

# Tribološka i korozijska svojstva PACVD TiN prevlake na austenitnom nehrđajućem čeliku X5CrNiMo 17-12-2

---

**Vucelić, Bruno**

**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:235:708934>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Bruno Vucelić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**Tribološka i korozijska svojstva PACVD  
TiN prevlake na austenitnom  
nehrđajućem čeliku X5CrNiMo 17-12-2**

Mentor:

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

Student:

Bruno Vucelić

Zagreb, 2024.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu uz stručnu pomoć prof. dr. sc. Darka Landeka.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Darku Landeku na prenesenom znaju tijekom studija te podršci i korisnim informacijama prilikom izrade završnog rada.

Također upućujem zahvalu svojim roditeljima, sestri, djevojci, baki i didi i prijateljima koji mi pružaju najveću podršku tijekom studiranja.

Bruno Vucelić



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 / 24 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 24 –	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Bruno Vucelić** JMBAG: **0035232959**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Tribološka i korozivna svojstva PACVD TiN prevlake na austenitnom nehrđajućem čeliku X5CrNiMo17-12-2**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Tribological and corrosion properties of PACVD TiN coating on austenitic stainless steel X5CrNiMo17-12-2**

### Opis zadatka:

Nehrdajući austenitni čelici primjenjuju se u elementima strojeva, graditeljskim konstrukcijama i predmetima svakodnevne uporabe od kojih se traži dobra otpornost na koroziju, povećana žilavost, lijep izgled površine, postojanost pri povišenim temperaturama, nemagnetičnost, dobra oblikovljivost deformacijom i zavarljivost. Primjena ovih čelika u uvjetima djelovanja korozije i trošenja je ograničena zbog njihove niske tvrdoće i slabe otpornosti na trošenje. Primjenom tankih tvrdih prevlaka moguće je povećati tvrdoću i otpornost na abrazivno trošenje austenitnih nehrđajućih čelika pri čemu se mijenja i njihova otpornost na koroziju. U radu treba opisati PACVD postupak prevlačenja austenitnih nehrđajućih čelika i metode karakterizacije triboloških i korozivnih svojstava prevlake.

U eksperimentalnom dijelu rada treba provesti nanošenje prevlake PACVD TiN na ispitne uzorke od čelika X5CrNiMo17-12-2 na tri temperature prevlačenja te ispitati hrapavost površine, otpornost na mikroabraziju i točkastu koroziju prevučeni i ne prevučeni uzoraka. Na temelju rezultat ispitivanja predložiti optimalnu temperaturu PACVD postupka.

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

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.  
 2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.  
 3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.  
 2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.  
 3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Damir Godec

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	1
POPIS SLIKA .....	3
POPIS TABLICA.....	5
POPIS OZNAKA .....	6
SAŽETAK.....	7
SUMMARY .....	8
1. UVOD.....	9
2. SVOJSTVA I PRIMJENA ČELIKA X5CrNiMo 17-12-2.....	10
2.1 Sastav i mikrostruktura.....	10
2.2 Primjena i svojstva .....	12
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA .....	14
3.1 Postupci inženjerstva površina .....	14
3.2. Svrha primjene inženjerstva površina .....	15
3.3 Tipovi trošenja i oštećenja površine materijala.....	16
3.4 Postupci promjene svojstava površinskih slojeva .....	18
3.4.1 Prevlačenje iz parne faze.....	18
3.4.2 PVD postupak .....	19
3.4.3. CVD postupak.....	20
3.4.4 PACVD postupak.....	22
3.5 TiN prevlake nanese PACVD postupkom.....	26
4. METODE KARAKTERIZACIJE PREVLAKE .....	28
4.1 Određivanje hrapavosti površine TiN prevlake.....	28
4.2 Određivanje debljine prevlake kalotestom.....	29
4.3 Ispitivanje adhezivnosti.....	30
4.3.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema VDI 3198.....	31
4.3.2 Ispitivanje brazdanjem .....	32
4.4 Ispitivanje elektrokemijske korozije .....	33
4.4.1 Određivanje korozijskog potencijala.....	34
4.4.2 Određivanje polarizacijskog otpora .....	34
4.4.3 Ispitivanje cikličke polarizacije.....	35
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	37
5.1 Priprema uzoraka i provedba PACVD prevlačenja.....	37
5.2 Tribološka ispitivanja .....	41
5.2.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake .....	41
5.2.2 Ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje .....	44
5.2.3 Određivanje debljine TiN prevlaka .....	51
5.2.4 Određivanje hrapavosti površine TiN prevlaka .....	56
5.3 Elektrokemijska ispitivanja .....	62
5.3.1 Određivanje elektrokemijskog potencijala $E_{kor}$ .....	62
5.3.2 Ciklička polarizacija.....	64

---

6. ZAKLJUČAK.....	68
7. LITERATURA.....	69

## POPIS SLIKA

Slika 1: FCC rešetka [1] .....	10
Slika 2: Moguće mikrostrukture austenitnih nehrđajućih čelika [3] .....	12
Slika 3: Vrste prevlaka na osnovnom materijalu [5] .....	15
Slika 4: Osnovni mehanizmi trošenja materijala [9] .....	17
Slika 5: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površine [10] .....	18
Slika 6: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak [12] .....	20
Slika 7: Shematski princip CVD postupka [13] .....	21
Slika 8: Shematski prikaz PACVD postupka [13] .....	22
Slika 9: Usporedba temperature supstrata i debljine materijala za neke postupke modificiranja površina [13] .....	23
Slika 10: Shematski prikaz PACVD postupka [15] .....	24
Slika 11: Sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka u PACVD postupku [8] .....	27
Slika 12: Odvalno glodalo prevučeno TiN prevlakom [18] .....	27
Slika 13: Srednje aritmetičko odstupanje profila Ra [19] .....	28
Slika 14: Najveća visina profila Rz .....	28
Slika 15: Parametar $R_{max}$ [19] .....	29
Slika 16: Shematski prikaz kalotesta [21] .....	30
Slika 17: Princip Rockwell testa adhezivnosti [24] .....	31
Slika 18: Shematski prikaz testa brazdanjem [22] .....	32
Slika 19: Elektrokemijska ćelija [27] .....	33
Slika 20: Krivulja linearne polarizacije [26] .....	34
Slika 21: Dijagram cikličke polarizacije za metal sklon točkastoj koroziji [28] .....	36
Slika 22: Dimenzije uzorka za prevlačenje .....	37
Slika 23: Prikaz uzorka prije prevlačenja i nakon prevlačenja uz različite vrijednosti parametara .....	39
Slika 24: Mikroskopska kamera Toolcraft [30] .....	40
Slika 25: Kalotester TRIBOtechnic korišten za određivanje mikroabrazijskog trošenja TiN .....	44
Slika 26: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A11 ....	45
Slika 27: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A12 ....	46
Slika 28: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A13 ....	46
Slika 29: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka B .....	47
Slika 30: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka C .....	47
Slika 31: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka D .....	48
Slika 32: Usporedba srednjih vrijednosti promjera i površina kalota za sve ispitne uzorke ....	51
Slika 33: Promjer i površina za uzorak A11 .....	52
Slika 34: Promjer i površina za uzorak A12 .....	52
Slika 35: Promjer i površina za uzorak A13 .....	53
Slika 36: Promjer i površina za uzorak B .....	53
Slika 37: Promjer i površina za uzorak C .....	54
Slika 38: Promjer i površina za uzorak D .....	54
Slika 39: Usporedba debljine prevlake za sve ispitne uzorke u histogramu .....	55
Slika 40: Provjera točnosti uređaja sa etalonom hrapavosti .....	56
Slika 41: Izmjereni parametri hrapavosti za ispitne uzorke s prevlakom PACVD TiN i polaznu neprevučenu površinu .....	57
Slika 42: Profil uzorka A01 .....	59
Slika 43: Profil uzorka A11 .....	59
Slika 44: Profil uzorka A12 .....	59



---

Slika 45 Profil uzorka A13 .....	60
Slika 46 Profil uzorka B .....	60
Slika 47 Profil uzorka C .....	60
Slika 48 Profil uzorka D .....	61
Slika 49: Ispitni uzorak uronjen u elektrolit i ispitivan u elektrokemijskoj ćeliji .....	62
Slika 50: Rezultati ispitivanja elektrokemijskog potencijala za sve ispitne uzorke.....	63
Slika 51: Dijagrami cikličke polarizacije ispitnih uzoraka u 3,5 % otopini NaCl .....	64

---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1: Kemijski sastav čelika X5CrNiMo 17-12-2 prema normi EN 10088-2:2005 .....	11
Tablica 2: Sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka u PACVD postupku [8] .....	24
Tablica 3: Parametri PACVD prevlačenja ispitnih uzoraka.....	38
Tablica 4: Volumni protoci plinova, napon i snaga u komori za prevlačenje.....	38
Tablica 5: Osnovna svojstva mikroskopske kamere .....	39
Tablica 6: Rezultati VDI 3198 ispitivanja za ispitne uzorke .....	41
Tablica 7: Parametri postupka mikroabrazijskog trošenja na kalotesteru.....	44
Tablica 8: Dimenzije trošenih površina za različite uzorke nakon provedenog ispitivanja.....	49
Tablica 9: Aritmetičke sredine promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje .....	50
Tablica 10: Rezultati debljine prevlake za sve ispitne uzorke .....	55
Tablica 11: Izmjereni parametri hrapavosti za ispitne uzorke .....	57
Tablica 12: Korozijski potencijali uzoraka s prevlakom PACVD TiN.....	63
Tablica 13: Elektrokemijski potencijali PACVD TiN uzoraka ispitani cikličkom polarizacijom .....	65
Tablica 14: Mikroskopski prikaz prevučeni uzoraka nakon korozijskog ispitivanja.....	65

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
<i>A</i>	mm <sup>2</sup>	Površina
<i>Ekor</i>	V	Korozijski potencijal
<i>Eok</i>	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
<i>Epit</i>	V	Potencijal pojave pittinga
<i>Ezpit</i>	V	Zaštitni potencijal pri pojavi pittinga
<i>F<sub>N</sub></i>	N	Normalna sila
<i>F<sub>T</sub></i>	N	Tangencijalna sila
HRC		Tvrdoća po Rockwellu
HV		Tvrdoća po Vickersu
<i>I</i>	A	Jakost struje
<i>P</i>	W	Snaga
<i>R</i>	mm	Polumjer
<i>Ra</i>	μm	Srednje aritmetičko odstupanje mjenog profila
<i>Rmax</i>	μm	Najveća visina neravnina profila
<i>Rp</i>	μm	Maksimalna visina izbočine profila
Rp0,2	N/mm <sup>2</sup>	Granica razvlačenja
<i>Rv</i>	μm	Maksimalna dubina udubljenja profila
<i>Rz</i>	μm	Maksimalna visina profila
<i>U</i>	V	Napon
<i>d</i>	mm	Promjer
<i>e</i>	mm	Debljina prevlake
<i>j</i>	A/mm <sup>2</sup>	Gustoća struje
<i>ln</i>	mm	Duljina vrednovanja
<i>lr</i>	mm	Referentna duljina
<i>n</i>	okr min <sup>-1</sup>	Brzina rotacije
<i>qv</i>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	Volumni protok
<i>t</i>	s	Vrijeme
<i>θ</i>	°C	Temperatura

---

**SAŽETAK**

U radu su provedena ispitivanja triboloških i korozijskih svojstava austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo 17-12-2 prevučenog prevlakom PACVD TiN na temperaturama 500°C, 520°C, 540°C, 560°C uz vremena prevlačenja 6 i 8 sati. Na prevučnim uzorcima provedeno je određivanje debljine prevlake kalotetsom, ispitivanje adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198:1992, određivanje elektrokoemijskog potencijala, ispitivanje otpornosti na točkastu koroziju i ispitivanje otpornosti na mikroabraziju na kalotestu sa slobodno rotirajućom kuglicom obloženom suspenzijom s dijamantnim zrcima. Iz rezultata ispitivanja zaključeno je da se uz temperaturu PACVD postupka od 500°C uz vrijeme prevlačenja od 6 ili 8 sati može postići najbolja otpornost trošenju i otpornost rupičastoj koroziji uz potrebu za budućom optimizacijom parametara kojom će se postići poboljšanje prionjivosti prevlake PACVD TiN na podlozi ispitivanog čelika X5CrNiMo 17-12-2.

Ključne riječi: austenitni nehrđajući čelik, X5CrNiMo 17-12-2, otpornost na točkastu koroziju, otpornost na mikroabraziju, PACVD TiN.

---

**SUMMARY**

Tribological and corrosion tests of austenitic stainless steel X5CrNiMo 17-12-2 coated with PACVD TiN at temperatures of 500°C, 520°C, 540°C, 560°C with coating times of 6 and 8 hours were performed in this paper. On the coated samples, the thickness of the coating was determined with a calotest, the adhesion test of the coating according to the VDI 3198:1992 norm, the determination of the electrochemical potential, the test of resistance to pitting corrosion and the test of resistance to microabrasion on the calotest with a freely rotating ball coated with a suspension with diamond grains. From the test results, it was concluded that with a temperature of the PACVD process of 500°C and a coating time of 6 or 8 hours, the best wear resistance and resistance to pitting corrosion can be achieved, with the need for future parameter optimization that will improve the adhesion of the PACVD TiN coating on the tested steel substrate. X5CrNiMo 17-12-2.

Key words; austenitic stainless steel, X5CrNiMo 17-12-2, resistance to pitting corrosion, microabrasion resistance, PACVD TiN.

## 1. UVOD

Austenitni nehrđajući čelici su skupina legura koja ima vrlo dobru otpornost na koroziju uz povoljnu kombinaciju mehaničkih svojstava. Izuzev korozijske postojanosti koju postižu stvaranjem pasivnog filma na površini, najviše se primjenjuju zbog visoke čvrstoće, dobre oblikovljivosti i postojanosti na povišenim temperaturama. Zbog navedenih prednosti, austenitni nehrđajući čelici imaju širok spektar primjene, kao što su: medicinska, prehrambena, petrokemijska i farmaceutska industrija te industrija robe široke potrošnje i bijele tehnike. Austenitni čelik X5CrNiMo 17-12-2 koji se ispituje u radu ponajviše se koristi u prehrambenoj, farmaceutskoj industriji i za postrojenja u morskom okruženju. Nedostatak u primjeni ispitivanog čelika je njegova nedovoljna otpornost na trošenje, posebno abrazijom i adhezijom. Nanošenjem triboloških prevlaka, može se povećati otpornost na trošenje, što je predmet ispitivanja u radu. U teorijskom dijelu prikazat će se i osnovna svojstva nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 i nanošenje prevlake TiN postupkom plazmom potpomognutog kemijskog taloženja iz parne faze (PACVD).

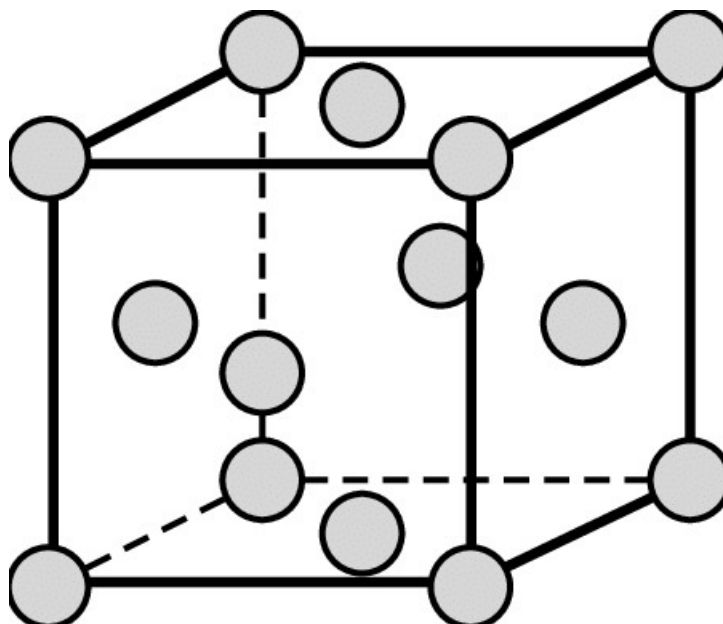
Tvrde prevlake poput TiN koriste se za prevlačenje alata za rezanje i oblikovanje, pri čemu prevlake pružaju izvanrednu otpornost na trošenje. Kod prevlačenja austenitnog nehrđajućeg čelika PACVD TiN povećava otpornost na trošenje i otpornost na trošenje.

U eksperimentalnom dijelu rada istražiti će se utjecaj parametara PACVD postupka na svojstva prevlake TiN na uzorcima od nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2. Kako bi se provjerila otpornost na trošenje uzorka, provest će se i postupci karakterizacije uzorka poput: ispitivanja mikroabrazije, ispitivanja adhezivnosti, određivanja hrapavosti, određivanja debljine prevlake, kao i postupci ispitivanja otpornosti na točkastu koroziju.

## 2. SVOJSTVA I PRIMJENA ČELIKA X5CrNiMo 17-12-2

### 2.1 Sastav i mikrostruktura

Austenitni čelici su nemagnetska vrsta čelika koji u svojoj strukturi sadrže visoke razine kroma i nikla, a niske razine ugljika. Austenitni čelici u svojoj mikrostrukturi imaju FCC rešetku, koja je prikazana na slici 1.



Slika 1: FCC rešetka [1]

Do nastanka FCC kristalne rešetke dolazi kada se leguri doda dovoljna količina nikla (8-10 %). Udio od 8 % je minimalna količina nikla koja se može dodati nehrđajućem čeliku koji već sadrži 18 % kroma, kako bi se ferit u potpunosti pretvorio u austenit. Budući da topljivost ugljika u austenitu na sobnoj temperaturi ne prelazi 0,04 %, višak je vezan u precipitiranim kromovim karbidima i stoga se austenitni nehrđajući čelici često legiraju elementima koji tvore karbide kao što su titanij (Ti) i niobij (Nb).

Ukupni maseni udio gamagenih legiranih elemenata uglavnom prelazi 8 %. Ugljik, iako nije legirni element također promiče austenitnu mikrostrukturu, a dodaje se i zato što povisuje otpornost na puzanje. [2]

Austenitnim nehrđajućim čelicima mogu se dodavati i još neki elementi kao što su :

- bakar
- molibden
- volfram
- aluminij
- tantal

s ciljem poboljšanja nekih mehaničkih svojstava, povećanja otpornosti na neki oblik korozije i poboljšanja obradivosti.

Tablica 1 prikazuje kemijski sastav čelika X5CrNiMo17-12-2, odnosno udio elemenata.

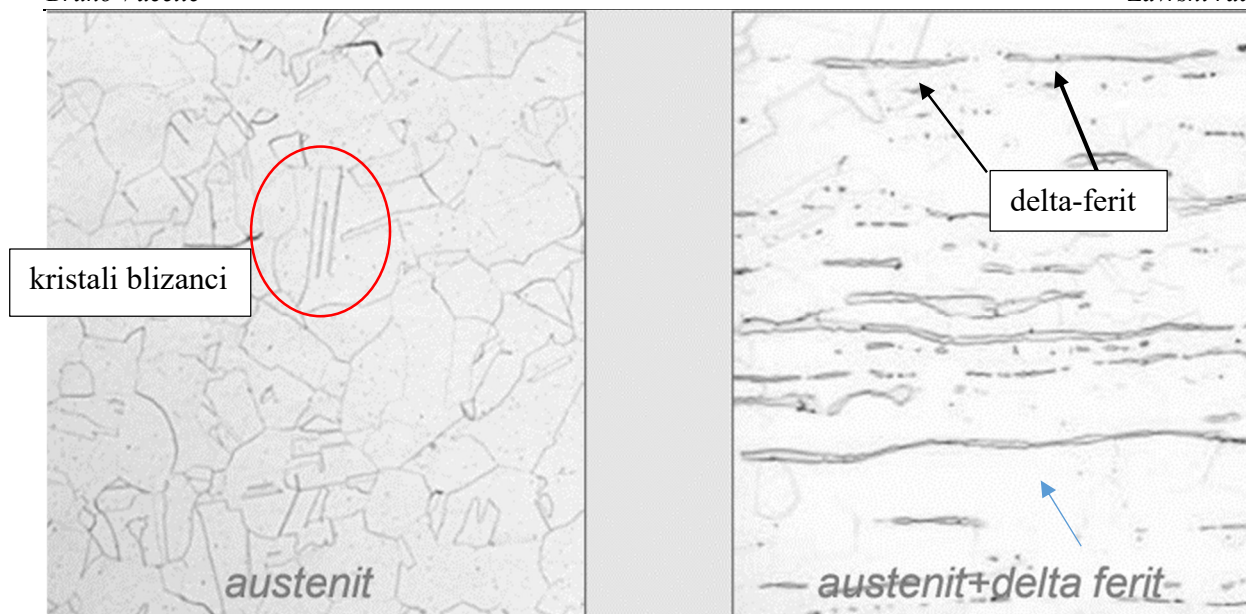
**Tablica 1: Kemijski sastav čelika X5CrNiMo 17-12-2 prema normi EN 10088-2:2005**

Udio legirnog elementa, % mase							
C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
0,05	16-18	10-14	2-3	2	0,7	0,045	0,03

S obzirom da je ovom čeliku dodano 2 do 3% molibdena, izražena će biti postojanost na koroziju, osobito u morsko okolišu ili u drugim slanim medijima. Legiranje molibdenom s druge strane prilično utječe na cijenu čelika, stoga će ovakav nehrđajući čelik biti znatno skuplji.

Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika jasno je prepoznatljiva pod elektronskim mikroskopom. Postoje dvije moguće varijante njihove mikrostrukture, ovisno o prisutnim fazama; austenit, austenit i delta-ferit. Te dvije mikrostrukture prikazane su na slici 2.





**Slika 2: Moguće mikrostrukture austenitnih nehrđajućih čelika [3]**

Na lijevoj strani Slike 2 jasno se mogu razaznati poligonalna zrna austenita i paralelne crte koje označavaju „kristale blizance“. Takva mikrostruktura osigurava dobru otpornost na koroziju i visoku žilavost, ali povećava vjerojatnost nastajanja toplih pukotina. [4]

Ako imamo veliku brzinu hlađenja sa određenih viših temperatura, potiče se promjena jednog dijela austenita u delta-ferit, koji je na desnoj strani Slike 2 prikazan debljim, neravnim krivuljama. Delta-ferit, koji se zadržava sve do sobne temperature, smanjuje otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu, smanjuje istežljivost i žilavost, otežava toplu preradu, povećava opasnost od nastanka sigma faze na povišenoj temperaturi. [3] Već više od 10 % delta-ferita u mikrostrukтури može smanjiti mogućnost obrade u toplom stanju.

## 2.2 Primjena i svojstva

Čelik X5CrNiMo17-12-2 prema američkom standardu još ima i oznaku AISI 316, a prema normi EN 10027-2 iz 1991. god. ima brojčanu oznaku 1.4401.

S obzirom na dodatak molibdena, taj čelik se može koristiti u okruženju mora i drugih slanih medija. Stoga su neki primjeri korištenja čelika X5CrNiMo17-12-2 sljedeći:

- prehrambena industrija
- pregrade i ograde na morskoj obali
- kemijska i petrokemijska industrija

- 
- konstrukcije na brodovima i u primorskim krajevima
  - tlačni ventili.

Čelik X5CrNiMo17-12-2 izuzev dobre otpornosti na koroziju, ima i vrlo dobra mehanička svojstva. Valja spomenuti tvrdoću do 260 HV, granicu razvlačenja  $R_{p0,2}$  od minimalno 205 MPa i istezljivost od 44%. [3] Zbog jako niskog sadržaja ugljika ovaj čelik ima i vrlo dobru otpornost na koroziju u zavarenim konstrukcijama. Kao neke od bitnijih karakteristika austenitnih nehrđajućih čelika koje i čelik X5CrNiMo17-12-2 ima, valja spomenuti i vrlo dobru žilavost na niskim temperaturama i dobru otpornost na puzanje pri povišenim temperaturama, što dodatno proširuje mogućnost upotrebe ovog čelika.

### 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA

#### 3.1 Postupci inženjerstva površina

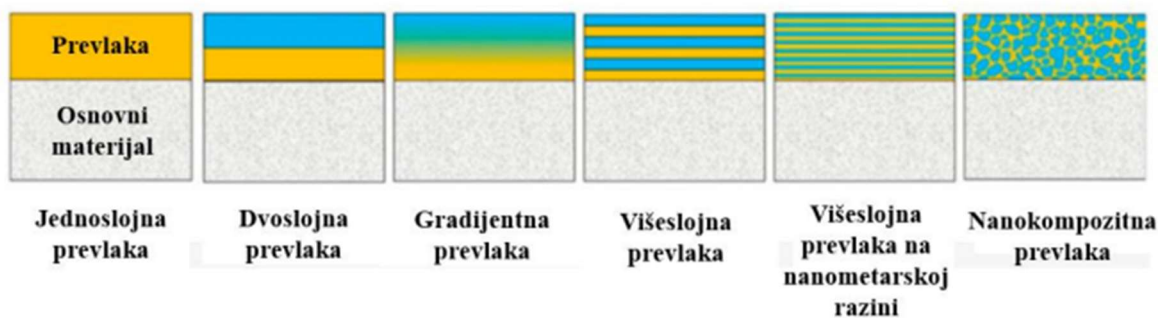
Kod alata i dijelova strojeva koji su u kontaktu sa raznim materijalima, medijima ili su pod opterećenjem uobičajena je pojava postepeno trošenje, odnosno smanjenje triboloških svojstava, jednako kao i mehaničkih i korozijskih svojstava. S obzirom da je u suvremenoj industriji postalo neekonomično zamjenjivati dijelove strojeva i alate novima nakon istrošenja, sve više se poseže za postupcima koji produljuju trajnost proizvoda i postojanost njegovih svojstava uz prihvatljivi trošak.

Takvim problemima i njihovim rješavanjem bavi se znanstvena disciplina inženjerstva površina. Inženjerstvo površina proučava postupke modificiranja ili prevlačenja površine određenog strojnog dijela kako bi se poboljšala njegova tribološka i svojstva i postojanost na koroziju. [4]

Područje primjene inženjerstva površina je vrlo široko te je primjenjivo u gotovo svim granama industrije. Razlog tome je činjenica da je primjenjivo na više vrsta osnovnog materijala, kao što su:

- metali
- polimeri
- keramika
- kompoziti
- staklo
- poluvodiči.

Na slici 3 ispod shematski su prikazane vrste prevlaka. Najčešće korišteni tip prevlake u današnjoj industriji je višeslojna prevlaka, nastala kombiniranjem jedne ili više pozitivnih karakteristika svakog od slojeva. Na taj način se učinak alata još više poboljšava, što ovu vrstu prevlake čini vrlo traženom. [5]



Slika 3: Vrste prevlaka na osnovnom materijalu [5]

### 3.2. Svrha primjene inženjerstva površina

Materijali koji su obrađeni postupcima inženjerstva površina mogu imati poboljšana tribološka, optička, električna, kemijska i magnetska svojstva. Izvrstan način za smanjenje trenja i poboljšavanja otpornosti na trošenje materijala je primjena slojeva na dijelove strojeva i alate. Osnovna svrha primjene slojeva je produljenje vijeka trajanja, no javljaju se i drugi ciljevi, primjerice: [6]

- Poboljšana otpornost na trošenje alata na koje su nanoseni slojevi može se iskoristiti za povećanje posmaka i brzine rezanja, što utječe na povećanu produktivnost čak i više nego na produljenje vijeka trajanja alata
- Smanjeno trenje će utjecati i na manje trošenje energije. U nekim slučajevima zbog smanjenog trenja možda neće biti potrebno podmazivanje ili hlađenje.
- Povećano ili kontrolirano trenje u nekim će slučajevima imati značajne koristi kao na primjer kod kočnica, itd.

S druge strane, postoje i situacije u kojima primjena slojeva nije poželjna, primjerice:

- Postupak nanošenja slojeva gotovo uvijek se obavlja uz značajno unošenje topline u podlogu. Time se mogu promijeniti svojstva osnovnog materijala, stoga se i sužava izbor osnovnog materijala.
- Pojavljuje se rizik od galvanske korozije kada se nanosi sloj na metalnu podlogu
- Dobra tribološka svojstva često zahtijevaju visoke vrijednosti tvrdoće i žilavosti podloge.

Kako i sve ostale proizvodne tehnologije, tako i postupci inženjerstva površina također predstavljaju opasnost za zdravlje i okoliš. Kako su nacionalni i međunarodni zakoni vezani za zdravlje i sigurnost sve stroži, razvijen je niz modernih i novih postupaka inženjerstva površina (npr. kemijsko prevlačenje iz parne faze). Iako su zdravstveni i sigurnosni problemi uključeni u već zastarjele postupke inženjerstva površina (npr. galvanizacija), u velikoj mjeri su smanjeni na minimum u novijim procesima. [7]

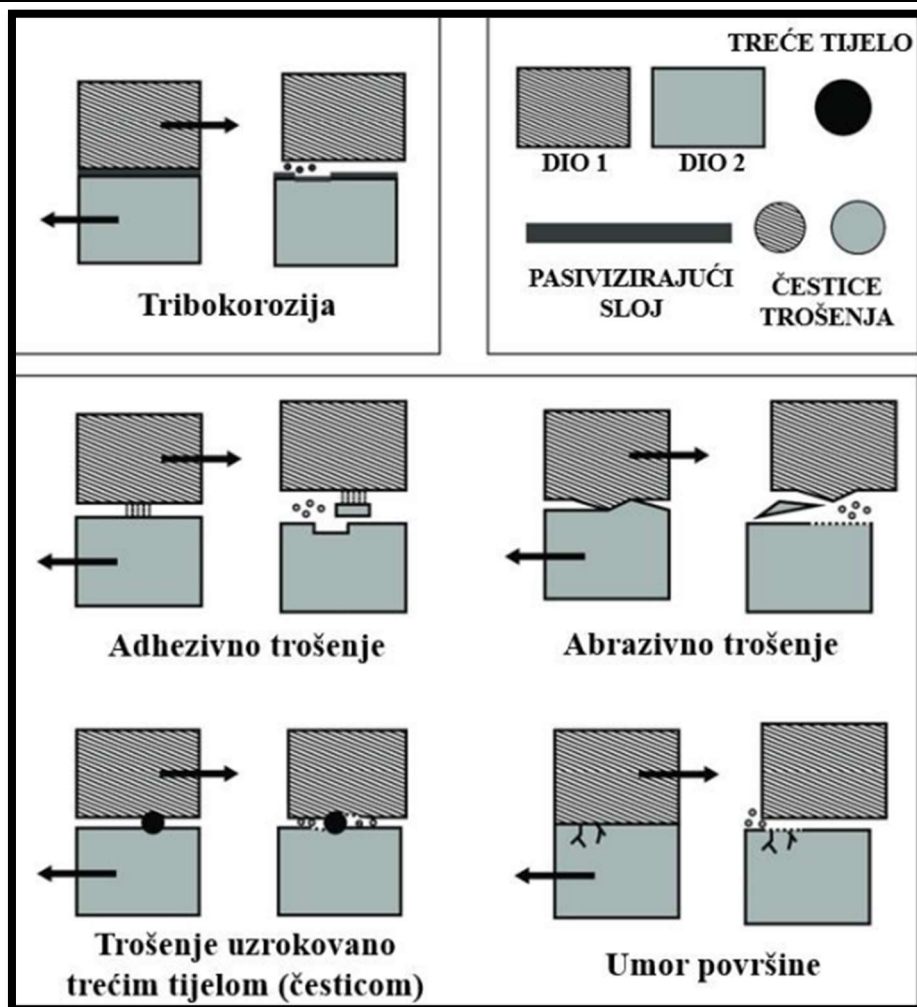
### 3.3 Tipovi trošenja i oštećenja površine materijala

S obzirom da je vanjski sloj najčešće u kontaktu sa drugim predmetima, on će biti u aktivnom procesu trošenja i na njemu će nastati prvi znakovi trošenja i degradacije.

Pod osnovnim vrstama trošenja i oštećenja površine materijala, navest će se sljedeće [8]:

- Promjena mikrostrukture i svojstava površine (može biti potaknuta npr. starenjem, toplinskim umorom ili pogrubljenjem zrna),
- Plastična deformacija vanjskog sloja (najčešće zbog zaostalih naprezanja, a prati je promjena mjera te oblika),
- Površinske pukotine (nastaju zbog umora materijala uslijed mehaničkih i toplinskih utjecaja),
- Nataljivanje i navarivanje (strani ili pomoćni materijali stvaraju sloj na površini alata),
- Korozija (kemijski ili elektrokemijski tip korozije),
- Postupci trošenja materijala na površini (zbog abrazivnog djelovanja, tribokorozije ili adhezije).

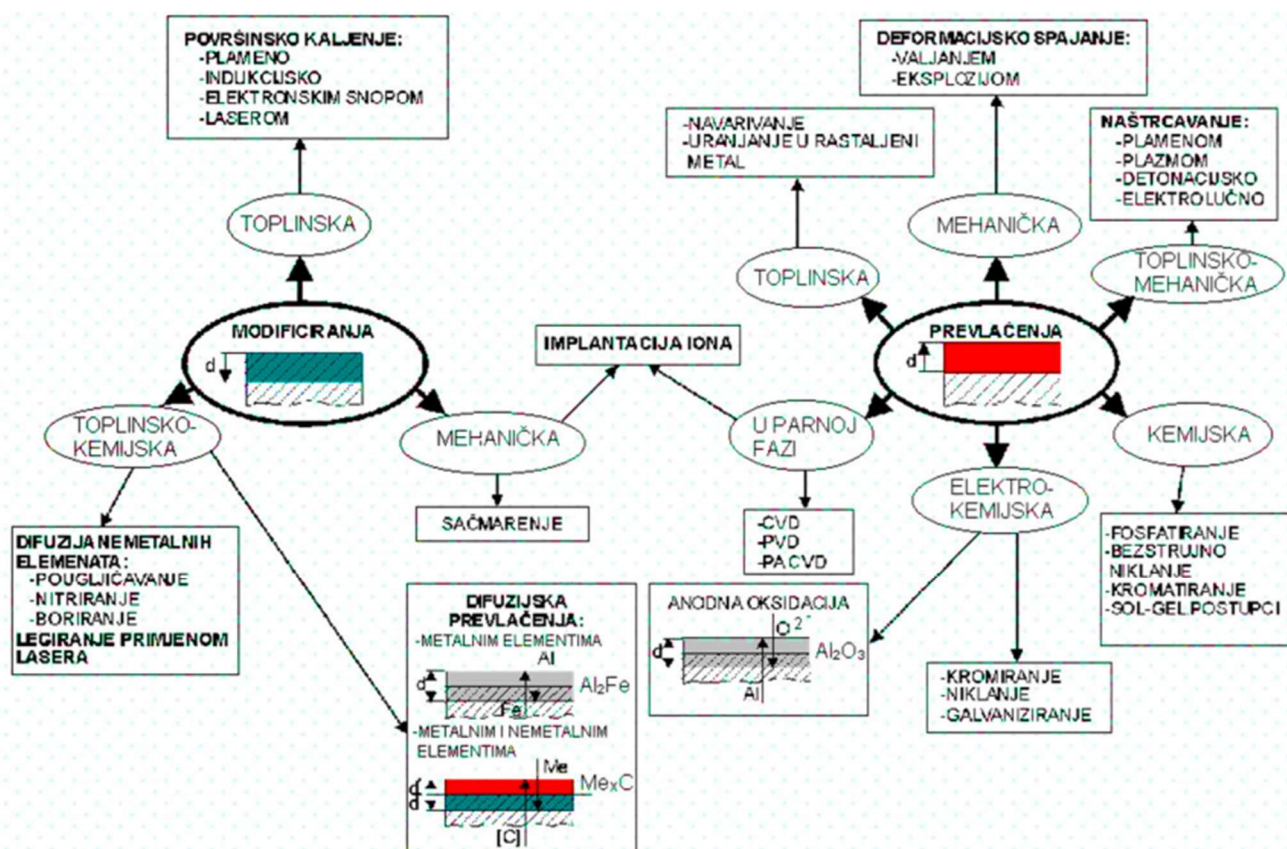
Posljednje navedeni, osnovni mehanizmi trošenja, ilustrirani su na slici 4.



Slika 4: Osnovni mehanizmi trošenja materijala [9]

### 3.4 Postupci promjene svojstava površinskih slojeva

U eksperimentalnom dijelu rada koristi se PACVD postupak koji pripada u toplinske postupke prevlačenja u parnoj fazi. Stoga će se nadalje dati opširniji uvid u ostale postupke promjene svojstava površinskih slojeva. Na slici 5 sistematizirani su postupci toplinske obrade površine.



Slika 5: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površine [10]

#### 3.4.1 Prevlačenje iz parne faze

Postupci prevlačenja iz parne faze dijele se na:

- PVD postupke (fizikalno prevlačenje iz parne faze)
- CVD postupke (kemijsko prevlačenje iz parne faze)
- PACVD postupke (plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze)

### 3.4.2 PVD postupak

PVD (eng., PVD – Physical Vapour Deposition) označava fizikalni postupak prevlačenja iz parne faze. Materijal koji se taloži, dobiven na fizikalni način, prenosi se iz čvrste faze (naparivanjem ili naprašivanjem) u parnu fazu. Proces se odvija isključivo u vakuumu. Shematski prikaz vakuumske komore i principa nanošenja prevlake PVD postupkom prikazan je na slici 6. Ovim se postupkom mogu postići tanke prevlake od gotovo svih elemenata.

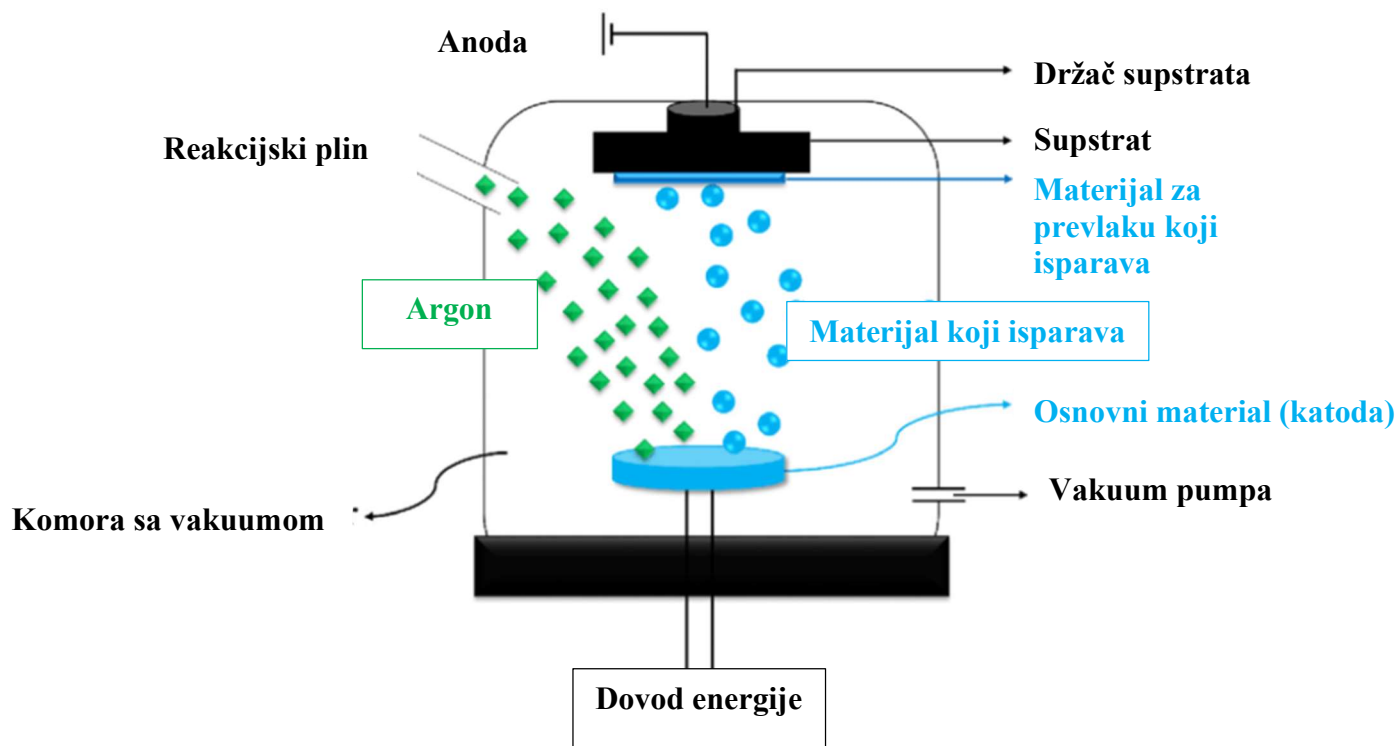
PVD postupak je sličan CVD-u, no razlikuju se u tome što se u PVD postupku taloženi materijal transformira iz krute faze u parnu fazu, dok se kod CVD postupka već uvodi u parnoj fazi u reakcijsku komoru. Nadalje su navedena četiri koraka koji slijede u PVD postupku: [11]

- 1) isparavanje materijala koji će se taložiti pomoću izvora visoke energije kao što je snop elektrona ili iona – time isparavaju atomi s površine,
- 2) prijenos pare do podloge koju treba prevući,
- 3) reakcija između metalnih atoma i odgovarajućeg reaktivnog plina (kao što je kisik, dušik ili metan) tijekom faze transporta,
- 4) taloženje prevlake na površini osnovnog materijala.

Primjena PVD postupka je izuzetno široka zbog mogućnosti korištenja gotovo svih vrsta anorganskih materijala, kao i nekih organskih materijala.

Jedna od ključnih primjena PVD-a je u industriji alata i uređaja za rezanje. Nanošenjem tankog sloja tvrdog materijala poput titana ili nitrida na površinu alata, povećava se otpornost na trošenje i produžuje životni vijek alata. Također, PVD se koristi u proizvodnji optičkih prevlaka, gdje se tanki slojevi materijala nanose na leće ili staklo radi smanjenja refleksija i poboljšanja optičkih svojstava.





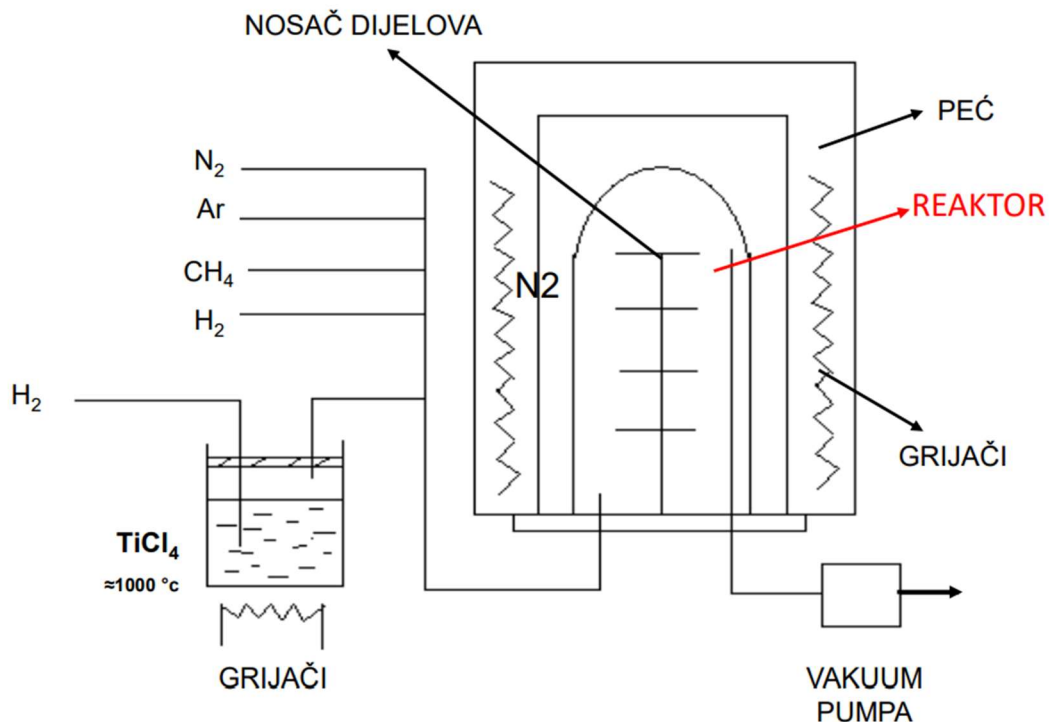
Slika 6: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak [12]

### 3.4.3. CVD postupak

Kemijsko taloženje plinom (eng. CVD – Chemical Vapour Deposition) je tehnika koja se koristi za nanošenje tankih slojeva materijala na površinu različitih supstrata. Ovaj postupak se temelji na kemijskim reakcijama između plinskih reagensa u kontroliranom okolišu kako bi se formirao tanki film materijala na površini supstrata.

Jedan od ključnih faktora u CVD postupku je temperatura. Uobičajeno, temperature se kreću u rasponu od 500°C do 1200°C, ovisno o materijalu i primjeni. Visoke temperature su ključne za poticanje kemijskih reakcija i stvaranje željenog filma na površini supstrata.

Sam postupak CVD-a uključuje nekoliko koraka. Prvo, plinski reagensi se unose u reakcijsku komoru gdje dolaze u kontakt s površinom supstrata. Pod utjecajem visokih temperatura, ovi reagensi reagiraju međusobno i stvaraju tanki film materijala na površini supstrata. Važno je precizno kontrolirati reakcije kako bi se postigla željena debljina i svojstva filma. Shema provedbe CVD postupka prikazana je na slici 7:



**Slika 7: Shematski princip CVD postupka [13]**

Primjena CVD postupka je široka i raznolika. U elektroničkoj industriji, CVD se koristi za primjenu slojeva poluvodičkih materijala na čipovima radi stvaranja provodnih ili izolacijskih slojeva. Također, u proizvodnji optičkih vlakana, CVD se koristi za nanošenje tankih slojeva stakla unutar vlakana kako bi se poboljšala optička svojstva.

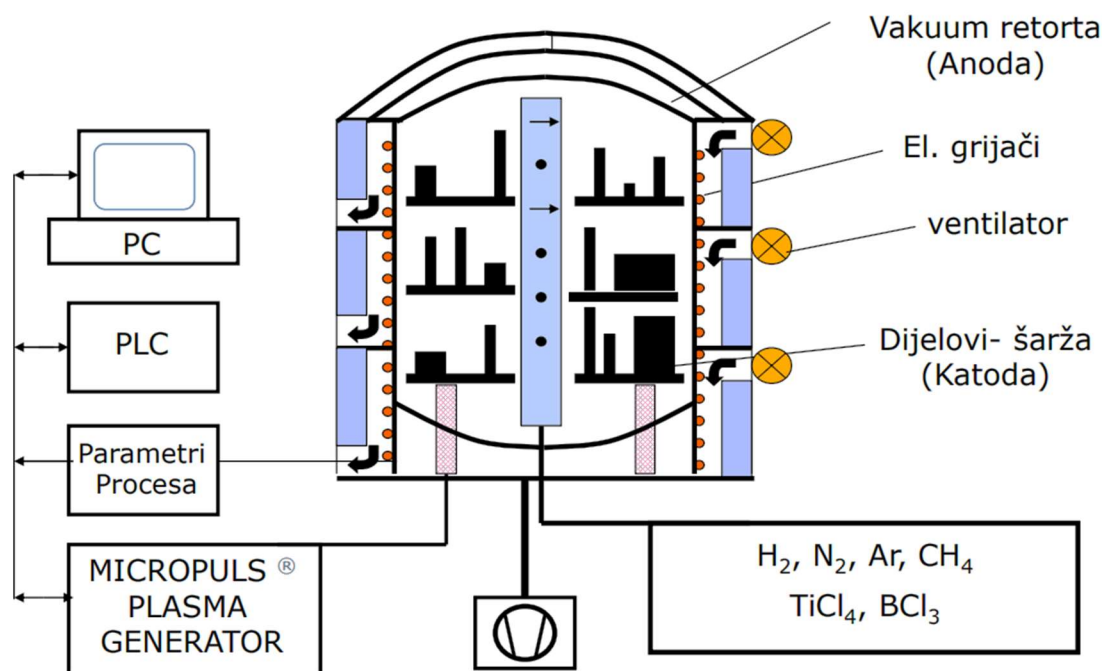
Osim toga, CVD se primjenjuje i u proizvodnji zaštitnih prevlaka. Na primjer, u automobilskoj industriji se koristi za nanošenje zaštitnih slojeva na dijelovima motora radi povećanja otpornosti na koroziju ili abraziju.

CVD postupak ostaje ključna tehnologija u raznim industrijama, omogućavajući napredak i razvoj novih materijala i proizvoda koji zadovoljavaju zahtjeve suvremenog tržišta.

### 3.4.4 PACVD postupak

PACVD (eng. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), tj. plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze razvijeno je na temelju CVD postupka tijekom kojeg je materijal koji se prevlači izložen utjecaju jednoga ili više reakcijskih plinova, u prisutnosti plazme (djelomično ioniziranog plina koji sadrži slobodne elektrone), koji reagiraju ili se razgrađuju na površini stvarajući prevlaku. Djelovanjem plazme povećava se brzina kemijskih reakcija na površini podloge. [14]

Ova metoda proširuje koncept kemijskog taloženja plinom (CVD) integrirajući plazmu, što rezultira poboljšanom adhezijom i svojstvima sloja. Na slici 8 shematski je prikazan princip PACVD postupka.

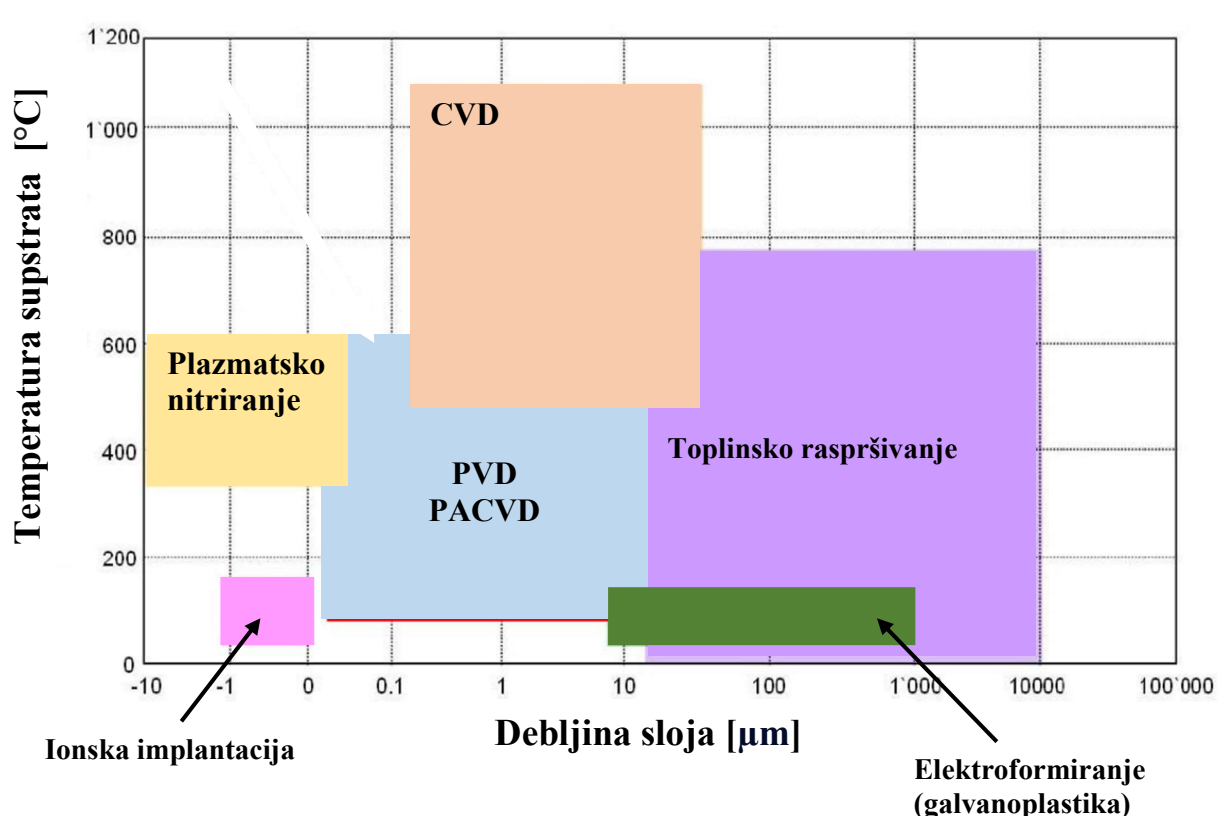


Slika 8: Shematski prikaz PACVD postupka [13]

Proces PACVD-a obuhvaća nekoliko koraka. Prvo, supstrat se postavlja unutar reakcijske komore koja je ispunjena plinom podložnom plazmi. Zatim se koristi električno polje visoke energije kako bi se plin ionizirao i stvorila plazma. Plazma omogućuje razgradnju plinskih reagensa i stvaranje aktivnih radikala koji reagiraju na površini supstrata, formirajući tanki film materijala.

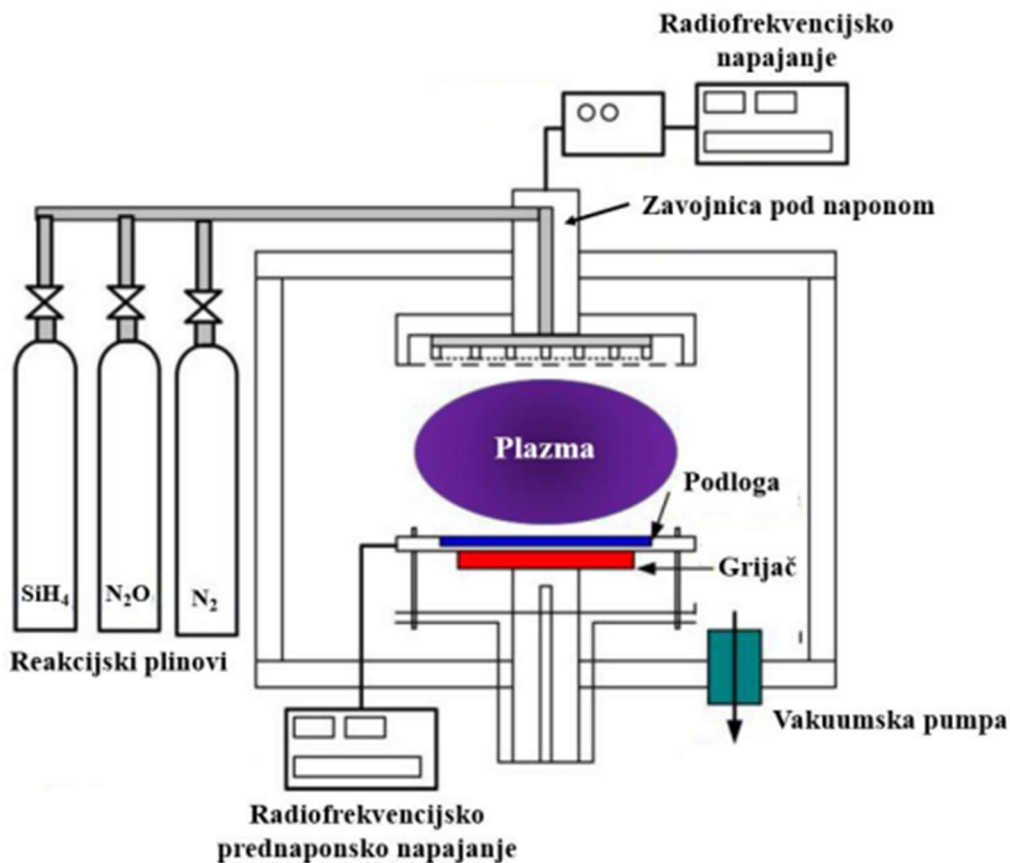
Temperatura u PACVD postupku ima ključnu ulogu. Prednost PACVD postupka nad klasičnim CVD postupkom je ta što plazma generirana električnim poljem omogućuje reakcije na nižim temperaturama nego što bi bile potrebne u klasičnom CVD-u. Te temperature su često između 200°C i 500°C.

Na slici 9 je uspoređena debljina sloja i temperatura supstrata do sada navedenih postupaka sa ostalim postupcima modificiranja površine.



**Slika 9: Usporedba temperature supstrata i debljine materijala za neke postupke modificiranja površina [13]**

Proces PACVD-a obuhvaća nekoliko koraka. Prvo, supstrat se postavlja unutar reakcijske komore koja je ispunjena plinom podložnom plazmi. Zatim se koristi električno polje visoke energije kako bi se plin ionizirao i stvorila plazma, koja se sastoji od ioniziranih plinova (iona), elektrona i neutralnih plinova (Ar) u osnovnom i pobuđenom stanju. Ova plazma omogućuje razgradnju plinskih reagensa i stvaranje aktivnih radikala koji reagiraju na površini supstrata, formirajući tanki film materijala. Na slici 10 prikazan je pojednostavljeni prikaz PACVD uređaja.



Slika 10: Shematski prikaz PACVD postupka [15]

S obzirom da se u PACVD postupku mogu koristiti različite plinske atmosfere, ovisno o njihovom sastavu se dobivaju i različite prevlake: TiN, TiCN, TiB, TiBN. . U Tablici 2 prikazan je sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka.

Tablica 2: Sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka u PACVD postupku [8]

Vrsta prevlake	Sastav plinske atmosfere
TiN	$H_2 + Ar + TiCl_4 + N_2$
TiBN	$H_2 + Ar + TiCl_4 + N_2 + BCl_3$
TiB <sub>2</sub>	$H_2 + Ar + TiCl_4 + BCl_3$

Postupak plazmatski potpomognutog kemijskog taloženja (PACVD) koristi različite materijale koji su odabrani zbog svojih specifičnih svojstava i primjena. Neki od najčešće korištenih materijala u PACVD-u u današnjoj industriji obuhvaćaju:

- Dijamantnu slični ugljik (DLC): DLC slojevi su popularni zbog svoje tvrdoće, otpornosti na trošenje i niskog koeficijenta trenja. Koriste se u medicini, automobilske industriji i drugim područjima.
- Silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ):  $\text{SiO}_2$  se često koristi za proizvodnju tankih slojeva s visokom otpornošću na koroziju, kao i u elektroničkoj industriji za izolacijske slojeve.
- Silicijev nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se koristi zbog svoje visoke otpornosti na trošenje i kemikalija. Primjenjuje se u alatnoj industriji i proizvodnji keramičkih materijala.
- Titanijev nitrid (TiN) se često primjenjuje zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava, uključujući visoku tvrdoću, otpornost na trošenje i dobru kemijsku stabilnost. Koristi se u alatnoj industriji, medicini, proizvodnji alata za rezanje i obradi metala,
- Titanijev karbonitrid (TiCN): TiCN kombinira svojstva titanijevog nitrida i karbonitrida, koristi se za poboljšanje otpornosti na trošenje i toplinsku stabilnost u alatnoj industriji.

Primjena PACVD postupka je raznolika. Primjerice, u industriji prevlaka, koristi se za nanošenje dekorativnih ili funkcionalnih slojeva na različite površine poput metala, stakla ili plastike radi poboljšanja otpornosti na trošenje ili koroziju. Također, u proizvodnji alata ili medicinskih uređaja, PACVD se koristi za stvaranje tankih filmova koji poboljšavaju izdržljivost, otpornost na trošenje i performanse.

### 3.5 TiN prevlake nanese PACVD postupkom

Titanijev nitrid (TiN) je široko priznat materijal često korišten u plazmatski potpomognutom kemijskom taloženju (PACVD) zbog svojih izvanrednih svojstava. Ova prevlaka je poznata po sljedećim svojstvima:

- visokoj tvrdoći,
- vrlo dobroj toplinskoj stabilnosti,
- vrlo dobroj kemijskoj stabilnosti,
- povećanoj otpornosti na adhezijsko trošenje,
- povećanoj otpornosti na abrazijsko trošenje.

U današnjoj industriji postupak PACVD-a često se koristi za prevlačenje tvrdim prevlakama na bazi titanija, kao što su: TiN, TiCN i TiBN. TiN prevlaka češće se koristi od ostalih prevlaka koje su na bazi ugljika (npr. TiC), budući da se u njima mora pomno kontrolirati stehiometrijski sastav kako bi se izbjeglo stvaranje viška ugljične faze i kako bi TiC spoj bio stabilan, dok je prevlačenje TiN prevlakom relativno jednostavan jer se ne tvori višak titanijevog nitrida. [16]

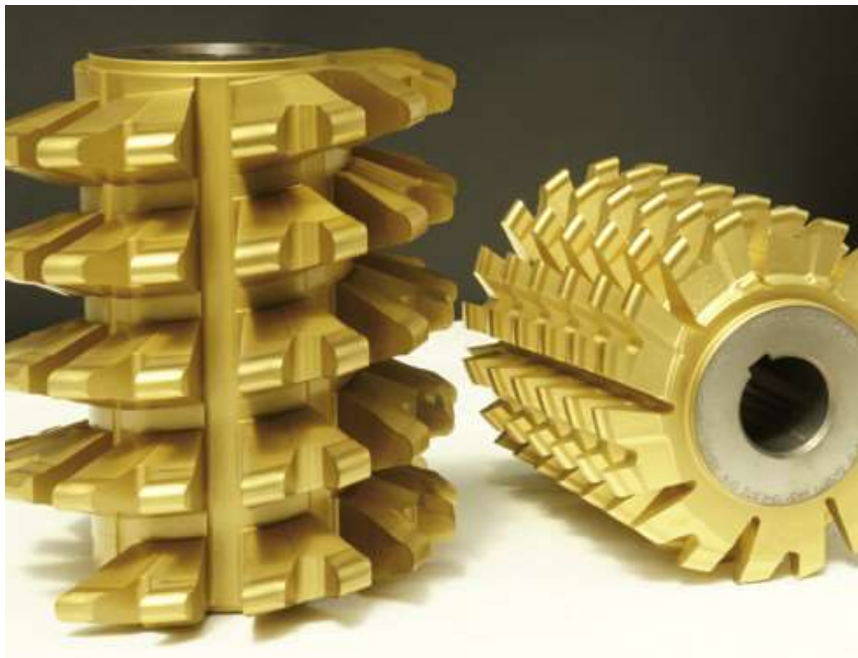
S obzirom da je TiN prevlaka vrlo česta u industriji, navedena su najčešća područja primjene: [10]

- alati za kovanje, prešanje, lijevanje
- rezni alati
- dijelovi motornih vozila
- rezne pločice, oštrice, svrdla
- medicinski pribor
- dekorativne svrhe (zlatna boja prevlake)

Na slikama 11 i 12 prikazani su rezni alati poput svrdla bušilice i odvalnog glodala prevučeni TiN prevlakom.



Slika 11: Sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka u PACVD postupku [8]



Slika 12: Odvalno glodalo prevučeno TiN prevlakom [18]



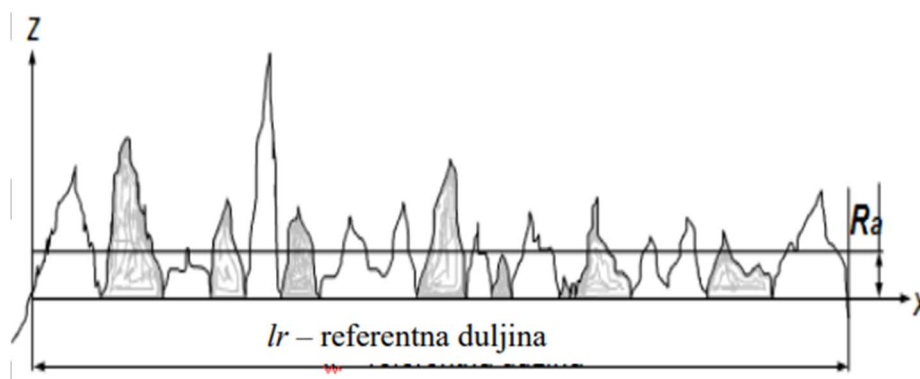
## 4. METODE KARAKTERIZACIJE PREVLAKE

### 4.1 Određivanje hrapavosti površine TiN prevlake

Hrapavost površine rezultat je nepravilnosti na površini koja je svojstvena postupku obrade, a ne stroja, ali koja ne uključuje valovitost, odstupanje od oblika i površinske greške. Hrapavost uključuje kratkovalne nepravilnosti površine. Općenito je posljedica proizvodnog procesa. Kvantificira se vertikalnim odstupanjima stvarne površine od njenog idealnog oblika. [19]

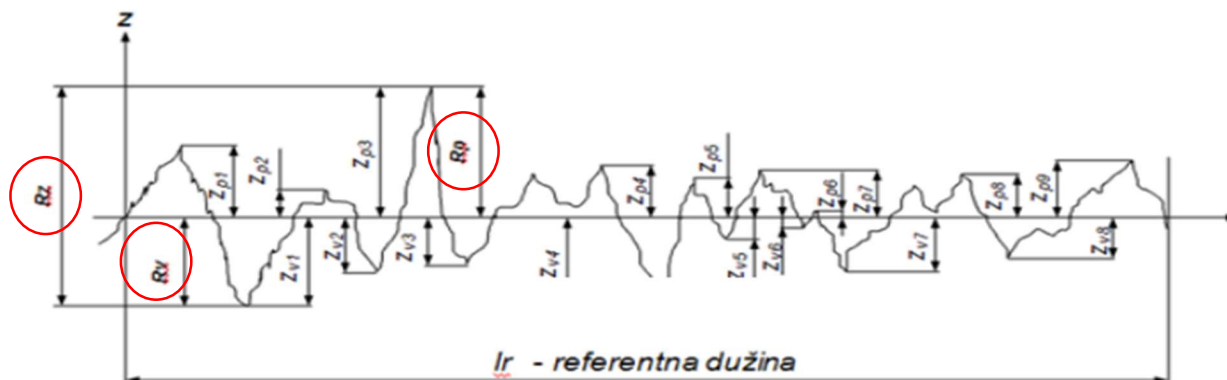
Prilikom određivanja hrapavosti u radu bili su relevantni amplitudni parametri hrapavosti. amplitudni parametri opisuju varijacije po visini površine uzorka. Prilikom određivanja hrapavosti valja navesti najvažnije amplitudne parametre hrapavosti: [19]

$R_a$  - aritmetička sredina apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije, slika 13.



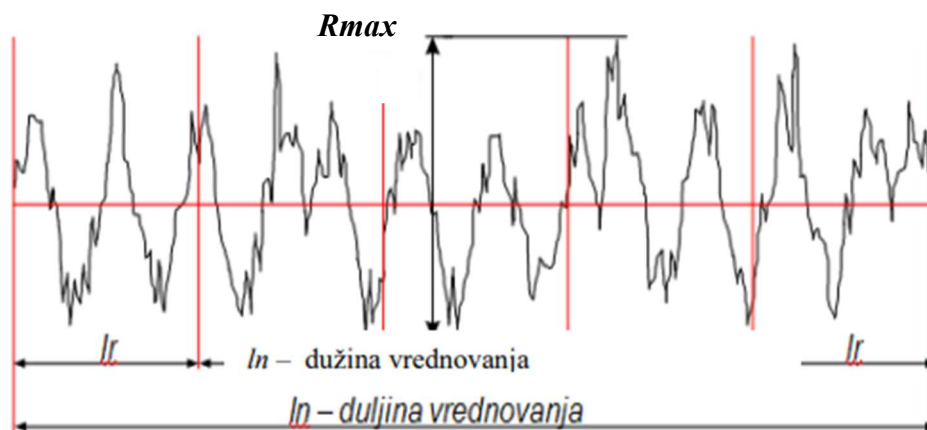
Slika 13: Srednje aritmetičko odstupanje profila  $R_a$  [19]

$R_z$  – najveća visina profila unutar referentne dužine. Ona je rezultat zbroja  $R_p + R_v$ , odnosno najveće visine vrha profila na referentnoj dužini i najveće dubine dola profila na referentnoj dužini.  $R_z$ ,  $R_p$  i  $R_v$  su prikazani na slici 14.



Slika 14: Najveća visina profila  $R_z$

$R_{max}$  – najveća visina neravnina profila, odnosno udaljenost paralelnih linija koje označavaju najviši brijeg i najdublji dol na duljini vrednovanja.



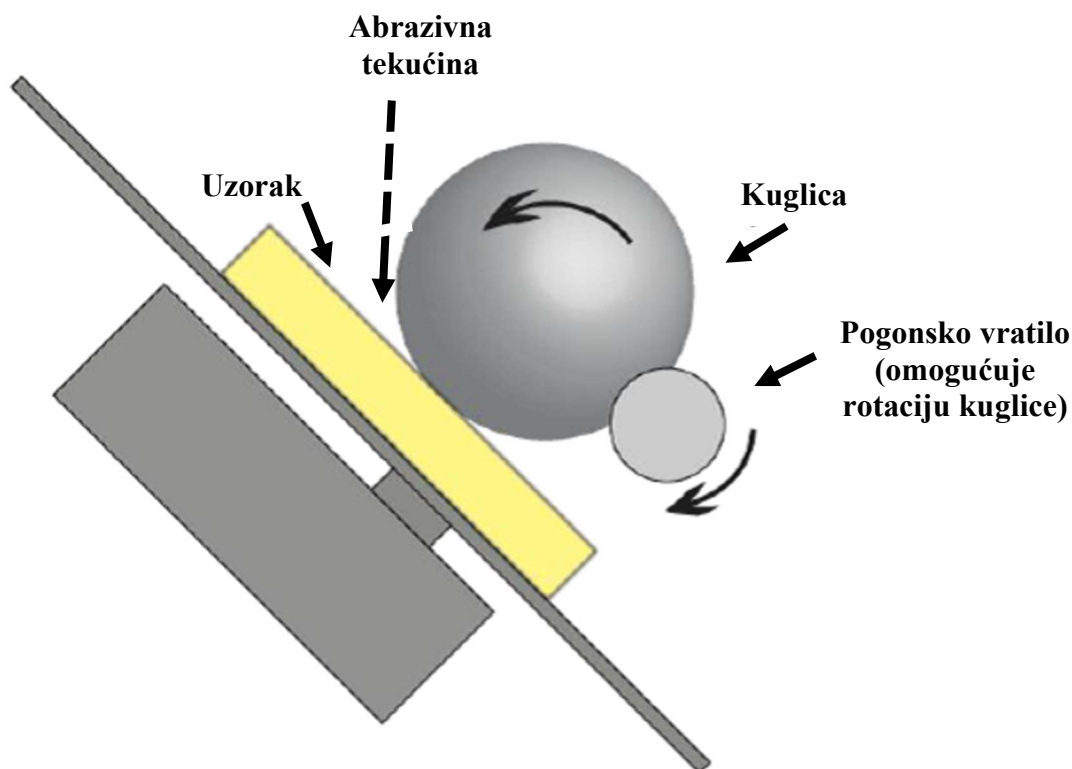
Slika 15: Parametar  $R_{max}$  [19]

Hrapavost se najčešće mjeri profilometrima, elektromagnetskim izvorima, kapacitivnim metodama, ili AFM (Atomic Force Microscope) i STM (Scanning Tunneling Microscope) mikroskopima.

## 4.2 Određivanje debljine prevlake kalotestom

Mikroabrazijsko ispitivanje (eng. ball cratering) kao metoda razvijala se zajedno s razvitkom i sve većom primjenom tankih prevlaka, a najčešće se koristi za ispitivanje prevlaka debljine do  $50 \mu\text{m}$  [20].

Mikroabrazijsko ispitivanje najčešće se provodi kalotestom. Kalotest je pouzdana metoda za određivanje debljine prevlake na površinama tvrdih materijala. Postupak uključuje kontrolirano nanošenje abrazivnih čestica na testiranu površinu, a zatim mjerenje promjena u obliku tragova kako bi se odredila debljina prevlake. Niz otisaka trošenja na površini dobije se utiskivanjem čelične kuglice s poliranom površinom dok se rotira, te je u isto vrijeme prislonjena na površinu uzorka. Također, u svakom normom određenom intervalu dodaje se abrazivna suspenzija na mjesto kontakta kuglice i površine. Kroz precizno mjerenje mikroskopskih promjena, mikroabrazijsko ispitivanje omogućuje brzo i točno određivanje debljine prevlake. Kalotest je shematski prikazan na slici 16.



Slika 16: Shematski prikaz kalotesta [21]

### 4.3 Ispitivanje adhezivnosti

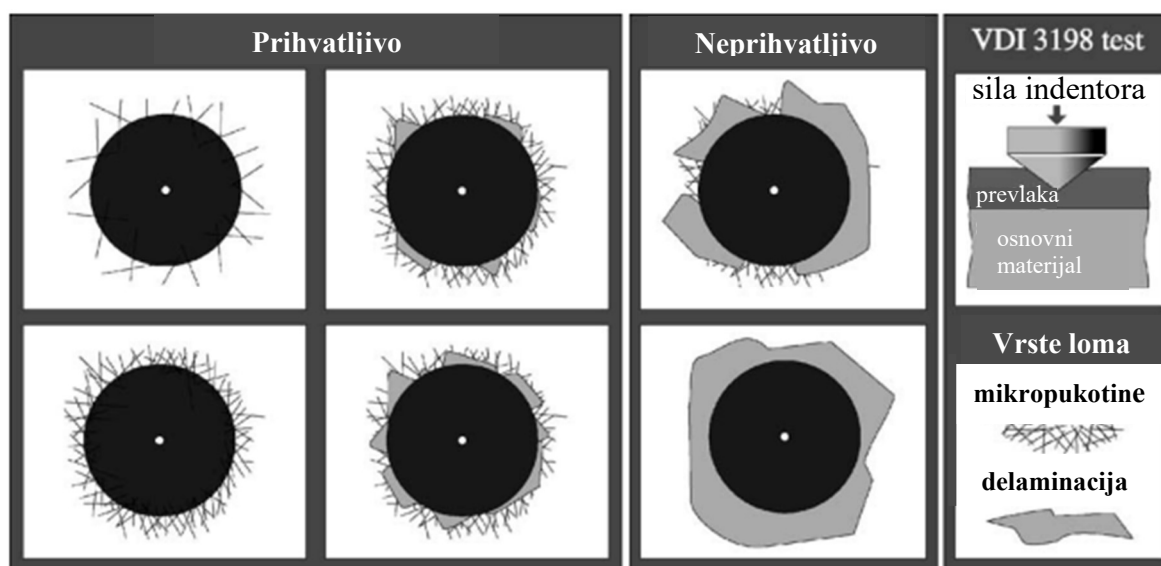
Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine različitih materijala drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza. [22] Za razliku od kohezije koja se odnosi na veze unutar jednog materijala, adhezija se uvijek odnosi na veze između dva različita materijala. U sustavu osnovni materijal/prevlaka, adhezivnost je najvažnije svojstvo jer sva dobra svojstva prevlake (mehanička, tribološka, kemijska) gube smisao ukoliko je prionjivost prevlake na podlogu loša te ukoliko dolazi do ljuštenja iste. [23] Analize rezultata ispitivanja omogućuju pouzdanu procjenu ne samo kvalitete trenutne prevlake, već i njezine dugovječnosti tijekom vremena. Ova svojstva ključna su za osiguravanje stabilnosti i učinkovitosti prevlake, čime se pridonosi dugoročnom očuvanju materijala. Za postizanje čvrste adhezije prevlake, ključna je visoka kvaliteta predobrade površine, održavanje njezine čistoće te, u mnogim slučajevima, korištenje potpornog međusloja. Uz mehaničko i kemijsko čišćenje površine, često se primjenjuje ionsko čišćenje kako bi se površina učinila prikladnom

za nanošenje prevlake. Ovi procesi zajedno osiguravaju optimalnu pripremu površine, nužnu za postizanje trajne i učinkovite adhezije prevlake na materijal.

Nadalje će biti opisana dva najčešće korištena postupka određivanja prionljivosti prevlake: adhezijski test i test brazdanjem.

#### 4.3.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema VDI 3198

Rockwell C test utiskivanja propisan je prema normi VDI 3198 kao destruktivni test prionljivosti prevlaka. Princip ove metode prikazan je u gornjem desnom dijelu Slike 17. Konični dijamantni indentor prodire u površinu prevučenog spoja, uzrokujući veću plastičnu deformaciju podloge i pucanje prevlake. Kao i kod svakog testa utiskivanja, potrebno je zadovoljiti pravilo 1/10, stoga ukupna debljina uzorka mora biti barem 10 puta veća od dubine utiska. Vrsta i veličina zone pucanja prevlake prvo pokazuju prionljivost prevlake, a zatim i njezinu lomljivost. [24]

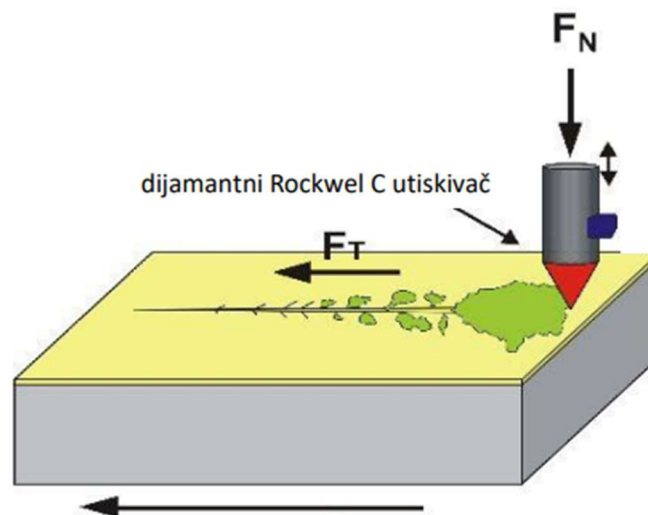


Slika 17: Princip Rockwell testa adhezivnosti [24]

Geometrija kontakta, u kombinaciji s intenzivnim prijenosom opterećenja, izaziva posmična naprezanja na sučelju. Prevlake koje imaju dobru adhezivnost uspijevaju izdržati ta smična naprezanja te se sprječava daljnja delaminacija obodno u odnosu na otisak. Četiri različite teksture na lijevoj strani Slike 17 ilustriraju oblike otiska koji su znak dobre prionljivosti između prevlake i podloge. S druge strane, otisci na desnoj strani ukazuju na lošu površinsku adheziju. [24] U gornjem desnom kutu shematski je prikazan postupak utiskivanja Rockwell indentora.

### 4.3.2 Ispitivanje brazdanjem

Metoda brazdanja (eng. Scratch test) najčešće se koristi za procjenu prionjivosti prevlaka i pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge, faktoru trenja prevlake te pruža djelomičan uvid u otpornost prevlake na abraziju. Dijamantni indentor definirane geometrije (Rockwell C indentor) povlači se po površini uzorka konstantnom brzinom uz djelovanje normalne sile na smjer povlačenja, prikazano na Slici 18. Kretanje dijamantnog indentora po površini uzrok je naprezanjima koja uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala, te ljuštenje ili kidanje prevlake. Nakon ispitivanja tragovi trošenja analiziraju se optičkim uređajem kako bi se utvrdio trenutak nastajanja i vrste pukotina. Također, tijekom ispitivanja mjeri se tangencijalna sila (sila trenja), normalna sila, dubina prodiranja i akustična emisija. [25]



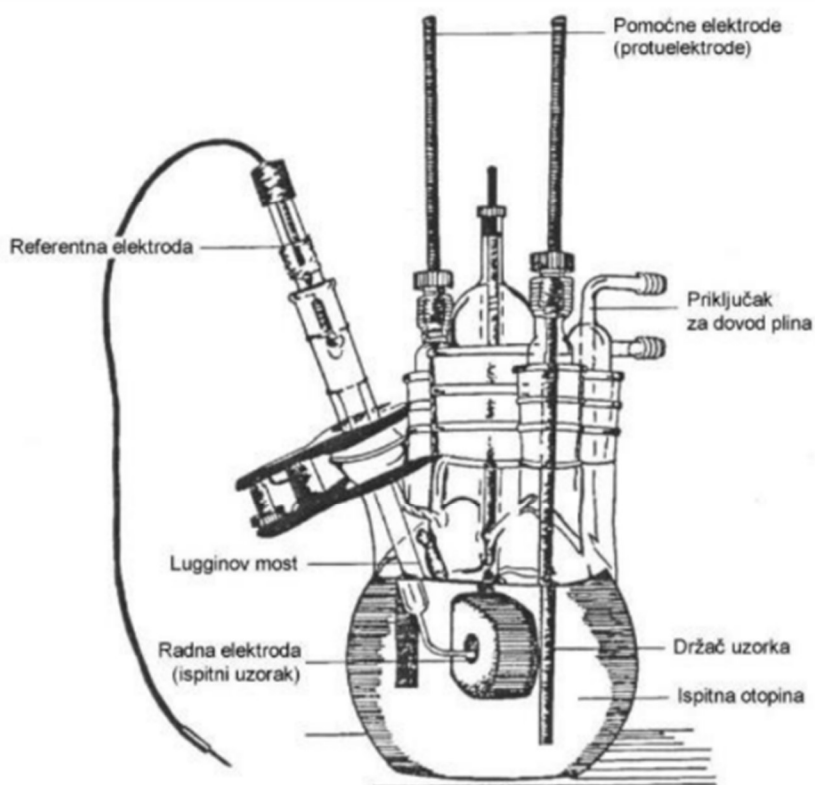
Slika 18: Shematski prikaz testa brazdanjem [22]

#### 4.4 Ispitivanje elektrokemijske korozije

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, eng. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, eng. alternating current technics).

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.) [26]. Na slici 17 prikazana je uobičajena elektrokemijska ćelija.



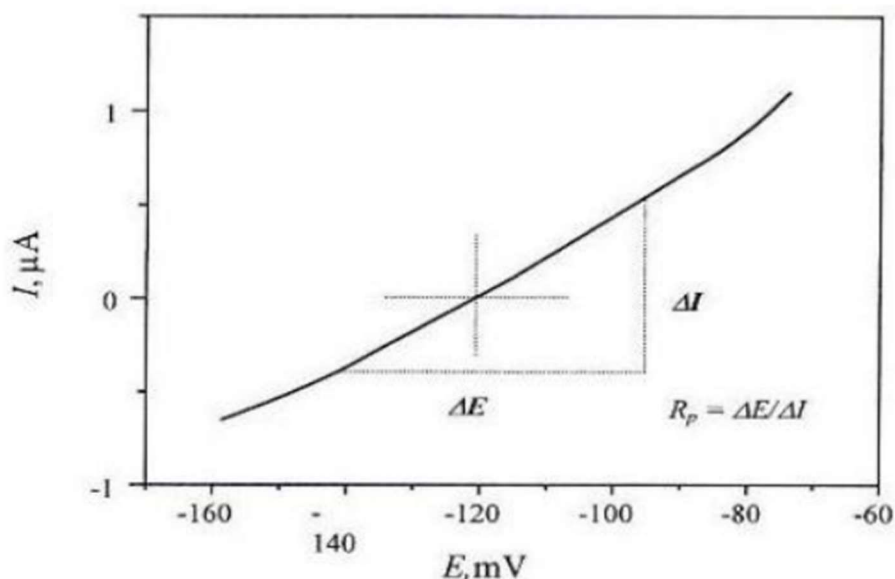
Slika 19: Elektrokemijska ćelija [27]

#### 4.4.1 Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera. Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju: pozitivne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini), negativne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje – koroziju te ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije. [27]

#### 4.4.2 Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji se definira kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. On se određuje u odnosu na potencijal otvorenog strujnog oko područja polarizacije ( $\pm 20$  mV) gdje prema Mansfieldu nalazi linearan omjer jakosti struje i potencijala (Slika 20). [27]



Slika 20: Krivulja linearne polarizacije [26]

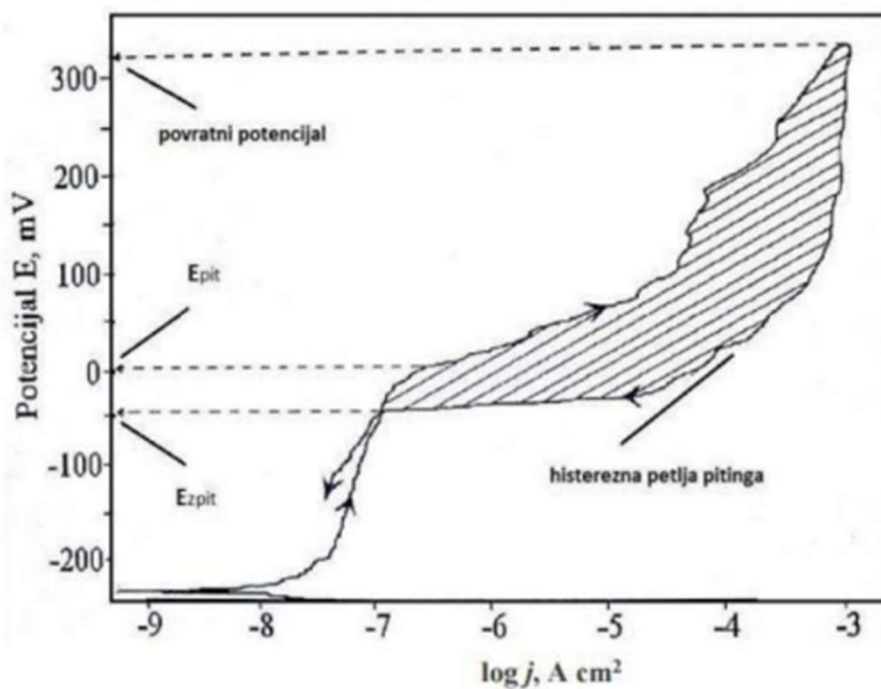
Veće vrijednosti tog omjera koji predstavlja polarizacijski otpor ukazuju na bolju otpornost na koroziju ispitivanog uzorka u elektrolitu u kojem se nalazi.

#### 4.4.3 Ispitivanje cikličke polarizacije

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pittinga (točkaste korozije) u ispitivanoj korozivnoj okolini. Eksperimentalno se metoda izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično,  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pittinga  $E_{pit}$  raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pittinga evidentna, nastaje histerežno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije odnosno zaštitni potencijal za piting koroziju,  $E_{zpit}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći točkastoj koroziji u primijenjenoj sredini. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pittinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju pitting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal ( $E_{zpit}$ ), pozitivniji od potencijala pittinga ( $E_{pit}$ ), tendencija pitingu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pittinga, u primijenjenom elektrolitu će doći do pojave točkaste korozije na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerežno odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost točkastoj koroziji uzorka u konkretnom elektrolitu. Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti točkastoj koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni točkastoj koroziji, istu sklonost pokazuju i prema



koroziji u procjepu. [28] Na Slici 21 prikazan je eksperimentalno određen dijagram cikličke polarizacije za metal sklon točkastoj koroziji.

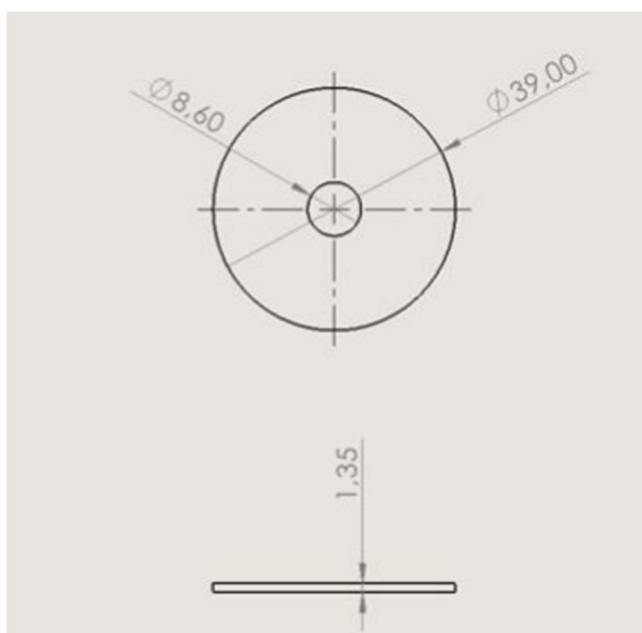


Slika 21: Dijagram cikličke polarizacije za metal sklon točkastoj koroziji [28]

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1 Priprema uzoraka i provedba PACVD prevlačenja

Kao uzorci na kojima se provelo prevlačenje sa TiN koristile su se podložne pločice kružnog oblika izrađene od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2. Slika 22 prikazuje dimenzije podložnih pločica. Od ukupno 7 pločica, 6 je prevučeno, a jedna nije bila prevučena te je služila kao referentni uzorak za usporedbu otpornosti na koroziju.



Slika 22: Dimenzije uzorka za prevlačenje

U eksperimentalnom dijelu rada cilj je bio ispitati adhezivnost i otpornost na mikroabraziju uzoraka prevučenih TiN prevlakom. Također, određena je debljina prevlaka kalotestom i hrapavost površine prevučenih i neprevučenih uzoraka. Za ispitivanje korozijskih svojstava, provest će se ispitivanja otpornosti na cikličku polarizaciju, i odredit će se korozijski potencijal. U Tablicama 3 i 4 navedeni su parametri postupka PACVD prevlačenja. Svaki od 6 uzoraka imao je drugačije vrijednosti parametara, s ciljem dobivanja optimalne provedbe prevlačenja koje pruža najbolju kombinaciju triboloških i korozijskih svojstava. Parametri koji su se mijenjali bili su: temperatura postupka, vrijeme izvođenja postupka, te volumni protok prekursora  $\text{TiCl}_4$ . Ispitni uzorci prevlaćeni su u isto vrijeme, a s ciljem ostvarivanja značajnih ušteda energije i vremena, smješteni su na četiri odvojene razine unutar vakuumske peći. Ovaj pristup omogućuje simultano provođenje PACVD postupka na različitim temperaturama. Prije nanošenja prevlake, uzorci su zagrijani na zadane temperature, a zatim je izvršeno ionsko

otprašivanje površine kako bi se uklonio oksidni sloj i pripremila površina za nanošenje TiN prevlake. Kao što se ranije istaknulo, ključni rezultati ovog postupka uključuju postizanje čvrste prionjivosti na podlogu i stvaranje homogene mikrostrukture.

**Tablica 3: Parametri PACVD prevlačenja ispitnih uzoraka**

Oznaka uzorka	$\vartheta$ , °C	$t$ , h	$q_v$ (TiCl <sub>4</sub> ), l/h
A11	500	6	3
A12	500	6	7,5
A13	500	8	3
B	520	6	7,5
C	540	6	7,5
D	560	6	7,5

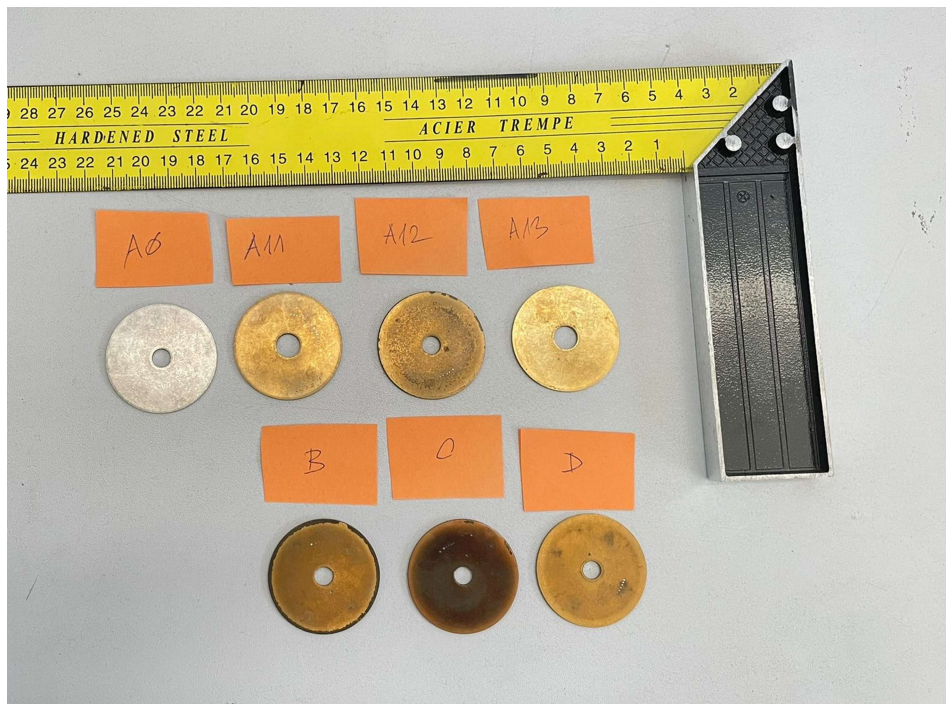
Za stvorenu plinsku atmosferu u komori za prevlačenje PACVD postupkom korišteni su volumni protoci H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i Ar uz određeni iznos napona i snage. Reakcijski plinovi ionizacijom čine plazmu s kojom se postiže potrebna radna temperatura. Vrijednosti protoka plinova te napona i snage plazme navedene su u Tablici 4.

**Tablica 4: Volumni protoci plinova, napon i snaga u komori za prevlačenje**

Uzorak	$q_v$ (H <sub>2</sub> ), l/h	$q_v$ (N <sub>2</sub> ), l/h	$q_v$ (Ar), l/h	$U$ , V	$P$ , W
A11	140	15	7	480	1650
A12	250	20	10	480	3000
A13	140	15	7	480	1650
B	250	50	10	480	3000
C	250	50	10	480	3000
D	250	50	10	480	3000

Slika 23 prikazuje sa lijeve strane X5CrNiMo17-12-2 podložnu pločicu u početnom stanju, istu kakva je dostupna u prodaji. Ona je označena sa A0. Desno i ispod nje su podložne pločice

istih dimenzija, poslije PACVD prevlačenja. Na uzorcima se uočava različit odsjaj TiN prevlake koji je posljedica različite temperature prevlačenja i različitih vrijednosti ostalih parametara PACVD postupka.



**Slika 23: Prikaz uzorka prije prevlačenja i nakon prevlačenja uz različite vrijednosti parametara**

Za dobivanje mikroskopskih snimki koristilo se prijenosno računalo te digitalna USB mikroskopska kamera marke Toolcraft. Tablica 5 ispod daje najvažnija svojstva korištene mikroskopske kamere.

**Tablica 5: Osnovna svojstva mikroskopske kamere**

Svojstvo mikroskopske kamere	Iznos svojstva
Napajanje	Putem USB priključka računala, 5 V
Minimalno povećanje	20x
Maksimalno povećanje	200x
Rezolucija	5 MP
Brzina slike	30 sličica po sekundi

Nakon instalacije softvera na prijenosno računalo, uzorci su postavljeni na prilagodljivi zakretni stol. Koristio se prijenosni USB svjetlosni mikroskop za bilježenje vizualnih podataka

o strukturi uzoraka. Unatoč neapsolutnoj preciznosti, ovaj pristup pokazao se praktičnim i prijenosnim, nudeći zadovoljavajuću točnost. Snimljene slike prenesene su na prijenosno računalo putem kamere koja se spaja na uređaj, pružajući praktičan i razumljiv prikaz materijala. Kroz ovu pristupačnu metodu, znanstvenici mogu u stvarnom vremenu proučavati metalne uzorke, istražujući njihove strukturalne karakteristike na dovoljnoj razini preciznosti za razne upotrebe. Na Slici 24 prikazana je korištena mikroskopska USB kamera sa stalkom.



**Slika 24: Mikroskopska kamera Toolcraft [30]**

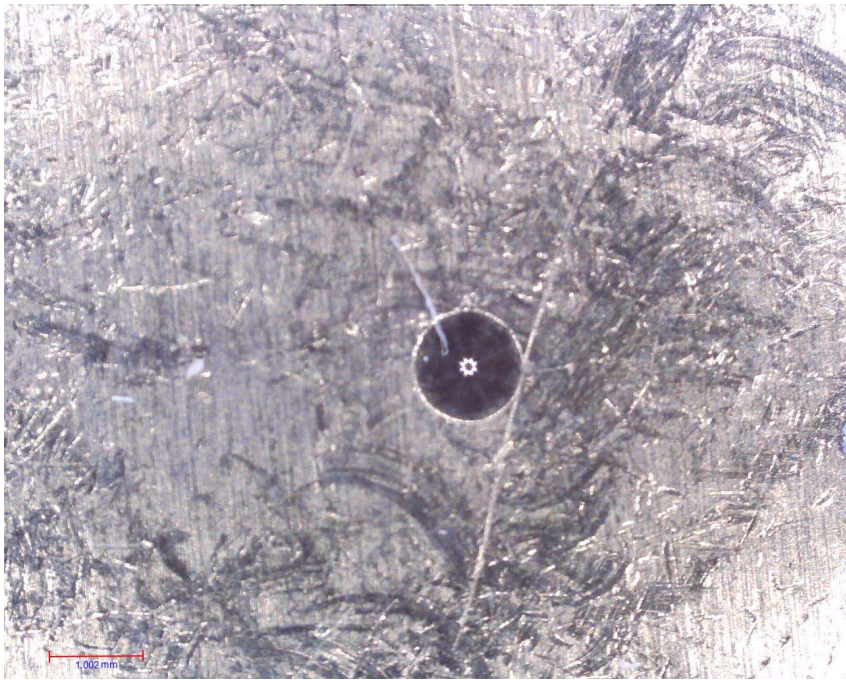
## 5.2 Tribološka ispitivanja

### 5.2.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake

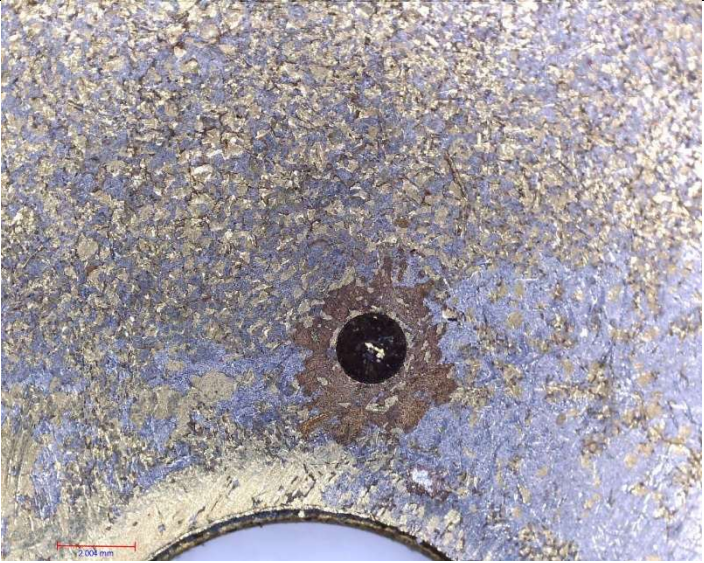
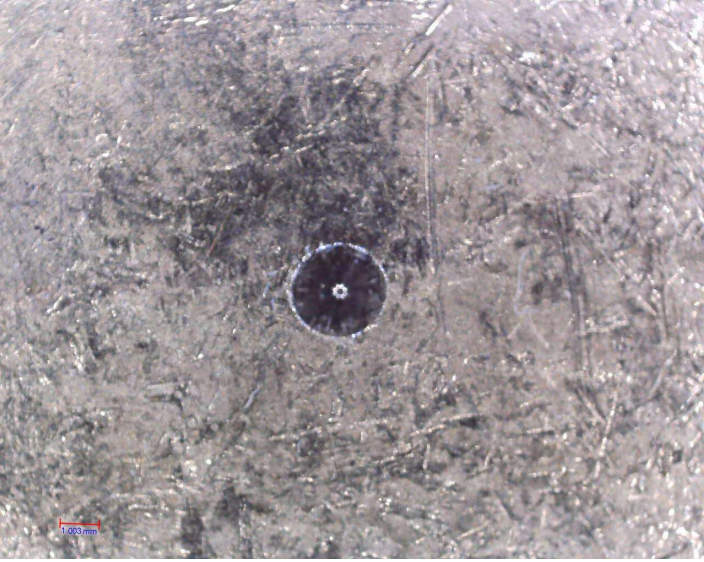
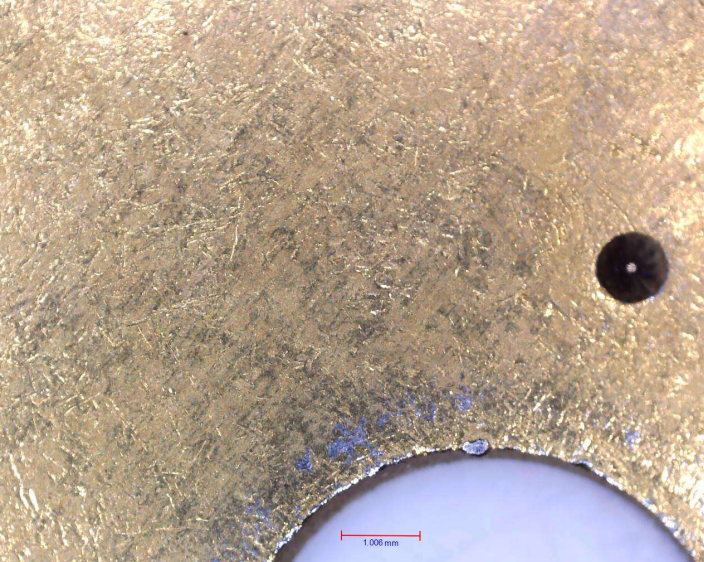
Adhezivnost ili prionljivost prevlake se definira kao jakost veze između prevlake i podloge na koju se nanosi. Rezultati ispitivanja pružaju relevantnu ocjenu kvalitete prevlake, uključujući čak i njezinu dugotrajnost tijekom eksploatacije. Ispitivanje prionjivosti razornom metodom utiskivanja Rockwellovog C indentora provedeno je prema normi VDI 3198:2003. Ova metoda destruktivnog ispitivanja omogućuje istraživanje dva različita svojstva prevlake: međufaznu adheziju, što odražava povezanost između podloge i prevlake, te stupanj krhkosti i kohezije same prevlake. Metoda je detaljnije objašnjena u potpoglavlju 4.3.1. Glavno načelo ispitivanja je da konusni dijamantni indenter, pritisnut silom 1471 N, prodire u površinu prevlake, izazivajući probijanje prevlake i plastičnu deformaciju podloge.

Tablica 6 prikazuje mikroskopske snimke pojedinih uzoraka austenitnog nehrđajućeg čelika koji su podvrgnuti PACVD TiN prevlaci na različitim temperaturama. Vizualnom usporedbom je jednostavno uočiti razlike u kvaliteti prevlaka na različitim uzorcima.


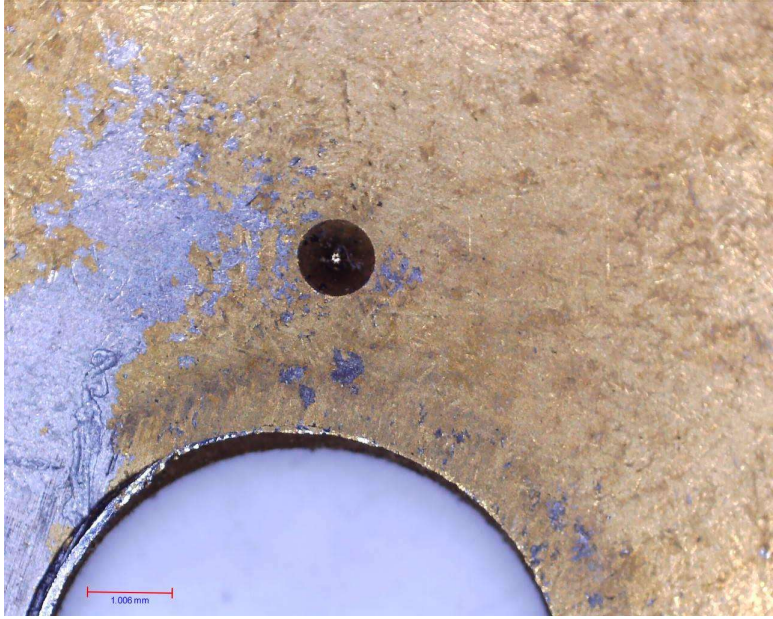
**Tablica 6: Rezultati VDI 3198 ispitivanja za uzorak A11**

Uzorak	Mikroskopski prikaz
A11	

Tablica 6: Rezultati VDI 3198 ispitivanja za uzorke A12, A13, B (nastavak)

Uzorak	Mikroskopski prikaz
A12	
A13	
B	

Tablica 6: Rezultati VDI 3198 ispitivanja za uzorke C, D (nastavak)

Uzorak	Mikroskopski prikaz
C	
D	

Iz priloženog se vidi kako je nezadovoljavajuće adhezivnosti prevlaka na uzorku A12 za kojeg je temperatura TiN prevlačenja iznosila 500 °C. Prema mogućim slučajevima oštećenja norme VDI 3198:2003, uzorak A12 spadao bi u kategoriju neprihvatljivih oštećenja, tj. kategorizirao bi se kao najgori slučaj – HF6. Ostatak uzoraka zadovoljio je ispitivanje jer pripada u skupinu prihvatljivih oštećenja, odnosno u grupu oštećenja od HF1 do HF4.



### 5.2.2 Ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje

Ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake provedeno je metodom kalotesta s rotirajućom kuglicom. Nakon ispitivanja na svakom uzorku je vidljivo šest kalota, odnosno tragova trošenja, nastalih nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje u različitim vremenskim intervalima. Ovaj niz tragova dobiven je pritiskanjem čelične kuglice s poliranom površinom, odnosno njezinom rotacijom dok je bila prislonjena uz površinu uzorka. Također, svakih 10 sekundi dodavana je po jedna kap dijamantne suspenzije. Parametre mikroabrazijskog ispitivanja prikazuje Tablica 7.

**Tablica 7: Parametri postupka mikroabrazijskog trošenja na kalotesteru**

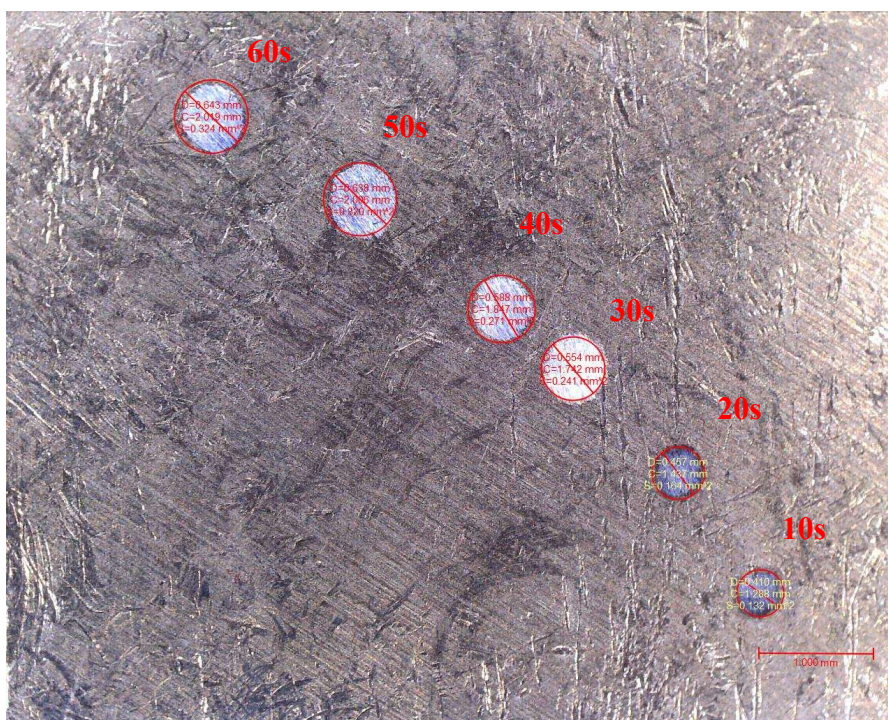
Promjer kuglice, mm	20
Materijal kuglice	100Cr6
Brzina rotacije kuglice $n$ , okr $\text{min}^{-1}$	200
Kut pod kojim je uzorak postavljen, u odnosu na horizontalu	75°C
Tvrdoća kuglice, HRC	59-60
Vrijeme trošenja, s	10, 20, 30, 40, 50, 60
Dijamantna suspenzija	DP s promjerom zrna 3 $\mu\text{m}$

Na Slici 25 prikazan je korišteni kalotester TRIBOtechnic.

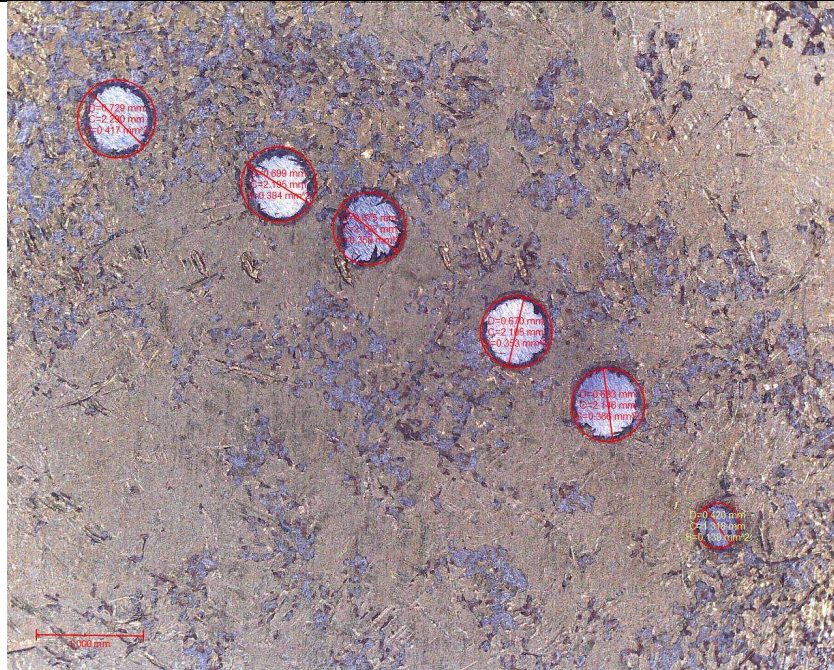


**Slika 25: Kalotester TRIBOtechnic korišten za određivanje mikroabrazijskog trošenja TiN**

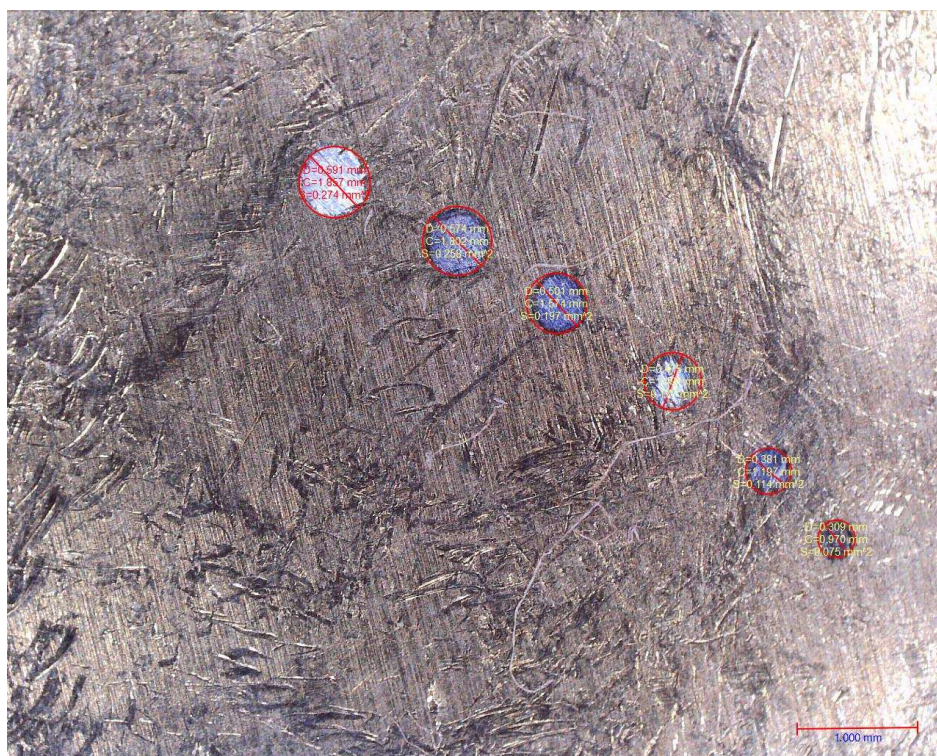
Slike prikazane na sljedećim stranicama prikazuju mikroskopske snimke površine uzorka na kojima se jasno vide tragovi trošenja. Na svim uzorcima vidljivo je 6 karakterističnih tragova trošenja za različita vremena trošenja koja prikazuje Tablica 7. Ispitivanje, tj. povećanje vremena trošenja je u pravilu napredovalo u smjeru suprotnom od kazaljke na satu te je tako i označeno na slikama. U računalnom programu MicroCapture Plus, postavljeno je mjerilo u dužini 1 mm te se pod istim povećanjem određuje promjer i površina pojedinog traga trošenja (kalote).



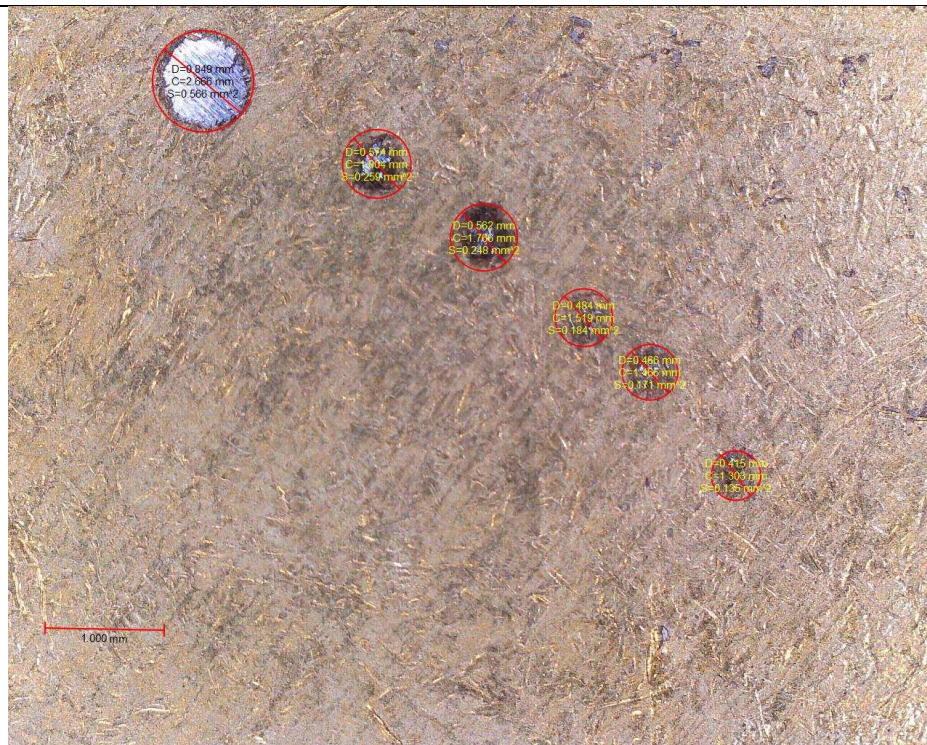
**Slika 26: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A11**



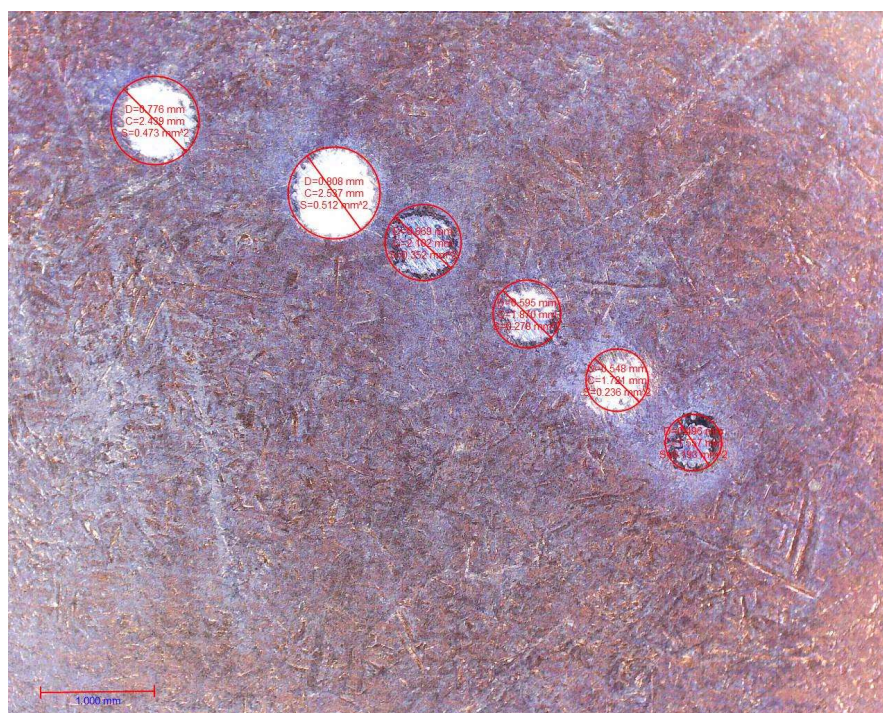
Slika 27: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A12



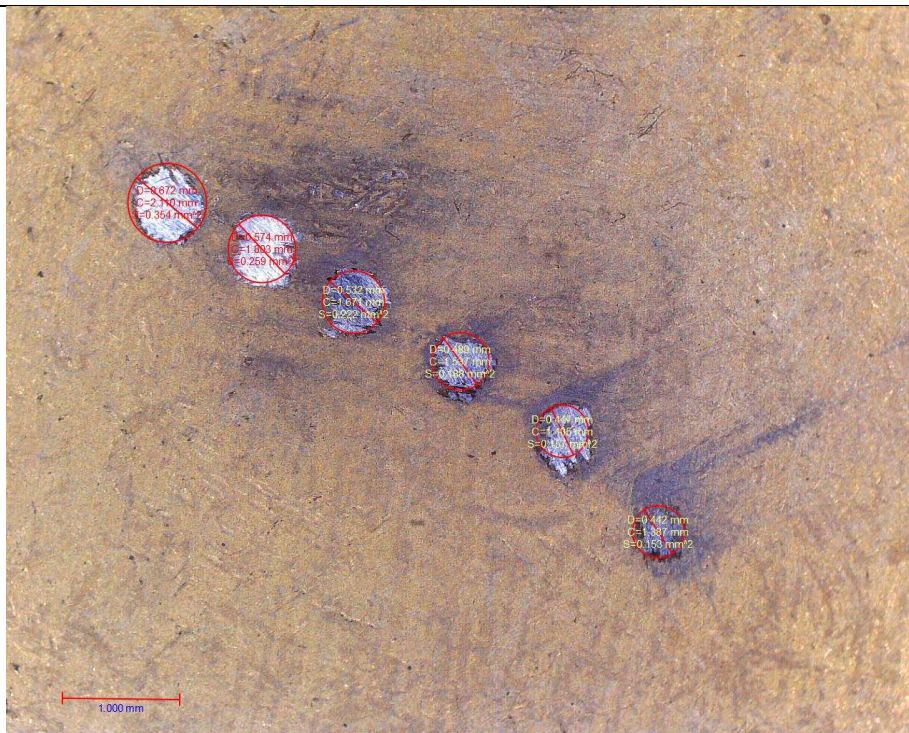
Slika 28: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka A13



Slika 29: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka B



Slika 30: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka C



**Slika 31: Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje uzorka D**

Nakon vizualne analize slika koje prikazuju tragove trošenja uzorka, jasno se može uočiti kako za uzorak C nije postignuta dobra prionljivost prevlake na podlogu. Isto tako, nije prisutna jednolična mikrostruktura na površini jer se jasno mogu vidjeti poroznosti. Za uzorak A13 postignuta je najbolja otpornost na mikroabraziju, budući da se razlučuje najmanji otisak svake trošene površine. Ostali uzorci postigli su lošiju otpornost na mikroabraziju od uzorka A13, što se i jasno vidi po zadnjim otiscima (60s), gdje je materijal prevlake istrošen, te se uočava podloga od austenitnog nehrđajućeg čelika. Izmjerene promjere i površine kalota s prethodnih slika prikazuje Tablica 8.

Tablica 8: Dimenzije trošenih površina za različite uzorke nakon provedenog ispitivanja

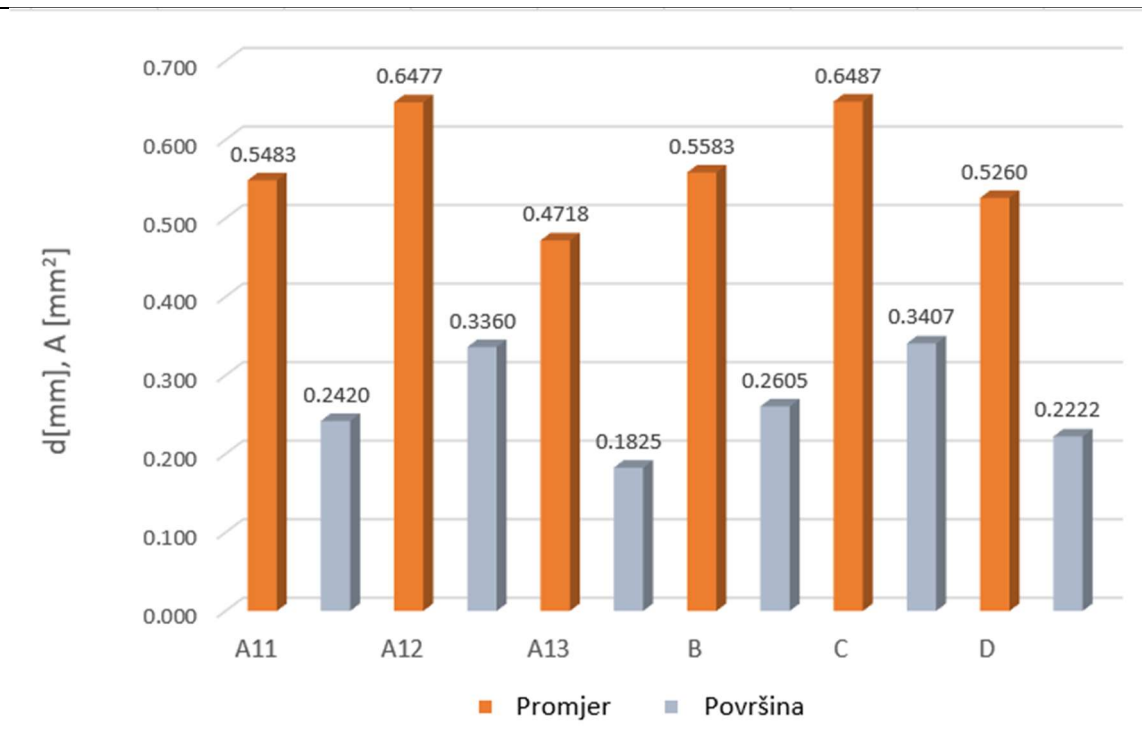
Dimenzije trošenih površina		Vrijeme trošenja, s					
		10	20	30	40	50	60
<b>A11</b>	<i>d</i> , mm	0.41	0.457	0.554	0.588	0.638	0.643
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.132	0.164	0.241	0.271	0.32	0.324
<b>A12</b>	<i>d</i> , mm	0.43	0.683	0.67	0.675	0.699	0.729
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.138	0.366	0.353	0.358	0.384	0.417
<b>A13</b>	<i>d</i> , mm	0.309	0.381	0.475	0.501	0.574	0.591
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.075	0.114	0.177	0.197	0.258	0.274
<b>B</b>	<i>d</i> , mm	0.415	0.466	0.484	0.562	0.574	0.849
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.135	0.171	0.184	0.248	0.259	0.566
<b>C</b>	<i>d</i> , mm	0.496	0.548	0.595	0.669	0.808	0.776
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.193	0.236	0.278	0.352	0.512	0.473
<b>D</b>	<i>d</i> , mm	0.442	0.447	0.489	0.532	0.574	0.672
	<i>A</i> , mm <sup>2</sup>	0.153	0.157	0.188	0.222	0.259	0.354

Nadalje, Tablica 9 prikazuje aritmetičke sredine izmjerenih promjera i površina kalota za svaki uzorak.

**Tablica 9: Aritmetičke sredine promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje**

Uzorak	Srednje vrijednosti promjera i površine otiska	
		$d, \text{ mm}$
A11	$d, \text{ mm}$	0.5483
	$A, \text{ mm}^2$	0.2420
A12	$d, \text{ mm}$	0.6477
	$A, \text{ mm}^2$	0.3360
A13	$d, \text{ mm}$	0.4718
	$A, \text{ mm}^2$	0.1825
B	$d, \text{ mm}$	0.5583
	$A, \text{ mm}^2$	0.2605
C	$d, \text{ mm}$	0.6487
	$A, \text{ mm}^2$	0.3407
D	$d, \text{ mm}$	0.5260
	$A, \text{ mm}^2$	0.2222

Tablica 9 te Slika 32 sa histogramom na idućoj stranici jasno pokazuju kako je Uzorak A13 koji je bio podvrgnut temperaturi prevlačenja od 500 °C tokom 8 sati, uz 3 l/h prekursora TiCl<sub>4</sub>, pokazao najbolju otpornost na mikroabrazijsko trošenje. Zaključuje se kako je temperatura TiN prevlačenja 500°C optimalna za postizanje dobre otpornosti na mikroabrazijsko trošenje. Što je temperatura prevlačenja udaljenija od određene točke, dimenzije potrošenih površina također rastu, što ukazuje na to da su to temperature koje ne osiguravaju visokokvalitetnu prevlaku.



Slika 32: Usporedba srednjih vrijednosti promjera i površina kalota za sve ispitne uzorke

### 5.2.3 Određivanje debljine TiN prevlaka

Određivanje debljine TiN prevlake na uzorcima odredilo se pomoću kružnih otisaka koji su vidljivi na prevučenim uzorcima nakon ispitivanja kalotesterom, što je spomenuto u poglavlju 4.2. Budući da su oba ispitivanja izvedena na kalotesteru, parametri postupka prikazani su u Tablici 7. U provedenim ispitivanjima kalotestom promjer čelične kuglice iznosio je 20 mm, što znači da je polumjer 10 mm. Debljina prevlake određuje se prema jednadžbi (1):

$$e = \frac{D^2 - d^3}{2R} \quad (1)$$

gdje je:

$e$ ,  $\mu\text{m}$  ... debljina prevlake

$D$ ,  $\mu\text{m}$  ...promjer vanjskog prstena

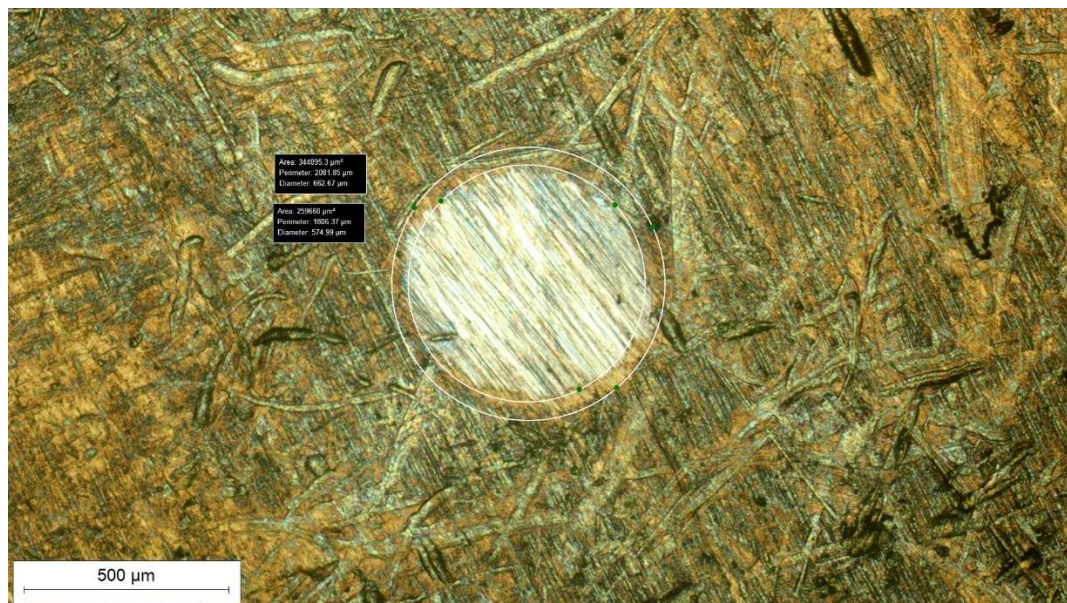
$d$ ,  $\mu\text{m}$  ...promjer unutarnjeg prstena

$R$ ,  $\mu\text{m}$  ...polumjer čelične kuglice.

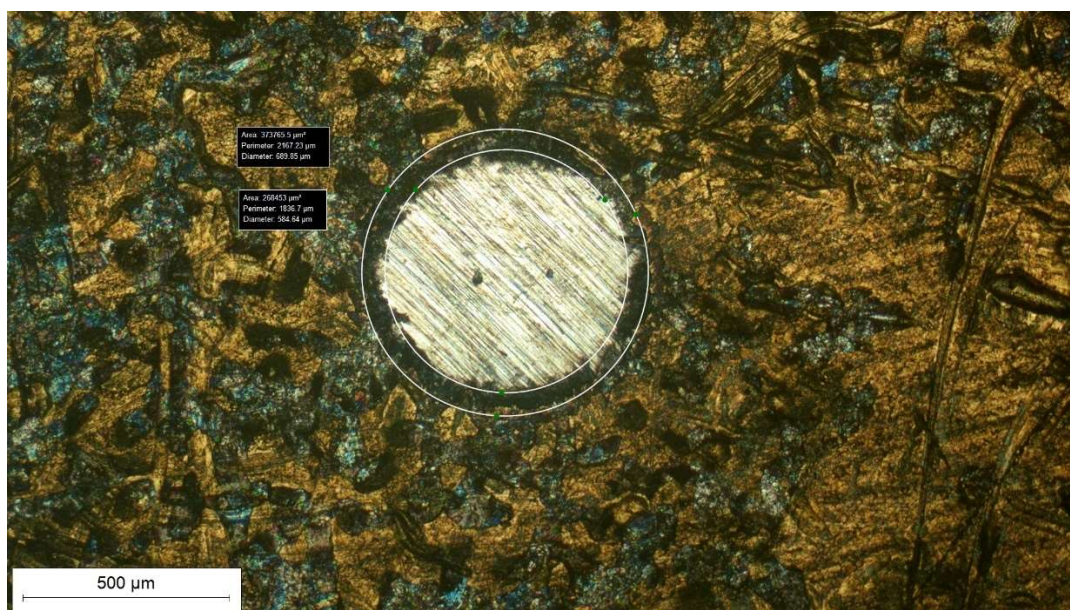
U provedenim ispitivanjima korištena je digitalna USB mikroskopska kamera Toolcraft. Nadalje su prikazane fotografije svih tragova trošenja na uzorcima s prevlakom, gdje su jasno vidljiva tri mjerenja unutarnjeg i vanjskog promjera kalote. Na temelju tih tragova će se odrediti srednja



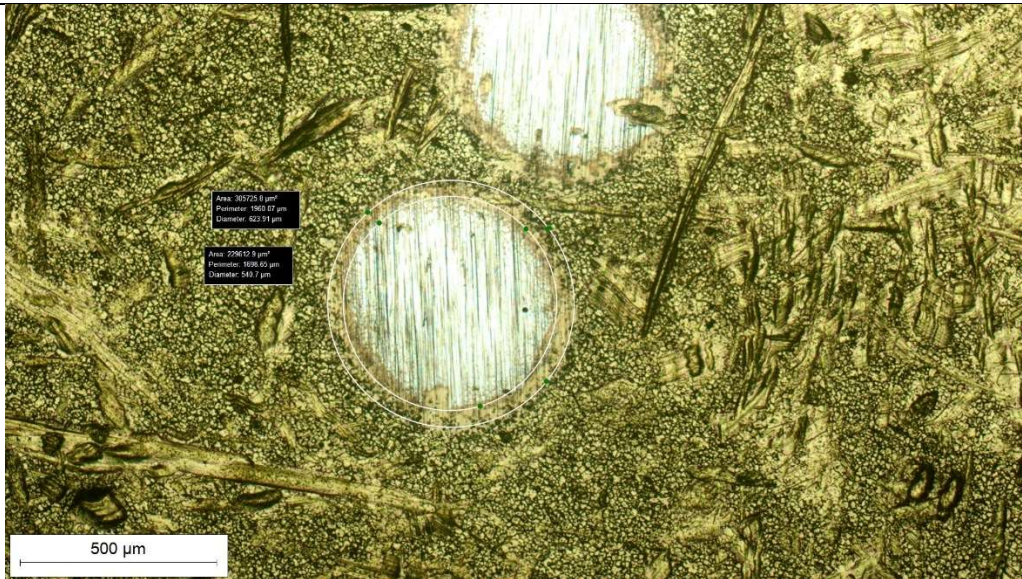
vrijednost promjera kalote, te će se dobivene vrijednosti uvrstiti u gornju jednadžbu (1) kako bi se izračunala debljina prevlake.



Slika 33: Promjer i površina za uzorak A11



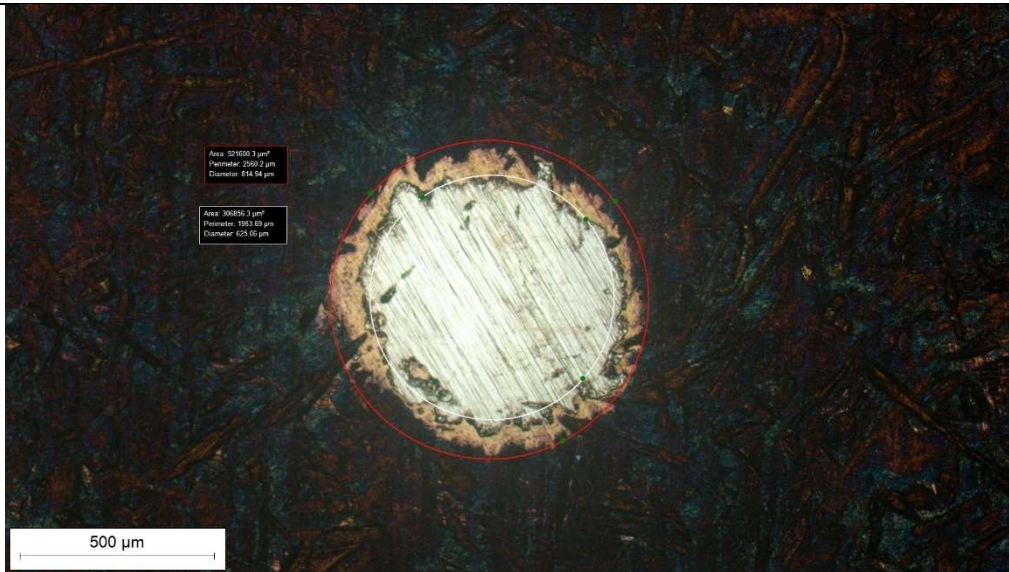
Slika 34: Promjer i površina za uzorak A12



Slika 35: Promjer i površina za uzorak A13



Slika 36: Promjer i površina za uzorak B



Slika 37: Promjer i površina za uzorak C

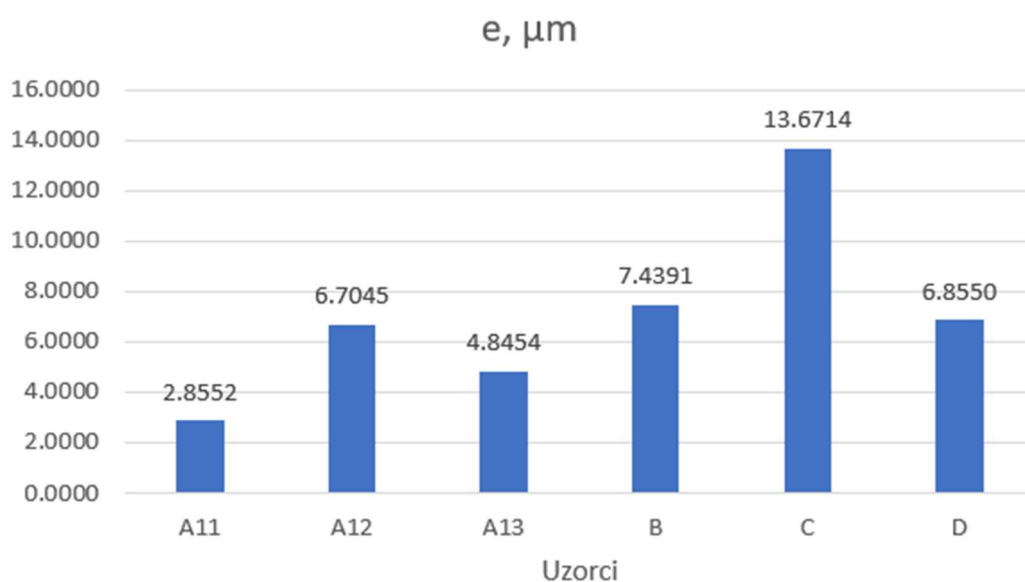


Slika 38: Promjer i površina za uzorak D

U tablici 10 prikazani su rezultati izračunate debljine prevlake za svih 6 uzoraka.

**Tablica 10: Rezultati debljine prevlake za sve ispitne uzorke**

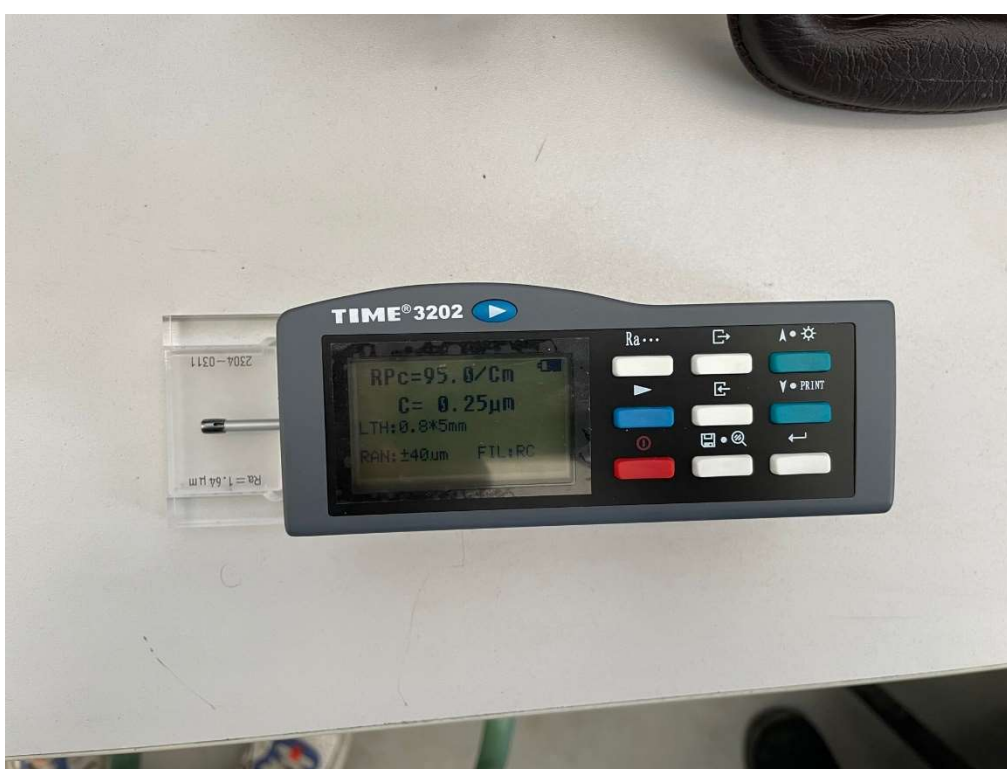
Uzorak	$D, \mu\text{m}$	$d, \mu\text{m}$	$e, \mu\text{m}$
A11	662,67	574,99	2,8552
A12	689,85	584,64	6,7045
A13	623,91	540,7	4,8454
B	849,01	756,33	7,4391
C	814,94	625,06	13,67136
D	698,02	591,72	6,855

**Slika 39: Usporedba debljine prevlake za sve ispitne uzorke u histogramu**

Na slici 8 jasno je vidljivo da se prevlačenjem uzorka C nataložila najveća količina TiN, pa taj uzorak, koji je prevučen na 520°C ima najveću debljinu prevlake, postignuta je gotovo za 50% veća vrijednost od uzoraka A12, B, D koji imaju vrijednost debljine oko 7  $\mu\text{m}$ . S druge strane, uzorak A11, koji je prevučen pri 50°C, ali uz to i pri najkraćem vremenu prevlačenja i uz najmanju količinu prekursora, pokazao je najmanju debljinu prevlake, što se može objasniti najmanjim vrijednostima parametara među ostalim uzorcima.

### 5.2.4 Određivanje hrapavosti površine TiN prevlaka

Za ispitivanje površinske hrapavosti korišten je prijenosni uređaj za mjerenje hrapavosti TIME 3202, u kombinaciji sa softwareom Dataview TIME 3202. Duljina referentnog ispitivanja ( $l_r$ ) na spomenutom uređaju iznosila je 0,8 mm. Ticalo uređaja kretalo se duž ravne linije pet puta, rezultirajući ukupnim pomakom ili duljinom vrednovanja ( $l_n$ ) od 4 mm. Nakon završetka mjerenja, na digitalnom sučelju uređaja prikazane su vrijednosti parametara u sljedećem redoslijedu:  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_q$ ,  $R_t$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_{max}$ . Za potrebe ovog završnog rada uzeta su tri najvažnija parametra;  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$ . Prije svega, bilo je potrebno provesti kalibraciju uređaja sa etalonom hrapavosti, što je i prikazano na slici 40.



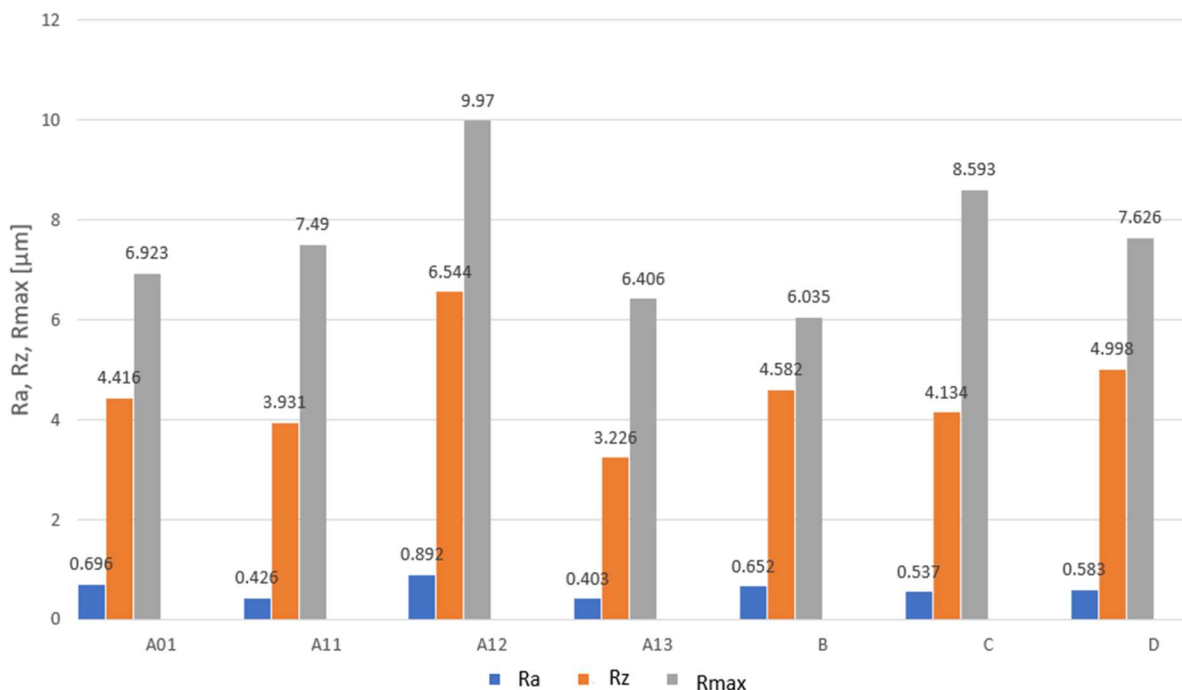
Slika 40: Provjera točnosti uređaja sa etalonom hrapavosti

Sukladno navedenim informacijama, moguće je iznijeti sve vrijednosti najbitnijih parametara hrapavosti izmjerenih profila za pojedine uzorke, a te vrijednosti prikazane su u Tablici 11.

Tablica 11: Izmjereni parametri hrapavosti za ispitne uzorke

Uzorak	Parametri profila, $\mu\text{m}$		
	Ra	Rz	Rmax
A01	0,696	4,416	6,923
A11	0,426	3,931	7,49
A12	0,892	6,544	9,97
A13	0,403	3,226	6,406
B	0,652	4,582	6,035
C	0,537	4,134	8,593
D	0,583	4,998	7,626

Nakon toga, radi lakše usporedbe izmjerenih rezultata parametara hrapavosti, izrađen je histogram na slici 41 koji prikazuje rasipanje vrijednosti svih parametara za sve ispitne uzorke, uključujući i početni, neprevučeni uzorak, koji nosi oznaku A01.



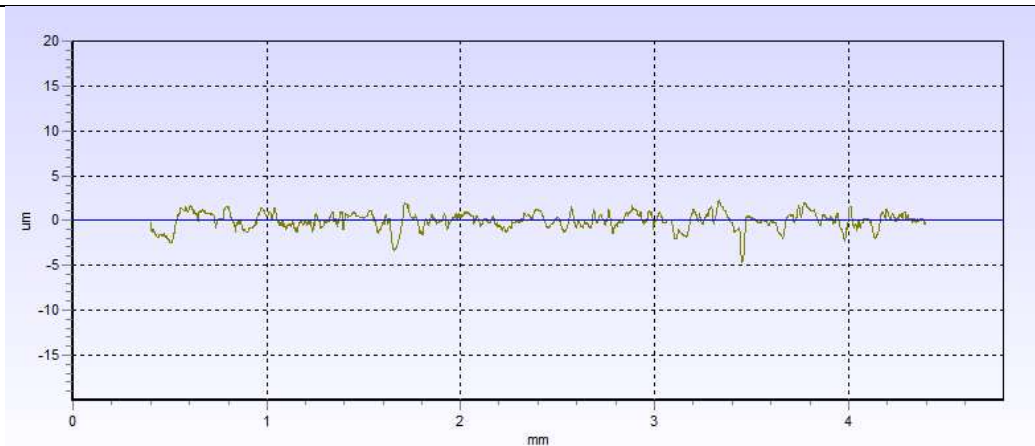
Slika 41: Izmjereni parametri hrapavosti za ispitne uzorke s prevlakom PACVD TiN i polaznu neprevučenu površinu

Govoreći o srednjem aritmetičkom odstupanju profila  $Ra$ , iz histograma na slici 8 može se jasno ustanoviti da je uzorak A13 pokazao najmanju vrijednost parametara hrapavosti. To se može pripisati temperaturi prevlačenja od 500°C i 8 sati provedenih u komori. Može se primjetiti da većina uzoraka pokazuje slične vrijednosti  $Ra$ , izuzev uzorka A12 koji pokazuje prilično visokih 0.892  $\mu\text{m}$ . On je na temperaturi od 500°C proveo 6 sati, no uz znatno veću količinu prekursora  $\text{TiCl}_4$  od 7.5 l/h. Može se zaključiti kako svi uzorci pokazuju zadovoljavajuće vrijednosti parametra  $Ra$  budući da se u praksi najčešće traži  $Ra$  manji od 1  $\mu\text{m}$ .

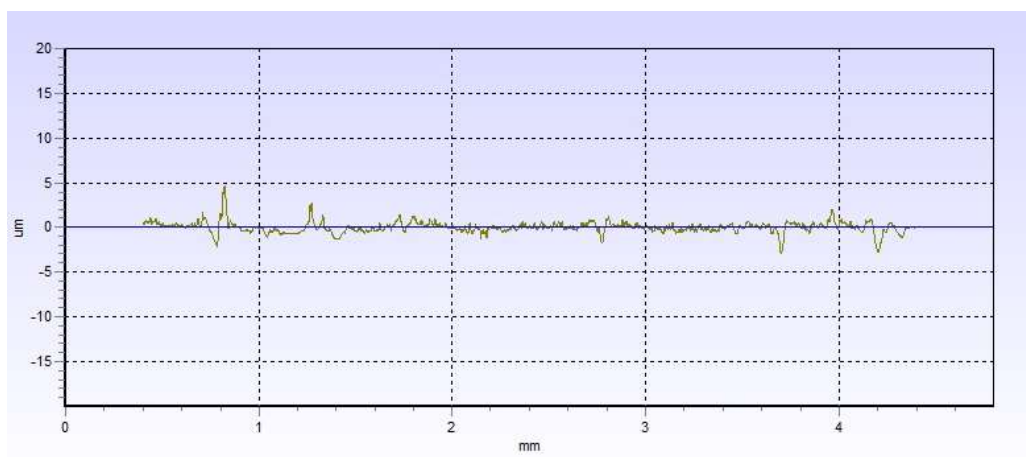
Idući izmjereni parametar hrapavosti površine je maksimalna visina profila oznake  $Rz$ , odnosno maksimalna visina profila. Promotri li se поближе Slika 41, odmah se uočava činjenica kako i kod ovog slučaja ima sličnosti s vrijednostima  $Ra$  iz prethodnog primjera. Maksimalna visina profila oznake  $Rz$  opet ima najmanju vrijednost kod uzorka A13, gdje je temperatura prevlačenja iznosila 500 °C. Također se može primjetiti kako rezultati ispitivanja ne pokazuju povezanost između porasta temperature prevlačenja i srednjih vrijednosti  $Rz$ . Ipak, ističe se i Uzorak A11 koji je ostvario slične vrijednosti kao i uzorak A13, ali je prilikom ispitivanja otpornosti na mikroabraziju ostvario prilično lošiji rezultat.

Zadnji parametar hrapavosti koji će se promatrati jest  $Rmax$ , odnosno najveća visina neravnina profila, a ta se vrijednost također određuje na duljini vrednovanja od 0.8 mm. Vidljivo na slici 41 iznad, sada je uzorak A13 ostvario drugu najmanju vrijednost parametra hrapavosti  $Rmax$ . S druge strane, uzorak A12 ostvario je najveću vrijednost parametra  $Rmax$ , sa odstupanjem od gotovo 4  $\mu\text{m}$  od uzorka B. Ovog puta dolazi se do zaključka kako je nakon prevlačenja na temperaturama višim od 500 °C na površini prevlake došlo do manje razlike između najvišeg vrha profila i najniže točke udubine profila, izuzev uzorka C, koji je ostvario  $Rmax=8.593 \mu\text{m}$ . Posljedično se zaključuje da su se kapljice titanijevog nitrida bolje razlile po površini osnovnog materijala zbog pri temperaturi od 500°C i 8 sati provedenih u komori, no uz manju količinu prekursora  $\text{TiCl}_4$  (3 l/h). Zbog toga su se udubine bolje popunile, a to se odrazilo na manje vrijednosti parametra  $Rmax$ . Ipak, svaki od uzoraka ima zadovoljavajuće vrijednosti ovog parametra te bi se mogli u većini slučajeva primijeniti u industrijskim zahtjevima.

Nadalje će se prikazati slike profila svih ispitanih uzoraka.



Slika 42: Profil uzorka A01

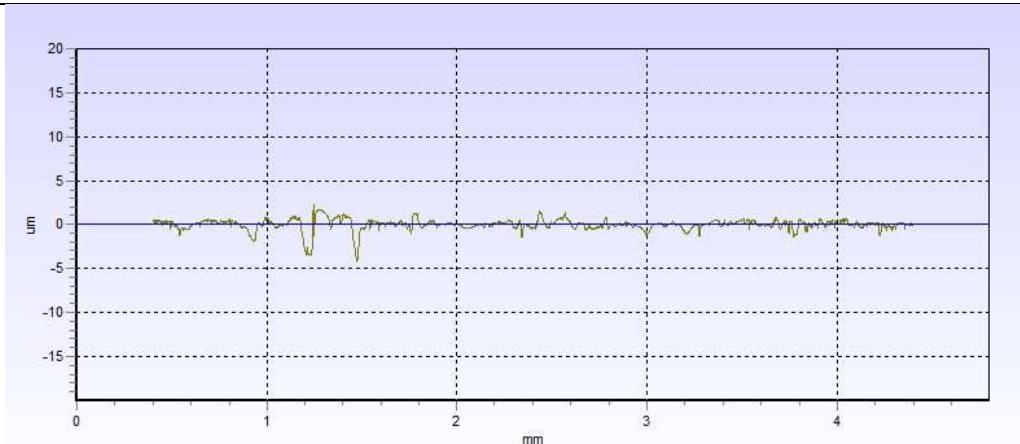


Slika 43: Profil uzorka A11

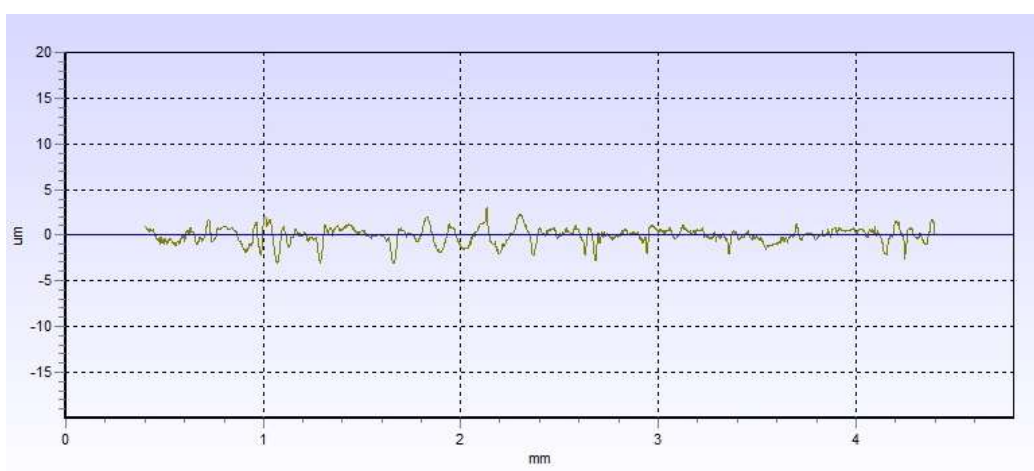


Slika 44 Profil uzorka A12

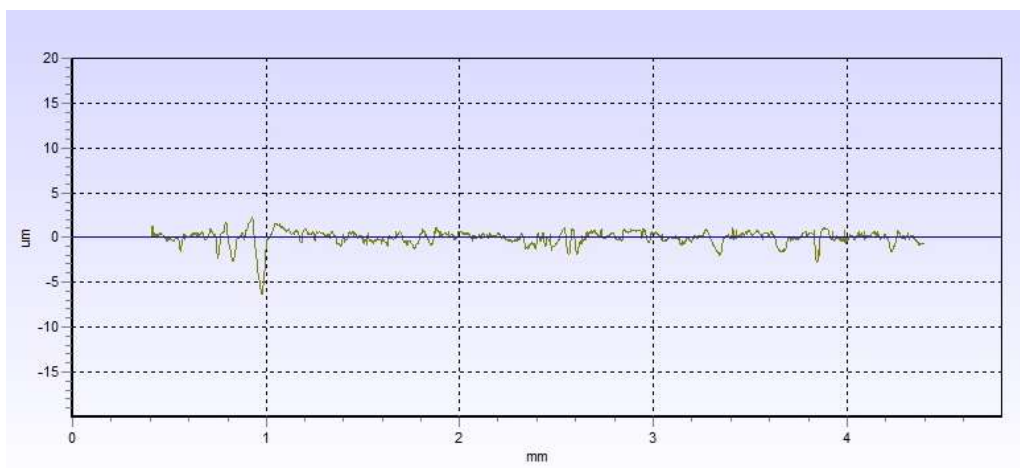




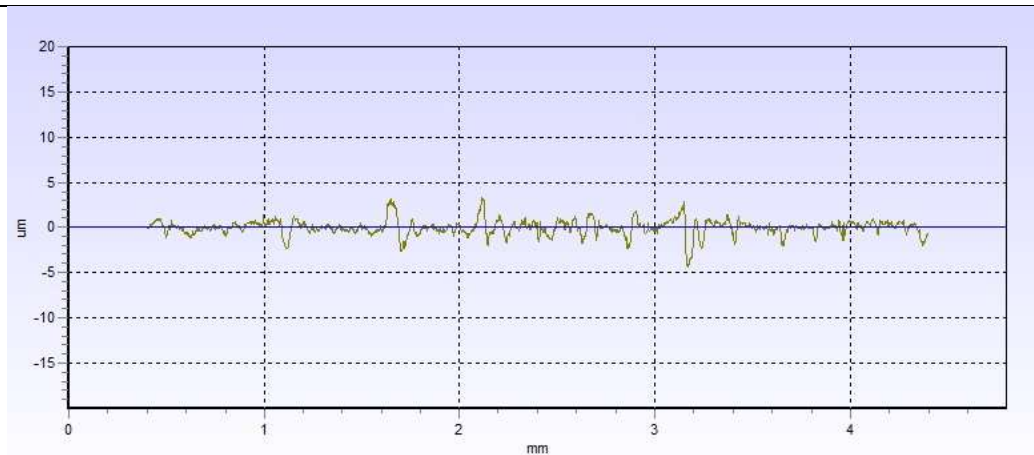
Slika 45 Profil uzorka A13



Slika 46 Profil uzorka B



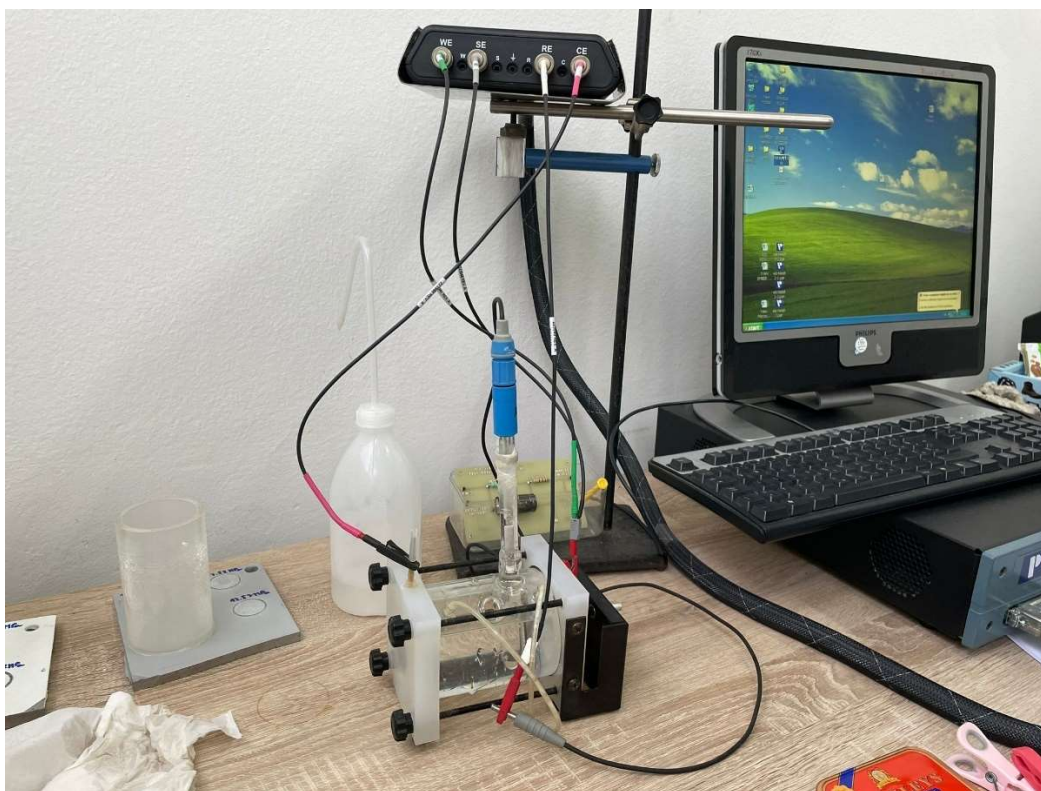
Slika 47 Profil uzorka C

**Slika 48 Profil uzorka D**

Iz priloženih slika može se zaključiti da su uzorci A11, A13, imali najmanja odstupanja od ravne linije profila, dok su ostali imali više odstupanja sa znatno većom amplitudom. To se može objasniti manjim volumenskim protokom prekursora u prva dva spomenuta uzorka, kao što je i navedeno u Tablici 3.

### 5.3 Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na uređaju VersaSTAT 3 u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Parametri korozije dobiveni su pomoću programa VersaStudio. Medij koji se koristio za ispitivanje uzoraka bio je 3,5 % otopina NaCl pri sobnoj temperaturi od  $\approx 20$  °C. Za referentnu elektrodu korištena je zasićena kalomel elektroda čiji potencijal iznosi +0,242 prema standardnoj vodikovoj elektrodi, dok su grafitne elektrode korištene kao protuelektrode. Slika 49 prikazuje ispitivani uzorak u elektrokemijskoj ćeliji.

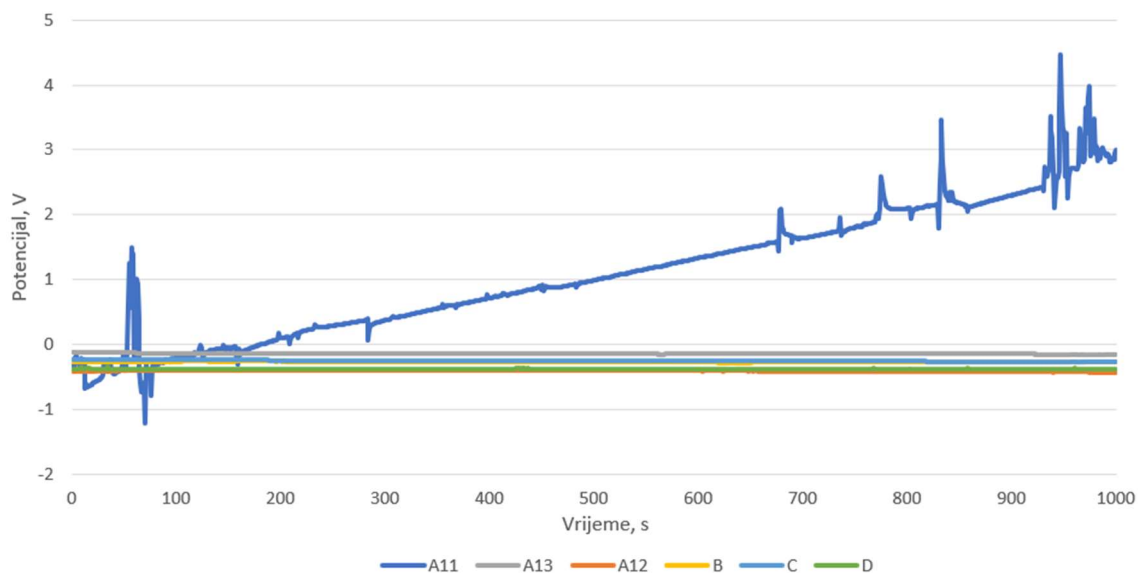


Slika 49: Ispitni uzorak uronjen u elektrolit i ispitivan u elektrokemijskoj ćeliji

#### 5.3.1 Određivanje elektrokemijskog potencijala $E_{kor}$

Prije početka mjerenja, važno je stabilizirati sustav. Nakon uranjanja ispitnog uzorka u elektrolit, električni krug između radne elektrode (ispitnog uzorka) i protuelektrode je otvoren, dok se razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati tijekom vremena. Ispitivanje je trajalo 1000 sekundi tokom kojih se snimala krivulja ovisnosti potencijala između referentne i radne elektrode koja sadrži uzorak. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji se uzima kao iznos korozijskog potencijalu  $E_{kor}$ . Negativna vrijednost ispitnog uzorka ukazuju na otapanje (koroziju) u 3,5 %

NaCl otopinu pri sobnoj temperaturi. Rezultati mjerenja korozijskog potencijala koji su pročitani iz programa VersaStudio su prikazani u tablici 12, kao i na slici 50.



Slika 50: Rezultati ispitivanja elektrokemijskog potencijala za sve ispitne uzorke

Tablica 12: Korozijski potencijali uzoraka s prevlakom PACVD TiN

Uzorak	KOROZIJSKI POTENCIJAL $E_{kor}$ vs ZKE (mV)
A11	+2998
A12	- 412,87
A13	-152,13
B	-278,8
C	-265
D	-379,7

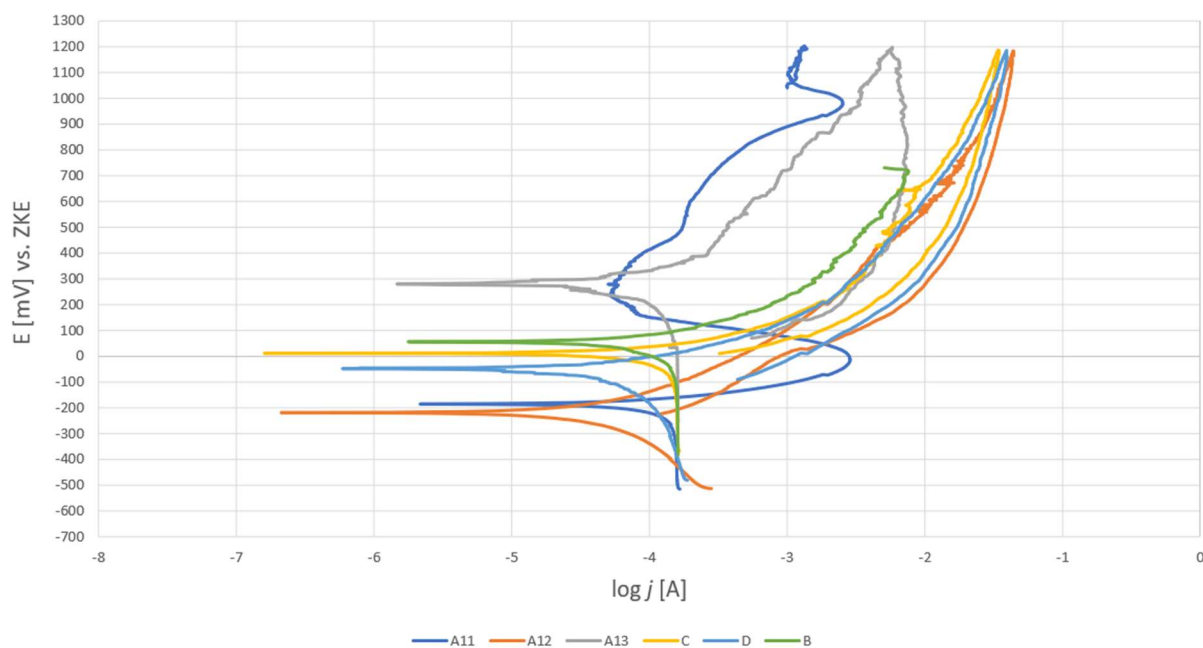
Podaci iz tablice 12 pokazuju da je uzorak A11 ostvario daleko najbolju otpornost prema pitting koroziji, budući da je zabilježio pozitivan rezultat potencijala od gotovo 3V, dok su ostali uzorci bilježili negativne vrijednosti potencijala, što ukazuje na otapanje materijala.

### 5.3.2 Ciklička polarizacija

Postupak cikličke polarizacije uključuje neprekidno pomicanje potencijala uzorka u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično,  $1 \text{ mA/cm}^2$ ). Nakon postizanja ovog stanja, eksperiment se prekida, a potencijal se vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što rezultira oblikovanjem dijela kružnog kretanja potencijala. Ovaj postupak detaljno je opisan u poglavlju 5.

Ispitivanja sklonosti prema rupičastoj koroziji (pitting) cikličkom polarizacijom na ispitnim uzorcima, provedeno je u 3,5 % otopini NaCl (umjetnoj morskoj vodi) pri  $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  i 101325 Pa, sukladno normi ASTM G 61-98.

Na slici 51 bit će prikazane krivulje cikličke polarizacije za svaki ispitni uzorak s prevlakom TiN.



**Slika 51: Dijagrami cikličke polarizacije ispitnih uzoraka u 3,5 % otopini NaCl**


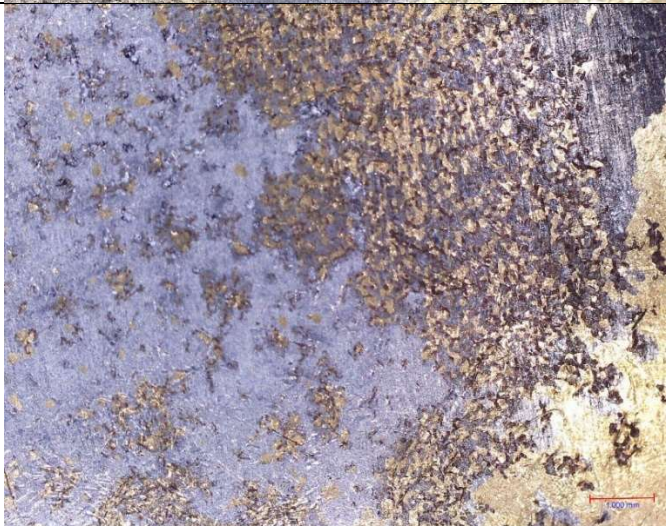
Kao što se može očitati sa Slike 51, zelena krivulja koja predstavlja uzorak B, nakon postizanja povratnog potencijala, bilježi manji pad potencijala te gibanje u anodnom pravcu, što govori da je uzorak B ima najbolju otpornost rupičastoj koroziji od svih uzoraka. Uzorak A13 ima očigledno najveću površinu histerezne petlje prilikom pada potencijala, pa se zaključuje da je na tom uzorku evidentna pojava pittinga. Uzorci A12, C, D nemaju zaštitni potencijal te su skloni pitting koroziji. U tablici 13 navedeni su podaci o potencijalima očitani u programu VersaStudio.

**Tablica 13: Elektrokemijski potencijali PACVD TiN uzoraka ispitani cikličkom polarizacijom**


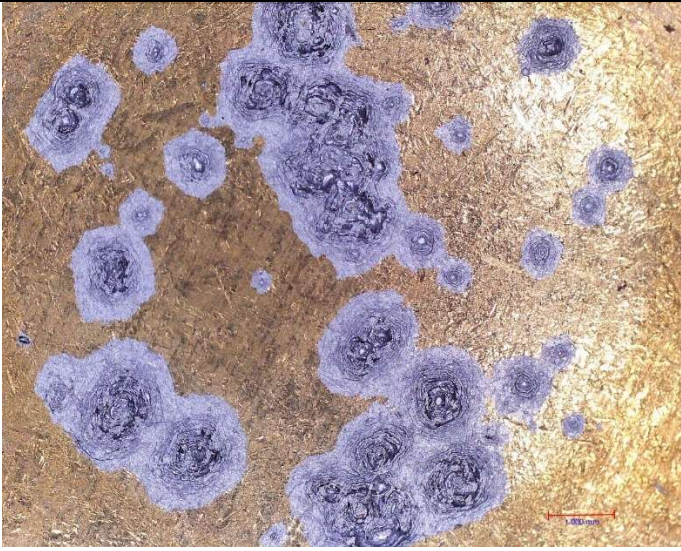

Uzorak	$E_{pit}$ , mV	$E_{zpit}$ , mV
A11	474	1007
A12	669	-
A13	389	18
B	300	-
C	420	-23
D	207	-

Na idućim stranicama će biti prikazane mikroskopske snimke ispitane površine uzoraka, koje su snimljene već spomenutom mikroskopskom kamerom. Slike su prikazane u Tablici 14.

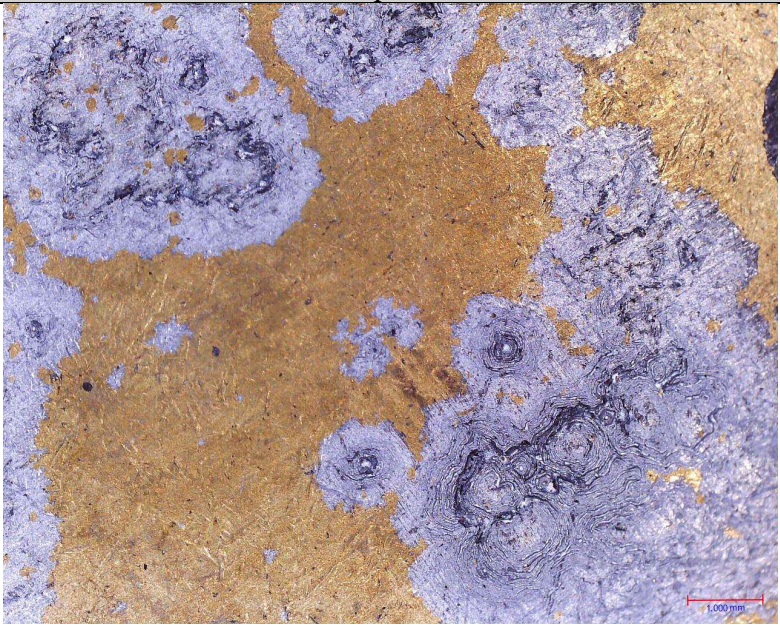
**Tablica 14: Mikroskopski prikaz prevučениh uzoraka nakon korozijskog ispitivanja za uzorke A11, A12**

Uzorak	Mikroskopska snimka
A11	
A12	

**Tablica 14: Mikroskopski prikaz prevučenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja za uzorke A13, B, C (nastavak)**

Uzorak	Mikroskopska snimka
A13	
B	
C	

**Tablica 14: Mikroskopski prikaz prevučenih uzoraka nakon korozijskog ispitivanja za uzorak D (nastavak)**

Uzorak	Mikroskopska snimka
D	

Iz priloženih slika jasno se može vidjeti odlična postojanost rupičastoj koroziji uzorka A11 naspram ostalih uzoraka u korištenom mediju.



## 6. ZAKLJUČAK

U teoretskom dijelu rada predstavljen je opis austenitnih nehrđajućih čelika, s posebnim naglaskom na njihovu široku primjenjivost i mogućnost poboljšanja svojstava postupcima modificiranja površina. Upotrebom modernih PVD i CVD postupaka moguće je uspješno poboljšati mehanička svojstva poput: otpornost na trošenje, otpornost na koroziju, tvrdoća, ili smanjenje površinskog trenja. U 4. poglavlju detaljno su opisane metode karakterizacije površine koje se primjenjuju u ispitivanju triboloških i korozijskih svojstava. Iste metode su kasnije i provedene u eksperimentalnom dijelu rada. Eksperimentalni dio rada obuhvaća postupak PACVD prevlačenja nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo 17-12-2 tankom TiN prevlakom. Nakon ispitivanja hrapavosti, debljine prevlake i otpornosti na mikroabraziju TiN prevlake zaključuje se sljedeće:

- ispitivanjem otpornosti na mikroabrazijsko trošenje ustanovilo se da TiN prevlačenje pri 500 °C tijekom 8 sati, te 3l/h volumnog protoka prekursora daje najbolje rezultate, odnosno najmanje trošenje mikroabrazijom,
- pri temperaturi prevlačenja od 540 °C postiže se prevlaka najveće debljine,
- smanjenjem vremena prevlačenja u maloj se mjeri povećavaju vrijednosti parametara hrapavosti površine
- temperatura PACVD postupka prevlačenja od 500 °C preniska je za TiN prevlaku na X5CrNiMo 17-12-2 austenitnom nehrđajućem čeliku budući da se ne ostvaruje dobra adhezivnost.

Gledajući provedena ispitivanja vezana za otpornost na koroziju, može se zaključiti sljedeće: Uzorak A11, prevučen pri 500 °C tijekom 6 sati i 3l/h volumnog protoka prekursora dao je najbolju otpornost rupičastoj koroziji, dok su se ostali uzorci pokazali nedovoljno postojani u 3,5% otopini NaCl.

Uzevši navedene činjenice u obzir, zaključuje se kako je provedbom PACVD postupka prevlačenja površine X5CrNiMo 17-12-2 čelika TiN prevlakom pri temperaturi od 500 °C može postići najbolja kombinacija otpornost na mikroabrazijsko trošenje uz istovremeno zadržavanje postojanosti na rupičastu koroziju prevlake idealne debljine. Također, zadržala se i zadovoljavajuća površinska hrapavost.

## 7. LITERATURA

- [1] Leidermark D. Mechanical Behaviour of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys. Linköping University, The Institute of Technology, 2008.
- [2] Rede V. Nehrđajući čelici, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [3] Rede V. Posebni metalni materijali - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2023.
- [4] Hutchings I, Shipway P. Surface engineering. Tribology. 2017.
- [5] Sousa VFC, Silva FJG. Recent Advances on Coated Milling Tool Technology—A Comprehensive Review. Coatings 2020, Vol 10, strana 235. 2020
- [6] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, U. Wiklund: Mechanical and tribological requirements and evaluation of coating composites, Modern Tribology Handbook, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 2001.
- [7] Rahman M, Haider J, Hashmi MSJ. Health and Safety Issues in Emerging Surface Engineering Techniques. Comprehensive Materials Processing. 35-57. 2014
- [8] Landek D.: Postupci modificiranja i prevlačenja površina - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2022.
- [9] Yao JJ, Lewallen EA, Trousdale WH, Xu W, Thaler R, Salib CG, i ostali. Local Cellular Responses to Titanium Dioxide from Orthopedic Implants. Biores Open Access. 2017.
- [10] Landek D. Inženjerstvo površina - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2023
- [11] Makhlof ASH, Current and advanced coating technologies for industrial applications, Nanocoatings and Ultra-Thin Films. 3-23. 2011.
- [12] Safavi, M., Walsh, F., Surmeneva, M., Surmenev, R., Khalil-Allafi, J. Electrodeposited Hydroxyapatite-Based Biocoatings: Recent Progress and Future Challenges., Coatings. 2021.
- [13] Matijević B. Inženjerstvo površina - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2023.
- [14] Rao CNR, Voggu R, Govindaraj A. Selective generation of single-walled carbon nanotubes with metallic, semiconducting and other unique electronic properties, Nanoscale. 2009.
- [15] Pan Y, Liu H, Wang Z, Jia J, Zhao J. Optical Constant and Conformality Analysis of SiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited on Linear Array Microstructure Substrate by PECVD, Coatings, stranica 510. 2021

- [16] Kim DJ, Cho YR, Lee MJ, Hong JM, Kim YK, Lee KH. Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition. U: Surface and Coatings Technology. Elsevier Sequoia SA; 1999.
- [17] A Guide to titanium-based coatings, Canadian Metalworking, 2019. Preuzeto sa web stranice 13.1.2024.
- [18] <https://www.minitoolscoating.com/en/pvd-coatings/tin-titanium-nitride/> preuzeto sa internetske stranice 13.1.2024.
- [19] Runje B. Predavanja iz kolegija teorija i tehnika mjerenja. Zagreb, 2014. stranice 53-59.
- [20] K. L. Rutherford, I. M. Hutchings: Theory and application of micro scale abrasive wear test, Journal of testing and evaluation, JTEVA25 (1997), 250-260
- [21] <https://sklep.technolutions.pl/pl/p/Urzadzenie-do-badan-grubosci-powlok-CALOTEST-COMPACT/560> preuzeto sa internetske stranice 18.1.2024.
- [22] Jakovljević S., Grilec K., Predavanja i vježbe iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina“, autorizirana predavanja, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2023.
- [23] Krumes D., Toplinska obrada, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000
- [24] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. J Mater Process Technol. 2003.
- [25] Kovačić S., Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [26] Stupnišek-Lisac, E.; Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [27] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [28] Stojanović, I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [29] Esih, I., Dugi, Z.; Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [30] <https://www.conrad.com/en/p/toolcraft-usb-microscope-5-mp-digital-zoom-max-150-x-1713198.html> preuzeto sa internetske stranice 14.2.2024.