Karakterizacija tankih tvrdih prevlaka na bazi titanija

Benjak, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:252468

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-15**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mateja Benjak

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

KARAKTERIZACIJA TANKIH TVRDIH PREVLAKA NA BAZI TITANIJA

Mentor: Student:

Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević **Mateja Benjak**

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu „Karakterizacija tankih tvrdih prevlaka na bazi titanija“ izradila samostalno, uz savjete, stečena znanja tijekom studija na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, te koristeći navedenu literaturu.

Neizmjerno puno se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na pristupačnosti, zalaganju, trudu, razumijevanju te svim savjetima i pomoći kroz ovaj rad, kako bi isti bio što kvalitetnije napisan.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Alar na ustupljenoj opremi i pomoći prilikom elektrokemijskih ispitivanja.

Također, zahvaljujem se i kolegama dr. sc. Saši Kovačiću, laborantu Ivanu Vovku te asistentu Marinu Kurteli, na bezuvjetnoj pomoći kao i na svim odgovorima vezanim uz eksperimentalni dio ispitivanja.

Naravno, zahvaljujem se i svojim roditeljima, sestrama, te svim prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju tokom studiranja.

Ovaj rad posvećujem svojim nećakinjama i nećaku jer kraj njih osoba mora izmamiti osmijeh na lice i onda kada mu je najteže u životu.

Mateja Benjak

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Mateja Benjak** Mat. br.: 0035188751

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija tankih tvrdih prevlaka na bazi titanija**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of Hard Thin Ti - Coatings**

Opis zadatka:

Znanstveno stručna disciplina koja se bavi proizvodnjom, ispitivanjem i primjenom površinskih slojeva naziva se inženjerstvo površina. Kako bi se poboljšala svojstva materijala razvio se velik broj postupaka prevlačenja površina. Posebno je intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izrade konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti.

U ovom je radu potrebno karakterizirati tanke tvrde prevlake na bazi titanija na dvije različite vrste čelika:
1) prema dostupnoj literaturi napisati dosadašnja istraživanja za odabrane vrste čelika i prevlake na bazi Ti dobivene PACVD postupkom
2) ispitati prionjivost prevlake utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198
3) odrediti debljinu prevlake kalotestom
4) ispitati kemijski sastav prevlake GDOS (*Glow Discharge Optical Spectroscopy*) metodom,
5) karakterizirati mikrostrukturu primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa
6) elektrokemijskim metodama odrediti korozijska svojstva Ti – prevlake
7) komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

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

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
11. svibnja 2017.	13. srpnja 2017.	19., 20. i 21. srpnja 2017.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA IV
POPIS TABLICA VIII
POPIS OZNAKA IX
SAŽETAK X
SUMMARY XI

1. UVOD 1
2. ALATNI ČELICI 2
2.1 Alatni čelici za topli rad 3
3. NEHRĐAJUĆI ČELICI 4
3.1 Martenzitni nehrđajući čelici 5
4. INŽENJERSTVO POVRŠINA 6
4.1 Nitriranje 7
4.1.1 Plazmatsko nitriranje 8
4.2 Postupci prevlačenja iz parne faze 9
4.2.1 Fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD) 10
4.2.2 Plazma potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD) 12
5. TVRDE PREVLAKE 16
5.1 Prevlake TiN, TiCN 17
5.2 Prevlake TiAlN, TiSiN, TiAlSiN 19
6. KARAKTERIZACIJA PREVLAKA 23
6.1 GDOES kvantitativna kemijska analiza 23
6.2 Svjetlosni i elektronski mikroskop 24
6.2.1 Svjetlosni mikroskop 24
6.2.2 Elektronski mikroskop 25
6.2.2.1 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) 26
6.3 Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analiza 27
6.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake 27
6.4.1 Ispitivanje prionjivosti prevlaka Rockwellovom metodom 28
6.5 Ispitivanje debljine prevlake 30
6.5.1 Ispitivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice 31
7. KOROZIJA 33
7.1 Elektrokemijska korozija 34
7.1.1 Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike) 34

7.1.1.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 35
7.1.1.2 Metoda cikličke polarizacije 36
7.1.2 Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike) 37
7.1.2.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 37
8. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA 40
8.1 Alatni čelik za topli rad - X37CrMoV5-1 40
8.2 Martenzitni nehrđajući čelik - X22CrMoV12-1 40
9. EKSPERIMENTALNI DIO 41
9.1 Odabir materijala 41
9.1.1 X37CrMoV5-1 alatni čelik za topli rad 41
9.1.2 X22CrMoV12-1 martenzitni nehrđajući čelik 42
9.2 Priprema uzoraka 42
9.3 Opis provedene osnovne toplinske obrade 43
9.4 Opis provedenog plazmatskog nitriranja 44
9.5 Prevlačenje ispitnih uzoraka 45
9.5.1 Nanošenje TiN prevlake 46
9.5.2 Nanošenje TiN/TiCN prevlake 46
9.5.3 Nanošenje TiAlSiN prevlake 48
9.6. Analiza mikrostrukture 49
9.6.1 Analiza mikrostrukure svjetlosnim mikroskopom 49
9.6.2 Analiza mikrostrukure prevlaka elektronskim mikroskopom (SEM-om) 52
9.7 Ispitivanje kemijskog sastava i strukture površinskih slojeva 54
9.7.1 GDOES ispitivanje 54
9.7.2 EDS linijska analiza 56
9.7.3 EDS mikrokemijska analiza 58
9.8 Ispitivanje prionjivosti prevlaka Rockwellovom metodom 60
9.9 Ispitivanje debljine prevlake 62
9.9.1 Ispitivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice 62
9.9.2 Ispitivanje debljine prevlake SEM-om 65
9.10 Ispitivanje na elektrokemijsku koroziju 68
9.10.1 Određivanje korozijskog potencijala E_{corr} 70
9.10.2 Ciklička polarizacija 70
9.10.3 Određivanje brzine korozije i gustoća korozijske struje 73
9.10.4 Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopija (EIS) 73
10. ZAKLJUČAK 85
11. LITERATURA 87
PRILOZI 91

Prilog P.1. - EDS linijska analiza B00, B01,B20, B21, 2TiCN i 3TiCN uzoraka 92

Prilog P.2. - EDS mikrokemijska analiza spektra na određenom mikropodručju B00, B01, B20, B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka 100

Prilog P.3. - Tragovi otisaka HRC ispitivanja prionjivosti na površini B00, B01, B20,B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka 102

Prilog P.4. - Tragovi trošenja ispitivanja debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice na površini uzoraka B00, B01, B20, B21, 2TiCN i 3TiCN 104

POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela i primjena alatnih čelika, [1] 2
Slika 2. Schaefflerov dijagram, [4] 4
Slika 3. Karakteristična mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika, [5] 5
Slika 4. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, [6] 6
Slika 5. Mikrostruktura nitriranog sloja nakon plazmatskog ili plinskog nitriranja, [7] 7
Slika 6. Utjecaj legirnih elemenata na: a) tvrdoću nitriranog sloja, b) dubinu nitriranog sloja, [8] 8
Slika 7. Prevučena i neprevučena oštrica reznog alata, [7] 9
Slika 8. Shematski prikaz PVD uređaja za prevlačenje, [7] 11
Slika 9. Shematski prikaz PACVD uređaja, [7] 13
Slika 10. Uređaj RÜBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u, [12] 14
Slika 11. Vrste struktura tvrdih prevlaka, [15] 16
Slika 12. Višeslojne prevlake, [7] 17
Slika 13. Stepenasto svrdlo prevučeno TiN prevlakom, [17] 18
Slika 14. Glodalo prevučeno TiCN prevlakom, [18] 18
Slika 15. Shematski prikaz gradijentne TiCN prevlake, [7] 19
Slika 16. Dijelovi prevučeni TiN/TiCN prevlakom, [7] 19
Slika 17. Svrdlo prevučeno TiAlN prevlakom, [22] 20
Slika 18. Glodalo prevučeno TiSiN prevlakom, [23] 21
Slika 19. Glodalo prevučeno TiAlSiN prevlakom, [26] 21
Slika 20. Slojevi strukture i debljina TiAlSiN prevlake, [27] 22
Slika 21. Alatni čelik za topli rad prevučen TiAlSiN prevlakom 22
Slika 22. Spectromat 850 GDS, Leco 23
Slika 23. Raspored elemenata po dubini metodom GDOES, [7] 24
Slika 24. Svjetlosni mikroskop, [31] 25
Slika 25. Skenirajući elektronski mikroskop 26
Slika 26. Analiza provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra, b) kemijski sastav spektra, [34] 27
Slika 27. Četiri vrste granica između podloge i prevlake: a) oštra granica, b) kemijski spoj, c) difuzijska granica, d) mehanički spoj, [19] 28
Slika 28. Rockwell C indentor, [35] 28
Slika 29. Rockwell-ov tvrdomjer 29
Slika 30. Prikaz postupka i šest kategorija oštećenja prevlake, [36] 29

Slika 31. TRIBOtechnic Calotester, [38] 31
Slika 32. a) Pravilno podešavanja kalotesta, b) Nepravilno podešavanje kalotesta, [38] 31
Slika 33. Određivanje debljine prevlake, [38] 32
Slika 34. Određivanje debljine prevlake, [38] 32
Slika 35. Klasifikacija korozijskih procesa, [40] 33
Slika 36. Elektrokemijska ćelija, [39] 35
Slika 37. Određivanje potencijala otvorenoga strujnoga kuga E_{coor}, [39] 35
Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak metala sklon pojavi pitinga, [41] 37
Slika 39. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, [42] 38
Slika 40. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, [42] 38
Slika 41. Dimenzije uzorka: a) alatnog čelika, b) martenzitnog čelika 42
Slika 42. Toplinska obrada ispitnih uzoraka izrađenih od čelika X37CrMoV5-1 44
Slika 43. Tijek postupka provedenog plazmatskog nitriranja uzoraka od čelika X37CrMoV5-1 45
Slika 44. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B00 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 49
Slika 45. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B01 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 50
Slika 46. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B20 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 50
Slika 47. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B21 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u poliranom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 51
Slika 48. Mikrostruktura osnovnog materijala X22CrMoV12-1 uzorka 2TiCN nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 51
Slika 49. Mikrostruktura osnovnog materijala X22CrMoV12-1 uzorka 3TiCN nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x 52
Slika 50. SEM prikaz poprečnog presjeka prevlaka: a) TiCN, b) TiCN, c) TiN, d) TiAlSiN, e) TiCN, f) TiCN na čelicima X37CrMoV5-1 i X22CrMoV12-1 54

Slika 51. Raspored elemenata po dubini metodom GDOES: a) TiCN prevlake (B00), b) TiCN prevlake (B01), c) TiN prevlake (B20),d) TiAlSiN prevlake (B21), e) TiCN prevlake (2TiCN), f) TiCN prevlake (3TiCN) 55
Slika 52. EDS linijska analiza poprečnog presjeka uzorka B00 s TiCN prevlakom na čeliku X37CrMoV5-1 57
Slika 53. Analiza uzorka B00 provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra 1, b) kemijski sastav spektra 1 59
Slika 54. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka na čelicima X37CrMoV5-1 X22CrMoV12-1 metodom HRC na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN 61
Slika 55. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka na uzorcima 62
Slika 56. Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN 64
Slika 57. Ukupna debljina prevlake i potpornih slojeva izmjerena kalotestom 65
Slika 58. Ispitivanje debljine prevlake SEM-om na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN 67
Slika 59. Ukupna debljina prevlake izmjerena SEM-om 68
Slika 60. Ispitna ćelija 69
Slika 61. Krivulje cikličkih polarizacija uzoraka: a) X37CrMoV5-1 čelika, b) B00, c) B01, d) B20, e) B21čelika, f) X22CrMoV12-1, g) 2TiCN, h) 3TiCN 72
Slika 62. Model R(Q(R(CR))) 74
Slika 63. Nyquistov dijagram za alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1 74
Slika 64. Bodeov dijagram za alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1 75
Slika 65. Nyquistov dijagram za uzorak B00 75
Slika 66. Bodeov dijagram za uzorak B00 76
Slika 67. Nyquistov dijagram za uzorak B01 76
Slika 68. Bodeov dijagram za uzorak B01 77
Slika 69. Nyquistov dijagram za uzorak B20 77
Slika 70. Bodeov dijagram za uzorak B20 78
Slika 71. Nyquistov dijagram za uzorak B21 78
Slika 72. Bodeov dijagram za uzorak B21 79
Slika 73. Model R(CR)W 79
Slika 74. Nyquistov dijagram za martenzitni nehrđajući čelik X22CrMoV12-1 80
Slika 75. Bodeov dijagram za martenzitni nehrđajući čelik X22CrMoV12-1 80
Slika 76. Model R(Q(R(QR))) 81

Slika 77. Nyquistov dijagram za uzorak 2TiCN 81
Slika 78. Bodeov dijagram za uzorak 2TiCN 82
Slika 79. Nyquistov dijagram za uzorak 3TiCN 82
Slika 80. Bodeov dijagram za uzorak 3TiCN 83

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze, [7] 14
Tablica 2. Primarni i sekundarni zahtjevi na svojstva tvrdih prevlaka, [15] 16
Tablica 3. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake, [16] 17
Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva TiCN prevlake, [16] 18
Tablica 5. Osnovna fizikalna svojstva TiAlN prevlake, [20] 20
Tablica 6. Osnovna fizikalna svojstva TiSiN prevlake, [23] 20
Tablica 7. Osnovna fizikalna svojstva TiAlSiN prevlake, [25] 21
Tablica 8. Direktne metode za određivanje debljine prevlaka, [37] 30
Tablica 9. Plan ispitivanja 41
Tablica 10. Kemijski sastav alatnog čelika za topli rad X37CrMoV5-1,[45] 41
Tablica 11. Kemijski sastav martenzitnog čelika X22CrMo12-1, [46] 42
Tablica 12. Oznake uzorka s obzirom na osnovni materijal 42
Tablica 13. Podjela uzoraka prema stanjima provedene toplinske obrade 43
Tablica 14. Parametri postupaka otprašivanja i plazmatskog nitriranja čelika X37CrMoV5-1 45
Tablica 15. Parametri postupka prevlačenja uzorka B20, TiN prevlakom debljine 2 μm PACVD postupkom 46
Tablica 16. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B00 i 2TiCN, TiCN slojem debljine 2 μm PACVD postupkom 47
Tablica 17. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B01 i 3TiCN, TiCN sloja debljine 3 μm PACVD postupkom 48
Tablica 18. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B21, TiAlSiN prevlakom PVD postupkom 48
Tablica 19. Atomski i maseni udio elemenata uzorka B00 (spektar 1) 59
Tablica 20. Debljina TiN potpornog sloja, TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka na čelicima X37CrMoV5-1 i X22CrMoV12-1 64
Tablica 21. Ulazni parametri uzoraka za elektrokemijska ispitivanja 69
Tablica 22. Korozijski potencijali E_{coor} uzoraka 70
Tablica 23. Brzina korozije v_{coor} i gustoća korozijske struje j_{corr} 73
Tablica 24. Rezultati ispitivanja provedeni EIS metodom 83

POPIS OZNAKA

OZNAKA	OPIS OZNAKE	MJERNA JEDINICA
C_{dl}	kapacitet dvosloja	F/cm^2
d	promjer vanjskog prstena	μm
D	promjer unutarnjeg prstena	μm
e	debljina prevlake	μm
E	Youngov modul elastičnosti	GPa
E	električni potencijal	mV,V
E_{coor}	korozijski potencijal	mV
E_{oc}	potencijal otvorenog strujnog kruga	mV
E_{pit}	potencijal pitinga	mV
EW	ekvivalentna masa	g
E_{zpit}	potencijal repasivacije	mV
f	frekvencija	Hz, mHz, MHz
HV	tvrdoća po Vickersu	
I	jakost struje	A
j_{coor}	gustoća korozijske struje	μA/cm^2
n	broj okretaja	o/min
p	tlak	hPa, Pa, mbar
P	snaga	W
$(Q\text{-}n)_1$	kapacitet oksidnog sloja, tj. prevlake	F/cm^2
$(Q\text{-}n)_2$	kapacitet osnovnog materijala	F/cm^2
$Q\text{-}Y_0$	razlika između naboja i kapaciteta	F/cm^2
R	polumjer kuglice	mm
R_1,	otpor elektrolita	Ω/cm^2
R_2	otpor oksidnog sloja, tj. prevlake	Ω/cm^2
R_3	otpor osnovnog materijala	Ω/cm^2
R_a	površinska hrapavost	μm
R_{ct}	otpor prijenosa naboja	Ω/cm^2
R_e	granica razvlačenja	N/mm^2
R_{el}	otpor elektrolita	Ω/cm^2
R_p	otpor prijenosa naboja	Ω/cm^2
U	napon	V
v	vrijeme	s, min, h
v_{coor}	brzina korozije	mmpy
W	Warburgova difuzija, difuzijski koeficijent kroz oksidni film	Ω/cm^2
X	debljina vanjskog prstena otiska	μm
Y	udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena otiska	μm
$\|Z\|$	apsolutna vrijednost impedancije	Ω
Z_{imag}	imaginarna vrijednost impedancije	Ω
Z_{real}	realna vrijednost impedancije	Ω
β_{anodni}	nagib anodnog pravca	(mV/dec)
$\beta_{katodni}$	nagib katodnog pravca	(mV/dec)
ϑ	temperatura	°C
μ	faktor trenja	
φ	gustoća	g/cm^2

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu, opisani su PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*), CVD (eng. *Chemical Vapour Deposition*) te PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) postupci prevlačenja, te njihove prednosti, nedostaci i područja primjene. Postupci PVD i PACVD su i primijenjeni u radu. Prikazane su, kao i opisane, TiN, TiCN, te TiAlSiN prevlake, koje su se nanosile na alatni čelik za topli rad, X37CrMoV5-1, te na martenzitni nehrđajući čelik, X22CrMoV12-1. Nadalje, opisana je i provedena karakterizacija prevlaka na čelicima i to pomoću GDOES analize, EDS analize i pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198 ispitana je prionjivost prevlake, dok je primjenom kalotesta i skenirajućeg elektronskog mikroskopa određena debljina prevlaka na pojedinim uzorcima. U konačnici opisana su i primijenjena elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom te izmjeničnom strujom.

Ključne riječi: PACVD, PVD, alatni čelik za topli rad, martenzitni nehrđajući čelik, prionjivost, debljina, Ti-prevlake, elektrokemijska korozijska ispitivanja

SUMMARY

In this master thesis, coating processes of Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD), and Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) were described with the focus on advantages, disadvantages, and application areas. The PVD and PACVD procedures were applied in the practical part of the thesis. Description of TiN, TiCN and TiAlSiN coatings was also done. These coatings have been applied to the hot-working tool steel X37CrMoV5-1, and to the martensitic stainless steel X22CrMoV12-1. Furthermore, the characterization of steel coatings has been described and carried out using GDOES analysis, EDS analysis and scanning electron microscope. Coating adhesion was tested using indentation test according to VDI 3198 norm, while the calo test and scanning electron microscopy were used to determine the coating thickness of individual samples. Finally, electrochemical corrosion tests with direct and alternating current were also described and applied.

Keywords: PACVD, PVD, hot-working tool steel, martensitic stainless steel, coating adhesion, Ti-coatings, electrochemical corrosion tests

1. UVOD

U današnje vrijeme, tehnologije kao i razvitak novih materijala znatno brzo napreduje, ali, unatoč tome, čelik još uvijek nije postao u potpunosti zamjenjiv.

Kako bi se čelicima produžila radna sposobnost kao i njihova trajnost, što je važno uz njihovu funkcionalnost i ekonomičnost, danas se vrlo često primjenjuju različiti postupci modificiranja ili prevlačenja površina u svrhu postizanja što duljeg vijeka trajanja dijela, odnosno, proizvoda. Kod postupaka modificiranja mijenjaju se svojstva površine pri čemu debljina ostaje nepromijenjena, dok kod postupaka prevlačenja površine na osnovni materijal nanosi se prevlaka određene debljine, koja služi kao zaštitni sloj osnovnom materijalu, ali mu i mijenja dimenzije.

Upravo radi toga, kako bi se poboljšala kvaliteta proizvoda, u posljednje vrijeme, vrlo često se provode postupci prevlačenja površina, od kojih su najpoznatiji kemijsko prevlačenje iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition*, CVD postupak), fizikalno prevlačenje iz parne faze (eng. *Phsyical Vapor Deposition*, PVD postupak), te noviji postupak, plazma potpomognuto prevlačenje iz parne faze (eng. *Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition*, PACVD postupak).

Naravno, nakon postupaka prevlačenja potrebno je ispitati djelotvornost uzoraka, odnosno dijelova, pa se isti podvrgavaju mnogobrojnim ispitivanjima, a neka od njih su i karakterizacija površina te elektrokemijska ispitivanja i ista ispitivanja su provedena i u ovome radu.

2. ALATNI ČELICI

Razni alati koriste se od davnih početaka ljudske civilizacije. Prvi korišteni alati bili su kamena sjekira, kameni nož te ostali predmeti koje je čovjek koristio u svakodnevnom životu, ali današnji industrijski alati koji su se razvili, služe za oblikovanje različitih dijelova složenih uređaja, [1].

Zbog visokih opterećenja u radu i specifičnih funkcija alata, primarni zahtjevi i svojstva koji se zahtijevaju od alatnih čelika su, [2]:

- otpornost na trošenje (čak 90% alata dotrajava radi trošenja),
- žilavost (alati stradavaju i zbog pojave pukotina ili loma),
- otpornost na popuštanje (također se ponekad pojavljuje kao osnovni kriterij, pogotovo kod alata koji su izloženi radu pri visokim temperaturama).

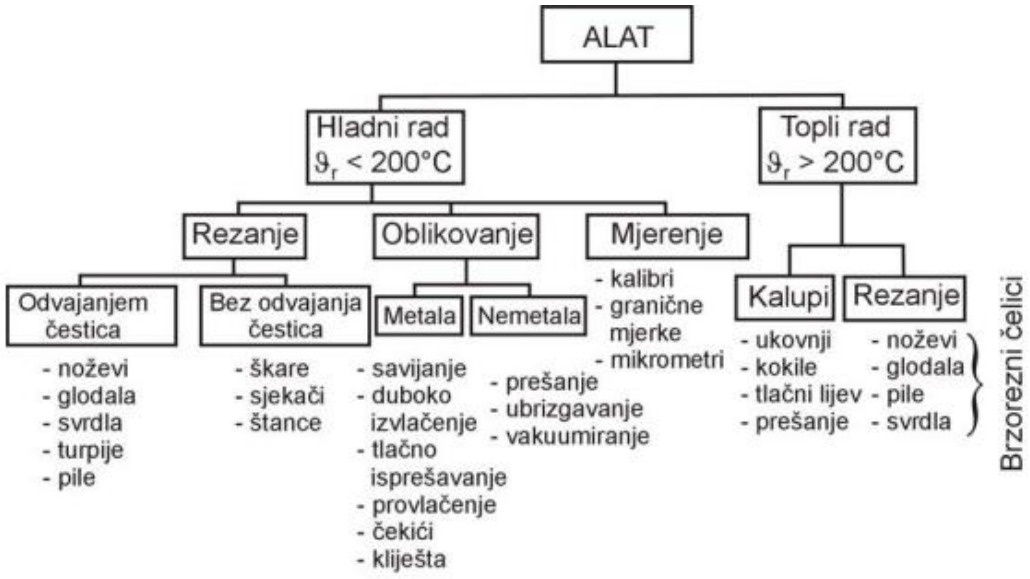
Gledajući sekundarne zahtjeve, od alata se očekuje da zadovolje slijedeće zahtjeve, [2]:

- mogućnost obrade,
- što veća zakaljivost,
- prokaljivost,
- što manje deformacije pri kaljenju,
- dovoljna otpornost na koroziju,
- otpornost na oksidaciju,
- otpornost na eroziju i abraziju,
- stabilnost volumena pri toplinskoj obradi, i sl.

S obzirom na kemijski sastav alatni čelici mogu biti nelegirani, niskolegirani i visokolegirani, dok se prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene čelici dijele na, [2]:

- alatni čelici za hladni rad ($\vartheta_r < 200°C$),
- alatni čelici za topli rad ($\vartheta_r > 200°C$),
- brzorezni čelici.

Na slici 1. shematski je prikazana podjela alata i alatnih čelika kao i njihova najčešća primjena.



Slika 1. Podjela i primjena alatnih čelika, [1]

2.1 Alatni čelici za topli rad

Alatni čelici za topli rad primjenjuju se kod izrade alata koji su tijekom rada ugrijani na temperaturu višu od 200°C. Kod ovih čelika, najvažnije svojstvo jest otpornost na popuštanje, koje se može javiti kod povišenih temperatura, čime dolazi do smanjenja tvrdoće, mikrostruktrunih promjena i toplinskog zamora. Uz otpornost na popuštanje na alatne čelike za topli rad postavljaju se dodatni zahtjevi, odnosno otpornost na, [1]:

- trošenje,
- visokotemperaturnu koroziju,
- pojavu plastičnih deformacija,
- udarno opterećenje (žilavost).

Navedena svojstva čelika za topli rad postižu se prikladnim legiranjem. Niskim udjelom ugljika (od 0,35-0,45 %C) postiže se dobra žilavost i otpornost na toplinski umor, dok legiranje karbidotvorcima poput W, Mo, Cr i V omogućuje pri popuštanju stvaranje karbida popuštanja pa se na taj način povisuje otpornost na popuštanje i otpornost na trošenje. Zbog povećanja žilavosti i prokaljivosti, ovi čelici legiraju se niklom, a kako bi se poboljšala dinamička izdržljivost, legiraju se silicijem, dok se legiranjem volframom smanjuje toplinska vodljivost i povećava osjetljivost na nagle promjene temperature. Važno je napomenuti da se alati za topli rad popuštaju dva do tri puta kako bi se transformirao zaostali austenit, a također, visokooptterećene alate prije upotrebe treba predgrijavati da bi se snizila toplinska naprezanja koja uzrokuju pojavu mrežastih pukotina od toplinskog umora, [2].

Alatni čelici za topli rad, s obzirom na sastav i područje primjene, mogu se podijeliti u 3 skupine, [2]:

1. Niskolegirani čelici za ukovnje (npr. 56NiCrMoV7, 55NiCrMoV6),
2. Visokolegirani čelici s oko 5% Cr i 1…3% Mo za kalupe za tlačni lijev (npr. X32CrMoV3-3, X37CrMoV5-1, X40CrMoV5-1),
3. Visokolegirani W-Cr-V čelici za kalupe za tlačni lijev (npr. X30WCrV4-1, X30WCrV9-3).

Alatni čelici za topli rad imaju široku primjenu. Uobičajeno se koriste za izradu kalupa za tlačni lijev, ukovnja, alata za prešanje, ekstruziju, izradu cijevi toplo valjanje i tlačno lijevanje lijevanje lakih metala, za noževe za rad u toplom stanju, škare, štance za topli rad i slično. Navedenim alatima zajedničko je izloženost površine visokim toplinskim, mehaničkim, tribološkim kao i kemijskim opterećenjima uslijed kontinuiranog kontakta površine alata sa materijalom koji se obrađuje, [2].

3. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Nehrđajući ili korozijski postojani čelici su visokolegirani čelici koji se temelje na Fe-C, Fe-Cr-C i Fe-Cr-Ni sustavu.

Da bi čelici bili korozijski postojani, moraju biti zadovoljena 2 uvjeta, [3].

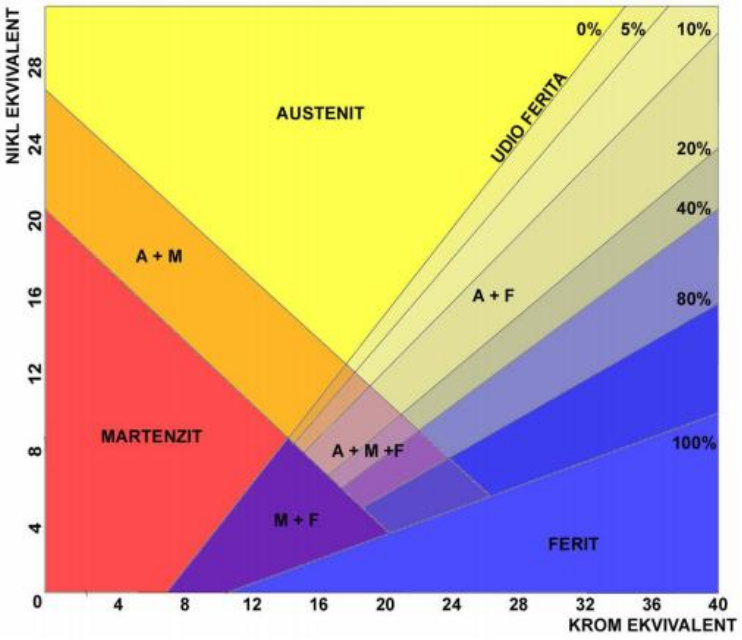
- **1. uvjet**: maseni udio kroma u njihovom sastavu mora biti barem 12 %, te Cr ne smije biti dio karbida ili drugih strukturnih tvorevina i u potpunosti mora biti otopljen u metalnoj osnovi (kristalu mješancu).
- **2. uvjet**: monofazna mikrostruktura. Taj uvjet ne mora biti nužno ispunjen, jer unatoč tome što većina nehrđajućih čelika ima monofaznu mikrostrukturu, postoje i oni čiju mikrostrukturu čine dvije i više faza.

Od običnih čelika, nehrđajući čelici razlikuju se po tomu što obični čelik brzo oksidira na zraku (oksid je crvene boje), dok kod nehrđajućih čelika krom s kisikom iz zraka na površini čelika formira stabilni oksidni sloj koji sprečava daljnju oksidaciju i koroziju u normalnim uvjetima. Osim legiranja s najmanje 10,5% kroma, nehrđajućim čelicima dodaju se i ostali legirajući elementi poput nikla, molibdena, titana, dušika, kojima se ili modificira njihova struktura, ili postižu svojstva veće korozijske postojanosti, poboljšava obradivost, čvrstoća ili pak žilavost pri sniženim temperaturama, [3].

S obzirom na podjelu na osnovi mikrostrukturnih obilježja, danas postoje 4 osnovne grupe nehrđajućih čelika, [3]:

- feritni,
- austenitni,
- martenzitni čelici,
- austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici.

Na slici 2. prikazan je Schaefflerov dijagram koji prikazuje kako struktura nehrđajućih čelika ovisi o omjerima kroma (Cr) i nikla (Ni).

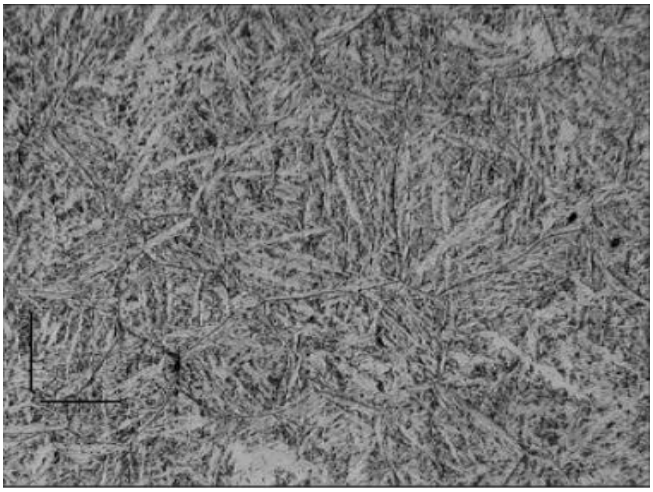


Slika 2. Schaefflerov dijagram, [4]

3.1 Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici su legure temeljene na trojnom sustavu Fe-Cr-C. Maseni udio kroma obično je između 12 i 18 %, a ugljika od 0,15 do 1,2 %. Ukoliko čelici sadrže manje ugljika (< 0,30 %C), radi se o konstrukcijskim martenzitnim nehrđajućim čelicima, kod kojih je u prvom planu korozijska postojanost, dok alatni martenzitni nehrđajući čelici imaju veću količinu ugljika, i kod njih je primarna otpornost na abrazijsko trošenje, [3].

Ova vrsta čelika je feromagnetična i mogu očvrsnuti postupcima toplinske obrade. Male količine nikla dodaju se za poboljšanje korozijske otpornosti, a sumpor i selen za obradivost. Najveći nedostatak martenzitnih čelika je osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima. Također imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura, [3]. Karakteristična mikrostruktura ovih čelika prikazana je na slici 3.



Slika 3. Karakteristična mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika, [5]

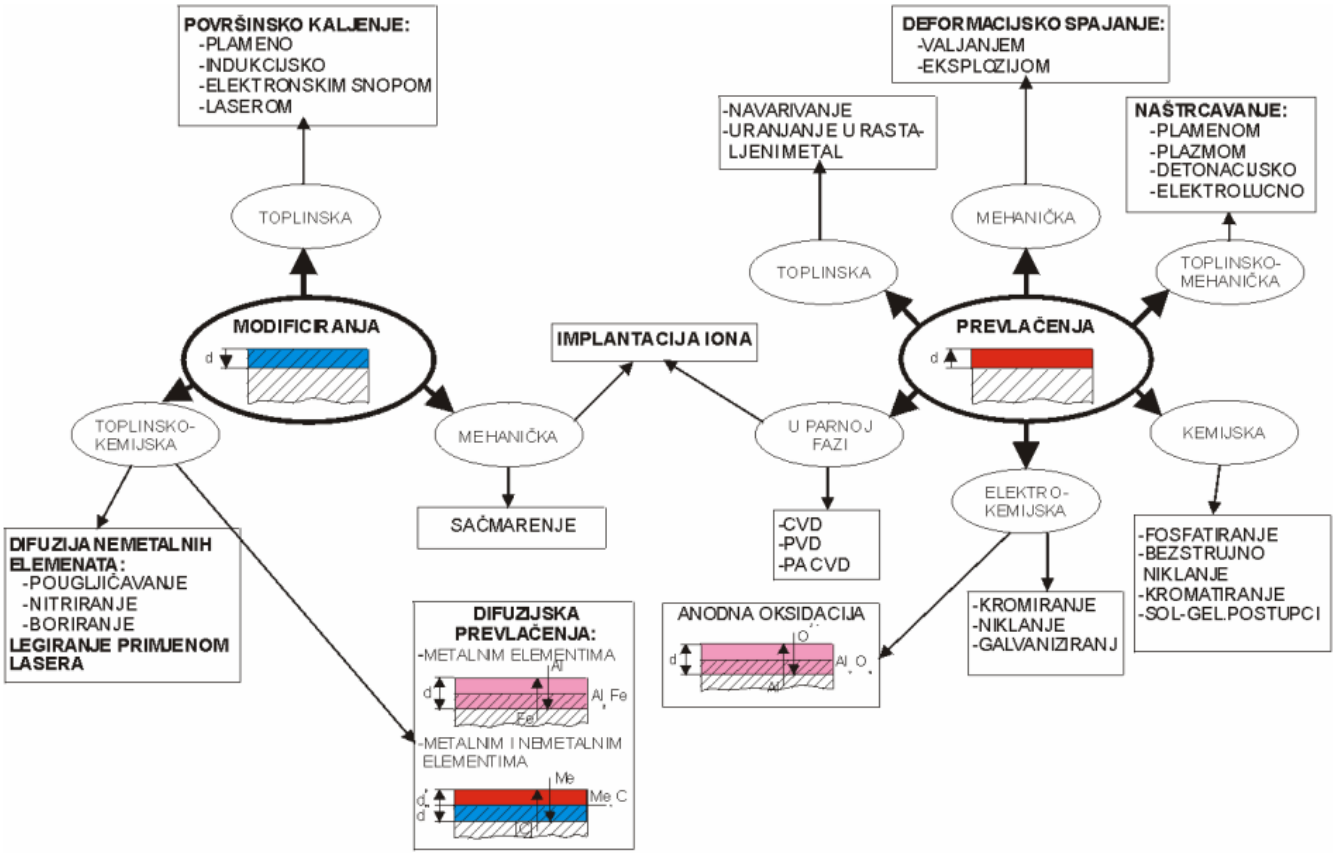
Martenzitni nehrđajući čelici imaju široki raspon vrijednosti za čvrstoću i granicu razvlačenja. Granica razvlačenja im može biti od 275 N/mm^2 u žarenom stanju, do 1900 N/mm^2 u gašenom i popuštenom stanju (za visokougljične vrste). Popuštanje se uvijek provodi nakon gašenja da se postigne viša žilavost i istezljivost. Glavno svojstvo martenzitnih čelika je ipak visoka tvrdoća što je temelj za dobru otpornost na abrazijsko i erozijsko trošenje. Općenito vrijedi da martenzitni čelici nemaju tako dobru korozijsku postojanost kao drugi nehrđajući čelici. Uzrok leži u tome da sadrže niži postotak Cr i viši sadržaj C nego što je to slučaj kod drugih čelika, [3].

Neke normirane vrste martenzitnih čelika su X12Cr13, X22CrMoV12-1, X55CrMo14, X17CrNi16-2, X40CrMoVN16-2, i sl., [3].

Martenzitni nehrđajući čelici primjenjuju se za lopatice parnih, plinskih i mlaznih turbina na relativno niskim radnim temperaturama, za parne cjevovode, vodne turbine, brane u kanalima sa slatkom vodom, cijevi i ventile u rafinerijama nafte, obloge valjaka za kontinuirano lijevanje i dr. Čelici s višim udjelom kroma i ugljika koriste se za kirurške instrumente, pribor za jelo, zupčanike i osovine. Ne koriste se na temperaturama višim od 650°C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti, [3].

4. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstveno-tehnička disciplina koja se bavi proizvodnjom, ispitivanjem i primjenom površinskih slojeva. S obzirom na značajne pomake u tehnologijama, razvoju materijala, došlo je i do pomaka u inženjerstvu površina, te je prema fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa, izvršena podjela postupaka obrade površina i to na postupke modificiranja i postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja, površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti osnovnog metala, dok se kod postupaka prevlačenja, površinski sloj stvara na polaznoj površini, (slika 4.), [6].



Slika 4. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, [6]

Površinski slojevi razlikuju se od osnovnog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke te ostalih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva. Modificiranje i prevlačenje površina, kao što je vidljivo iz prethodne slike, može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima, kao i kombinacijom dva ili više procesa. U posljednje vrijeme se primjenjuju i tzv. dupleks postupci koji uključuju dvije vrste postupaka u slijedu, [6].

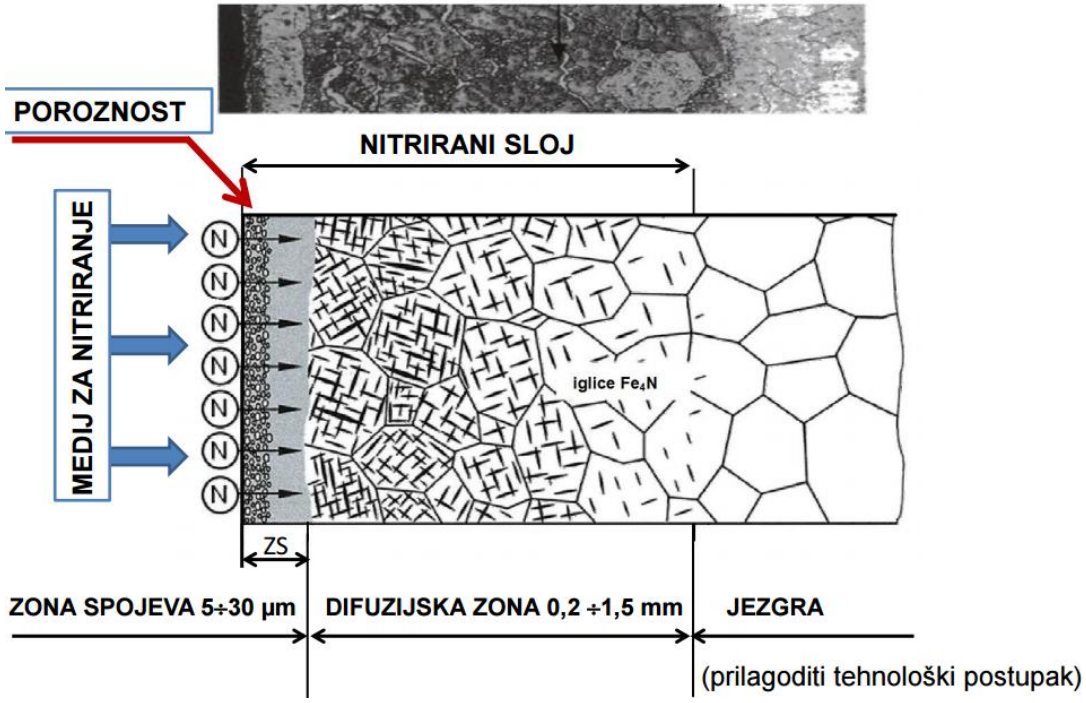
Bilo da se radi o postupcima modificiranja ili postupcima prevlačenja, mogu se postići svojstva površine obrađivanog materijala, koja su znatno drugačija u odnosu na jezgru. Pri tome se misli na povišenje tvrdoće, otpornosti na trošenje, povećanje otpornosti na koroziju te smanjenje faktora trenja. Ukratko, obrađivanom materijalu, odnosno proizvodu, značajno se povećava vijek trajanja. Ovi postupci danas imaju brojnu primjenu u svim granama industrije.

Budući da su za potrebe ovog diplomskog rada provedena tri postupka, odnosno postupak nitriranja, i to plazmatskog nitriranja, te postupci prevlačenja iz parne faze, tj. PVD i PACVD postupci, detaljnije o njima opisano je u slijedećim potpoglavljima.

4.1 Nitriranje

Nitriranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine, koji se temelji na difuziji dušika u površinski sloj obrađivanog predmeta. S obzirom na to da se postupak nitriranja provodi na temperaturama ispod A1, odnosno 350 do 580°C, jezgra obrađivanog predmeta ne doživljava nikakve mikrostrukturne promjene, tj. ne dolazi do deformacije volumena, uz uvjet da je temperatura prethodno provedenog popuštanja ili žarenja bila viša od temperature nitriranja, [7].

Površinski sloj dobiven nitriranjem sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone, (slika 6.). Zonu spojeva čini vanjski sloj, debljine do 30 µm, koji se kod nelegiranih čelika sastoji od nitrida željeza (Fe_4N, $Fe_{2-3}N$, Fe_2N), a kod legiranih čelika, osim željeznih nitrida, zona spojeva može sadržavati i nitride legirajućih elemenata (CrN, TiN, AlN, itd.) te karbonitride željeza i legirajućih elemenata ($Fe_xC_yN_z$). Zona spojeva je tvrda i krhka, a kod nekih postupaka nitriranja, može se javiti i poroznost nakon dugotrajnog nitriranja. Ispod zone spojeva nitriranog sloja nalazi se difuzijska zona, koja je prilično tvrda i debela (20-1500 µm) i koja nastaje otapanjem dušika u željeznoj matrici i stvaranjem instersticijskih kristala mješanaca. Kod nelegiranih čelika, tijekom hlađenja dolazi do izlučivanja Fe_4N nitrida, dok kod legiranih čelika, tijekom hlađenja dolazi do izlučivanja nitrida i karbonitrida legirnih elemenata, [7]. Na slici 5. nalazi se mikrostruktura nitriranog sloja.



Slika 5. Mikrostruktura nitriranog sloja nakon plazmatskog ili plinskog nitriranja, [7]

Postupkom nitriranja postiže se visoka površinska tvrdoća, povećanje otpornosti na trošenje, povećanje otpornosti na umor materijala, koroziju, trošenje, povećanje dinamičke izdržljivosti, te sniženje faktora trenja i povećanje hrapavosti površine te zanemarive deformacije, [7].

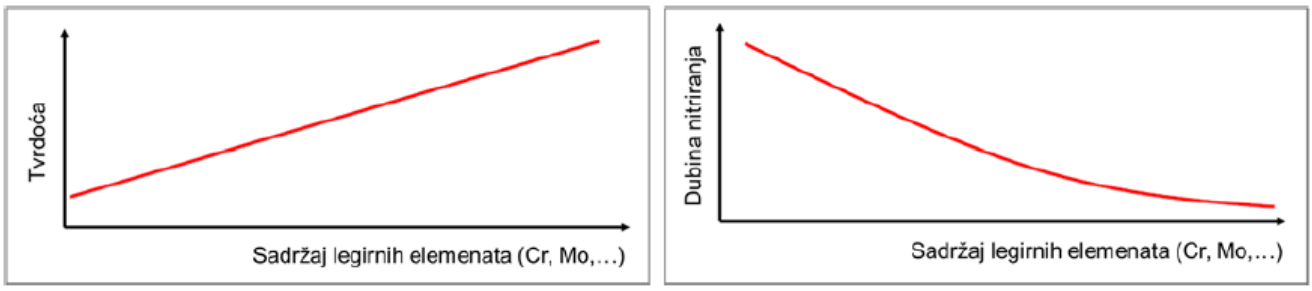
Postupak nitriranja može se provoditi u, [7]:
- plinu,
- solnim kupkama,
- plazmi (ionsko nitriranje).

4.1.1 Plazmatsko nitriranje

Plazmatsko nitriranje je toplinsko-kemijski postupak površinske obrade materijala koji je razvijen kao alternativa plinskom nitriranju. Postupak se provodi u vakuumu zbog veće količine oslobođene energije ioniziranog plina, pri čemu obrađivani predmet predstavlja katodu, a stjenka retorte predstavlja anodu. Molekule plina za nitriranje u vakuumskoj komori pod djelovanjem visokog napona, od 400 do 1200 V ioniziraju i disociraju, nakon čega, tako dobiveni ioni velikom brzinom udaraju i difundiraju u površinu obrađivanog predmeta. Zbog velike topline koja se razvija udaranjem iona u površinu obrađivanog predmeta, ionizirani plin, osim što služi kao sredstvo za nitriranje, također služi i kao izvor topline za odvijanje procesa. Također, tijekom udaranja iona, dolazi do čišćenja površine obrađivanog predmeta od oksida i ostalih nečistoća. Ukoliko se doda argon, dolazi do još efektivnijeg čišćenja, radi dodatnog otprašivanja oksida izazvanog sudarima iona argona i površinskog sloja, [8].

Kao i kod ostalih postupaka nitriranja, i kod plazmatskog nitriranja, nitrirani sloj sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone, a zonu spojeva je moguće i izbjeći, što se postiže reguliranjem parametara procesa, kao što je sniženje udjela dušika u plinu za nitriranje, sniženje tlaka ili povišenje radnog napona, [8].

Na svojstva, sastav i dubinu nitriranog sloja utječu temperatura, vrijeme procesa, sastav plinova i parametri plazme. Također, mali utjecaj imaju i kemijski sastav i mikrostruktura obrađivanog predmeta, prethodna toplinska obrada, te hrapavost površine. Iako svaki parametar utječe različito na nitrirani sloj, u pravilu, što je viša temperatura, veća je dubina zone spojeva i difuzijske zone, ali dolazi do smanjenja površinske tvrdoće. S obzirom na to da su vremena plazmatskog nitriranja kraća nego kod uobičajenih postupaka, postižu se više tvrdoće, a ukoliko se poveća vrijeme nitriranja, povećava se dubina nitriranog sloja, što opet utječe na smanjenje površinske tvrdoće. Istovremeno, legirajući elementi povećavaju tvrdoću nitriranog sloja, ali smanjuju dubinu uz oštriji prijelaz tvrdoće od površine prema jezgri, što je vidljivo na slici 6., [8].



Slika 6. Utjecaj legirnih elemenata na: a) tvrdoću nitriranog sloja, b) dubinu nitriranog sloja, [8]

U odnosu na ostale postupke nitriranja, neke prednosti plazmatskog nitriranja su, [8]:
- manje deformacije,
- visoka čvrstoća i niža hrapavost obrađivanih predmeta,

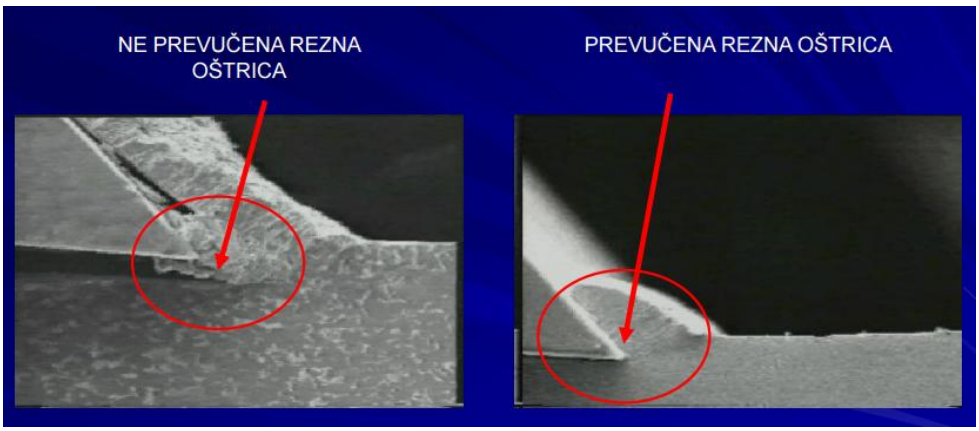
- mogućnost kontroliranja dubine nitriranog sloja,
- manja krhkost ili ljuštenje slojeva uz više površinske tvrdoće,
- difuzijska zona sa ili bez zone spojeva,
- preciznija kontrola i regulacija parametara procesa,
- ekološki prihvatljiv postupak,
- mogućnost obrade različitog materijala (ljevova, nehrđajućih čelika, brzoreznih čelika, itd.),
- mogućnost automatizacije procesa, itd.

Nedostaci postupka bili bi, [8]:

- složena i skupa oprema,
- mogućnost pojave krhkosti popuštanja tokom hlađenja,
- opasnost od pregrijavanja,
- teškoće s homogenošću i mjerenjem temperature kod većih predmeta i složenije, geometrije.

4.2 Postupci prevlačenja iz parne faze

U posljednje vrijeme intenzivan je razvoj i primjena postupaka prevlačenja iz parne faze (eng. *vapour deposition*) kojima je osnovni cilj povećanje otpornosti na trošenje. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i na alatima imaju niži faktor trenja i višestruko dužu trajnost nego neprevučeni dijelovi, [7]. Na slici 7. vidljiva je razlika između prevučene i neprevučene rezne oštrice alata.



Slika 7. Prevučena i neprevučena oštrica reznog alata, [7]

Postupcima prevlačenja iz parne faze dobivaju se slojevi koji su vrlo tanki i tvrdi te mogu biti spojevi oksidne keramike (Al_2O_3, TiO_2,...), neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlN, TiAlSiN, B_4C, SiC,..), metaloorganskih spojeva Me:CH ($W_{97}C_3$,...) te dijamantu sličnog ugljika (eng. *Diamond Like Carbon* - DLC), [7].

Postoje postupci kemijskog (eng. *Chemical Vapour Deposition*) i fizikalnog (eng. *Physical Vapour Deposition*) prevlačenja u parnoj fazi te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*), [7].

4.2.1 Fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD)

Fizikalno prevlačenje iz parne faze, ili kraće, PVD postupak, jedan je od postupaka nanašanja prevlaka na osnovni materijal, kod kojeg se stvaranje slojeva provodi transportom čestica, tj. atoma, molekula i iona u vakuumu, a čestice na izvoru provode se fizikalnim načinom iz čvrste u parnu fazu. Pomoću PVD postupka mogu se postići tanke prevlake od skoro svih elemenata. Temperatura osnovnog materijala može se držati toliko niskom da prevučeni PVD sloj ne zahtijeva naknadnu toplinsku obradu, tj. da se izvodi uvijek kao posljednji korak obrade što je velika prednost u odnosu na CVD postupak, [9].

Debljina PVD prevlaka za jednoslojne prevlake je najčešće 2-5 μm, a za višeslojne prevlake do 15 μm U nekim slučajevima debljina prevlake može dostići i do 100 μm (npr. CrN prevlaka). Brzina nanošenja PVD prevlaka je 3-18 μm/h. Alati iz skupine brzoreznih čelika s PVD prevlakama (TiN) za tribološke primjene koriste se od 1980-ih godina, [9].

Za tribološke svrhe primjenjuju se razni nitridi i karbonitridi. Danas su najvažniji titan-nitrid (TiN), krom-nitrid (CrN, odnosno Cr_2N), te spojevi titan-karbonitrid (Ti[C,N]), titan-silicij-nitrid ([Ti,Si]N) titan-aluminij-silicij-nitrid ([Ti,Al,Si]N) itd., [9].

Podjela PVD postupaka nanošenja prevlake učinjena je prema načinu prevođenja materijala prevlake u plinovito stanje na, [9]:

- isparavanje (eng. *evaporation*),
- raspršivanje (eng. *sputtering*),
- ionsko prevlačenje (eng. *ion plating*).

Bez obzira na podjelu, kod svih PVD postupaka prevlačenja, sam postupak sastoji se od tri koraka. U prvom koraku pojedinačne čestice se iz nekog izvora prevode iz čvrstog u plinovito stanje, a za taj korak danas postoje 5 različitih metoda, [9]:

1. Toplinsko isparavanje.
2. Isparivanje snopom elektrona.
3. Isparivanje elektronskim lukom.
4. Isparivanje laserskim zrakama.
5. Katodno otprašivanje.

U današnje vrijeme, najčešće se primjenjuje isparavanje snopom elektrona, odnosno elektronskim lukom kao i katodno otprašivanje.

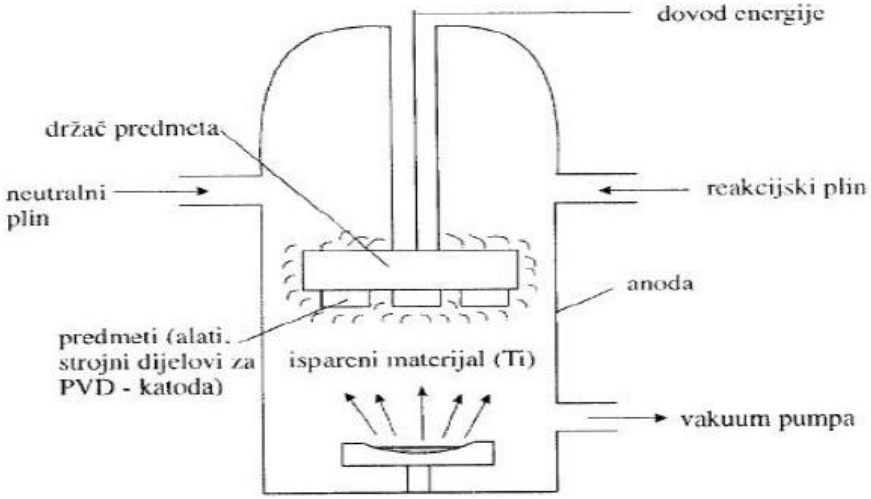
Drugi korak kod prevlačenja je transport, pri čemu se na izvoru upareni djelići uz dovoljno niski tlak kreću pravocrtnom linijom od izvora do osnovnog materijala. Zajednička karakteristika svih PVD procesa je da su svi oni uvijek vakuumski procesi, te da uopće ne funkcioniraju pri normalnom tlaku. Jedina loša strana PVD postupka bila bi da su na osnovnom materijalu prevučene samo one plohe koje su od izvora vidljive, pa se zbog toga govori i o procesu vidne linije. Ova loša strana se može otkloniti rotacijom osnovnog materijala prilikom PVD prevlačenja, ali svejedno predstavlja nedostatak u odnosu na CVD ili PACVD postupke prevlačenja, [9].

Treći korak kod PVD postupka je taloženje djelića na osnovnom materijalu tj. prijelaz iz plinovitog u čvrsto stanje. Jedina pretpostavka za taloženje mora biti da temperatura osnovnog materijala nije previsoka, što predstavlja jednu veliku prednost svih PVD postupaka prevlačenja, [9].

Uređaj za nanošenje PVD prevlaka sastoji se od, [10]:

- vakumske komore (kvadratnoga, cilindričnog oblika ili njihove kombinacije),
- opreme za depoziciju (isparavanje i naprašivanje),
- sustava za stvaranje i održavanje vakuma (uljne i difuzijske pumpe),
- sustava za dopremu reaktivnih plinova,
- električnog ili magnetnog sustava (npr., pomoćne elektrode),
- pomoćnih komponenti uređaja (za predgrijavanje, vodom hlađeni elementi),
- sustava za fiksiranje i pomak (npr., rotacija osnovnog materijala),
- kontrolni sustav (PC za kontrolu procesa depozicije, sustav za mjerenje parametara stupnja ionizacije procesa prevlačenja).

Na slici 8. shematski je prikazan PVD uređaj za prevlačenje.



Slika 8. Shematski prikaz PVD uređaja za prevlačenje, [7]

Brzo i jednostavno izvedivo ispitivanje PVD prevučenih dijelova obuhvaća četiri načina, [9]:

1. Vizualni pregled.
2. Ispitivanje površinske hrapavosti.
3. Utvrđivanje debljine sloja.
4. Ispitivanje čvrstoće prianjanja.

Važno je napomenuti da površinska hrapavost dijelova koji se prevlače putem PVD postupka, prije prevlačenja treba biti toliko dobra koliko se traži za primjenu, jer PVD prevlačenjem dolazi samo do daljnjeg ohrapavljenja površine, [9].

PVD postupak se najviše se koristi za prevlačenje alata, te se ovim postupkom mogu prevlačiti i alati koji su skloni deformacijama, kao što su svrdla i glodala, budući da PVD prevučeni dijelovi, kao što je rečeno, ne moraju biti naknadno toplinski obrađeni. Također, omogućeno je i prevlačenje alata od brzoreznih čelika, i alatnih čelika za topli rad. Najčešće se prevlače alati za obradu metala rezanjem, alati za oblikovanje deformacijom, alati za tlačno lijevanje metala te alati za oblikovanje polimernih proizvoda, [6].

PVD prevlake tvrdih spojeva povećavaju otpornost na trošenje pri abrazijskom, adhezijskom i tribokemijskom mehanizmu trošenja, te štite alata od korozije, oksidacije, smanjuju faktor trenja

i sl. Pozitivna posljedica PVD postupka prevlačenja je viša trajnost prevučenog dijela, kao i više brzine rezanja, [9].

4.2.2 Plazma potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD)

Kod CVD postupka, glavni nedostatak su visoke temperature obrade, i one su se pokušale svesti na što niže temperature čime bi se omogućilo lakše prevlačenje prvenstveno čeličnih dijelova koji ne bi trebali ići na daljnje kaljenje već bi to bio posljednji korak u procesu izrade. Stoga, dodavanjem energije plinu koji kruži oko osnovnog materijala, plin se ionizira i aktivira tj. dolazi do formiranja kemijske aktivne plazme i na taj način se omogućuje taloženje prevlaka na osnovni materijal bez dostizanja vrlo visokih temperatura kao što je slučaj kod CVD postupka prevlačenja. Takav postupak ukratko se naziva i plazma potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze, ili kraće, PACVD postupak, [11].

PACVD postupak, postupak je dobivanja tankih slojeva pri čemu obratci s PACVD slojevima imaju višestruko povećanu otpornost na različite mehanizme trošenja, povećanu otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim radnim temperaturama i mali koeficijent trenja. Korozijska postojanost je jedno od najvažnijih svojstava PACVD slojeva, [11].

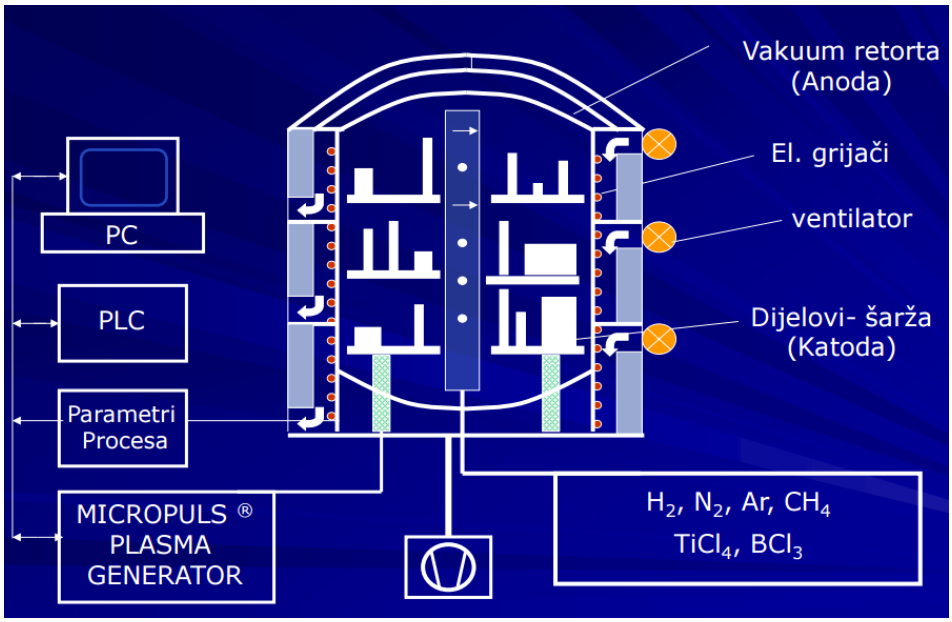
Jedan od glavnih zahtjeva kod svih postupaka prevlačenja jest dobra prionjivost prevlake na osnovni materijal, tj. adhezivnost prevlake. U samim počecima razvoja PACVD tehnologije, dobivale su se prevlake koje su bile vrlo dobro prionjive na tvrdi metal, dok je prionjivost na čelik relativno slaba. Kasnijim razvijanjem PACVD postupka, problem prionjivosti na čelik riješio se korištenjem temperature obrade između 480 i 550°C, te temeljitim čišćenjem površine osnovnog materijala. Razlog tomu je postizanje najjače moguće veze između osnovnog materijala i prevlake, a to se može dobiti samo vrlo visokom čistoćom osnovnog materijala prije početka postupka prevlačenja. Optimalna čistoća površine osnovnog materijala postiže se prikladnim čišćenjem, a nakon toga slijedi i kemijsko čišćenje plazmom u kombinaciji sa fizikalnim uklanjanjem nečistoća raspršivanjem teškim ionima, [11].

Prednosti primjene PACVD tehnologije jesu sljedeće, [12]:

- nitriranje u plazmi + prevlačenje postupkom PACVD,
- nitriranje i prevlačenje (dupleks) moguće je provesti u jednom procesu – kontinuirano,
- niska temperatura procesa (ispod 500°C),
- nema promjena dimenzija obratka,
- prikladnost za masivne predmete kompliciranog oblika,
- nema emisija štetnih plinova,
- ekonomičnost postupka,
- efekt samočišćenja površine,
- velika pouzdanost (ponovljivost) postupka.

PACVD uređaj sastoj se od vakuumske komore s grijačima, vakuumske pumpe, generatora plazme, sustava za dobavu plinova (N_2, Ar, H_2, CH_4), sustava za dobavu prekursora ($TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3) te PLC regulacijskog sustava, [12].

Shematski prikaz PACVD uređaja nalazi se na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz PACVD uređaja, [7]

PACVD postupak koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije kako bi se omogućilo odvijanje taloženja na niskim temperaturama i umjerenim brzinama. Kada se dovede električna energija dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa, dolazi do dijeljenja plina i na taj način se proizvodi plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plazma može biti aktivirana pulsirajućom istosmjernom strujom (DC), izmjeničnom strujom (AC), primjenom mikrovalne pobude (MW), izbojima radio frekvencije (RF) itd. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju prilikom sudaranja s elektronima i odatle proizvode kemijski aktivne ione i radikale koji se zatim podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji, odnosno kemijskoj reakciji između dvaju elemenata različitih agregatnih stanja) na ili neposredno uz zagrijanu površinu supstrata gdje se taloži tanki sloj, [11].

Stoga, za kvalitetnu provedbu PACVD postupka, trebaju biti zadani slijedeći parametri, [13]:

- napon,
- napajanje generatora plazme,
- trajanje impulsa,
- pauza impulsa,
- tlak,
- temperatura prevlačenja,
- vrijeme prevlačenja,
- udio Ar, N_2, H_2, $TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3.

Na slici 10. prikazan je PACVD uređaj tvrtke RÜBIG koji je instaliran u Laboratoriju za toplinsku obradu na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, u sklopu projekta ARISE financiranog iz fondova EU, koji nudi mogućnost plazmatskog nitriranja i prevlačenja te proizvodnja različitih vrlo tankih jednoslojnih, višeslojnih (čak i nanodimenzioniranih) slojeva (TiN, Ti[CN], Ti[AlN], itd.) što dosad nije bilo moguće ostvariti u Republici Hrvatskoj i bližoj regiji.

Slika 10. Uređaj RÜBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u, [12]

PACVD postupak sa svojim karakteristikama predstavlja jedan od vrlo isplativih postupaka prevlačenja. Za razliku od PVD postupka, omogućuje prevlačenje obratka svih tipova, pri znano nižim temperaturama, što mu opet ostvaruje prednost nad CVD postupkom prevlačenja.

Dodatno, usporedba glavnih obilježja postupaka prevlačenja iz parne faze prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze, [7]

KARAKTERISTIKA	POSTUPAK		
	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa (°C)	200-500	800-1000	470-580
Kaljenje poslije prevlačenja	ne	potrebno	ne
Potreba za „linijom vidljivosti“	da	ne	ne
Pomicanje šarže	potrebno	ne	ne
Kvaliteta površine obratka	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	ne
Dupleks proces	ne	ne	moguće
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	prosječna
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi procesa	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni
Primjena postupka prevlačenja	- tvrdi metali, niskolegirani čelici, - mali dijelovi, - masovna proizvodnja, - rezni alati	- dijelovi s nižim zahtjevima na postojanost mjera, - alati za duboko vučenje, - tvrdi metali	- poboljšani čelik, - potrebna određena otpornost na popuštanje, - veliki alati, - složene geometrije

Važnost PACVD postupka je njegova ekonomičnost jer se ostvaruju velike uštede na osnovnom materijalu koji prevučen ima duži životni vijek i manja su nenamjerna zaustavljanja proizvodnje zbog zamjene dijelova ili veće potrebe za održavanjem. PACVD postupak nije štetan za okoliš u usporedbi s drugim postupcima prevlačenja, što je u današnje vrijeme, kada je briga za okoliš veoma bitna, jedna vrlo važna činjenica.

5. TVRDE PREVLAKE

U današnje vrijeme sve više se primjenjuju homogene, višeslojne tvrde prevlake (eng. *hard coatings*) koje su uobičajeno sastavljene od nitrida, borida i karbida prijelaznih metala (TiN, CrN, TiAlN, TiSiN, TiBN, TiAlAiN, TiCN, itd.), [14].

Izbor odgovarajuće tvrde prevlake ovisi o specifičnom tribološkom sustavu (materijal obratka, parametri obrade i materijal alata). Glavna uloga tvrdih prevlaka je poboljšanje triboloških svojstava raznih dijelova kao što su alati za rezanje i oblikovanje te različiti dijelovi strojeva kao što su klizni ležajevi, cilindri i ventili. Osim što štiti alat od trošenja, prevlake se koriste radi poboljšanja podmazivanja, povećanja kemijske postojanosti i otpornosti na koroziju. Prevlake uglavnom nemaju utjecaja na svojstva osnovnog materijala (podloge), ali mogu značajno promijeniti mehanička, toplinska, optička i električna svojstva površine podloge (osnovnog materijala), [14].

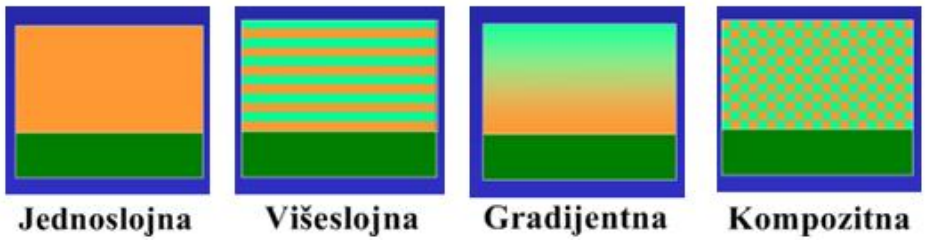
Neki od zahtjeva na svojstva tvrdih prevlaka prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Primarni i sekundarni zahtjevi na svojstva tvrdih prevlaka, [15]

PRIMARNI ZAHTJEVI	SEKUNDARNI ZAHTJEVI
dobra prionjivost na osnovni materijal (podlogu)	zaostala tlačna naprezanja
visoka tvrdoća zbog otpornosti na trošenje	niski koeficijent prijelaza topline
dovoljna žilavost radi sprječavanja pukotina i ljuštenja	kvalitetna i glatka površina bez pukotina
dobra kemijska postojanost	sitnozrnata kristalna mikrostruktura

Prema mikrostrukturi, tvrde prevlake mogu se podijeliti na nekoliko osnovnih vrsta, (slika 11.), [15]:

- jednoslojne prevlake (eng. *single layer coatings*) – sadrže jednu strukturnu fazu,
- višeslojne prevlake (eng. *multilayer coatings*) – sadrže više slojeva različitog sastava s jasnim prijelazom između slojeva,
- gradijentne prevlake (eng. *gradient coatings*) – slojevi čiji se sastav postupno mijenja od jednog do drugog sloja, prijelaz između slojeva nije jasno izražen,
- kompozitne prevlake (eng. *composite coatings*) – jedna faza raspršena u kontinuiranoj matrici.



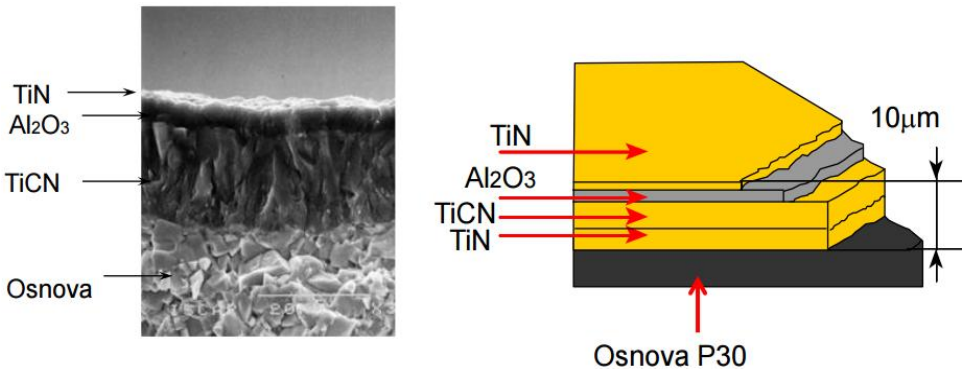
Slika 11. Vrste struktura tvrdih prevlaka, [15]

Svojstva prevlaka mogu se podijeliti u slijedeće osnovne skupine, [15]:

- mikrostrukturna svojstva (debljina, kristalna struktura, kemijski sastav, mikrostruktura, topografija površine, hrapavost),
- fizikalna i kemijska svojstva (gustoća, električna, magnetska, toplinska i optička svojstva, otpornost na koroziju i oksidaciju),
- mehanička svojstva (adhezivnost, tvrdoća, čvrstoća, žilavost, otpornost na trošenje, trenje).

Od svih svojstava primarnu važnost ima tvrdoća koja utječe na smanjene žilavosti, a i jedno i drugo svojstvo treba uzeti u obzir kada se raspravlja o otpornosti na trošenje. Razvoj triboloških prevlaka sve je više usmjeren prema povećanju žilavosti prevlaka (npr. primjenom višeslojnih prevlaka ili gradijentnih prevlaka sa slojevima različitih tvrdoća i žilavosti) te prema poboljšanju kemijske i toplinske otpornosti, [15].

U ovom radu, alatni čelici za topli rad i martenzitni čelici prevučeni su tvrdom gradijentnom prevlakom TiN/TiCN, pri čemu je jedan alatni čelik za topli rad prevučen višeslojnom tvrdom TiAlSiN prevlakom, a jedan alatni čelik za topli rad prevučen je jednoslojnom TiN prevlakom. Na slici 12. prikazan je primjer višeslojne prevlake.



Slika 12. Višeslojne prevlake, [7]

5.1 Prevlake TiN, TiCN

Titan nitrid (TiN) izuzetno je tvrdi keramički materijal koji se često koristi kao zaštitna prevlaka na titanovim legurama, čeliku, tvrdom metalu ili aluminiju radi poboljšanja svojstava površine samog materijala, odnosno proizvoda. Većinom se primjenjuje kao tanka prevlaka, debljine do 4 µm, [16]. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake nalaze se u tablici 3.

Tablica 3. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake, [16]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Youngov modul elastičnosti, *E*	> 250 GPa
Najviša radna temperatura	500°C
Tvrdoća (Vickers)	2300 ±300 HV 0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,60-0,65
Debljina prevlake	1-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,2 µm
Boja prevlake	zlatna do smeđa

TiN prevlaka u industriji se primjenjuje već dugi niz godina i zahvaljujući svojoj dobroj korozijskoj postojanosti, otpornosti na trošenje te niskom koeficijentu trenja primjenjuje se raznim dijelovima strojevima na reznim alatima, alatima za hladno oblikovanje, alatima za injekcijsko prešanje kalupa, ukovnja za toplo kovanje i dijelovima strojeva. S obzirom na to da je netoksična, vrlo često se koristi i u medicini, od instrumenata do implantanata, a radi svoje lijepe zlatne, pa do smeđe boje (ovisno o toku plina N_2), te visoke otpornosti na koroziju, koristi se i u dekorativne svrhe, [17]. Na slici 13. prikazano je svrdlo prevučeno TiN prevlakom.

Slika 13. Stepenasto svrdlo prevučeno TiN prevlakom, [17]

Titan karbonitrid (TiCN) također je prevlaka iz skupine neoksidne keramike, i koristi se kao prevlaka na raznim reznim alatima radi produljivanja vijeka trajanja. Karakteristike ove prevlake, kojima se ona ujedno i odlikuje su visoka tvrdoća, poboljšana otpornost na trošenje, dobra adhezivnim svojstvima, niski faktor trenja i slično. Poznata je i također po boljoj otpornosti prema oksidaciji i tvrdoći pri visokim temperaturama za razliku od TiC prevlake, a također i po boljoj mehaničkoj otpornosti, te nižem koeficijentu trenja u odnosu na druge prevlake, kao što je npr. TiN prevlaka, [16]. Osnovna fizikalna svojstva prevlake TiCN nalaze se u tablici 4.

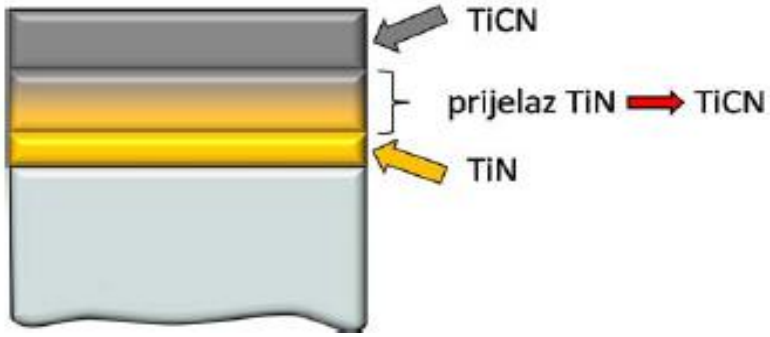
Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva TiCN prevlake, [16]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Najviša radna temperatura	400°C
Tvrdoća (Vickers)	3200 HV 0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,2
Debljina prevlake	2-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,17 µm
Boja prevlake	plavo-siva

Prevlaka TiCN je plavo-sive boje i također se primjenjuje za razne alatne strojeve, kao što su alati za glodanje, brušenje i rezanje. I ova prevlaka je netoksična, te je moguća njena primjena i u medicini kao prevlaka na raznim medicinskim instrumentima, a ujedno i na implantatima, [16]. Na slici 14. prikazano je glodalo prevučeno TiCN prevlakom.

Slika 14. Glodalo prevučeno TiCN prevlakom, [18]

TiN/TiCN prevlaka koja je korištena u radu, predstavlja gradijentnu prevlaku koja započinje slojem TiN koji poboljšava adhezivnost, odnosno prionjivost, a zatim dolazi do gradijentnog prijelaza iz TiN u TiCN te nanošenje čistog TiCN sloja (slika 15.). Gradijenti prijelaz iz TiN u TiCN omogućava bolju prionjivost među slojevima kao i smanjenje zaostalih naprezanja u prevlaci jer se ublažava nagli prijelaz mehaničkih svojstava slojeva različitih karakteristika u prevlaci.



Slika 15. Shematski prikaz gradijentne TiCN prevlake, [7]

Svojstva koja karakteriziraju TiN i TiCN prevlake nanesene PACVD postupkom su visoka tvrdoća, visoka otpornost trošenju, pogotovo na abraziju i eroziju, nizak faktor trenja, dobra korozijska postojanost, tanke debljine te visoka i dobra adhezija. Na slici 16. prikazani su dijelovi prevučeni TiN/TiCN gradijentnom prevlakom.

Slika 16. Dijelovi prevučeni TiN/TiCN prevlakom, [7]

5.2 Prevlake TiAlN, TiSiN, TiAlSiN

Titan aluminij nitrid (TiAlN) prevlaka nanosi se PVD postupkom prevlačenja i u primjeni je dugi niz godina. Osim što imaju bolju otpornost na abrazijsko trošenje u usporedbi s TiN prevlakom, također imaju i bolju otpornost prema oksidaciji, pogotovo pri povišenim temperaturama. Glavna prednost ove prevlake u odnosu na druge prevlake jer stvaranje gustog, adhezivnog zaštitnog sloja Al_2O_3, pri temperaturama većima od 800°C. S obzirom na pasivacijski sloj koji nastaje pri zagrijavanju na površini alata, smanjena je difuzija između prevlake i obratka, [19]. Osnovna fizikalna svojstva prevlake prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Osnovna fizikalna svojstva TiAlN prevlake, [20]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Najviša radna temperatura	800°C
Tvrdoća (Vickers)	2800 HV 0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,65
Debljina prevlake	2-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,2 µm
Boja prevlake	ljubičasto-siva

Velika prednost ove prevlake je njezina slaba toplinska vodljivost, te se na taj način znatno više topline iz sustava odvodi preko odvojene čestice i smanjuje se ugrijavanje alata, i na taj način produljen je vijek trajanja samog alata. Također, radi vrlo dobre oksidacijske postojanosti i otpornosti na trošenje, TiAlN prevlake posljednjih godina najviše se koriste za zaštitu reznih alata koji se primjenjuju pri visokim temperaturama, kao i pri velikim brzinama rezanja. Prevlaka je pogodna za zaštitu dijelova izrađenih od titana, nikla, nehrđajućeg čelika, legiranih čelika te Fe ljevova, [21]. Na slici 17. prikazano je svrdlo prevučeno TiAlN prevlakom.

Slika 17. Svrdlo prevučeno TiAlN prevlakom, [22]

Titan silicij nitrid (TiSiN) prevlaka pripada skupini nanokompozitnih keramičkih prevlaka, koje se primjenjuju posljednjih godina kod reznih alata, ali i u medicini, radi visoke tvrdoće i izrazito dobre otpornosti na trošenje. Osnova prevlake je TiN, odnosno nanokompozitna prevlaka, koja sadrži nanokristale silicijevog natrida, Si_3N_4, pri čemu nastaje TiSiN prevlaka koju karakterizira visoka tvrdoća, oksidacijska postojanost i toplinska stabilnost čak do 1100°C. Osim toga, prevlaku karakterizira i visoka žilavost, [23]. Osnovna svojstva prevlake prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. Osnovna fizikalna svojstva TiSiN prevlake, [23]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Najviša radna temperatura	1100°C
Tvrdoća (Vickers)	3500 HV 0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,18
Debljina prevlake	1-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,18 µm
Boja prevlake	bakrena

Ova vrsta prevlake pogodna je za čelike, legure nikla i titana. Prevlaka je osobito pogodna za rezne alate, odnosno svrdla i glodala koji su namijenjeni za rad pri visokim temperaturama kao i visokim brzinama obrade, te je potrebna mala količina sredstva za podmazivanje, a u nekim slučajevima nije ni potrebno, [23]. Na slici 18. prikazano je glodalo prevučeno TiSiN prevlakom.

Slika 18. Glodalo prevučeno TiSiN prevlakom, [23]

Titan aluminij silicij nitrid (TiAlSiN) prevlaka također pripada skupini nanokompozitnih keramičkih prevlaka. TiAlSiN prevlaka sastoji se od nanokristalnih granula, dimenzija 3 do 10 nm koji su umetnuti u amorfnu Si_3N_4 matricu. Osnovna svrha nastanka ove prevlake, koja se dobiva PVD postupkom prevlačenja, je povećanje otpornosti na trošenje, oksidacijska postojanost pri povišenim temperaturama, ali i poboljšanje ostalih mehaničkih svojstava, u odnosu na prethodno spomenute prevlake, [24]. Osnovna fizikalna svojstva prevlake nalaze se u tablici 7.

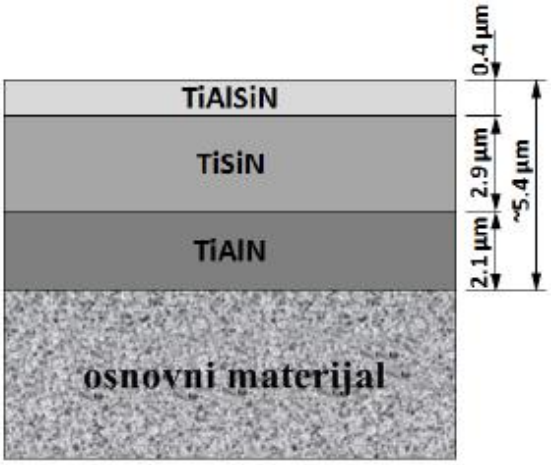
Tablica 7. Osnovna fizikalna svojstva TiAlSiN prevlake, [25]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Najviša radna temperatura	900°C
Tvrdoća (Vickers)	3400 HV 0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,7
Debljina prevlake	1-4 μm
Površinska hrapavost, R_a	0,12 μm
Boja prevlake	tamno siva-crna

Prevlaka se nanosi na razne alatne čelike, ali i ostale materijale. U kombinaciji s osnovnim materijalom, primjenjuje se za strojne alate, tj. glodala, svrdla, noževe i pile, i time se omogućava rezanje abrazivnih ili tvrdih materijala bez sredstva za premazivanje. Osim što pogoduje većim brzinama rezanja, također je produžen i vijek trajanja alata, ali poboljšana je i kvaliteta površine samog alata, [25]. Na slici 19. prikazano je glodalo prevučeno TiAlSiN prevlakom.

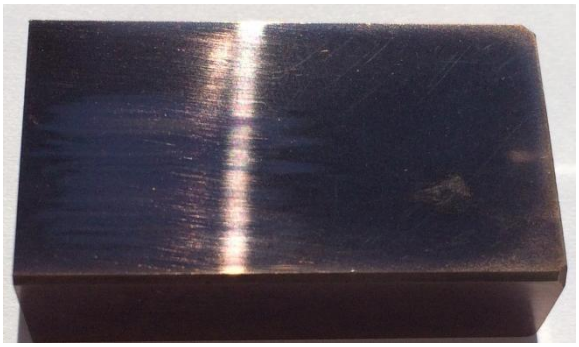
Slika 19. Glodalo prevučeno TiAlSiN prevlakom, [26]

TiAlSiN prevlaka korištena u radu, predstavlja višeslojnu prevlaku, (slika 20.), ljubičasto-crne boje, koja je nanesena na slojeve TiAlN i TiSiN prevlaka. Te dvije prevlake služe kao potporni sloj TiAlSiN prevlaci u cilju smanjenja zaostalih tlačnih naprezanja na spoju prevlake i podloge, te povećanja prionjivosti prevlake.



Slika 20. Slojevi strukture i debljina TiAlSiN prevlake, [27]

Kombinacijom svih prevlaka, dobiju se bolja svojstva, kao što je niska toplinska vodljivost, visoka tvrdoća (3800 HV 0,01), a time i visoka otpornost na trošenje, visoka otpornost na oksidaciju, te radna temperatura do 1100°C. Upravo takve nanokompozitne prevlake odnedavno privlače pažnju i imaju široku primjenu s obzirom na mogućnost postizanja kombinacije navedenih svojstava, [27]. Na slici 21. prikazan je alatni čelik za topli rad prevučen TiAlSiN višeslojnom prevlakom.



Slika 21. Alatni čelik za topli rad prevučen TiAlSiN prevlakom

6. KARAKTERIZACIJA PREVLAKA

Materijali koji su jednoslojno ili višeslojno prevučeni trebaju zadovoljiti određene kriterije prema kojima bi prevlaka poboljšala mehanička svojstva alata. Prije primjene samog alata, potrebno je provesti ispitivanja koja će dati uvid u ponašanje materijala prilikom uporabe. Karakterizacija obratka, a naročito prevlake provodi se različitim metodama kao što su ispitivanje prionjivosti, tj. adhezivnosti prevlake, debljine prevlake i slično. Također se kvaliteta može provjeriti kemijskom analizom, svjetlosnom mikroskopijom, te se može provesti i mikrokemijska analiza.

Te metode opisane su u slijedećim poglavljima.

6.1 GDOES kvantitativna kemijska analiza

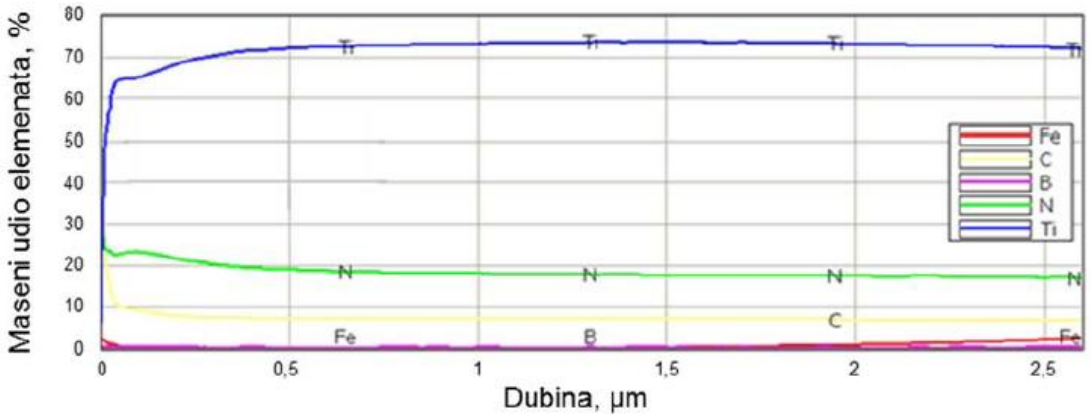
GDOES (eng. *Glow discharge optical emission spectrometry*) metoda koristi se za površinsku analizu uzorka. Omogućuje dobivanje kvantitativnog prikaza raspodjele kemijskih elemenata tankog površinskog sloja po dubini, te se uobičajeno primjenjuje za određivanje kvantitativnog sastava slojeva i debljinu prevlaka na metalnim materijalima, staklu, keramici i polimerima. Prednosti GDOES metode su jednostavna priprema uzorka, brzo vrijeme obrade podataka te relativno visoka osjetljivost, [28].

GDOES analiza funkcionira tako da se atomi na površini uzorka raspršе, ioniziraju, pobude, te imitiraju karakteristično svjetlo u plazmi. Za dobivanje plazme, pod niskim tlakom (0,5-10 hPa) koristi se argon. Istovremeno, optički spektrometar detektira svjetlost koju emitira pobuđeni atom, [29].

Jedan od uređaja pomoću kojeg se može provesti GDOES metoda nalazi se u Laboratoriju za kemijsku analizu, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Kemijska analiza provodi se na optičkom emisijskom spektrometru GDS 850 (eng. *Glow Discharge Spectrometry*), Leco. Uređaj je prikazan na slici 22.

Slika 22. Spectromat 850 GDS, Leco

Također, na slici 23. prikazan je jedan od rasporeda elemenata po dubini, dobiven GDOES metodom.



Slika 23. Raspored elemenata po dubini metodom GDOES, [7]

6.2 Svjetlosni i elektronski mikroskop

Mikroskop ili sitnozor je instrument koji uvećava slike predmeta, koji se ne bi mogli vidjeti golim okom, te iz toga razloga koristi se za promatranje i ispitivanje mikrostrukture materijala.

Razlikuju se dva osnovna tipa mikroskopa:

- svjetlosni mikroskop,
- elektronski mikroskop.

6.2.1 Svjetlosni mikroskop

Kod svjetlosnog mikroskopa, (slika 24.), snop svjetlosti osvjetljuje promatrani uzorak te prolazi kroz optički sustav, koji omogućava povećanje slike uzorka.

Danas postoji nekoliko vrsta svjetlosnih mikroskopa, [30]:

- mikroskop sa svijetlim vidnim poljem,
- mikroskop s tamnim vidnim poljem,
- fluorescentni mikroskop,
- faznokontrastni mikroskop.

Slika 24. Svjetlosni mikroskop, [31]

Prethodno navedeni mikroskopi imaju zajedničke optičke i mehaničke dijelove, a svaki od njih sastoji se od najmanje dvaju sustava leća, [30]:

- objektiva koji povećava uzorak,
- okulara koji povećava sliku koja je dobivena od objektiva.

Za osvjetljenje predmeta, svjetlost prolazi kroz kondenzator koji može biti građen od jedne ili više leća, a njegova glavna uloga je da sabire zrake svjetlosti na uzorku koji se promatra kako bi on bio što bolje osvijetljen. Zatim, ta svjetlost prolazi kroz uzorak i ulazi u prethodno spomenute leće objektiva, koje stvaraju prvu povećanu sliku predmeta, [32].

Za razliku od prethodnih mikroskopa koji su mogli povećati sliku do 250 puta, suvremeni svjetlosni mikroskopi postižu povećanje i do nekoliko tisuća puta, te omogućuju razlučivanje predmeta koji su međusobno udaljeni 0,2 μm, [32].

6.2.2 Elektronski mikroskop

Kod elektronskog mikroskopa, pomoću uskog snopa elektrona, dobiva se uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka uz vrlo veliko povećanje. Za promatranje uzorka, kod svih metoda elektronske mikroskopije koristi se snop elektrona. Glavna prednost ovih mikroskopa je velika rezolucija, koja omogućava povećanja i više od 1,000,000 puta bez gubitka oštrina slike, što je i glavna prednost u odnosu na svjetlosni mikroskop, [33].

Danas postoji nekoliko vrsta elektronskih mikroskopa:

- FE-SEM (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscope*),
- AFM (engl. *Atomic-force Microscope*),
- STM (engl. *Scanning-tunneling Microscope*),
- transmisijski elektronski mikroskop (TEM),
- skenirajući elektronski mikroskop (SEM).

6.2.2.1 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Osnove rada SEM-a, tj. mikroskopa koji je korišten u radu, su te da snop reflektiranih elektrona, tj. elektrona visoke energije, skenira po uzorku i izaziva niz reakcija s atomima na površini koju skenira. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda koja je smještena u emisionoj komori. Detektori koji su isto tako postavljeni u komori mikroskopa, hvataju te elektrone, te formiraju virtualnu sliku na ekranu koja pokazuje elementne kontraste, [37].

Kod SEM mikroskopa razlikuju se dvije vrste signala, [33]:

- sekundarni elektroni (SE),
- raspršeni "Backscattered,, elektroni (BSE).

Sekundarni elektroni (SE) jednostavni su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa. Općenito, energija im je vrlo mala (manja od 50 eV). Zbog tako male energije, mogu iskočiti samo iz vrlo plitkog dijela površine uzroka. Kao rezultat daju najbolju rezoluciju slike, [33].

Raspršeni elektroni (BSE) primarni su elektroni iz snopa koji su se odbili nazad od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. BSE elektroni imaju visoku energiju, koja seže od 50 eV pa sve do napona koji imaju ubrzani elektroni iz snopa. Njihova viša energija rezultira većim opsegom interakcije i degradacijom rezolucije slike dobivene backscattered elektronima, [33].

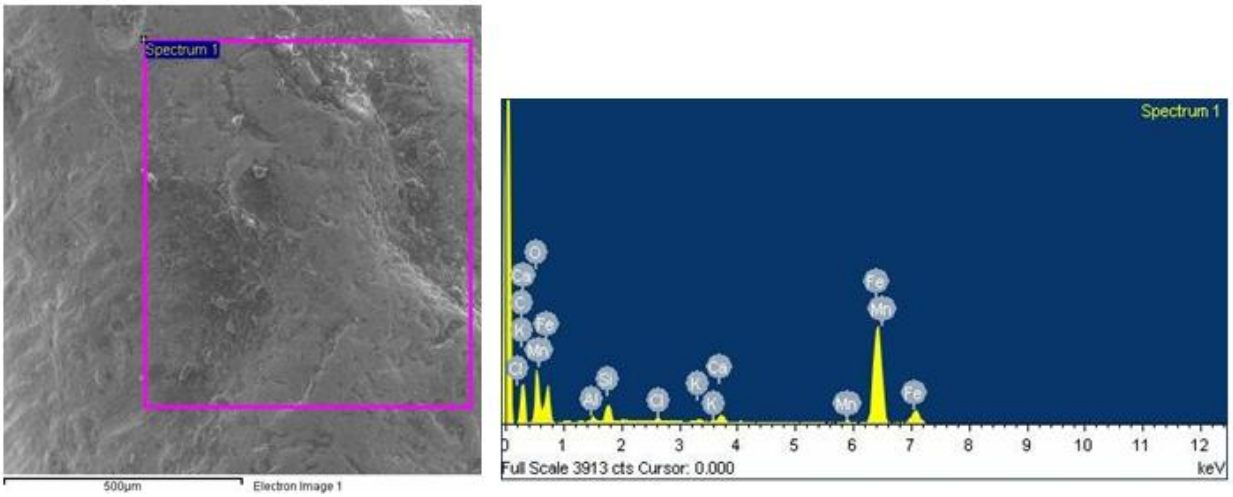
Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na Zavodu za materijale u Laboratoriju za materijalografiju, nalazi se skenirajući elektronski mikroskop (TESCAN 5136mm VEGA) koji ima povećanje do 100 000 puta, a rezolucija mu iznosi 0,015 μm. Isti je prikazan na slici 25.

Slika 25. Skenirajući elektronski mikroskop

6.3 Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analiza

Pomoću prethodno spomenutog elektronskog mikroskopa, odnosno, SEM mikroskopa, provodi se i analiza kemijskog sastava pomoću EDS detektora. EDS analiza ponekad se naziva i EDXA (eng. *Energy Dispersive X-ray Analysis*) ili EDXMA mikroanaliza (eng. *Energy Dispersive X-ray Microanalysis*), [33].
X-zrake nastaju kada ubrzani elektron, koji potječe iz snopa elektrona, „izbije" elektron iz unutarnje ljuske. Elektron iz vanjske ljuske, koji ima višu energiju, tada popunjava upražnjeno mjesto i otpušta „višak" energije u obliku fotona X-zrake. Spektrometar X-zraka prikuplja te X-zrake, broji ih i sortira, uobičajeno na temelju energije (eng. *Energy Dispersive Spectrometry*, EDS). Dobiveni spektar iscrtava broj X-zraka, na okomitoj osi, nasuprot energiji, na vodoravnoj osi. Vrhovi na spektru odgovaraju elementima prisutnim u uzorcima. Visina vrha energije na spektru označava koji je element u pitanju. Broj signala u određenom vrhu na spektru označava udio elementa u analiziranom dijelu uzorka, [33].

Na slici 26. nalazi se primjer analize uzorka, provedene pomoću EDS detektora.



a) b)

Slika 26. Analiza provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra, b) kemijski sastav spektra, [34]

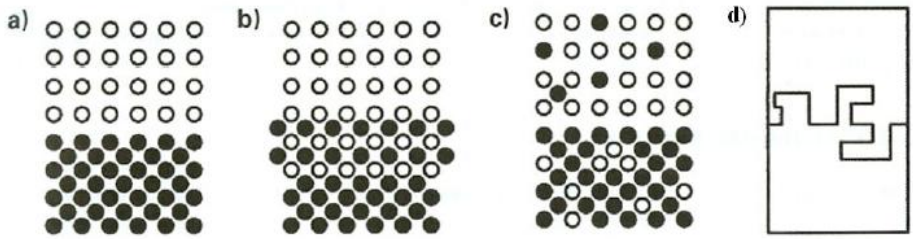
6.4 Ispitivanje adhezivnosti prevlake

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem su dvije površine (različitih materijala) povezane uslijed kemijskih ili mehaničkih veza.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su, [19] :

- **fundamentalna veza** - predstavlja sumu svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini,
- **termodinamička adhezijska veza** - predstavlja promjenu u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlake i podloge,
- **praktična adhezijska veza** - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge , bez obzira na početak loma.

Veliku važnost za prionjivost prevlake ima i vrsta prijelaza između podloge i prevlake. Razlikuju se četiri vrste granica koje su prikazane na slici 27.



Slika 27. Četiri vrste granica između podloge i prevlake: a) oštra granica, b) kemijski spoj, c) difuzijska granica, d) mehanički spoj, [19]

Oštra granica je granica kada između podloge i prevlake postoji jasna granica koja je širine jednog ili dva sloja atoma. Do takve granice dolazi radi slabih veza između podloge i prevlake. Zbog oštrog prijelaza, greške su usmjerene na usko područje granice, a gradijenti naprezanja su veliki, pa je uslijed toga i adhezija slaba. Adheziju je moguće poboljšati povećanjem hrapavosti podloge, [19].

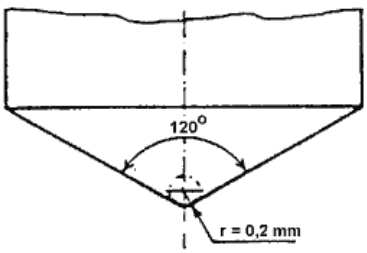
Kemijski spoj je granica koja nastaje kada pri dodiru podloge i prevlake dođe do kemijske reakcije i nastanka kemijskog spoja. Ukoliko je sloj dovoljno tanak, dolazi do nastanka srednjeg međusloja koji poboljšava adheziju, [19].

Do nastanka **difuzijske granice** ili **difuzijskog spoja** dolazi kada su materijal podloge i prevlake međusobno topivi. Prijelaz iz podloge u prevlake je postupan i time dolazi do dobre adhezije takvog sustava, [19].

Mehanički spoj nastaje kada je površina podloge, na koju je nanesena prevlaka, hrapava, i u takvom slučaju, prevlaka se isprepletе preko površinskih nepravilnosti. U takvom slučaju adhezija ne ovisi toliko o kemijskoj kompatibilnosti materijala, koliko o topografiji površine. Takav spoj je zadovoljavajući s gledišta adhezije, [19].

6.4.1 Ispitivanje prionjivosti prevlaka Rockwellovom metodom

Ispitivanje prionjivosti, odnosno adhezivnosti prevlake na osnovni materijal može biti provedeno na više načina, međutim, za potrebe ovog rada, ispitivanje je provedeno prema normi VDI 3198 koje se temelji na utiskivanju Rockwell C indentora na prevučenoj površini, (slika 28.).



Slika 28. Rockwell C indentor, [35]

Rockwell C indentor, osim što se koristi za mjerenje tvrdoće prema Rockwellu (HRC), također se koristi i za procjenu prionjivosti prevlake na osnovni materijal. Indentor je izrađen od dijamanta s vršnim kutom od 120°C, a njegovim utiskivanjem na površini ispitivanog materijala

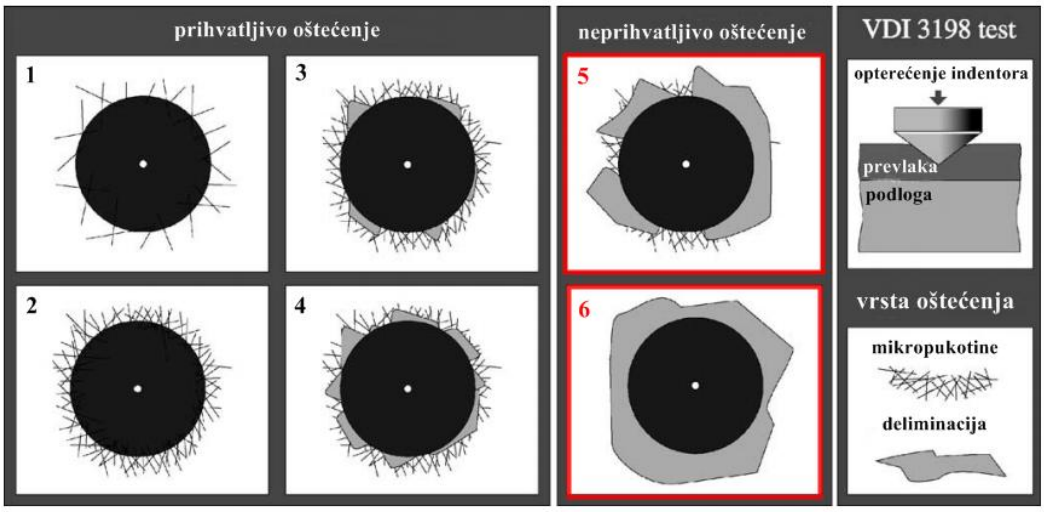
dolazi do plastične deformacije i prijeloma prevučenih slojeva, [35]. Rockwellov tvrdomjer koji se nalazi u Laboratoriju za toplinsku obradu na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu prikazan je na slici 29.

Slika 29. Rockwell-ov tvrdomjer

Nakon utiskivanja, otisak se promatra svjetlosnim mikroskopom i pozornost se obraća na ponašanje prevlake oko otiska, odnosno prati se prionjivost prevlake.

Prionjivost prevlake podijeljena je u šest razreda, (slika 30.), s obzirom na oštećenje oko ruba otiska, [18]:

- HF1 - mali broj pukotina,
- HF2 - veći broj pukotina, bez delaminacije (ljuštenja),
- HF3 - pukotine uz slabu delaminaciju,
- HF4 - pukotine uz djelomičnu delaminaciju,
- HF5 - pukotine uz prevladavajuću delaminaciju,
- HF6 - potpuna delaminacija prevlake.



Slika 30. Prikaz postupka i šest kategorija oštećenja prevlake, [36]

Sa slike 30. vidljivo je kako razredi HF1 i HF2 ukazuju na dobru prionjivost prevlake, dok razredi HF3 i HF4 ukazuju na zadovoljavajuću prionjivost prevlake, odnosno, prihvatljiva je

samo mala količina delaminacije. U slučaju razreda HF5 i HF6 prionjivost prevlake nije prihvatljiva, jer oko otiska prevladava prevelika količina delaminacija prevlake.

6.5 Ispitivanje debljine prevlake

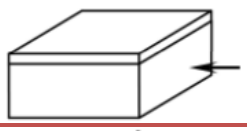
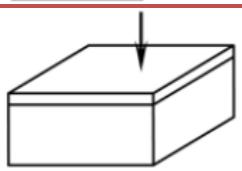
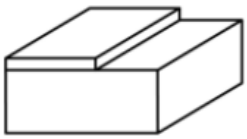
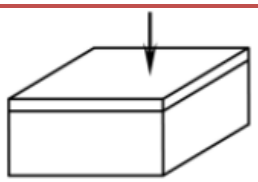
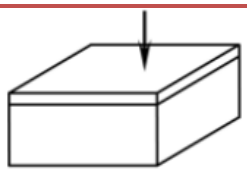
Danas postoji veliki broj postupaka, tj. metoda za određivanje debljine prevlake, ali problem koji se javlja kod određivanja, odnosno mjerenja debljine prevlake je sama definicija debljine. Debljina prevlake može se definirati na tri načina, [37]:

- **geometrijska debljina** - predstavlja razmak između dvije površine, koji je izražen u jedinicama za dužinu npr. nm (nanometri), μm (mirkometri). Geometrijska debljina ne uzima u obzir kemijski sastav, gustoću, mikrostrukturu i druge osobine prevlake.
- **masena debljina** - mjeri se masa prevlake u $\mu g/cm^2$, a izmjerena vrijednost može se pretvoriti u geometrijsku debljinu ukoliko je poznata gustoća materijala prevlake.
- **debljina dobivena na osnovi svojstava** - mjeri se neko svojstvo, kao što su apsorpcija x-zraka, optička apsorpcija, električna provodljivost i druge osobine koje ovise o gustoći, kemijskom sastavu, mikrostrukturi i drugim svojstvima prevlake. Izmjerena svojstva mogu se pretvoriti u geometrijsku debljinu ako je poznat odnos određenog svojstva i debljine.

Postupci za određivanje debljine prevlake mogu se podijeliti na direktne i indirektne metode, koje se mogu podijeliti na kontaktne i beskontaktne postupke.

Nekoliko primjera direktnih metoda prikazano je u tablici 8.

Tablica 8. Direktne metode za određivanje debljine prevlaka, [37]

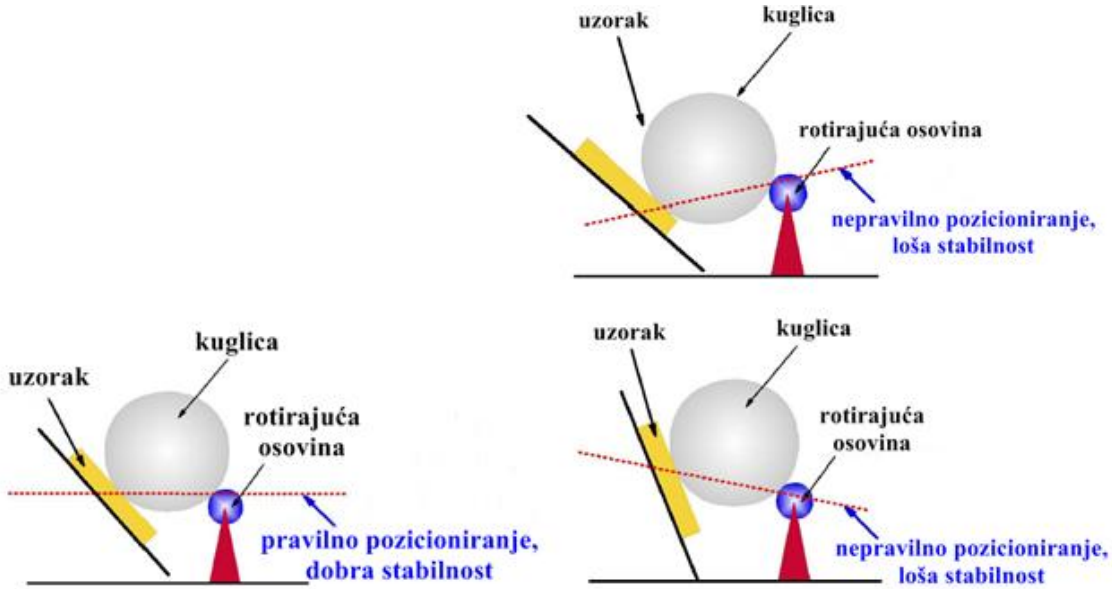
Optičke metode		- materijalografija - SEM - holografske metode
Elektromagnetski postupci		- vrtložne struje - magnetska indukcija - volumne metode
Metode odnošenjem		- kalometrija - uređaji s ticalom - postupak utiskivanjem kalote
Metode odjeka		- povratno raspršivanje β- zraka - ultrazvučne metode
Postupci pobuđivanjem		- fluorescencija x-zraka

6.5.1 Ispitivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice

Za ovaj rad značajan je postupak određivanja debljine prevlake postupkom utiskivanja kalote, koji pripada skupini metoda odnošenjem. Metoda je zasnovana na primjeni čelične kuglice određenog promjera i mase, koja se osloni na uzorak, te pritiskom i rotacijom pri željenom broju okretaja u kontaktu sa površinom uzorka, kuglica troši prevlaku. Uređaj za provedbu ovakve metode naziva se kalotester. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na Zavodu za materijale u Laboratoriju za toplinsku obradu nalazi se kalotester (slika 31.), proizveden od tvrtke TRIBOtechnic iz Francuske.

Slika 31. TRIBOtechnic Calotester, [38]

Radi pravilnog ispitivanja, važno je da se pravilno postave uzorak i kuglica, jer radi nepravilnog podešavanja može doći do prestanka rotacije kuglice radi nepravilne raspodjele mase, i pritom će doći do prestanka trošenja uzorka. Primjeri pravilnog i nepravilnog podešavanja kalotesta, nalaze se na slici 32.

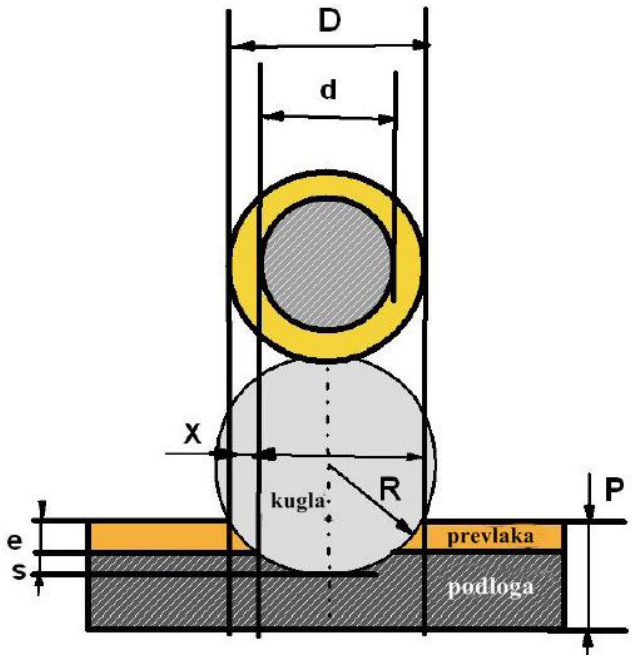


Slika 32. a) Pravilno podešavanja kalotesta, b) Nepravilno podešavanje kalotesta, [38]

Nakon postavljanja uzorka, podešavaju se dva parametra ispitivanja, [38]:

- vrijeme ispitivanja [s],
- broj okretaja [o/min].

Nakon pravilnog podešavanja uzorka i kuglice, kao i parametara ispitivanja, potrebno je dodati abraziv uz pomoć kojeg kalota troši površinu uzorka, i nakon toga, ispitivanje može početi. Nakon određenog vremenskog trajanja rotacije, proces se prekid, a na uzorku nastaje trošenje u obliku kalote. Mjeri se promjer kalote te se pomoću formule računa debljina prevlake. Da bi se izračunala debljina prevlake *e*, (slika 33.), potrebno je zadati polumjer kuglice R, kojom je izvršeno trošenje, izmjeriti vanjski promjer prstena *D* i unutarnji promjer prstena *d*, koji se zatim unose u jednadžbu (1).

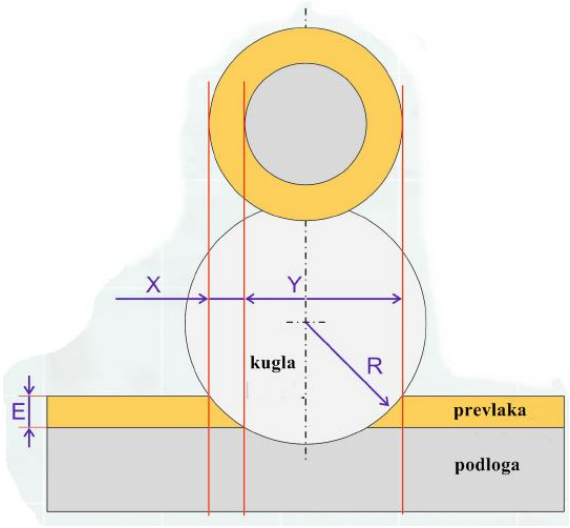


$$e_d = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad [\mu m] \qquad (1)$$

e_d- debljina prevlake
D- promjer vanjskog prstena
d- promjer unutarnjeg prstena
R- polumjer kuglice

Slika 33. Određivanje debljine prevlake, [38]

Debljinu prevlake moguće je odrediti na još jedan način, koji je prikazan na slici 34., za koji vrijedi jednadžba (2), ali on nije korišten u radu radi prethodno opisane suvremenije i jednostavnije metode.



$$E_d = \frac{X \times Y}{D} \quad [\mu m] \qquad (2)$$

E- debljina prevlake
X- debljina vanjskog otiska
Y- udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena
D- promjer kuglice

Slika 34. Određivanje debljine prevlake, [38]

7. KOROZIJA

Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija, a to može biti plin, kapljevina ili krute agresivne čestice, [2]. Osim metala, prema definiciji korozije, korodirati mogu i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijal i beton. Međutim, kada se govori o koroziji, ono prvo na što se pomisli jest upravo korozija metala, [39].

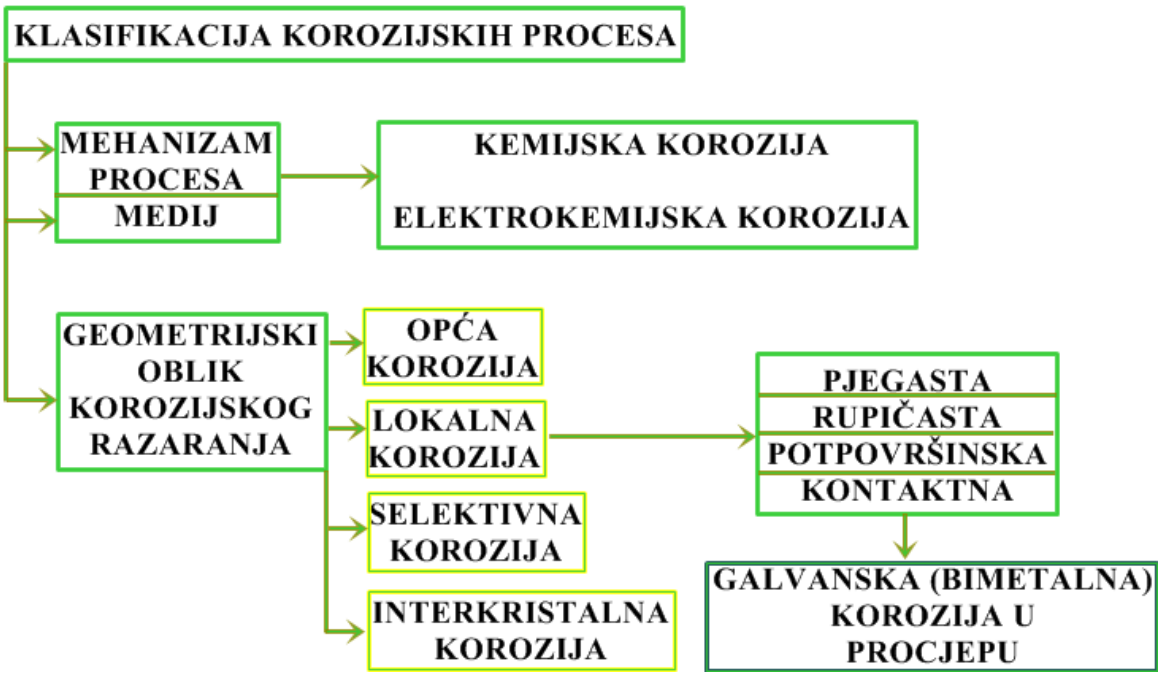
Korozija smanjuje masu metala i njegovu uporabnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Osim što skraćuje vijek proizvoda, također poskupljuje i održavanje, uzrokuje zastoje u radu, pogoršava kvalitetu proizvoda, itd., [39].

Šteta i troškovi, kao posljedica korozije stalno rastu zbog stalnog povećanja količine ugrađenoga konstrukcijskog materijala, a istodobno se pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen. Naime, u radu se sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja,velike brzine gibanja i agresivne kemikalije, a uz to, atmosfera, voda i tlo onečišćivanjem postaju sve agresivniji, [39].

S obzirom na razne uvjete, korozijski procesi mogu se klasificirati u 3 grupe, [40]:

- prema mehanizmu djelovanja,
- prema ovisnosti o agresivnom mediju,
- prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.

Na slici 35. prikazana je shema podjele korozijskih procesa.



Slika 35. Klasifikacija korozijskih procesa, [40]

Budući da su za potrebe ovog rada provedena elektrokemijska korozijska ispitivanja, detaljniji opis o istoj nalazi se u sljedećim poglavljima i potpoglavljima.

7.1 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama, kao što su prirodna i tehnička voda, otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera. Uzrok elektrokemijskoj koroziji, kao i kemijskoj, je afinitet, koji se ovdje manifestira kao napon, tj. kao razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita, [39].

Kemijski, elektrokemijska korozija je redukcijsko-oksidacijski proces, u kojem dolazi do oksidacije (otpuštanja elektrona) metala u slobodni metalni ion, te redukcije (primanja elektrona) nekog oksidansa, [39].

Upravi radi takvog protoka elektrona u korozijskoj reakciji, moguće je provesti elektrokemijska korozijska ispitivanja, a dvije glavne tehnike koje se primjenjuju u elektrokemijski ispitivanjima su, [39]:

- tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike, eng. *direct current technics*),
- tehnike s izmjeničnom strujom (AC- tehnike, eng. *altenating current technics*).

7.1.1 Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike)

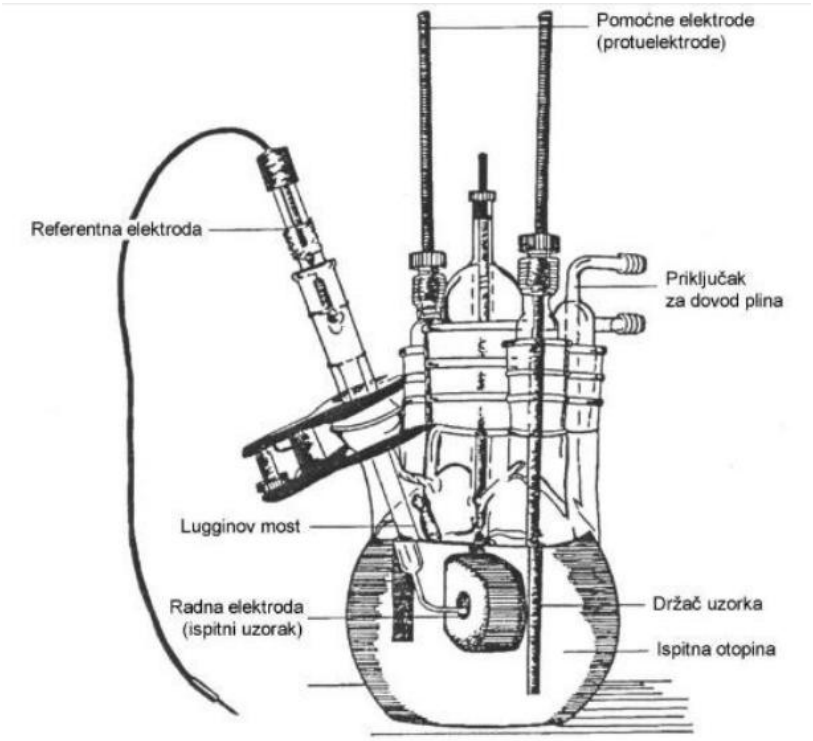
Kada se proces korozije ispituje elektrokemijskim ispitivanjima primjenom istosmjerne struje, upotrebljavaju se dvije polarizacijske metode mjerenja, [39]:

- potenciostatska polarizacija,
- galvanostatska polaizacija.

Potenciostatska polarizacija provodi se pomoću potenciostata. To je poseban uređaj koji služi sa uspostavljanje određenog potencijala na mjernoj elektrodi, a rezultat tog ispitivanja je izmjerena struja odziva sustava. Za razliku od potenciostatske, kod galvanostatske polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a kao rezultat, dobije se izmjereni napon sustava. Kod galvanostatske polarizacije koristi se uređaj galvanostat. Ukoliko se tijekom ispitivanja mijenja narinuti potencijal, odnosno struja, može se mijenjati i pratiti odziv, i tada je riječ o potenciodinamčkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Glavna karakteristika polarizacijskih mjerenja je praćenje odziva sustava kada se na sustav djeluje signalom izvana,a cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon, [39].

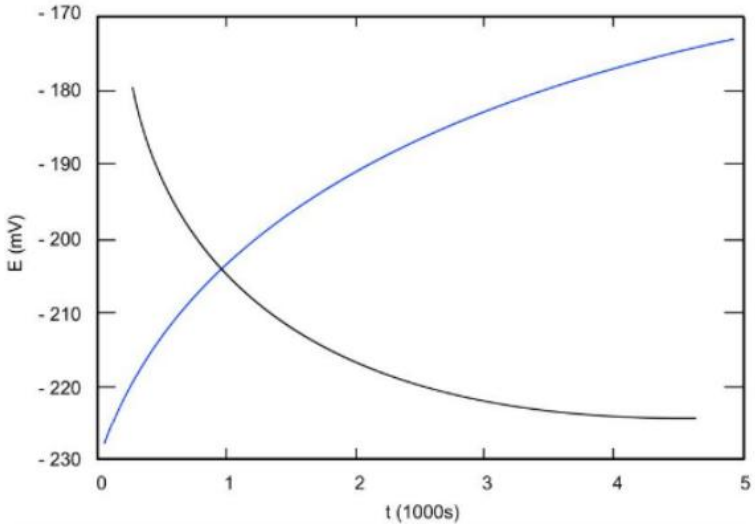
Elektrokemijska ispitivanja provode se u elektrokemijskoj ćeliji, koja je prikazana na slici 36. Ćelija se sastoji od 3 elektrode i to radne, referentne i pomoćne elektrode. Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Radna elektroda je zapravo ispitni uzorak, koji je pripremljen u obliku valjda promjera 16 mm. Elektrolitu nije izložena čitava površina uzorka, već samo površina do 1 cm^2. Referentna elektroda je elektroda za koju je poznat potencijal i ona ne sudjeluje u strujnom kugu, već služi za izmjeru potencijala radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima najčešće se primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog potencijala +0,242V. Referentna elektroda nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se lagano približava radnoj elektrodi pomoću Luggionova mosta. Pomoćna elektroda, koja može biti izrađena od platine ili grafita, služi kao vodič za zatvaranje strujnog kruga, te mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije pomoćne, tj. protuelektrode, između kojih je simetrično postavljena radna elektroda, [39].



Slika 36. Elektrokemijska ćelija, [39]

7.1.1.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Kako bi polarizacijska mjerenja bila uspješna, na početku, sustav se treba stabilizirati. To bi značilo da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug, koji je uspostavljen između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a zatim, razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena. Na slici 37. prikazana je krivulja u *E-t* dijagramu, odnosno krivulja ovisnosti potencijala o vremenu, koja ovisi o vrsti materijala koja se ispituje, [39].



Slika 37. Određivanje potencijala otvorenoga strujnoga kuga E_{coor}, [39]

Nakon što prođe određeno vrijeme, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenoga strujnoga kruga E_{oc} ili korozijskom potencijalu E_{coor}. Na površni metala koji je uronjen u elektrolit, uspostavlja se stacionarno stanje i su anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog smjera.

Ukoliko se prate promjene stacionarnog potencijala otvorenoga strujnoga kruga u vremenu, moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju uzorka koji se ispituje u određenom vremenu, pri čemu pozitivne vrijednosti E_{oc} upućuju na imunost uzorka u ispitnoj otopini, a negativne vrijednosti E_{oc} upućuju na otapanje, odnosno na koroziju. Ukoliko se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnima, tada dolazi do spontane pasivacije, [39].

7.1.1.2 Metoda cikličke polarizacije

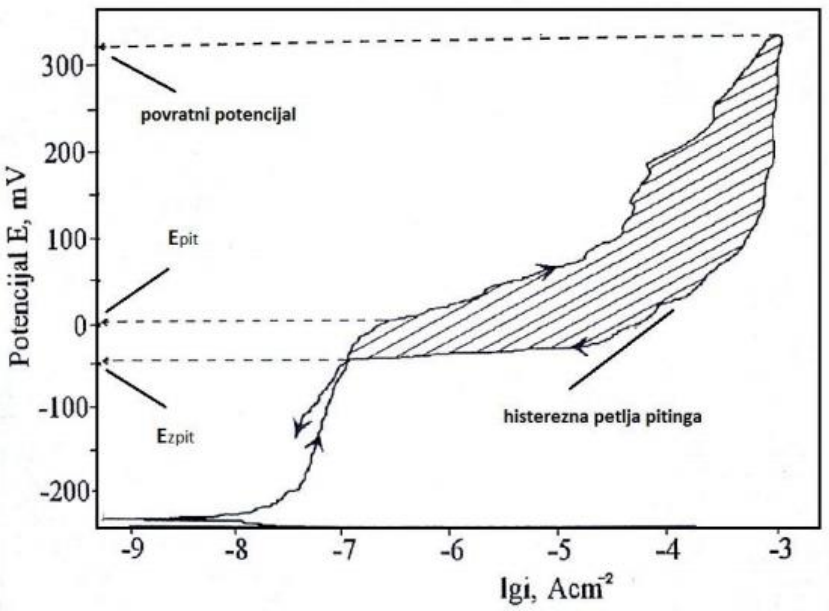
Ciklička polarizacija je metoda elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga, tj. rupičaste korozije, u primjenjenoj korozivnoj sredini.

Metoda se provodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično 1 mA/cm^2), a zatim se, prekidanjem eksperimenta, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. Ispitivanja eksperimenta prikazuju se uz pomoć dijagrama, gdje je prikazan odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode, [41].

Izgled dijagrama koji se dobije metodom cikličke polarizacije je karakterističan, i na njemu se potencijal pitinga E_{pit}, ukoliko do istoga dolazi, raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko dolazi do pojave pitinga, nastaje histerezno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala u povratnom smjeru javlja veća struja, odnosno, dolazi do formiranja histerezne petlje. Potencijal, pri kojemu dolazi do zatvaranja histerezne petlje (mjesto ponovnog izjednačavanja struja), naziva se potencijal repasivacije, ili zaštitni potencijal za rupičastu koroziju E_{zpit}, [41].

Ukoliko je zaštitni potencijal E_{zpit} pozitivniji od potencijala pitinga E_{pit}, ne postoji sklonost nastanka pitu. U slučaju da je vrijednost zaštitnog potencijala negativnija od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu doći će do pojave pitinga na uzorku koji se ispituje, [41].

Na slici 38. prikazan je izgled određenog dijagrama cikličke polarizacije za uzorak koji je sklon pojavi pitinga.



Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak metala sklon pojavi pitinga, [41]

7.1.2 Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom (AC-tehnike)

Elektrokemijske tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) uvedene su sedamdesetih godina prošlog stoljeća, te imaju prednost nad tehnikama s istosmjernom strujom. Naime, kod uporabe izmjenične struje ne dolazi do rušenja sustava, što je slučaj kod tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC-tehnike). Upravo radi toga, ispitivanjima s izmjeničnom strujom daje se prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza, [39].

7.1.2.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kod koje se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencije (1 mHz - 1 MHz). Nakon dovođenja potencijala na elektrodu, kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije, [39].

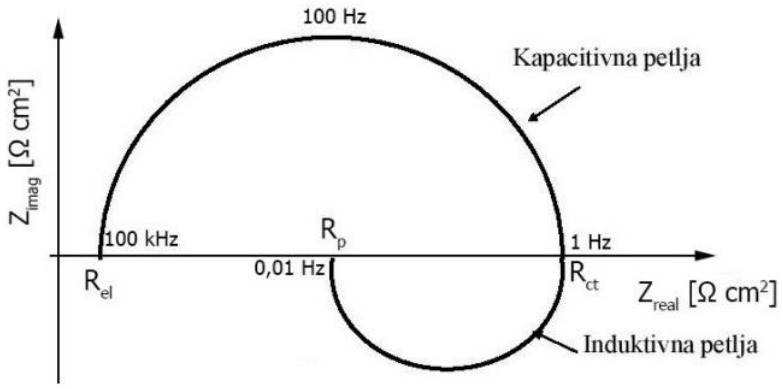
Impendancija je složeni otpor koji se sastoji od induktivnog i kapacitivnog otpora koji ovise o frekvenciji, te prema tome, i sama impendancija ovisi o njoj. Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija *f* jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, [42].

Prednost EIS metode, u odnosu na ostale, je da omogućuje korištenje električnog modela za predočivanje nekog elektrokemijskog sustava. Teorija kruga izmjenične struje može se iskoristiti i za karakteriziranje elektrokemijskog sustava, s obzirom na to da međufazna granica na kojoj se zbiva elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije kondenzatora i otpornika. Jedini nedostatak ove metode je da impedancijski spektar koji je dobiven za određeni elektrokemijski sustav, može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova, [39].

Podaci, odnosno rezultati koji se dobiju elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom grafički se prikazuju u Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, nakon čega je dobivene rezultate potrebno usporediti sa postojećim modelima i odabrati onaj s kojim se poklapaju.

7.1.2.1.1 Nyquistov prikaz

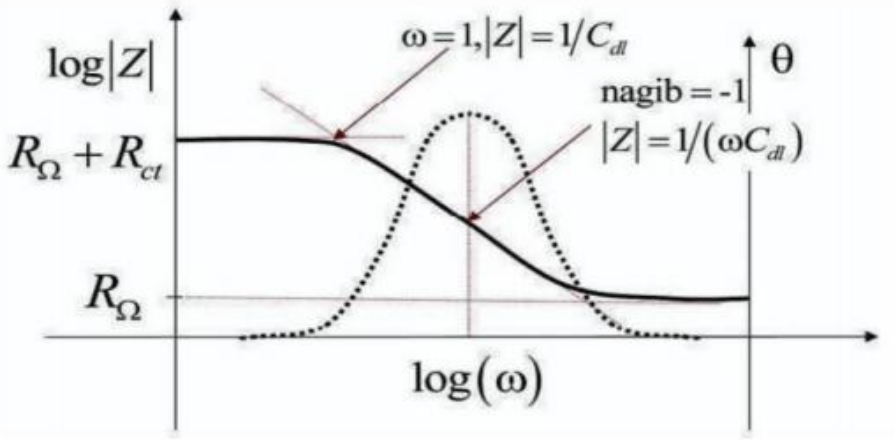
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente, impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju. Nyquistov dijagram sastoji se od induktivne i kapacitivne petlje. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor R_p, pri srednjim frekvencijama dominira otpor prijenosa naboja R_{ct}, dok pri najvšim frekvencijama dominira otpor elektrolita R_{el}, [42]. Na slici 39. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 39. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, [42]

7.1.2.1.2 Bodeov prikaz

Drugi način prikazivanja impedancijskih spektra je Bodeov dijagram. Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije log|*Z*| i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije *f*. Kod Bodeovog dijagrama, pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor R_p, pri srednjim frekvencijama dominira fazni kut, koji postiže svoj maksimum, dok pri višim frekvencijama dominira otpor elektrolita R_{el}. Također, kod srednjih vrijednosti frekvencija, krivulja ima oblik pravca s nagibom -1, [42]. Na slici 40. Prikazan je Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 40. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, [42]

Ekstrapolacijom pravca log|*Z*| pri ω=1, gdje log(ω) teži u 0, dobiva se vrijednost kapaciteta dvosloja C_{dl}, pomoću jednadžbe,

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \tag{3}$$

pri čemu je:
$|Z|$- apsolutna vrijednost impedancije
C_{dl} – kapacitet dvosloja

Bodeov dijagram dobro nadopunjuje Nyquistov dijagram i koristan je u slučaju velike disperzije točaka, kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga, [42].

Iz rezultata koji se dobiju metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava, kao što su polarizacijski otpor, otpor elektrolita, kapacitet dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini slojeva, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, i slično, [42].

8. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

8.1 Alatni čelik za topli rad - X37CrMoV5-1

Postupci prevlačenja kod alatnih čelika za topli rad primjenjuju se kod reznih alata, ali i kod alata za oblikovanje. S obzirom da su to čelici koji su izloženi radu pri visokim temperaturama, trošenju, i korozijskim uvjetima, postupcima prevlačenja žele se takvi uvjeti za same čelike malo ublažiti, odnosno, čelicima se želi produžiti vijek trajanja.

Kada se govori o otpornosti toplinskom umoru, čemu su alatni čelici za topli rad često izloženi, autori rada [13], koji su u svojim istraživanjima ispitivali utjecaj prevlaka na bazi titana (TiN, TiCN, TiBN i TiAlCN) na kalupu za tlačni lijev koji je izrađen od alatnog čelika za topli rad X37CrMoV5-1, tvrde da se primjenom PACVD postupka prevlačenja povećava otpornost toplinskom umoru. Također, njihova istraživanja pokazuju da se kalupu za tlačni lijev primjenom istih prevlaka, smanjuje utjecaj erozije, korozije i reakcijskog nataljivanja na površinu alatnog čelika za topli rad. Kada se posebno govori o utjecaju korozije, autori rada [14] nakon svojih istraživanja o utjecaju korozije na alatnom čeliku za topli rad, X37CrMoV5-1, koji je prevučen TiN prevlakom, zaključuju da veliki utjecaj prema otpornosti na koroziju ima temperatura pri kojoj se provodi postupak prevlačenja. Naime, što je manja temperatura pri kojoj se provodi postupak prevlačenja, time se povećava otpornost na koroziju, dok pri većim temperaturama postupaka prevlačenja otpornost na koroziju se smanjuje i to do 10 puta. Kada se govori o otpornosti na trošenje, autori rada [43] svojim istraživanjima, koje su provodili na X37CrMoV5-1 čeliku prevučenom sa TiN/$TiBN_2$ gradijentnom prevlakom, zaključuju da se istome čeliku otpornost na trošenje, PACVD postupkom prevlačenja, povećava, odnosno da se čeliku produžuje vijek trajanja, ali da veliki utjecaj na produljenje vijeka trajanja ima i prethodno provedena toplinska obrada, odnosno visoka tvrdoća jezgre. Također, i autori rada [44] svojim istraživanjem koje su proveli na X37CrMoV5-1 čeliku prevučenom gradijentnom TiCN prevlakom, zaključuju da se istome čeliku nakon PACVD postupka prevlačenja TiCN prevlakom povećava otpornost na trošenje (abraziju, eroziju), ali i otpornost na koroziju.

8.2 Martenzitni nehrđajući čelik - X22CrMoV12-1

Martenzitnim nehrđajućim čelicima koji se primjenjuju za rad pri temperaturama do 650°C, postupcima prevlačenja žele se poboljšati mehanička svojstva ali i poboljšati korozijska postojanost u različitim radnim uvjetima, što je i glavno svojstvo ovih čelika.

Vezano uz X22CrMoV12-1 martenzitni nehrđajući čelik, koji je korišten u ovome radu, u pretraženoj literaturi nije pronađen rad koji istražuje PACVD postupak prevlačenja na istome.

9. EKSPERIMENTALNI DIO

U svrhu izrade ovog diplomskog rada, izrađen je plan ispitivanja, koji je prikazan u tablici 9.

Tablica 9. Plan ispitivanja

	PLAN ISPITIVANJA
1.	**Odabir materijala**
2.	**Priprema uzoraka**
3.	**Osnovna toplinska obrada**
4.	**Plazmatsko nitriranje**
5.	**Prevlačenje ispitnih uzoraka PACVD i PVD postupkom prevlačenja**
6.	**Analiza mikrostrukture slojeva svjetlosnom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom**
7.	**Analiza sastava površinskih slojeva GDOES, SEM i EDS metodama**
8.	**Ispitivanje adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198**
9.	**Ispitivanje debljine prevlake kalotestom i SEM-om**
10.	**Ispitivanje otpornosti na elektrokemijsku koroziju**

Svaki od ovih koraka plana ispitivanja opisan je, kao i proveden, u sljedećim poglavljima, odnosno potpoglavljima.

9.1 Odabir materijala

U skladu s ciljevima ovog rada, za osnovni materijal izabrane su dvije vrste čelika na kojima su provedena ispitivanja:

- alatni čelik za topli rad oznake X37CrMoV5-1,
- martenzitni čelik oznake X22CrMoV12-1.

9.1.1 X37CrMoV5-1 alatni čelik za topli rad

Od alatnih čelika za topli rad, izabran je čelik oznake X37CrMoV5-1 (1.2343) proizvođača KIND & CO. EDELSTAHLWERK. Ovaj čelik pripada skupini Cr-Mo-V alatnih čelika za topli rad te ima široku primjenu radi svoje dobre žilavosti, visoke otpornosti na toplinski umor, trošenje i popuštanje, dobre otpornosti na visokotemperaturnu oksidaciju i koroziju, te postojanosti tvrdoće pri povišenim temperaturama, [1].

Kemijski sastav alatnog čelika X37CrMoV5-1 prikazan je u tablici 10.

Tablica 10. Kemijski sastav alatnog čelika za topli rad X37CrMoV5-1,[45]

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
Postotak (%) mase	0,38	1,0	0,4	5,0	1,3	0,4	ostalo

Zbog dobrih svojstava, ovaj alatni čelik uobičajeno se koristi za izradu velikih kalupa za tlačni lijev, alata za kovanje, prešanje te alata za toplo valjanje, [1].

9.1.2 X22CrMoV12-1 martenzitni nehrđajući čelik

Čelik oznake X22CrMoV12-1 spada u skupinu martenzitnih, nehrđajućih, čelika. Ovaj čelik, osim što ima toplinsku stabilnost do 600°C, također ima dobra mehanička svojstva (modul elastičnosti, vlačnu čvrstoću, istezljivost), zavarljivost, kao i nešto manju, ali nikako ne zanemarivu, otpornost na koroziju. Otpornost na koroziju je nešto manja nego kod ostalih martenzitnih čelika, radi manjeg udjela kroma, ali unatoč tome, pokazuje dobru otpornost na koroziju u gradskim i ruralnim sredinama, kao i izuzetno dobru otpornost na paru, [2].

Kemijski sastav martenzitnog čelika X22CrMoV12-1 prikazan je u tablici 11.

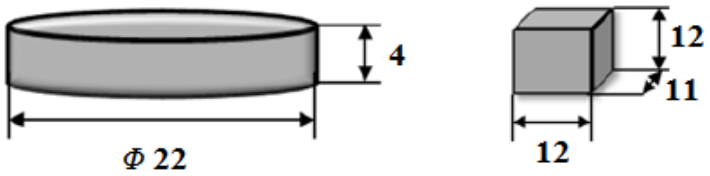
Tablica 11. Kemijski sastav martenzitnog čelika X22CrMo12-1, [46]

Kemijski element	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Fe
Postotak (%) mase	0,25	0,017	0,008	0,4	0,65	12,08	0,64	0,95	0,36	ostalo

X22CrMoV12-1 martenzitni čelik najčešće se koristi za tlačne posude i kotlove, dijelove zrakoplova, za proizvodnju reaktora, te za izradu lopatica parnih turbina.

9.2 Priprema uzoraka

Za sva ispitivanja koja su navedena u tablici 9., korištene su dvije vrste oblika i dimenzija uzoraka, pri čemu su uzorci od alatnog čelika za topli rad izrađeni u obliku valjka visine 4 mm i promjera 22 mm, dok su uzorci od martenzitnog čelika izrađeni u obliku kvadra dimenzija 12x12x11 mm, (slika 41.)



a) b)

Slika 41. Dimenzije uzorka: a) alatnog čelika, b) martenzitnog čelika

U cilju ispitivanja utjecaja površinskih slojeva na svojstva čelika, ukupno je ispitano 6 uzoraka, pri čemu su oznake uzorka, s obzirom na osnovni materijal, prikazane u tablici 12.

Tablica 12. Oznake uzorka s obzirom na osnovni materijal

Oznaka uzorka	Osnovni materijal
B00	X37CrMoV5-1, alatni čelik za topli rad
B01	X37CrMoV5-1, alatni čelik za topli rad
B20	X37CrMoV5-1, alatni čelik za topli rad
B21	X37CrMoV5-1, alatni čelik za topli rad
2TiCN	X22CrMoV12-1, martenzitni čelik
3TiCN	X22CrMoV12-1, martenzitni čelik

Pregled ispitivanja koja su provedena za pojedino stanje uzorka, prikazan je u tablici 13.

Tablica 13. Podjela uzoraka prema stanjima provedene toplinske obrade

Oznaka stanja/uzorka	TOPLINSKA OBRADA
B00	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PACVD TiCN 2µm
B01	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PACVD TiCN 3µm
B20	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PACVD TiN 2µm
B21	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PVD TiAlSiN
2TiCN	osnovna toplinska obrada + PACVD TiCN 2µm
3TiCN	osnovna toplinska obrada + PACVD TiCN 3µm

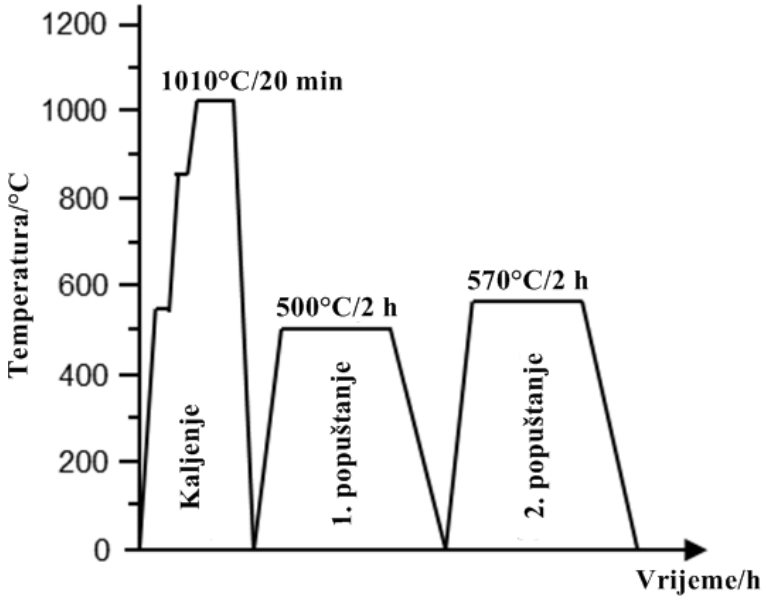
9.3 Opis provedene osnovne toplinske obrade

Kod prevlačenja, osnovni materijal mora pružiti odgovarajuću podlogu i nosivost kako bi se postigla dobra prionjivost, ali i svojstva prevlake. Za dobru prionjivost podloge, naročito je važna tvrdoća osnovnog materijala uz zadržavanje dovoljno visoke lomne žilavosti. Odgovarajućim parametrima toplinske obrade, pri čemu se misli na temperaturu austenitizacije i temperaturu popuštanja, može se utjecati na lomnu žilavost i tvrdoću čelika, ali važno je da se parametri prilagode svojstvima koja se zahtijevaju od čelika, kao i za postizanje adekvatne tvrdoće radi nanašanja prevlake, [8].

Osnovna toplinska obrada uzoraka koji su izrađeni od alatnog čelika za topli rad, i za koju je dokazano da ima značajan utjecaj na svojstva naknadno nanesenih prevlaka provedena je u Laboratoriju za toplinsku obradu, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Kaljenje i popuštanje provedeno je u vakuumskoj peći VFC25 proizvođača Ipsen GmbH, Njemačka uz primjenu tehnički super čistog dušika kvalitete 5.0.

Toplinska obrada uzoraka izrađenih od alatnog čelika za topli rad provedena je sa sljedećim parametrima, (slika 42.):

- predgrijavanje: 550°C / 30 min, 850°C / 20 min / dušik,
- austenitizacija: 1010°C / 20 min / dušik,
- gašenje: struja dušika p = 1050 mbar,
- 1. popuštanje: 500°C / 2 h / dušik,
- 2. popuštanje: 570°C / 2 h / dušik.



Slika 42. Toplinska obrada ispitnih uzoraka izrađenih od čelika X37CrMoV5-1

Nakon dva predgrijavanja, provedena je austenitizacija u vakuumskoj peći pri temperaturi od 1010°C u trajanju od 20 minuta. Nakon gašenja u struji dušika do sobne temperature, uzorci su prvi puta popušteni u vakuumskoj peći na temperaturi 500°C u trajanju od 2 sata, a drugi puta na temperaturi 570°C, također u trajanju od 2 sata.

Nakon provedene toplinske obrade, svi uzorci su strojno brušeni nakon čega je slijedilo mokro brušenje brusnim papirom zrnatosti P320, P600, P1000 te poliranje dijamantnom pastom Struers DP 9.

Za uzorke koji su izrađeni od martenzitnog X22CrMoV12-1 čelika, nije poznat postupak provedene osnovne toplinske obrade.

9.4 Opis provedenog plazmatskog nitriranja

Kao što je rečeno u potpoglavljima 4.1 i 4.1.1 nitriranje, odnosno plazmatsko nitriranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine, koji se temelji na difuziji dušika u površinski sloj obrađivanog predmeta. Nitrirani sloj, koji služi kao potporni sloj prevlaci, itekako pozitivno utječe na prionjivost prevlake radi povećanja tvrdoće.

Postupak plazmatskog nitriranja u ovom radu proveden je samo na alatnim čelicima za topli rad, u plazmi ionizirajućih plinova u uređaju Rübig PC 70/90 (koji je prikazan na slici 10.) u Laboratoriju za toplinsku obradu, Zavoda za materijale, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prije plazmatskog nitriranja, osim što su svi uzorci temeljito očišćeni sa 96% etilnim alkoholom, također, u uređaju za nitriranje i prevlačenje proveden je postupak ionskog čišćenja površine, tzv. otprašivanje (eng. *sputtering*) kako bi se dobila čista površina, što je jedan od preduvjeta za postizanje dobre prionjivosti prevlake, [8].

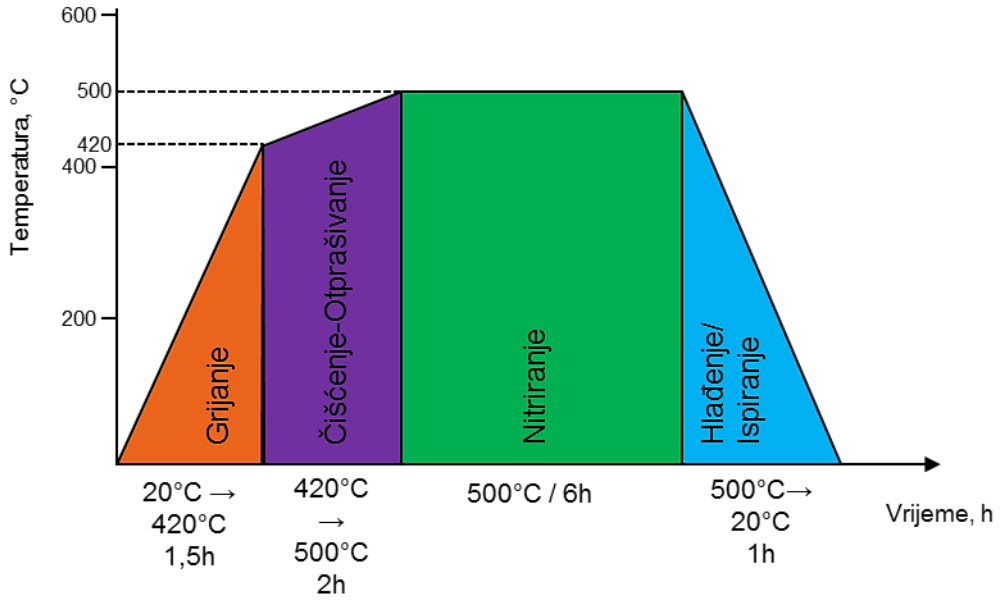
Otprašivanje je sastavni dio plazmatskog nitriranja, a sami proces temelji se na bombardiranju površine ionima vodika, argona i dušika, pri čemu dolazi do izbijanja nečistoće sa površine obradka. Ipak, otprašivanje može imati i negativan utjecaj na hrapavost površine, te može

uzrokovati nejednoliku raspodjelu nitriranog sloja ili oštećenje površine u slučaju pogrešno zadanih parametara procesa, [8].

Parametri postupaka otprašivanja i plazmatskog nitriranja, koji su provedeni s ciljem dobivanja kvalitetnog nitriranog sloja na uzorcima od X37CrMoV5-1 čelika, a time i kvalitetne prevlake, prikazani su u tablici 14., dok je tijek postupka provedenog plazmatskog nitriranja prikazan na slici 43.

Tablica 14. Parametri postupaka otprašivanja i plazmatskog nitriranja čelika X37CrMoV5-1

Parametri procesa	Otprašivanje	Plazmatsko nitriranje
Temperatura	420 - 500°C	500°C
Vrijeme	2 h	6 h
Protok H_2	200 l/h	190 l/h
Protok N_2	20 l/h	10 l/h
Protok Ar	10 l/h	10 l/h
Sastav plinova	4% Ar, 9% N_2, 87% H_2	5% Ar, 5% N_2, 90% H_2
Snaga plazme	1000 W	1000 W
Napon	540 V	560 V
Tlak	2 mbar	2 mbar



Slika 43. Tijek postupka provedenog plazmatskog nitriranja uzoraka od čelika X37CrMoV5-1

9.5 Prevlačenje ispitnih uzoraka

Kako je i spomenuto u potpoglavlju 9.2, ispitano je, a time i prethodno prevučeno 6 uzoraka, pri čemu je svaki od uzoraka prevučen različitom prevlakom, odnosno TiN, TiCN ili TiAlSiN prevlakom.

Svaka od prevlaka, posjeduje značajna svojstva zahvaljujući elementima koji su sastavni dio prevlake. Nitridi posjeduju poprilično visoku toplinsku stabilnost, te ne reagiraju intenzivno s drugim materijalima, dok karbidi posjeduju bolju prionjivost od nitrida, ali i visoku tvrdoću, [8]. Dodavanjem aluminija u nitride postiže se bolja otpornost prema oksidaciji, pogotovo pri povišenim temperaturama, dok dodavanjem silicija u nitride, postiže se visoka žilavost, visoka tvrdoća te toplinska stabilnost do 1100°C.

9.5.1 Nanošenje TiN prevlake

Ispitni uzorak na kojeg je PACVD postupkom nanesena TiN prevlaka debljine 2 µm jest uzorak **B20**, odnosno, jedan od uzoraka koji pripada skupini uzoraka čiji je osnovni materijal X37CrMoV5-1, tj. alatni čelik za topli rad.

Prije prevlačenja, uzorak B20 ručno je bio očišćen sa 96% etilnim alkoholom, nakon čega je smješten u uređaj za prevlačenje koji je prethodno bio očišćen otprašivanjem u trajanju od 2 sata pri temperaturi 420-500°C, uz napon od 520 do 540 V i snagu plazme do 1800 W. Nakon čišćenja, slijedilo je prevlačenje u trajanju od 2 sata na temperaturi 500°C. Ukupno trajanje procesa iznosilo je 9 sati. Parametri postupka prevlačenja, odnosno nanašanja TiN prevlake prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Parametri postupka prevlačenja uzorka B20, TiN prevlakom debljine 2 µm PACVD postupkom

Br. koraka		**1**	**2**	**3**	**4**
Opis koraka		**Grijanje**	**Čišćenje**	**TiN**	**Hlađenje/Ispiranje**
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500→20
Protok	**H_2 [l/h]**	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	-
	CH_4 [l/h]	-	-	-	-
	$TiCl_4$ [l/h]	-	-	3	-
	N_2 [l/h]	-	23	15	-
	BCl_3 [l/h]	-	-	-	-
Pulsiranje N_2		-	-	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	-

9.5.2 Nanošenje TiN/TiCN prevlake

Na uzorke **B00**, **B01**, **2TiCN** te **3TiCN**, PACVD postupkom prevlačenja, nanesena je gradijentna TiN/TiCN prevlaka.

Gradijentna TiN/TiCN prevlaka koja je nedavno razvijena, započinje tankim slojem TiN. Postupnim smanjenjem udjela N_2 te uvođenje CH_4, postigao se gradijenti prijelaz iz TiN u TiCN sloj, nakon čega je slijedilo nanašanje čistog TiCN sloja. Zahvaljujući gradijentom prijelazu od

TiN u TiCN, smanjena su zaostala naprezanja u prevlaci te je također povećana i prionjivost između slojeva, radi ublažene skokovite promjene između mehaničkih svojstava slojeva, [8].

I ovi uzorci kao i prethodno spomenut **B20** uzorak, prije prevlačenja očistili su se sa 96% etilnim alkoholom, nakon čega su isti smješteni u uređaj koji se prethodno očistio postupkom otprašivanja, parametrima koji su identični kao i kod nanošenja TiN prevlake.

S obzirom da je na uzorke **B00** i **2TiCN** nanesena TiCN prevlaka, odnosno sloj, debljine 2 µm, a na uzorke **B01** i **3TiCN** sloj TiCN debljine 3 µm, postoje razlike u trajanju procesa radi nanašanja čistog TiCN sloja. Kod nanašanja TiCN sloja debljine 2 µm, ukupno trajanje procesa iznosilo je 9,5 sati, dok kod nanašanja TiCN sloja debljine 3 µm, ukupno trajanje procesa iznosilo je 12 sati. Parametri postupka prevlačenja, odnosno nanašanja TiCN sloja debljine 2 µm prikazani su u tablici 16., dok parametri postupka za nanašanje TiCN sloja debljine 3 µm prikazani su u tablici 17.

Tablica 16. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B00 i 2TiCN, TiCN slojem debljine 2 µm PACVD postupkom

Br. koraka		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Opis koraka		**Grijanje**	**Čišćenje**	**TiN**	**prijelaz u TiCN**	**TiCN**	**Hlađenje/Ispiranje**
Trajanje [h]		1,5	2	1,5	0,5	3	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500	500	500→20
Protok	**H_2 [l/h]**	140	140	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	10	10	-
	CH_4 [l/h]	-	-	-	0→4,5	4,5	-
	$TiCl_4$ [l/h]	-	-	3	3	3	-
	N_2 [l/h]	-	23	15	15→13	13	-
	BCl_3 [l/h]	-	-	-	-	-	-
Pulsiranje N_2		-	-	12s/12s	12s/12s	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	490	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	1400	1400	-

Tablica 17. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B01 i 3TiCN, TiCN sloja debljine 3 µm PACVD postupkom

Br. koraka		1	2	3	4	5	6
Opis koraka		Grijanje	Čišćenje	TiN	prijelaz u TiCN	TiCN	Hlađenje/Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	1,5	0,5	5,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500	500	500→20
Protok	H_2 [l/h]	140	140	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	10	10	-
	CH_4 [l/h]	-	-	-	0→4,5	4,5	-
	$TiCl_4$ [l/h]	-	-	3	3	3	-
	N_2 [l/h]	-	23	15	15→13	13	-
	BCl_3 [l/h]	-	-	-	-	-	-
Pulsiranje N_2		-	-	12s/12s	12s/12s	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	490	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	1400	1400	-

9.5.3 Nanošenje TiAlSiN prevlake

Na uzorku **B21**, uz prethodno spomenutu toplinsku obradu kao i plazmatsko nitriranje, nanesena je TiAlSiN prevlaka PVD postupkom prevlačenja.

Obzirom na to da su detaljni parametri procesa poslovna tajna, poznati su samo koraci procesa, kao i temeljni parametri procesa, koji su prikazani u tablici 18.

Tablica 18. Parametri postupka prevlačenja uzoraka B21, TiAlSiN prevlakom PVD postupkom

Br. koraka		1	2	3	4	5	6
Opis koraka		Grijanje	Jetkanje	TiAlN	TiSiN	TiAlSIN	Hlađenje
Ukupno trajanje [h]		7,5					
Tlak [Pa]		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatura [°C]		450	450	450	450	450	450
Protok	Ar [l/h]	/	/	/	/	/	/
	Kr [l/h]	/	/	/	/	/	/
	CH_4 [l/h]	/	/	/	/	/	/
	N_2 [l/h]	/	/	/	/	/	/
Ploče za ispareni materijal		/	/	TiAl	TiSi	/	/

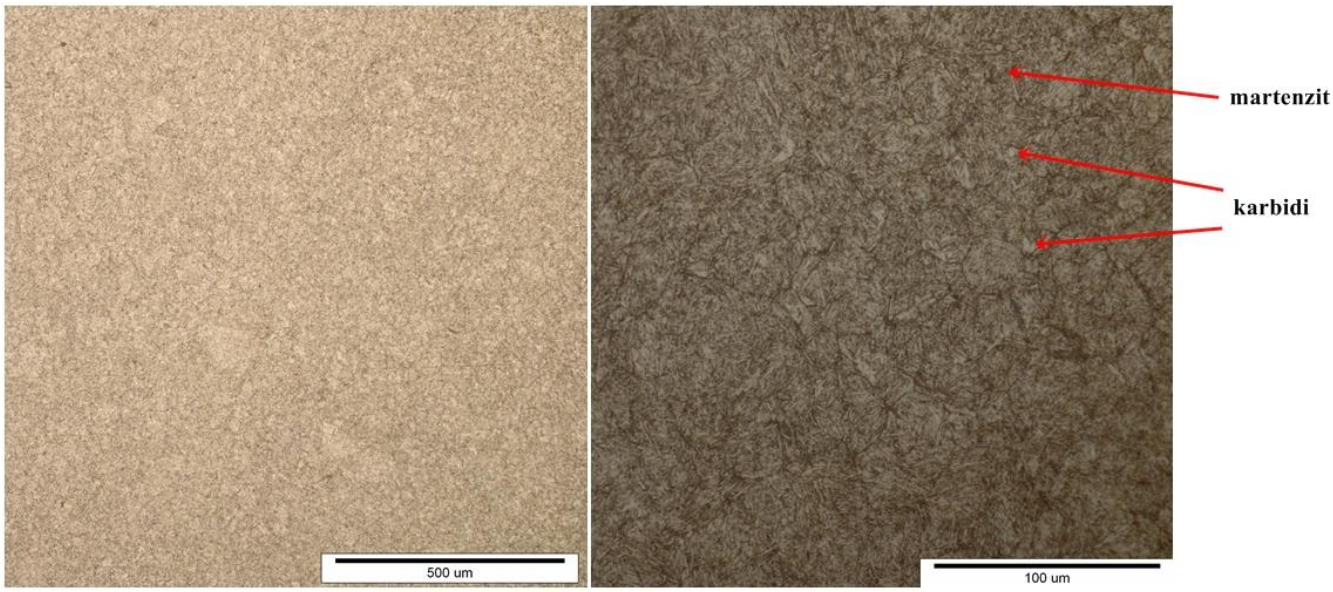
9.6. Analiza mikrostrukture

9.6.1 Analiza mikrostrukure svjetlosnim mikroskopom

Nakon toplinske obrade, provedena je analiza uzoraka na svjetlosnom mikroskopu. Kvalitetna analiza mikrostrukture izuzetno je važna radi utvrđivanja homogene mikrostrukure koja je jedan od preduvjeta za visoku žilavost alatnog čelika za topli rad, kao i martenzitnog čelika. Također, analiza mikrostrukture ukazuje na pravilno izabrane parametre toplinske obrade.

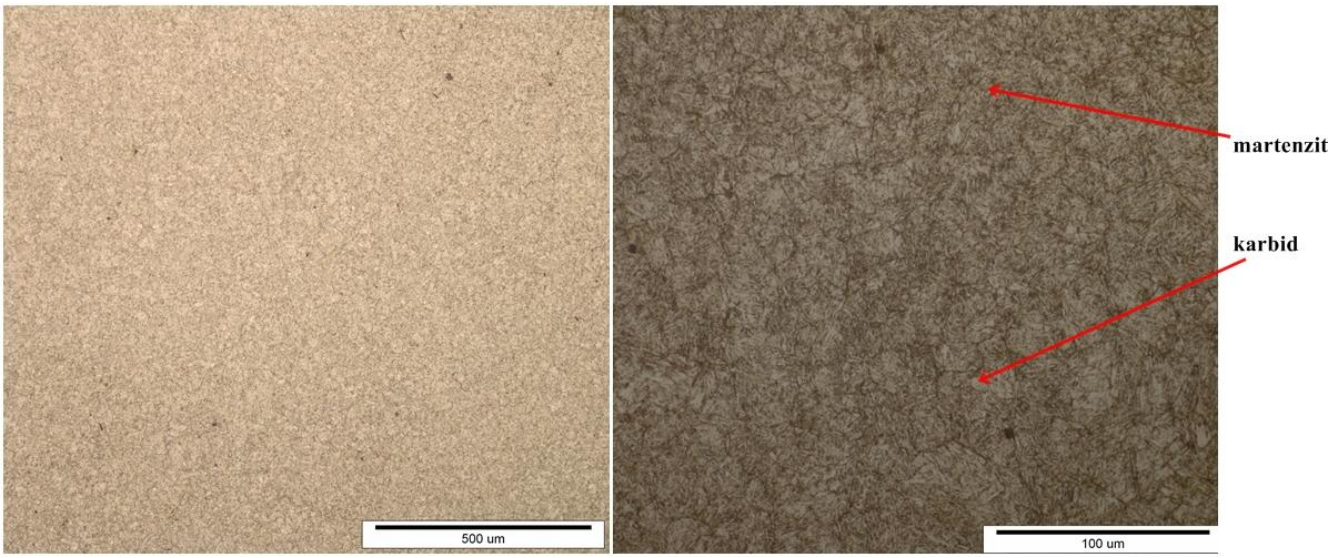
Analiza mikrostrukture uzoraka **B00**, **B01**, **B20**, **B21**, **2TiCN** i **3TiCN** provedena je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51F u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Uzorci su metalografski pripremljeni prema uobičajenoj proceduri: izrezivanje uzorka, ulijevanje u polimernu masu, brušenje, poliranje i nagrizanje u NITAL-u (smjesa 3% HNO_3 u alkoholu)). Kod uzorka **B21** zadnji korak procedure je bilo poliranje, radi predočenja nagriženih i nenagrizenih uzoraka.

Na slijedećim slikama (slika 44. – slika 47.) prikazane su mikrostrukture uzoraka **B00**, **B01**, **B20** i **B21** čiji je osnovni materijal alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1, dok su na slici 48. i slici 49. prikazane mikrostrukture uzoraka **2TiCN** i **3TiCN** čiji je osnovni materijal martenzitni čelik X22CrMoV12-1.



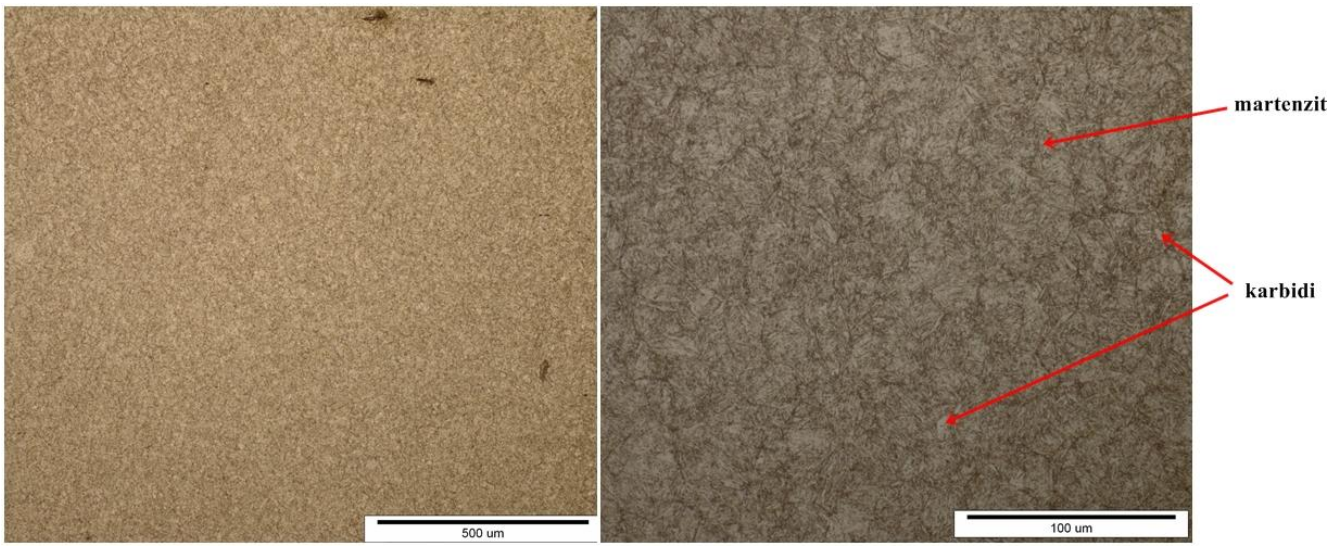
a) b)

Slika 44. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B00 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x



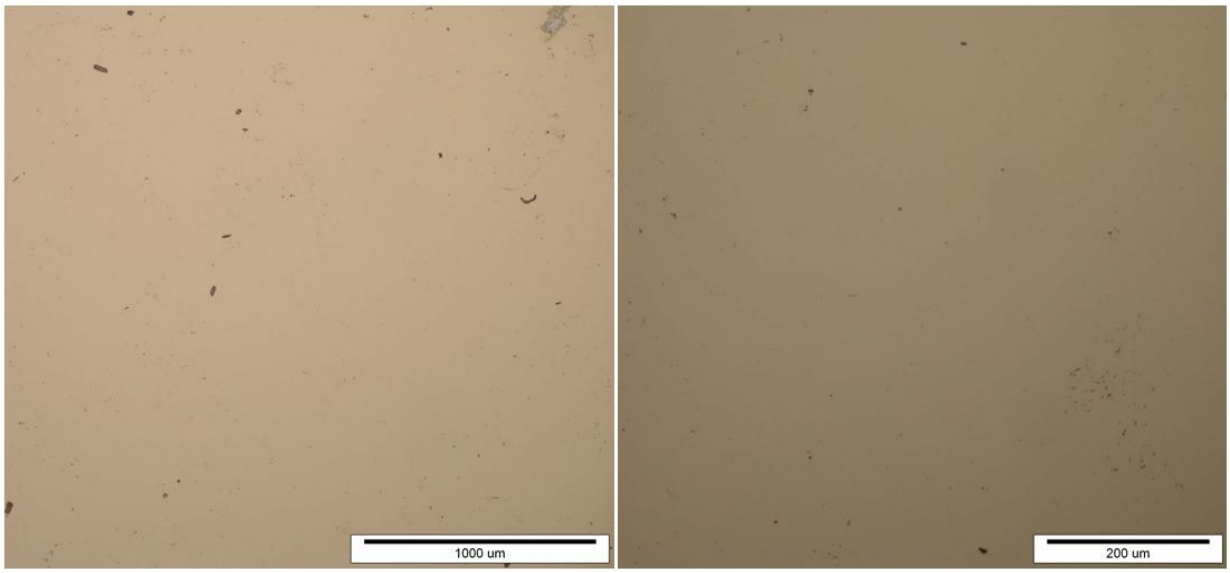
a) b)

Slika 45. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B01 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x



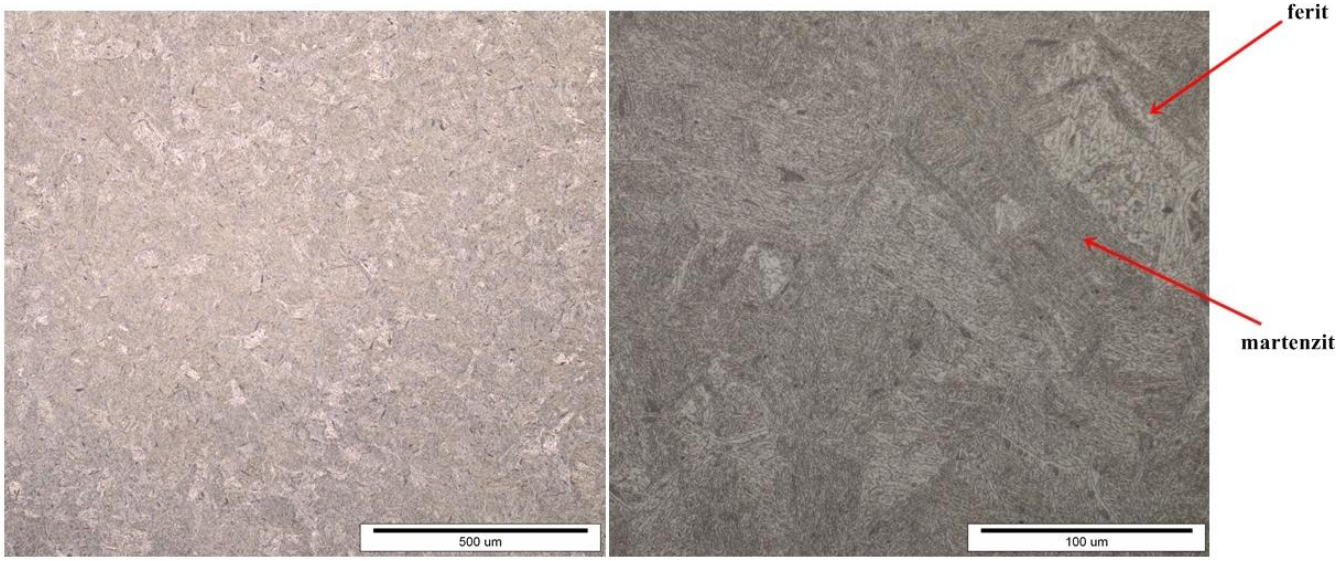
a) b)

Slika 46. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B20 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x



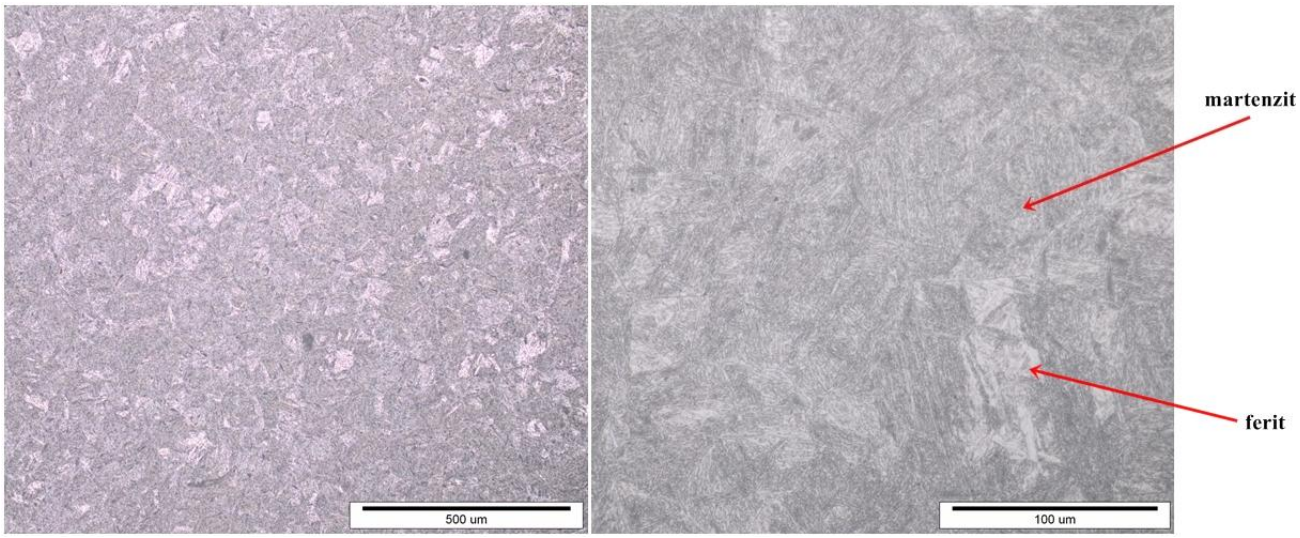
a) b)

Slika 47. Mikrostruktura osnovnog materijala X37CrMoV5-1 uzorka B21 nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u poliranom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x



a) b)

Slika 48. Mikrostruktura osnovnog materijala X22CrMoV12-1 uzorka 2TiCN nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x



a) b)

Slika 49. Mikrostruktura osnovnog materijala X22CrMoV12-1 uzorka 3TiCN nakon osnovne toplinske obrade kaljenja i popuštanja u nagriženom stanju, pri povećanju od: a) 10x, b) 50x

Iz prethodnih slika, odnosno, na temelju provedene analize, može se zaključiti kako se mikrostruktura svih uzoraka, kojima je osnovni materijal alatni čelik X37CrMoV5-1, sastoji od popuštenog martenzita sa eutektoidnim i sekundarnim karbidima, što je i karakteristično za taj alatni čelik.

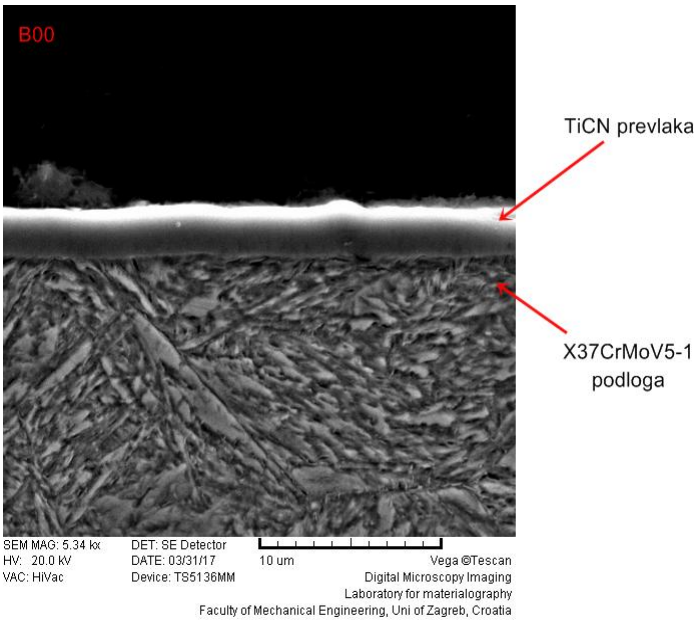
Kod uzoraka **2TiCN** i **3TiCN** kojima je osnovni materijal martenzitni čelik X22CrMoV12-1, mikrostrukutra se sastoji od popuštenog martenzita dijelova ferita, ali u zanemarenoj količini, što je također karakteristično za ovaj martenzitni čelik.

9.6.2 Analiza mikrostrukure prevlaka elektronskim mikroskopom (SEM-om)

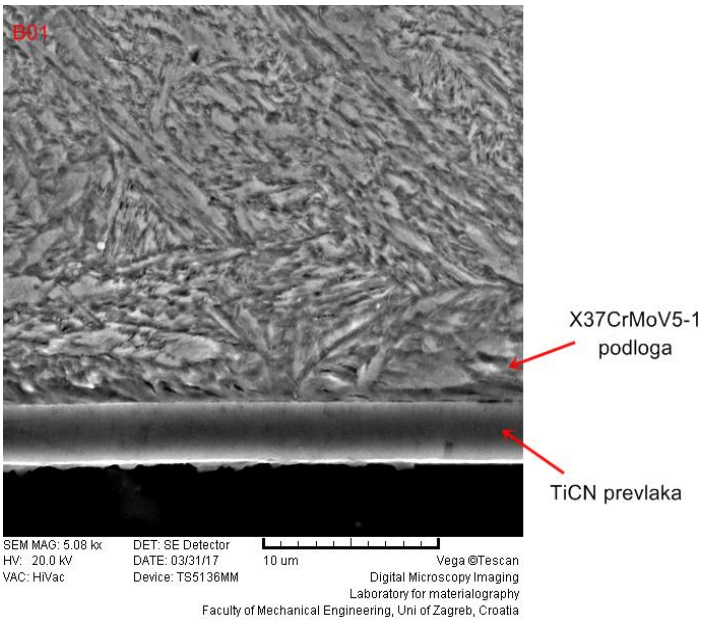
Kod svih 6 uzoraka, nakon prevlačenja PACVD i PVD postupcima, provedena je analiza mikrostrukture prevlaka, s ciljem određivanja prisutnosti eventualnih oštećenja, odvajanja ili poroznosti prevlaka. Radi toga, prema proceduri koja je ranije opisana, uzorci su metalografski pripremljeni, te je analiziran poprečni presjek prevlaka uzoraka.

Analiza je provedena na SEM mikroskopu, marke TESCAN 5136mm VEGA, u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

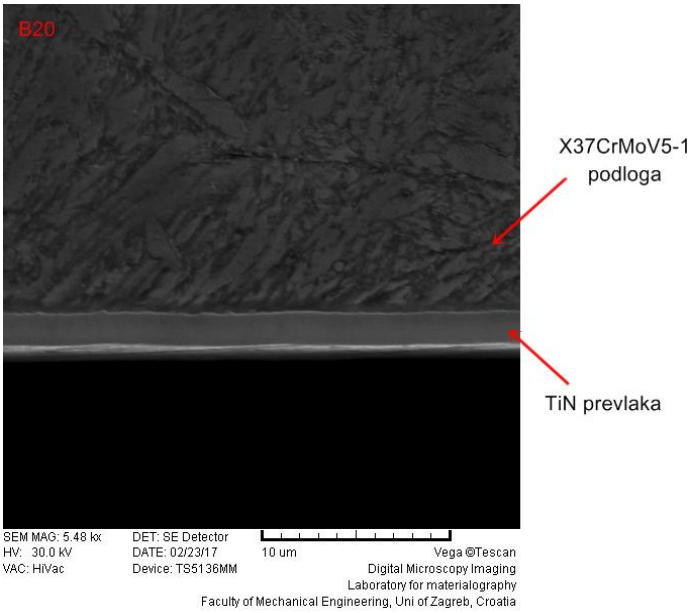
Na slici 50. prikazani su poprečni presjeci prevlaka na svim uzorcima.


B00
TiCN prevlaka
X37CrMoV5-1
podloga
SEM MAG: 5.34 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

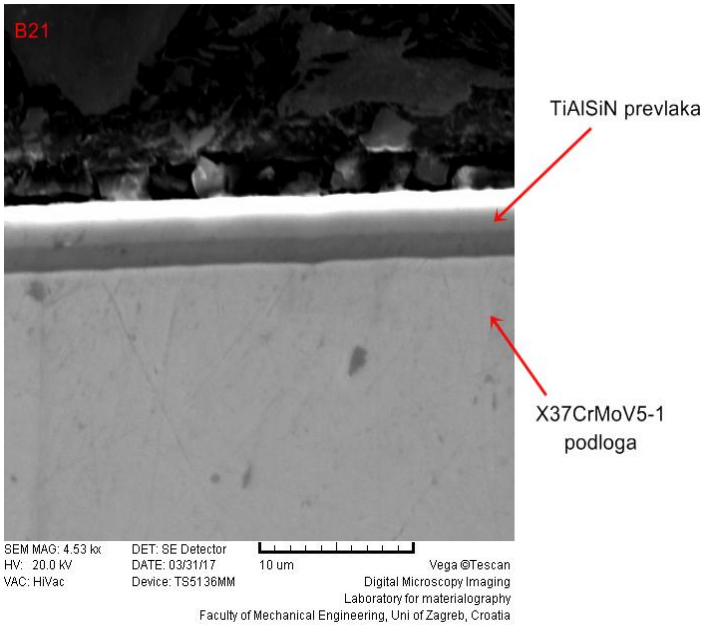
a)


B01
X37CrMoV5-1
podloga
TiCN prevlaka
SEM MAG: 5.08 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

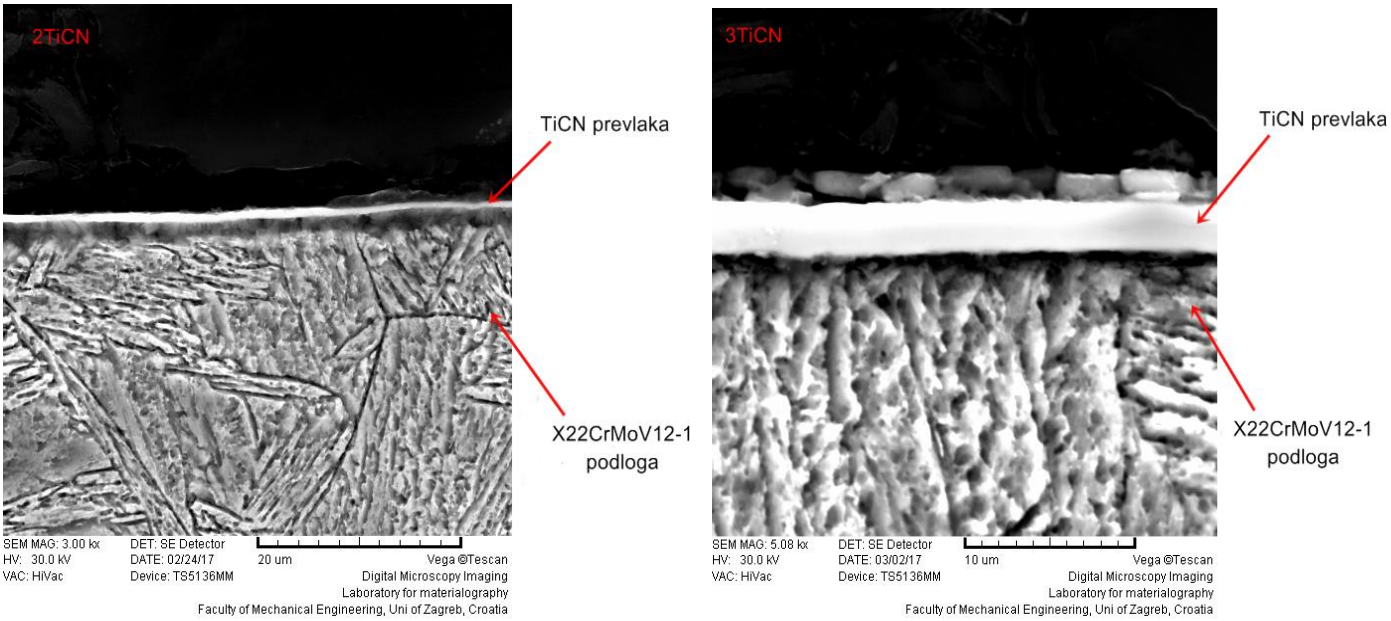
b)


B20
X37CrMoV5-1
podloga
TiN prevlaka
SEM MAG: 5.48 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 02/23/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

c)


B21
TiAlSiN prevlaka
X37CrMoV5-1
podloga
SEM MAG: 4.53 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

d)



e) f)

Slika 50. SEM prikaz poprečnog presjeka prevlaka: a) TiCN, b) TiCN, c) TiN, d) TiAlSiN, e) TiCN, f) TiCN na čelicima X37CrMoV5-1 i X22CrMoV12-1

Analizom poprečnog presjeka svih prevlaka skenirajućim elektronskim mikroskopom, nisu uočene nikakve nepravilnosti prevlaka, te su iste glatke, prilično jednolike, bez prisutnosti pukotina, poroznosti i odvajanja prevlake od podloge.

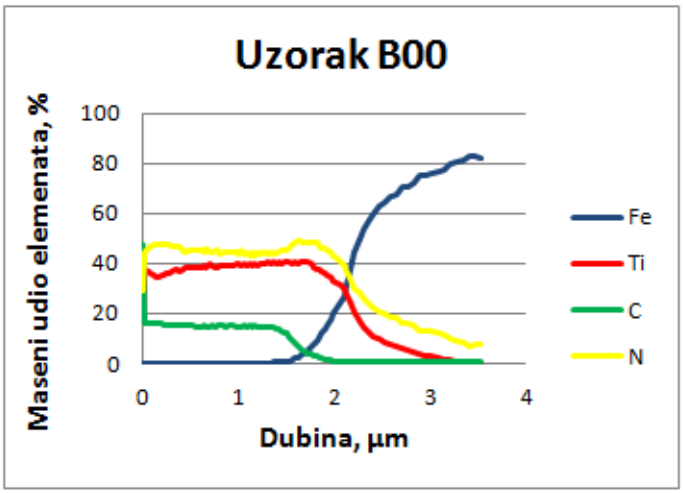
9.7 Ispitivanje kemijskog sastava i strukture površinskih slojeva

9.7.1 GDOES ispitivanje

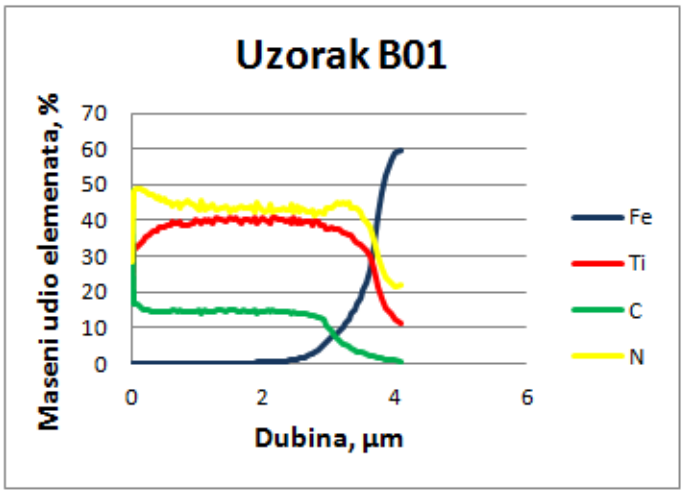
GDOES metoda je metoda pomoću koje se dobije kvantitativni prikaz raspodjele kemijskih elemenata tankog površinskog sloja po dubini, te se najčešće primjenjuje za analizu prevlaka na metalnim materijalima, te za analizu sastava slojeva.

Analiza kemijskog sastava prevlaka, koje su dobivene PACVD i PVD postupkom prevlačenja, provedena je GDOES metodom (potpoglavlje 6.1) u Laboratoriju za kemijsku analizu, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na optičkom emisijskom spektrometru GDS 850.

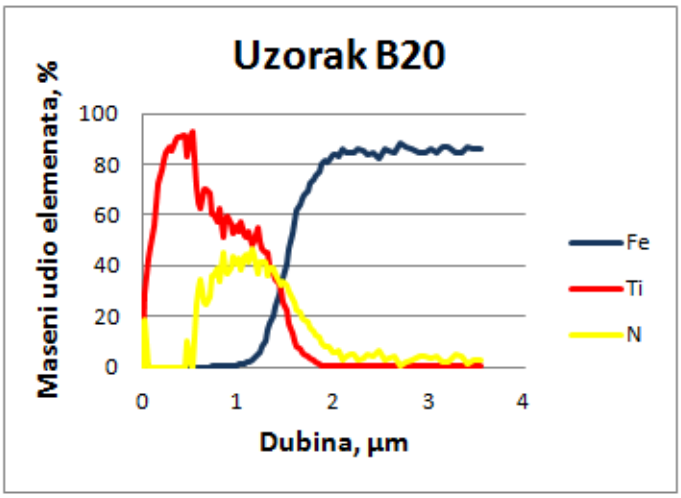
Na slici 51. nalaze se rezultati kemijske analize TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka nanesenih na pojedine **B00**, **B01**, **B20**, **B21**, **2TiCN** i **3TiCN** uzorke.



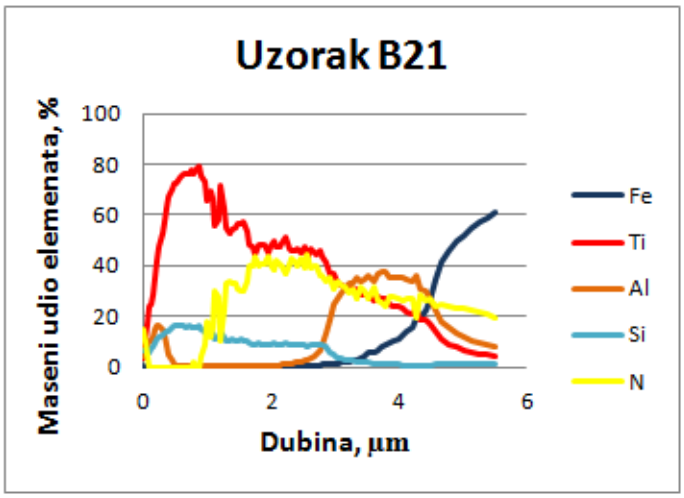
a)



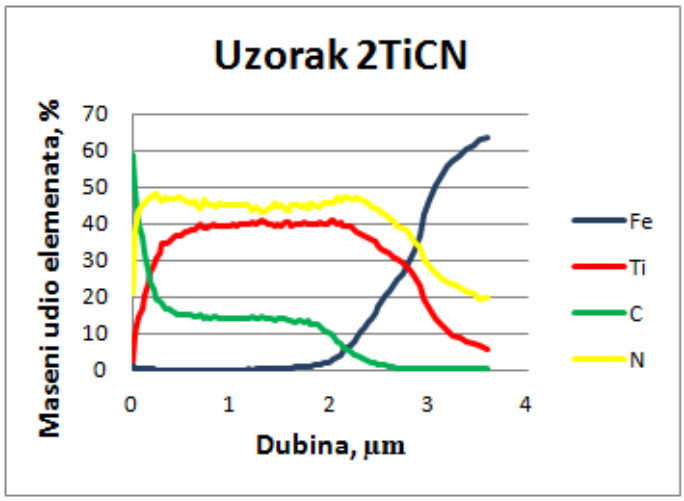
b)



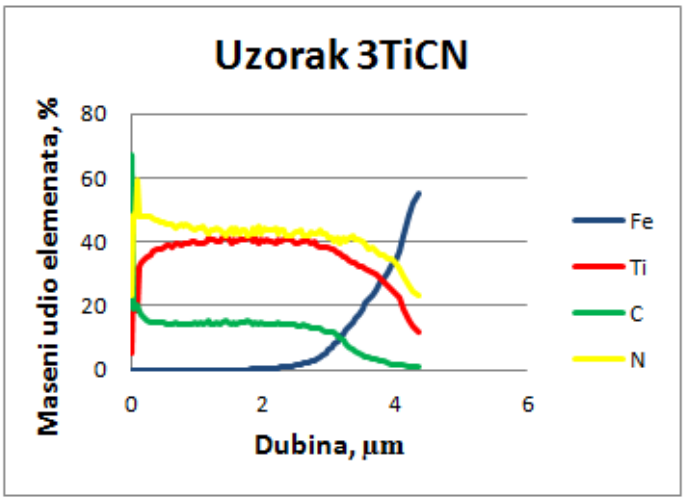
c)



d)



e)



f)

Slika 51. Raspored elemenata po dubini metodom GDOES: a) TiCN prevlake (B00), b) TiCN prevlake (B01), c) TiN prevlake (B20), d) TiAlSiN prevlake (B21), e) TiCN prevlake (2TiCN), f) TiCN prevlake (3TiCN)

GDOES kemijska analiza uzoraka, koja je prikazana na slici 50., provedena je u svrhu određivanja kemijskog sastava površinskih slojeva i raspodjela elemenata po dubini.

Kod uzorka **B00** (slika 51. a)) površinski sloj sadrži oko 4% Ti, 45% N i 15% C što upućuje na TiCN prevlaku. Udio sva 3 elementa je najveći uz površinu i iako se udio N lagano mijenja, otprilike konstantan iznos za sve elemente prevladava do dubine od 1,5 μm, nakon čega slijedi pad elemenata.

Kod uzorka **B01** (slika 51. b)), analiza je pokazala da površinski sloj sadrži oko 40% Ti, 42% N i 15% C, što i ovdje upućuje na TiCN prevlaku. I ovdje je udio sva 3 elementa najveći uz površinu, a promjene kemijskog sastava Ti i N odvijaju se do dubine od 3,2 μm, gdje N raste do svojeg maksimalnog iznosa od oko 45% nakon čega slijedi pad sva 3 elementa.

GDOES analiza kod uzorka **B20** (slika 51. c)) prikazala je prisutnost Ti i N u površinskom sloju, što upućuje na TiN prevlaku. Ovdje su prisutne značajne promjene kemijskog sastava oba dva elementa. Dok Ti svoj maksimalan iznos od oko 92% postiže na dubini od 0,5 μm, udio N tek na toj dubini počinje rasti, i svoj maksimalan iznos od oko 45% postiže na dubini od 1,2 μm. Na dubini od 1,4 μm dolazi do pada oba 2 elementa uz lagane varijacije N.

Kod uzorka **B21** (slika 51. d)) u površinskom sloju prisutna su 4 elementa i to Ti, Al, Si i N, što upućuje na TiAlSiN prevlaku. Kod ovog uzorka prisutne su značajne promjene kemijskih sastava elemenata. Ti svoj maksimalan iznos od 79% dostiže na dubini od 1 μm, nakon čega započinje pad. Al zadržava poprilično konstantan iznos pri dubini od 0,5 μm pa do 2 μm, nakon čega započinje rasti, i to do maksimalnog iznosa od 38% na dubini od 3,8 μm, nakon čega mu udio počinje padati. Si dostiže maksimalan iznos od 38% na dubini od 0,5 μm, nakon čega mu iznos počinje lagano padati, do dubine od 2,9 μm, pri čemu dolazi do još većeg pada i zadržavanje konstantnog iznosa. Što se tiče N, njegov udio se isto tako mijenja i svoj maksimalan iznos postiže na dubini od 2,5 μm u iznosu od 45%, nakon čega mu iznos počinje padati.

GDOES analiza uzorka **2TiCN** (slika 51. e)) pokazala je da površinski sloj sadrži oko 40% Ti, 45% N i 15% C što upućuje na TiCN prevlaku. Udio sva 3 elementa najveći je uz površinu, i iznos im je konstantan, a do laganog pada dolazi nakon dubine od 2 μm.

Kod uzorka **3TiCN** (slika 51. f)) analiza je pokazala da su u površinskom sloju također prisutna 3 elementa i to Ti u iznosu od 40%, N u iznosu od 45% i C u iznosu od 15%. Iako se udio elemenata lagano mijenja, konstantan iznos prisutan je do dubine od 3 μm, nakon čega dolazi do pada istih.

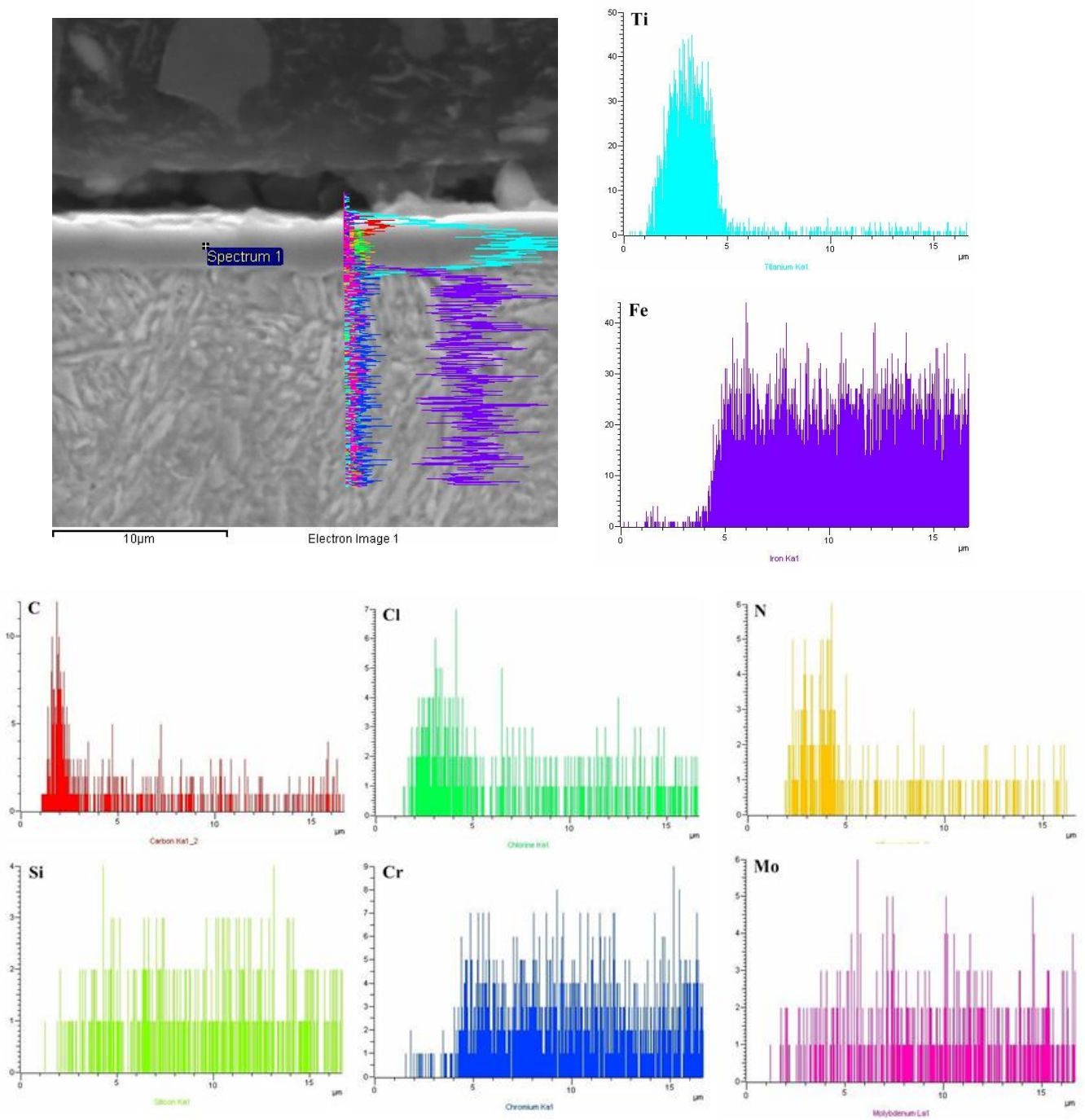
GDOES analiza potvrdila je sastav TiCN, TiN i TiAlSiN prevlaka te postojanje nitriranog sloja kod plazmatski nitriranih uzoraka.

9.7.2 EDS linijska analiza

Pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (eng. *Energy dispersion spectroscopy*, EDS) u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, provedena je linijska analiza kemijskog sastava površinskih slojeva.

EDS linijska analiza provedena je kako bi se utvrdio sastav i podjela kemijskih elemenata TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka, te ujedno, kako bi se provjerili parametri prevlačenja i kvaliteta prevlake. Na slici 52. prikazano je područje poprečnog presjeka uzorka **B00** na kojem je

provedena EDS linijska analiza sa promjenom koncentracije pojedinih kemijskih elemenata duž referentne linije, dok se ostali rezultati EDS linijske analize uzoraka nalaze u prilogu P.1.



Slika 52. EDS linijska analiza poprečnog presjeka uzorka B00 s TiCN prevlakom na čeliku X37CrMoV5-1

Analizom kemijskog sastava po liniji, kod svih uzoraka, vidljiva je raspodjela konstitutivnih elemenata duž poprečnog presjeka prevlake. Prolaskom linije kroz poprečni presjek prevlaka, dobiveni su odzivi prisutnih elemenata koji su prikazani linijama pripadajućih boja.

Kod uzoraka **B00** i **B01**, tirkizna boja prikazuje raspodjelu Ti kao elementa s najvećom koncentracijom na površini prevlake. Na temelju raspodjele elemenata duž poprečnog presjeka

TiCN prevlake kod uzoraka **B00** i **B01**, može se zaključiti da TiCN prevlaka na površini osnovnog materijala ima sastav TiN prevlake što potvrđuje postojanje potpornog TiN sloja. Udaljavanjem od osnovnog materijala prema površini prevlake, vidljivo je povećanje udjela C (crvena boja) i smanjenje udjela N (narančasta boja) što ukazuje na promjenu sastava TiCN prevlake od početnog TiN sloja do završnog TiCN sloja na površini, i takva koncentracija elemenata potvrđuje gradijentni karakter prevlake.

Kod uzorka **B20** crvena boja prikazuje raspodjelu Ti kao elementa s najvećom koncentracijom na površini prevlake, ali isto tako, pristuan je i N (ljubičasta boja), što ukazuje na prisutnost TiN prevlake na uzorku.

Kod uzorka **B21**, element koji ima najveću koncentraciju na površini prevlake je Ti (tirkizna boja). Ovdje se na temelju raspodjele elemenata duž poprečnog presjeka TiAlSiN prevlake kod uzorka **B21** može zaključiti da prevlaka na površini osnovnog materijala ima sastav TiAlN prevlake, što ukazuje na postojanje TiAlN sloja. Udaljavanjem od osnovnog materijala prema površini prevlake, vidljivo je povećanje udjela Si (tamno zelena boja) uz lagano smanjenje Al (svijetlo zelena boja) što ukazuje i na postojanost TiSiN sloja. Sve većim približavanjem prema površini prevlake povećava se i udio N (narančasta boja), što u konačnici potvrđuje višeslojni karakter TiAlSiN prevlake.

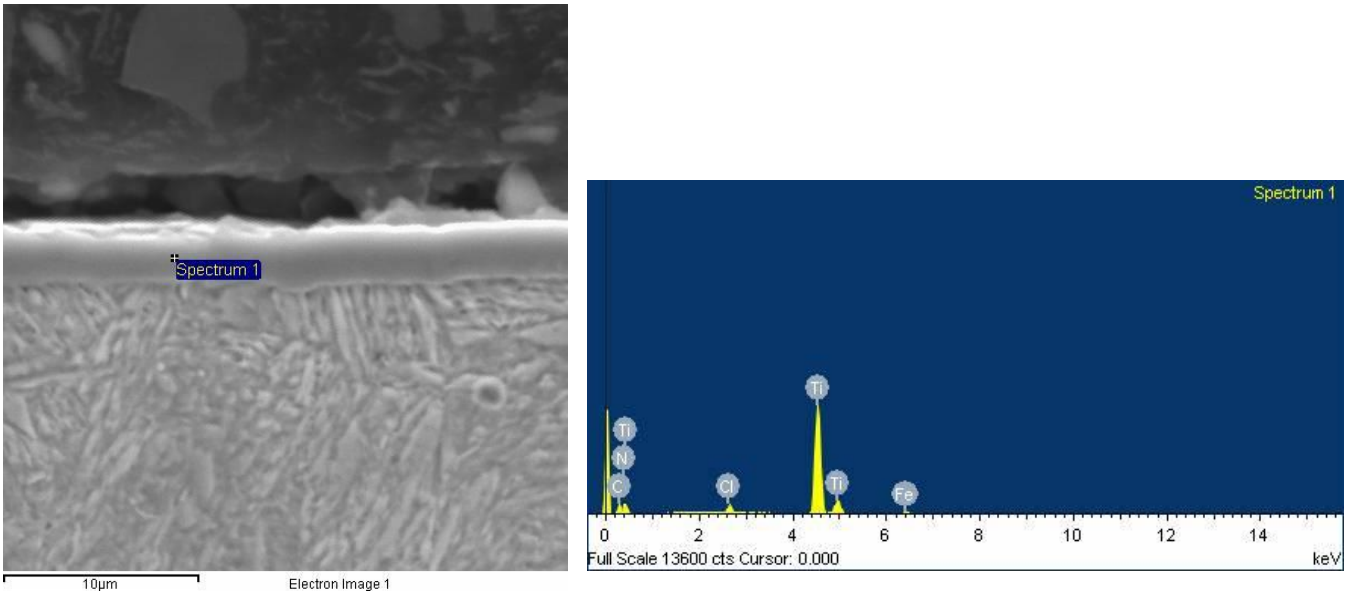
Kod uzoraka **2TiCN** i **3TiCN** isti je slučaj kao i kod uzoraka **B00** i **B01**. Kod uzorka **2TiCN**, plava boja prikazuje raspodjelu Ti kao elementa koji ima najveću koncentraciju na površini prevlake, dok kod uzorka **3TiCN** element Ti označen je zelenom bojom, i kod ovog uzorka Ti ima najveću koncentraciju na površini uzorka. S obzirom na raspodjelu elemenata duž poprečnog presjeka TiCN prevlake kod oba 2 uzorka, zaključuje se kako prevlaka na površini osnovnog materijala ima sastav TiN prevlake, što potvrđuje postojanje potpornog TiN sloja. Sve većim približavanjem prema površini prevlake, vidljivo je povećanje C (kod **2TiCN** uzorka ugljik je prikazan tirkiznom bojom, dok je kod **3TiCN** uzorka prikazan zelenom bojom) i smanjenje udjela N (roza boja) što ukazuje na promjenu sastava TiCN prevlake od početnog TiN sloja do završnog TiCN sloja na površini, i takva koncentracija elemenata potvrđuje gradijentni karakter prevlake.

Kod pojedinih uzoraka registrirani su udjeli klora. Prisutnost Cl kod PACVD prevlaka uobičajena je s obzirom da se za proces prevlačenja koristi $TICl_4$ prekursor.

9.7.3 EDS mikrokemijska analiza

Također, pomoću EDS detektora, provedena je i mikrokemijska analiza, koji je odredio spektar i udio elemenata na određenom mikropodručju uzorka.

Na slici 53. prikazana je mikrokemijska analiza **B00** uzorka, a u tablici 19. atomski i maseni udio elemenata uzorka **B00**. Rezultati svih uzoraka nalaze se u prilogu P.2.



a) b)

Slika 53. Analiza uzorka B00 provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra 1, b) kemijski sastav spektra 1

Tablica 19. Maseni i atomski udio elemenata uzorka B00 (spektar 1)

Element	Maseni udio%	Atomski udio%
C	16.76	37.62
N	11.14	21.44
Cl	2.56	1.95
Ti	67.65	38.08
Fe	1.89	0.91
Ukupno	100.00	

EDS analiza spektra 1 uzorka **B00** pokazala je prisutnost Ti (67,65%), a slijede ga C (16,76%), N (11,14%), Cl (2,56%) i Fe (1,89%). Mikrokemijska analiza spektra 1 uzorka **B01** također je pokazala Ti u najvećoj količini (75,58%), a slijede ga C (13,19%), N (7,61%), Cl (2,46%) i Fe (1,16%). EDS analiza spektra 3 uzorka **B20** u najvećoj količini pokazala je prisutnost Ti (56,99%), a slijede ga N (25,65%), Fe (13,56%) i Cl (3,79%). Mikrokemijska analiza spektra 3 uzorka **B21** pokazala je prisutnost Ti (46,02%), a slijede ga C (26,19%), N (17,02%), O (6,72%), Si (3,36%) i Fe (0,68%). EDS analiza spektra 1 uzorka **2TiCN** pokazala je prisutnost C (36,28%), zatim Ti (27,61%), O (28,44%), Fe (5,29%), Cr (1,50%), Cl (0,66%) i N (0,21%). Mikrokemijska analiza spektra 1 uzorka **3TiCN** pokazala je prisutnost Ti (65,47%), C (21,69%), N(10,73%) i Cl(2,11%).

Rezultati EDS analize pokazali su kako prevlake u najvećoj količini sadrže elemente koji su i naneseni postupcima prevlačenja.

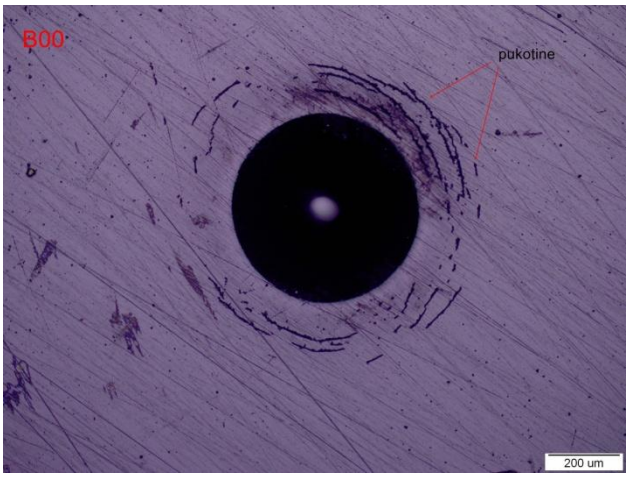
Iz provedene EDS linijske analize, ali i EDS mikrokemijske analize, može se zaključiti da su sastavi TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka očekivani i u skladu sa odabranim parametrima nanošenja.

9.8 Ispitivanje prionjivosti prevlaka Rockwellovom metodom

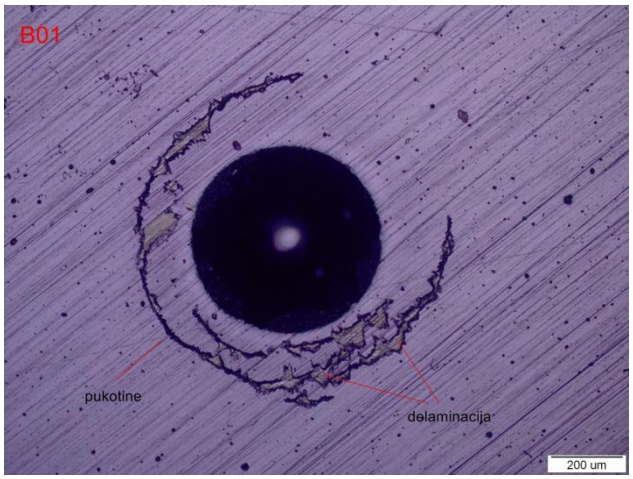
Ispitivanje prionjivosti prevlake provedeno je Rockwellovom metodom, koja je detaljnije opisana u poglavlju 6.4.1.

Prionjivost je ispitana na svih 6 uzoraka i to po tri otiska na svakom uzorku. Ispitivanje je provedeno na Insize ISH-MR150-P uređaju za mjerenje tvrdoće HRC metodom u Laboratoriju za toplinsku obradu, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, dok su isti otisci analizirani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51F u Laboratoriju za materijalografiju, također na Zavodu za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

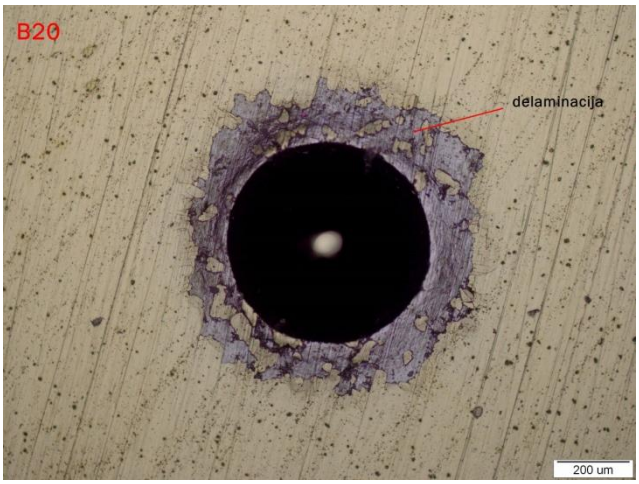
Dio rezultata ispitivanja prikazuje slika 54., dok se ostali rezultati nalaze u prilogu P.3.



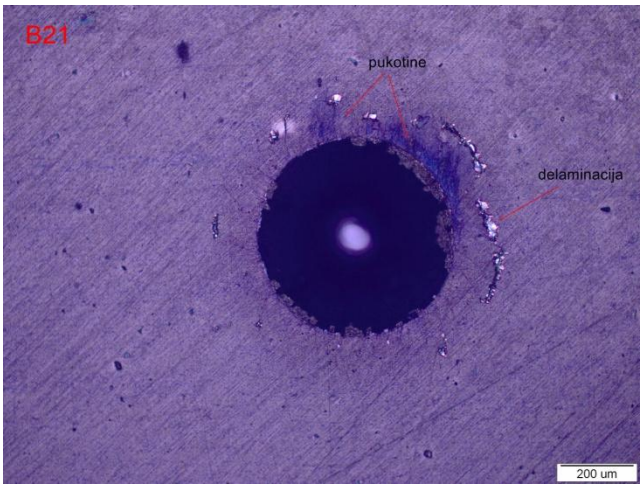
a)



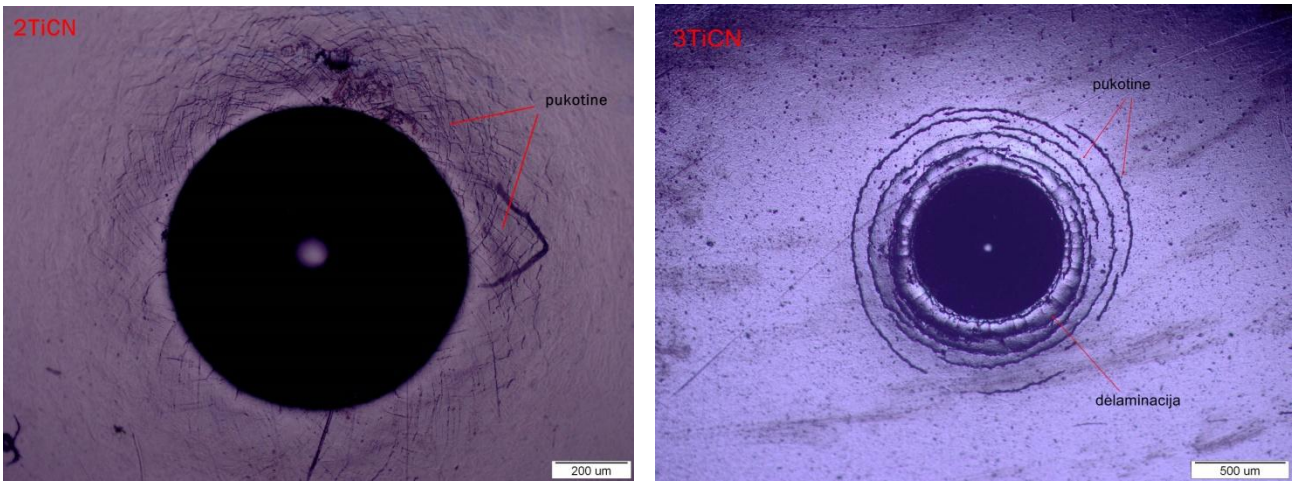
b)



c)



d)



e) f)

Slika 54. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka na čelicima X37CrMoV5-1 X22CrMoV12-1 metodom HRC na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN

HRC metoda temelji se na analizi količine i teksture oštećenja prevlake oko otiska. Rezultati ispitivanja HRC metodom raznoliki su.

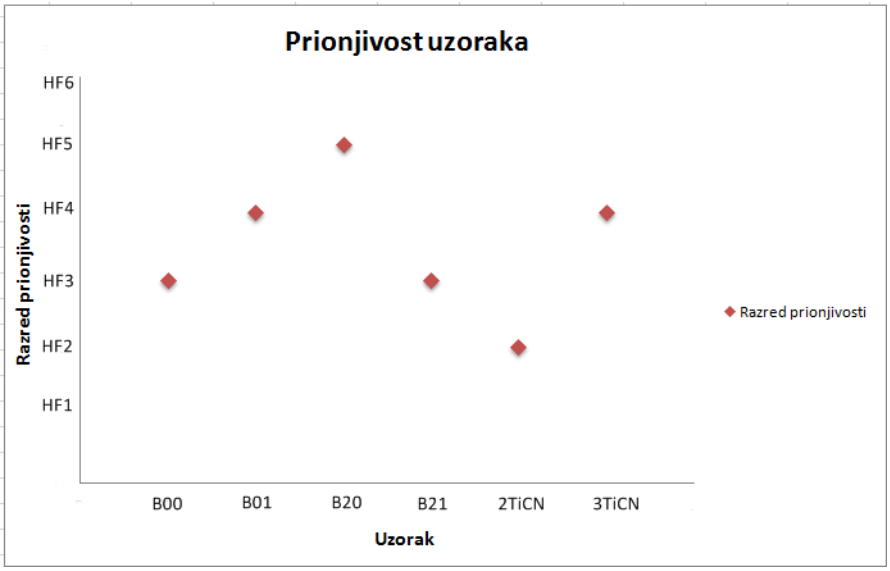
Najbolja prionjivost uočena je kod **2TiCN** uzorka (slika 54. e)), gdje su uočljive samo radijalne pukotine oko otiska, te se prionjivost TiCN prevlake na uzorku **2TiCN**, odnosno, martenzitom čeliku može smatrati vrlo dobrom (HF2 razred).

Nešto manje dobra prionjivost uočena je kod uzorka **B00** (slika 54. a)) i uzorka **B21** (slika 54. d)). Kod uzorka **B00** prisutne su cirkularne pukotine, dok su kod uzorka **B21** prisutne radijalne pukotine, ali i lagana delaminacija prevlake. Takva prionjivost ovih uzoraka, odnosno TiCN i TiAlSiN prevlaka koje se nalaze na alatnom čeliku za topli rad, smatra se dobrom (HF3 razred).

Kod uzoraka **B01** (slika 54. b)), i **3TiCN** (slika 54. f)), prevladavaju cirkularne pukotine, ali i djelomična delaminacija prevlake. Stoga se prionjivost uzorka **B01**, odnosno, TiCN prevlake na alatnom čeliku za topli rad, te prionjivost uzorka **3TiCN**, odnosno, TiCN prevlake na martenzitnom čeliku, smatra lošijom, ali još uvijek zadovoljavajućom (HF4 razred).

Najlošija prionjivost uočena je kod uzorka **B20** (slika 54. d)) gdje su prisutne znatne delaminacije, stoga prionjivost TiN prevlake na alatnom čeliku u ovom slučaju nije zadovoljavajuća (HF5 razred).

Radi jednostavnije preglednosti, rezultati prionjivosti svih uzoraka prikazani su na slici 55.



Slika 55. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka na uzorcima

9.9 Ispitivanje debljine prevlake

9.9.1 Ispitivanje debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice

Na svojstva prevlake, osim osnovnog materijala, sami utjecaj ima i sama prevlaka, odnosno njezina debljina. U ovom radu, debljina TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka određena je na dva načina, a jedan od njih je metoda utiskivanja kuglice ili kalotest, prema normi ISO EN 1071.

Cilj metode, koja je detaljnije opisana u poglavlju 6.5, je stvaranje kratera u obliku kalote na uzorku, i postupak se provodi sve dok kuglica ne probije prevlake. Mjerenje otiska provjerava se optičkom mjernom opremom, a sama preciznost postupka, a time i kvalitetan otisak, ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva, ali i opremi za mjerenje otiska (kalote) na površini uzorka.

Debljina prevlake izračunata je prema izrazu:

$$e_d = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad [\mu m] \qquad (1)$$

Pri čemu je,
e_d- debljina prevlake,
D- promjer vanjskog prstena,
d- promjer unutarnjeg prstena,
R- polumjer kuglice,

odnosno, upravo onako kako je opisano i navedeno u poglavlju 6.5.1.

Metoda utiskivanja kuglice, odnosno, kalotest, provedena je u Laboratoriju za toplinsku obradu, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, na uređaju TRIBOtechnic Calotester (slika 31.), dok je debljina prevlake izmjerena pomoću svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51F u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta

strojarstva i brodogradnje. Debljina je mjerena na svih 6 uzoraka, a na svakom uzorku provedena su tri mjerenja.

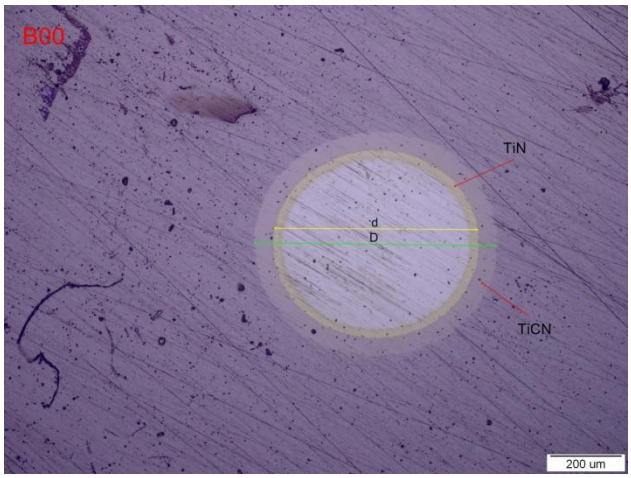
Na uzorcima **B00**, **B01**, **B20**, **B21** te **2TiCN** ispitivanje je provedeno uz sljedeće parametre:

- Brzina vrtnje kuglice – 500 okr/min,
- Trajanje trošenja prevlake kalotestom – 20 s,
- Promjer kuglice – 20 mm.

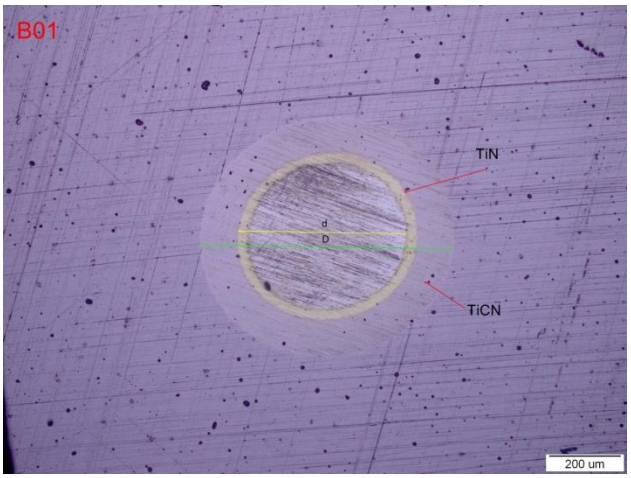
Na uzorku **3TiCN** ispitivanje je provedeno uz sljedeće parametre:

- Brzina vrtnje kuglice – 500 okr/min,
- Trajanje trošenja prevlake kalotestom – 40 s,
- Promjer kuglice – 40 mm.

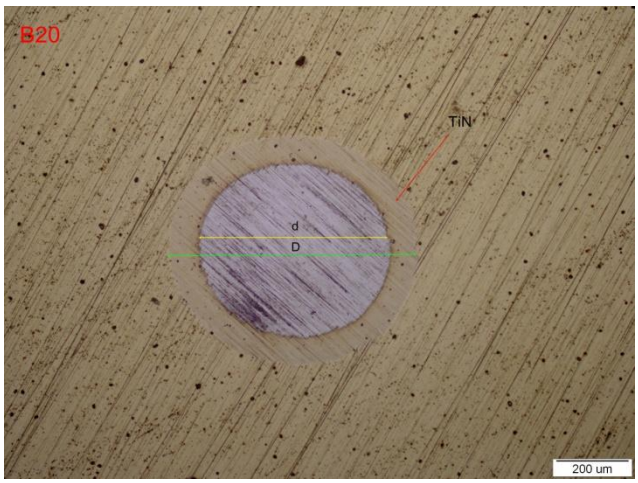
Nakon provedenih ispitivanja kalotestom mjerna mjesta su snimljena na svjetlosnom mikroskopu, te su izmjereni tragovi trošenja, odnosno, promjeri otisaka. Dio rezultata prikazuje slika 56., dok se ostale slike, odnosno rezultati nalaze u prilogu P.4.



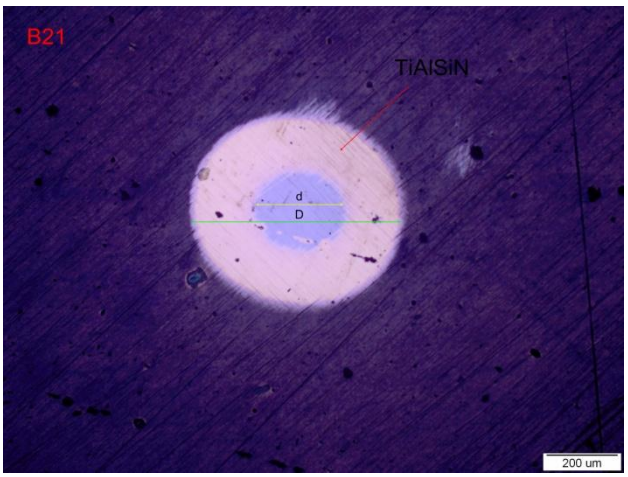
a)



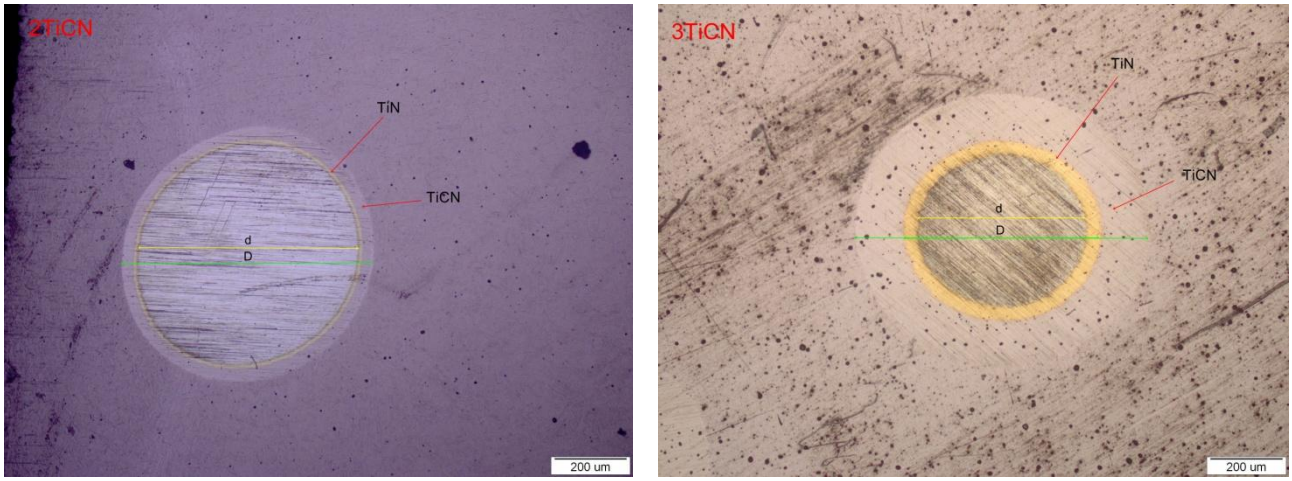
b)



c)



d)



e) f)

Slika 56. Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN

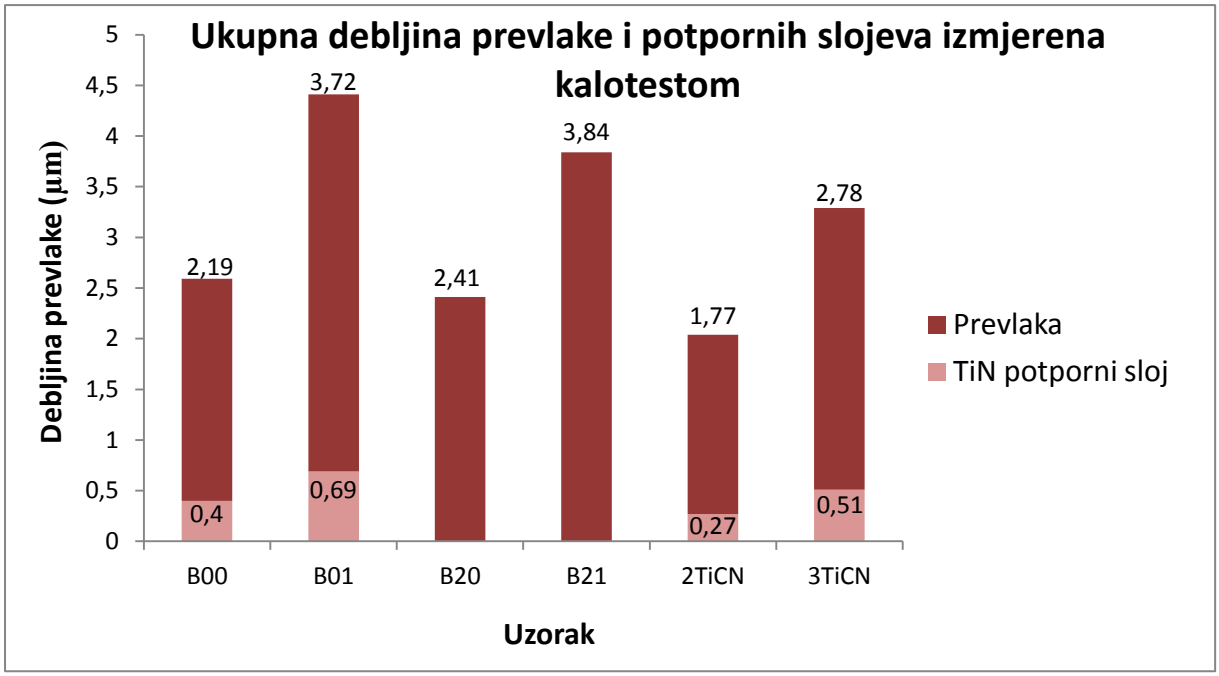
Na ovim slikama može se uočiti različitost prevlaka. Naime na uzorak **B00** (slika 55. a)), kao i na uzorke **B01** (slika 55. b)), **2TiCN** (slika 55. e)) te **3TiCN** (slika 55. f)) nanesena je gradijentna TiCN prevlaka, stoga je kod tih uzoraka prisutan TiN sloj, kao potporni sloj za prionjivost prevlake i taj sloj je karakteristične zlatno žute boje. Na **B20** uzorak nanesena je TiN prevlaka, i isti sloj, zlatno žute boje, vidljiv je pod c) na slici 55. Na uzorak **B2**1 nakon TiAlN i TiSiN potpornog sloja, nanesen je TiAlSiN sloj, a isti je vidljiv pod d) na slici 55.

Prema izrazu (1) određene su debljine TiN potpornog sloja, koji je prisutan kod **B00**, **B01**, **2TiCN** i **3TiCN** uzoraka, te ukupne debljine prevlaka (tablica 20.)

Tablica 20. Debljina TiN potpornog sloja, TiN, TiCN i TiAlSiN prevlaka na čelicima X37CrMoV5-1 i X22CrMoV12-1

	Broj mjerenja	**1**	**2**	**3**		**1**	**2**	**3**		
Uzorak	**Sloj**	***D* (µm)**			**D_{sr} (µm)**	***d* (µm)**			**d_{sr} (µm)**	***E* (µm)**
B00	**TiCN (+TiN)**	675,99	703,96	625,17	**668,37**	530,01	565,14	468,96	**521,37**	**2,19**
	TiN	522,51	571,29	530,70	**551,50**					**0,40**
B01	**TiCN (+TiN)**	644,95	691,34	610,17	**648,82**	347,89	426,77	278,31	**350,99**	**3,72**
	TIN	421,22	483,63	362,89	**422,58**					**0,69**
B20	**TiN**	624,83	606,07	660,30	**630,40**	448,16	406,21	503,42	**452,60**	**2,41**
B21	**TiAlSiN**	553,21	559,70	549,45	**554,29**	154,85	189,63	236,70	**193,73**	**3,84**
2TiCN	**TiCN (+TiN)**	701,91	573,33	666,78	**647,34**	609,49	471,69	497,96	**526,38**	**1,77**
	TiN	619,04	501,02	519,79	**546,62**					**0,27**
3TiCN	**TiCN (+TiN)**	797,41	804,91	762,28	**788,20**	422,92	425,65	409,28	**419,28**	**2,78**
	TIN	509,55	522,86	489,06	**507,16**					**0,51**

Na temelju dobivenih rezultata koji su prikazani u tablici 20., vidljivo je kako debljine slojeva, uz mala odstupanja, radi preciznosti mjerenja, odgovaraju ciljanoj debljini, koja se je željela postići postupcima prevlačenja. Na temelju rezultata iz tablice 20. konstruirani su histogrami debljina slojeva prikazanih na slici 57.



Slika 57. Ukupna debljina prevlake i potpornih slojeva izmjerena kalotestom

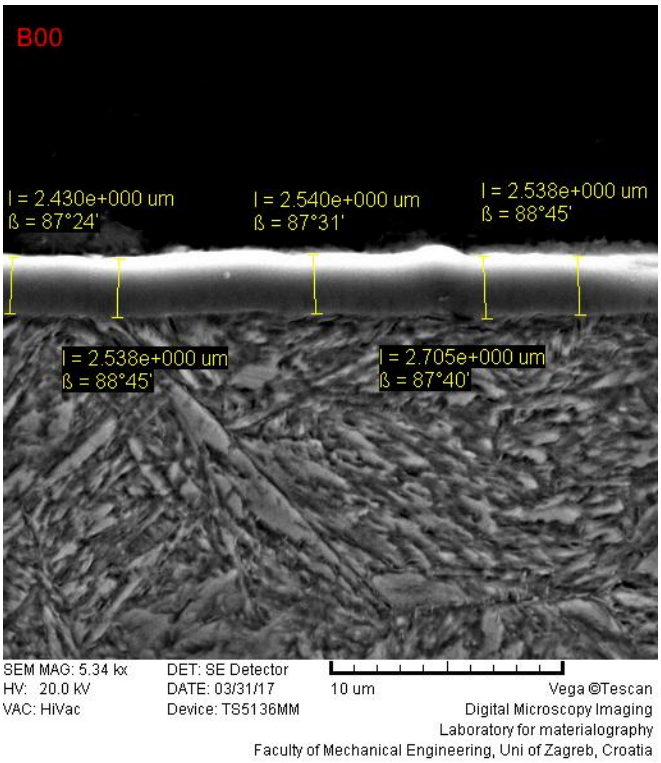
Ukupna, prosječna, debljina prevlake TiCN prevlake uključujući i potporni sloj, kod uzorka **B00** iznosi 2,19 µm. Kod uzorka **B01** prosječna debljina TiCN prevlake sa potpornim slojem iznosi 3,72 µm. Prosječna debljina kod uzorka **B20**, na kojega je nanesen samo TiN sloj, iznosi 2,41 µm, dok ukupna, prosječna debljina **B21** uzorka, na kojega je na nanesena višeslojna TiAlSiN prevlaka iznosi 3,84 µm. Kod **2TiCN** uzorka ukupna, prosječna debljina TiCN prevlake sa potpornim slojem iznosi 1,77 µm, dok kod **3TiCN** uzorka, ukupna prosječna debljina prevlake iznosi 2,78 µm.

9.9.2 Ispitivanje debljine prevlake SEM-om

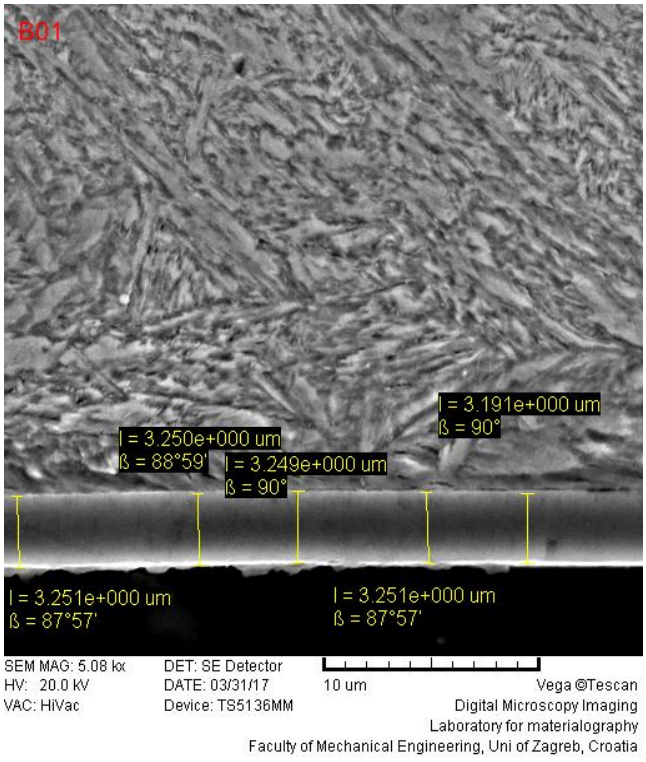
Osim kalotestom, debljinu prevlake, koje su nanesene na pojedine uzorke, moguće je ispitati i pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, koji je detaljnije opisan u potpoglavlju 6.2.2.1.

Mjerenje debljine TiN, TiCN te TiAlSiN prevlaka na uzorcima provedeno je u Laboratoriju za materijalografiju, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, u Zagrebu skenirajućim elektronskim mikroskopom marke TESCAN 5136mm VEGA.

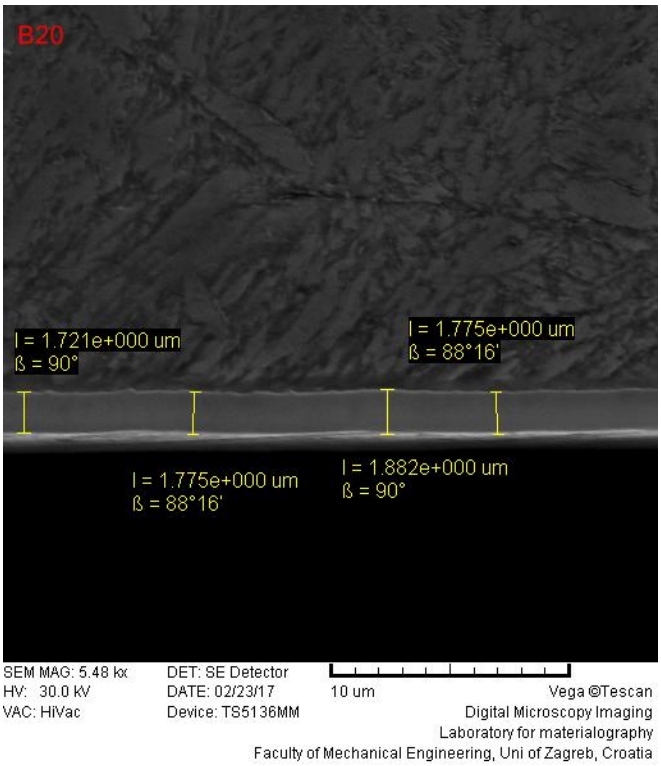
Na slikama, koje se nalaze pod slikom 58., prikazane su prevlake s mjerama pojedinih uzoraka.


B00
l = 2.430e+000 um
ß = 87°24'
l = 2.540e+000 um
ß = 87°31'
l = 2.538e+000 um
ß = 88°45'
l = 2.538e+000 um
ß = 88°45'
l = 2.705e+000 um
ß = 87°40'
SEM MAG: 5.34 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

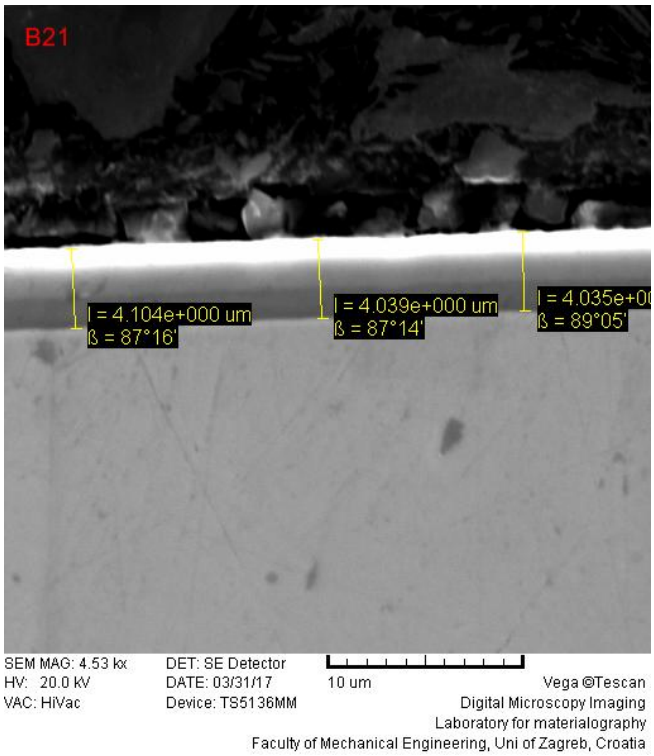
a)


B01
l = 3.191e+000 um
ß = 90°
l = 3.250e+000 um
ß = 88°59'
l = 3.249e+000 um
ß = 90°
l = 3.251e+000 um
ß = 87°57'
l = 3.251e+000 um
ß = 87°57'
SEM MAG: 5.08 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

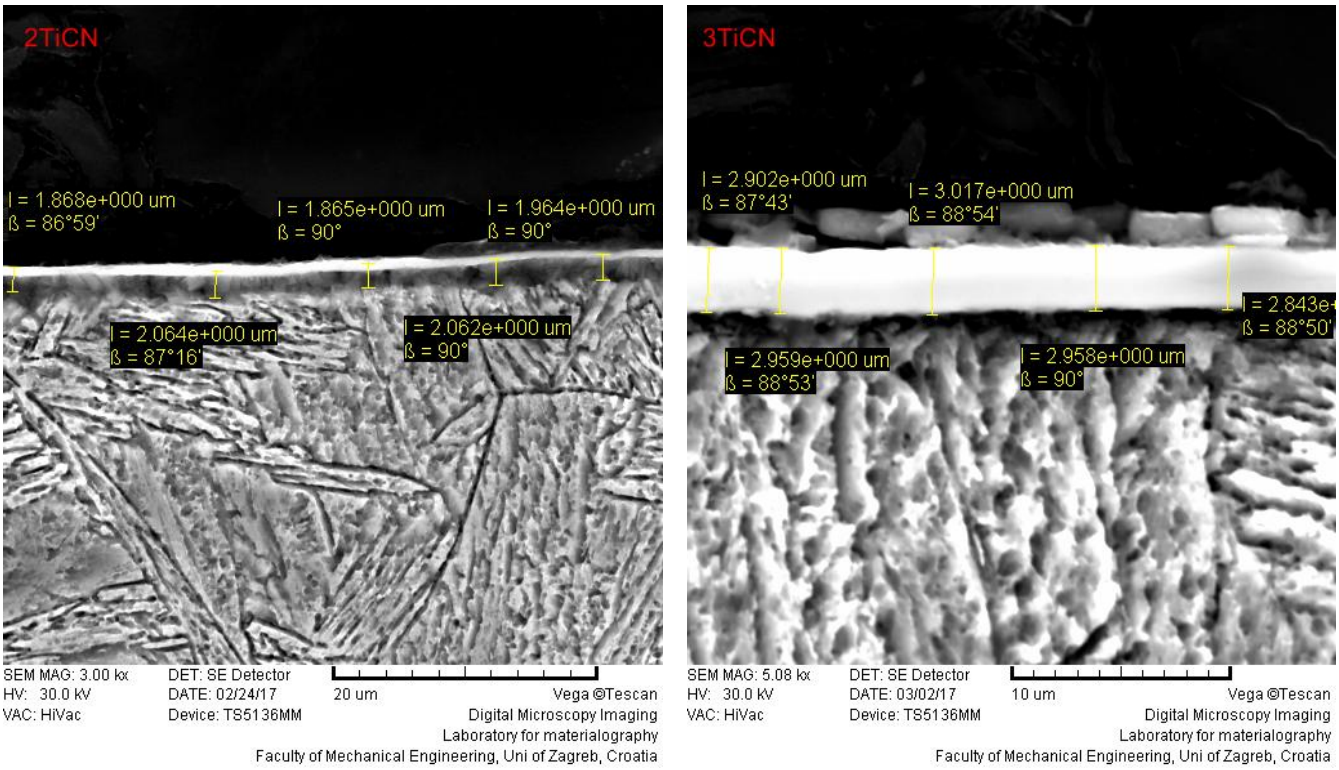
b)


B20
l = 1.721e+000 um
ß = 90°
l = 1.775e+000 um
ß = 88°16'
l = 1.775e+000 um
ß = 88°16'
l = 1.882e+000 um
ß = 90°
SEM MAG: 5.48 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 02/23/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

d)


B21
l = 4.104e+000 um
ß = 87°16'
l = 4.039e+000 um
ß = 87°14'
l = 4.035e+0
ß = 89°05'
SEM MAG: 4.53 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 03/31/17
Device: TS5136MM
10 um
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Laboratory for materialography
Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

e)



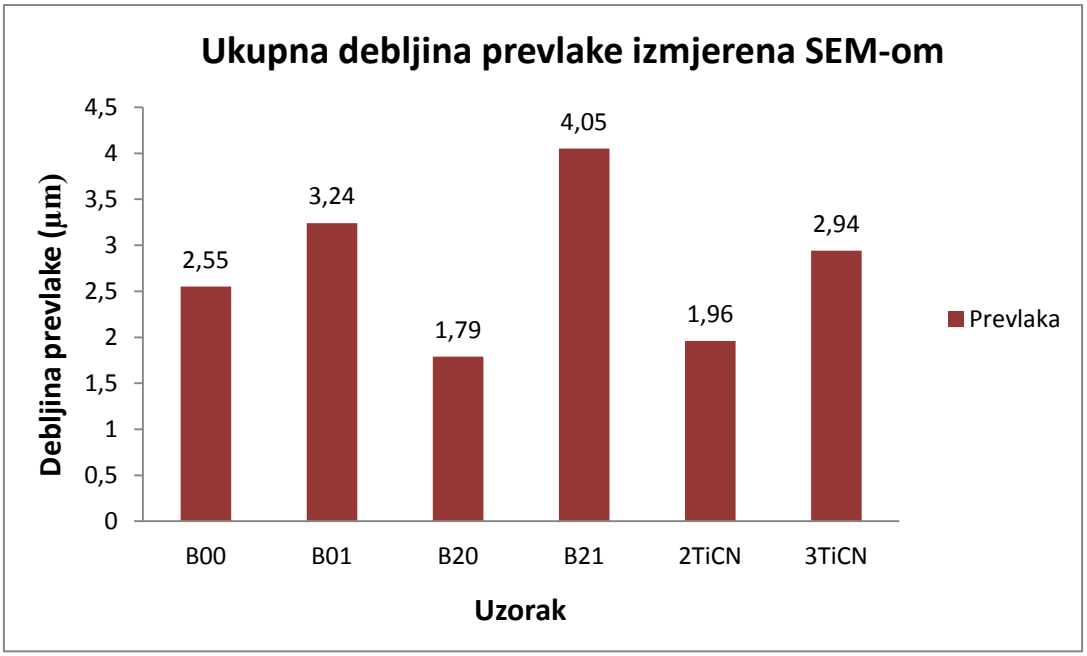
e) f)

Slika 58. Ispitivanje debljine prevlake SEM-om na uzorku: a) B00, b) B01, c) B20, d) B21, e) 2TiCN, f) 3TiCN

Skenirajućim elektronskim mikroskopom, odnosno SEM-om, rezultati koji su dobiveni mjerenjem debljine prevlake na pojedinim uzorcima, također odgovaraju planiranoj debljini pojedinih prevlaka, koje su se željele postići postupcima prevlačenja.

Ukupna, prosječna, debljina prevlake TiCN prevlake uključujući i potporni sloj, kod uzorka **B00** iznosi 2,55 µm. Kod uzorka **B01** prosječna debljina TiCN prevlake sa potpornim slojem iznosi 3,24 µm. Prosječna debljina kod uzorka **B20**, na kojega je nanesen samo TiN sloj, iznosi 1,79 µm, dok ukupna, prosječna debljina **B21** uzorka, na kojega je na nanesena višeslojna TiAlSiN prevlaka iznosi 4,05 µm. Kod **2TiCN** uzorka ukupna, prosječna debljina TiCN prevlake sa potpornim slojem iznosi 1,96 µm, dok kod **3TiCN** uzorka, ukupna prosječna debljina prevlake iznosi 2,94 µm.

I za ovaj postupak mjerenja debljine, na temelju rezultata, odnosno prosječnih debljina prevlaka, konstruiran je histogram koji se nalazi na slici 59.



Slika 59. Ukupna debljina prevlake izmjerena SEM-om

Uvidom rezultata mjerenja debljine prevlake kod oba dva postupka mjerenja, vidljivo je kako postoje neke razlike kod mjerenja. Kod mjerenja debljine prevlaka kalotestom uočljivo je kako kod uzoraka koji sadrže gradijentnu TiCN prevlaku, debljina TiN potpornog sloja se razlikuje od uzorka do uzorka. Bez obzira na različitost dobivenih rezultata, čija su mjerenja provedena kalotestom i SEM-om, ne mora značiti da je postupak prevlačenja proveden nepravilno, jer kod oba dva postupka, rezultati mjerenja jako ovise o preciznosti mjerenja.

9.10 Ispitivanje na elektrokemijsku koroziju

U ovom eksperimentalnom dijelu, provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja na uzorcima. DC elektrokemijskim tehnikama određeni su korozijski potencijal E_{corr}, gustoća korozijske struje j_{corr} i brzina korozije v_{coor} dok su AC tehnikom, točnije EIS-om, određeni ekvivalentni električni krugovi koji najbolje opisuju stanje i pojave na površini radne elektrode u ispitnom elektrolitu.

Ispitivanja na elektrokemijsku koroziju provedena su na uzorcima **B00**, **B01**, **B20**, **B21**, **2TiCN** i **3TiCN**, odnosno na čelicima sa prevlakom, ali i na čelicima bez prevlake, odnosno **X37CrMoV5-1** alatnom čeliku za topli rad te na **X22CrMoV12-1**, tj. martenzitnom čeliku, radi usporedbe postojanosti na koroziju. Površina uzoraka na kojima su se provodila ispitivanja iznosila je 1 cm^2.

Ulazni parametri uzoraka, koji su bili potrebni za elektrokemijska ispitivanja, su gustoća i ekvivalentna masa uzoraka, i isti podaci prikazani su u tablici 21.

Tablica 21. Ulazni parametri uzoraka za elektrokemijska ispitivanja

Uzorak	Ekvivaletna masa, g	Gustoća, g/cm^2
X37CrMoV5-1 čelik	27,92	7,7
B00	27,92	7,7
B01	27,92	7,7
B20	27,92	7,7
B21	27,92	7,7
X22CrMoV12-1 čelik	27,92	7,7
2TiCN	27,92	7,7
3TiCN	27,92	7,7

Elektrokemijska DC ispitivanja, kao i elektrokemijska AC ispitivanja, provedena su pomoću ispitne ćelije i pomoću uređaja, potenciostata/galvanostata VersaSTAT 3, u Laboratoriju za zaštitu materijala, na Zavodu za zavarene konstrukcije, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Analiza svih podataka odrađena je u programskom paketu VersaStudio.

Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) potencijala +0,242 prema standardnoj vodikovoj elektrodi dok su za pomoćne elektrode korištene grafitne elektrode. Kao ispitni medij korištena je 3,5 %-tna NaCl temperature 20±2°C.

Na slici 60. prikazana je ispitna ćelija sa ispitnim uzorkom.

Slika 60. Ispitna ćelija

9.10.1 Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}

Korozijski potencijal E_{corr}, kao funkcija vremena pri sobnoj temperaturi, određen je uranjanjem uzoraka u elektrolit na sobnoj temperaturi i uz pomoć referentne elektrode (ZKE). Vrijeme ispitivanja korozijskog ispitivanja trajalo je 1800 sekundi, odnosno 30 minuta. Izmjerene vrijednosti korozijskog potencijala prikazane su u tablici 22.

Tablica 22. Korozijski potencijali E_{coor} uzoraka

Uzorak	E_{corr}, mV
X37CrMoV5-1 čelik	-524
B00	-600
B01	-622
B20	-487
B21	-421
X22CrMoV12-1	-761
2TiCN	-744
3TiCN	-455

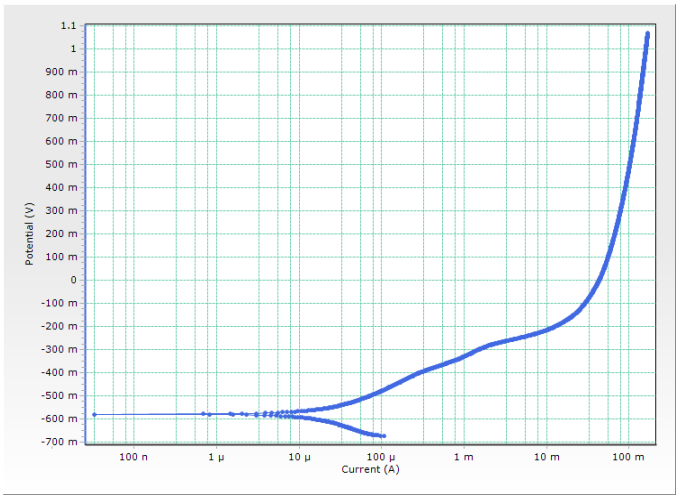
Negativne vrijednosti dobivenih korozijskih potencijala ukazuju na površinsku aktivnost, odnosno na koroziju uzoraka u ispitnom elektrolitu. Iz ovih rezultata vidljivo je kako martenzitni **X22CrMoV12-1** čelik najbolje korodira u 3,5%-tnom NaCl ispitnom mediju, dok uzorak **B21**, odnosno alatni čelik za topli rad prevučen sa TiAlSiN prevlakom, najslabije korodira u ispitnom mediju.

9.10.2 Ciklička polarizacija

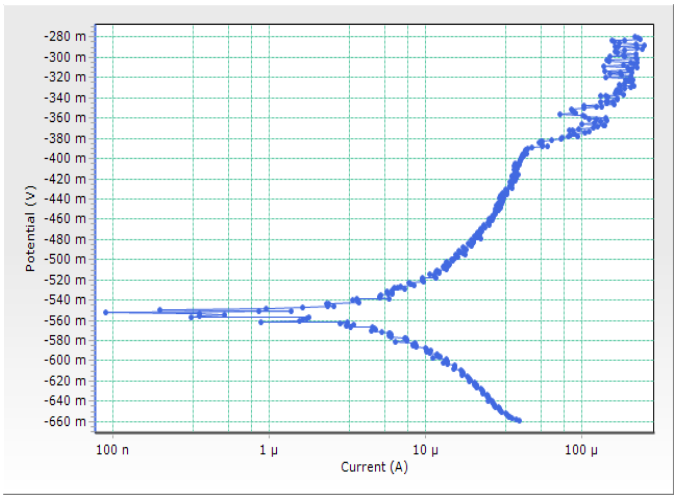
Kao što je rečeno u potpoglavlju 7.1.1.2, ciklička polarizacija je metoda elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga, tj. rupičaste korozije, u primjenjenoj korozivnoj sredini.

I ova metoda provedena je uranjanjem uzoraka u elektrolit 3,5% NaCl na sobnoj temperaturi 20±2°C uz pomoć referentne elektrode SCE, u trajanju od 15 minuta, odnosno 900 sekundi i uz povrat potencijala od 1,2 V .

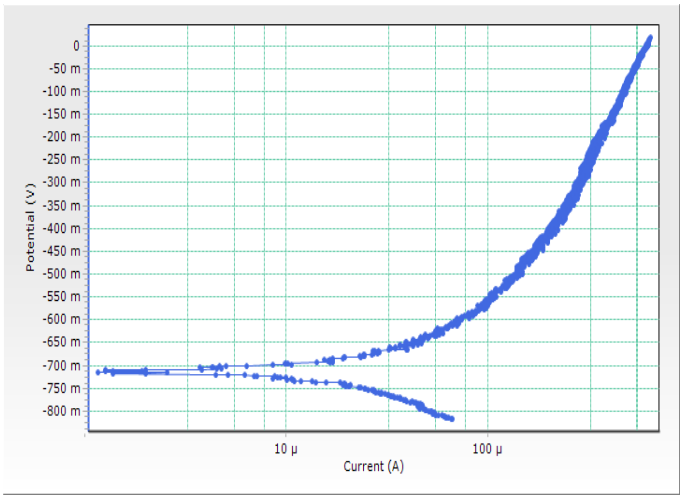
Na slici 61. prikazane su krivulje cikličkih polarizacija uzoraka.


Potential (V)
Current (A)

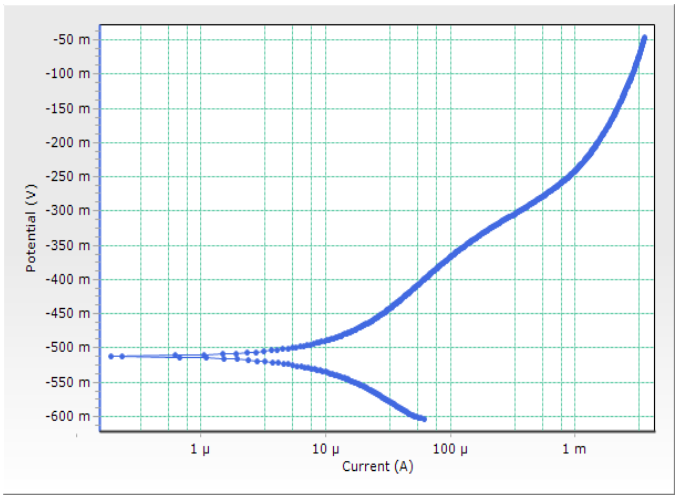
a)


Potential (V)
Current (A)

b)

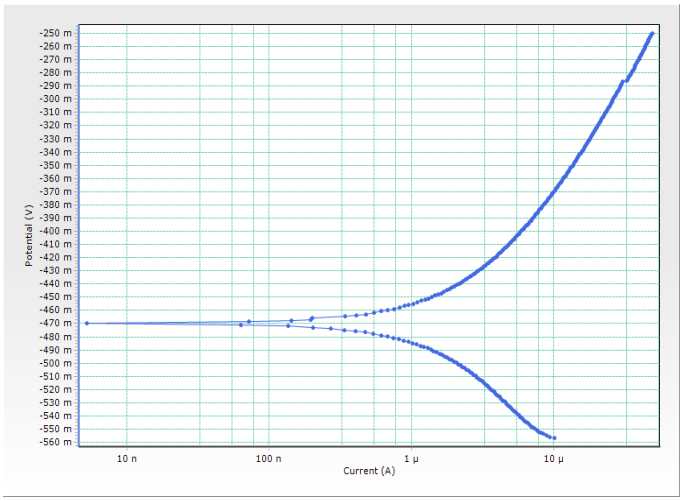

Potential (V)
Current (A)

c)

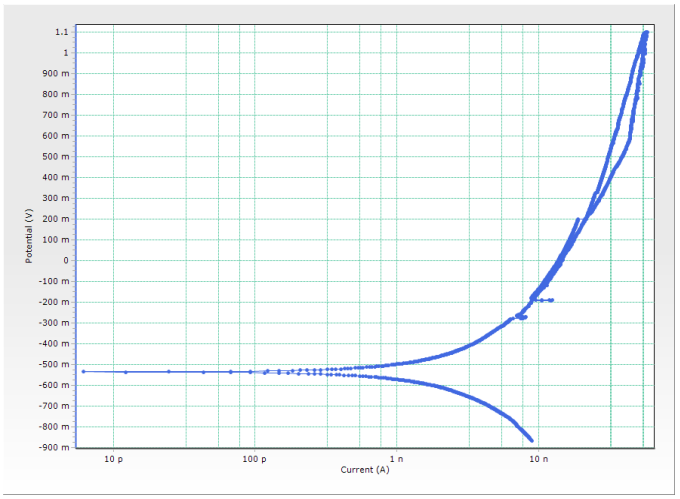

Potential (V)
Current (A)

d)

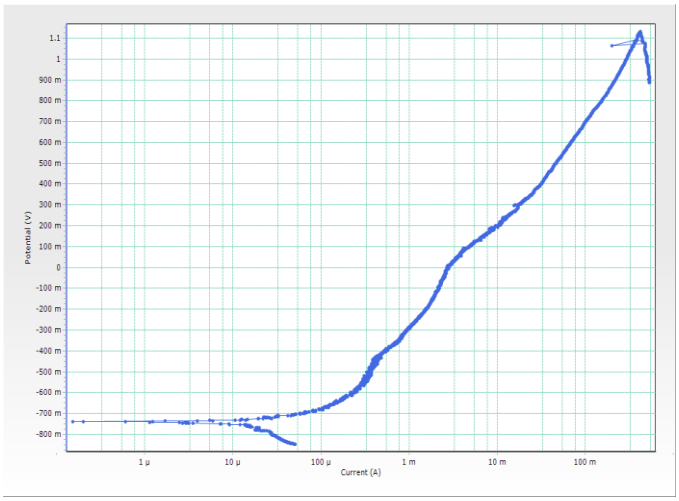
.


Potential (V)
Current (A)

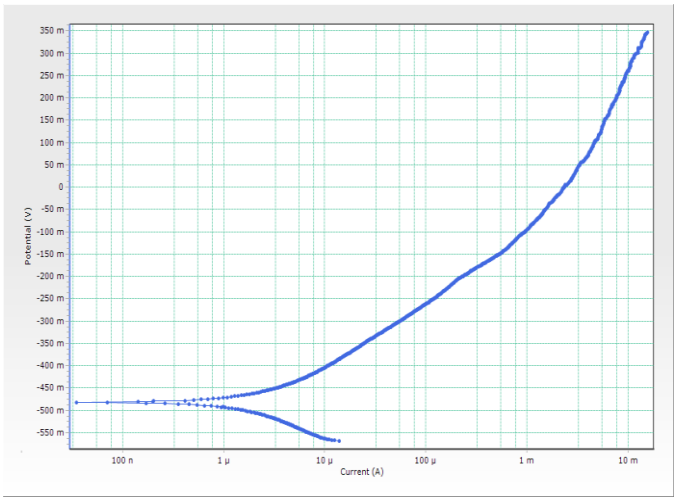
e)


Potential (V)
Current (A)

f)



g)



h)

Slika 61. Krivulje cikličkih polarizacija uzoraka: a) X37CrMoV5-1 čelika, b) B00, c) B01, d) B20, e) B21čelika, f) X22CrMoV12-1, g) 2TiCN, h) 3TiCN

Kod alatnog čelika za topli rad, **X37CrMoV5-1**, iz krivulje (slika 61. a)) može se uočiti kako se čelik otapa kod niskih potencijala, odnosno sklon je pojavi opće korozije.

Krivulja za uzorak **B00** (slika 61. b)), tj. X37CrMoV5-1 alatni čelik prevučen sa TiCN prevlakom, pokazuje sklonost uzorka pojavi pitinga radi naglog porasta struje, odnosno, uzorak pokazuje sklonost pojavi rupičaste korozije.

Za uzorak **B01** (slika 61. c)), tj. X37CrMoV5-1 alatni čelik prevučen sa TiCN prevlakom, iz krivulje je uočljivo kako uzorak ne pokazuje sklonost nastanku pitova, struja stalno raste, i prema tome uzorak nije sklon pojavi rupičaste korozije.

Kod uzorka **B20**, tj. X37CrMoV5-1 alatnog čelika prevučenog sa TiN prevlakom, iz krivulje (slika 61. d)) je uočljivo kako se uzorak otapa kod niskog potencijala, odnosno sklon je pojavi opće korozije.

Za uzorak **B21**, tj. X37CrMoV5-1 alatni čelik prevučen sa TiAlSiN prevlakom, iz krivulje (slika 61. e)) je uočljivo kako struja stalno raste, i nema naznake pojavi pitinga, odnosno sklonosti pojave rupičastoj koroziji.

Iz krivulje za martenzitni čelik, **X22CrMoV12-1** (slika 61. f)) uočljivo je da čelik pokazuje sklonost repasivaciji, odnosno zaštitnom potencijalu za točkastu koroziju, stoga je ovaj čelik otporan na rupičastu koroziju, ali je istovremeno podložan općoj koroziji, radi otapanja pri niskim potencijalima.

Krivulja za uzorak **2TiCN** (slika 61. g)), tj. X22CrMoV12-1 martenzitni čelik prevučen sa TiCN prevlakom, pokazuje sklonost uzorka pojavi opće korozije, radi toga što se uzorak dosta otapa kod niskih potencijala.

Za uzorak **3TiCN**, tj. X22CrMoV12-1 martenzitni čelik prevučen sa TiCN prevlakom, iz krivulje (slika 61. h)) je uočljivo kako se uzorak otapa kod niskih potencijala, stoga je sklon pojavi opće korozije.

U konačnici, kada se govori o sklonosti uzoraka pojavi pitova, odnosno, pojavi rupičaste korozije, iz krivulja se uočava kako je samo uzorak **B00** sklon pojavi rupičaste korozije, dok uzorci **B01** i **B21** nisu skloni pojavi iste. **X37CrMoV5-1** čelik, uzorak **B20**, **X22CrMoV12-1** čelik, **2TiCN** i **3TiCN** uzorak skloni su pojavi opće korozije, radi otapanja slojeva pri niskim potencijalima.

9.10.3 Određivanje brzine korozije i gustoća korozijske struje

Metodom cikličke polarizacije, osim što se je odredila sklonost uzoraka prema rupičastoj koroziji, ali i prema općoj koroziji, također su se odredile i vrijednosti parametara korozije, odnosno, brzina korozije v_{coor} i gustoća korozijske struje j_{corr}.

Pomoću programskog paketa VersaStudio, dobivene su vrijednosti parametara korozije, koje su očitane iz krivulja i rezultati istih prikazani su u tablici 23.

Tablica 23. Brzina korozije v_{coor} i gustoća korozijske struje j_{corr}

Uzorak	v_{coor} (mmpy)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_{anodni} (mV/dec)	$\beta_{katodni}$ (mV/dec)
X37CrMoV5-1 čelik	0,4	0,03669	199230	265890
B00	0,05	4,473	1650	476
B01	0,4	34,39	277	271
B20	0,22	19,23	212	197
B21	0,024	2,031	134979	144000
X22CrMoV12-1 čelik	$8{,}86 \cdot 10^{-5}$	0,00748	1200	1300
2TiCN	0,19	16,75	16	244
3TiCN	0,0033	0,002797	129	154

gdje je:

v_{corr} - brzina korozije,
j_{corr} – gustoća korozijske struje,
β_{anodni} - nagib anodnog pravca (odsječak u linearnom dijelu),
$\beta_{katodni}$ - nagib katodnog pravca (odsječak u linearnom dijelu).

Ispitivanja su pokazala kako najmanju brzinu korozije ima martenzitni **X22CrMoV12-1** čelik (v_{kor}=0,0000886 mmpy), dok najveću brzinu korozije imaju alatni čelik za topli rad, tj. **X37CrMoV5-1** čelik (v_{kor}=0,4 mmpy), te uzorak **B01** (v_{kor}=0,4 mmpy), odnosno alatni čelik za topli rad prevučen sa TiCN prevlakom.

9.10.4 Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopija (EIS)

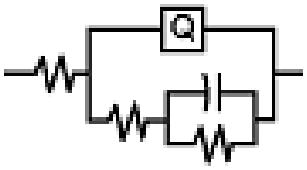
EIS mjerenja također su provedena pomoću potenciostata/galvanostata VersaSTAT 3 u Laboratoriju za zaštitu materijala, na Zavodu za zavarene konstrukcije, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. I ovdje je kao ispitni elektrolit korištena 3,5%-tna NaCl otopina, radna elektroda je uzorak ispitne površine 1 cm^2, kao referenta elektroda koristila se zasićena kalomel eletktroda (ZKE) dok su za pomoćne elektrode upotrijebljene grafitne elektrode. Sama impedancija kretala se u rasponu od 10 000 kHz do 0,01 kHz.

Analiza podataka odrađena je u programskom paketu VersaStudio, pomoću softvera ZSimpWin 3.60.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu. Nyquistov dijagram pokazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije *Z*'' o realnoj komponenti *Z*' za svaku pojedinu frekvenciju, dok Bodeov dijagram prikazuje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije i frekvencije.

Nakon dobivenih mjerenja za svako ispitivanje odabran je električni model koji najbolje opisuje dijagrame. Rezultati su prikazani na slijedećim slikama, dijagramima i u tablicama.

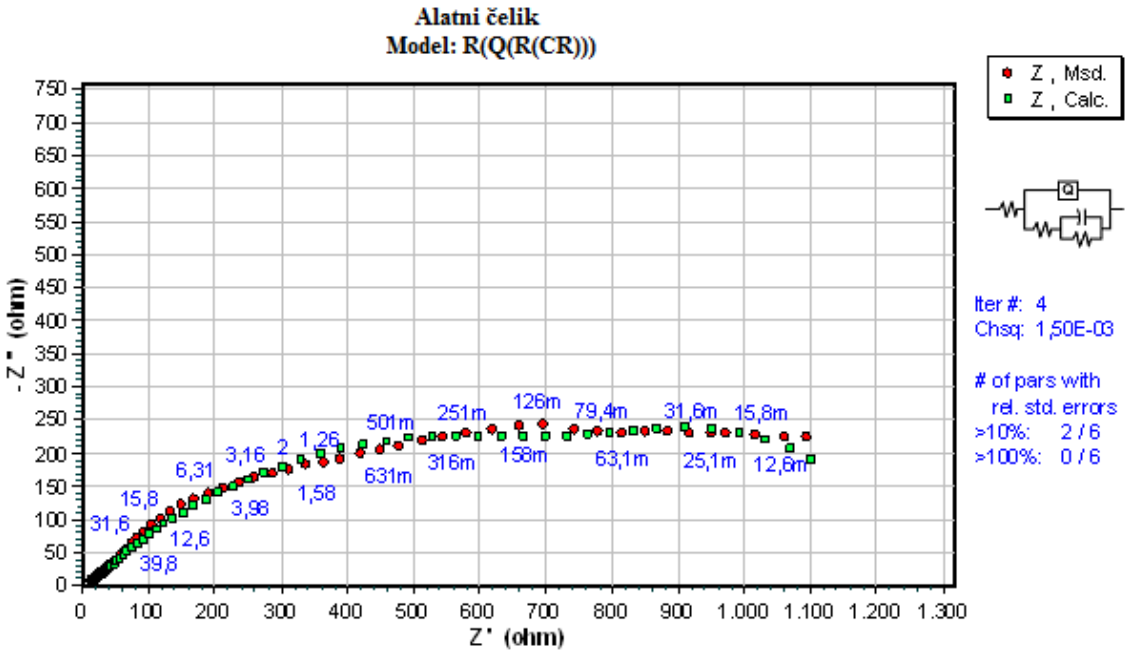
Za alatni čelik za topli rad **X37CrMoV5-1**, te za uzorke **B00, B01, B20 i B21** dobivene rezultate najbolje opisuje R(Q(R(CR))) model koji je prikazan na slici 62.



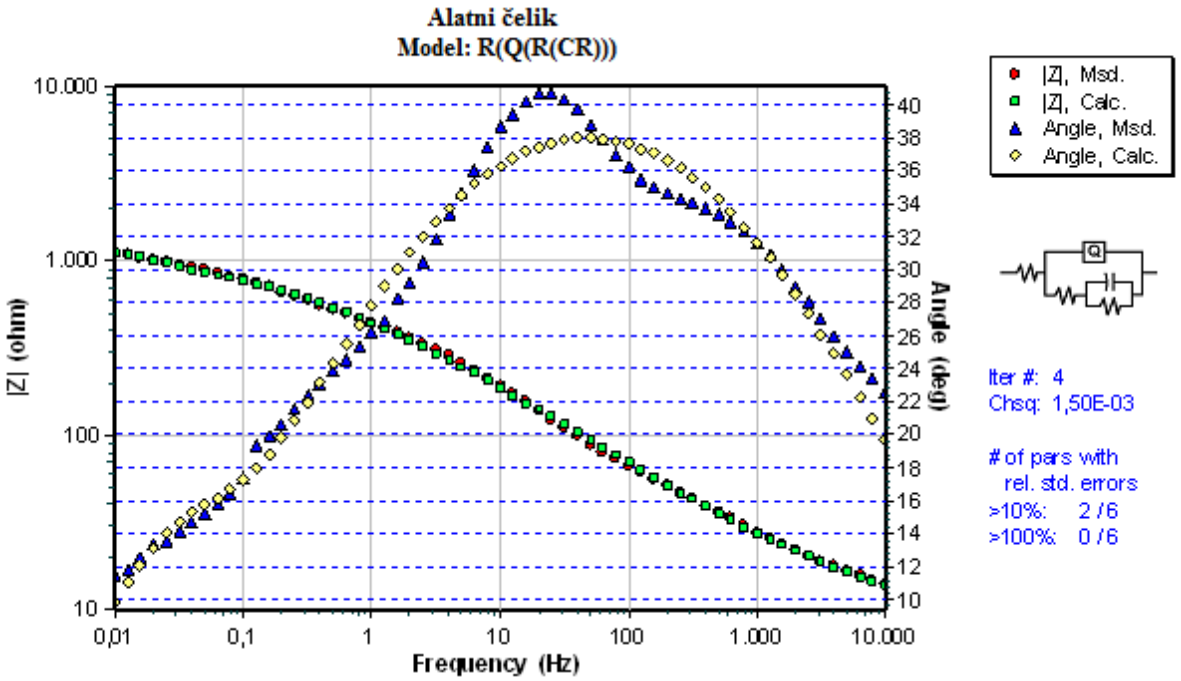
Slika 62. Model R(Q(R(CR)))

Model R(Q(R(CR))) sastoji se od tri otpora, koji u ovom slučaju predstavljaju otpor elektrolita, otpor oksidnog filma, tj. prevlake te otpor osnovnog materijala. Nadalje, sastoji se od jednog konstantno faznog elementa *Q*, koji predstavlja kapacitet osnovnog materijala, te se sastoji od jednog kondenzatora, odnosno kapaciteta *C*, koji predstavlja kapacitet oksidnog filma, tj. prevlake.

Za **X37CrMoV5-1** čelik rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 63. i slici 64.

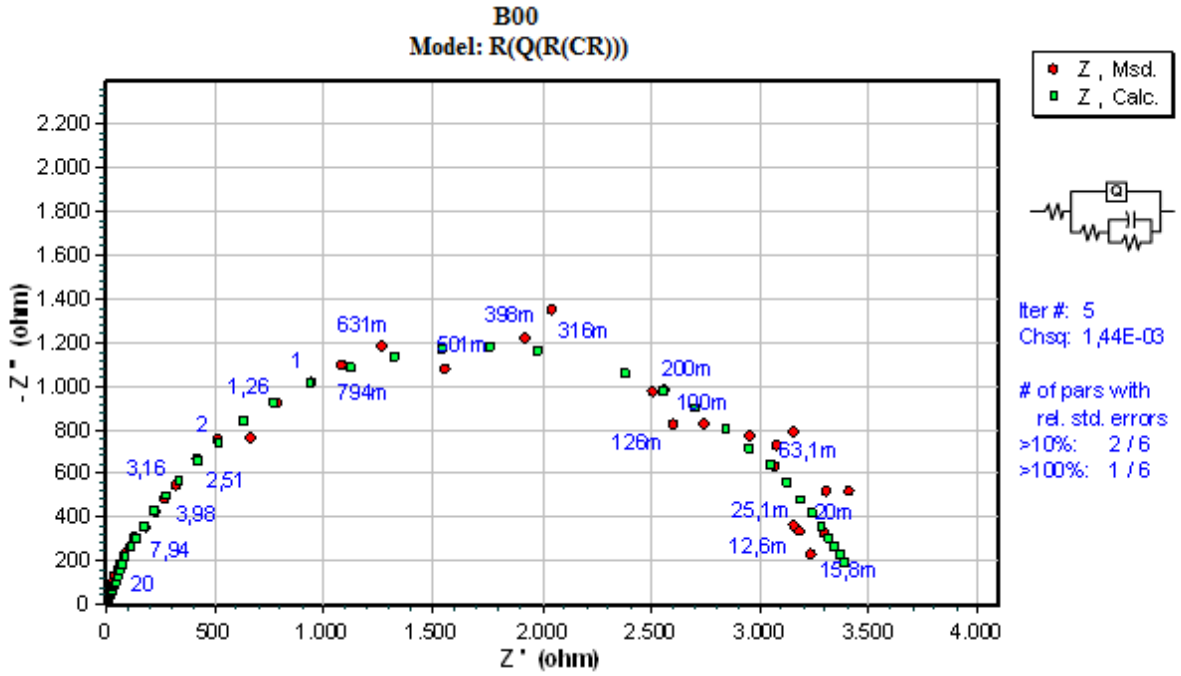


Slika 63. Nyquistov dijagram za alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1

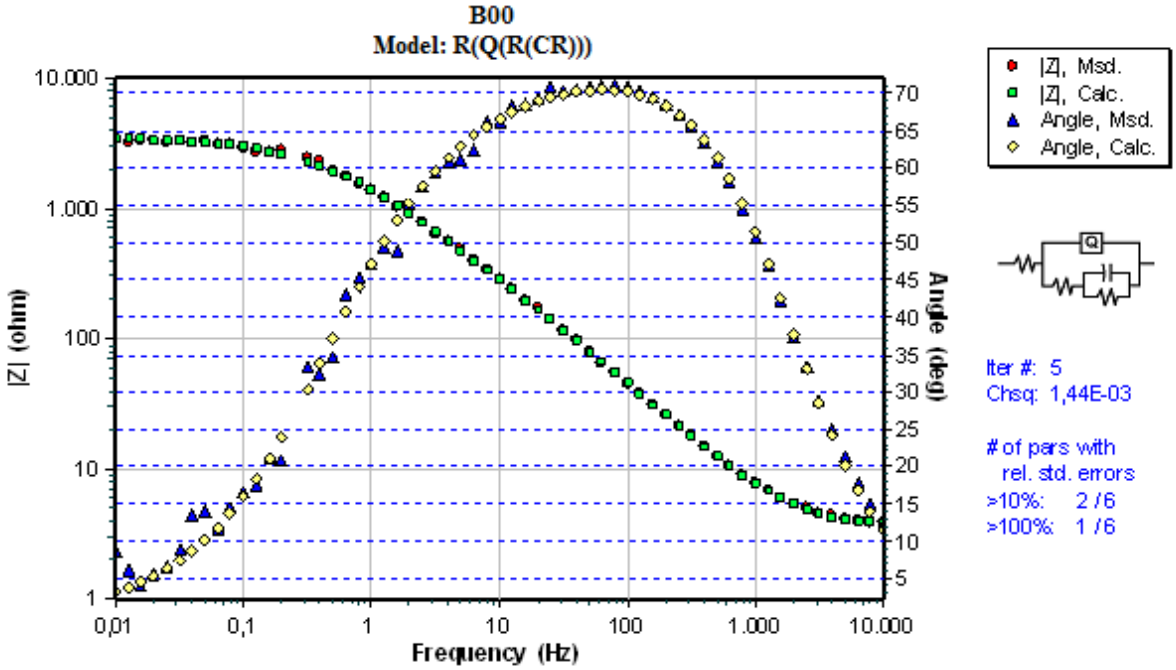


Slika 64. Bodeov dijagram za alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1

Za **B00** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 65. i slici 66.

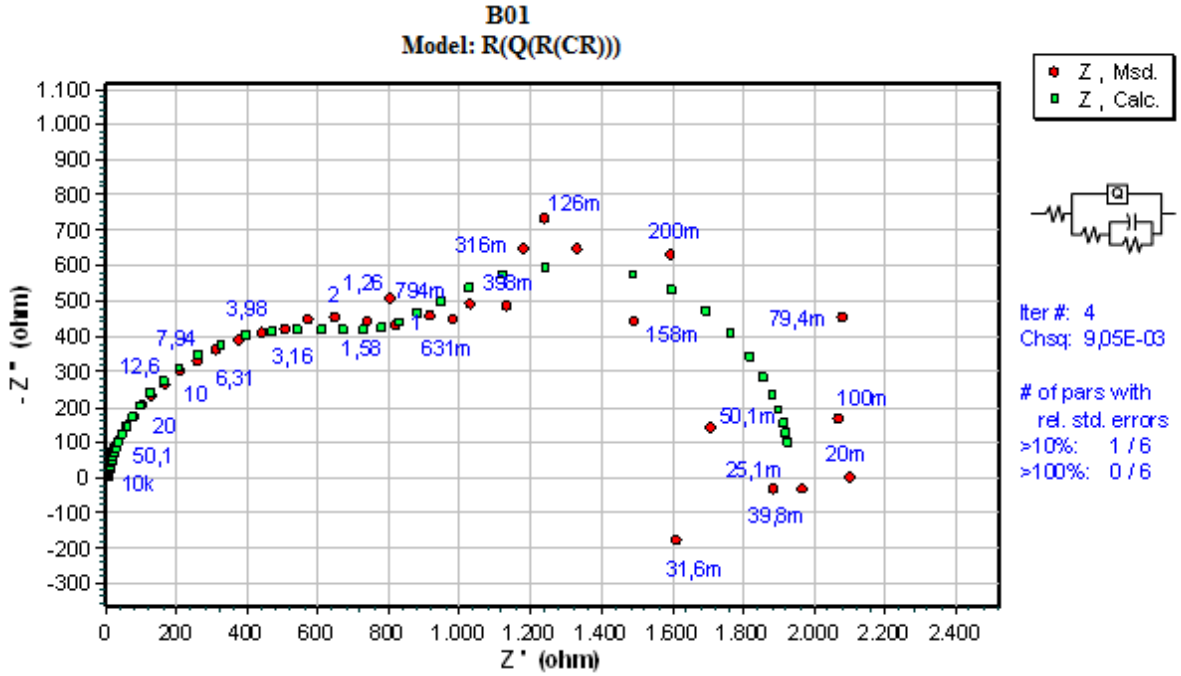


Slika 65. Nyquistov dijagram za uzorak B00

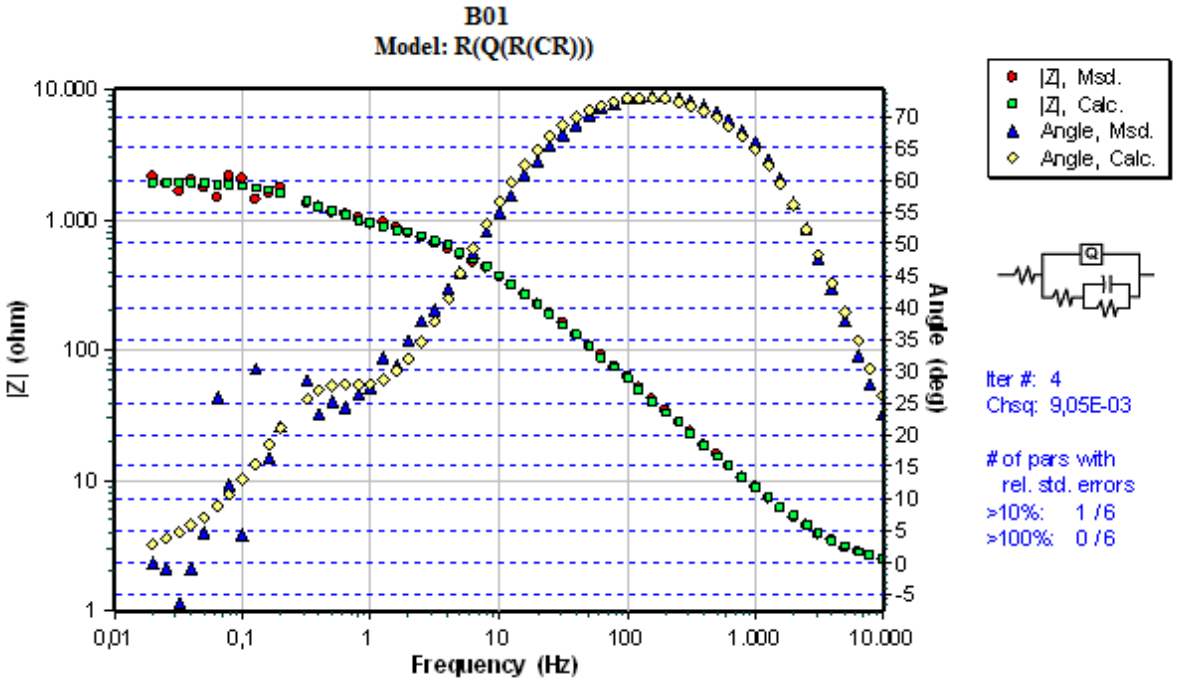


Slika 66. Bodeov dijagram za uzorak B00

Za **B01** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 67. i slici 68.

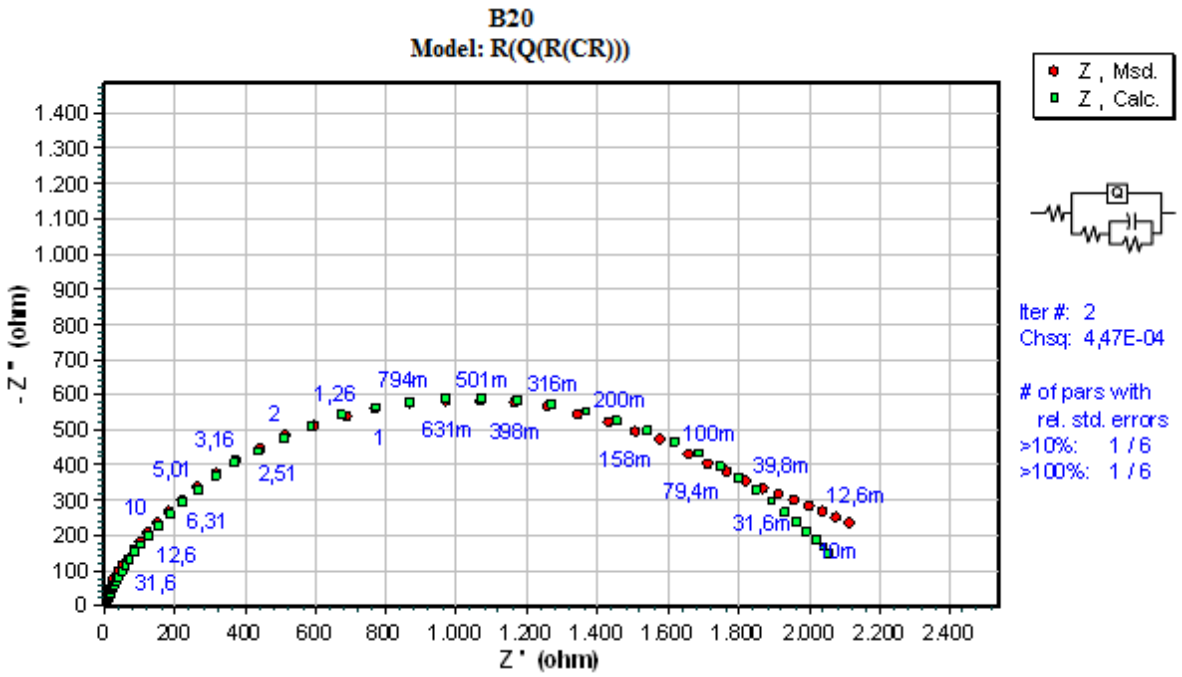


Slika 67. Nyquistov dijagram za uzorak B01

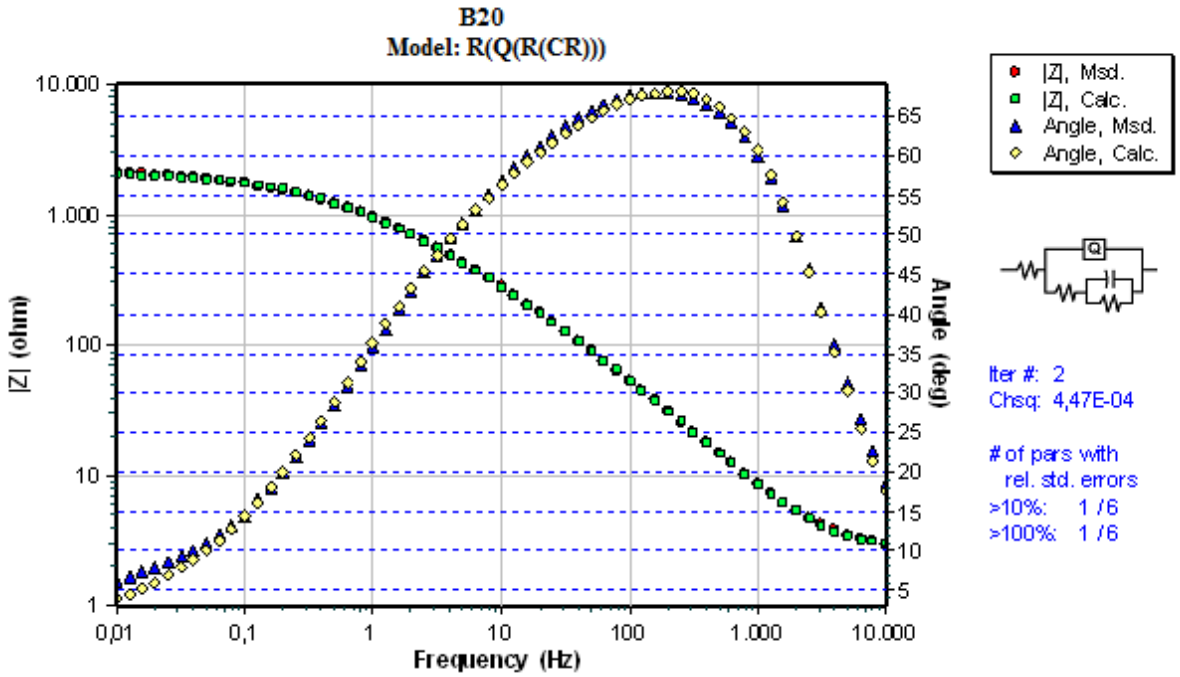


Slika 68. Bodeov dijagram za uzorak B01

Za **B20** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 69. i slici 70.

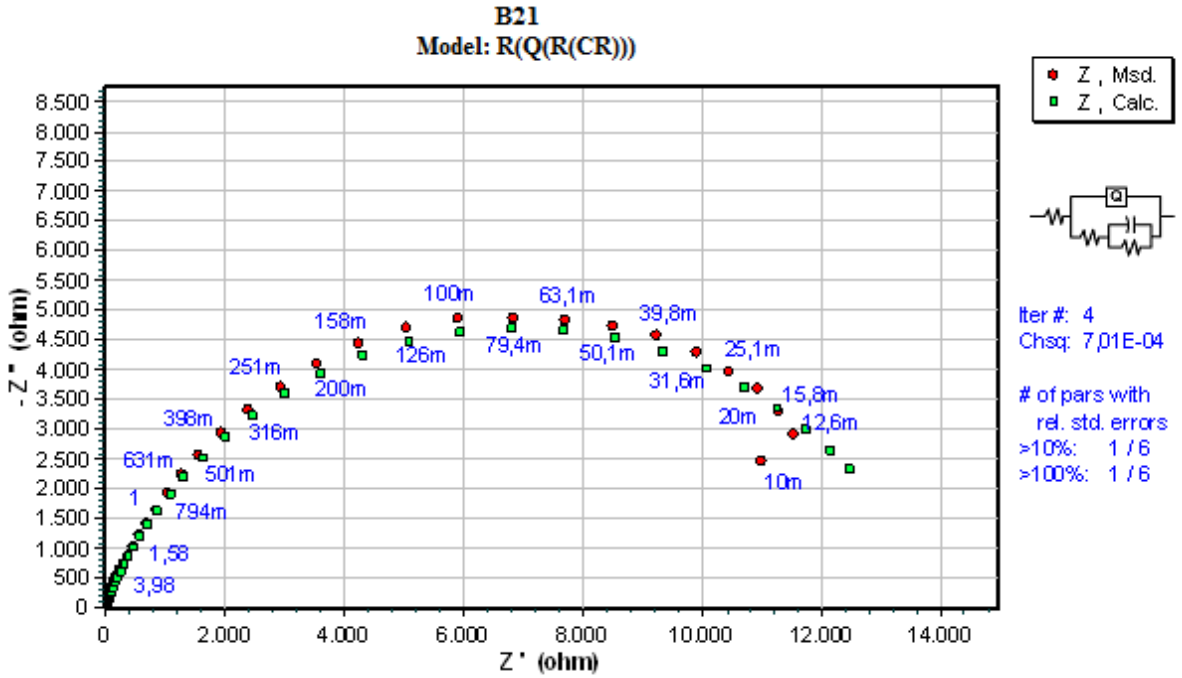


Slika 69. Nyquistov dijagram za uzorak B20

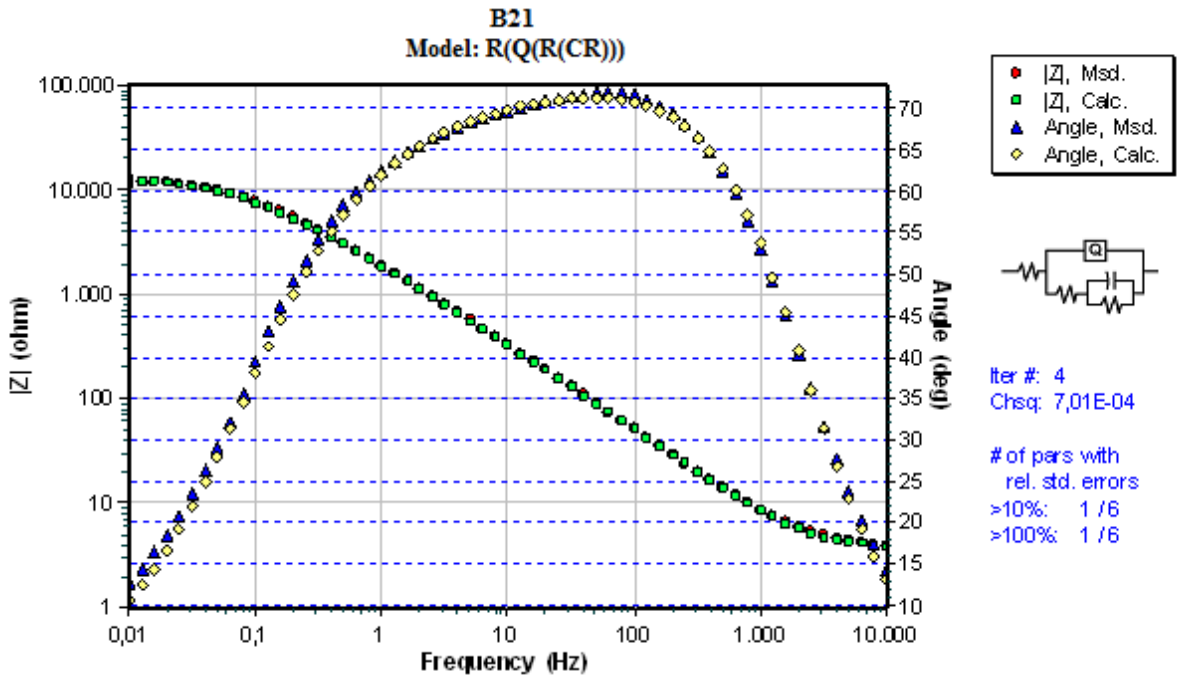


Slika 70. Bodeov dijagram za uzorak B20

Za **B21** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 71. i slici 72.



Slika 71. Nyquistov dijagram za uzorak B21



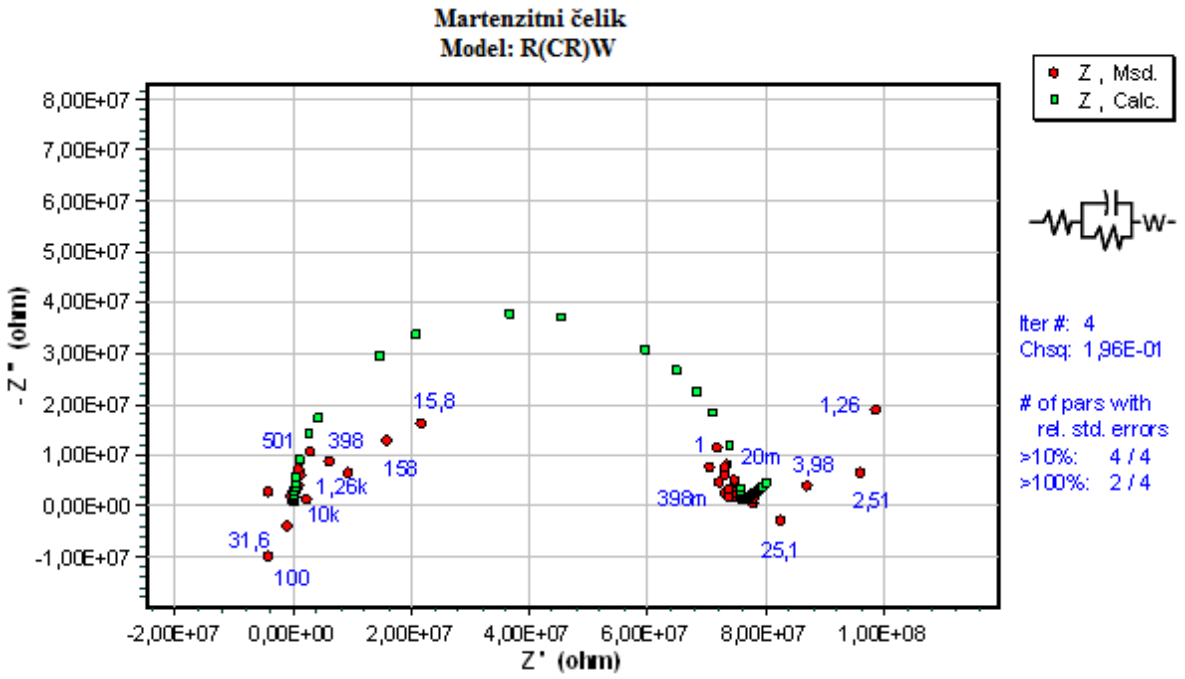
Slika 72. Bodeov dijagram za uzorak B21

Za martenzitni nehrđajući čelik, **X22CrMoV12-1** dobivene rezultate najbolje opisuje model R(CR)W, koji je prikazan na slici 73.

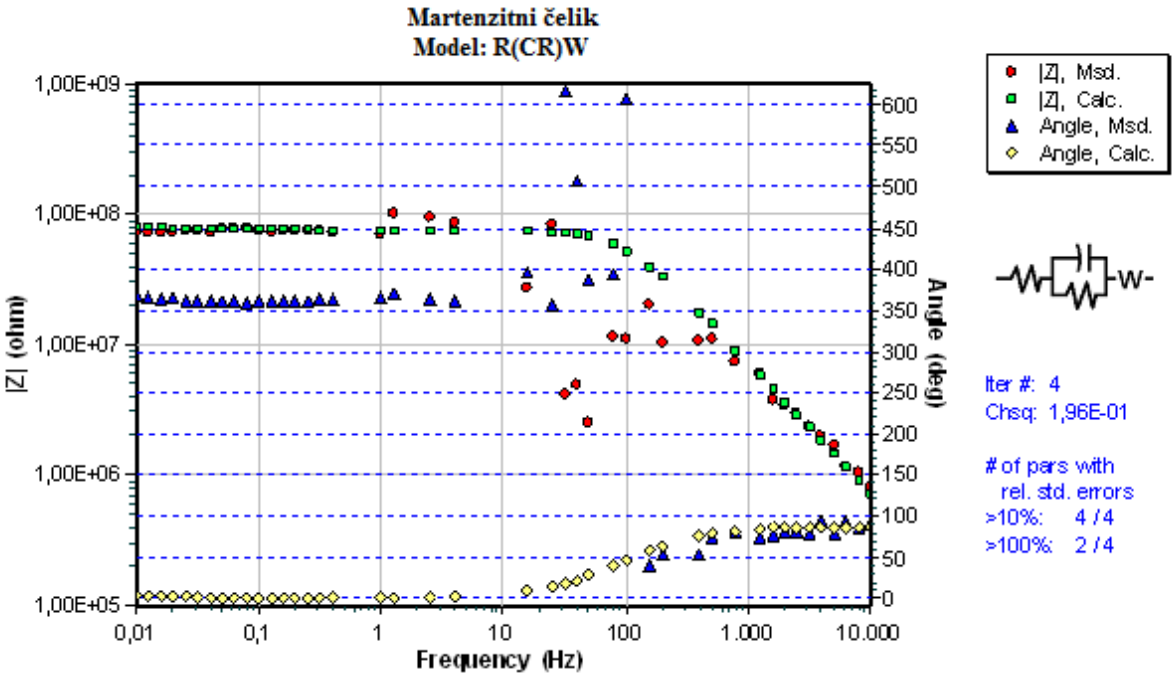
Slika 73. Model R(CR)W

Model R(CR)W sastoji se od 2 otpora, koji u ovom slučaju predstavljaju otpor elektrolita i otpor osnovnog materijala. Nadalje, sastoji se od jednog kondenzatora, odnosno kapaciteta *C*, koji predstavlja kapacitet oksidnog filma, te se sastoji od koeficijenta *W*, odnosno difuzijskog koeficijenta kroz oksidni film.

Za **X22CrMoV12-1** čelik rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 74. i slici 75.

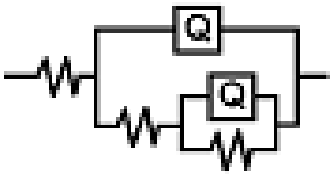


Slika 74. Nyquistov dijagram za martenzitni nehrđajući čelik X22CrMoV12-1



Slika 75. Bodeov dijagram za martenzitni nehrđajući čelik X22CrMoV12-1

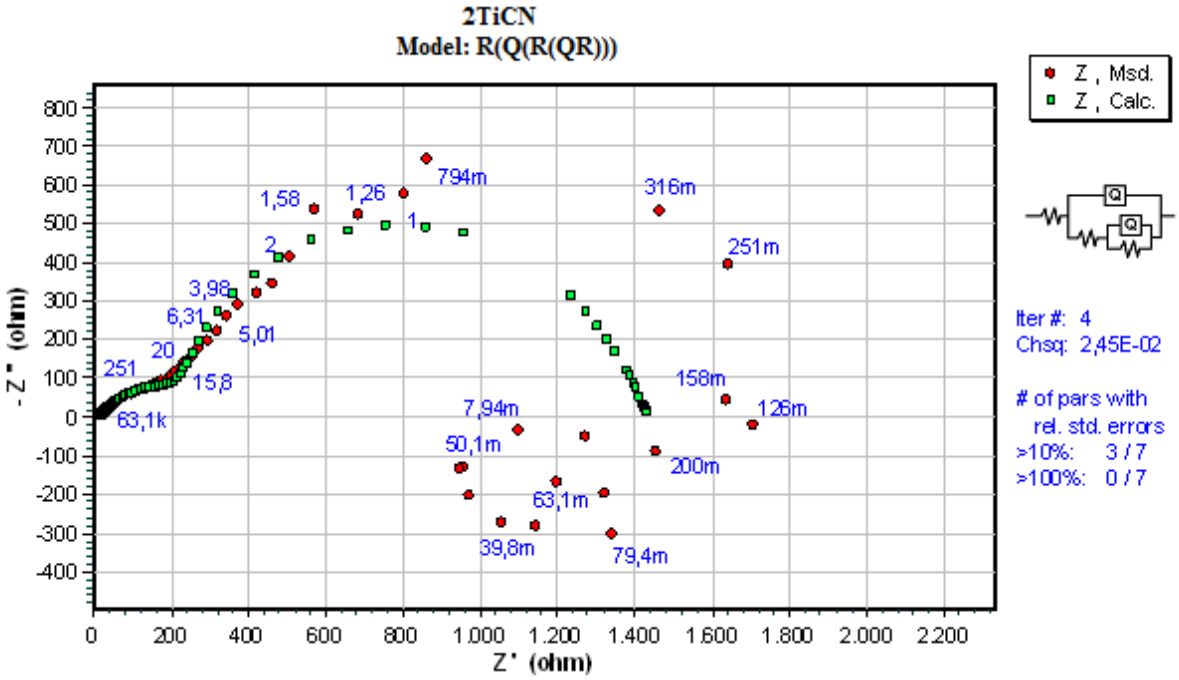
Za uzorke **2TiCN**, te **3TiCN** dobivene rezultate najbolje prikazuje model R(CR)W, koji je prikazan na slici 76.



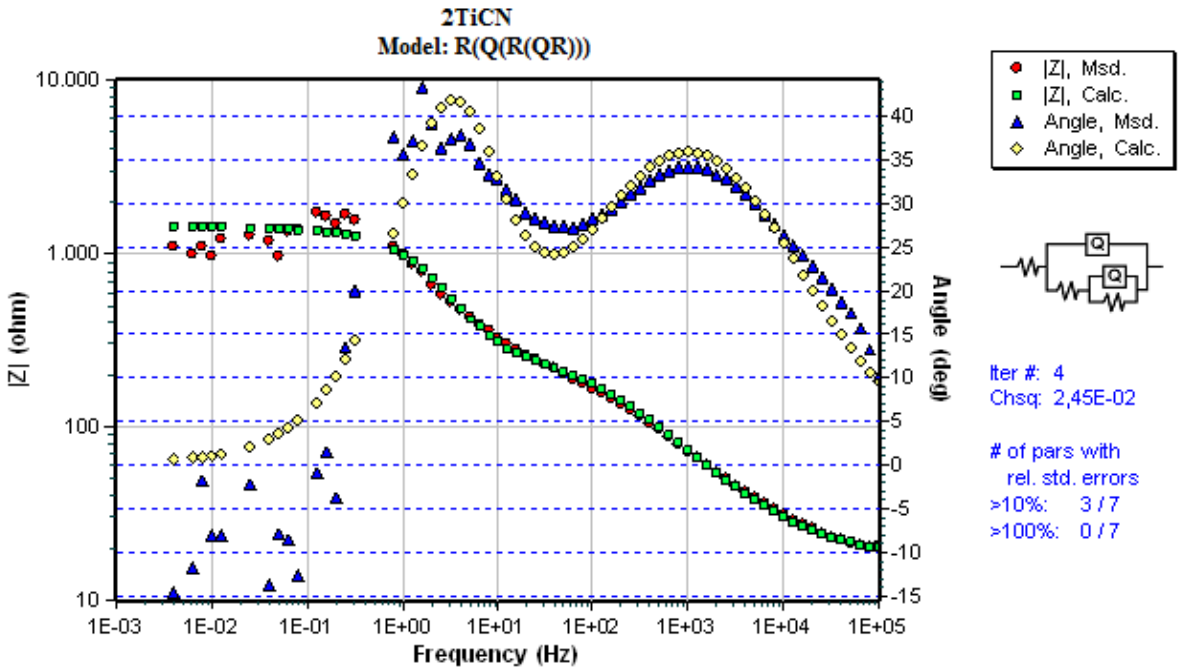
Slika 76. Model R(Q(R(QR)))

Model R(Q(R(QR))) sastoji se od tri otpora, koji u ovom slučaju predstavljaju otpor elektrolita, otpor oksidnog filma, tj. prevlake te otpor osnovnog materijala. Također, model se sastoji od dva parametra konstantno faznog elementa *Q* koji predstavljaju kapacitet površine osnovnog materijala te kapacitet oksidnog sloja, tj. prevlake.

Za **2TiCN** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 77. i slici 78.

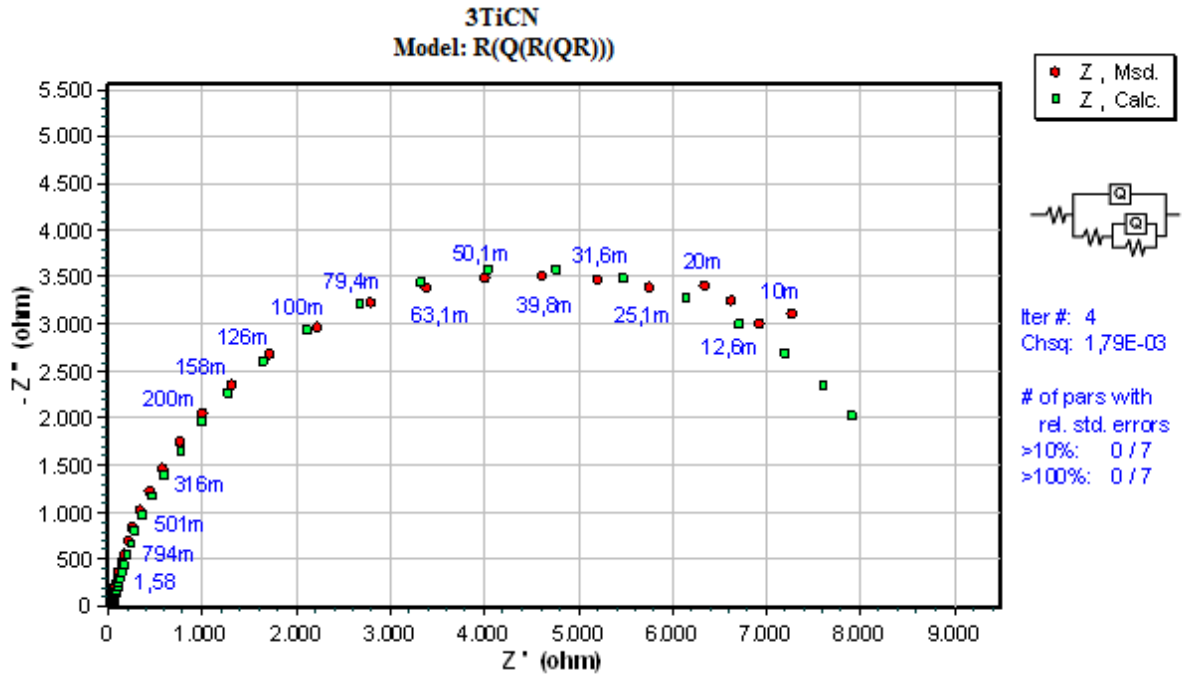


Slika 77. Nyquistov dijagram za uzorak 2TiCN

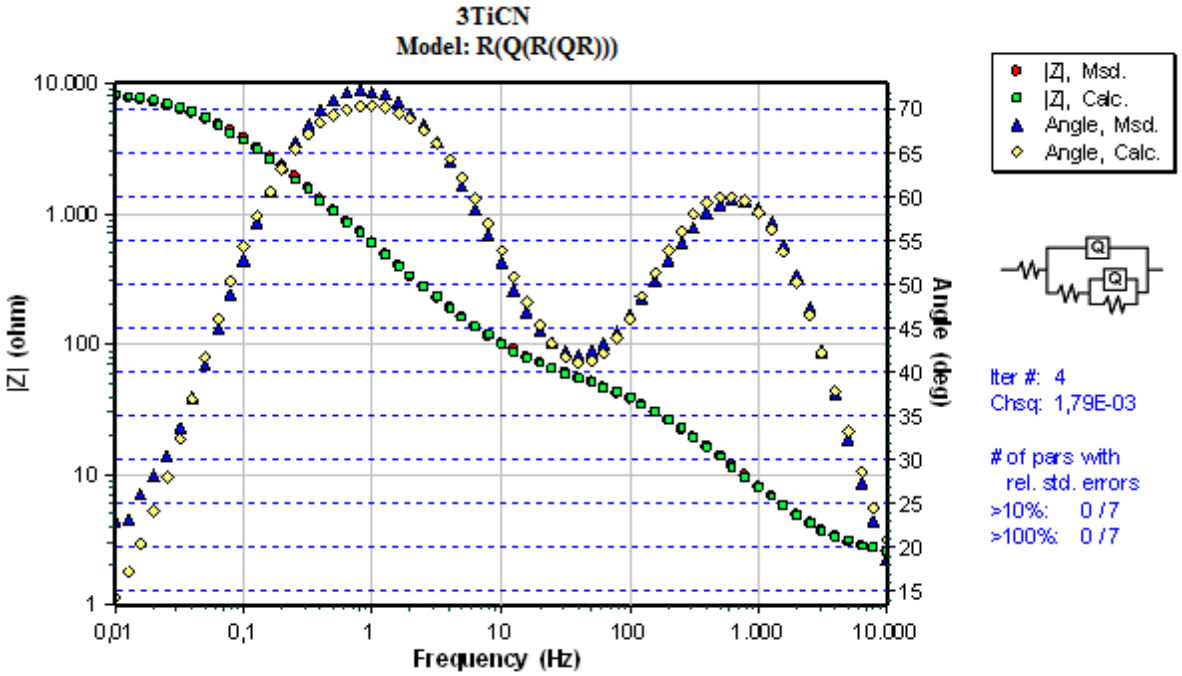


Slika 78. Bodeov dijagram za uzorak 2TiCN

Za **3TiCN** uzorak rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 79. i slici 80.



Slika 79. Nyquistov dijagram za uzorak 3TiCN



Slika 80. Bodeov dijagram za uzorak 3TiCN

U tablici 24. prikazani su svi rezultati ispitivanja provedenih EIS metodom.

Tablica 24. Rezultati ispitivanja provedeni EIS metodom

Uzorak	Parametar								
	R_1, Ω/cm^2	$(Q\text{-}Y_{0})_1$, F/cm^2	$(Q\text{-}n)_1$, F/cm^2	R_2, Ω/cm^2	$(Q\text{-}Y_{0})_2$, F/cm^2	$(Q\text{-}n)_2$, F/cm^2	C_{dl}, F/cm^2	R_3, Ω/cm^2	W, Ω/cm^2
AČ	8,304	$6{,}246\cdot10^{-4}$	$4{,}951\cdot10^{-1}$	$1{,}086\cdot10^{3}$	-	-	$2{,}592\cdot10^{-2}$	$2{,}260\cdot10^{2}$	-
B00	3,678	$1{,}287\cdot10^{-4}$	$7{,}200\cdot10^{-1}$	$3{,}542\cdot10^{-4}$	-	-	$1{,}543\cdot10^{-5}$	$3{,}484\cdot10^{3}$	-
B01	1,994	$6{,}315\cdot10^{-5}$	$8{,}650\cdot10^{-1}$	$1{,}010\cdot10^{3}$	-	-	$5{,}921\cdot10^{-4}$	$9{,}322\cdot10^{2}$	-
B20	2,800	$2{,}816\cdot10^{-4}$	$5{,}972\cdot10^{-1}$	$8{,}575\cdot10^{-7}$	-	-	$1{,}523\cdot10^{-5}$	$2{,}175\cdot10^{3}$	-
B21	3,685	$1{,}140\cdot10^{-4}$	$7{,}306\cdot10^{-1}$	$2{,}952\cdot10^{-10}$	-	-	$1{,}241\cdot10^{-5}$	$1{,}401\cdot10^{4}$	-
MČ	$4{,}288\cdot10^{4}$	-	-	-	-	-	$2{,}175\cdot10^{-11}$	$7{,}551\cdot10^{7}$	$6{,}386\cdot10^{-7}$
2TiCN	$1{,}742\cdot10^{1}$	$6{,}611\cdot10^{-5}$	$6{,}153\cdot10^{-1}$	$2{,}893\cdot10^{2}$	$9{,}655\cdot10^{-5}$	$9{,}678\cdot10^{-1}$	-	$1{,}132\cdot10^{3}$	-
3TiCN	2,240	$5{,}654\cdot10^{-5}$	$8{,}912\cdot10^{-1}$	$6{,}199\cdot10^{1}$	$2{,}926\cdot10^{-4}$	$8{,}651\cdot10^{-1}$	-	$8{,}849\cdot10^{3}$	-

Gdje je:
R_1- otpor elektrolita,
$(Q\text{-}Yo)$- razlika između naboja i kapaciteta (Y_o=C),
$(Q\text{-}n)_1$- kapacitet oksidnog sloja, tj. prevlake,
R_2-otpor oksidnog sloja, tj. prevlake,
$(Q\text{-}n)_2$- kapacitet osnovnog materijala,
C_{dl}-kapacitet dvosloja na granici faza,
R_3-otpor osnovnog materijala,
W-difuzijski koeficijent kroz oksidni film.

EIS mjerenjima ustanovljeno je da najbolju otpornost na koroziju u ispitnom elektrolitu ima uzorak **B21**, odnosno X37CrMoV12-1 čelik prevučen sa TiAlSiN slojem, što je u skladu s rezultatima dobivenim DC tehnikama. Nešto slabiju, ali isto tako vrlo dobru otpornost u ispitnom elektrolitu pokazao je i **3TiCN** uzorak. Najslabiju otpornost u elektrolitu pokazali su **X37CrMoV5-1** čelik i **X22CrMo12-1** čelik, što je također u skladu s rezultatima dobivenim DC tehnikama, radi značajne penetracije elektrolita između pora slojeva, što pridonosi bržem otapanju površine uzoraka. Kod ostalih uzoraka, otpornost na koroziju u ispitnom elektrolitu, kao i penetracija elektrolita između pora slojeva je otprilike jednolika.

10. ZAKLJUČAK

U ovome radu primijenjena je znanstveno-tehnička disciplina, inženjerstvo površina, koja je uključivala postupke plazmatskog nitriranja, plazma potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD). Postupci prevlačenja uključivali su nanašanje različitih vrsta slojeva, odnosno prevlaka, na dvije vrste čelika:

- alatni čelik za topli rad, X37CrMoV5-1,
- martenzitni nehrđajući čelik, X22CrMoV12-1.

U cilju ispitivanja utjecaja površinskih slojeva na svojstva čelika, ukupno je ispitano šest uzoraka, pri čemu je svaki uzorak, odnosno, osnovni materijal bio prevučen sa različitom prevlakom i različite debljine:

- **B00**- X37CrMoV5-1 + plazmatsko nitriranje + PACVD TiCN 2μm,
- **B01**- X37CrMoV5-1 + plazmatsko nitriranje + PACVD TiCN 3μm,
- **B20**- X37CrMoV5-1 + plazmatsko nitriranje + PACVD TiN 2μm,
- **B21**- X37CrMoV5-1 + plazmatsko nitriranje + PVD TiAlSiN,
- **2TiCN**- X22CrMoV12-1 + PACVD TiCN 2 μm,
- **3TiCN**- X22CrMoV12-1 + PACVD TiCN 3 μm.

Nakon postupaka prevlačenja, na uzorcima je provedena karakterizacija prevlaka pomoću GDOES analize, EDS analize i pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Nadalje, utiskivanjem indentora prema normi VDI 3198 ispitana je prionjivost prevlake, dok je primjenom kalotesta i skenirajućeg elektronskog mikroskopa određena debljina prevlaka na pojedinim uzorcima. Također, primijenjena su i elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom te izmjeničnom strujom. Ista su osim na prethodno navedenih šest uzoraka provedena i na X37CrMoV5-1 čeliku te na X22CrMoV12-1 čeliku.

Na temelju provedenih ispitivanja zaključuje se:

- Postupcima prevlačenja uspješno su naneseni slojevi, odnosno TiCN, TiN i TiAlSiN prevlake, na pojedine uzorke što su i potvrdile GDOES analiza te EDS linijska analiza.
- Najbolju prionjivost pokazao je **2TiCN** uzorak (HF2 razred), a najlošiju prionjivost uočena je kod uzorka **B20** (HF5). Ostali uzorci pokazali su zadovoljavajuću prionjivost.
- Debljine prevlake te njihovih potpornih slojeva, koje su se ispitivale metodom utiskivanja kuglice, odgovaraju debljinama mjerenih skenirajućim elektronskim mikroskopom.
- U uvjetima korozije, ispitivanja su pokazala da se svi uzorci imaju negativan korozijski potencijal, odnosno, da se svi otapaju u 3,5%-tnoj NaCl otopini, od čega **X22CrMoV12-1** čelik nabolje korodira, dok uzorak **B21** najslabije korodira u otopini.
- Metodom cikličke polarizacije utvrđeno je kako je uzorak **B00** sklon pojavi rupičaste korozije, dok su uzorci **B01** i **B21** otporni na istu. Ostali uzorci, **B20**, **2TiCN**, **3TiCN** te **X37CrMoV5-1** i **X22CrMoV12-1** skloni su pojavi opće korozije.
- Najmanju brzinu korozije u 3,5%-tnoj NaCl otopini ima čelik **X22CrMoV12-1**, dok najveću brzinu korozije u otopini imaju **B01** uzorak i **X37CrMoV5-1** čelik.
- Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ustanovljeno je da prevlake kod uzoraka **B21** i **3TiCN** pokazuju najbolju otpornost na koroziju u ispitnom elektrolitu, dok

X37CrMoV5-1 čelik **i X22CrMo12-1** čelik pokazuju najslabiju otpornost na koroziju u elektrolitu.

Iz gore navedenog, može se zaključiti kako su postupci prevlačenja relativno uspješno provedeni, i kako se ni jedan uzorak ni u jednom karakterizacijskom ispitivanju nije značajno istaknuo nad drugima. Ipak, kada je riječ o korozijskom ispitivanju, rezultati su pokazali kako uzorak **B21**, odnosno X37CrMoV5-1 čelik na kojega je nanesena TiAlSiN prevlaka, najslabije korodira u 3,5%-tnoj NaCl otopini. Metodom cikličke polarizacije ustanovljeno je da nije podložan ni rupičastoj ni općoj koroziji, a također, EIS metodom pokazao je najbolju otpornost u ispitnom elektrolitu. Za **B21** uzorkom, kada se govori o korozijskoj otpornosti, ne zaostaje puno ni uzorak **3TiCN**, odnosno X22CrMoV12-1 čelik na kojega je nanesena gradijentna TiN/TiCN prevlaka. **3TiCN** uzorak pokazao je dobru otpornost na koroziju u 3,5%-tnoj NaCl otopini, metodom cikličke polarizacije ustanovljeno je da je otporan na rupičastu koroziju, a također je i EIS metodom pokazao dobru otpornost u ispitnom elektrolitu.

11. LITERATURA

[1] S. Kožuh: Specijalni čelici skripta,Metalurški fakultet u Zagrebu, 2000.

[2] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.

[3] V. Rede: Predavanja iz kolegija "*Struktura i svojstva nehrđajućih čelika*", autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2016.

[4] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Zavarivanje Cr-Ni Čelika, korozijska postojanost, rukovanje (seminar), FSB Zagreb, 2002.

[5] V. Rede, D. Landek, D. Ćorić: Predavanja iz kolegija "*Posebni metalni materijali*", autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2015.

[6] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja, Zbornik savjetovanja „Materijali i tehnologijski razvoj", Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb 2002, 105-113.

[7] F. Cajner, B. Matijević: Predavanja iz kolegija "*Toplinska obrada*", autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2014.

[8] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.

[9] T Filetin, K. Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.

[10] M. Gojić: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet, Zagreb, 2010.

[11] S.S. Eskildsen, C. Mathiasen, M. Foss: Plasma CVD: process capabilities and economic aspects, Danish Technological Institute, Aarhus, 1999.

[12] F. Cajner, I. Kumić, S. Kovačić, M. Cingesar: Publikacija ARISE projekta, FSB, Zagreb, 2014.

[13] D. Heim, F. Holler, C. Mitterer: Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting, Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität, Leoben, Austria

[14] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M. S. Mahdipoor: Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, Materials Letters, no. 82

[15] S. Paskvale: Properties of PVD hard coatings, Univ. Ljubjana, Faculy Math. Phys., p.18, 2007.

[16] Eifeler Group – High Tech Beschichtungen _ Beschichtung, Beschichtungen, Oberflächenbearbeitungen, PVD, CVD, Laserauftragsschweissen, Polieren, Wärmebehandlung, Härten, Härterei, Karlsruhe, http://www.eifeler.com/ [1.2.2017.]

[17] Stepenasto HSS svrdlo TiN C.K. 6 - 32 mm T3013 ukupna duljina 91 mm 3-površinska drška 1 komad_Alat_Conrad.hr, https://www.conrad.hr/Stepenasto-HSS-svrdlo-TiN-C.K.-6-32-mm-T3013-ukupna-duljina-91-mm-3-povr%b9inska-dr%b9ka-1-komad.htm?websale8=conrad-hr&pi=1327576&ci=SHOP_AREA_888407_1505994 [1.2.2017.]

[18] Mastercut Tool Corp. _ World Class Manufacturer of Rotary Cutting Tools, http://www.mastercuttool.com/drills/high-performance-coatings/ [1.2.2017.]

[19] S. Šolić: Utjecaj mikrostrukture brzoreznog čelika na tribološka svojstva reznih alata, Doktrorski rad, FSB, Zagreb, 2010.

[20] Titanium coatings TiN, TiCN, TiAlN, AlTiN - HANNIBAL CARBIDE TOOL, INC., http://www.hannibalcarbide.com/technical-support/titanium-coatings.php [1.2.2017.]

[21] TiAlN coating - PVD Coatings, https://www.pvd-coatings.co.uk/coatings/ceramic-coatings/tialn-coating/ [1.2.2017.]

[22] Coating Details TiN, TiCN, TiAIN, AlTiN, CrN, ZrN _ ACS, http://acscoating.com/coating-specs/ [1.2.2017.]

[23] Ionbond - Hardcut Facts, http://www.ionbond.com/en/coating-services/cutting-tools/coating-portfolio/hardcut-facts/ [1.2.2017.]

[24] V. Chitanov, T. Cholakova, L. Kolaklieva, R. Kakanakov, Ch. Bahchedjiev, N. Petkov: Influence of thermal treatment on the mechanical properties of TiAlSiN-based coatings, Central Laboratory of Applied Physics, Polovdiv, Bulgaria, 2013.

[25] Povlak Eifeler TiAlSiN ENG http://www.commercservice.sk/sistral%20eng.html [1.2.2017.]

[26] China Professional Tialsin HRC55 Coated Roughing End Mills - China Tialsin Roughing End Mills, CNC Roughing End Mills, http://bkctool.en.made-in-china.com/product/vKGEpAtDsskU/China-Professional-Tialsin-HRC55-Coated-Roughing-End-Mills.html [1.2.2017.]

[27] H. Çalışkan1, P.Panjan, M. Čekada, A. Cahit Karaoğlanlı: Scratch behavior of AlTiN/TiN nanolayer and TiAlSiN/TiSiN/TiAlN multilayer nanocomposite coatings deposited on different substrates, Bartın University, Faculty of Engineering, Bartın, Turkey and Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

[28] S. Suzuki, K. Kakita: A Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials, J. Surf. Anal, 2005.

[29] GDOES Theory - Spectruma Website (english), http://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html [2.2.2017.]

[30] Vjezba 6_Mikroskop i mikroskopiranje, https://marul.ffst.hr/odsjeci/uciteljski/nastava/Prirodoslovlje/prirodoslovlje%202011_2012/Vjezba%206_Mikroskop%20i%20mikroskopiranje.pdf [4.2.2017.]

[31] ORBIT Inženiring, d.o.o. - EUROMEX - Biološki mikroskopi, http://www.orbit-lab.si/ORBIT/slo/Prodajni%20program/EUROMEX/Mikroskopi/Bioloski%20mikroskopi.html [4.2.2017.]

[32] Seminarski Rad Mikroskopi, https://www.scribd.com/doc/148822493/Seminarski-Rad-Mikroskopi [4.2.2017.]

[33] G. Mršić, S. Žugaj: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), stručni članak, Zagreb, 2007

[34] M. Benjak: Trošenje noža za kosilicu, Završni rad, FSB, Zagreb, 2016.

[35] Guidelines to hardness testing, http://www.hegewald-peschke.com/interesting-facts/guidelines-to-hardness-testing.html [3.2.2017.]

[36] Vidakisa, N.; Antoniadisa, A.; Bilalisb, N.: The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, Technological Educational Institute of Crete, Crete, Greece, 2003.

[37] 32 IP - vezba 2 - debljina 2016, http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_TO/Inzenjerstvo/IP%20-%20vezba%202%20-%20debljina%202016.pdf [3.2.2017.]

[38] TRIBOtechnic Calotester User's Guide

[39] Juraga I., Alar V., Stojanović I.: Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.

[40] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, 2011.

[41] B. Židov: Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2012.

[42] I. Majdak: Korozijska postojanost nanostrukturiranih tvrdih metala, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2016.

[43] B. Podgornik, V. Leskovšek, F. Tehovnik, J. Burja: Vacuumheat treatment optimization for improved load carrying capacity and wear properties of surface engineered hot work tool steel; Surface and Coatings Technology, 2014.

[44] S. Kovačić, F. Cajner, D. Landek: Influence of steel substrate on the properties of PACVD gradient multilayer TiCN coating, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Croatia, 2017.

[45] PB_vidar_1_esr_english, http://www.uddeholm.com/files/PB_vidar_1_esr_english.pdf [5.5.2017.]

[46] S. Jakovljević: Utjecaj dvostrukog prevlačenja na mehanička i tribološka svojstva keramičkih prevlaka, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2007.

PRILOZI

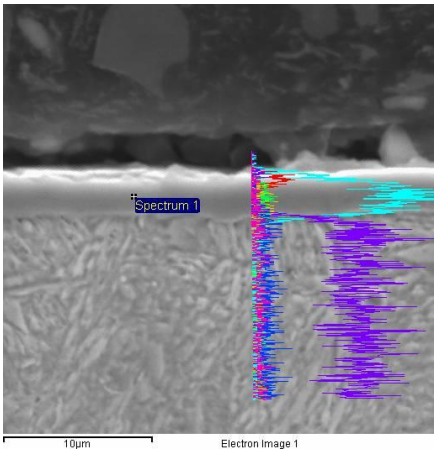
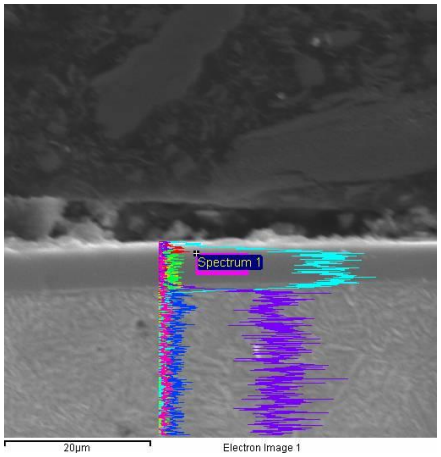
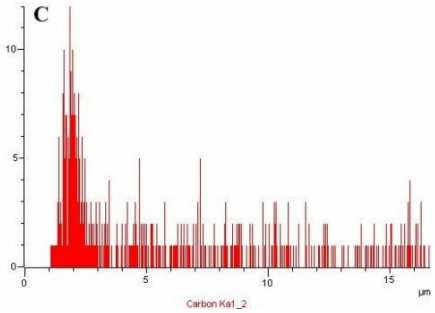
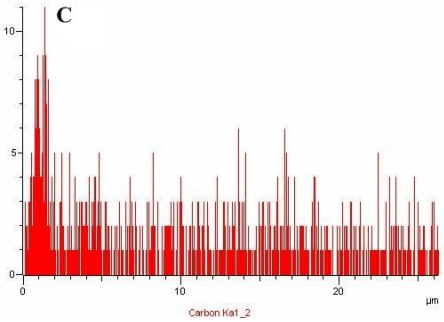
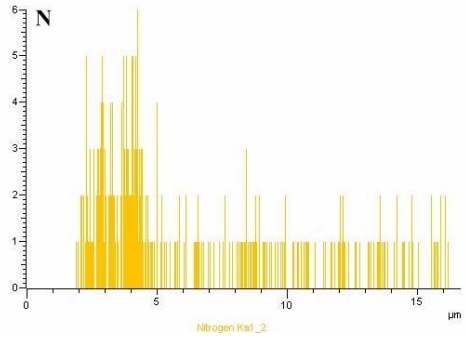
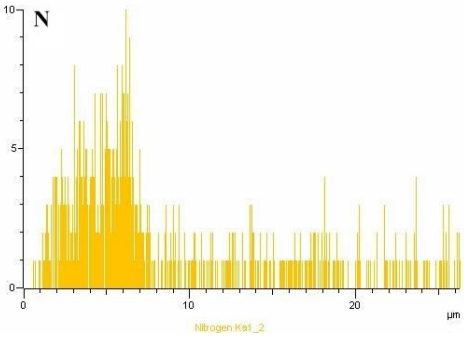
Prilog P.1.: EDS linijska analiza B00, B01,B20, B21, 2TiCN i 3TiCN uzoraka

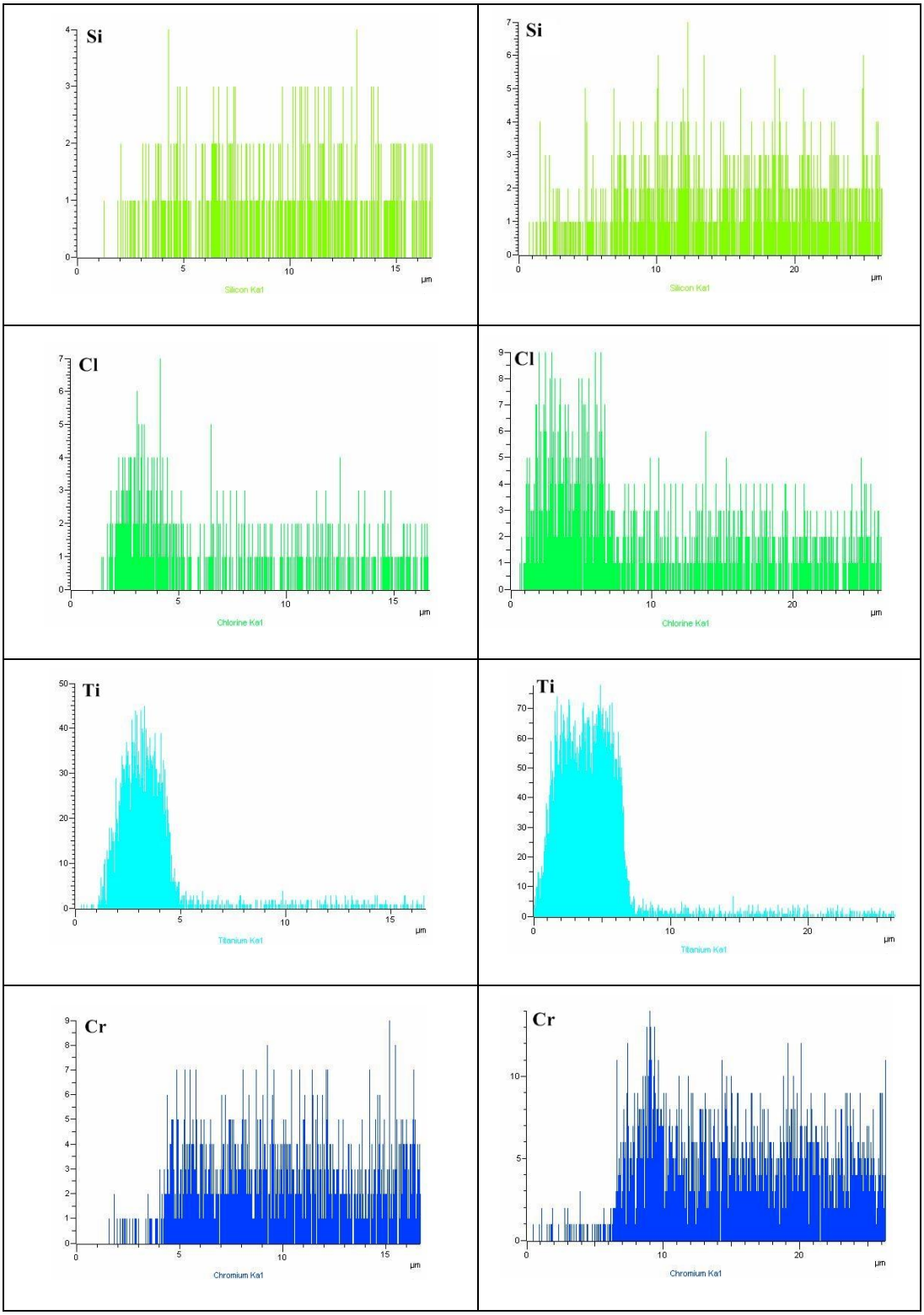
Prilog P.2.: EDS mikrokemijska analiza spektra na određenom mikropodručju B00, B01, B20, B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka

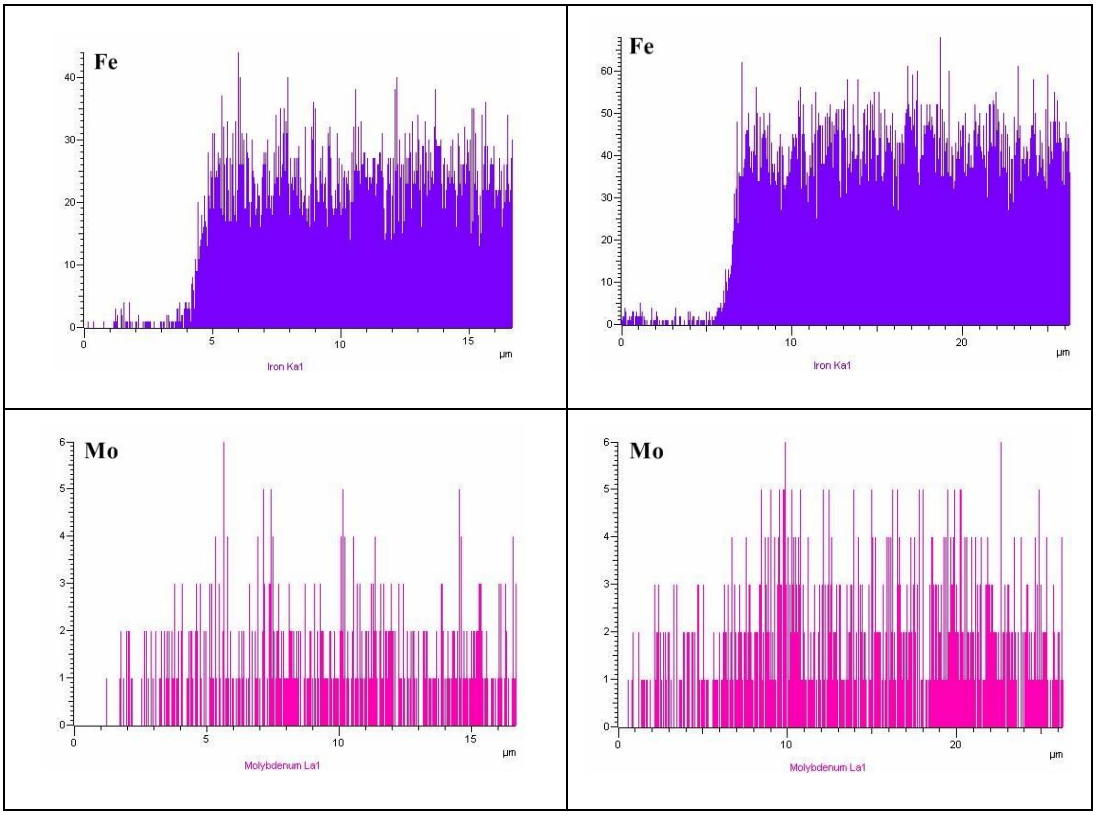
Prilog P.3.: Tragovi otisaka HRC ispitivanja prionjivosti na površini B00, B01, B20,B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka

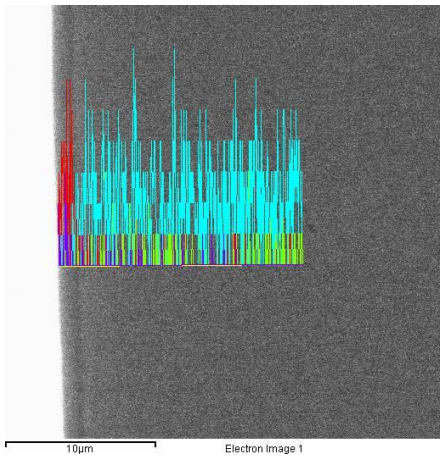
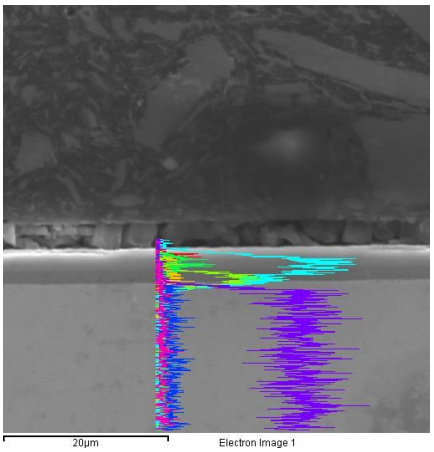
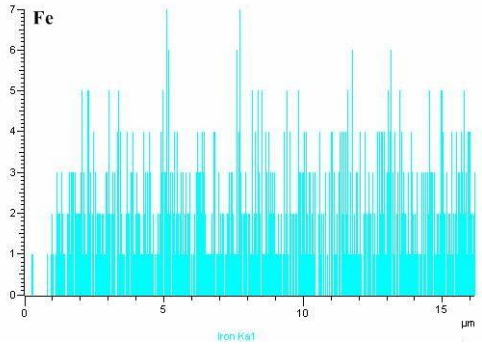
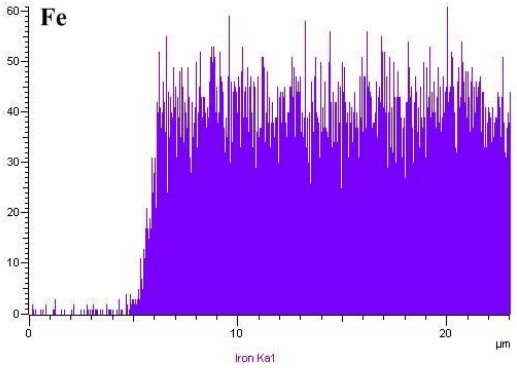
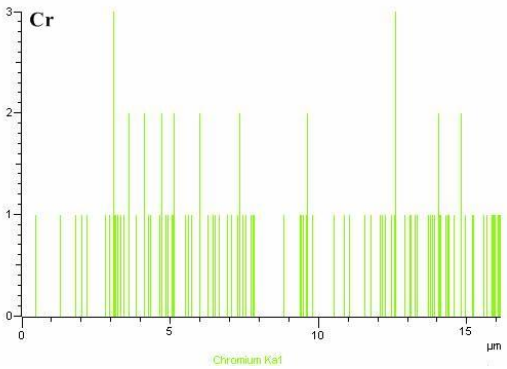
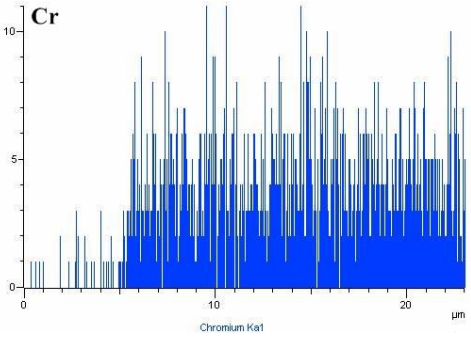
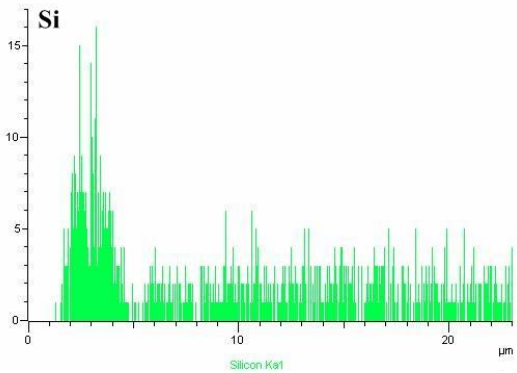
Prilog P.4.: Tragovi trošenja ispitivanja debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice na površini uzoraka B00, B01, B20, B21, 2TiCN i 3TiCN

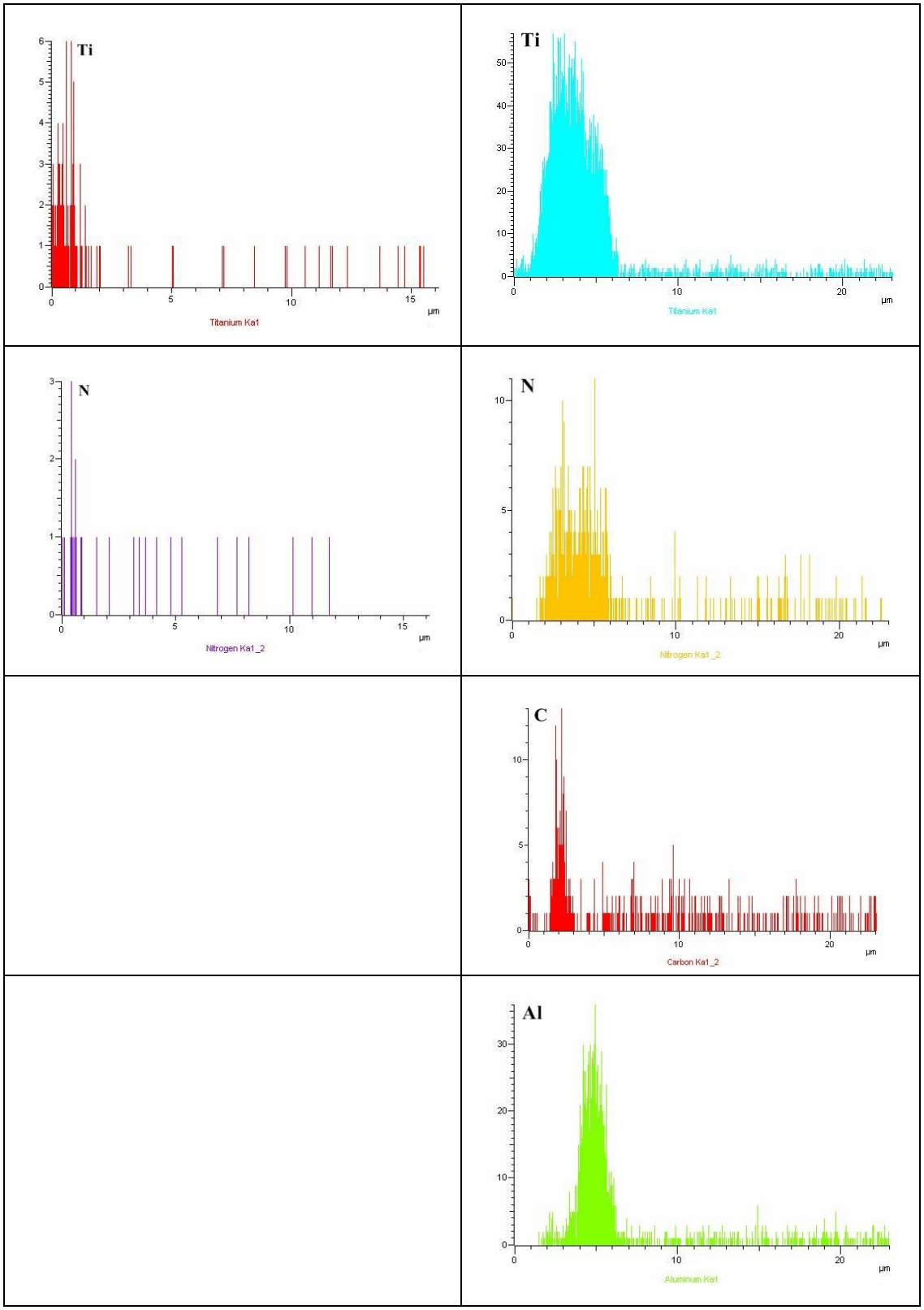
Prilog P.1. – EDS linijska analiza B00, B01,B20, B21, 2TiCN i 3TiCN uzoraka

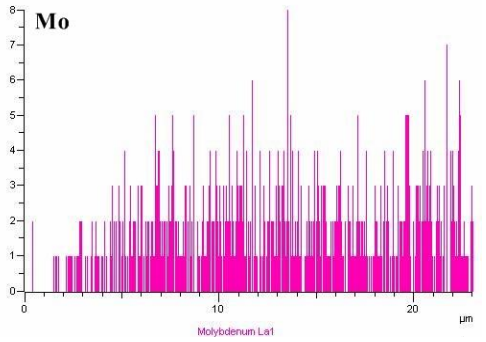
Laboratorij za materijalografiju Fakultet strojarstva i brodogradnje	Pretražni elektronski mikroskop (EDS)
B00 (TiCN na X37CrMoV5-1 čeliku)	**B01 (TiCN na X37CrMoV5-1 čeliku)**
	
	
	

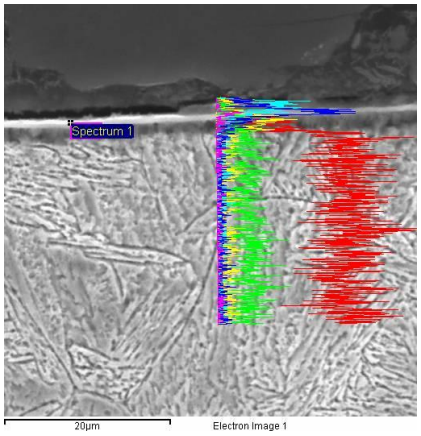
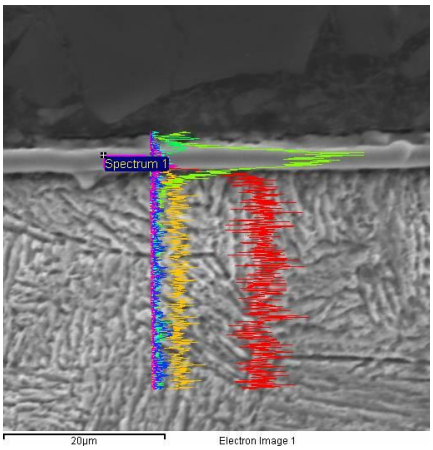
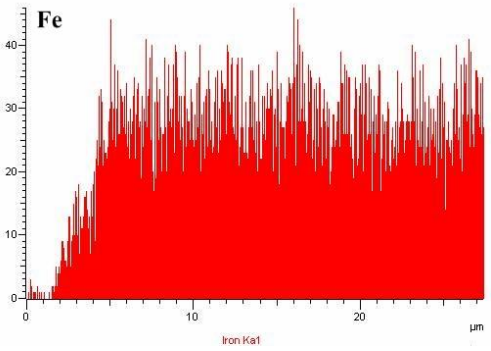
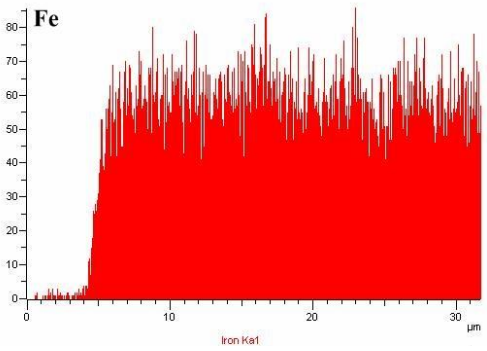
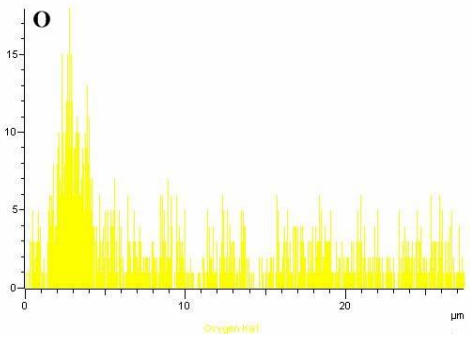
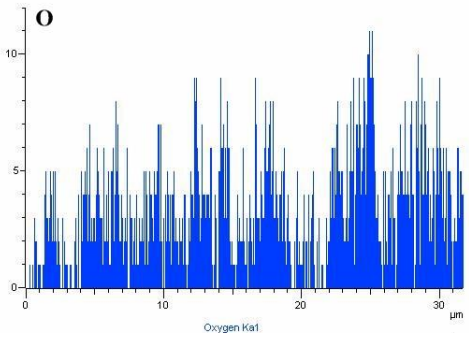
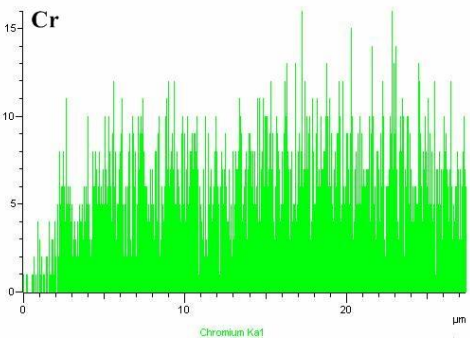
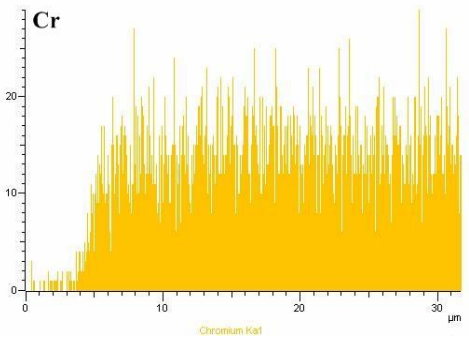

Si
Si
Cl
Cl
Ti
Ti
Cr
Cr
µm
Silicon Ka1
Chlorine Ka1
Titanium Ka1
Chromium Ka1

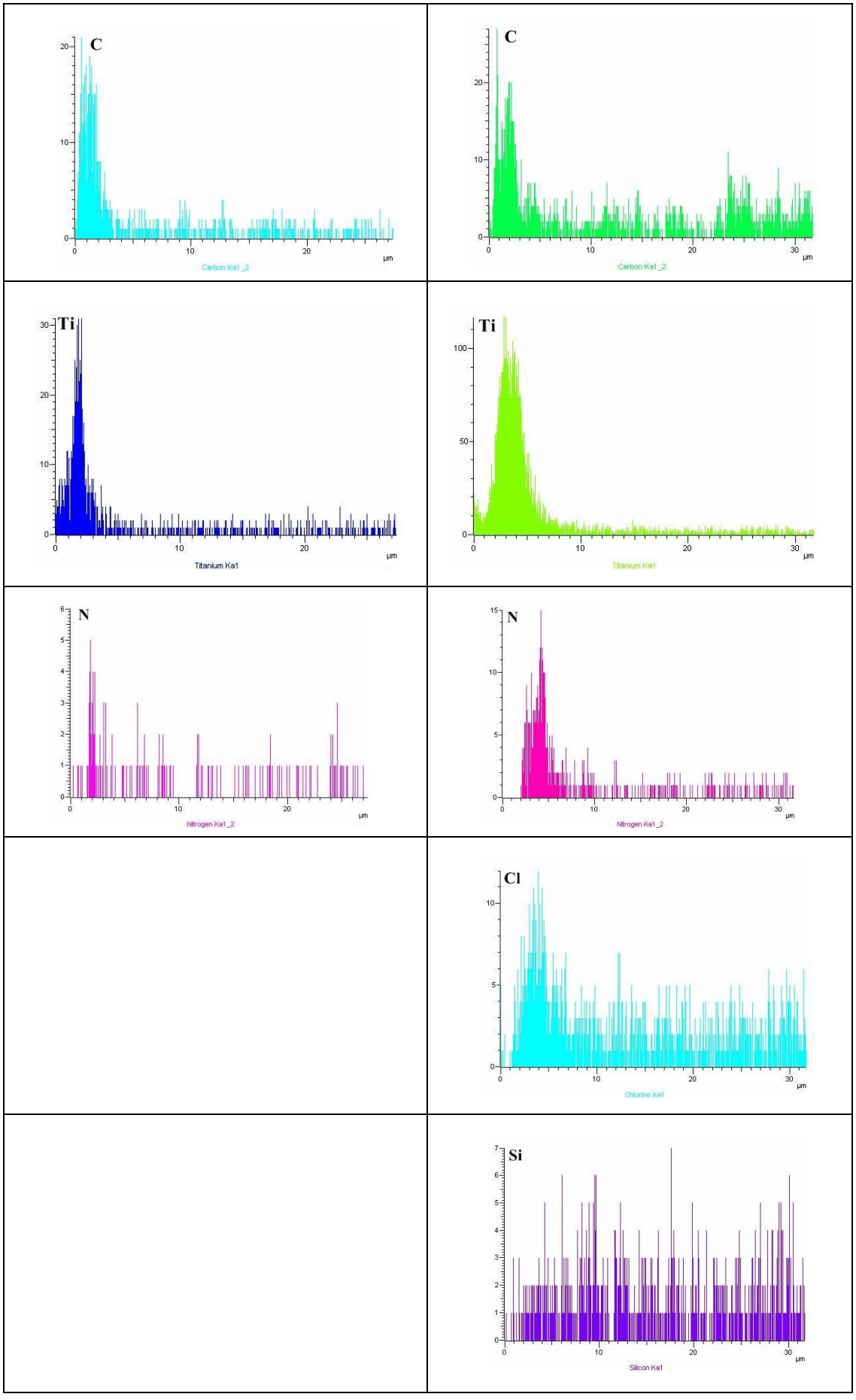

Fe
Iron Ka1
µm
Fe
Iron Ka1
µm
Mo
Molybdenum La1
µm
Mo
Molybdenum La1
µm

B20 (TiN na X37CrMoV5-1 čeliku)	B21 (TiAlSiN na X37CrMoV5-1 čeliku)
	
	
	
	

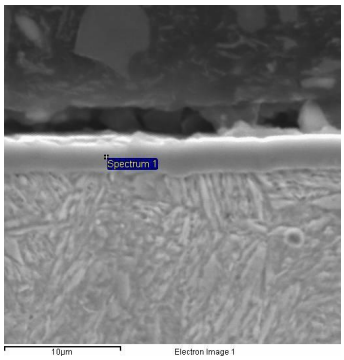
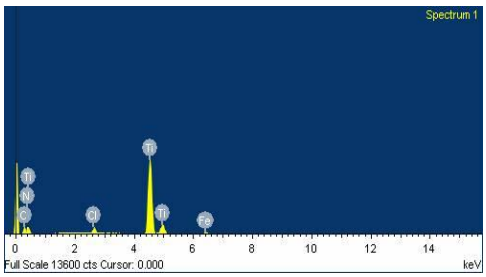
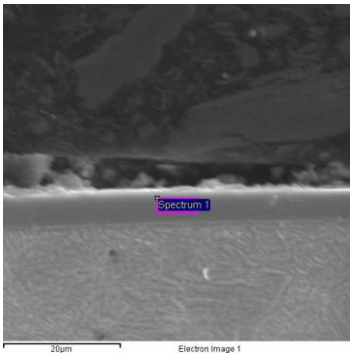
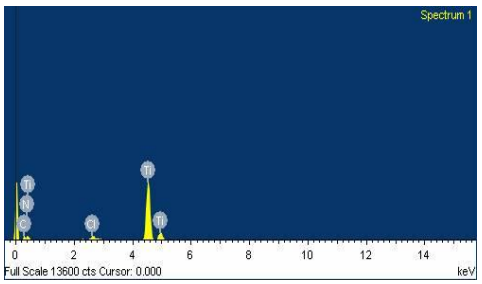
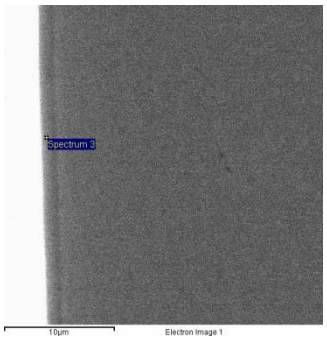
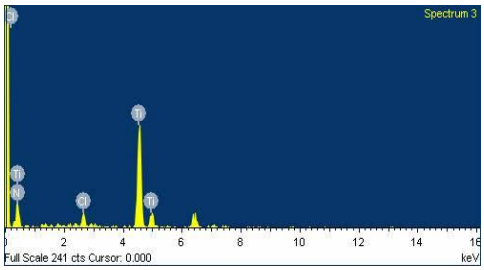
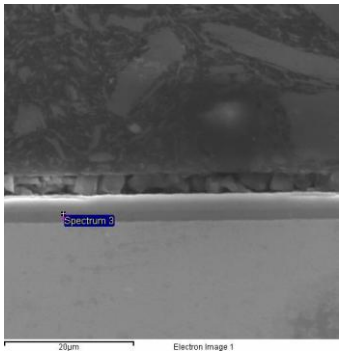
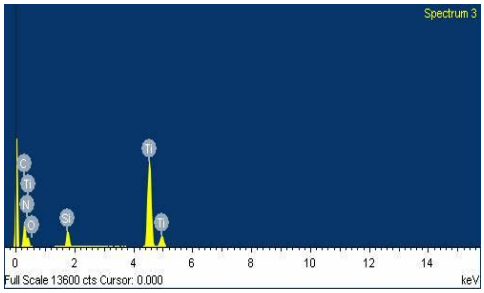

Ti
Titanium Ka1
Ti
Titanium Ka1
N
Nitrogen Ka1_2
N
Nitrogen Ka1_2
C
Carbon Ka1_2
Al
Aluminum Ka1
µm

	 Mo 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0 10 20 µm Molybdenum La1

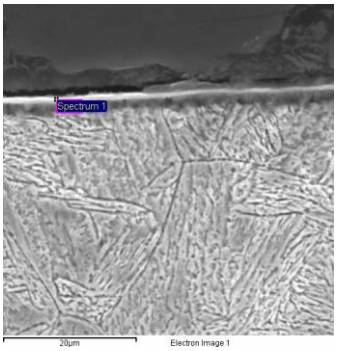
2TiCN (TiCN na X22CrMoV12-1 čeliku)	3TiCN (TiCN na X22CrMoV12-1 čeliku)
	
	
	
	

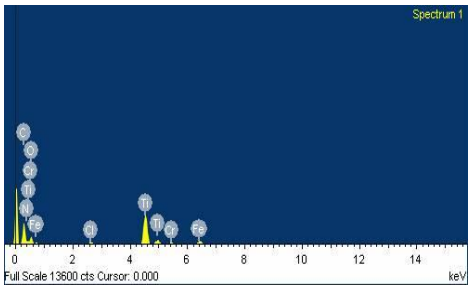

C
Carbon Ka1_2
C
Carbon Ka1_2
Ti
Titanium Ka1
Ti
Titanium Ka1
N
Nitrogen Ka1_2
N
Nitrogen Ka1_2
Cl
Chlorine Ka1
Si
Silicon Ka1
µm

Prilog P.2. – EDS mikrokemijska analiza spektra na određenom mikropodručju B00, B01, B20, B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka

<table>
<tr><th colspan="2">Laboratorij za materijalografiju
Fakultet strojarstva i brodogradnje</th><th colspan="2">Pretražni elektronski mikroskop (EDS)</th></tr>
<tr><th>Uzorak</th><th>EDS analiza spektra</th><th>Kemijski sastav spektra</th><th>Atomski i maseni udio elemenata spektra</th></tr>
<tr><td>B00</td><td> 
</td><td> 
</td><td><table>
<tr><th>Element</th><th>Maseni udio, %</th><th>Atomski udio, %</th></tr>
<tr><td>C</td><td>16.76</td><td>37.62</td></tr>
<tr><td>N</td><td>11.14</td><td>21.44</td></tr>
<tr><td>Cl</td><td>2.56</td><td>1.95</td></tr>
<tr><td>Ti</td><td>67.65</td><td>38.08</td></tr>
<tr><td>Fe</td><td>1.89</td><td>0.91</td></tr>
<tr><td>Totals</td><td>100.00</td><td></td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>B01</td><td> 
</td><td> 
</td><td><table>
<tr><th>Element</th><th>Maseni udio, %</th><th>Atomski udio, %</th></tr>
<tr><td>C</td><td>13.19</td><td>33.19</td></tr>
<tr><td>N</td><td>7.61</td><td>16.41</td></tr>
<tr><td>Cl</td><td>2.46</td><td>2.10</td></tr>
<tr><td>Ti</td><td>75.58</td><td>47.68</td></tr>
<tr><td>Fe</td><td>1.16</td><td>0.63</td></tr>
<tr><td>Totals</td><td>100.00</td><td></td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>B20</td><td> 
</td><td> 
</td><td><table>
<tr><th>Element</th><th>Maseni udio, %</th><th>Atomski udio, %</th></tr>
<tr><td>N</td><td>25.65</td><td>54.32</td></tr>
<tr><td>Cl</td><td>3.79</td><td>3.18</td></tr>
<tr><td>Ti</td><td>56.99</td><td>35.30</td></tr>
<tr><td>Fe</td><td>13.56</td><td>7.21</td></tr>
<tr><td>Totals</td><td>100.00</td><td></td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>B21</td><td> 
</td><td> 
</td><td><table>
<tr><th>Element</th><th>Maseni udio, %</th><th>Atomski udio, %</th></tr>
<tr><td>C</td><td>26.19</td><td>44.43</td></tr>
<tr><td>N</td><td>17.02</td><td>24.75</td></tr>
<tr><td>O</td><td>6.72</td><td>8.56</td></tr>
<tr><td>Si</td><td>3.36</td><td>2.44</td></tr>
<tr><td>Ti</td><td>46.02</td><td>19.57</td></tr>
<tr><td>Fe</td><td>0.68</td><td>0.25</td></tr>
<tr><td>Totals</td><td>100.00</td><td></td></tr>
</table></td></tr>
</table>

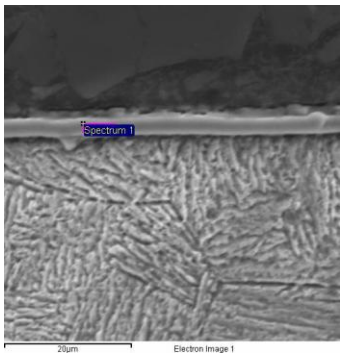
2TiCN

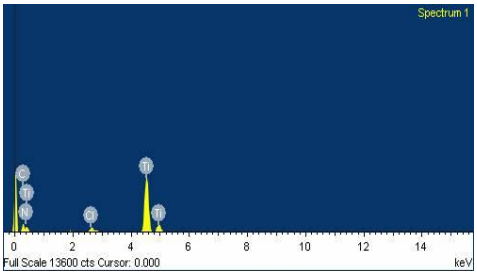




Element	Maseni udio, %	Atomski udio, %
C	36.28	54.61
N	0.21	0.27
O	28.44	32.14
Cl	0.66	0.34
Ti	27.61	10.42
Cr	1.50	0.52
Fe	5.29	1.71
Totals	100.00	

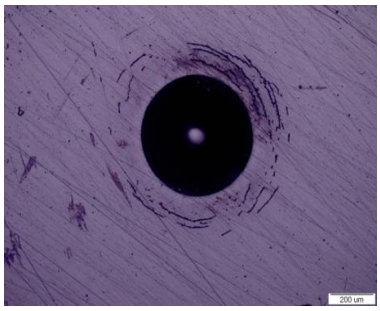
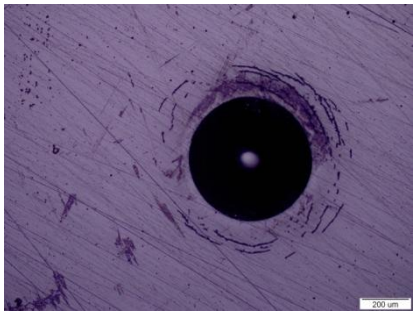
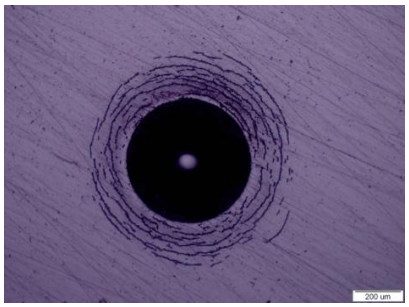
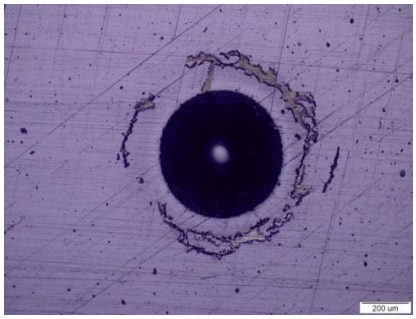
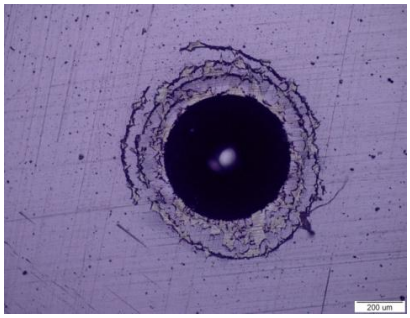
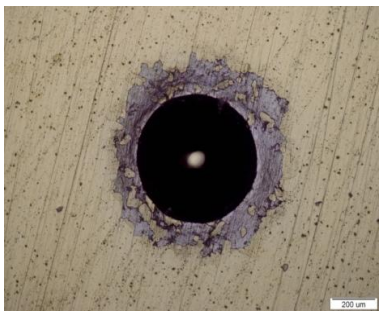
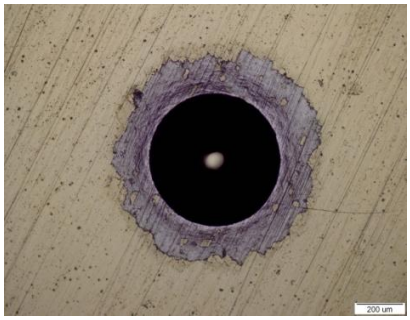
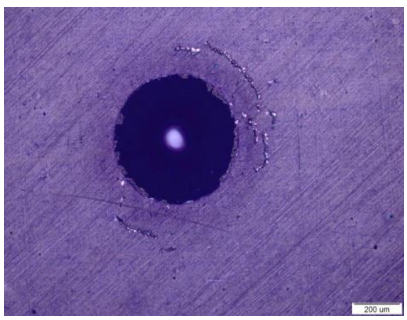
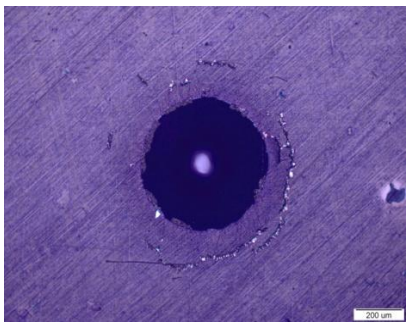
3TiCN

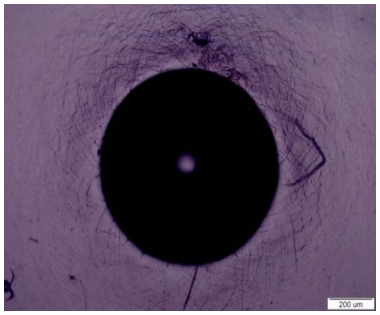
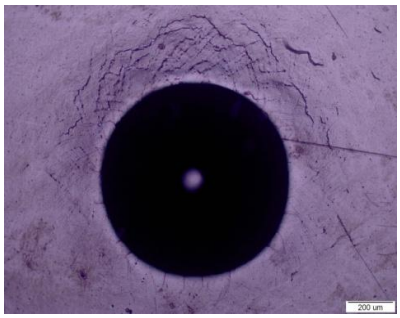
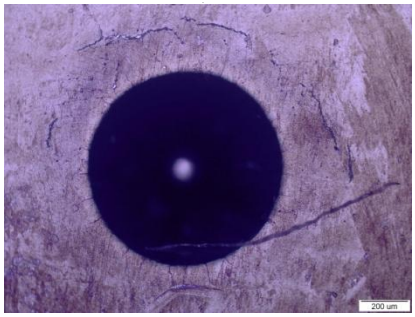
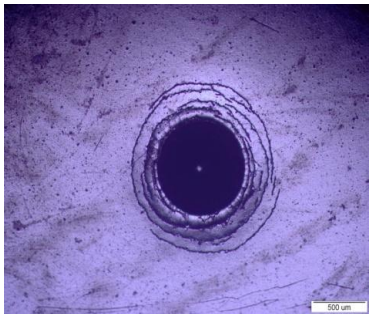
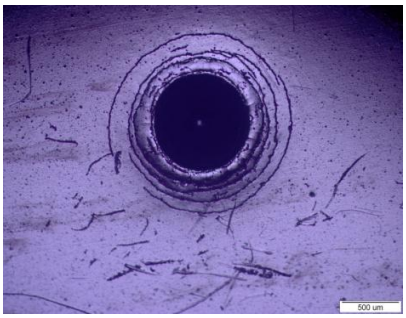
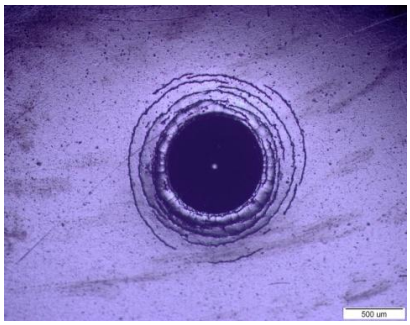




Element	Maseni udio, %	Atomski udio, %
C	21.69	45.16
N	10.73	19.16
Cl	2.11	1.49
Ti	65.47	34.19
Total	100.00	

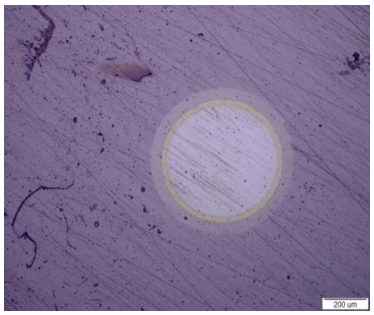
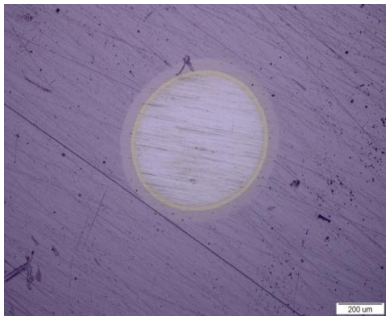
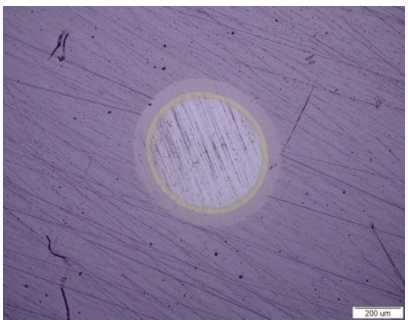
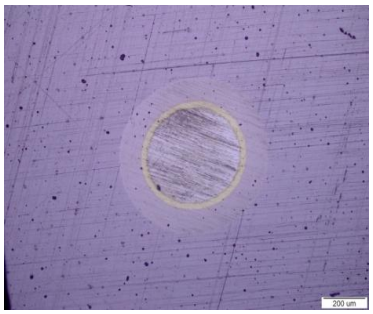
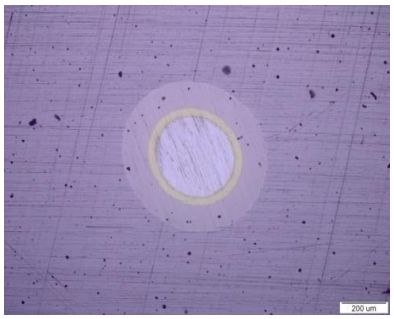
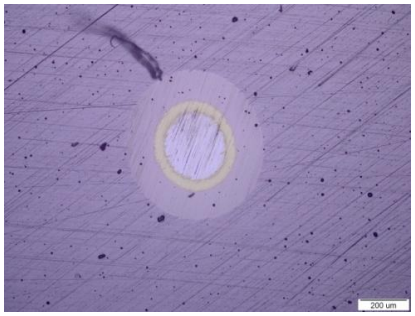
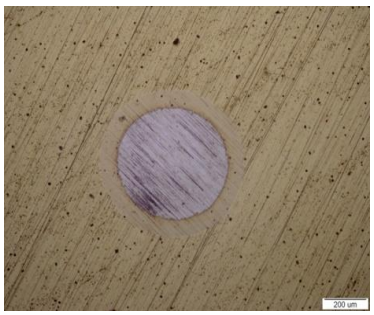
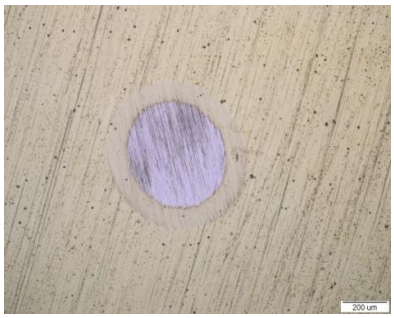
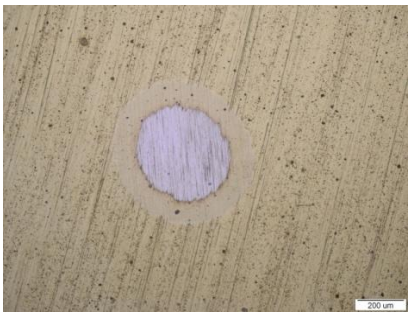
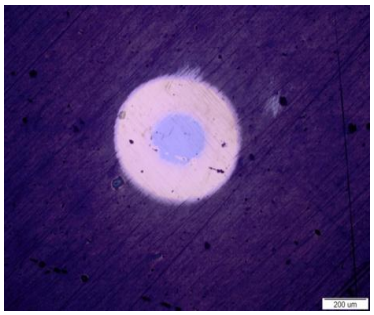
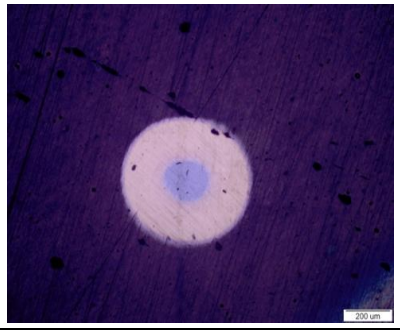
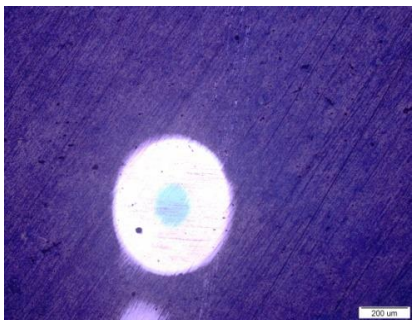
Prilog P.3. - Tragovi otisaka HRC ispitivanja prionjivosti na površini B00, B01, B20,B21, 2TiCN, 3TiCN uzoraka

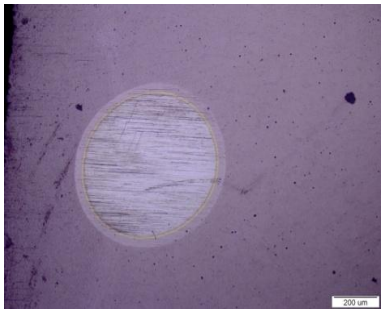
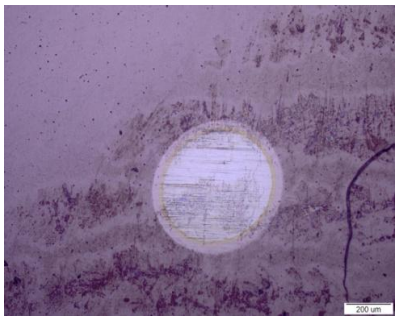
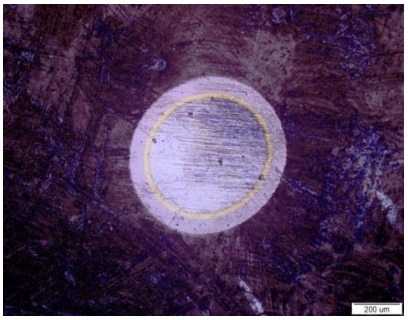
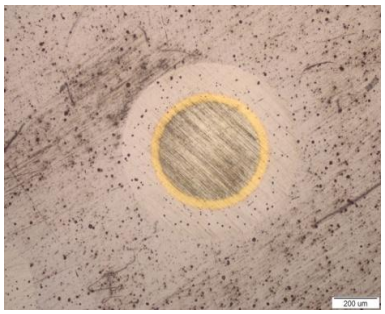
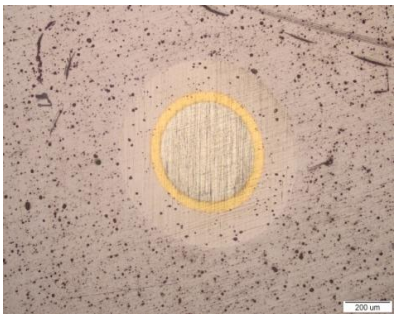
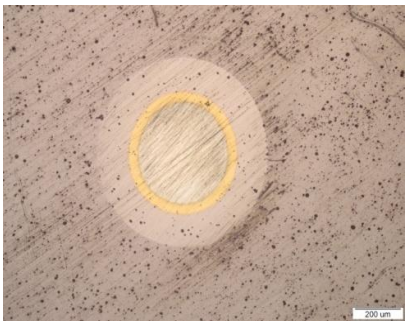
Laboratorij za toplinsku obradu Fakultet strojarstva i brodogradnje		Insize ISH-MR150-P HRC	
	Redni broj mjerenja		
Uzorak	**1**	**2**	**3**
B00			
B01			
B20			
B21			

2TiCN			
3TiCN			

Prilog P.4. - Tragovi trošenja ispitivanja debljine prevlake metodom utiskivanja kuglice na površini uzoraka B00, B01, B20, B21, 2TiCN i 3TiCN

Laboratorij za toplinsku obradu Fakultet strojarstva i brodogradnje	**Uzorci B00, B01, B20,B21, 2TiCN** **Kalotester** **Brzina vrtnje - 500 okr/min** **Vrijeme trajanja postupka – 20 s** **Promjer kuglice – 20 mm**	**Uzorak 3TiCN** **Kalotester** **Brzina vrtnje – 500 okr/min** **Vrijeme trajanja postupka – 40 s** **Promjer kuglice – 40 mm**

	Redni broj mjerenja		
Uzorak	**1**	**2**	**3**
B00			
B01			
B20			
B21			

2TiCN			
3TiCN