

Otpornost na trošenje ZrO₂ sol-gel filmova

Car, Mario

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:062962>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mario Car

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Krešimir Grilec, dipl. ing.

Student:

Mario Car

Zagreb, 2014.

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

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na pristupačnosti, strpljenju, zalaganju, savjetima i pomoći u izradi ovoga završnog rada. Također se zahvaljujem Marijani Majić Renjo na savjetima i analizama potrebnim za realizaciju ovog rada.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **MARIO CAR** Mat. br.: 0035177740

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **OTPORNOST NA TROŠENJE ZrO₂ SOL-GEL FILMOVA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **WEAR RESISTANCE OF ZrO₂ SOL-GEL FILMS**

Opis zadatka:

Sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel) te predstavlja efikasnu metodu za proizvodnju nanostrukturiranih naprednih materijala u obliku vlakana, prahova te tankih prevlaka (filmova). Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom, a jedan od njih je postupak uranjanja.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Opisati sol-gel postupak i tehniku prevlačenja uranjanjem.
- 2) Navesti svojstva i primjenu ZrO₂ filmova.
- 3) Nanijeti ZrO₂ filmove na čelične podloge variranjem nekih od parametara postupka.
- 4) Ispitati otpornost na trošenje filmova nekom od raspoloživih metoda.
- 5) Provesti prateća ispitivanja i dati zaključak.

Zadatak zadan:

17. travnja 2014.

Rok predaje rada:

2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:

2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Zadatak zadao:

Izv.prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

POPIS SLIKA

POPIS TABLICA

POPIS OZNAKA

SAŽETAK

| | |
|---|-----------|
| <i>1. UVOD.....</i> | <i>1</i> |
| <i>2. SOL-GEL PROCES.....</i> | <i>2</i> |
| <i>2.1. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL PREVLAKA URANJANJEM</i> | <i>6</i> |
| <i>3. OSNOVNO O CIRKONIJ DIOKSIDU ZrO₂.....</i> | <i>8</i> |
| <i>4. EROZIJA ČESTICAMA.....</i> | <i>10</i> |
| <i>4.1. KUTEVI UPADA ČESTICA</i> | <i>10</i> |
| <i>4.1.1. MEHANIZAM EROZIJE PRI MANJIM KUTEVIMA UPADA</i> <i> ČESTICA-ABRAZIVNA EROZIJA</i> | <i>10</i> |
| <i>4.1.2. MEHANIZAM EROZIJE PRI VEĆIM KUTEVIMA UPADA</i> <i> ČESTICA-UDARNA EROZIJA</i> | <i>11</i> |
| <i>5. EKSPERIMENTALNI DIO</i> | <i>13</i> |
| <i>5.1. PRIPREMA PODLOGE</i> | <i>13</i> |
| <i>5.2. PRIPREMA SOLA</i> | <i>14</i> |
| <i>5.3. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL FILMOVA NA PODLOGU.....</i> | <i>14</i> |
| <i>6. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE</i> | <i>17</i> |
| <i>6.1. OPREMA KORIŠTENA ZA ISPITIVANJE.....</i> | <i>17</i> |
| <i>6.2. KARAKTERISTIKE ISPITIVANJA.....</i> | <i>19</i> |
| <i>7. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKE NAKON EROZIJSKOG</i> <i>TROŠENJA</i> | <i>21</i> |
| <i>7.1. OPTIČKA EMISIJSKA SPEKTROMetriJA S TINJAJUĆIM IZBOJEM</i> <i>(GD-OES)-KVANTITATIVNA DUBINSKA PROFILNA ANALIZA (QDP)</i> | <i>21</i> |
| <i>7.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE</i> <i>(GDS-QDP).....</i> | <i>23</i> |

| | |
|---|----|
| 7.2.1. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP) UZORAKA TROŠENIH ČELIČNOM SAČMOM PRI 90° | 26 |
| 7.2.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP) UZORAKA TROŠENIH ČELIČNOM SAČMOM PRI 30° | 35 |
| 8. ZAKLJUČAK..... | 45 |
| 9. LITERATURA..... | 46 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [4]..... | 3 |
| Slika 2. Shema sol-gel postupka [3]..... | 4 |
| Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela..... | 5 |
| Slika 4. Postupak nanošenja sol-gel prevlaka uranjanjem..... | 7 |
| Slika 5. Faze u formiranju tankih sol-gel prevlaka [6]..... | 7 |
| Slika 6. Transformacije ZrO ₂ u ovisnosti o temperaturi..... | 8 |
| Slika 7. Transformacija tetragonalnog u monoklinski oblik uz povećanje volumena od 4% [8]..... | 9 |
| Slika 8. Poligon sila u slučaju abrazivne erozije [7]..... | 11 |
| Slika 9. Poligon sila u slučaju udarne erozije [7]..... | 12 |
| Slika 10. Uređaj za uranjanje uzoraka..... | 15 |
| Slika 11. Uzorci 2,3 i 4 nakon izrezivanja..... | 16 |
| Slika 12. Uređaj za ispitivanje na erozijsko trošenje..... | 17 |
| Slika 13. Dio uređaja pomoću kojeg se vrši ispitivanje..... | 18 |
| Slika 14. Prikaz čelične sačme promjera ~700 μm..... | 19 |
| Slika 15. Uređaj GDS 850A, Leco..... | 21 |
| Slika 16. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [9]..... | 22 |
| Slika 17. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 2 ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 24 |
| Slika 18. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 3 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 24 |
| Slika 19. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 4 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 25 |
| Slika 20. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)..... | 27 |

| | |
|---|-----------|
| Slika 21. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)..... | 28 |
| Slika 22. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-LIJEVO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)..... | 28 |
| Slika 23. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 90° | 29 |
| Slika 24. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-GORE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)..... | 30 |
| Slika 25. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-DOLJE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)..... | 30 |
| Slika 26. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-GORE ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)..... | 31 |
| Slika 27. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 90° | 32 |
| Slika 28. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)..... | 33 |
| Slika 29. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)..... | 33 |
| Slika 30. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-DESNO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)..... | 34 |
| Slika 31. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 90° | 35 |
| Slika 32. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-LIJEVO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| Slika 33. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)..... | 37 |
| Slika 34. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)..... | 37 |
| Slika 35. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 30° | 38 |
| Slika 36. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-GORE ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)..... | 39 |
| Slika 37. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-GORE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)..... | 39 |
| Slika 38. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)..... | 40 |
| Slika 39. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 30° | 41 |
| Slika 40. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-DESNO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)..... | 42 |
| Slika 41. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-DOLJE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)..... | 42 |
| Slika 42. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-GORE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)..... | 43 |
| Slika 43. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 30° | 44 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|-----------|
| Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima..... | 13 |
| Tablica 2. Reagensi za pripremu sola..... | 14 |
| Tablica 3. Broj nanesenih slojeva, brzina uranjanja, te temperatura kalciniranja svakog uzorka..... | 16 |
| Tablica 4. Popis uzoraka ispitivanih na kut udara u mlaz erodenta..... | 20 |
| Tablica 5. Popis ispitivanih uzoraka u ovisnosti o broju okretaja osovine..... | 20 |
| Tablica 6. Atomijski udio pojedinih elemenata na uzorku 2 ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 25 |
| Tablica 7. Atomijski udio pojedinih elemenata na uzorku 3 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 26 |
| Tablica 8. Atomijski udio pojedinih elemenata na uzorku 4 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)..... | 26 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|-------------------|---|
| m | kg | masa |
| M_r | - | relativna molekularna masa |
| n | min^{-1} | brzina vrtnje |
| t | h | vrijeme |
| v | mm/min | brzina uranjanja |
| w | % | maseni udio |
| α | ° | kut udara abraziva |
| ρ | kg/L | gustoća |
| ϑ | °C | temperatura |
| ϑ_k | °C | temperatura kalciniranja |
| F_H | N | horizontalna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju |
| F_V | N | vertikalna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju |
| F_R | N | rezultantna komponenta sile pri erozijskom ispitivanju |

SAŽETAK

Posljednjih nekoliko godina inženjerstvo površina postalo je vrlo značajno područje, posebno zbog svoje niske temperature postupka, niske cijene, visoke fleksibilnosti, te visoke homogenosti prevlake. U ovom su radu, sol-gel postupkom, metodom uranjanja, nanese tanke nanostrukturirane keramičke prevlake od ZrO_2 na podloge od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304). U ispitivanju su korištena 3 uzorka dimenzija 17 x 17 x 80 mm. Ispitivane podloge su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, mehanički brušene brusnim papirima od silicijevog karbida različite granulacije (180-1000 μm), te zatim polirane dijamantnom pastom (3 μm i 0,25 μm). Nakon poliranja provedeno je čišćenje u ultrazvučnoj kupelji u acetonu, a zatim su podloge osušene u sušioniku.

Za pripravu sola korišten je cirkonijev butoksid kao prekursor, propanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizator te acetalcetona za peptizaciju. Nakon pripreme sola provedeno je uranjanje u sol. Svi uzorci su uranjani brzinom uranjanja, te izranjanja od 100 mm/min. Nakon uranjanja uzorci su sušeni na zraku 30 min, te nakon toga 1h na temperaturi od 100 °C. Postupak uranjanja i sušenja je ponovljen 3 puta. Nakon toga 1 uzorak smo kalcinirali na temperaturi od 400 °C u trajanju od 1h (uzorak 2), dok smo preostala 2 uzorka kalcinirali na temperaturi od 600 °C također u trajanju od 1h (uzorak 3 i 4).

Nakon nanošenja ZrO_2 filmova na čelične podloge ispitivana je otpornost na erozijsko trošenje filmova. Ispitivan je utjecaj kuta upada čestica na gubitak mase tijekom trošenja. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje provedeno je pomoću čelične sačme promjera 700 μm pri kutevima od 30° i 90° na 200, 500 i 1000 okretaja.

1. UVOD

Trošenje materijala je oduvijek predstavljalo veliki problem kako u strojarstvu, tako i u ostalim granama industrije. Glavni problemi u proizvodnji, industriji, građevinarstvu često su bili zbog utjecaja trošenja materijala prilikom eksploatacije, te bi to u konačnici rezultiralo gubitkom materijala, različitim lomovima dijela stroja, zastojem proizvodnje, povećanju troškova itd. Kako bi se ta nepovoljna posljedica eksploatacije i proizvodnje smanjila u što većem postotku, površinu materijala potrebno je prevući različitim postupcima kako bi joj povećali otpornost na trošenje.

Jedan od takvih postupaka novije generacije je zasigurno sol – gel postupak koji osim što povećava otpornost na mehaničko trošenje, također povećava i otpornost na koroziju.

Prednost ovog postupka prevlačenja površine u odnosu na ostale postupke je u pristupačnosti i jednostavnosti samog postupka. Za razliku od starijih postupaka prevlačenja koji su u većini slučajeva bili toksični, sol-gel postupak je daleko ekološki prihvatljiviji, te je u brojim ispitivanjima pokazao odličnu kemijsku stabilnost [1].

Neke od prednosti sol-gel tehnologije su zasigurno visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na trošenje, vrlo dobra oblikovljivost i obradivost, visoki indeks loma, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva, te veća trajnost. Takve metode tehnika prevlačenja površina, temeljene na nanotehnologiji, omogućavaju „krojenje“ poželjnih svojstava na podlogama od različitih materijala [2].

Cilj ovog rada bilo je ispitivanje razine otpornosti na mehaničko trošenje tankih nanostrukturnih prevlaka cirkonijevog dioksida ZrO_2 dobivenih sol-gel postupkom.

ZrO_2 filmovi već su pronašli svoju primjenu u proizvodnji u obliku tankih folija kod keramičkih membrana za ultrafiltraciju (1-20 μm), gdje se nanose na staklo, na porozne sinterirane keramičke substrate, metale i polimere, te se kao takvi koriste kao membrane za ultrafiltraciju, senzore plina, katalizatore ili kao gusto sinterirane piezoelemente u mikroelektronici. ZrO_2 je pronašao veliku primjenu u medicini u obliku trajnijih implatata. Važna činjenica je da nanokeramike mogu biti porozne ako se sintetiziraju sol-gel procesom u aerogel, pošto je poroznost važna stavka za ortopedske implatate u medicini [3].

2. SOL-GEL PROCES

Iako prvotno otkriven krajem 19. stoljeća i znatno istraživan ranih tridesetih godina 20. stoljeća, novi interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća kada su formirani monolitni anorganski gelovi na niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja.

Ovaj proces omogućava stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor, za razna područja primjene kao što su: energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevinarstvo, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo, procesna tehnika i mikrosustavi [3]

Široko područje primjene sol-gel prevlaka i filmova na širem tržištu su različita, a uključuju [4] :

- Stakla i keramike koje se lako održavaju, prozori i staklene ploče, solarne ćelije, kabine za tuširanje, ogledala itd.
- Medicina i medicinska tehnika: kateteri, higijenske površine
- Potrošačka roba: naočale za ronjenje i plivanje, skijaške naočale, viziri kaciga
- Građevinarstvo: fasade sa svojstvom samočišćenja, vrata i prozori
- Kućanstvo: kuhinja, sanitarije, keramičke pločice, kvake, glazbena oprema
- Automobilaska industrija: vjetrobranska stakla i prozori sa poboljšanom vidljivošću u kišnim uvjetima, olakšano čišćenje prljavštine i leda, svjetla

Na slici 1. Prikazano je područje primjene sol-gel prevlaka [4]

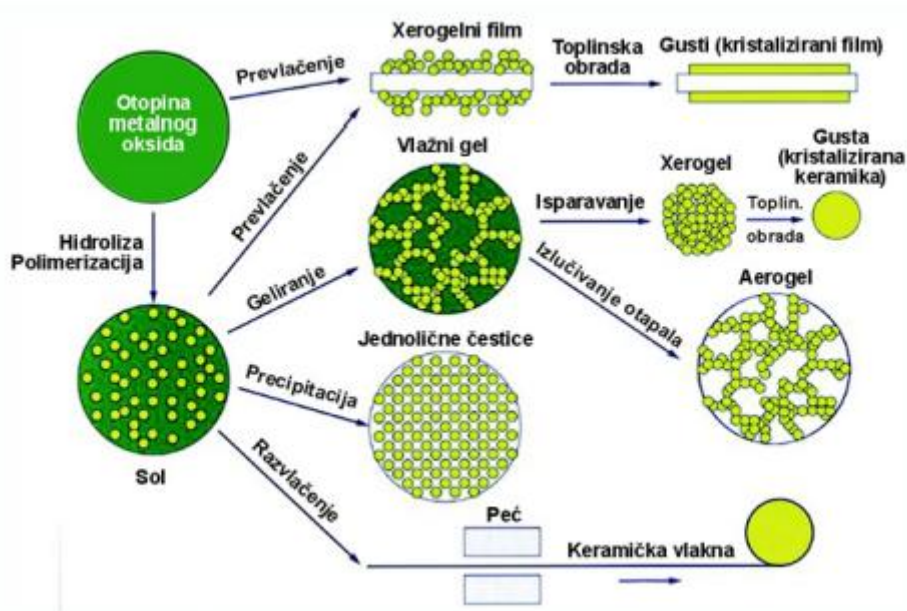


Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [4]

Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti.

Sol-gel postupak uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol) preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μ m, koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola. Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od metala i metalnih elemenata okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi (organski spojevi koji se koriste kao jake baze a dobivaju se u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se na atom kisika veže metal), su najpoznatiji jer brzo reagiraju s vodom. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan. Ipak alkoksidi kao aluminati, titaniti i borati se također često koriste u sol-gel postupcima, često pomiješani s tetraetoksisilanom. Osim metalnih alkoksida kao prekursori koriste se i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Osim prekursora inicijalna otopina sastoji se od otapala i ponekad različitih aditiva [3].

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini važne su tri reakcije: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode. Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.

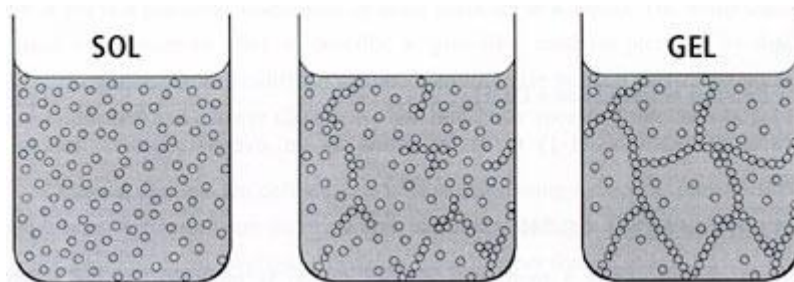


Slika 2. Shema sol-gel postupka [3]

Sol-gel proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel s neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom. Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida uz kiselinu ili bazu kao katalizator.

Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza alkoksida praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode ili alkohola. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled sličí kondenzacijskoj polimerizaciji, no u stvarnosti se odvija u tri stupnja. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture (redovito pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovno talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pri višim temperaturama, posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. U trećem stupnju te se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti

trodimenzionalni umreženi gel, alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem veza između čestica. Zbog starenja gela potrebno je nekoliko puta više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuzijski kontroliranom procesu [5]. Na slici 3. prikazan je pojednostavljen shematski prikaz nastajanja gela.



Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature izlaze iz gela, te se mreža skuplja kod idućih kondenzacija.

Postupak osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje prevlaka na različitim materijalima podloge. Ovaj postupak prilagođen je pripremi tankih oksidnih prevlaka, te ima mnoge prednosti kao i nedostatke [3].

- Prednosti sol-gel prevlaka:

- Visoka čistoća prekursora
- Visoka homogenost prevlake
- Niska temperatura postupka
- Nije potrebna uporaba vakuuma
- Niska cijena
- Visoka fleksibilnost i laka izvodljivost
- Dobivanje jednolike debljine prevlaka
- Mogućnost prevlačenja velikih površina
- Dobivanje vrlo glatke prevlake

- Nedostaci sol-gel prevlaka:
 - Visoka cijena prekursora
 - Velika reaktivnost pojedinih alkoksida
 - Ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale
 - Poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu homogenosti [3]

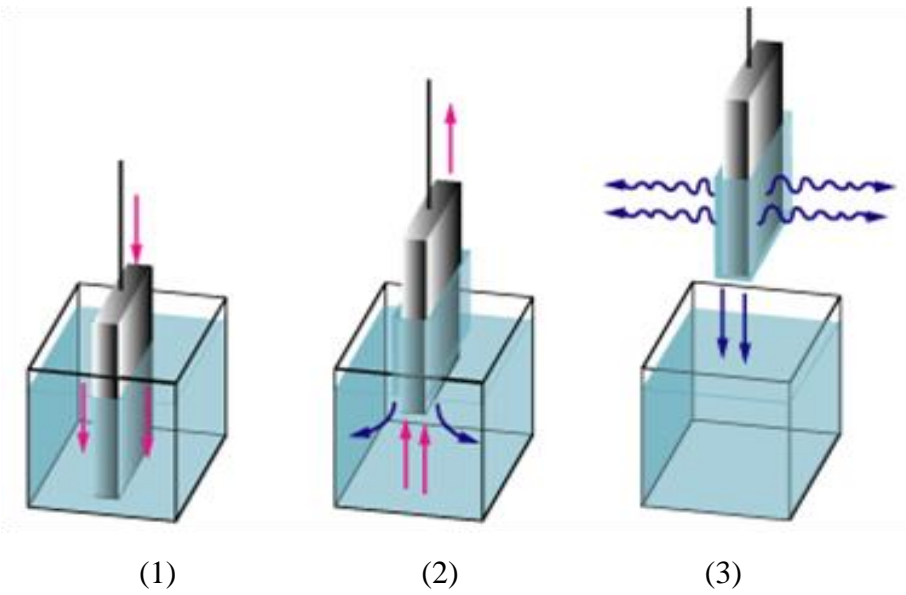
- Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom:
 - Uranjanje („dip coating“)
 - Naštrcavanje („spray coating“)
 - Izlijevanje („flow coating“)
 - Rotiranje („spin coating“)
 - Kapilarno prevlačenje („capillary coating“)
 - Valjanje („roll coating“)
 - Tiskanje („printing coating“)
 - Kemijsko prevlačenje („chemical coating“)

2.1. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL PREVLAKA URANJANJEM

Postupak uranjanja je zapravo postupak gdje se obrađivana površina uranja u tekućinu, te nakon toga izvlači određenom brzinom pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima radi dobivanja željenog sloja na površini predmeta. Debljina prevlačenja je uglavnom određena brzinom izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću tekućine.

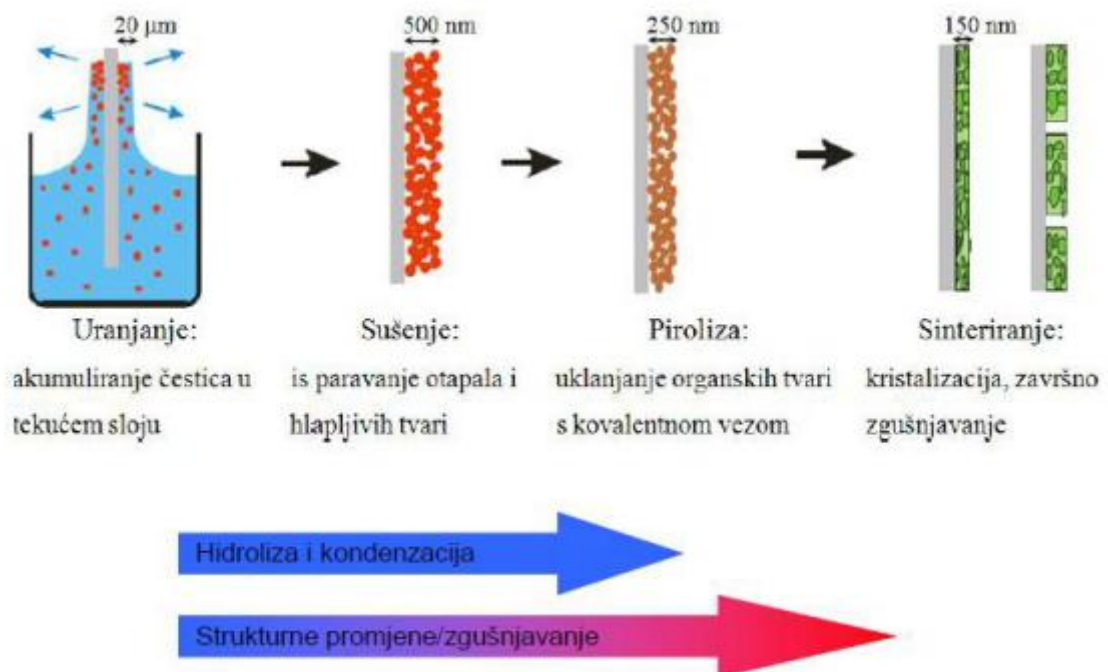
Postupak se sastoji od tri faze:

- Uranjanje podloge u otopinu prevlake
- Formiranje prevlake izvlačenjem podloge
- Geliranje prevlake isparavanjem otapala [6]



Slika 4. Postupak nanošenja sol-gel prevlaka uranjanjem

Faze u formiranju sol-gel tankih prevlaka prikazane su na slici 5. [6]

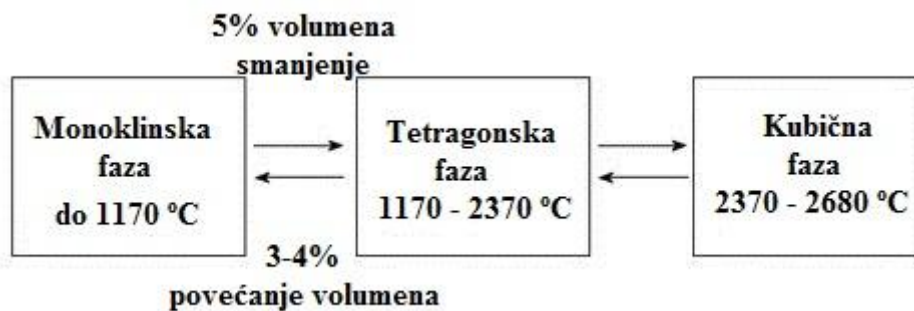


Slika 5. Faze u formiranju tankih sol-gel prevlaka [6]

3. OSNOVNO O CIRKONIJ DIOKSIDU ZrO_2

Čisti kristalni cirkonij je bijeli, mekani, rastezljiv i kovak materijal.

Cirkonijev dioksid je polimorf, te se u prirodi pojavljuje u obliku minerala badeleita. ZrO_2 grijanjem ili hlađenjem pri atmosferskom tlaku prolazi kroz sljedeće displazivne transformacije prikazane na slici 6:



Slika 6. Transformacije ZrO_2 u ovisnosti o temperaturi

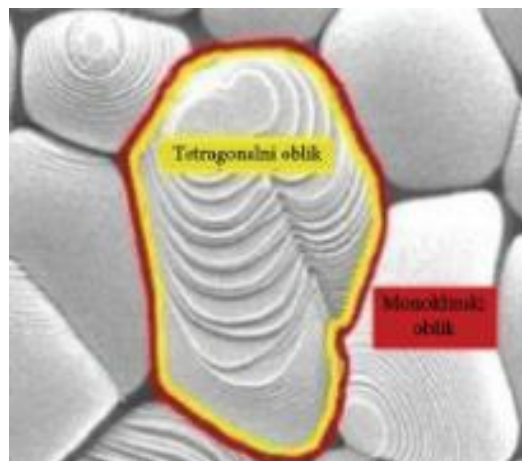
U ovisnosti o temperaturi cirkonijev dioksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama:

- Pri temperaturama ispod 1170 °C poprima monoklinsku kristalnu strukturu
- Između 1170 °C i 2370 °C poprima tetragonsku kristalnu strukturu
- Iznad 2370 °C poprima kubičnu kristalnu rešetku. [4]

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5% što pri hlađenju uzrokuje lomove velikih razmjera. Ova pojava transformacije ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji. S namjerom da se uspori i eliminiira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturne kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture pri sobnoj

temperaturi. Za stabilizaciju kubične kristalne rešetke dodaju se dovoljne količine stabilizatora: magnezij oksid (MgO), kalcij oksid (CaO), itrij oksid (Y₂O₃). Stabilizacija znači prvenstveno snižavanje temperature transformacije, odnosno zadržavanje cirkonijskog dioksida u tetragonskoj fazi na sobnoj temperaturi.

Jedinstvena karakteristika cirkonijskog dioksida je mogućnost zaustavljanja pukotine što je poznato i kao transformacijsko učrščavanje. Pukotina uzrokuje vlačno naprezanje u samome materijalu što rezultira transformacijom tetragonalnih kristala u monoklinske uz lokalno povećanje volumena od 3-5%. Upravo to povećanje volumena uzrokuje promjenu sile vlačnoga naprezanja u silu tlačnoga naprezanja koja se stvara na vrhu pukotine. Na taj način se zaustavlja propagacija pukotine. Na slici 7. prikazana je transformacija tetragonalnog u monoklinski oblik uz povećanje volumena od 4% [8].



Slika 7. Transformacija tetragonalnog u monoklinski oblik uz povećanje volumena od 4% [8]

Cirkonij dioksid ima visoki koeficijent dilatacije što može reducirati pojavu pukotina pri očvrskuću na povišenim temperaturama. ZrO₂ je kemijski stabilan materijal, ima visoku tvrdoću što ga čini dobrim u primjeni pri zaštiti od korozije i trošenja, te je prema novijim ispitivanjima dokazano da cirkonijski dioksid koji se koristi kao biomaterijal (zbog svoje čistoće) ima izrazito male doze zračenja koje su daleko niže od prirodnog okoliša [8].

4. EROZIJA ČESTICAMA

Erozijsko trošenje može se definirati kao skidanje materijala s čvrste površine uslijed mehaničke interakcije same površine i udarajućih čestica. Za bolje razumijevanje razlike između abrazije i erozije, treba naglasiti da abrazijsko trošenje predstavlja gubitak materijala uslijed struganja krutih čestica po čvrstoj površini. Glavna je razlika između ovih dviju vrsta trošenja što erozija uključuje transfer kinetičke energije u samu površinu. Iz toga slijedi zaključak da je gubitak materijala izazvan erozijom funkcija kvadrata brzine čestice [7].

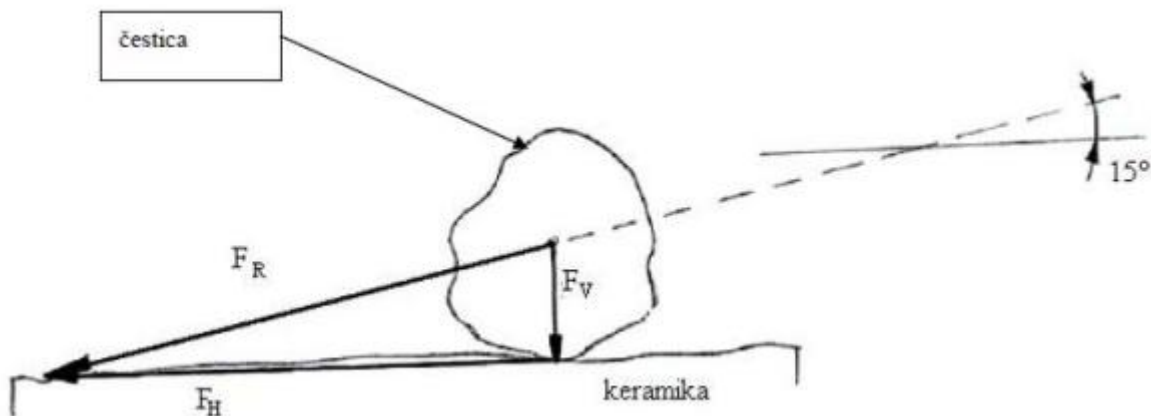
4.1. KUTEVI UPADA ČESTICA

Trošenje materijala u najvećoj mjeri ovisi o kutu upada čestica. Mjereno u odnosu na ravninu površine, ti kutovi mogu zauzimati vrijednost od 0° do 90° . Prema zaključcima brojnih ispitivanja, erozija keramičkih materijala je najizraženija pri kutu upada od 90° , dok će sa smanjivanjem tog kuta prema nižim vrijednostima erozijsko trošenje biti manje. Takva značajna promjena stupnja erozije s promjenom kuta upada čestica, rezultat je različitosti mehanizama skidanja materijala. Pri manjim kutovima upada čestica, dominantan mehanizam skidanja materijala s površine je izbijanje zrna iz površinskog sloja, te plastična deformacija. S povećanjem kuta upada čestica prema 90° , dominantan mehanizam postaje samo izbijanje zrna erodirane površine, bez utroška kinetičke energije na plastičnu deformaciju [7].

4.1.1. MEHANIZAM EROZIJE PRI MANJIM KUTEVIMA UPADA ČESTICA- ABRAZIVNA EROZIJA

Kad su kutovi upada manji, kinetička energija čestica uglavnom izaziva efekt brazdanja površine, dok tek vrlo mali dio te energije djeluje u smjeru normale na dotičnu površinu, izazivajući tek slabija ponavljajuća udarna opterećenja. Jedine vidljive pukotine nastale abrazivnom erozijom su one na samim vrhovima brazdi.

Dok su za efekt brazdanja površine ključni plastična deformacija i rezanje materijala, za inicijaciju i propagaciju interkristalnih mikropukotina odgovorna su udarna naprezanja. Kako keramike posjeduju visoku tvrdoću, plastična deformabilnost im je, generalno gledajući, neznatna, a time je i efekt gubitka materijala abrazivnom erozijom mnogo manji.



Slika 8. Poligon sila u slučaju abrazivne erozije [7]

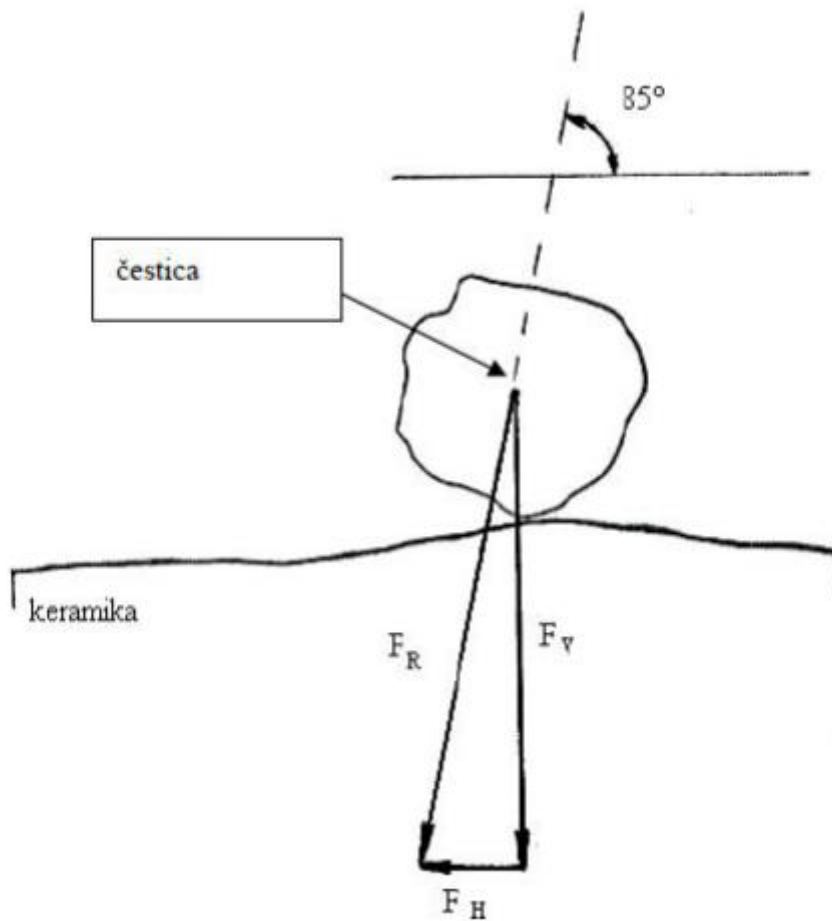
Na slici 8. vidljivo je kako dominantna horizontalna komponenta sile F_H uzrokuje struganje čestice površinom (abraziju), dok je za nastanak pukotina odgovorna mnogo manja vertikalna komponenta sile F_V [7].

4.1.2. MEHANIZAM EROZIJE PRI VEĆIM KUTEVIMA UPADA ČESTICA-UDARNA EROZIJA

Mnogo je izraženiji gubitak materijala erozijom česticama pri većim kutovima upada. Čestice koje o površinu materijala udaraju okomito, ili gotovo pod pravim kutom, prenose površini svu kinetičku energiju u vidu udarnih opterećenja.

Kako keramike imaju nisku lomnu žilavost, pukotine po granicama zrna lako prerastaju (propagiraju) u mrežu pukotina. U takvim uvjetima, svaki sljedeći udar čestice o površinu keramike vrlo lako izbija kristalno zrno iz njegove pozicije u površinskom sloju.

Ovim mehanizmom trošenja, gubitak materijala se može donekle usporiti ukoliko su kristalna zrna ciljne površine izdužena. Izdužena su zrna međusobno čvršće uglavljena, a i mikropukotine teže propagiraju po njihovim granicama, te interkristalne pukotine prerastaju u transkristalne, za čiju je propagaciju potrebno mnogo veće opterećenje [7].



Slika 9. Poligon sila u slučaju udarne erozije [7]

Slika 9. pokazuje kako je za nastanak pukotina u površinskim slojevima keramike zaslužna dominantna vertikalna komponenta sile F_v .

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. PRIPREMA PODLOGE

Kao podloga za sol-gel filmove korišten je nehrđajući čelik čiji je kemijski sastav određen na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem GDOES na uređaju GDS 850A, Leco. Rezultati kemijske analize nehrđajućeg čelika prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik odgovara vrsti X5 CrNi 18-10 (AISI 304).

Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima

| C, % | Mn, % | Si, % | Cr, % | Ni, % | Mo, % | Cu, % | P, % | S, % | Fe, % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 0,06 | 1,18 | 0,38 | 17,9 | 7,76 | 0,16 | 0,32 | 0,037 | 0,006 | ostatak |

U ispitivanju su korištene 3 podloge od nehrđajućeg čelika dimenzija 17 x 17 x 80 mm. Podloge su mehanički brušene brusnim papirima od silicijevog karbida različitih granulacija (180-1000 μm), te zatim polirane dijamantnom pastom (3 μm i 0,25 μm). Kod pripreme podloge brušenjem se skida sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj koji bi mogli onemogućiti ravnomjerno nanošenje sol-gel filmova na površinu uzoraka. Prvo se obavlja grublje brušenje s papirom manje granulacije, te nakon toga finije brušenje s papirom veće granulacije. Nakon brušenja i pranja uzoraka pod mlazom vode, uzorci se poliraju dijamantnom pastom.

Završni postupak pripreme podloge odvija se u ultrazvučnoj kupelji u acetonu radi čišćenja uzoraka.

5.2. PRIPREMA SOLA

Za pripremu ZrO₂ sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi za pripremu sola

| Reagens | Kemijska formula | M _r | ρ, kg/L | w, % |
|---------------------|---|----------------|---------|------|
| <i>i</i> -propanol | C ₃ H ₇ OH | 60,1 | 0,785 | 99,8 |
| Acetilaceton | C ₅ H ₈ O ₂ | 100,12 | 0,975 | 98,0 |
| Cirkonijev butoksid | C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Zr | 383,68 | 1,05 | 80,0 |
| Nitratna kiselina | HNO ₃ | 63,01 | 1,4 | 65,0 |
| Itrijacetat hidrat | C ₆ H ₁₁ O ₇ Y | 266,04 | - | - |

Za pripremu sola korištene su sljedeće komponente:

- Otapalo: 58,0 mL *i*-propanola
- Za peptizaciju: 1,4 mL acetilacetona
- Prekursor: 9,0 mL cirkonijevog butoksida
- 0,1500 g itrijacetata hidrata
- Katalizator: 1,8 mL 0,05 M HNO₃

Navedeni reagensi homogeniziraju se mješanjem na magnetnoj mješalici pri sobnoj temperaturi u trajanju od 6h, te je nakon toga smjesa ostavljena 24h na postupku starenja.

5.3. POSTUPAK NANOŠENJA SOL-GEL FILMOVA NA PODLOGU

Nanošenje sol-gel ZrO₂ filmova odvija se postupkom uranjanja, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge od nehrđajućeg čelika. Prevlake su nanošene na 3 jednaka uzorka. Uzorci su uranjani u sol brzinom 100 mm/min, te su nakon uranjanja držani u solu 3 minute. Brzina izranjanja je bila jednaka kao i brzina uranjanja. Nakon 3 postupka uranjanja, držanja i izranjanja uzorci su sušeni 30 min na zraku, te nakon toga u sušioniku na 100 °C u trajanju od 1h. Nakon navedenih postupaka, uzorci su kalcinirani na različitim temperaturama. Uzorak 2 kalciniran je na temperaturi 400 °C, dok su uzorci 3 i 4

kalcinirani na 600 °C. Temperatura ugrijavanja je bila postupna i iznosila je 5 °C/min, te su uzorci nakon držanja koje je trajalo 1h hlađeni u peći . Nakon postupka kalciniranja uzorci su izrezani u 2 komada koji su prikladni za erozijsko isitivanje.

Na slici 10. prikazan je uređaj za uranjanje uzoraka.



Slika 10. Uređaj za uranjanje uzoraka

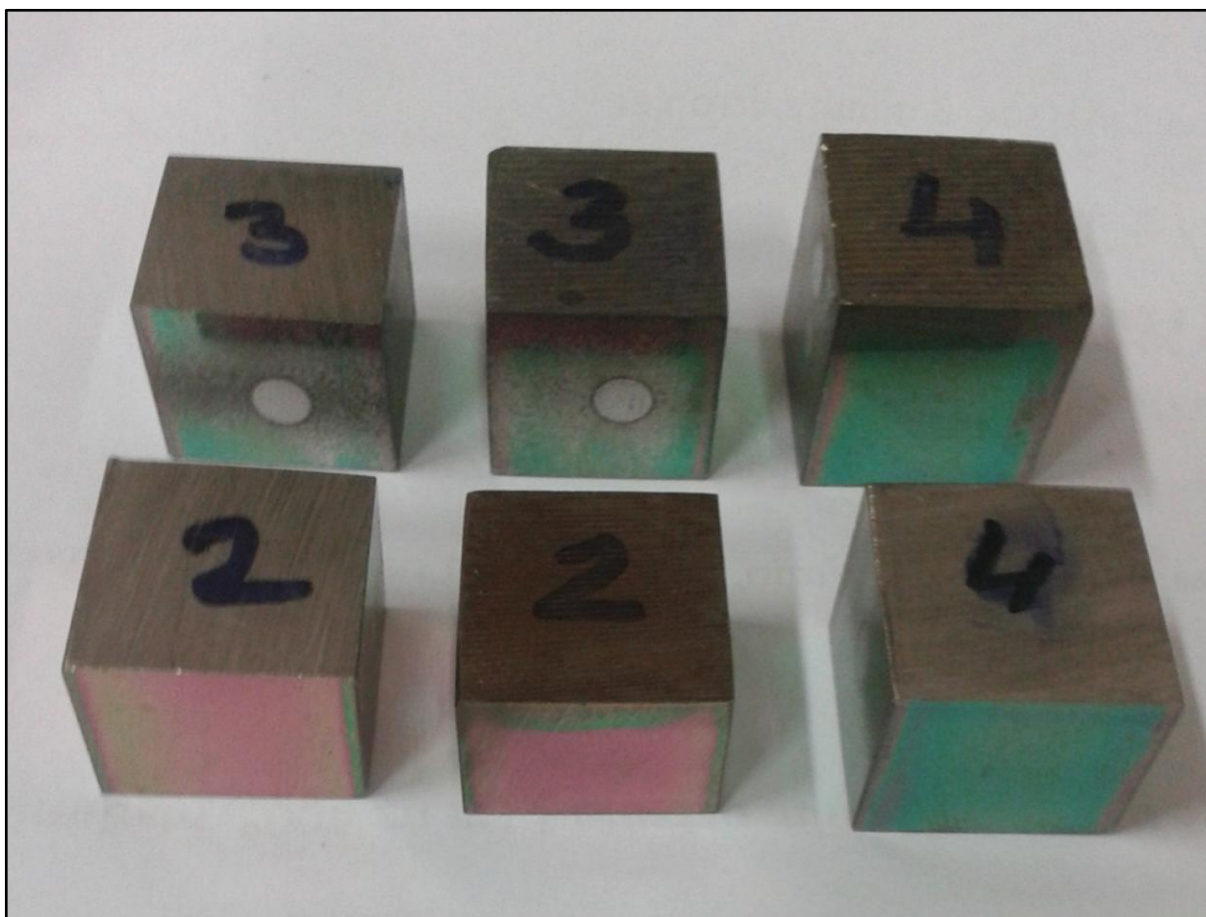
U tablici 3. prikazan je broj nanesenih slojeva pri brzini uranjanja, te temperatura kalciniranja pojedinog uzorka.

Tablica 3. Broj nanesenih slojeva, brzina uranjanja, te temperatura kalciniranja svakog uzorka

| UZORAK | BROJ SLOJEVA | BRZINA URANJANJA | TEMPERATURA KALCINIRANJA |
|----------|--------------|------------------|--------------------------|
| UZORAK 2 | 3 | 100 mm/min | 400 °C |
| UZORAK 3 | 3 | 100 mm/min | 600 °C |
| UZORAK 4 | 3 | 100 mm/min | 600 °C |

Sol-gel prevlake su uz jednake parametre nanošene na uzorak 3 i 4 kako bi se vidjela ponovljivost postupka.

Na slici 11. prikazani su uzorci 2,3 i 4 nakon izrezivanja.

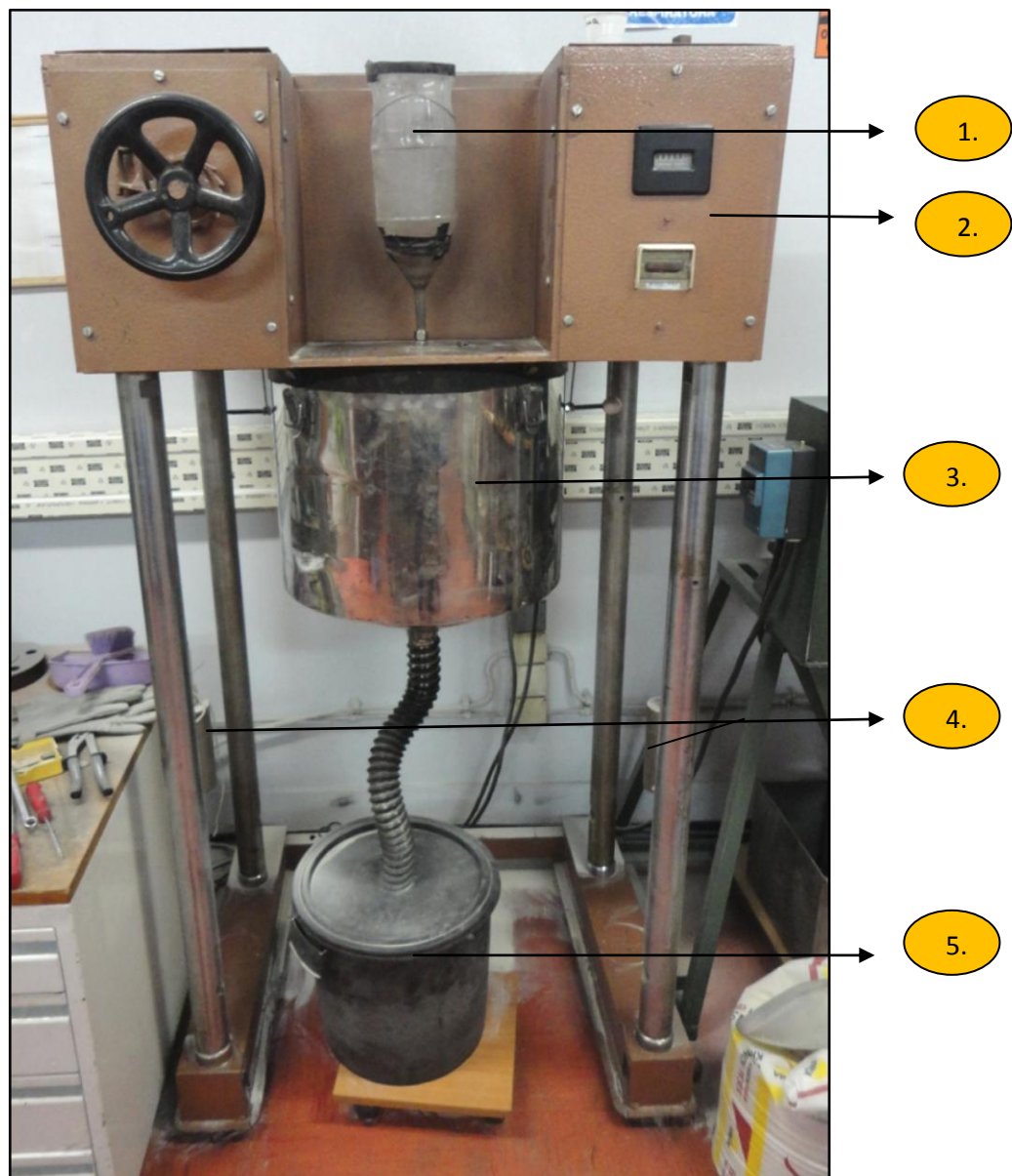


Slika 11. Uzorci 2,3 i 4 nakon izrezivanja

6. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE

6.1. OPREMA KORIŠTENA ZA ISPITIVANJE

Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje ispitivano je u Laboratoriju za tribologiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, u Zagrebu. Uređaj za ispitivanje na erozijsko trošenje prikazan je na slici 12. Uređaj ima mogućnost podešavanja kuta upada čestica erodenta, te ovisno o vremenu aktivnog rada uređaja određuje se broj okretaja osovine.

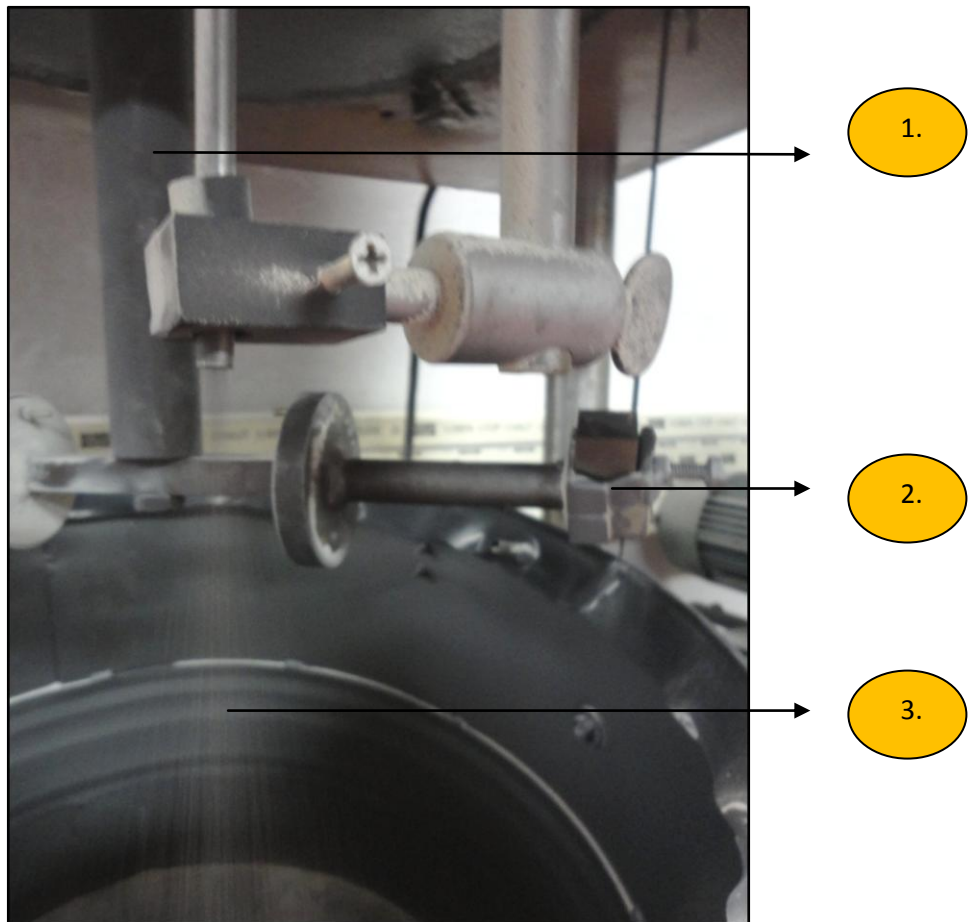


Slika 12. Uređaj za ispitivanje na erozijsko trošenje

Uređaj se sastoji od sljedećih komponenata:

1. Lijevak za dovod erodenta
2. Kućište elektromotora
3. Zaštitni bubanj sa funkcijom odvoda korištenog erodenta
4. Utezi za pridržavanje zaštitnog bubnja
5. Spremnik korištenog erodenta

Na slici 13. prikazan je dio uređaja pomoću kojeg se vrši ispitivanje. Osovina koja zakreće uzorke (1.), nosači tih uzoraka (2.), te mlaz erodenta koji može biti u obliku čelične sačme ili kvarcnog pijeska (3.).



Slika 13. Dio uređaja pomoću kojeg se vrši ispitivanje

Na slici 14. prikazana je čelična sačma veličine $\sim 700 \mu\text{m}$. Pošto smo ispitivanja provodili pri 200, 500, te 1000 okretaja količina čelične sačme ubačene u lijevak je rasla s porastom broja okretaja.



Slika 14. Prikaz čelične sačme promjera $\sim 700 \mu\text{m}$

6.2. *KARAKTERISTIKE ISPITIVANJA*

Parametri ispitivanja:

- Brzina vrtnje: 1440 min^{-1}
- Brzina uzorka: $24,3 \text{ m/s}$
- Erodent: čelična sačma promjera $\sim 700 \mu\text{m}$
- Vrijeme trajanja ispitivanja: 8 s, 21 s, 42 s
- Kutovi udara uzorka u mlaz erodenta: 30° i 90°

Prilikom ispitivanja na erozijsko trošenje, uzorci su stavljeni u nosače za uzorke (slika 13; dio 2), te je ispitivanje provedeno pod različitim kutovima i pri drugačijim vremenima ispitivanja. Pošto je uređaj izveden tako da su na osovinu učvršćena 2 nosača uzoraka, istovremeno smo ispitivali po 2 uzorka. Uzorci su ispitivani pod kutem od 30° i 90° , pri 200, 500 i 1000 okretaja.

Ovisnost aktivnog rada uređaja o broju okretaja osovine:

- 8 sekundi = 200 okretaja
- 21 sekunda = 500 okretaja
- 42 sekunde = 1000 okretaja

Ukupno 6 uzoraka je ispitano na erozijsko trošenje. Popis uzoraka ispitivanih na kut udara u mlaz erodenta prikazan je u tablici 4. Popis ispitivanih uzoraka u ovisnosti o broju okretaja osovine prikazan je u tablici 5.

Tablica 4. Popis uzoraka ispitivanih na kut udara u mlaz erodenta

| Kut udara uzorka u mlaz erodenta | |
|---|------------|
| 30° | 90° |
| UZORAK 2D | UZORAK 2E |
| UZORAK 3C | UZORAK 3E |
| UZORAK 4D | UZORAK 4E |

Tablica 5. Popis ispitivanih uzoraka u ovisnosti o broju okretaja osovine

| Broj okretaja osovine | | |
|------------------------------|---------------------|----------------------|
| 200 okretaja | 500 okretaja | 1000 okretaja |
| 2E-LIJEVO | 2E-GORE | 2E-DESNO |
| 3E-LIJEVO | 3E-DOLJE | 3E-DESNO |
| 4E-LIJEVO | 4E-GORE | 4E-DESNO |
| 2D-LIJEVO | 2D-GORE | 2D-DESNO |
| 3C-LIJEVO | 3C-GORE | 3C-DOLJE |
| 4D-LIJEVO | 4D-DESNO | 4D-GORE |

Uključivanjem uređaja osovina se počinje kretati, a erodent se ubacuje u lijevak za dovod erodenta te počinje curiti niz sapnicu, kroz čiji mlaz uzorci prolaze pod zadanim kutom. Za svaki kut pod koji je uzorak bio izložen odabrana je neerodirana površina uzorka.

7. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKE NAKON EROZIJSKOG TROŠENJA

7.1. OPTIČKA EMISIJSKA SPEKTROMetriJA S TINJAJUĆIM IZBOJEM (GD-OES)-KVANTITATIVNA DUBINSKA PROFILNA ANALIZA (QDP)

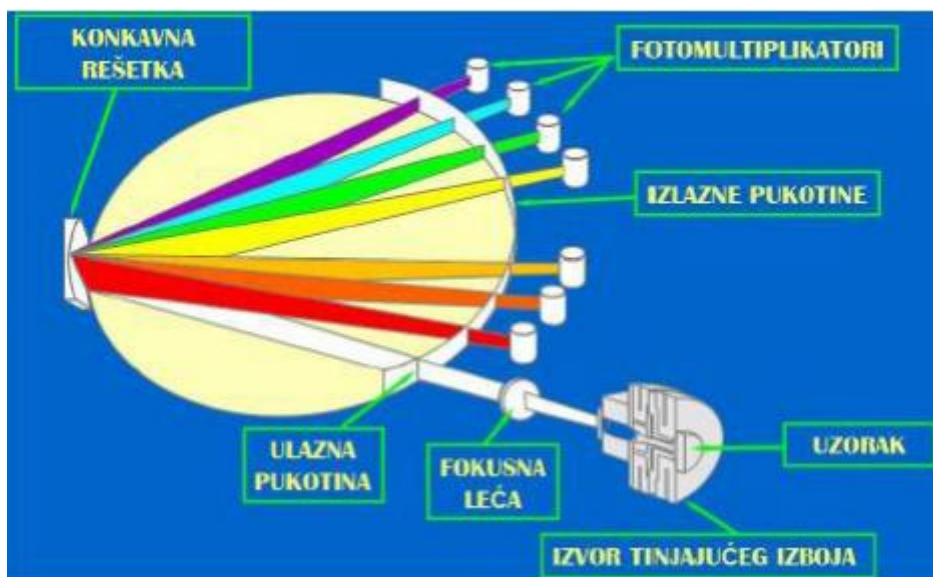
Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES – *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) primjenjuje se za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala, kemijskog sastava prevlake, debljine prevlake, a isto tako služi i za kvantitativnu dubinsku analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala, tj. za utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka. Na slici 15. prikazan je uređaj GDS 850A, Leco.



Slika 15. Uređaj GDS 850A, Leco

Kako bi se napravila analiza potrebno je pobuditi atome što se postiže tinjajućim izbojem, odnosno plazmom. Plazmu čini ionizirani plemeniti plin argon. Ionizirani plin skida sloj s površine ispitnog uzorka koji zatim disocira na atome te dalje slijedi pobuda tih atoma u plazmi. Elektroni u pojedinom atomu iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje tj. na viši energijski nivo, a nakon otprilike 10 ns, elektron se vraća u početno stanje, tj. prelazi natrag na niži nivo pri čemu se oslobađa energija koja se emitira u obliku svjetlosnog fotona.

Ta energija, kao i valna duljina emitiranog svjetla, specifična je za svaki atom, odnosno kemijski element. Na taj način omogućena je identifikacija atoma. Intenzitet svjetla ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Svjetlost nastala u navedenom procesu prolazi kroz spektrometar i koristi se za analizu. Svjetlost najprije prolazi kroz primarnu pukotinu, zatim dolazi na rešetku i reflektira se pod određenim kutom koji ovisi o valnoj duljini te zatim prolazi kroz sekundarnu pukotinu na fotomultiplikator. Struja proizvedena u fotomultiplikatoru proporcionalna je količini emitiranog svjetla, koja je povezana s udjelom pojedinih elemenata. U spektrometru može biti postavljeno mnogo fotomultiplikatora sa sekundarnom pukotinom kako bi se istovremeno moglo analizirati veći broj elemenata u uzorku. Uzorak mora biti vodljiv kako bi se mogao koristiti kao katoda. Nevodljivi uzorci, kao što su metalni oksidi, mogu se analizirati tako da se s uzorka uzme strugotina i pomješa s metalnim prahom, najčešće Cu ili Ag prahom.



Slika 16. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [9]

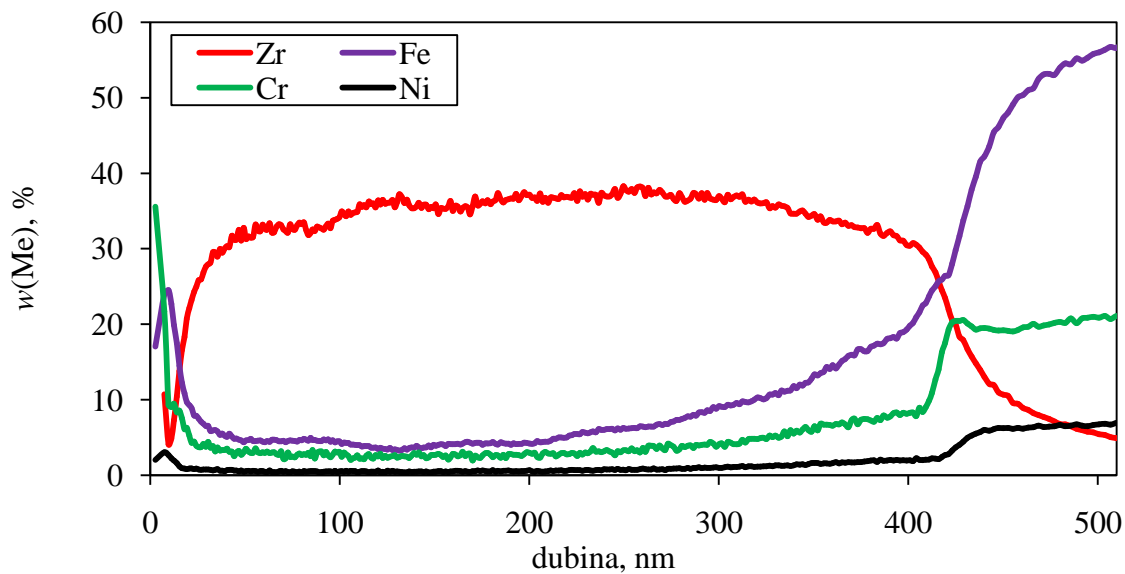
Kako bi se mogli analizirati nepoznati uzorci, potrebna je analitička metoda koja daje korelaciju između udjela pojedinog elementa i mjernog intenziteta. Iz tog razloga, potrebno je prije analize uređaj kalibrirati sa standardnim uzorcima čiji je kemijski sastav poznat i točno određen. U tu svrhu se koriste ili certificirani referentni materijali ili referentni materijali [9].

7.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP)

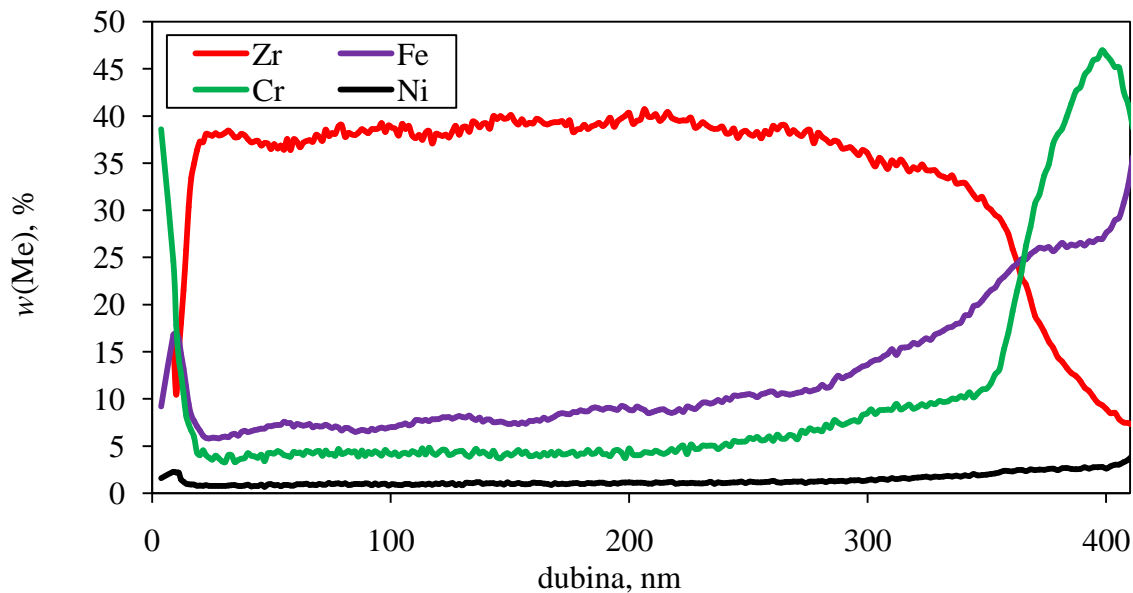
Optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem provedena je kvantitativna dubinska analiza svakog uzorka nakon ispitivanja na erozijsko trošenje.

Provedeno je 18 ispitivanja na uzorcima koji su erozijski trošeni pri različitim kutem udara uzorka u mlaz erodenta, te pri različitom vremenskom trajanju samog ispitivanja. Uz ta ispitivanja, provedena su još 3 ispitivanja netrošenih uzoraka prevučenih prevlakom koji nisu trošeni, kako bi utvrdili na kojim uzorcima, te pri kojem broju okretaja osovine je došlo do trošenja prevlake. Ukupno je bio 21 ispitani uzorak metodom kvantitativne dubinske profilne analize.

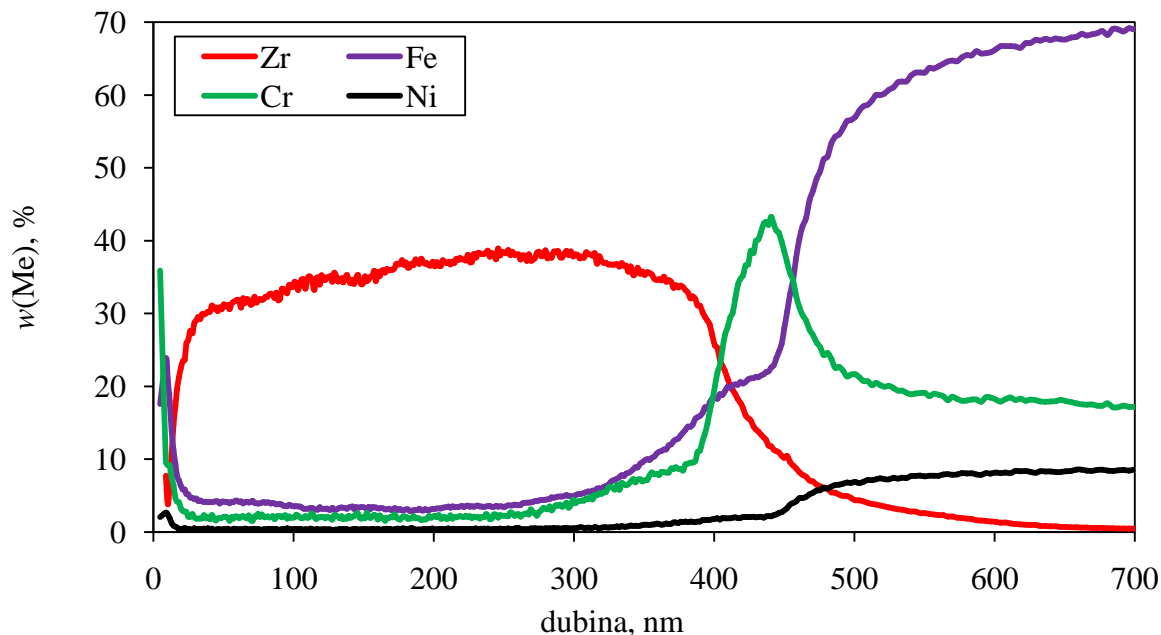
Da bi mogli zaključiti kod kojeg je uzorka najviše došlo do trošenja prevlake pri erozijskom trošenju, potrebno je prvo dijagramom prikazati kako se atomski udjeli pojedinih kemijskih elemenata mijenjaju s udaljenošću od površine, tj. dubinom iskazanom u nanometrima. Rezultati analize netrošenih uzoraka prevučenih prevlakom prikazani su na slikama 17., 18., te 19.



Slika 17. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 2 ($\vartheta_k = 400\text{ °C}$)



Slika 18. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 3 ($\vartheta_k = 600\text{ °C}$)



Slika 19. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod netrošenog uzorka 4 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

Na dijagramima je jasno prikazana kvantitativna dubinska profilna analiza u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata o dubini (nm) kod netrošenih uzoraka. Ako kao debljinu prevlake definiramo dubinu na kojoj značajno pada postotak cirkonija, možemo zaključiti da je debljina sloja ZrO_2 oko 400 nm. Temperatura kalciniranja nema značajnog utjecaja na debljinu sloja. U tablici 6. možemo vidjeti atomski udio pojedinih elemenata na uzorku 2 pri dubini od 100, te 400 nm.

Tablica 6. Atomski udio pojedinih elemenata na uzorku 2 ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$)

| Kemijski element | Dubina 100 nm | Dubina 400 nm |
|------------------|---------------|---------------|
| Ni | 0,51% | 2,00% |
| Cr | 3,10% | 8,30% |
| Fe | 4,51% | 19,82% |
| Zr | 34,94% | 30,75% |

Kod uzorka 2, maksimalni udio Zr iznosi 38,23 % na dubini od 256,90 nm.

U tablicama 7. i 8. prikazan je atomski udio pojedinih elemenata na uzorcima 3 i 4.

Tablica 7. Atomski udio pojedinih elemenata na uzorku 3 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

| Kemijski element | Dubina 100 nm | Dubina 400 nm |
|------------------|---------------|---------------|
| Ni | 0,95% | 2,62% |
| Cr | 4,09% | 46,41% |
| Fe | 7,01% | 27,63% |
| Zr | 38,61% | 8,47% |

Kod uzorka 3, maksimalni udio Zr iznosi 40,72 % na dubini od 204,80 nm.

Tablica 8. Atomski udio pojedinih elemenata na uzorku 4 ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

| Kemijski element | Dubina 100 nm | Dubina 400 nm |
|------------------|---------------|---------------|
| Ni | 0,44% | 1,82% |
| Cr | 1,99% | 19,93% |
| Fe | 3,52% | 18,53% |
| Zr | 34,16% | 25,25% |

Kod uzorka 4, maksimalni udio Zr iznosi 38,94 % na dubini od 244,40 nm.

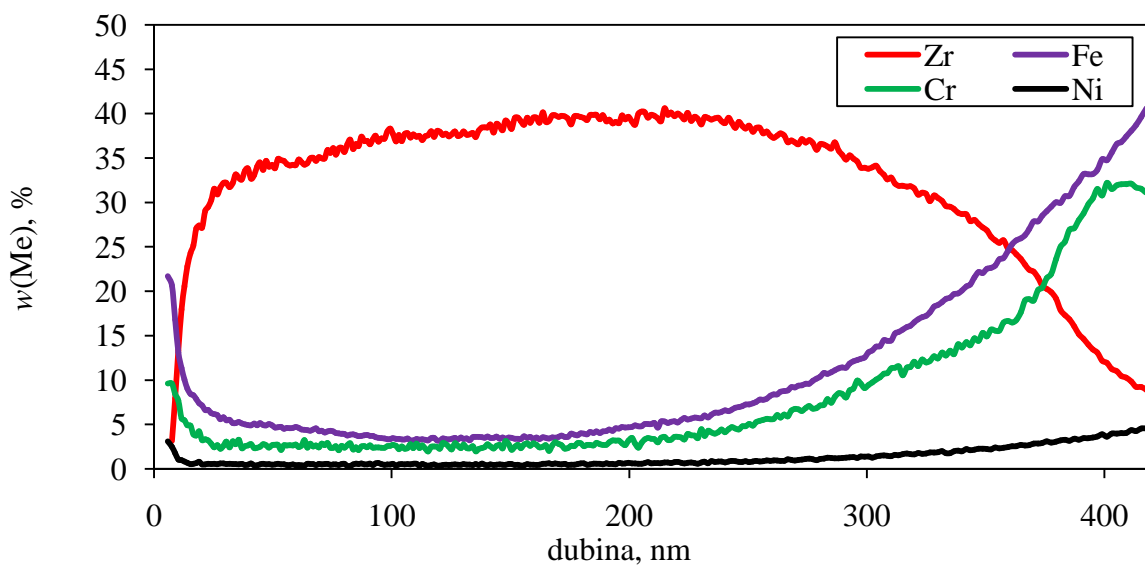
Iz dijagrama na slikama 17., 18., i 19., te tablica 6., 7., i 8., vidljivo je da uspoređujući uzorke 2, 3 i 4, porastom temperature kalciniranja sa 400 °C na 600 °C, povećava se difuzija elemenata iz podloge u film, a najveći porast difuzije uočen je za krom (Cr).

7.2.1. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP) UZORAKA TROŠENIH ČELIČNOM SAČMOM PRI 90°

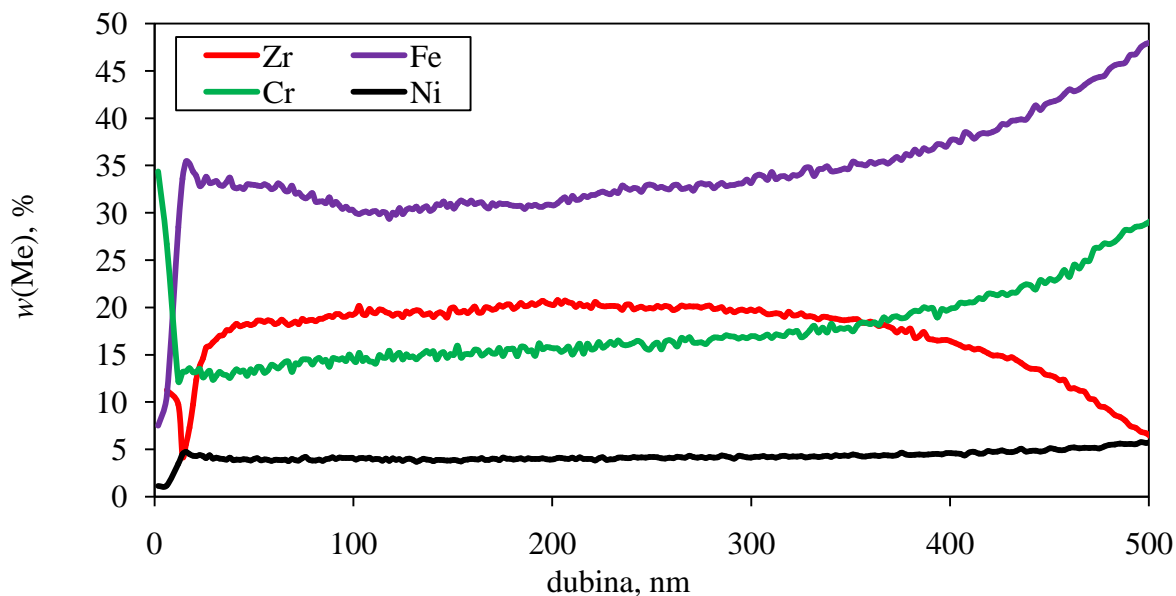
Uzorci 4E, 3E, te 2E korišteni su kod trošenja uzoraka čeličnom sačmom pri 90° na različitom broju okretaja osovine, te su uzete 3 strane svakog uzorka kako bi ih ispitali pri različitom vremenskom trajanju ispitivanja. Tako je trajanje ispitivanja od 8 sekundi iznosilo 200 okretaja, 21 sekunda 500 okretaja, a najduže ispitivanje od 42 sekunde iznosilo je 1000 okretaja. Uzorci 4E-LIJEVO, 3E-LIJEVO, te 2E-LIJEVO trošeni su pri 200 okretaja, uzorci

4E-GORE, 3E-DOLJE, te 2E-GORE trošeni su pri 500 okretaja, a uzorci 4E-DESNO, 3E-DESNO, te 2E-DESNO trošeni su pri 1000 okretaja. Kao referentnu točku debljine ZrO_2 sloja određena je vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrима.

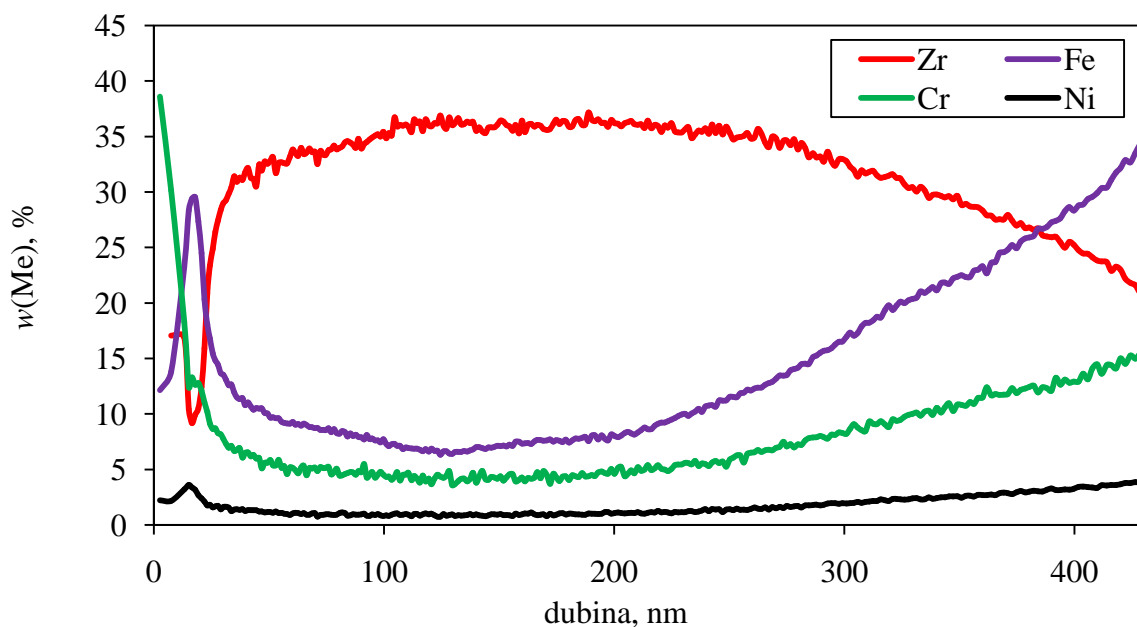
Na slikama 20., 21., i 22. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzoraka 4E-LIJEVO, 3E-LIJEVO, te 2E-LIJEVO. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 20. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-LIJEVO ($\vartheta_k = 600$ °C, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)



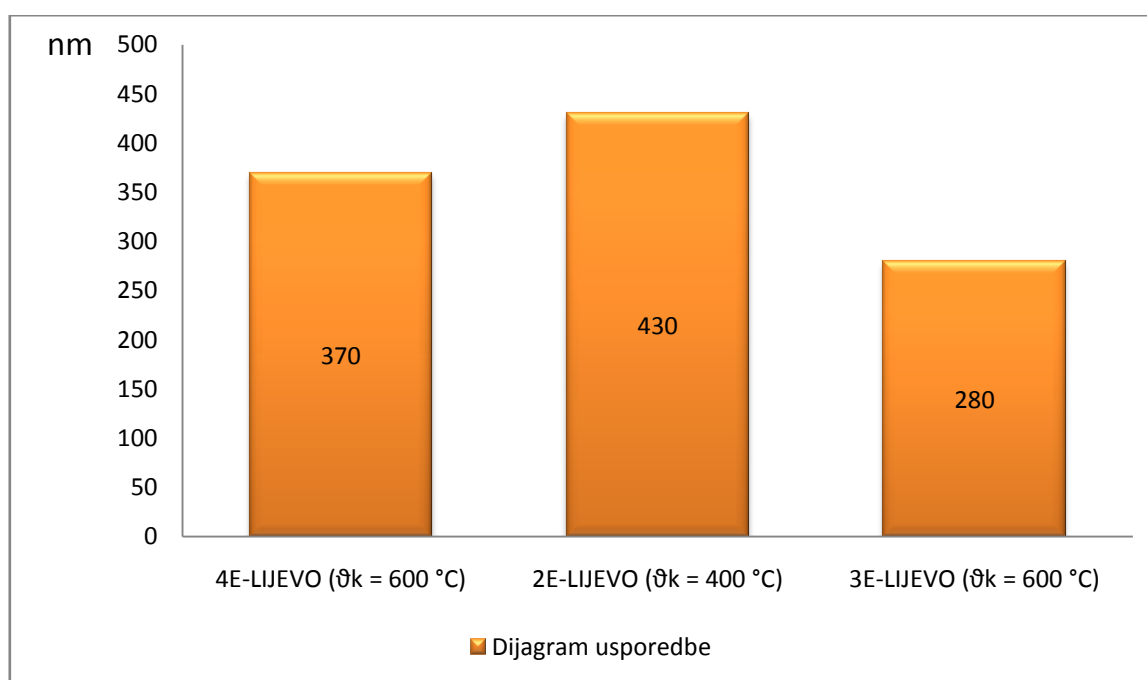
Slika 21. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)



Slika 22. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-LIJEVO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 200 udaraca)

Iz dijagrama sa slika 20.,21. i 22. jasno je vidljivo da je na uzorku 3E-LIJEVO manje cirkonija nego na preostala dva uzorka (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 4E-LIJEVO ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 4E-LIJEVO je na dubini od 370 nm, kod uzorka 2E-LIJEVO je na dubini od 430 nm, dok kod uzorka 3E-LIJEVO možemo zaključiti da je došlo do najvećeg trošenja tako da referentnu vrijednost od 20% cirkonija imamo na dubini od 280 nm.

Na slici 23. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 90°

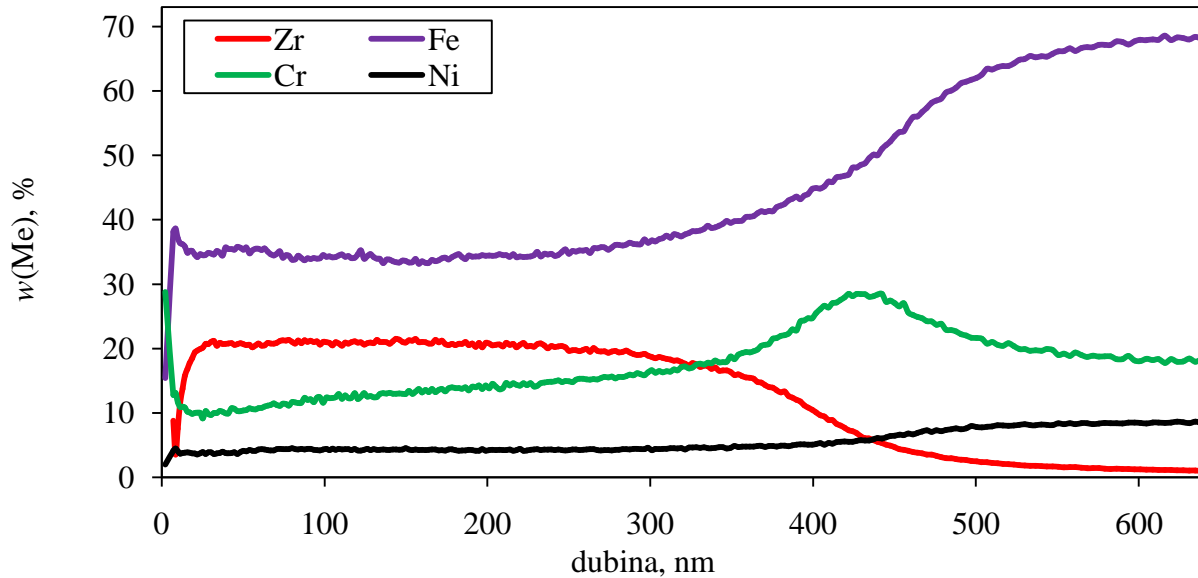


Slika 23. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 90°

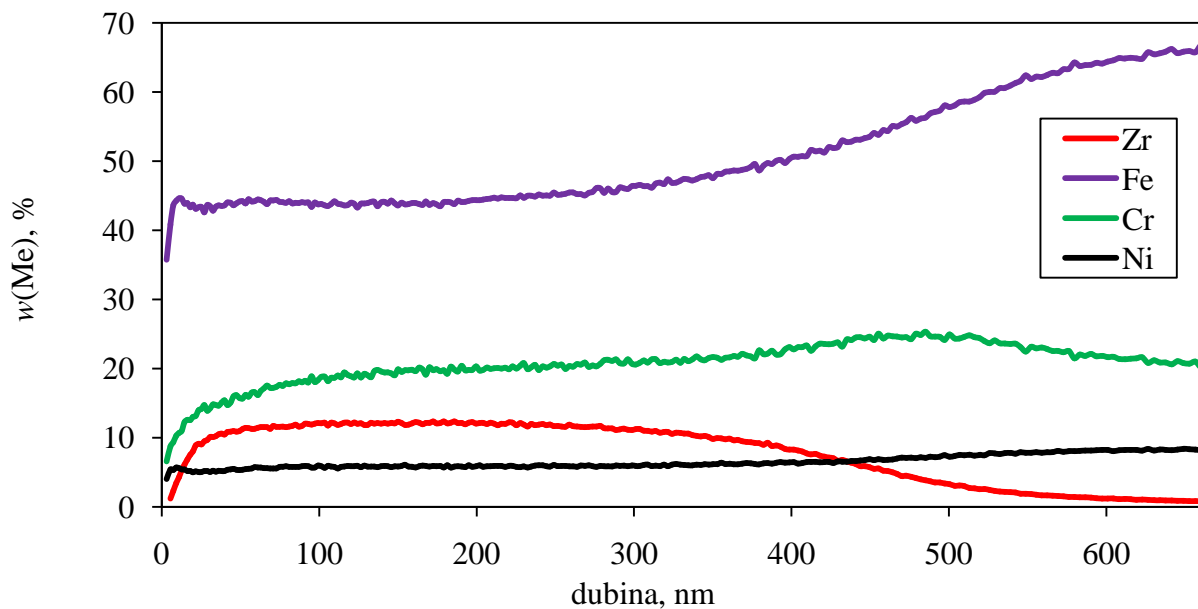
Uzorci 4E-GORE, 3E-DOLJE, te 2E-GORE korišteni su kod ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje pri upadu sačme od 90°, pri 500 okretaja, te je kao referentnu točku debljine ZrO₂ sloja određena vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrима.

Na slici 24.,25., i 26. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata

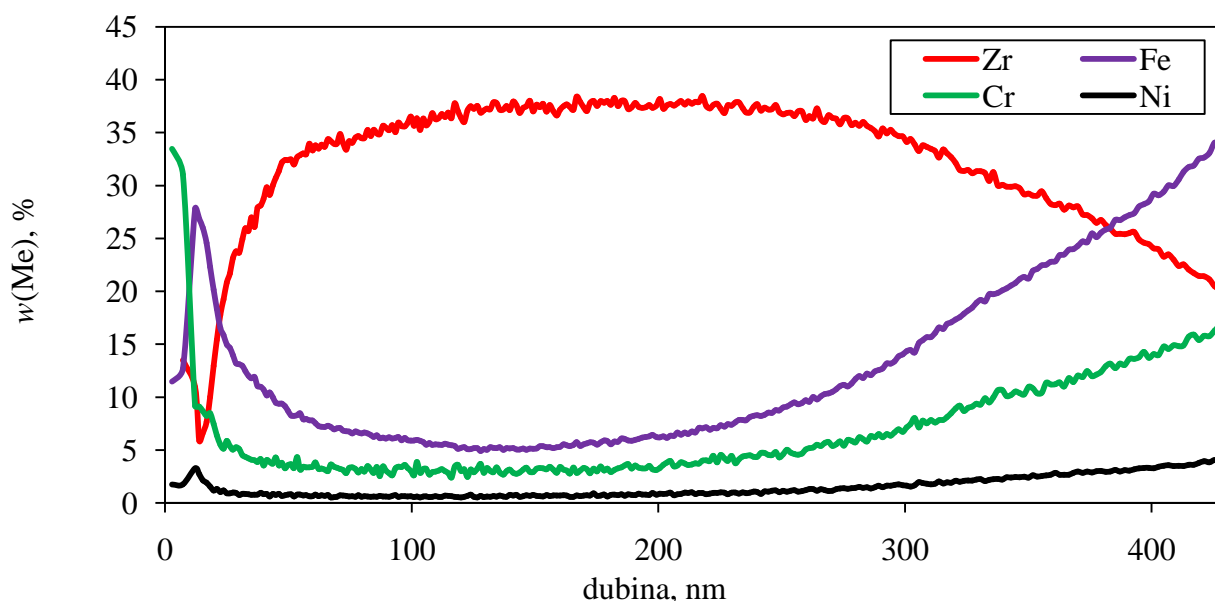
(%) o dubini (nm) kod uzoraka 4E-GORE, 3E-DOLJE, te 2E-GORE. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 24. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-GORE ($\vartheta_k = 600$ °C, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)



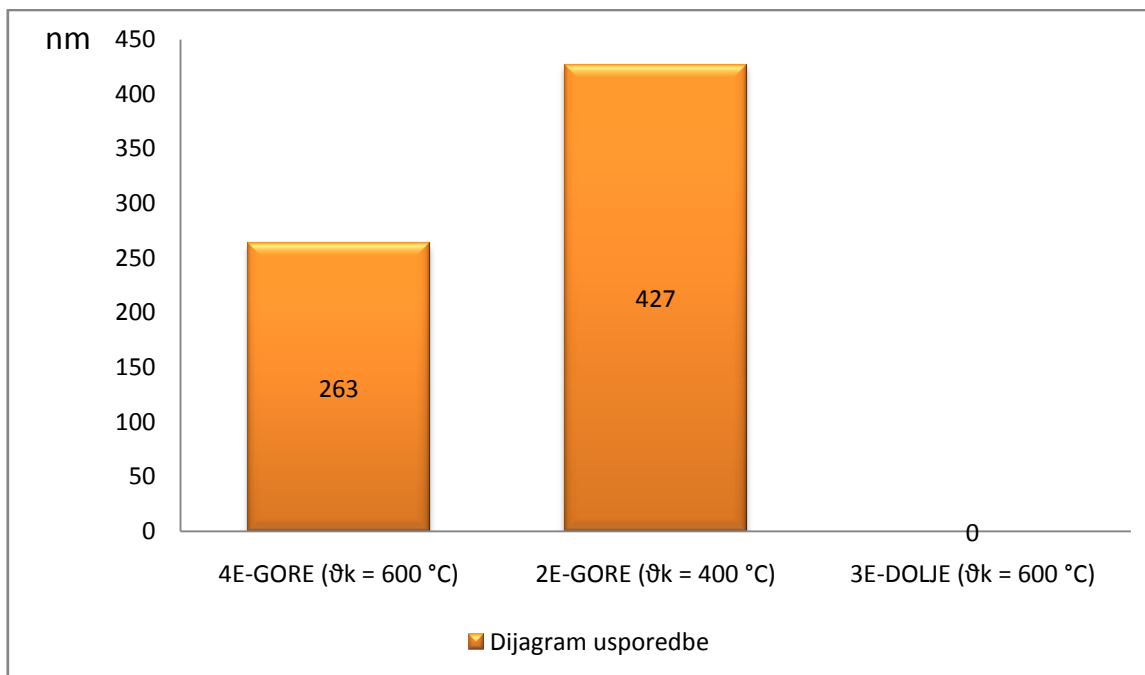
Slika 25. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-DOLJE ($\vartheta_k = 600$ °C, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)



Slika 26. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-GORE ($\vartheta_k = 400$ °C, $\alpha = 90^\circ$, 500 udaraca)

Iz dijagrama sa slika 24., 25. i 26. jasno je vidljivo da je na uzorku 3E-DOLJE manje cirkonija nego na preostala dva uzorka (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 2E-GORE ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 2E-GORE je na debljini od 427 nm, kod uzorka 4E-GORE je na debljini od 263 nm, dok kod uzorka 3E-DOLJE možemo zaključiti da je došlo do najvećeg trošenja tako da referentnu vrijednost od 20% cirkonija nemamo na tom uzorku. Maksimalna vrijednost Zr na 3E-DOLJE iznosi 12,36% na 177 nm.

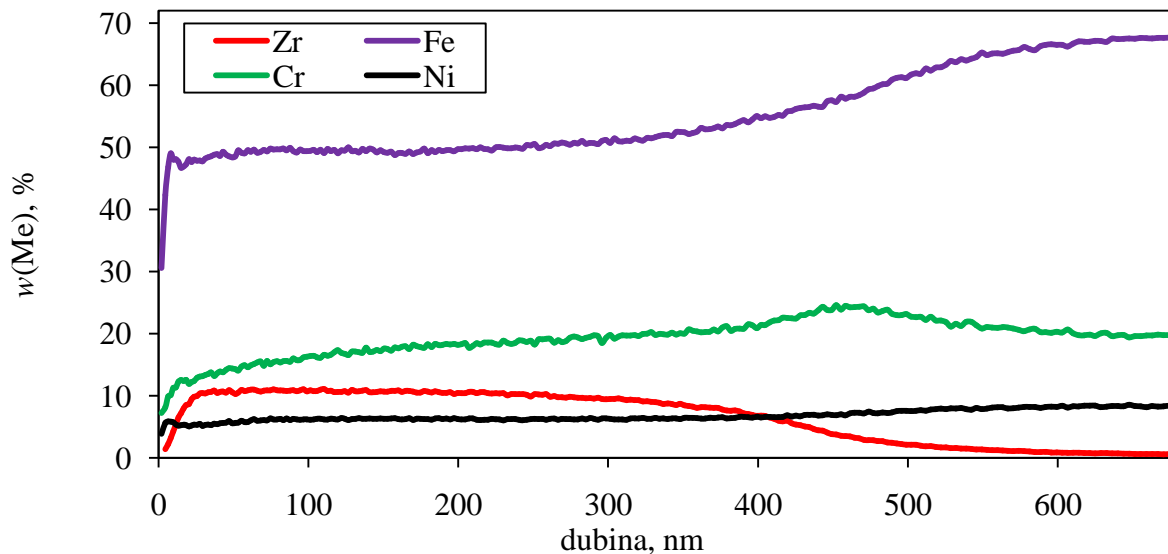
Na slici 27. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 90°.



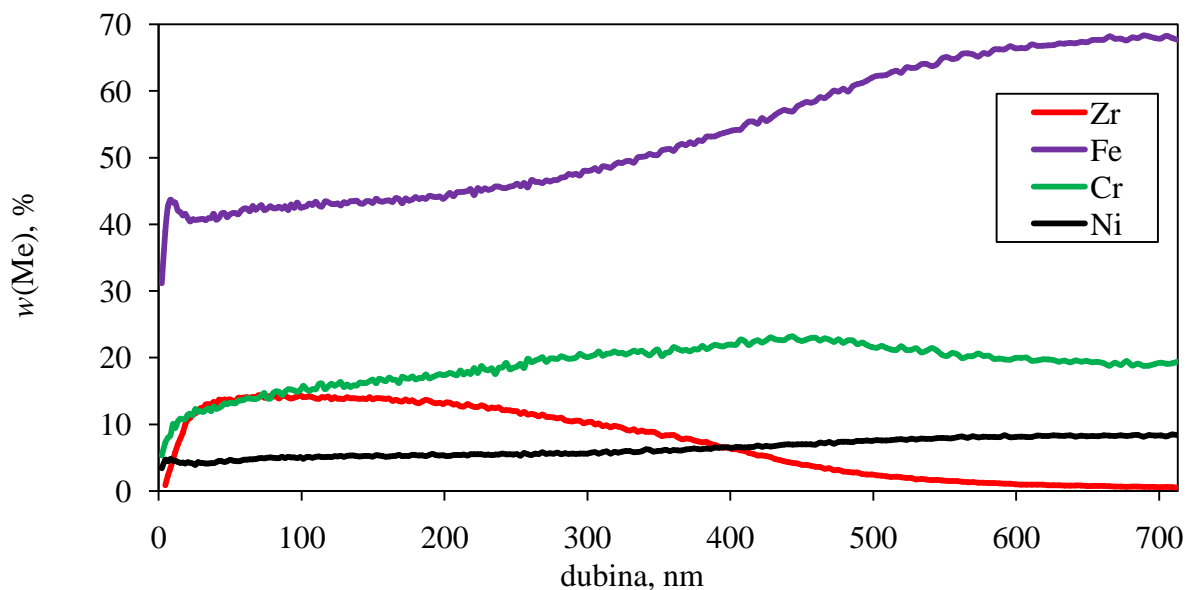
Slika 27. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 90°

Uzorci 4E-DESNO, 3E-DESNO, te 2E-DESNO korišteni su kod ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje pri upadu sačme od 90°, pri 1000 okretaja, te je kao referentnu točku debljine ZrO₂ sloja određena vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrима.

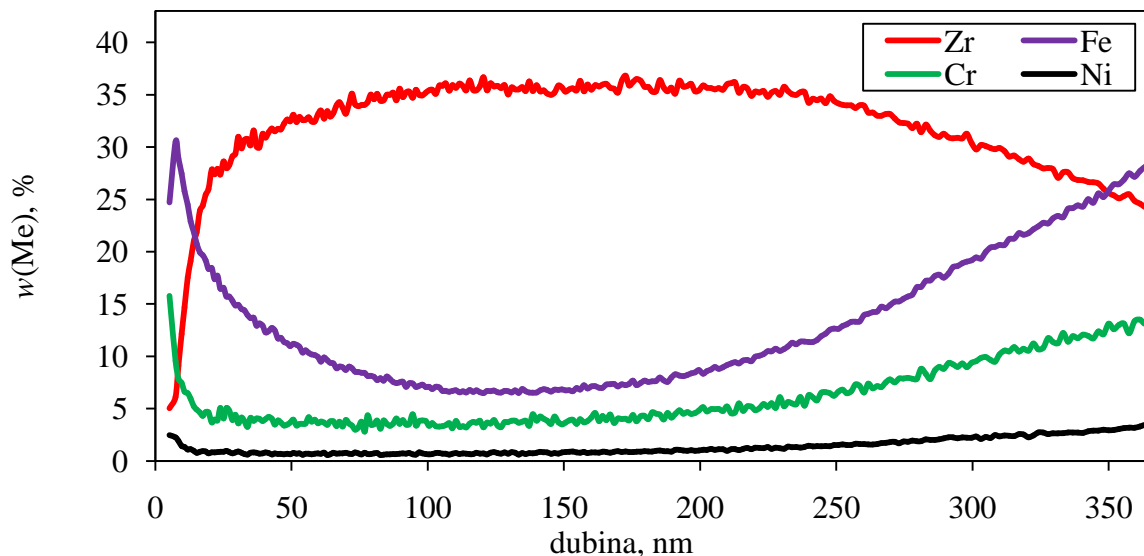
Na slici 28., 29., i 30. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzoraka 4E-DESNO, 3E-DESNO, te 2E-DESNO. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 28. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4E-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)



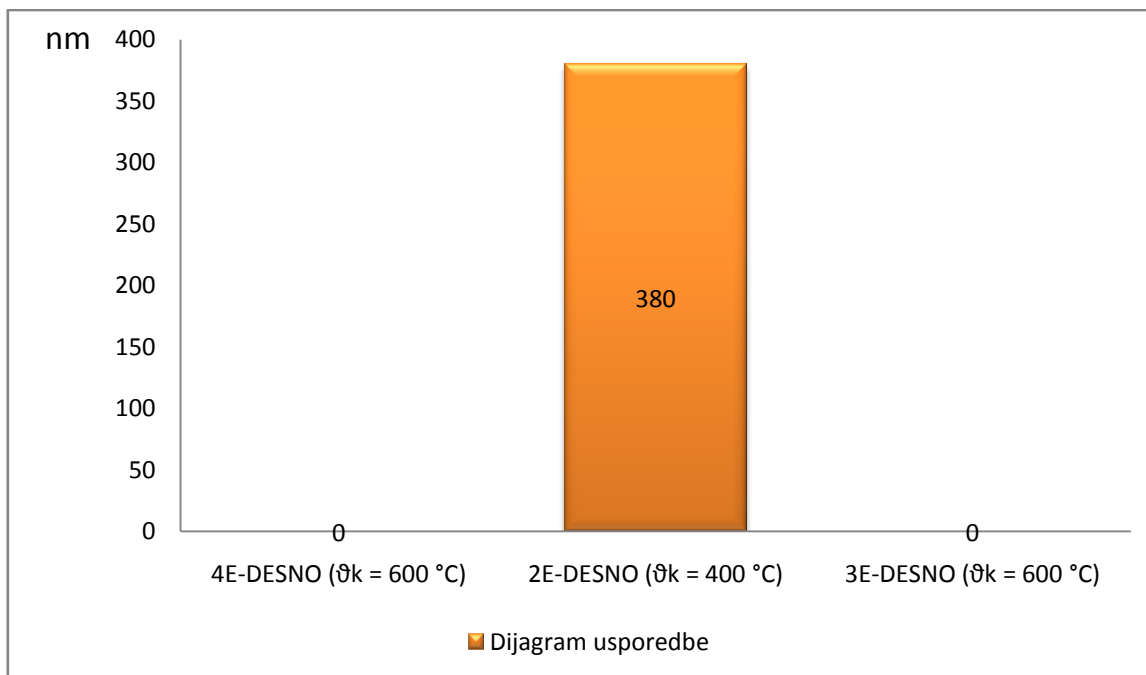
Slika 29. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3E-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)



Slika 30. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2E-DESNO ($\theta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 90^\circ$, 1000 udaraca)

Iz dijagrama sa slika 28.,29. i 30. jasno je vidljivo da je na uzorku 3E-DESNO, te 4E-DESNO manje cirkonija nego na uzorku 2E-DESNO (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 2E-DESNO ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 2E-DESNO je na dubini od 380 nm, dok kod uzorka 3E-DESNO, te 4E-DESNO možemo zaključiti da je došlo do najvećeg trošenja tako da referentnu vrijednost od 20% cirkonija nemamo na tim uzorcima. Maksimalna vrijednost Zr na 4E-DESNO iznosi 11,03% na 75 nm, te na 3E-DESNO iznosi 14,38% na 68 nm nakon erozijskog trošenja.

Na slici 31. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 90° .



Slika 31. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 90°

Najviše prevlake se potrošilo upravo kod ispitivanja uzoraka pri 1000 okretaja što je jednako 42 sec ispitivanja na erozijsko trošenje.

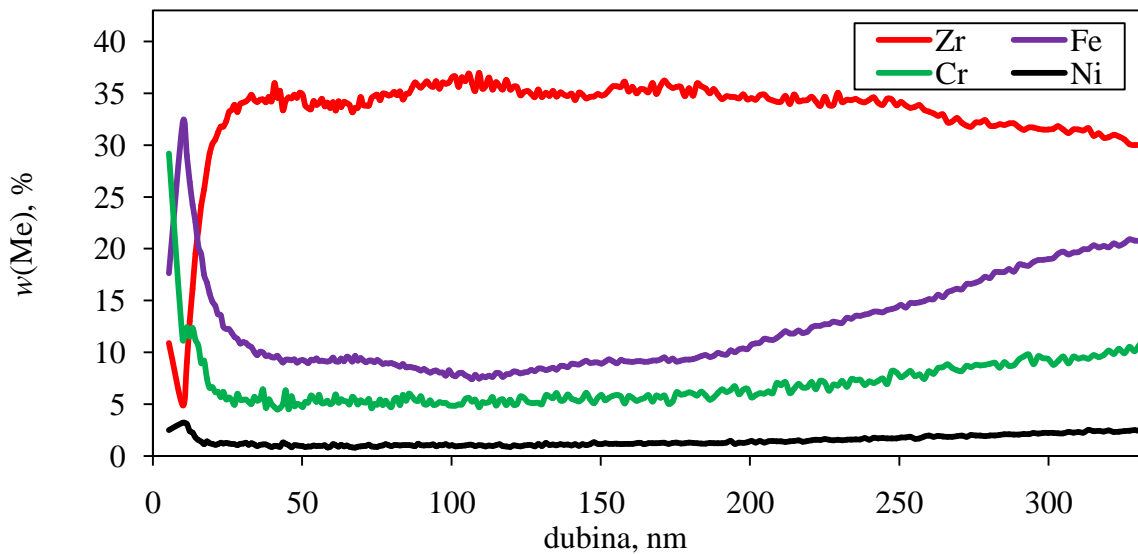
Iz dijagrama usporedbe dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase sa slika 23., 27., te 31., možemo zaključiti da je najmanje došlo do trošenja upravo kod uzorka 2E koji je kalciniran pri 400 °C. Uzorci 4E i 3E koji su kalcinirani pri 600 °C ne pokazuju dobru ponovljivost jer se uzorak 3E, za razliku od 4E, potrošio više pri ispitivanju od 500 udaraca.

7.2.2. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE (GDS-QDP) UZORAKA TROŠENIH ČELIČNOM SAČMOM PRI 30°

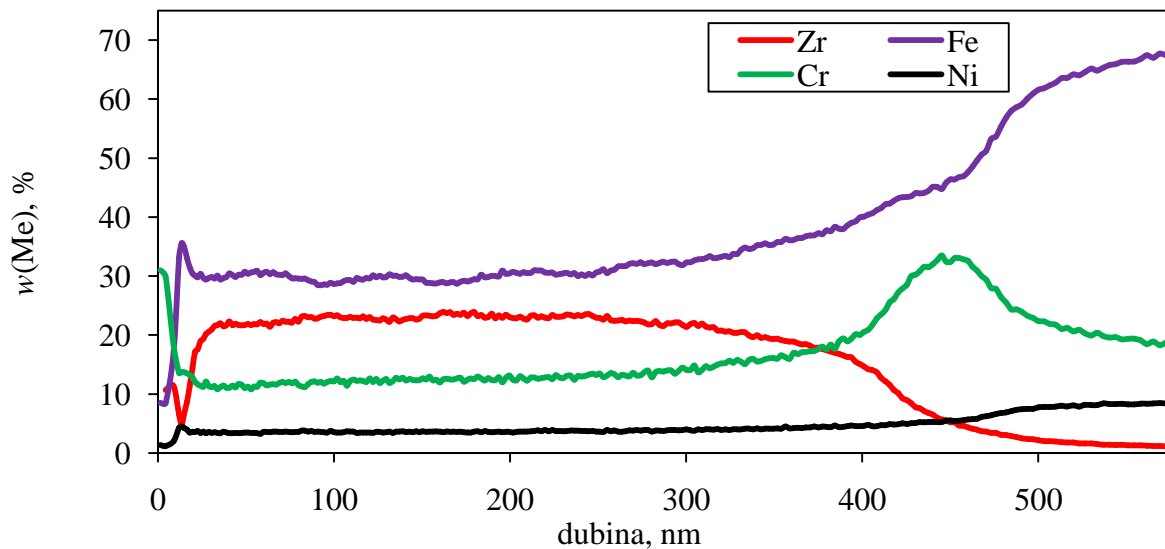
Uzorci 2D, 3C, te 4D korišteni su kod trošenja uzoraka čeličnom sačmom pri 30° na različitom broju okretaja osovine, te su uzete 3 strane svakog uzorka kako bi ih ispitali pri različitom vremenskom trajanju ispitivanja. Tako je trajanje ispitivanja od 8 sekundi iznosilo 200 okretaja, 21 sekunda 500 okretaja, a najduže ispitivanje od 42 sekunde iznosilo je 1000 okretaja. Tako su uzorci 2D-LIJEVO, 3C-LIJEVO, te 4D-LIJEVO korišteni pri 200 okretaja, uzorci 2D-GORE, 3C-GORE, te 4D-DESNO korišteni pri 500 okretaja, a uzorci 2D-DESNO,

3C-DOLJE, te 4D-GORE korišteni pri 1000 okretaja. Kao referentnu točku debljine ZrO_2 sloja određena je vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrima.

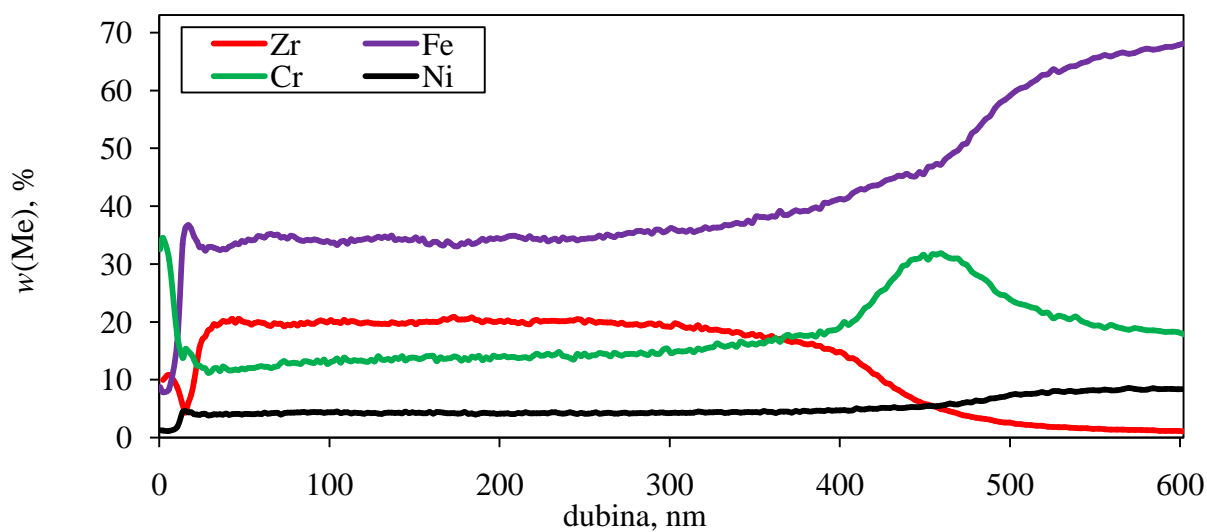
Na slikama 32., 33., i 34. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzoraka 2D-LIJEVO, 3C-LIJEVO, te 4D-LIJEVO. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 32. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-LIJEVO ($\vartheta_k = 400$ °C, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)



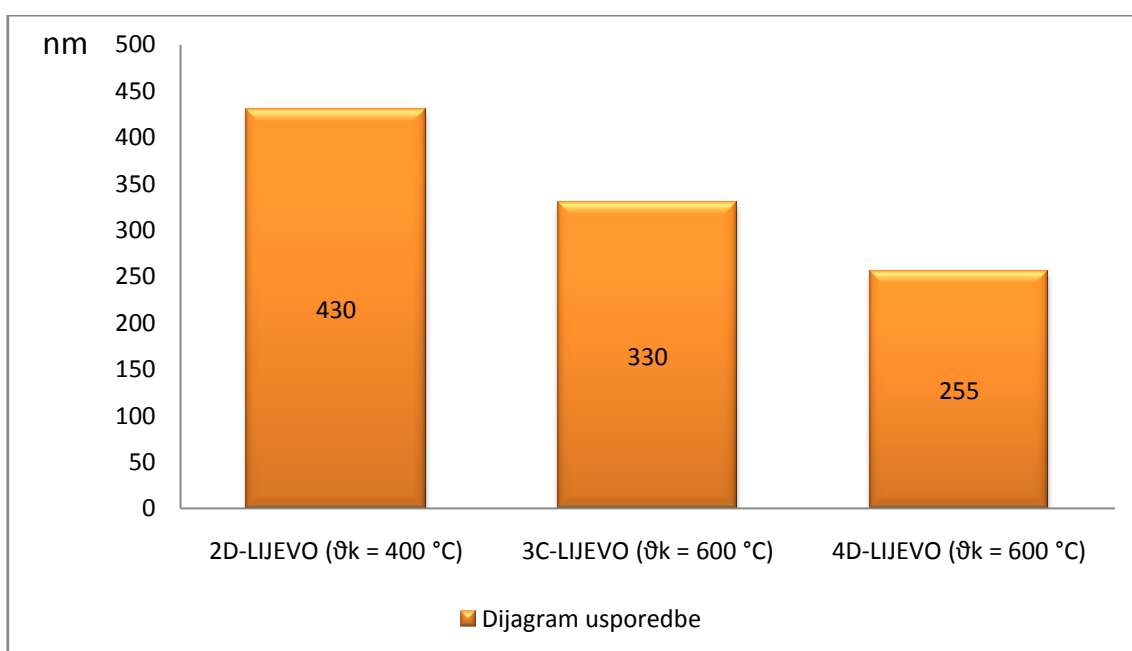
Slika 33. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)



Slika 34. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-LIJEVO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 200 udaraca)

Iz dijagrama sa slika 32.,33. i 34. jasno je vidljivo da je na uzorcima 3C-LIJEVO, te 4D-LIJEVO manje cirkonija nego na preostalom uzorku (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 2D-LIJEVO ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 2D-LIJEVO je na debljini od otprilike 430 nm, dok je kod uzoraka 3C-LIJEVO, te 4D-LIJEVO referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija na 330 nm, odnosno 255 nm.

Na slici 35. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 30°.

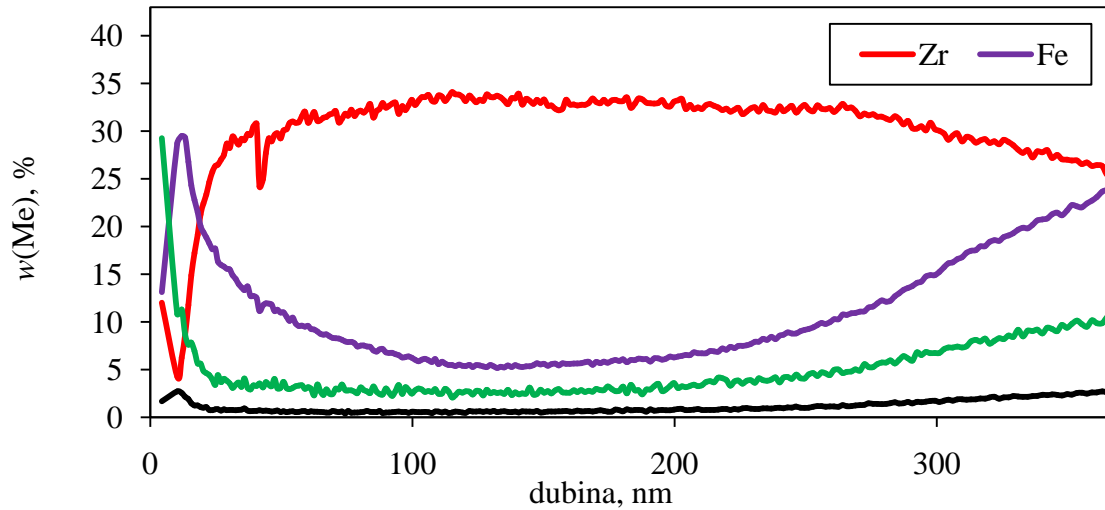


Slika 35. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 200 udaraca i 30°

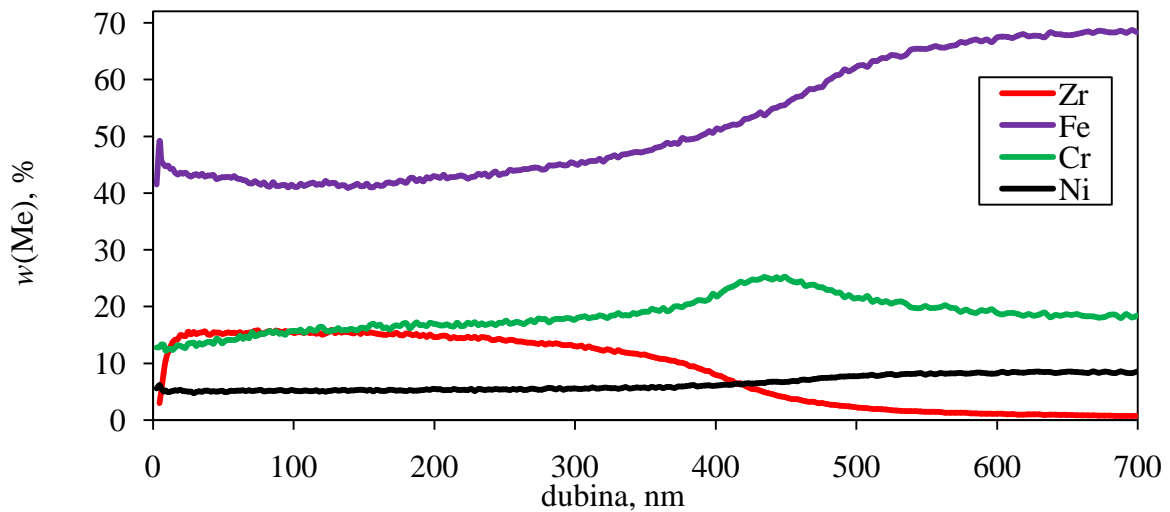
Uzorci 2D-GORE, 3C-GORE, te 4D-DESNO korišteni su kod ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje pri upadu sačme od 30°, pri 500 okretaja, te je kao referentnu točku debljine ZrO₂ sloja određena vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrима.

Na slikama 36.,37., i 38. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih

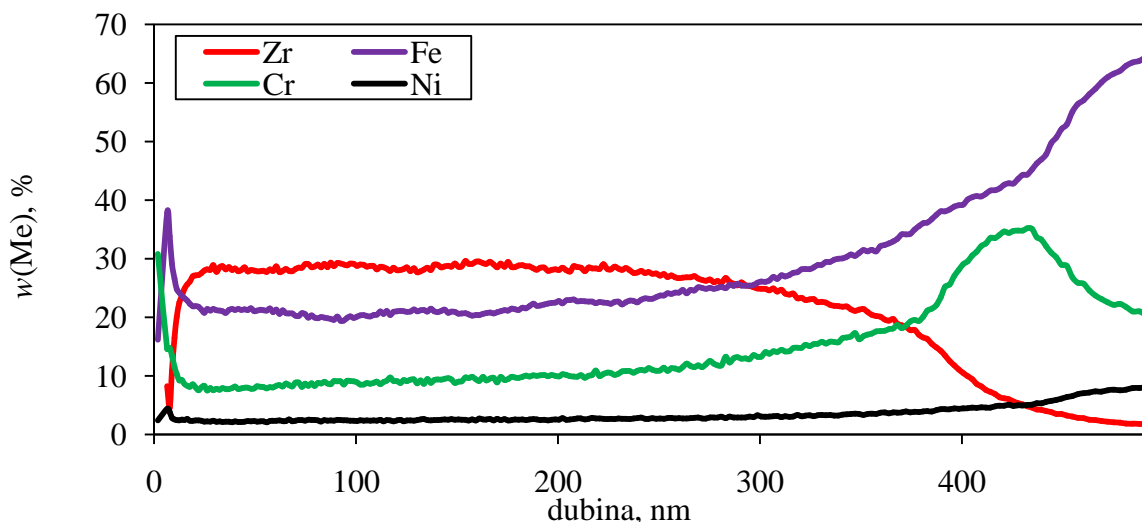
elementa (%) o dubini (nm) kod uzoraka 2D-GORE, 3C-GORE, te 4D-DESNO. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 36. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-GORE ($\vartheta_k = 400$ °C, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)

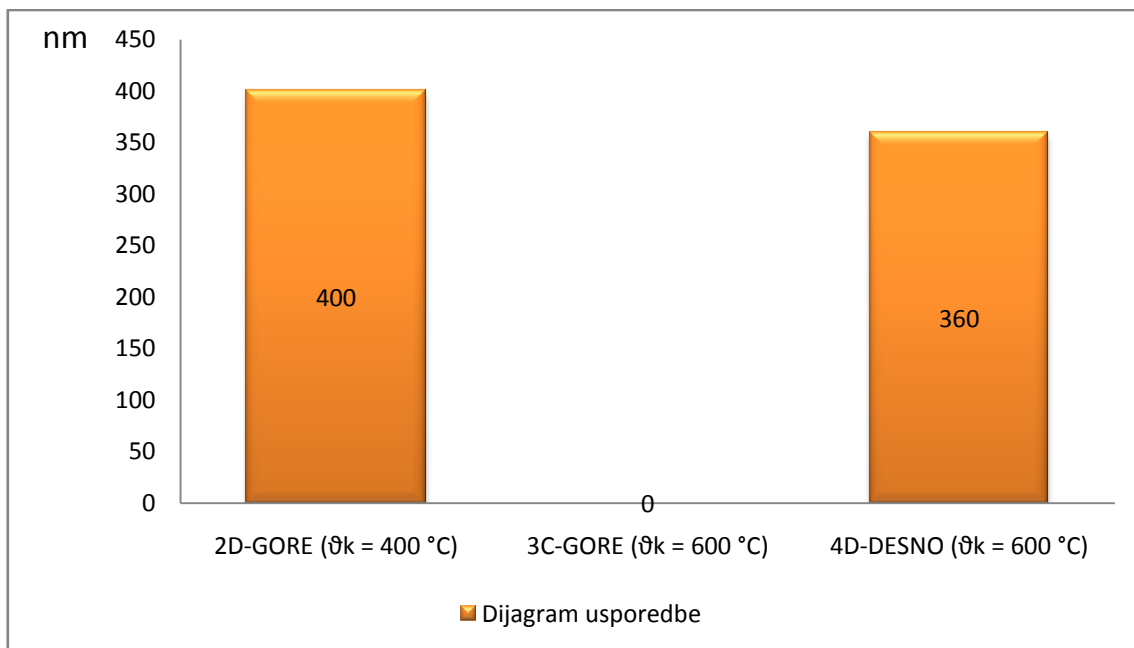


Slika 37. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-GORE ($\vartheta_k = 600$ °C, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)



Slika 38. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-DESNO ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 500 udaraca)

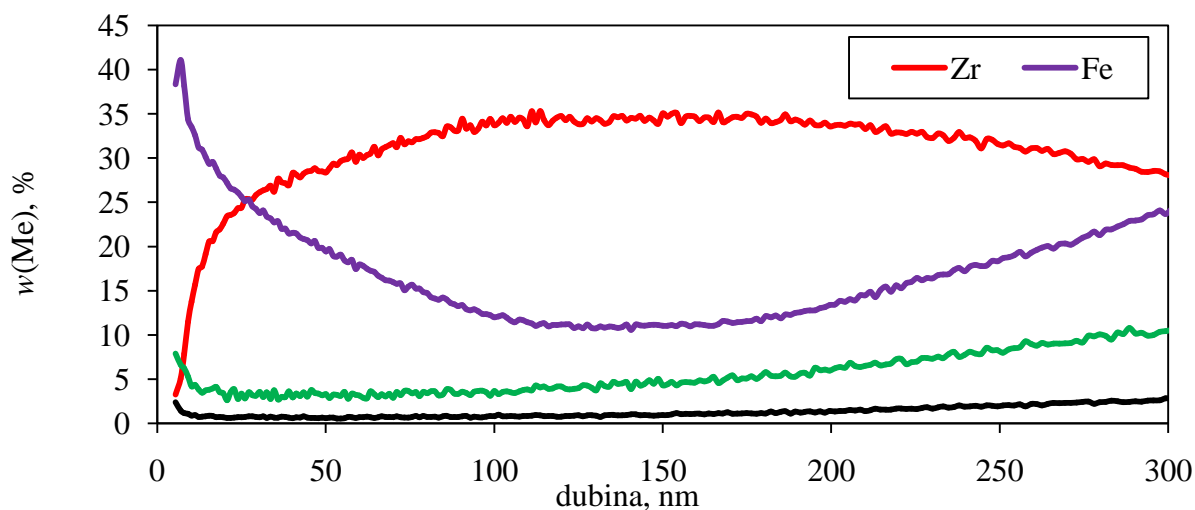
Iz dijagrama sa slika 36.,37. i 38. jasno je vidljivo da je na uzorku 3C-GORE manje cirkonija nego na preostalim uzorcima (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 2D-GORE ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 2D-GORE je na debljini od otprilike 400 nm, dok je kod uzorka 4D-DESNO referentna vrijednost na debljini od 360 nm. Možemo zaključiti da je kod uzorka 3C-GORE došlo do najvećeg trošenja tako da referentnu vrijednost od 20% cirkonija nemamo na tom uzorku. Maksimalna vrijednost Zr na 3C-GORE iznosi 15,78% na 72,43 nm. Na slici 39. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 30° .



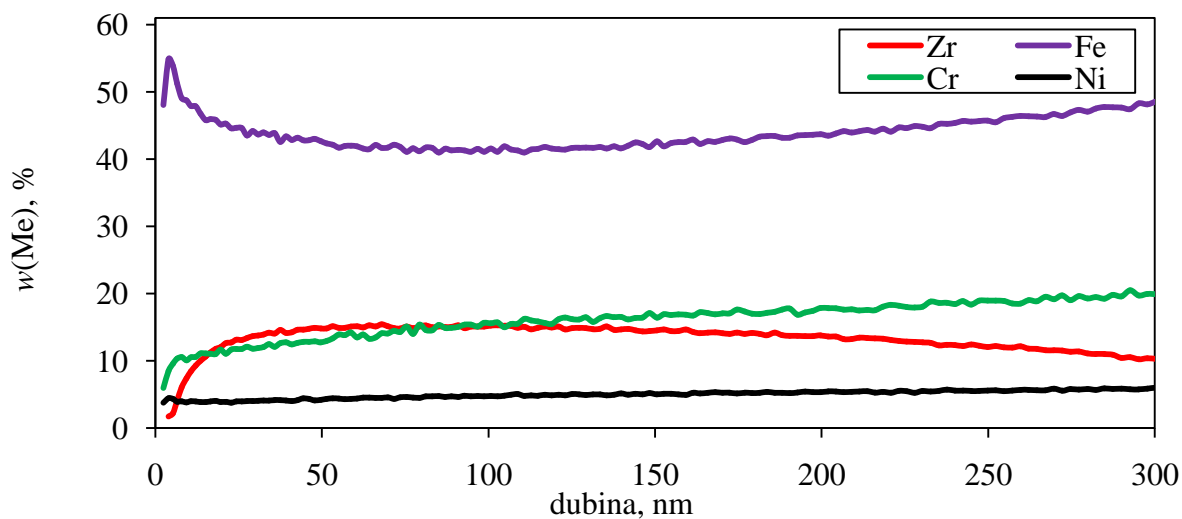
Slika 39. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 500 udaraca i 30°

Uzorci 2D-DESNO, 3C-DOLJE, te 4D-GORE korišteni su kod ispitivanja uzoraka na erozijsko trošenje pri upadu sačme od 30°, pri 1000 okretaja, te je kao referentnu točku debljine ZrO₂ sloja određena vrijednost na kojoj je minimalno 20% atomskog udjela cirkonija (Zr), te je na tom mjestu očitavana dubina sloja iskazana u nanometrima.

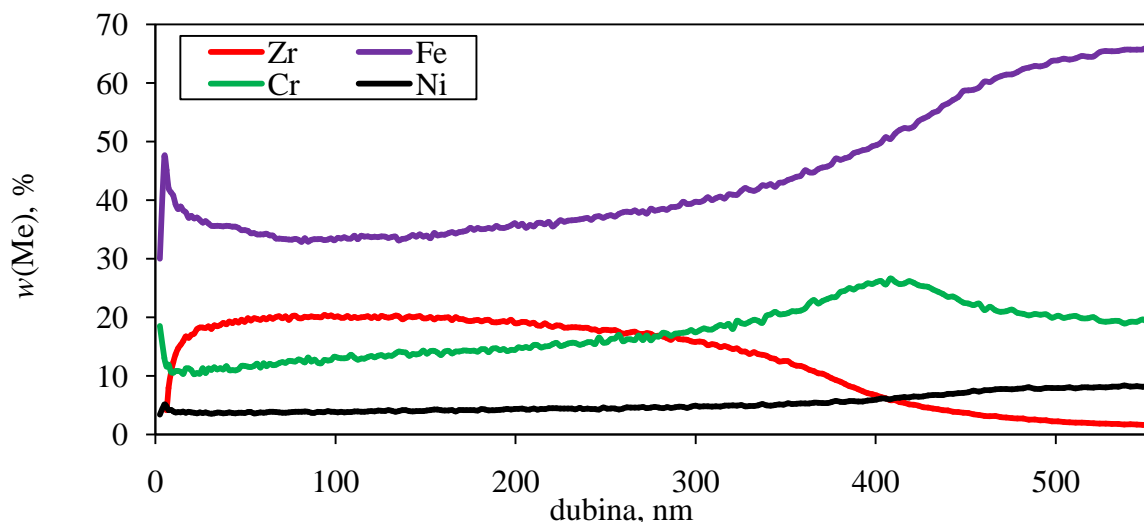
Na slikama 40., 41., i 42. prikazana je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, u ovisnosti atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzoraka 2D-DESNO, 3C-DOLJE, te 4D-GORE. Uzorak 2 je kalciniran na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C.



Slika 40. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 2D-DESNO ($\vartheta_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)



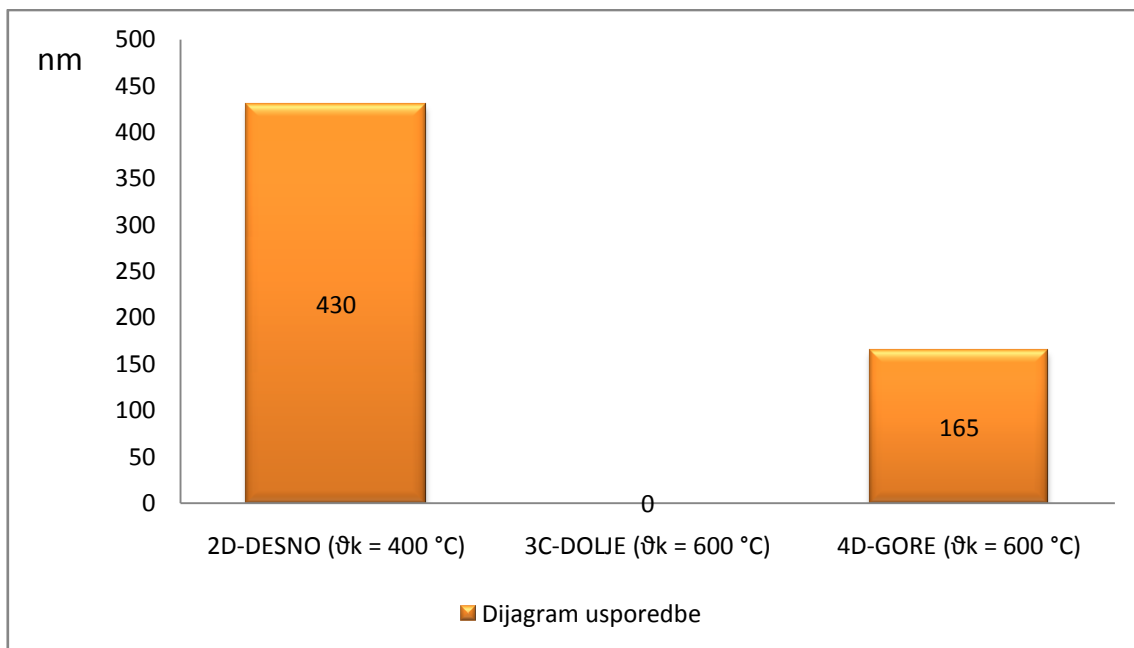
Slika 41. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 3C-DOLJE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)



Slika 42. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku, ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm) kod uzorka 4D-GORE ($\vartheta_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, 1000 udaraca)

Iz dijagrama sa slika 40., 41. i 42. jasno je vidljivo da je na uzorcima 4D-GORE, te 3C-DOLJE manje cirkonija nego na preostalim uzorcima (cirkonija u atomskom postotku), te da uzorak 2D-DESNO ima najveću maksimalnu vrijednost Zr. Referentna vrijednost od 20% atomske vrijednosti cirkonija kod uzorka 2D-DESNO je na debljini od otprilike 430 nm, dok je kod uzorka 4D-GORE referentna vrijednost na debljini od 165 nm. Možemo zaključiti da je kod uzorka 3C-DOLJE došlo do najvećeg trošenja tako da referentnu vrijednost od 20% cirkonija nemamo na tom uzorku. Maksimalna vrijednost Zr na 3C-DOLJE iznosi 15,43% na 66,05 nm.

Na slici 43. prikazana je usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 30° .



Slika 43. Usporedba dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase kod uzoraka trošenih pri 1000 udaraca i 30°

Kako smo mogli i zaključiti, najviše prevlake se potrošilo upravo kod ispitivanja pri 1000 okretaja što je jednako 42 sec ispitivanja na erozijsko trošenje. Iz dijagrama usporedbe dubine na kojoj udio cirkonija pada na 20% atomske mase sa slika 35., 39., te 43., možemo zaključiti da je najmanje došlo do trošenja upravo kod uzorka 2D koji je kalciniran pri 400 °C. Uzorci 3C i 4D koji su kalcinirani pri 600 °C ne pokazuju dobru ponovljivost jer se uzorak 3C, za razliku od 4D, potrošio više pri ispitivanju od 500 i 1000 udaraca.

8. ZAKLJUČAK

Prilikom ovog završnog zadatka korištena su 3 uzorka (uzorak 2, 3 i 4) dimenzija 17x17x80 mm od nehrđajućeg čelika oznake X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Ispitivane podloge uzoraka su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, mehanički brušene brusnim papirima od silicijevog karbida različitih granulacija (180 – 1000 μm) i zatim polirane dijamantnom pastom (3 μm i 0,25 μm). Nakon poliranja provedeno je čišćenje u ultrazvučnoj kupelji u acetonu, te su zatim podloge naknadno osušene u sušioniku. Nakon toga uzorci su istom brzinom uranjani, držani u solu, izronjeni, sušeni na zraku i pri 100 °C 1 sat, te su se samo razlikovali po temperaturama kalciniranja. Uzorak 2 kalciniran je na 400 °C, dok su uzorci 3 i 4 kalcinirani na 600 °C (uzorci 3 i 4 su jednaki jer se željela vidjeti ponovljivost metoda).

Nakon dobivenih kompaktnih filmova provedeno je ispitivanje na erozijsko trošenje sa čeličnom sačmom promjera $\sim 700 \mu\text{m}$ kao erodent u svrhu određivanja postojanosti prevlaka pri trošenju. Trošenje je provedeno pod kutem od 30° i 90°.

Nakon trošenja kompaktnih filmova provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sa ciljem određivanja debljine prevlaka i kemijskog sastava elemenata u prevlaci.

Pravilan oblik kuglica čelične sačme više je plastično deformirao površinu nego što je odnio materijala sa površine usljed udara. Na većini uzoraka sloj nakon erozijskog ispitivanja više nije kompaktno.

Kvantitativnom profilnom analizom pokazano je da je najviše trošenja bilo pri kutu udara erodenta od 90°, te nakon 1000 okretaja tj. ispitivanju od 42 sec.

Iz rezultata dobivenih kvantitativnom dubinskom profilnom analizom možemo uočiti da je najviše trošenja bilo na uzorku 3 ($\vartheta_k = 600 \text{ }^\circ\text{C}$), dok je najmanje trošenja bilo na uzorku 2 ($\vartheta_k = 400 \text{ }^\circ\text{C}$). Iz toga možemo zaključiti da je ϑ_k od 400 °C dovela do manjeg trošenja.

9. LITERATURA

- [1] Wang, D.Bierwagen, G.P.: *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, Process in organic coatings, 64, 2009., str. 327 – 338
- [2] Ćurković, L.Otmačić – Ćurković, H. Salopek, S., Majić Renjo, M.: *Improvement in corrosion resistance of stainless steel by means of nanostructured sol-gel TiO₂ films*, Matrib 2012, Vela Luka, 2012., str. 50 – 57
- [3] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, Bilten razreda za tehničke znanosti HAZU, 2003., 29 – 52
- [4] A.Vugrinčić, L.Levačić: *Nanostrukturirani sol-gel TiO₂ – ZrO₂ filmovi*, rad za rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
- [5] Babić, Ž.: *Aerogelovi*, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>, 08.07.2014.
- [6] S.Salopek: *Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku*, rad za rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [7] I.Kumić: *Otpornost na eroziju česticama aluminij osidne i aluminij nitridne keramike*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
- [8] M.Jakovac, Z.Kralj: *Cirkonij oksidna keramika u fiksnoj protetici*, Nastavna i stručna sonda, 22.12.2011., str. 64 – 69
- [9] L.Ćurković: *Predavanje iz kolegija Karakterizacija materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.