PACVD.



Slika 4.1 Prevučeni uzorci od čelika 100Cr6

4.2 Plan pokusa i toplinske obrade ispitnih uzoraka

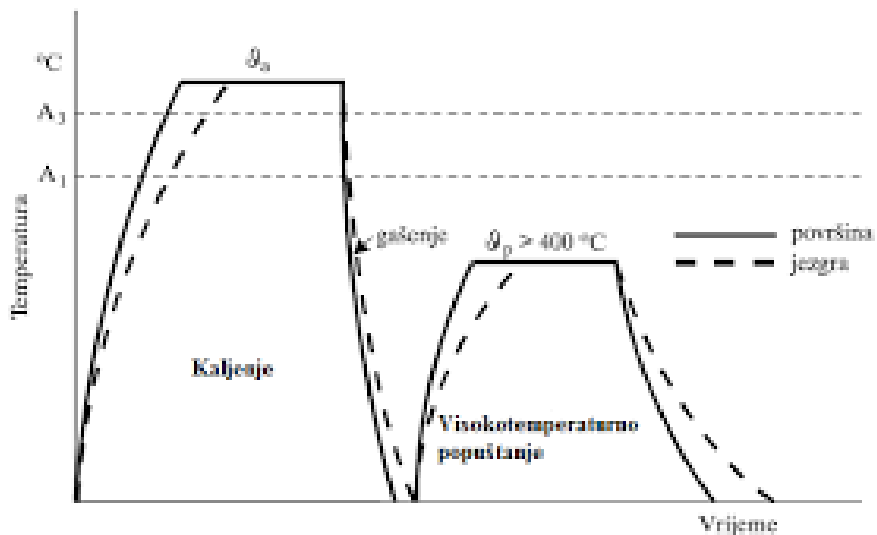
Prije bilo kakve pripreme ili toplinske obrade uzorka važno je poznavati kemijski sastav tog uzorka, kako bi se što bolje mogao pripremiti i bolje odrediti parametre toplinske obrade. Kemijski sastav čelika 100Cr6 propisan je normom DIN 17230, te je prikazan u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav čelika 100Cr6

C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
0,95- 1,05	0,1-0,35	0,25- 0,45	1,40- 1,65	≤0,3	≤0,25	≤0,025	≤0,025

Oba uzorka od čelika podvrgnuti su postupcima kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja. Čelik je zagrijan na temperaturu od oko 850°C te naglo gašen u ulju, zatim je proveden

postupak visokotemperaturnog popuštanja na temperaturi višoj od 400°C i sporo gašen na zraku. Postupak toplinske obrade prikazan je na slici 4.2. Oba uzorka su toplinski obrađena na isti način prije prevlačenja.



Slika 4.2 Postupak toplinske obrade za čelik 100Cr6 [22]

4.3 Parametri PACVD postupka

PACVD postupak prevlačenja već je detaljnije opisan u ovom radu, kao i postrojenje na kojem se provodi. Glavni parametri PACVD procesa koji je proveden u sklopu ovog istraživanja su prikazani u tablici 3. Udjeli ostalih plinova osim TiCl_4 su zanemarivo mali te iz tog razloga nisu navedeni.

Tablica 3. Parametri PACVD postupka

Napon generatora plazme	500 V
Snaga plazme	1650 V
Ukupni tlak	2 mbar
Temperatura prevlačenja	500°C
Udio TiCl_4	3 l/h

Nakon svih postupaka pripreme i toplinske obrade, uzorci su spremni za ispitivanje. Gotov uzorak prikazan je na slici 4.3, gdje je prikazan u PACVD komori za prevlačenje nakon završetka postupka.



Slika 4.3 Položaj uzoraka u napravi za šaržiranje

5. REZULTATI ISPITIVANJA

5.1 Prionjivost prevlake TiN

Ispitivanje prionjivosti TiN prevlake provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje koristeći se INSIZE uređajem za ispitivanje tvrdoće Rockwell C metodom koja se temelji na utiskivanju dijamantnog indentora pod opterećenjem od 1471 N, koji je prikazan na slici 5.1, zajedno sa uzorkom.



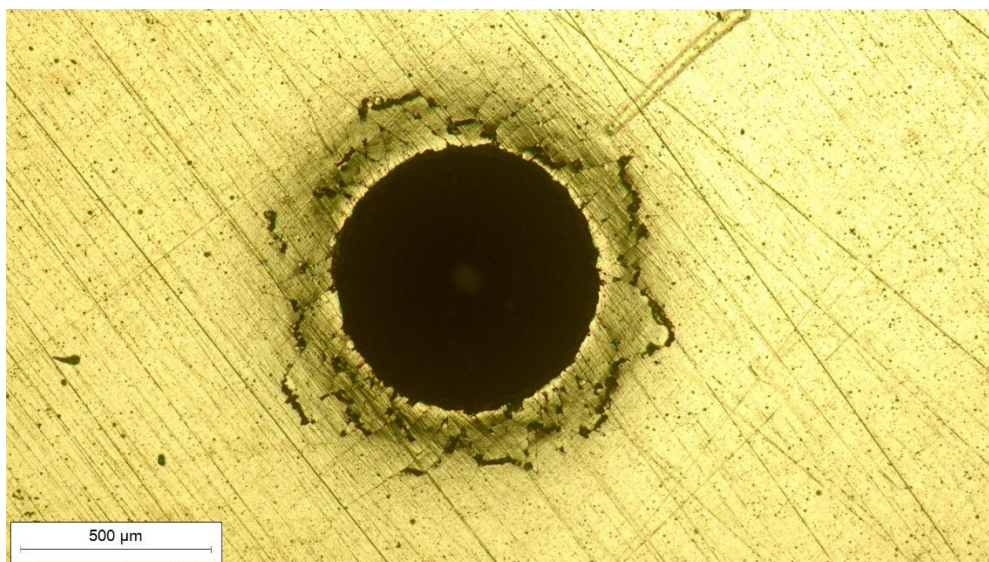
Slika 5.1 INSIZE uređaj za ispitivanje tvrdoće

Pomoću uređaja sa slike 5.1 probijena je prevlaka na oba uzorka. Nakon toga uzorci su odneseni na daljnju analizu pomoću svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51, koji je prikazan na slici 5.2.

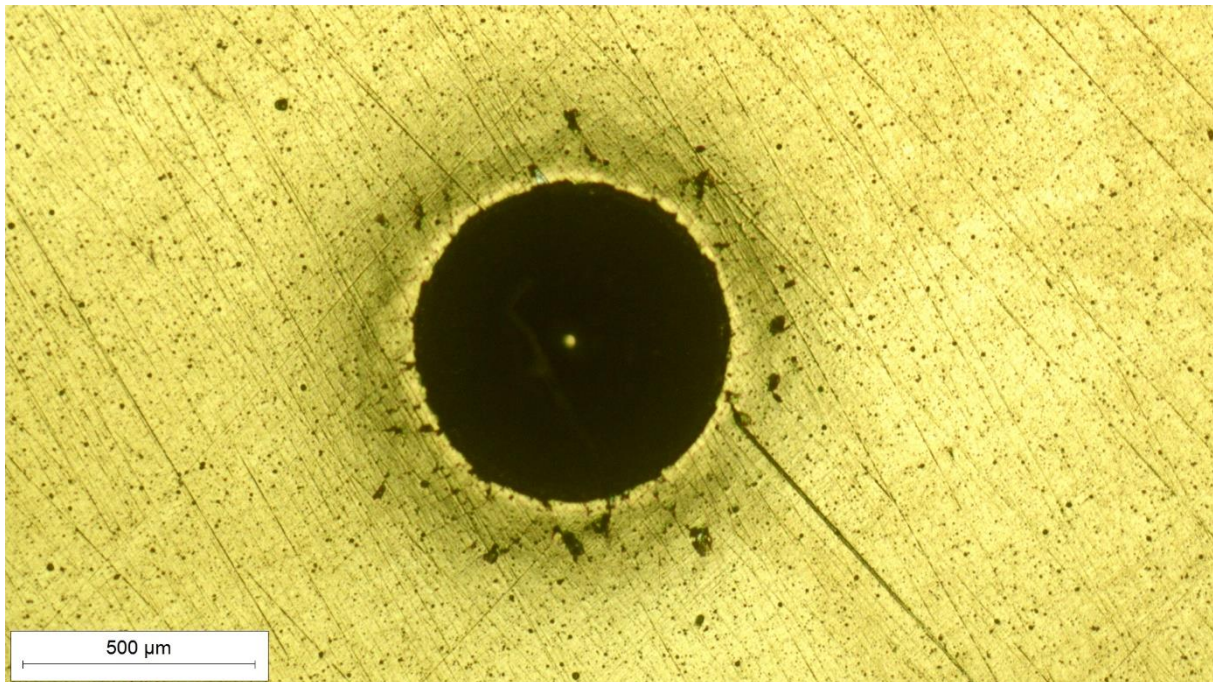


Slika 5.2 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Otisak indentora na uzorku A uvećan na svjetlosnom mikroskopu prikazan je na slici 5.3, dok je otisak uzorka B prikazan na slici 5.4



Slika 5.3 Otisak indentora Rockwell C na PACVD TiN prevlaku uzorka A



Slika 5.4 Otisak indentora Rockwell C na PVD TiN prevlaku uzorka B

Sa slika je vidljivo kako su otisci A1 i A2 veoma slični, isto to se može i primijetiti na otiscima B1 i B2. To nam govori kako je prevlaka dobro nanesena i ima približno iste vrijednosti prionjivosti po cijeloj površini. Prema VDI 3198 ispitivanju možemo procijeniti da su prionjivosti prevlaka prihvatljivi. Prionjivost uzorka A se može svrstati u kategoriju HF4, dok uzorak B prikazuje nešto bolja svojstva on se može svrstati u kategoriju HF2 ili HF3

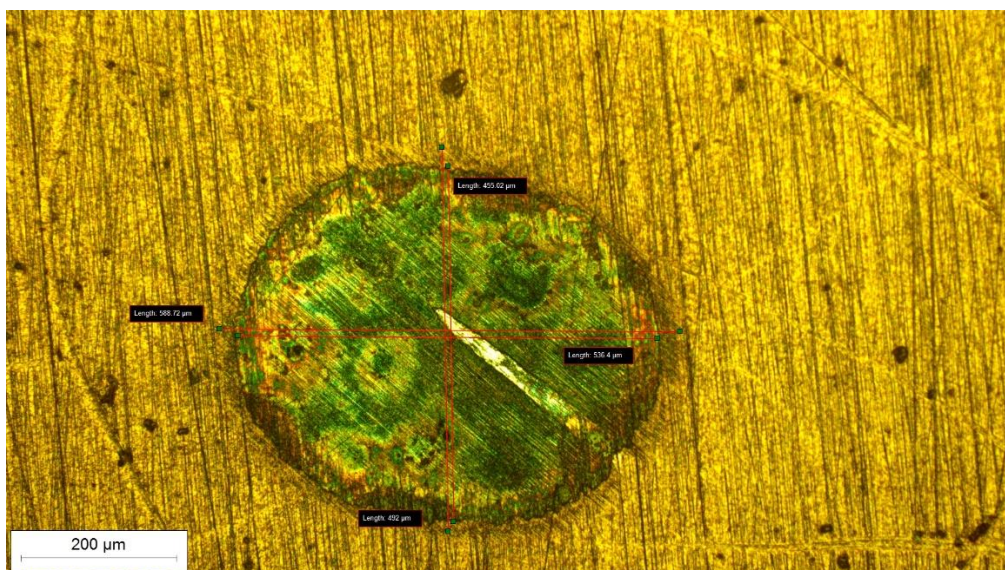
5.2 Debljina prevlake TiN

Ispitivanje debljine prevlake provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za inženjerstvo površina. Korišten je već spomenuti kalotester TRIBOtechnic te je ispitivanje provedeno metodom slobodne kugle uz abraziv s dijamantnim prahom, kao što je vidljivo na slici 5.5.

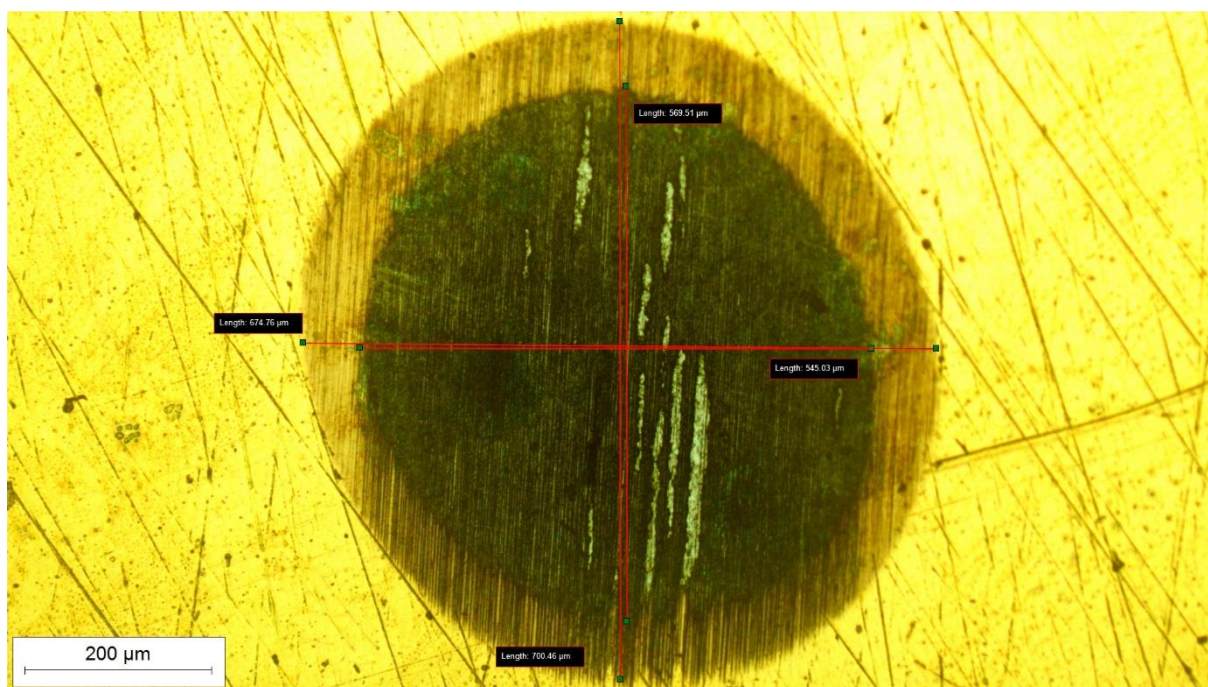


Slika 5.5 Ispitivanje debljine prevlake slobodno rotirajućom kuglom

Promjer korištene kuglice je 15 mm, a brzina kuglice je 300 okretaja u minuti. Tijekom ispitivanja se na kuglicu dodaje abraziv s dijamantrnim česticama koje preko kuglice troše prevlaku. Ispitivanje je provedeno više puta za oba uzorka, primjeri su prikazani na slici 5.6. i 5.7



Slika 5.6 Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta na uzorku A



Slika 5.7 Otisak kuglice nakon provedenog kalotesta na uzorku B

Pomoću jednadžbe (4) možemo utvrditi debljinu prevlake za određene otiske, te se zatim aritmetičkom sredinom može procijeniti srednja vrijednost debljina prevlake, dobiveni rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti debljine prevlaka

	Debljina prevlake t	
	Uzorak A	Uzorak B
1.	0,4906 μm	1,318 μm
2.	1,02 μm	0,86 μm
3.	0,51 μm	0,77 μm
Srednja vrijednost	0,673 μm	0,982 μm

Debljina prevlaka za PACVD iznosi približno 0,7 μm , dok debljina PVD prevlake iznosi približno 1 μm . Te su vrijednosti zadovoljavajuće uzimajući u obzir da njihov raspon varira između 0,4 μm pa do 3 μm.

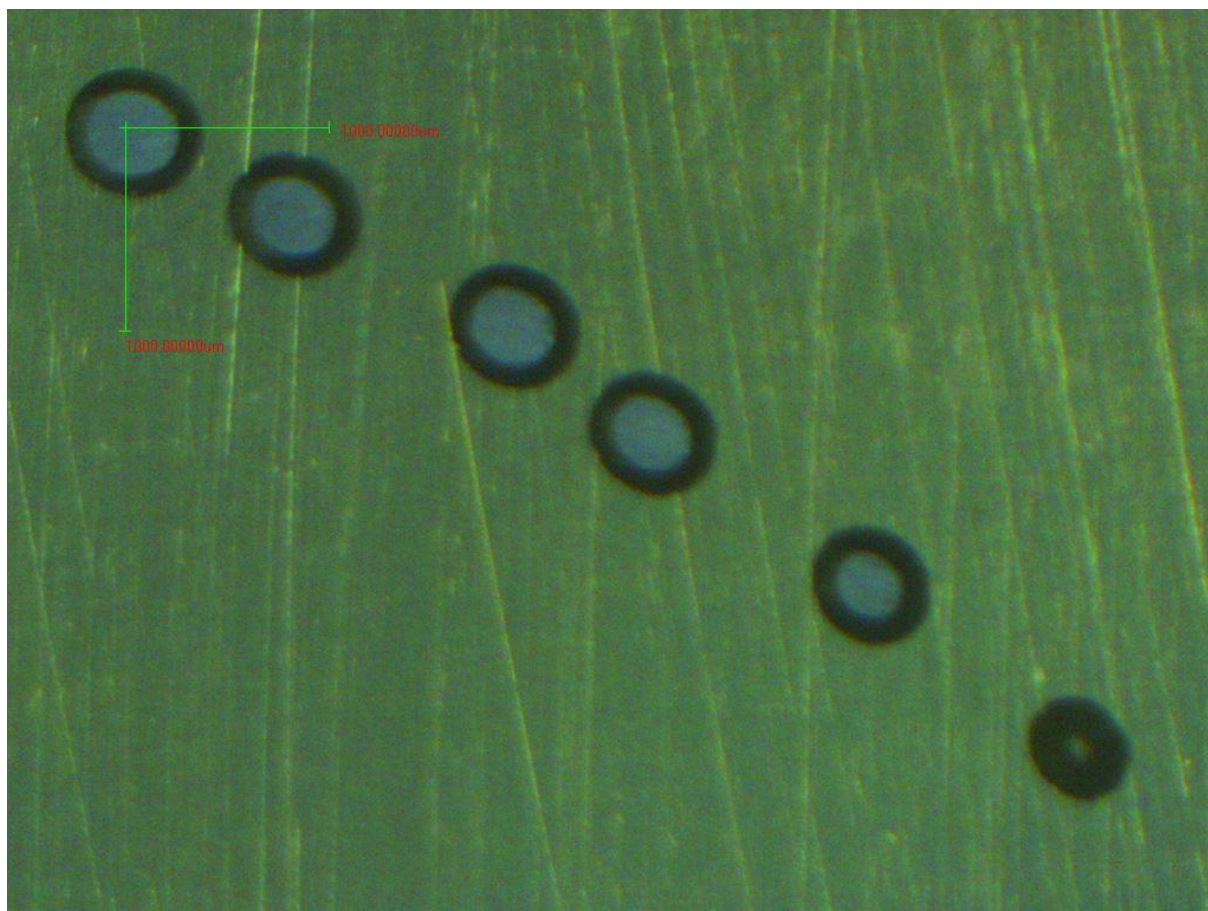
5.3 Ispitivanje trošenja mikroabrazijom

Za ispitivanje trošenja TiN prevlaka mikroabrazijom koristi se isti kalotest kao za ispitivanje debljine prevlake, ali s različitim vremenima trošenja, odnosno utiskivanja kuglice. Brzina vrtnje i promjer kuglice su isti kao i u prethodnom ispitivanju, 300 okretaja u minuti i 15 mm. Dobiven je niz otisaka okretanjem čelične kuglice oslonjene na površinu uzorka u trajanju od 10, 20, 30, 40, 50 i 60 sekundi pri čemu je svakih 10 sekundi dodana emulzija s dijamantnim česticama granulacije 1 μm . Zatim su uzorci analizirani na stereomikroskopu Mantis Elite Cam-HD, koji je prikazan na slici 5.8



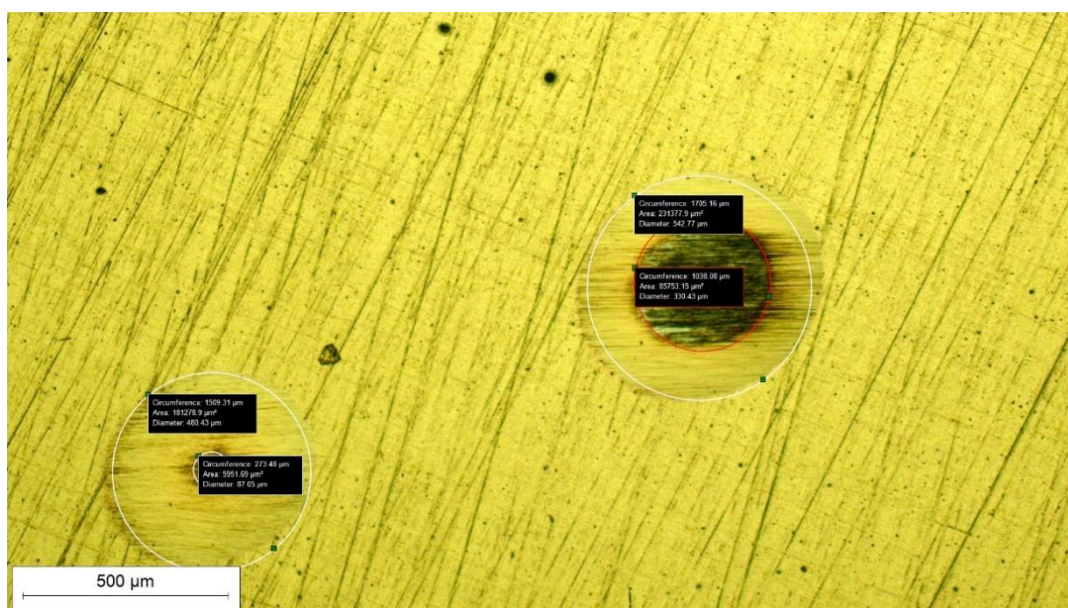
Slika 5.8 Uzorci na stereomikroskopu Mantis Elite Cam-HD

Niz otisaka na PACVD prevlaci, uvećanih 8 puta pomoću mikroskopa, je prikazan na slici 5.9. Sa slike se točno može vidjeti razlika u promjeru otiska ovisno o vremenu ispitivanja.

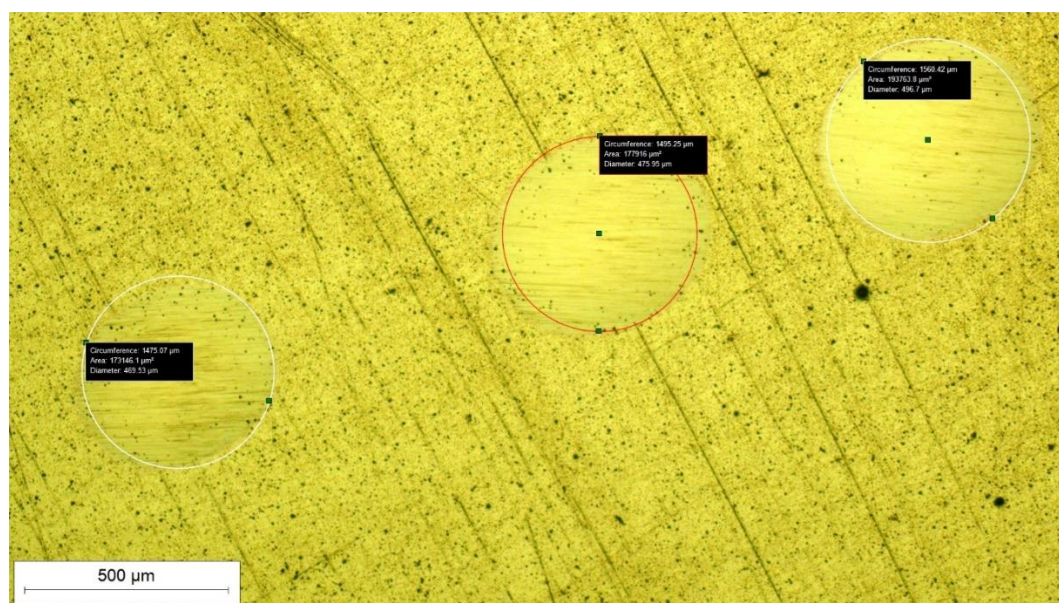


Slika 5.9 Niz otisaka dobiven kalotestom na PACVD prevlaci

Kako bi se moglo bolje utvrditi mikroabrazijsko trošenje potrebno je promatrati uvećane slike kalote trošenja i iz njih odrediti promjer kratera. Uvećane slike otisaka vidljive su na sljedećim slikama.

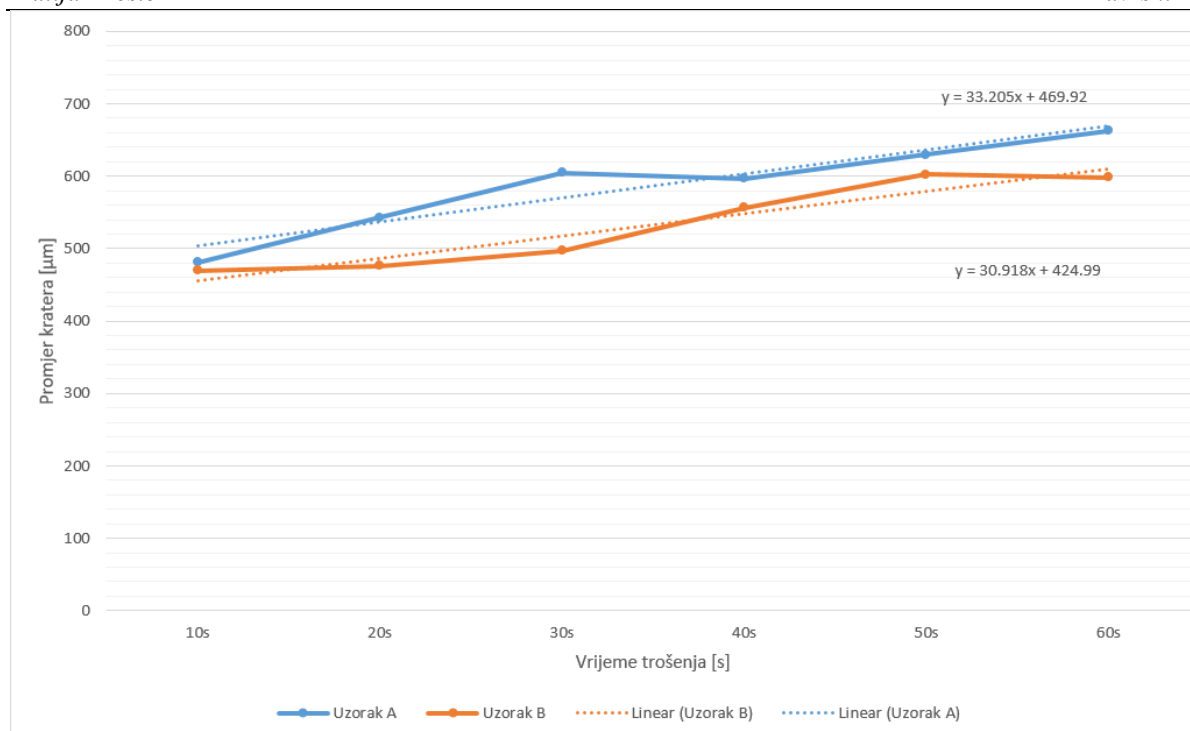


Slika 5.10 Otisci nakon 10 s i 20 s na uzorku A



Slika 5.11 Otisci od 10 do 30 s na uzorku B

Ovisnost promjera kratera o vremenu trošenja grafički su prikazani na slici 5.12, zajedno s jednačbama pravca koje opisuju matematički model trošenja.



Slika 5.12 Grafički prikaz mikroabrazijskog trošenja

Jednadžba pravca dobivena je linearnom regresijom. Nagib regresijskog pravca predstavlja vrijednost brzine mikroabrazijskog trošenja kako je prikazano u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti brzine trošenja

	Uzorak A	Uzorak B
Brzina trošenja [$\mu\text{m/s}$]	33,205	30,918

Iz rezultata prikazanih u tablici 5. slijedi da je brzina trošenja PACVD TiN prevlake veća nego kod PVD-a. Razlog tome može biti veća debljina prevlake na uzorku B. Također valja napomenuti da metoda mjerenja srednjeg promjera kratera nije u potpunosti mjerodavna, razlog tomu je što se može izmjeriti samo površina koja je uzrokovana mikroabrazijskim trošenjem. Snimanjem oblika udubljenja otisaka na profilometru dobio bi se trodimenzionalni profil istrošenog područja iz kojeg bi se primjenom računalnog programa mogao precizno odrediti volumen istrošenog materijala. Primjenom profilometrije dobili bi se točniji rezultati i potpuni uvid u mikroabrazijsko trošenje prevlake i brzinu gubitka mase prevlake na mjestu trošenja.

5.6 Diskusija rezultata

Kroz provedena ispitivanja može se utvrditi da TiN prevlaka prevučena PVD postupkom pokazuje bolja svojstva nego kada je prevučena PACVD postupkom. Uzorak B pokazuje znatno bolja svojstva prionjivosti koja su dokazana VDI 3198 ispitivanjem, naime na njemu su prisutne samo mikropukotine, dok su na uzorku A prisutne i delaminacije. Također pokazuje bolju otpornost na mikroabrazijsko trošenje. Uzorak A pokazuje malo lošija tribološka svojstva, ali treba uzeti u obzir da ima i manju debljinu prevlake nego uzorak B. Uzrok takve razlike svojstava je razlika u samom procesu prevlačenja. PACVD postupkom se dobiva drugačija mikrostruktura u usporedbi s PVD postupkom. Također utječu i zaostala naprezanja. Pod kutom od 45° iznos naprezanja je najmanji u slučaju neprevučenog čelika i kod čelika koji je prevučen PVD postupkom, dok je kod čelika koji je prevučen PACVD postupkom iznos nešto veći od iznosa pod kutom od 90°. Za uzorke nakon toplinske obrade (kaljenje i popuštanje), u metodi prevlačenja PVD-om dolazi do smanjenja zaostalih naprezanja od 73% što je značajna razlika, dok u metodi prevlačenja PACVD-om dolazi do smanjenja zaostalih naprezanja od tek 26% [24].

6. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja mehaničkih i triboloških svojstava PACVD TiN prevlake na čeliku 100Cr6 provedena su ispitivanja prionjivosti i debljine prevlake te ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje. Kao referentni uzorak korišten je čelik 100Cr6 prevučen prevlakom PVD TiN. Iz rezultata provedenih ispitivanja zaključuje se da je postignuta debljina PACVD prevlake 0,7 μm dok je debljina PVD TiN prevlake 1 μm . Obje prevlake imaju dobru adhezivost prema ispitivanju provedenom na temelju norme VDI 3198 . U pokusima trošenja mikroabrazijom na kalotestu s rotirajućom kuglicom prevlaka PACVD TiN pokazala je veću brzinu trošenja mjerenu povećanjem promjera kalote trošenja (33,205 $\mu\text{m/s}$) u odnosu na PVD TiN prevlaku (30,918 $\mu\text{m/s}$). Na temelju provedenih ispitivanja adhezivnosti i otpornosti na trošenje iste vrste prevlake TiN nanosene na istu podlogu od čelika za ležajeve 100Cr6 zaključuje se da je nastale razlike u svojstvima prevlake značajno utjecao postupak prevlačenja iz parne faze. U daljnjim ispitivanjima preporučuje se istražiti utjecaj temperature i vremena prevlačenja postupaka PVD i PACVD na adhezivnost i otpornost na trošenje prevlake TiN.

LITERATURA

- [1] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis: The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds; *Journal of Materials Processing Technology* vol.143–144, str. 481–485, 2003.
- [2] A J Gant, M G Gee: A review of micro-scale abrasion testing, 2011
- [3] M. Stoiber, J. Wagner, C. Mitterer, K. Gammer, H. Hutter, C. Lugmair, R. Kullmer: Plasma-assisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel; *Surface and Coatings Technology* vol. 174 – 175, str. 687–693, 2003
- [4] E. Badisch, M. Stoiber, G.A. Fontalvo, C. Mitterer: Low-friction PACVD TiN coatings: influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties; *Surface and Coatings Technology* vol. 174 – 175, str. 450–454, 2003
- [5] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer: Low-friction TiN coatings deposited by PACVD; *Surface and Coatings Technology* vol. 163 – 164, str. 451–456, 2003
- [6] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nobauer, Th. Muller, R. Kullmer: Industrial applications of PACVD hard coatings; *Surface and Coatings Technology* vol. 163 – 164, str. 716–722, 2003
- [7] M G Gee, A Gant, I Hutchings, R Bethke, K Schiffmann, K Van Acker, S Poulat, Y Gachon and J von Stebut: Ball Cratering or Micro-Abrasion Wear Testing of Coatings, 2002.
- [8] J.C.A Batista, C. Godoy, A. Matthews: Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings; *Tribology International* vol. 35, str. 363–372, 2002
- [9] M. Stoiber, M. Panzenbock, C. Mitterer, C. Lugmair: Fatigue properties of Ti-based hard coatings deposited onto tool steels; *Surface and Coatings Technology* vol. 142-144, str. 117-124, 2001.
- [10] Ch. Taschner, B. Ljungberg, V. Hoffmann, C. Vogta, A. Leonhardt: Deposition of TiN, TiC and TiAlN coatings by pulsed d.c. plasma enhanced chemical vapour deposition methods; *Surface and Coatings Technology* vol. 142-144, str. 823-828, 2001.
- [11] Shengli Ma, Yanhuai Li, Kewei Xu: Investigation on processing of industrial set-up plasma enhanced chemical vapor deposition with pulsed d.c. power; *Surface and Coatings Technology* vol. 131, str. 131-135, 2000.

- [12] Duk-Jae Kim, Young-Rae Cho, Myoung-Jae Lee, Jung-Mi Hong, Yoon-Kee Kim, Keun-Ho Lee: Properties of TiN–TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition; *Surface and Coatings Technology*, vol. 116–119, str. 906–910, 1999.
- [13] I. Dörfel, W. Österle, I. Urban, E. Bouzy, O. Morlok: Microstructural characterization of binary and ternary hard coating systems for wear protection. Part I: PVD coatings; *Surface and Coatings Technology* vol. 111, str. 199–209, 1999.
- [14] I. Dörfel, W. Österle, I. Urban, E. Bouzy, O. Morlok: Microstructural characterization of binary and ternary hard coating systems for wear protection Part II: Ti(CN) PACVD coatings; *Surface and Coatings Technology* vol. 116–119, str. 898–905, 1999.
- [15] I. M. Hutchings: Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach; *Tribology International*, vol. 31, str. 5–15, 1998
- [16] K.L. Rutherford, I.M. Hutchings: A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems; *Surface and Coatings Technology*, vol. 79, str. 231-239, 1996.
- [17] G. Nothnagel: Wear resistance determination of coatings from cross-section measurements of ball-ground craters; *Surface and Coatings Technology*, vol. 57, str. 151-154, 1993.
- [18] Asa Kassman, Staffan Jacobson, Lynn Erickson, Per Hedenqvist and Mikael Olsson: A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings; *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, str. 75—84
- [19] SEM i SEM-EDS analiza: <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>, 12.9.2023
- [20] Energy Dispersive Spectroscopy: <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/materials-science/eds-technology.html>, 12.9.2023
- [21] Metals Research: <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/materials-science/metals-research.html>, 12.9.2023
- [22] D.Landek: *Alatni materijali*, FSB, 2020
- [23] Titanium Nitrid coating, a look behind the sparkling golden look: <https://www.titaniumexposed.com/titanium-nitride-coating.html>, 9.9.2023
- [24] Leon Čižmek, Ispitivanje zaostalih naprezanja u prevlaci TiN na kaljenom čeliku 100Cr6, 2023
- [25] Research Gate: https://www.researchgate.net/figure/Representative-force-indentation-depth-curves-The-shallower-indentation-depth_fig2_324992544, 10.9.2023

[26] Tolerancija hrapavostipovršine:

https://hr.wikipedia.org/wiki/Tolerancija_hrapavosti_povr%C5%A1ine, 11.9.2023

[27] Profilometar: <https://en.wikipedia.org/wiki/Profilometer>, 11.9.2023