

Usporedba svojstava tvrdih prevlaka na alatnom čeliku za topli rad EN X37CrMoV5-1

Polović, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:235:367531>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Filip Polović

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKIRAD

Mentor:

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

Student:

Filip Polović

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći seznanjem stečenim tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Darku Landeku, na stručnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada, na ukazanoj volji, pomoći i strpljenju. Također se zahvaljujem kolegi dr. sc. Saši Kovačiću na pruženoj stručnoj pomoći i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Najviše se zahvaljujem svojoj cijeloj obitelji koja je uvijek bila iza mene i stajala iza svake moje životne odluke. Posebno hvala pokojnim djedovima koji nažalost nisu mogli posvjedočiti završetku moga studija, ovaj rad posvećen je Vama.

Filip Polović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove 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: **FILIP POLOVIĆ** Mat. br.: 0035183867

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba svojstava tvrdih prevlaka na alatnom čeliku za topli rad EN X37CrMoV5-1**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Comparison of the properties of hard coatings on tool steel for hot work EN X37CrMoV5-1**

Opis zadatka:

Alatni čelici za topli rad u izradi kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura u radu su izloženi složenim mehaničkim i toplinskim naprezanjima te tribološkim i korozijskim oštećenjima. Stoga se kod izrade kalupa i ukovnja njihova površina zaštićuje tvrdim PVD ili PACVD prevlakama. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija, u radu treba opisati provedbu postupaka PVD i PACVD te usporediti svojstva tvrdih prevlaka PVD TiNAISiN, PACVD TiN i PACVD TiN/TiCN na alatnim čelicima za topli rad.

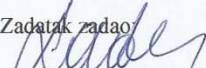
U eksperimentalnom dijelu rada treba provesti ispitivanja debljine, prionjivosti, faktora trenja i nanotvrdoće slijedećih prevlaka na alatnom čeliku za topli rad EN X37CrMoV5-1: PACVD TiN, PACVD TiN/TiCN, PACVD TiN/TiBN i PVD TiNAISiN. Rezultate ispitivanja analizirati statističkim metodama te preporučiti optimalnu prevlaku za ispitivani alatni čelik.


U radu navesti korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:
03. svibnja 2018.

Rok predaje rada:
05. srpnja 2018.

Predviđeni datum obrane:
11. srpnja 2018.
12. srpnja 2018.
13. srpnja 2018.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

| | |
|---|------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | V |
| POPIS OZNAKA | VI |
| SAŽETAK..... | VII |
| SUMMARY | VIII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. ALATNI ČELICI ZA TOPLI RAD | 3 |
| 3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA | 8 |
| 3.1. Podjela postupaka prevlačenja | 8 |
| 3.2. PVD postupak | 9 |
| 3.2.1. Osnove PVD postupka | 9 |
| 3.2.1.1. Isparivanje snopom elektrona | 11 |
| 3.2.1.2. Proces naprašivanja..... | 12 |
| 3.3. Primjena PVD postupka..... | 15 |
| 3.4. PACVD postupak..... | 17 |
| 3.4.1. Osnove PACVD postupka | 17 |
| 3.4.2. Primjena PACVD postupka | 20 |
| 4. PREVLAKE | 23 |
| 4.1. Vrste prevlake | 23 |
| 4.2. TiN prevlake | 24 |
| 4.3. TiCN prevlake..... | 26 |
| 4.4. TiBN prevlake..... | 27 |
| 4.5. TiNAlSiN prevlake | 28 |
| 5. ISPITIVANJE SVOJSTVA TVRDIH PREVLAKA | 30 |
| 5.1. Mjerenje debljine prevlake..... | 30 |
| 5.2. Ispitivanje prionjivosti – prema VDI metodi utiskivanjem indentora | 33 |
| 5.3. Ispitivanje prevlaka metodom „Kuglica na ploči“ | 35 |
| 5.4. Ispitivanje nanotvrdoće | 36 |
| 6. PRIPREMA POKUSA | 38 |
| 6.1. Izrada i toplinska obrada ispitnih uzoraka | 38 |
| 6.2. Uzorci..... | 39 |
| 6.3. Rezultati mjerenja debljine prevlaka..... | 45 |
| 6.4. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka | 46 |
| 6.5. Rezultati ispitivanja metodom „ball on flat“ | 48 |
| 6.6. Rezultati mjerenja nanotvrdoće | 50 |
| 6.7. Diskusija rezultata..... | 51 |
| 7. ZAKLJUČAK..... | 53 |
| LITERATURA..... | 54 |

PRILOZI..... 57

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 1. | Slijed postupaka toplinske obrade u tehnološkom postupku izrade alata[7] | 5 |
| Slika 2. | Kalup za tlačni lijev tvrtke Tech-cut [10] | 7 |
| Slika 3. | Alat za ekstruziju tvrtke Baruffaldi [11] | 7 |
| Slika 4. | Prikaz metoda i tehnologija prevlačenja [1] | 8 |
| Slika 5. | Shema vakuumskog sustava za isparavanje elektronskim snopom [13] | 12 |
| Slika 6. | Shematski prikaz diodnog otprašivanja [17]..... | 13 |
| Slika 7. | PVD sustav tvrtke Kurt J.Lesker [15]..... | 14 |
| Slika 8. | PVD prevučeni ekstruzijski kalup [18]..... | 16 |
| Slika 9. | PVD prevlaka na medicinskom implantatu [19]..... | 16 |
| Slika 10. | Shema PACVD sustava [20]..... | 18 |
| Slika 11. | PACVD sustav tvrtke Rübige iz Austrije [22] | 20 |
| Slika 12. | PACVD prevučeni alat za rezanje [29]..... | 22 |
| Slika 13. | Prevučeni konstrukcijski dijelovi [29] | 22 |
| Slika 14. | Vrste prevlaka [31] | 23 |
| Slika 15. | Primjena TiN prevlake [32] | 25 |
| Slika 16. | TiN i TiCN prevučene cijevi pištolja [34] | 26 |
| Slika 17. | Usporedba vijeka trajanja različito obrađenih alata svrdla pri testu bušenja [28]27 | |
| Slika 18. | Prevučena unutrašnjost injekcijske preše za proizvodnju dijelova u autoindustriji s TiNAlSiN prevlakom [35]..... | 28 |
| Slika 19. | Umetci za izbacivanje otpreska kalupa za injekcijsko prešanje prevučeni TiAlN (lijevo) i TiNAlSiN (desno) prevlakom [36] | 29 |
| Slika 20. | Kalotester | 30 |
| Slika 21. | Postupak testiranja kalotesterom [38] | 31 |
| Slika 22. | Određivanje debljine prevlake [38]..... | 32 |
| Slika 23. | Shematski prikaz utiskivanja indentora po HRC i HRB metodi [38]..... | 33 |
| Slika 24. | Primjeri za procjenu prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [38]..... | 34 |
| Slika 25. | Primjer prihvatljive (lijevo) i neprihvatljive (desno) prionjivosti eksperimentalnog slučaja [38] | 34 |
| Slika 26. | Prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom „ball on flat“ [9]..... | 35 |
| Slika 27. | Mjerenje tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [32] | 36 |
| Slika 28. | Grafički prikaz toplinske obrade X37CrMoV5-1 čelika [9]..... | 39 |
| Slika 29. | Dimenzije i oblik uzorka..... | 39 |
| Slika 30. | Uzorak prevučeni TiN prevlakom..... | 40 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 31. | Uzorak prevučen TiNAlSiN prevlakom | 41 |
| Slika 32. | Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 višeslojnom gradijentnom TiN/TiCN prevlakom [4] | 42 |
| Slika 33. | Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 višeslojnom gradijentnom TiN/TiBN prevlakom [4] | 43 |
| Slika 34. | Tvrdomjer za ispitivanje prionjivosti prevlaka | 46 |
| Slika 35. | Rezultati prionjivosti prevlake TiNAlSiN (lijevo) i TiN (desno)..... | 47 |
| Slika 36. | Rezultati prionjivosti prevlake TiN/TiCN (lijevo) i TiN/TiBN (desno)..... | 47 |
| Slika 37. | Ovisnost koeficijenta faktora trenja o prijednom putu za TiNAlSiN prevlaku. | 49 |
| Slika 38. | Ovisnost koeficijenta faktora trenja o prijednom putu za TiN prevlaku [9] | 49 |
| Slika 39. | Tvrdomjer Vickers Helmut Fisher Fisherscope H100C za mjerenje tvrdoće prevlaka | 50 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Kemijski sastav čelika X37CrMoV5-1 | 38 |
| Tablica 2. Parametri postupka otprašivanja i nitiranja u plazmi..... | 40 |
| Tablica 3. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN prevlakom PACVD postupkom | 41 |
| Tablica 4. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiNAlSiN prevlakom PVD postupkom | 42 |
| Tablica 5. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN/TiCN prevlakom PACVD postupkom [4] | 43 |
| Tablica 6. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN/TiBN prevlakom PACVD postupkom [4] | 44 |
| Tablica 7. Parametri postupka ispitivanja kalotestom..... | 45 |
| Tablica 8. Rezultati debljine prevlaka..... | 45 |
| Tablica 9. Razredi prema VDI 3198 za pojedinu prevlaku | 47 |
| Tablica 10. Srednje vrijednosti nanotvrdoće i dubine prodiranja | 50 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|------------------|-----------------|-----------------------------|
| <i>a</i> | mm | amplituda |
| <i>D</i> | μm | vanjski promjer otiska |
| <i>d</i> | μm | unutarnji promjer otiska |
| <i>e</i> | μm | debljina prevlake |
| <i>F</i> | N | sila |
| <i>f</i> | Hz | frekvencija |
| HV | | tvrdoća po Vickersu |
| HV _{pl} | | srednja tvrdoća po Vickersu |
| <i>R</i> | μm | radijus kugle |
| <i>s</i> | m | put trošenja |
| <i>v</i> | cm/s | brzina klizanja |
| <i>x</i> | μm | mjera udaljenosti |
| <i>y</i> | μm | mjera udaljenosti |
| <i>θ</i> | °C | temperatura |
| <i>μ</i> | | faktor trenja |

SAŽETAK

U radu su analizirana svojstva tvrdih prevlaka nanesenih na alatni čelik za topli rad X37CrMoV5-1 PVD i PACVD tehnologijom. Nanesene prevlake su PACVD TiN, TiN/TiCN, TiN/TiBN i PVD TiAlSiN. Analizirane su debljina prevlake, prionjivost, faktor trenja i nanotvrdoća prevlaka. Debljina prevlaka određena je kalotestom, prionjivost prevlaka ispitana je Rockwell-ovom metodom utiskivanja indentora prema normi VDI 3198, faktor trenja određen je metodom ispitivanja „kuglica na ploči“, a nanotvrdoća ispitana je na uređaju Helmut Fischer Fischerscope H100C na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani.

Ispitivanjem je utvrđeno kako PVD TiAlSiN prevlaka daje najbolje rezultate za primjenu na kalupima za tlačni lijev aluminijskih legura zbog svoje dobre prionjivosti i izdržljivosti na visoke temperature.

Ključne riječi: alatni čelici za topli rad, PVD, PACVD, TiN, TiN/TiCN, TiN/TiBN, TiAlSiN, VDI 3198, kalotest, faktor trenja, nanotvrdoća, prionjivost

SUMMARY

This thesis analyzes the properties of hard coating coated on hot working steel X37CrMoV5-1 with PVD and PACVD technology. The implemented coatings were PACVD TiN, TiN/TiCN, TiN/TiBN and PVD TiAlSiN. Properties such as coating thickness, adhesion, friction factor and hardness by nanoindentation were analyzed. The coating thickness was tested using calotest, adhesion was tested using Rockwell indenter penetration according to the VDI 3198 norm, friction factor was determined by using „ball on flat“ method and hardness by nanoindentation was tested using Helmut Fischer Fischerscope H100C at the Jožef Stefan Institute in Ljubljana.

The testings have determined that PVD coated TiAlSiN coating has the best properties for coating die casts for casting aluminum alloys cause of their good adhesion and heat durability.

Key words: tool steel for hot work, PVD, PACVD, TiN, TiN/TiCN, TiN/TiBN, TiAlSiN, VDI 3198, calotest, friction factor, nanoindentation, adhesion

1. UVOD

Ideja o prevlačenju površina pojavila se sredinom 20. stoljeća i to prilikom usporedbe anatomije životinjskog tijela sa strojnim komadom. Ako sagledamo kožu, koja osigurava zaštitu životinjskog organizma od utjecaja vanjskih uvjeta, na isti način možemo predočiti zaštitne prevlake strojnih komada koje služe kao zaštita od vanjskih (ekstremnih) uvjeta. Jedne od prvih metalnih prevlaka bile su nanosene u svrhu zaštite od korozije, a daljnjim razvojem pojavile su se različite vrste metalnih i nemetalnih prevlaka[1].

Definicija prevlake označava *sloj materijala koji je prirodnim ili umjetnim putem stvoren na površini, ili je nanosen nekim postupkom u strukturno različiti osnovni materijal u svrhu ispunjavanja odgovarajućih tehnoloških i dekorativnih svojstava*[1]. Površinskim slojevima određenog strojnog elementa mijenjamo svojstva prema vlastitim željama i to način da lokalnim dovođenjem topline i gašanjem, ili promjenom kemijskog sastava površinskih slojeva i prikladnom toplinskom obradom povisimo otpornost na abrazijsko ili adhezijsko trošenje, povisimo postojanost na korozivnu atmosferu ili induciramo prednaprezanje (napetosti) povoljnog predznaka i veličine. Na ovaj način će jezgra obratka ostati nepromijenjena u odnosu na njenu površinu. Ukoliko se žele mijenjati i svojstva jezgre, potrebno je prije prevlačenje provesti određene predobrade o čemu će biti govora u ovome radu[2].

Bitnu ulogu kod sustava prevlaka igra odnos među slojevima koji se pojavljuju kod takvog jednog sustava. Bitne su karakteristike površine prevlake, spoja prevlake i osnovnog materijala, te karakteristike osnovnog materijala kako bi se osigurala sva tribološka svojstva [1].

U radu će se najprije nešto reći u alatnim čelicima za topli rad s obzirom na to da se nanošenje prevlake izvršilo na takvome čeliku. Zatim opis postupaka PVD i PACVD, njihove prednosti i nedostaci, te opisi svojstava različitih vrsta prevlaka. Biti će opisane metode ispitivanja uzoraka koje su provedene na uzorcima, prikaz rezultata ispitivanja, te u konačnici analiza i komentar konačnih rezultata.

TEORIJSKI DIO

2. ALATNI ČELICI ZA TOPLI RAD

Alatni čelici koriste za izradu alata koji se koriste za obradu i oblikovanje raznih metalnih ili ostalih materijala, a dijele se na čelike za topli rad, čelike za hladni rad i brzorezne čelike. U ovome radu fokus je na alatnim čelicima za topli rad. Koriste se za alate koji se prilikom obrade zagrijavaju na temperature koje su obično iznad 200°C. Tijekom eksploatacije izloženi su toplinskim (cikličnim promjenama temperature), tribološkim i mehaničkim opterećenjima. S porastom ugljika i legirnih elemenata nastaju i viša opterećenja prilikom obrade. Postupci u kojima se najviše koriste alatni čelici za topli rad su lijevanje, prešanje, ekstruzija i kovanje. Zato se na alatne čelike zbog eksploatacijskih uvjeta postavljaju slijedeći zahtjevi [3,4]:

- otpornost prema deformacijama pri radnoj temperaturi
- otpornost na nastajanje (dubokih) pukotina zbog toplinskih napetosti
- otpornost na trošenje
- otpornost na toplinski umor
- mala sklonost naljepljivanju prerađivanog metala na alat
- otpornost na visokotemperaturnu koroziju
- dobra obradljivost odvajanjem čestica
- otpornost prema deformiranju volumena pri toplinskoj obradi
- otpornost na udarna opterećenja
- kemijska inertnost prema obrađivanom materijalu

S obzirom da se ovdje nalazi dosta velik broj zahtjeva, teško da ih jedan čelik može zadovoljiti, stoga na izbor optimalnog čelika utječu[5]:

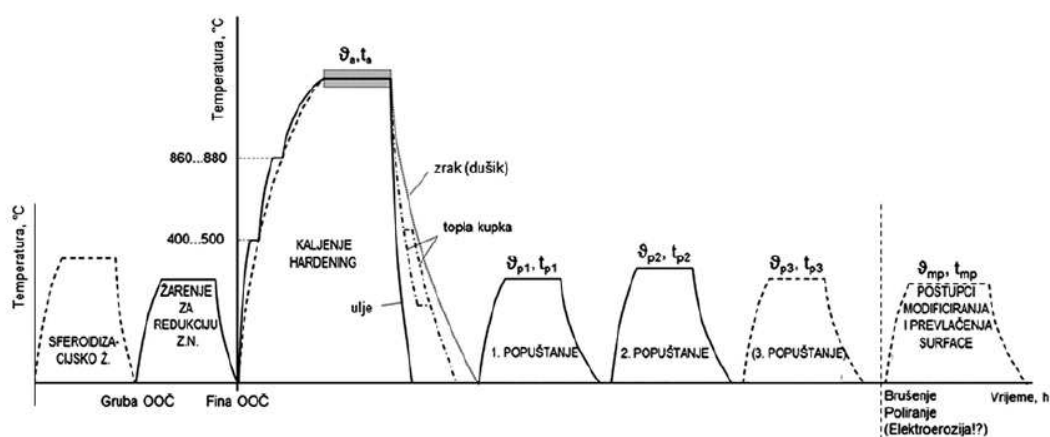
- temperatura tijekom eksploatacije
- način i visina opterećenja
- način hlađenja alata
- vrsta obrađivanog materijala

Otpornost na popuštanje alatnih čelika postiže se [3]:

- legiranjem s karbidotvorcima (W, Mo, V i Cr), koji popuštanjem stvaraju karbide popuštanja te s jedne strane povisuju otpornost na trošenje, a ujedno povisuju otpornost na popuštanje
- legiranjem gamagenim elementima (Ni, Co) koji se otapaju u željeznoj masi Co usporava reakcije, pa tako omogućuju povećanje temperatura austenitizacije (otapanje veće količine karbida), a da pri tome ne izazivaju zaostajanje austenita
- dodatkom Si koji pozitivno utječe na dinamičku izdržljivost, a potpomaže i djelovanje Cr u pogledu sniženja oksidacije pri povišenim temperaturama austenitizacije
- sadržaj ugljika mora biti nizak- postiže se dobra žilavost i otpornost na toplinski umor

Osnovna podjela alatnih čelika za topli rad je na Cr, W ili Mo čelike, ovisno o glavnom legirnom elementu. Imaju visoku žilavost i otpornost na toplinski umor zbog nižeg udjela C (0,35-0,45 %C). Cr, W i Mo su jaki karbidotvorci, te kao takvi daju alatu visoku tvrdoću pri povišenim temperaturama i otpornost na popuštanje. Viši udjeli ugljika i legirnih elemenata također povećavaju i otpornost na trošenje. Kod poboljšavanja svojstva materijala, legirni elementi W i Mo imaju ulogu poboljšavanja otpornosti na popuštanje i čvrstoće pri povišenim temperaturama jer stvaraju toplinski stabilne karbide. Dok legiranjem s V povećava se otpornost na trošenje i tvrdoća pri povišenim temperaturama zbog toga što V karbidi posjeduju najveću tvrdoću. Međutim potrebno je biti oprezan zbog toga što povećana količina karbida dovodi do smanjenja žilavosti [3,4,6].

Drugi faktor ključan za svojstva alatnog čelika je njegova toplinska obrada. Kako bi se postigla optimalna mehanička i eksploatacijska svojstva potrebno je pravilno odabrati i provesti toplinsku obradu. Obrada se provodi ovisno o traženim svojstvima samog alata. Nakon toga potrebno je provesti eventualno doradu ukoliko je došlo do promjene dimenzija i oblika. Toplinska obrada sastoji se od postupaka obrade cijelog volumena poput žarenja, kaljenja, popuštanja i starenja, te eventualnih naknadnih modificiranja koja uključuju površinsko kaljenje, nitriranje, nitrokarburiranje, te razni postupci prevlačenja. Na slici 1 prikazan je slijed postupaka toplinske obrade u tehnološkom postupku izrade alata [4,7,8].



Slika 1. Slijed postupaka toplinske obrade u tehnološkom postupku izrade alata[7]

Svojstva svakog alatnog čelika mogu biti definirana odabranim režimom predgrijavanja, temperaturom austenitizacije, vremenom držanja, načinom i brzinom hlađenja, temperaturom popuštanja i njegovim ponavljanjem. S obzirom da alatni čelici posjeduju Cr i Mo elemente oni su visoko prokaljivi. S obzirom na činjenicu da viši udio legiranih elemenata snizuje osjetljivost na grijanje, a time se smanjuje opasnost na pojavu nedozvoljenih toplinskih naprezanja i nastanka pukotina, ponekad je potrebno odraditi i nekoliko predgrijavanja prije dizanja na temperaturu austenitizacije. Važno je primjenjivati i zaštitnu atmosferu da ne bi došlo do pougličjenja, razugličjenja i oksidacije površine. Temperatura austenitizacije alatnih čelika za topli rad je između 980°C i 1050°C. Ovisno o tome kako je postupak proveden, viša i niža temperatura austenitizacije mogu imati negativan učinak na konačni obradak. Pri nižim temperaturama austenitizacije postoji opasnost od visokog udjela neotopljenih karbida što dovodi do smanjivanja lomne žilavosti i čvrstoće pri povišenim temperaturama. Dok visoka temperatura austenitizacije povećava rizik od rasta zrna čime uzrokuje smanjenje žilavosti i duktilnosti [4].

Alatni čelici za topli rad uobičajeno se dijeli na slijedeće skupine[9]:

- niskolegirane alatne čelike za topli rad
- visokolegirane alatne čelika za tlačno lijevanje
- visokolegirane W-Cr-V čelike za kalupe za tlačno lijevanje

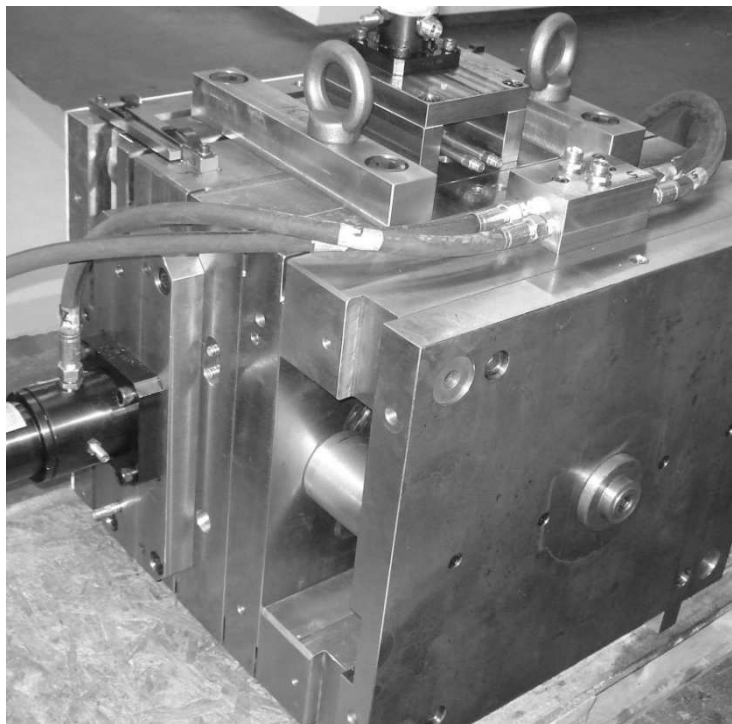
Niskolegirani alatni čelici za topli rad dosta su slični čeliku za poboljšavanje međutim posjeduju viši udio ugljika. Često se zbog svoje visoke udarne žilavosti upotrebljavaju za

ukovnije dubokih gravura. Sadrže 1,7% Ni čime se snižuje područje perlita u TTT (Time Temperature Transformation) dijagramu. Zbog toga je moguće postići sitnozrnatu mikrostrukturu i žilavost. Temperatura popuštanja im je iznad 500°C radi visine radne temperature. Njihova prednost u odnosu na ostale je u niskoj temperaturi austenitizacije (800-900°C), stoga postoji manji rizik od neželjenih površinskih nepravilnosti i deformacija. Toplinska obrada ove vrste čelika sastoji se od kaljenja i popuštanja. Prvotno je potrebo provesti postupak predgrijavanja (sferodizacijskog žarenja, žarenja za isključenje zaostalnih naprezanja). Nakon ugrijavanja hlađenje se odvija u ulju ili na zraku kako bi se izbjeglo bainitno područje. Popuštanje je obavezno provesti u dva navrata na temperaturama od 400-700°C čime dobivamo čvrstoću od 1000-1600 N/mm. Kod ukovnja veće mase teži se postizanju veće čvrstoće, a niže tvrdoće. Postoji mogućnost nitriranja ukovnja, a tom prilikom potrebno je pripaziti da temperatura nitriranja bude niža od temperature popuštanja. Ovi čelici primjenjuju se na radnim temperaturama do 700°C, za alate velikih dimenzija, za velike serije otkivaka od niskolegiranog čelika itd. [3,9].

Visokolegirani alatni čelici za kalupe za tlačno lijevanje sadrže približno 5% Cr i do 3% Mo. Razlozi njihova razvoja bili su slaba žilavost W čelika, kaljivost na zraku, otpornost na toplinski umor, otpornost na erozivno djelovanje aluminijske. Po sastavu spadaju u nadeutektoidne čelike, a prisutnost Cr i Ni u njihovom sastavu omogućuje bolju prokaljivost. S obzirom na to da ima je temperatura austenitizacije od 980 do 1050°C, potrebno je provesti visokotemperaturno popuštanje nakon kaljenja. Posjeduju srednju duktilnost, dok pri radnoj temperaturi pokazuju visoku udarnu žilavost, povišenu otpornost popuštanju, te visoku vlačnu čvrstoću. Ova vrsta čelika primjenjuje se kod alata za toplo prešanje lakih metala (Al, Mg, Zn, Sn i Pb) i njihovih legura, kalupa za tlačni lijev jakih metala i legura (ukovnji za čelike, štanice i škare za rad u toplom stanju) [3,9]. Na slici 2 prikazan je kalup za tlačni lijev.

Visokolegirani W-Cr-V čelici za kalupe za tlačno lijevanje niskog su sadržaja ugljika (0,3%) uz legiranje sa Si (1%), Cr (1-2,5%), W (4-9%) i V (0,4%). Najčešći predstavnici ove vrste čelika su X30WCrV41 i X30WCrV93. Posjeduju visoku žilavost i otpornost na trošenje u toplom stanju. Prilikom toplinske obrade potrebno je provesti sferoidizacijsko žarenje, potom kaljenje s temperaturom austenitizacije između 960 i 1160°C i na koncu tri popuštanja. Postoji opasnost od toplinske krhkosti pa je potrebno provesti predpopuštanje na temperaturi od približno 400°C. Primjena ovakvih čelika nalazi se kod jezgri kokilnog

alumijskog lijeva, trnovi za preše za ekstruziju cijevi, škare za rezanje u toplom stanju, alati za prešanje u dubokim gravurama [3,9]. Na slici 3 prikazan je alat za ekstruziju.



Slika 2. Kalup za tlačni lijev tvrtke Tech-cut [10]

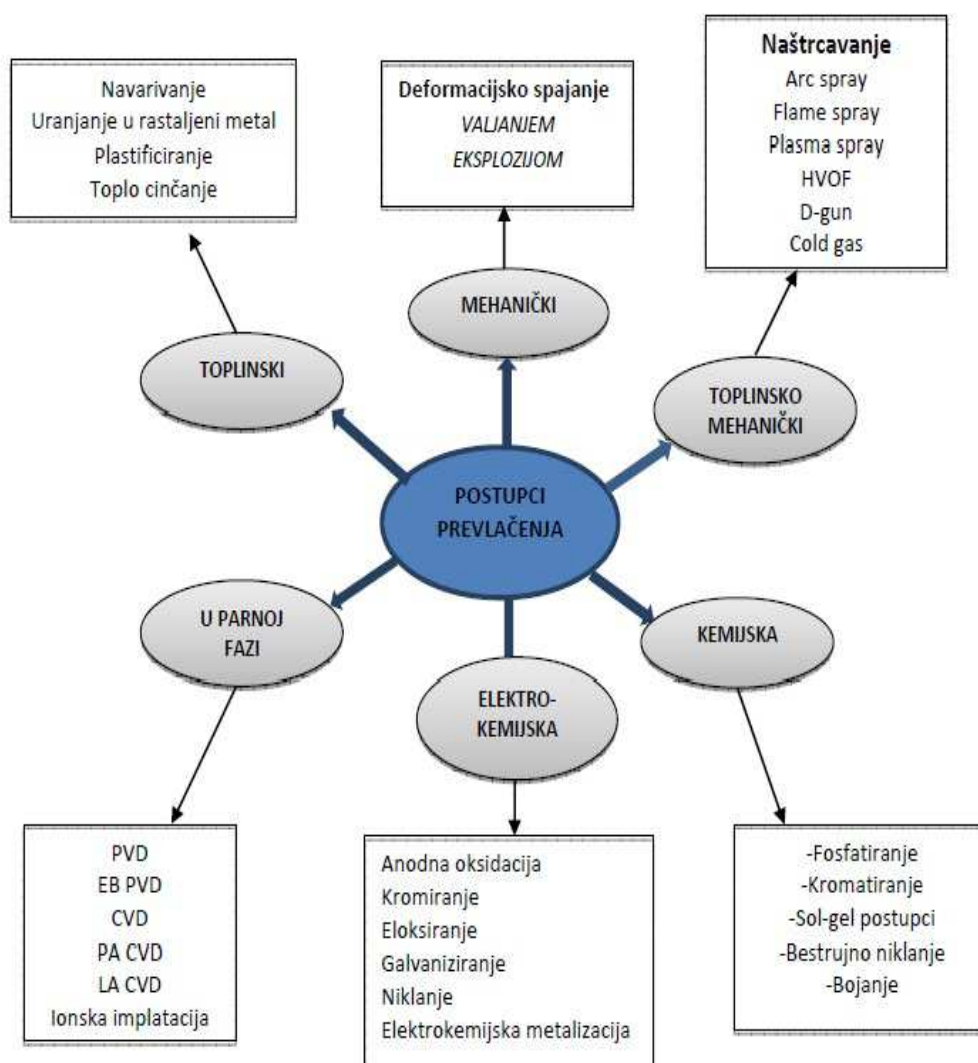


Slika 3. Alat za ekstruziju tvrtke Baruffaldi [11]

3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA

3.1. Podjela postupaka prevlačenja

Postoje različite metode i tehnologije kojima se mogu postići prevlake sa željenim svojstvima. Slika 4 nam bolje može predočiti koji su sve načini, te koje su sve tehnologije kojima možemo nanositi prevlake na obratke[1].



Slika 4. Prikaz metoda i tehnologija prevlačenja [1]

Od navedenih postupaka prevlačenja u radu će se ispitati uzorci prevučeni postupcima PVD i PACVD.

3.2. PVD postupak

3.2.1. Osnove PVD postupka

PVD (Physical Vapor Deposition) postupci spadaju u postupke prevlačenja iz parne faze. Odnose se na široki spektar postupaka koji u vakuumskoj atmosferi stvaraju prevlake. Element koji se nanosi fizički odstranimo s pozicije njegova izvora i to isparavanjem ili prskanjem, transportiramo ga kroz vakuum ili djelomični vakuum uz pomoć energije čestica pare i kondenziramo u obliku filma na željenoj površini [12].

PVD se koristi od početka 1980-ih za velikoserijsko industrijsko prevlačenje alata složenih geometrija. Prevlačenje (u početku sa TiN) je u velikoj mjeri povećavalo radne parametre alata. Debljina nanesenog sloja može varirati od nekoliko anstroma do nekoliko milimetara. Široka mogućnost primjene ove tehnologije s vremenom je stvorila različite svrhe uporabe tehnologije. Od dekorativne pa sve do zaštitne svrhe i to u različitim granama privrede poput strojarke, kemijske, nuklearne, elektroničke i ostale industrije. Upotreba ove tehnologije se rapidno povećava s obzirom da određene vrste za sobom nose posebne zahtjeve na svojstva površine proizvoda, a PVD tehnologija omogućuje njihovu izvedbu. Poboljšanja u vidu svojstava se najviše odnose na visoku temperaturnu otpornost, udarnu čvrstoću, optička svojstva, električna i magnetna svojstva, otpornost na trošenje, biokompatibilnost te ostala svojstva. Sam obradak bez prevlake kao takav nema ista svojstva, stoga ovo poboljšanje, u vidu stvaranja određenog kompozita, sadrži i upotpunjuje tražene zahtjeve. Postupcima se također uspješno povisiti trajnost alata prosječno i do deset puta. Nažalost postupci nisu prikladni u pravilu za predmete manjih dimenzija poput dijelova strojeva, matrica i žigova kalupa za preradu plastičnih masa, ili dijelova malih kokila[2,13,14]. S obzirom da je ova tehnologija svestrana, ona omogućuje nanošenje skoro svakog neorganskog materijala poput metala, legura, metalnih kompozita, ali i nekih organskih materijala [14]. Općenito proces taloženja tvari može se podijeliti u dva tipa: one koji uključuju prijenos „kapljice“ poput naštrcavanja potpomognutog plazmom, naštrcavanja pomoću električnog luka, te onih koji se baziraju na principu prijenosa „atom po atom“, a tu spadaju PVD, CVD (Chemical Vapour Deposition) i elektrodeponiranje. Glavni nedostatak prijenosa „kapljice“ je što konačna prevlaka sadrži veliku poroznost. Proces prevlačenja sastoji od tri faze:

1. isparivanje materijala prevlake
2. prijenos atoma prevlake do podloge
3. taloženje prevlake

U prvom dolazi do sinteze tvari koja će se deponirati i pretvorbom iz tekuće ili krute faze, druga faza je transport pare od izvora tvari pa do supstrata, a u trećoj fazi dolazi do kondenzacije pare ili plina praćeno se nukleacijom i rastom filma na deponiranoj površini. Među tehnologijama postoje određene prednosti i nedostaci jednih u odnosu na druge, međutim u usporedbi dviju najzastupljenijih (PVD i CVD), faze se kod PVD postupka mogu nezavisno kontrolirati što omogućuje veći stupanj fleksibilnosti postupka te bolju kontrolu strukture prevlake, njenih svojstava i stupnja deponiranja. Temperatura osnovnog materijala može se držati toliko niskom da prevučeni sloj ne traži naknadnu toplinsku obradu, odnosno postaje posljednji korak obrade. Kvalitetne prevlake zahtijevaju izvjesnu minimalnu temperaturu osnovnog materijala za vrijeme provlačenja. Brzina prevlačenja kod nanošenja PVD prevlaka je 3-18 μm [13,15,16,17].

Danas se u alatnoj industriji ne radi bez nanošenja prevlaka jer su troškovi zbog zastoja (zbog trošenja alata) veći od troškova nanošenja prevlaka. Zaštitnim se prevlakama mogu poboljšati tribološka svojstva nehrđajućih čelika, aluminijskih, magnezijevih i titan legura. Ove materijale karakterizira mala specifična masa i velika čvrstoća, međutim relativno su meki i zbog toga slabije otporni prema abrazivnom trošenju. Bez zaštitnih prevlaka nije moguća obrada veoma tvrdih kaljenih čelika te niklovih legura koje nisu pretvrde, ali su žilave [17].

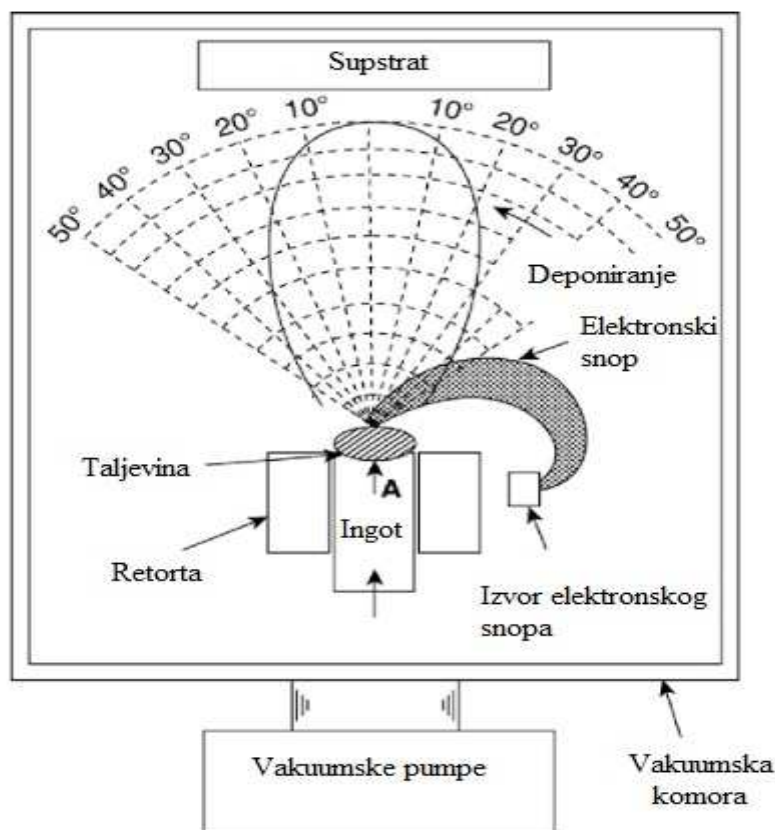
Postoji više tipova PVD procesa, a to su procesi putem toplinskog isparavanja, isparavanja snopom elektrona, isparavanje elektronskim lukom, isparavanje laserskim zrakama i katodnog otprašivanja. Danas se najčešće koristi isparavanje snopom elektrona, odnosno elektronskim lukom, te katodno otprašivanje. Ovi postupci imaju izvjesnu prednost jer je na osnovi postizive gustoće energije moguće prevesti sve materijale u parno stanje. Kod klasičnog toplinskog isparavanja javlja se problem kod isparavanja metala s talištima iznad 1000°C. Nakon prve faze PVD postupka slijede ionizacija plinova i metalnih para, desorpcija kontaminiranih čestica, nukleacija, kristalizacija i kondenzacija na relativno hladnom osnovnom materijalu. Posebna značajka svih ovih procesa jest da se odvijaju pod visokim vakuumom (ispod 10^{-6} hPa) i to iz razloga da se izbjegnu međusobni sudari isparenih atoma, čime se gubi njihova energija i smjer, te da se izbjegne kontaminacija rastućeg sloja. Temperatura pri kojima se procesi odvijaju variraju od 150-500 °C čime ne dolazi do faznih transformacija [16,17].

Kod nekih PVD postupaka velik značaj igra i plazma (PA – PVD – *Plasma Assisted* PVD). Prijelaz plina u stanje plazme potiče se na takav način da se elektroni ubrzaju u električnom polju do energije potrebne za ionizaciju atoma, odnosno molekula plina [17].

3.2.1.1. Isparivanje snopom elektrona

Na slici 5 prikazana je shema vakuumskeg sustava za isparavanje pomoću elektronskog snopa. Ovi postupci čine oko 50% PVD postupaka ovakve vrste. Elektronski snop zagrijava materijal izvora. Isparavanje se zbog visokog površinskog unosa energije odvija u posudi u kojoj se stvara tekuća faza. Posuda mora biti u horizontalnom položaju ispod osnovnog materijala. Elektronski snop se koristi za reaktivno naparavanje refraktiranih materijala kao što su keramika, staklo, ugljik i refraktorni metali. Debljina prevlaka biti će najpovoljnija direktno iznad izvora i smanjuje se kako se pomičemo dalje od te točke. Ovaj problem rješava se tako da substrat podvrgnemo kretnjama (npr. rotiranje) tako da dođe do ujednačenog nanošenja. Sustav se sastoji od vakuumske komore koja služi za održavanje uvjeta procesa bez ometanja vanjskih čimbenika. Vakuumske pumpe služe za održavanje samog vakuuma u komori. Osnovni materijal (ingot) u obliku valjka pomiče se kroz retortu do dijela gdje je izložen udaru elektronskog snopa. Taljevina koja se stvori na vrhu ingota isparava te se kondenzacijom nanosi na površinu supstrata [13,17].

Prednost ovog postupka je u tome što ima veliku učinkovitost nanošenja prevlake, dobivaju se željene značajke kod visokih brzina nanošenja, prevlake su guste, moguća je točna kontrola sastava, dobiva se visoka čistoća prevlake, dobra kvaliteta površine, jednolična mikrostruktura, velika fleksibilnost tijekom depozicije višekomponentnih i višeslojnih prevlaka. Još neke od prednosti postupka su velika čvrstoća tankih slojeva, materijal u izvoru može biti u obliku čvrste tvari i proizvoljnog oblika, te jednostavna kontrola i mjerenje brzine naparavanja. Nedostaci su relativno mala energija uparenih atoma i nešto slabija adhezija prevlaka. Ovaj postupak se koristi za metalne i keramičke prevlake u brojnim područjima primjene od mikroelektronike do strojnih alata i turbina [17].

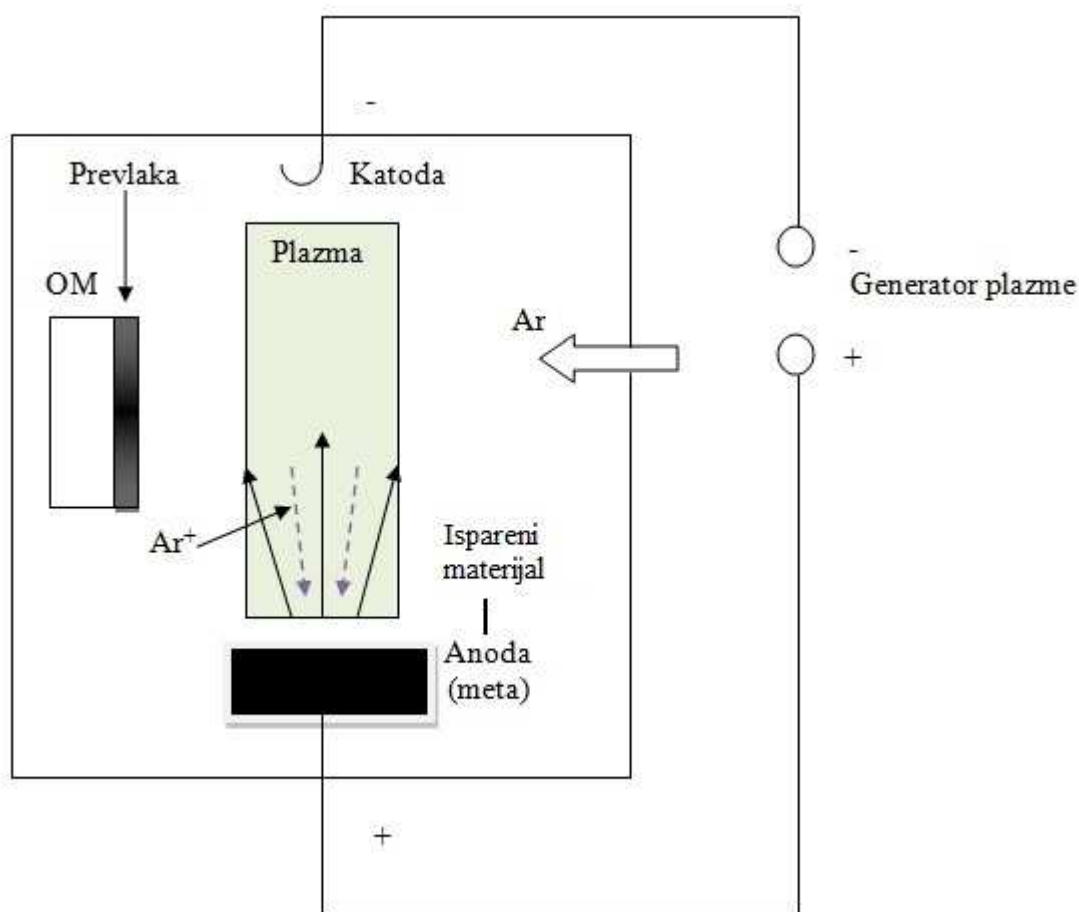


Slika 5. Shema vakuumnog sustava za isparavanje elektronskim snopom [13]

3.2.1.2. Proces naprašivanja

Kod naprašivanja, materijal koji se nanosi isparava na sličan način kao i kod prethodnog procesa, međutim tvar koja se nanosi prolazi kroz električni izboj na putu do supstrata, i na taj način se neki od atoma u pari ioniziraju. Do električnog izboja dolazi prilikom spajanja supstrata s visokim negativnim potencijalom (-2 do -5 kV) uz puštanje plina, najčešće argona, pri određenom tlaku u komoru. Time se supstrat bombardira ioniziranom smjesom visoke energije po cijeloj površini. Na ovaj način će na površini supstrata doći do čišćenja površine što rezultira boljom adhezijom između prevlake i supstrata te manjim stupnjem nečistoća. Ionsko bombardiranje također uzrokuje određene modifikacije u mikrostrukturi te zaostala naprezanja u prevlaci. Nepoželjne stvari koje se događaju prilikom ovog procesa su izloženost površine supstrata visokim temperaturama te veliko raspršivanje deponiranog materijala koji ne završi na substratu [13].

Raspršeni atomi imaju višu energiju (1-10 eV) od isparenih (0,1 eV pri 1500°C) što znatno utječe na mikrostrukturu i adheziju sloja koji raste na osnovnom materijalu. Kod postupka je potreban visok vakuum ($<10^{-5}$ hPa), dok je tlak radnog plina argona u pravilu 10^3 hPa. Najjednostavniji sustav za taloženje je diodni (slika 6). Oprema se sastoji od dvije elektrode, katode i anode između kojih je obično razmak 50-100 mm. U određenim uvjetima se između elektroda dobiva plazma. Električno polje ubrzava ione prema katodi, a elektrone prema anodi. Elektroni koji izlaze iz katode kao posljedica bombardiranja ionima, ioniziraju atome plina i tako podržavaju plazmu. Stupanj ionizacije ovisi o tlaku plina. Pri nižim tlakovima plazma se gasi. Ioni iz plazme raspršuju katodu te se atomi iz izvora nanose na osnovni materijal [17].



Slika 6. Shematski prikaz diodnog otprašivanja [17]

Osnovni dijelovi PVD sustava jesu slijedeći [17]:

- vakuumske komore (kvadratnog, cilindričnog oblika ili kombinacije obaju oblika)
- oprema za prevlačenje (isparivanje i taloženje)
- sustav za stvaranje i održavanje vakuuma (uljne i difuzijske pumpe)
- sustav za dopremu reaktivnih plinova
- električnog ili magnetnog sustava (npr. pomoćne elektrode)
- pomoćnih komponenti uređaja (za predgrijavanje, vodom hlađeni dijelovi)
- sustav za fiksiranje i pomak (npr. rotacija osnovnog materijala)
- kontrolni sustav (PC za kontrolu depozicije, sustav za mjerenje parametara plazme, stupnja ionizacije procesa prevlačenja)

Na slici 5 vidi se PVD sustav tvrtke Kurt J.Lesker [15].



Slika 7. PVD sustav tvrtke Kurt J.Lesker [15]

3.3. Primjena PVD postupka

Primjenu PVD postupka možemo pronaći u raznim industrijskim granama poput strojarske, automobilske, vojne, tekstilne, prehrambene, drvene, zlatarske, kemijske, plastike, medicine i mnoge druge grane. Postupak se obično koristi kod brzoreznih čelika za topli rad, alata za obrade rezanjem (glodala, svrdla), alata za oblikovanje deformacijom, alata za tlačno lijevanje metala, tvrdih prevlaka za alatne materijale, optičke prevlake, prevlake u mikroelektronici, visokotemperaturne poluvodiče, računalnu opremu, u medicini itd. U zadnje vrijeme dosta je popularno korištenje u dekorativne svrhe s otpornosti na mehanička oštećenja i otpornosti na korozijsko djelovanje. Danas se ponajviše zbog ekoloških razloga uvodi PVD tehnologija kao alternativa za galvansko nanošenje prevlaka kadmija, cinka, tvrdog kroma i nikla. Filmovi dobiveni PVD postupkom su metali (Cu, Al, Ti, Cr, Ta, Mo, W, Zr, Hf), legure na bazi titana i aluminijske. Neki od slojeva koji se koriste su nitridi (TiN, ZrN, CrN, itd.), karbidi (TiC, WC, ZrC, itd.), oksidi (CuO, TiO₂, Al₂O₃, itd) i karbonitridi (TiCN, ZrCN). [8] Na slici 8 i 9 mogu se vidjeti primjeri primjene PVD postupka.

Prednosti zbog kojih se koriste PVD postupak [17]:

- mogućnost različitih kvaliteta dispozicije, za višekomponentne slojeve i prevlake
- niska temperatura površine osnovnog materijala što omogućuje uporabu toplinski osjetljivih materijala
- prevlake daju tlačna naprezanja na površine čime daju otpornost na nastajanje i širenje pukotina
- prevlake se jednoliko nanose i na oštre bridove alata za trošenje
- dijelovi kompleksne geometrije mogu se jednolično oblikovati
- rezni alati prevučeni PVD prevlakama omogućuju veće brzine rezanja ili rezanje bez sredstava za hlađenje
- proces se može automatizirati
- brzina depozicije je visoke te je postupak ne stvara mnogo polutanata

Nedostaci PVD postupka [17]:

- niska brzina deponiranja kod nekih postupaka te teško nanošenje oksidnih slojeva
- visoka cijena same opreme
- prevlake su samo mehanički vezane na površinu supstrata i imaju slabiju čvrstoću nego CVD prevlake

- za PVD postupak potrebne su vrlo čiste i glatke površine supstrata za dobivanje visoke čvrstoće veze



Slika 8. PVD prevučeni ekstruzijski kalup [18]



Slika 9. PVD prevlaka na medicinskom implantatu [19]

3.4. PACVD postupak

3.4.1. Osnove PACVD postupka

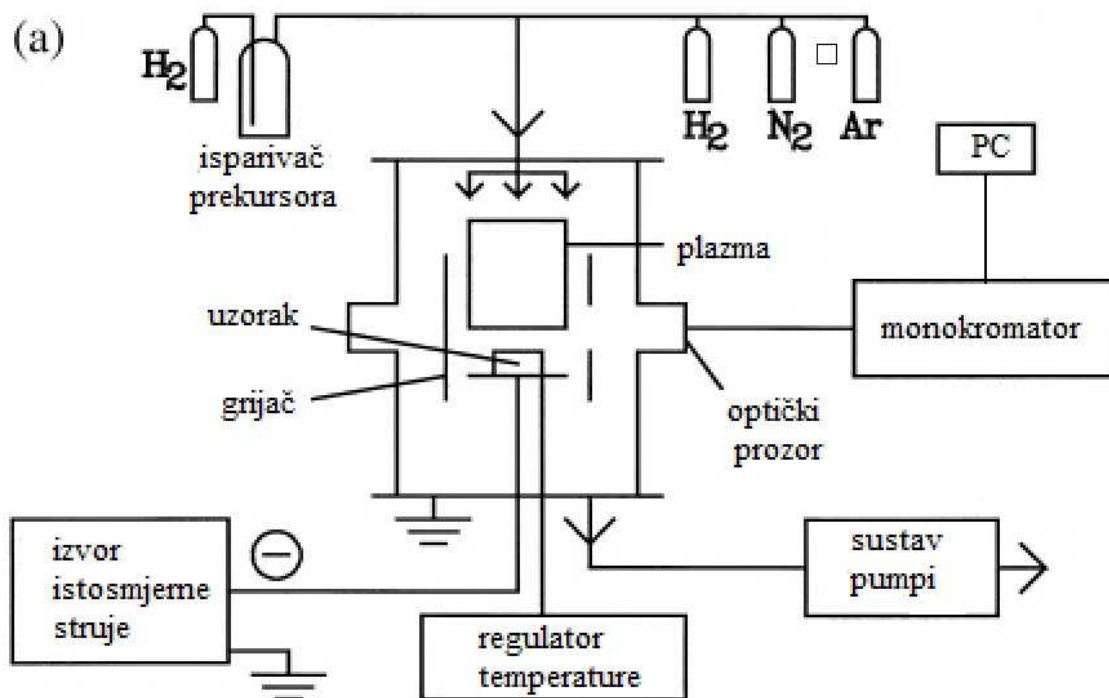
PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je postupak prevlačenja materijala u parnoj fazi kemijskim putem u atmosferi ionizirane plazme. Postupak koji koristi plazmu za aktiviranje CVD postupka, još se naziva i plazmom pojačano taloženje iz parne faze (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Visoka korozivna postojanost i otpornost na trošenje samo su neka svojstva koja se mogu poboljšati ovom varijantom CVD postupka [20,21].

Za formiranje prevlake koristi se izboj struje koji inicira kemijske reakcije u plinu. Nanošenje na podlogu odvija se pri znatno nižim temperaturama za razliku od CVD (100 do 600 °C). Zbog sposobnosti elektrona visoke energije da proizvedu izboj struje, pri tlaku od 1 do 500 Pa dolazi do kidanja kemijskih veza što rezultira podupiranjem novih kemijskih reakcija. Zahvaljujući niskoj temperaturi prevlačenja, omogućeno je nanošenje zaštitnog sloja na materijale koji ne mogu izdržati visoke temperature CVD postupka [21].

Dodatne prednosti ovog postupka su homogenost strukture prevlake složenih oblika obratka bez ikakve potrebe za njihovim rotiranjem unutar reaktora, bolja prionjivost prevlake na podlogu, sitnozrnata struktura prevlake, mala površinska hrapavost, te mali iznos zaostalih naprezanja. Sva navedena svojstva omogućuju povećanje radnog vijeka, povećanja servisnog ciklusa čime se izravno povećava i produktivnost [20,21]. Postoje brojne varijante postupka. Tako ovisno o načinu dobivanja izboja razlikujemo plazmu istosmjerne struje, plazmu izmjenične struje, radio frekventnu plazmu i mikrovalnu plazmu [20]. PACVD uređaj čine mnoge komponente, a one najbitnije su reaktor, izvor struje, grijač, regulator topline, isparivač prekursora, spremnici plinova, sustav pumpi, te sustav za praćenje parametara procesa. Shema jednog takvog sustava nalazi se na slici 10.

Reaktor se sastoji od komore u kojoj se odvijaju reakcije. U njoj se nalazi sustav grijanja i držač za obradak. Svrha mu je ugrijati obradak na temperaturu nanošenja prevlake. Reaktor može biti s hladnim ili vrućim zidom. Vrući zid koristi grijanu peć u koju se

smještaju obradci za indirektno grijanje. Takav sustav omogućuje bolju kontrolu temperature procesa, međutim prilikom nanošenja se u nekim slučajevima prevlači i peć. Kod reaktora s hladnim zidom, grije se samo obradak, dok zid ostaje hladan. Iako kompleksnija, ovakva izvedba omogućuje bolju kontrolu deponiranja, smanjuju deponiranje na stjenke i trošenje reaktora. Nedostatak ovakvih sustava je u postojanju mogućnosti konvekcije prekursora, što rezultira nejednolikom prevlakom. Taj problem se rješava smanjivanjem radnog tlaka [22,23].



Slika 10. Shema PACVD sustava [20]

Uzorak se stavlja na katodu ispod koje se nalaze grijaači. Uz pomoć istosmjernog izvora struje, napon se dovodi na katodu čime dolazi i do zagrijavanja katode. Pomoću regulatora temperature prati se temperatura obratka. Dok se stanje plinova koji sudjeluju u procesu motri pomoću monokromatora [24]. Sustav za dovod prekursora mora dovesti prekursor u stanje pare, te ga u takvoj formi uvesti u reaktor. Vrsta sustava ovisi o početnom stanju prekursora. Nakon što se dovode u stanje pare, prekursor se u reaktor unosi pomoću plinova nosača Ar ili H_2 . Ti plinovi moraju biti visoke čistoće, te se njihov protok kontrolira ventilom. Sustav pumpi za održavanje tlaka u komori neutralizira djelovanje mogućih ispušnih plinova procesa, održava tlak na potrebnoj temperaturi, te željeno stanje vakuuma [23].

Plazma se uspostavlja između uzorka spojenog na izvor struje i uzemljene stjenke reaktora gdje uzorak predstavlja katodu. Uzorak se ugrijava grijačima koji su vezani za njega te samom plazmom. Kontinuiran tok plinova koji stvaraju plazmu (H_2 , N_2), prati se pomoću računalnog sustava za praćenje. Metalorganski prekursori se pretvaraju u paru u isparivaču i upuhuju u reaktor pomoću H_2 ili Ar kao nosača. U metalorganskim prekursorima je glavni element obično onaj koji se želi nanijeti na površinu. Niski i konstantan tlak održava crpka za regulaciju tlaka [20].

Postoje dva načina prijenosa prekursora, jedan je izravan, a drugi je daljinski (u odvojenoj se komori generira plazma koja se kroz poseban kanal dovodi do komore u kojoj se nalazi objekt koji prevlačimo). Kod izravne metode elementi koji se nanose nalaze se u istoj komori s objektom koji se prevlači. Zagrijavaju se prolazeći kroz plazmu na putu do površine. U međuvremenu dolazi do stvaranja radikala i iona. Elektroni proizvedeni u plazmi ubrzavaju u nastalom električnom polju i potrebna im je dovoljna količina energije kako bi došlo do ionizacije i disocijacije sudarima. Što je veća snaga električnog polja na granici između plazme i površine koja se prevlači, to je veće ubrzanje iona na površinu. Polarizacija nam služi za mijenjanje energije kojom ioni udaraju u površinu. Ako je napon dovoljno visok, doći će do implementacije iona u površinu obratka. Kao izvor plazme koriste se pulsirajuća ili kontinuirana istosmjerna struja [25].

Kod daljinskog prijenosa, plazma se generira na određenoj udaljenosti od obratka. Tako dolazi do uzbude radikala i iona na drugom dijelu sustava cijelog procesa, te s ostalim reaktantima tvore osnovni spoj prevlake. Prije nanošenja na površinu dolazi do ponovnog spajanja iona i elektrona. Prekursori se obično dodaju u fazi putovanja prema površini [25].

Može se zaključiti kako su bitni parametri postupka napon izboja, gustoća struje, protok plinova (nosača prekursora i onih koji čine plazmu), te kapacitet reaktora. Postizanje jednakih uvjeta nanošenja u različitim reaktorima ne znači nužno da će svojstva nanese prevlake biti ista. Promjenom volumena reaktora potrebno je ponovno optimizirati proces [24].

Na slici 11 nalazi se primjer jednog industrijskog PACVD uređaja.



Slika 11. PACVD sustav tvrtke Rübige iz Austrije [22]

3.4.2. Primjena PACVD postupka

PACVD postupci imaju svestranu primjenu, a ovisi o vrsti prevlake. Tako se dijamentni filmovi upotrebljavaju za prevlačenje dijafragme zvučnika jer im daje bolja akustična svojstva. Takva prevlaka ima visoku tvrdoću, kemijsku inertnost, toplinsku provodljivost, optičku prozirnost, te nisku dielektričnu konstantu. Mogu se upotrijebiti kao odvođi topline kod mikroelektroničke i optoelektroničke opreme, kod raznih senzora,

infracrvenih prozora, te hladnih katoda. Dijamantni filmovi najčešće se nanose mikrovalnom plazmom [23].

Korištenje amorfnog ugljika kao prevlake također pospješuje određene proizvode. Svojstva su mu slična onima koje posjeduje dijamantna prevlaka. Električna provodljivost mu ovisi o udjelu vodika. Nanose se na polikarbonate kako bi im se povećala otpornost na radijacijsku degradaciju. Koriste se kod glave videorekordera preko kojeg se vrte videovrpce jer omogućuju nisko trenje i dobra adhezijska svojstva, stoga se vrpce mogu puštati. Smanjuju trošenje bubnja za pokretanje trake, a tako i trošenje same trake [23].

Primjena nitrida ($Ti(C,N)$, $Ti(Al,N)$, $Ti(B,N)$) ima raznoliku primjenu. Najčešće su to elektroničke komponente, informacijske tehnologije (za pohranu podataka), kemijskom inženjerstvu, tekstilnoj industriji i kod medicinskih tehnologija [25]. Sve se više razvija primjena za tlačno lijevanje aluminijske, suho rezanje aluminijske, te ekstruziju, kovanje i oblikovanje aluminijske. Također se mogu koristiti i kao dekorativni sloj [26,27].

Ostale prevlake koriste se za poboljšavanje mikroelektroničke opreme, solarne ćelije, vodiče, električne izolatore, termalne vodiče, te magnetsku pohranu podataka [23]. Slike 12. i 13. prikazuju primjenu prevlaka.

Za razliku od CVD postupka, taloženje se odvija pri nižim temperaturama, što automatski omogućuje prevlačenje materijala osjetljivih na visoke temperature. Povećana otpornost na trošenje kod nekih prevlaka je iznimno visoka, što rezultira duljim radnim vijekom, većim brzinama rada i povećanjem ciklusa održavanja pojedinog alata. Povećana korozivna postojanost omogućuje primjenu obratka u agresivnim medijima bez straha za brzim oštećivanjem prevlake. Mogućnost nitriranja prije samog postupka omogućuje bolju adheziju prevlake na obradak, a time do smanjenja zaostalih naprezanja među slojevima. Određene prevlake imaju i povoljnu toplinsku i električnu provodljivost, stoga se postupak sve češće koristi u poboljšavanju efikasnosti mikroelektroničke industrije [23,28].

Glavni nedostaci su zahtjevno kontroliranje i održavanje plazme. Često se smatra jednom od skupljih varijanti CVD postupka. Međutim, PACVD se primjenjuje na tehnologije kod kojih cijena postupka nije upitna ili kod komada koji su osjetljivi na prevlačenje pri visokim temperaturama. Postupak ima poteškoća sa stvaranjem prevlaka visoke čistoće. Nečistoće ponekad mogu imati i pozitivan učinak. Primjer pozitivnog učinka nečistoća je

pojava vodika u amorfnim silicijskim filmovima koji imaju dobra optoelektrična svojstva te se koriste kod izrade sunčevih ćelija. Korištenje plazme visoke ionske energije, koja premašuje 20 eV, može oštetiti neke krhke obratke prilikom snažnog bombardiranja ionima. Kod primjene DC izvora struje, postoji mogućnost nastanka tlačnih naprezanja u prevlaci. To je opasno kod tankih slojeva gdje može doći do nastanka pukotina te na koncu i pucanja prevlake [23].



Slika 12. PACVD prevučeni alat za rezanje [29]



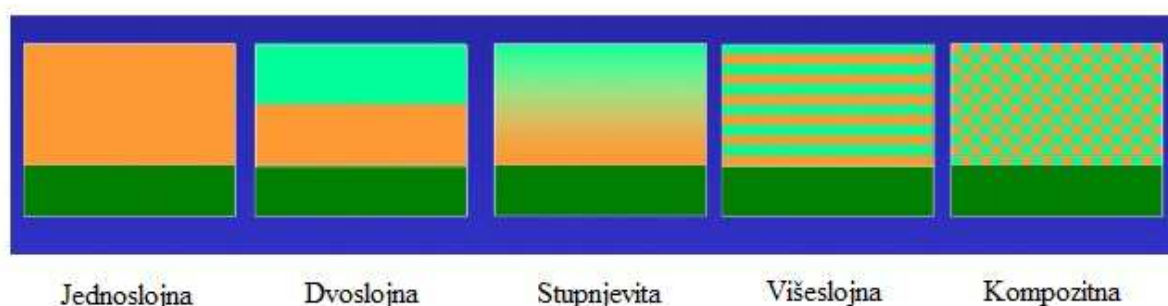
Slika 13. Prevučeni konstrukcijski dijelovi [29]

4. PREVLAKE

4.1. Vrste prevlake

Razvoj prevlaka započeo je s prevlakama TiN i TiC. Pokazale su visoku otpornost na trošenje koje je značilo produljenje brzine rada i životnog vijeka prevučениh alata. Prevlake danas imaju brojnu primjenu u svim granama industrije. Idealne prevlake moraju ispuniti zahtjeve poput dobre prionjivosti na osnovni materijal, dovoljnu tvrdoću zbog otpornosti na abraziju, dovoljnu žilavost radi sprječavanja ljuštenja, dobru kemijsku postojanost, te prilagođenost podlozi. Postoje različite podjele prevlaka, no najčešće se dijele na jednokomponentne, višekomponentne, višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne (slika 14.) [21,30].

Količina nanesenog sloja se povećava povećanjem napona pražnjenja ili gustoće struje [24]. Ako se nanese sloj prevelike debljine, dolazi do povećanja zaostalih naprezanja unutar strukture. To može dovesti do pucanja i prekida veza između osnovnog metala i prevlake ili do pojavljivanja nepravilnosti u strukturi koje kasnije mogu imati kobne posljedice za prevlaku. Prevlaka je postojanija što je manja hrapavost i bolja adhezija. Tvrdoća cjelokupne prevlake se može povećati nitriranjem [26]. Usprkos naporima u razvoju novih prevlaka i sustava prevlačenja, samo ih nekolicina, i to većinom „jednostavno strukturiranih“ prevlaka, uspije preživjeti na tržištu i postati učestale za upotrebu [30].



Slika 14. Vrste prevlaka [31]

Pod pojmom prionjivosti (adhezivnost) prevlaka misli se na sustav prevlaka – podloga i ona određuje njihovu interakciju. Može se definirati kao stanje u kojemu se dvije različite površine drže zajedno uslijed kemijskih i/ili mehaničkih veza. Najbitnije svojstvo prevlaka

jest njena mogućnost da ostane pričvršćena na podlogu. Ostala svojstva prevlaka ne mogu doći do izražaja ukoliko prevlaka ima lošu prionjivost. Ukoliko je prionjivost loša, postoji velika mogućnost od pojave pukotina pod opterećenje što može dovesti do odvajanja prevlake od podloge. To odvajanje, odnosno delaminacija, se ne pojavljuje naglo, već postupnim pucanjem vezivnih sila između prevlake i podloge. Ova pojava najčešće se javlja na mjestima s najvećim zaostalim naprezanjima (provrti, kutovi ili rubovi). Kako bi se povećala kvaliteta prionjivosti potrebno je odraditi kvalitetnu predobradu osnovnog materijala [9].

Kao rezultat procesa nanošenja dolazi do pojava zaostalih naprezanja. Ona su rezultat mehanizma rasta prevlake, a mogu biti i posljedica uslijed hlađenja nakon nanošenja prevlake na visokim temperaturama zbog velike razlike u koeficijentu toplinskog rastezanja između prevlake i osnovnog materijala. Kod PVD postupka se pretežno javljaju tlačna zaostala naprezanja, međutim ona su poželjna jer povećavaju tvrdoću, otpornost na trošenje te toplinski umor, sprečavaju nastanak i propagaciju pukotina [9].

4.2. TiN Prevlake

Tehnička primjena TiN prevlaka počine još 1980-ih godina. Specifičnost takvih prevlaka bila je njihova tipična zlatna boja zbog čega je u samim počecima bila korištena u dekorativne svrhe. Kao materijal koji se deponira koristi se isključivo čisti Ti (99,5%), a kao reaktivni plin dodaje se molekularni dušik. Parametri postupka moraju biti podešeni točno tako da bi se postigla žutozlatna boja. Preniski parcijalni tlak dušika dovodi do metalno-sjajnog nestehiometričkog TiN sloja, koji je u određenim granicama visoko tvrd te može biti primijenjen za zaštitu od korozije [16].

Ukoliko koristimo $TiCl_4$ kao prekursor za dobivanje prevlake, proces nanošenja se može izvoditi i na temperaturama od $300^\circ C$, međutim potrebno je odraditi prikladnu optimizaciju snižavanja temperature, jer prevelikim snižavanjem dolazi do povećanog sadržaja Cl u prevlaci što utječe na lošu korozijsku postojanost. Korištenjem vodika koncentracija vodika može se smanjiti na 1% pri $200^\circ C$ [32].

Kod postupka prevlačenja dolazi do neznatne promjene debljine sloja i to ne više od nekoliko milimetara. Ukoliko maksimalna temperatura za vrijeme prevlačenja ostane ispod temperature popuštanja obrađenog komada, neće doći do nikakve promjene samog obratka, te

nije potrebno provesti naknadne obrade. Za sami sloj najbitnija je čvrstoća prianjanja između sloja prevlake i osnovnog materijala. Za ispitivanje čvrstoće obično se koristi test brazdanjem

i test Rockwellovim utisnućem. Dobivene vrijednosti su dovoljno dobre da bi mogli odrediti da li je čvrstoća prianjanja dobra. Ostala svojstva koje utječu na tribološko ponašanje su vrijednost tvrdoće od 2100 do 2600 HV i oksidacijska postojanost na zraku od oko 450°C. Moguće je postići jednoličnu debljinu sloja i to rotacijom obradaka ili primjenom nekoliko izvora isparavanja, međutim veća jednoličnost debljine slojeva istovremeno je povezana s povišenim troškovima postupka. U usporedbi s neprevučeni alatom otpornost na trošenje se povisuje. To kod reznih alata automatski znači povećanje trajnosti i brzine rada, a time automatski i produktivnosti [16].

Primjena TiN prevlake (slika 15):

- osnovna prevlaka za rezne alate
- alati za bušno i hladno oblikovanje
- prevlaka za materijale s niskom tvrdoćom



Slika 15. Primjena TiN prevlake [32]

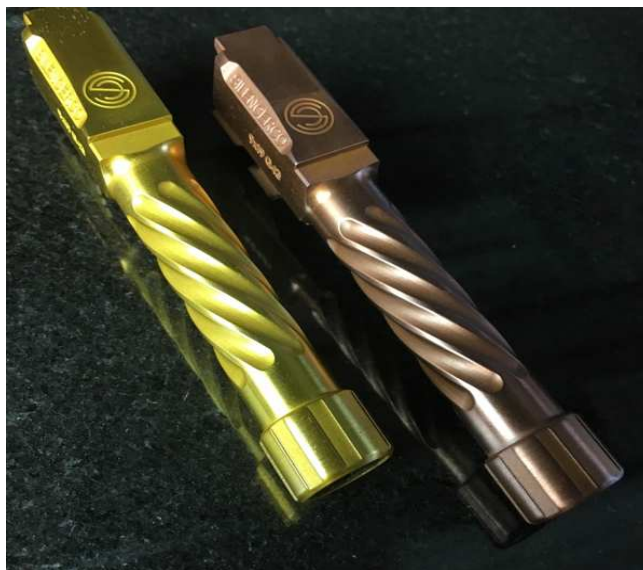
4.3. TiCN prevlake

Za razliku od konvencionalnih TiN prevlaka, TiCN imaju povoljniju mikrostrukturu, izraženiju mikrotvrdoću, a time i otpornost na trošenje. Prema omjeru C i N oni imaju zagasito sivu do crvenkasto-crnu boju. Specifičnost u primjeni je dodavanje dvaju reaktivnih elemenata- uz dušik i nekih ugljikovodika (npr. metan, etan ili eten). Udio ugljika povećava mehanička svojstva. Z razliku od TiN tvrdoća im je od 2800 do 3200 HV dok je oksidacijska postojanost zadržana do 350°C. Ugljik se nalazi otopljen u kristalnoj rešetci TiN. Bolja adhezija s osnovnim materijalom se postiže nitriranjem ili poliranjem[16,26,33]. Osjetljive su na zajedničko djelovanje erozije i korozije. Najprije se nečistoćama u korozijski agresivnom mediju odstrani prevlaka, a potom korozija napada osnovni materijal. Dolazi do istrošenja površine, što je oštećenje toliko veliko da se alat više ne može upotrebljavati [28].

Prevlaka se koristi u raznim industrijama poput mikroelektroničke i zrakoplovne industrije radi povoljnih svojstava poput visoke tvrdoće i modula elastičnosti, niski faktor trenja, visoka otpornost na koroziju i trošenje, dobra električna i toplinska vodljivost, visoka temperatura taljenja. Vijek trajanja alata s ovim prevlakama se produžuje i do 300% [32].

Primjena TiCN prevlaka [32]:

- alati opterećeni na visoka mehanička naprezanja
- alati za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje
- prevlačenje provrta

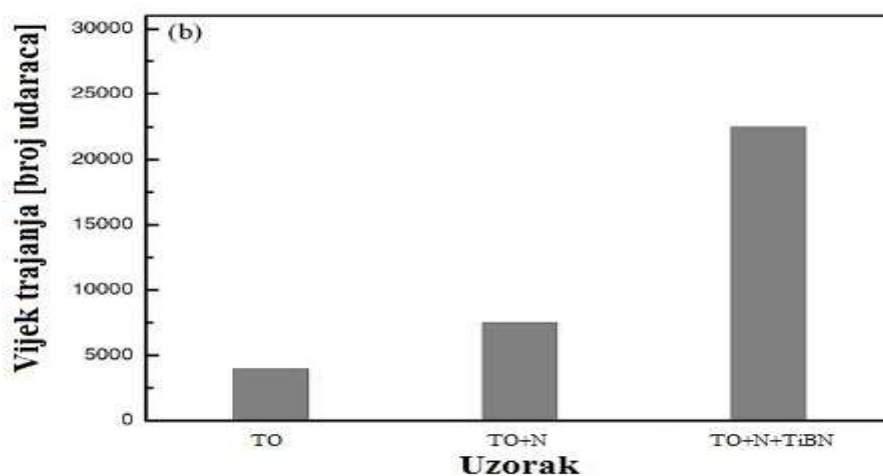


Slika 16. TiN i TiCN prevučene cijevi pištolja [34]

4.4. TiBN prevlake

TiBN prevlaka se može okarakterizirati kao kompozit koji se sastoji od TiN, TiB i TiB₂ kristala. Upotrebom na određenim alatima povećana su mehanička svojstva i korozivna postojanost. Rezultat svega toga je povećan životni vijek alata i povećanje razmaka servisiranja samog alata. Prevlaka ima visoku čvrstoću, temperaturnu postojanost i stabilnost, te izvrsna antikorozivna svojstva. Prije nanošenja prevlake, potrebno je provesti nitriranje kako bi se poboljšala adhezija između prevlake i materijala koji se nanosi. Adhezija se postiže smanjenjem razlike tvrdoće. Nano ispitivanjem utvrđena je čvrstoća i do 55 GPa i visoka korozivna postojanost. Jasno je kako prevlaka od TiBN može podnijeti najveće opterećenje [28].

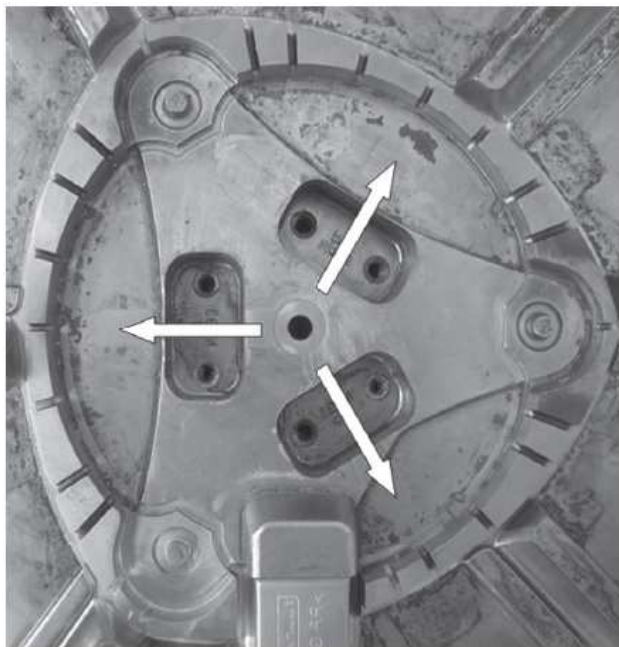
Plinovi koji se upotrebljavaju za nanošenje TiBN su H₂, Ar, N₂, BCl₃ i TiCl₄. BCl₃ je nositelj bora. Usporedbom dvije različite prevlake, kod koje jedna ima manji udio BCl₃, može se vidjeti da prevlaka sa više BCl₃ ima veće otpornost kod ispitivanja nanoindentacijom i veće kritično opterećenje kod trošenja testom brazdanja. Primjer primjene su prevučena svrdla. Za razliku od neprevučene, TiBN pokazuje izdržljivost i od 20 000 – 25 000 bušenja. Time je prevlaka pokazala svoja superiorna mehanička svojstva. Do zaribavanja kasnije neće doći zbog korozije, nego zbog fizičkog trošenja koje nakon određenog vremena skida sloj prevlake s osnovnog materijala. Ovom prevlakom je znatno povećan životni vijek svrdla. Na slici 17 može se vidjeti usporedba tri različite bušilice. Kod jedne je radni alat samo toplinski obrađen, kod druge toplinski obrađen i nitriran, dok je kod treće provedena toplinska obrada, nitriranje i prevlačenje TiBN [28].



Slika 17. Usporedba vijeka trajanja različito obrađenih alata svrdla pri testu bušenja [28]

4.5. TiNAlSiN prevlake

Iako su se u proteklom desetljeću TiAlN prevlake dosta istraživale, njihov potencijal za tribološke primjene je dosta nizak. Međutim razvijaju se nove prevlake kojima se pokušava postići veća otpornost na trošenje. Tu mjesto pronalaze TiNAlSiN prevlake, gdje se dodavanjem Si pokušava utjecati na poboljšanje otpornosti na trošenje i poboljšanje mehaničkih svojstava. Neka istraživanja pokazala su da se dodavanjem Si smanjuje veličina zrna u strukturi što rezultira mikrotvrdoćom po Vickersu od 30 GPa. Dok neka druga istraživanja ukazuju na ponovno smanjenu veličinu zrna, ali i povećanje tvrdoće na približno 35,7 GPa do 42,4 GPa. Takve prevlake su pokazale da imaju dulji životni vijek u odnosu na druge. No u takvim prevlakama također veliku ulogu igra Al. Povećanjem udjela Al postizemo smanjenje zrna te povećanje mikrotvrdoće. Prevlake pokazuju dobru prionjivost prema čeličnim supstratima. Silva je proveo testiranje u realnim uvjetima. Prevlake su tada bile nanosene na unutrašnjost injekcijske preše za proizvodnju dijelova u autoindustriji (slika 18). Nakon što su proizvedena ispitivanja vezan za trošenje površine, pokazalo se da TiNAlSiN prevlaka ima 25 puta veću otpornost u odnosu na neprevučeni osnovni materijal [35].



Slika 18. Prevučena unutrašnjost injekcijske preše za proizvodnju dijelova u autoindustriji s TiNAlSiN prevlakom [35]

Fuentes [36] je prove tvorničko ispitivanje i usporedbu između TiAlN i TiAlN prevlake na umetcima kod kalupa za injekcijsko prešanje. Prilikom rada umeci su služili za izbacivanje otpreska. Nakon što je izvedeno 50 000 ciklusa lijevanja aluminija moglo se vidjeti kako je umetak s prevlakom TiAlN pokazivao znakove promjene boje i pojave pukotina uslijed djelovanja toplinskog umora, dok je umetak s TiAlSiN bio potpuno nepromijenjen (slika 19).



Slika 19. Umetci za izbacivanje otpreska kalupa za injekcijsko prešanje prevučeni TiAlN (lijevo) i TiAlSiN (desno) prevlakom [36]

Prevlake na bazi Ti, Si, Al, N koriste se na temperaturama do 800°C te pokazuju svojstva otpornosti na oksidaciju, tvrdoću i poboljšanja različitih triboloških svojstava. Nanostruktura sustava prevlaka Ti, Si, Al, N sastoji se od kubičnih TiAlN nanokristala ugrađenih u amorfnu matricu Si₃N₄. Nakon što se doda silicij dolazi do poboljšanja tvrdoće i triboloških svojstava. Ovakve prevlake nanose se PVD postupkom [9].

5. ISPITIVANJE SVOJSTVA TVRDIH PREVLAKA

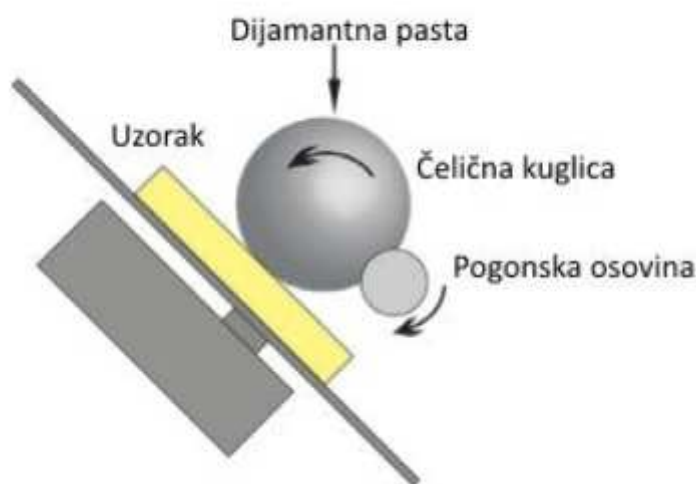
5.1. Mjerenje debljine prevlake

Kalotester je uređaj koji služi za određivanje debljine tvrdih prevlaka. Metoda se svrstava među metode odnošenja jer se tijekom ispitivanja oštećuje prevlaka kako bi se mogla odrediti debljina uzorka. Preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva, te mikroskopu na kojem se kasnije gleda nastalo oštećenje prevlake. Na slici 20 nalazi se kalotester. Na ovome uređaju koristi se čelična kuglica premazana dijamantnom pastom. Postavlja se između pogonske osovine i ispitnog uzorka. Rotacijom kuglice dolazi do trošenja prevlake na mjestu dodira kuglice i uzorka. Brzinu i trajanje ispitivanja određujemo samostalno, te je moguće odabrati brzinu od 200-1000 okretaja/min. Na mjestu gdje se uzorak troši, kuglica mora prodrijeti do osnovnog materijala inače je potrebno ponoviti ispitivanje [37,38].



Slika 20. Kalotester

Postupak testiranja kalotesterom detaljnije je objašnjen na slici 21. Nakon što se uzorak očisti steže se na držač na kalotesteru. Odabire se kuglica za ispitivanje, dok se pomoću kontrolnih tipki određuje parametri ispitivanja (brzina vrtnje i vrijeme trajanja). Kuglica se pozicionira na rotirajući cilindar tako da se ostavi kontakt s uzorkom. Dodaje se nekoliko kapi dijamantnog abraziva kako bi se ostvarilo trenje između podloge i kuglice. Rotiranjem kuglice stvara se udubljenje na prevlaci. Nakon što je kuglica probila prevlaku, uzorak je spreman za mjerenje pod mikroskopom [37].



Slika 21. Postupak testiranja kalotesterom [38]

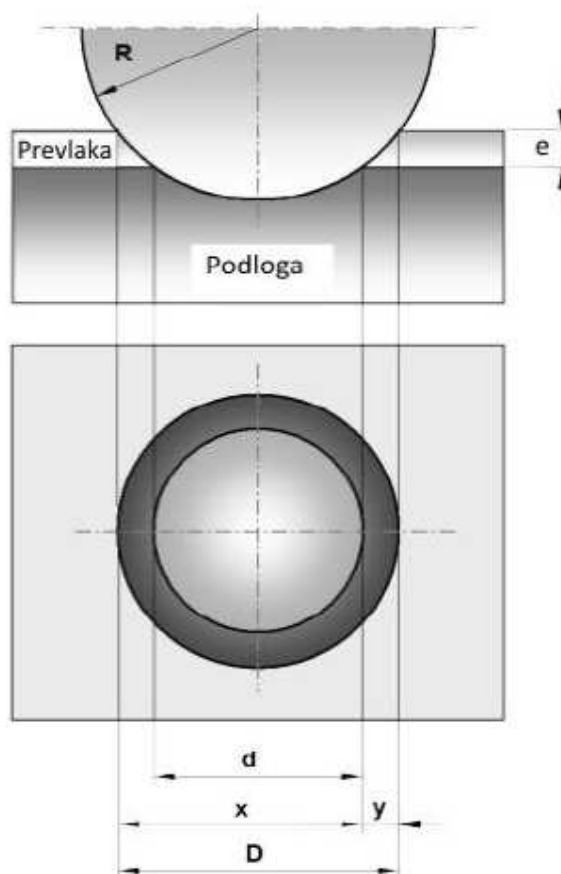
Debljina prevlake se može odrediti mjerenjem pomjera tragova trošenja ili mjerenjem debljine traga trošenja. Prvi način se izvodi pomoću mikroskopa na kojemu se mjeri veći („D“) i manji („d“) promjer traga trošenja (slika 22). Debljina prevlake („e“) se dobiva pomoću jednadžbe (1).

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

Kod drugog načina se mjeri udaljenost „x“ i „y“ (slika 20) te se za određivanje debljine prevlake („e“) koristi jednačina (2).

$$e = \frac{xy}{2R} \quad [\mu\text{m}] \quad (2)$$

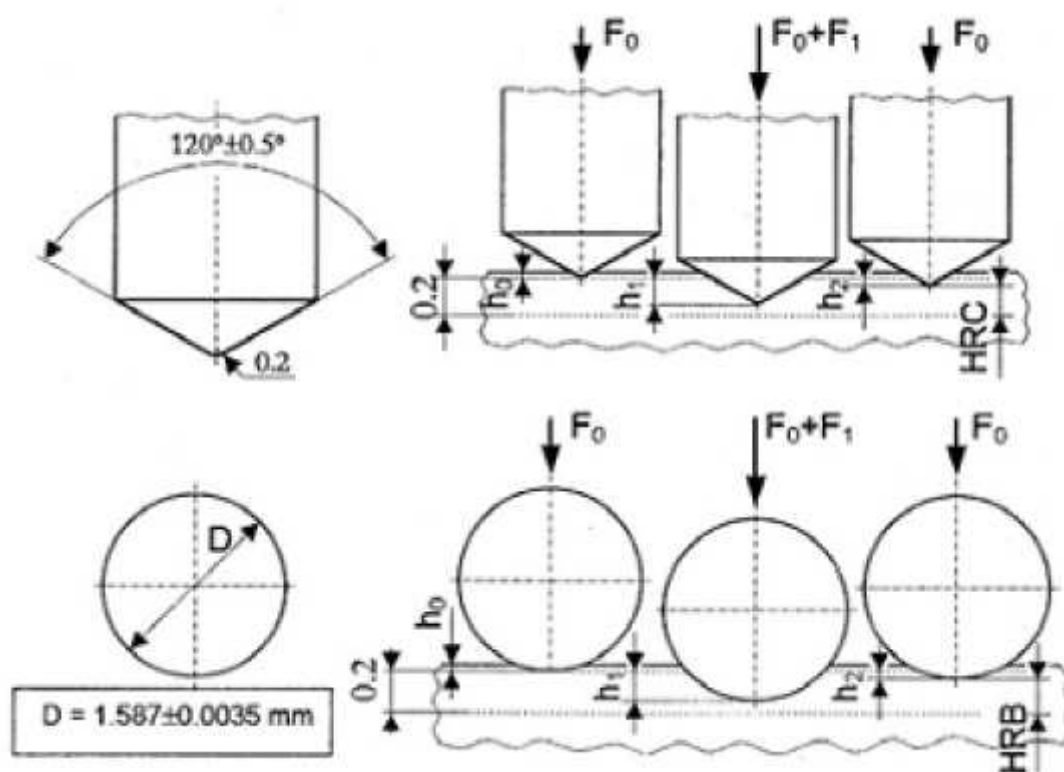
Preciznost rezultata mjerenja ovisi o kružnosti traga trošenja, hrapavosti površine, kontrastu na slici prevlake i optičkim svojstvima mikroskopa. Odstupanje od točnosti može biti oko 5% , a za prevlake manje o 1 μm oko 10%. Kalotesterom je moguće mjeriti prevlake debljina od 0,1 do 50 μm [37,38].



Slika 22. Određivanje debljine prevlake [38]

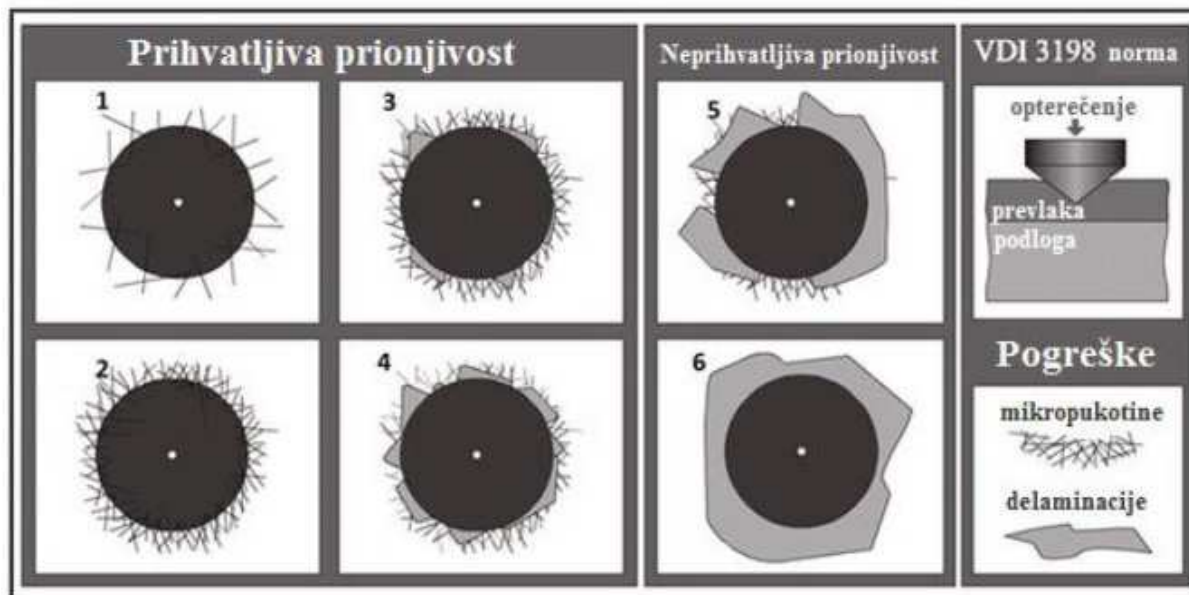
5.2. Ispitivanje prionjivosti – prema VDI metodi utiskivanjem indentora

U metal se utiskuje dijamantni stožac ili kuglica od kaljenog čelika. Penetrator je dijamantni stožac koji ima vršni kut od 120° . Postupak je dosta jednostavan što je njegova najveća prednost. Međutim mana postupka je u tome što se oslanja isključivo na subjektivnu procjenu ispitivača. Ovaj postupak uključuje Rockwell ispitivanje tvrdoće koji ima konusni indentor s dijamantnim vrhom. Prilikom opterećenja indentor prolazi kroz prevlaku te uzrokuje plastičnu deformaciju na osnovnom materijalu. Pukotina se gleda uz pomoć mikroskopa te se klasificira prionjivost prevlake prema VDI 3198 normi u 6 razreda [38,39].

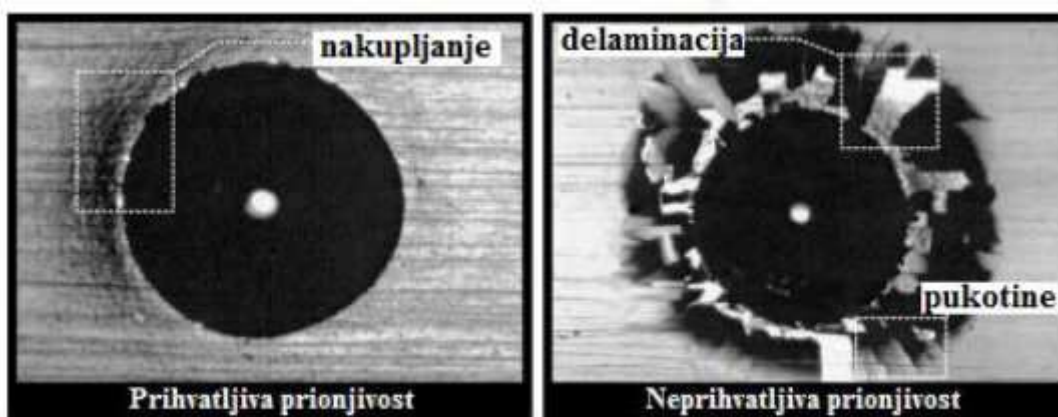


Slika 23. Shematski prikaz utiskivanja indentora po HRC i HRB metodi [38]

Na slici 24 možemo vidjeti primjere za procjenu prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom. Razlika između dobre i loše prionjivosti je u količini delaminacije i pojavi pukotina. Na slici 25 prikazane su prevlake dobre i loše prionjivosti.



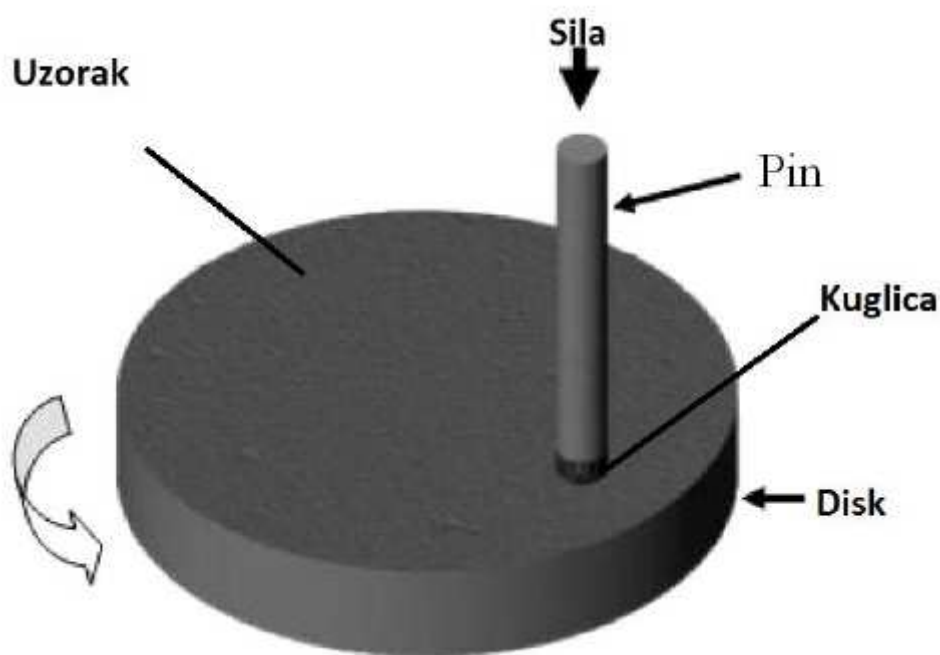
Slika 24. Primjeri za procjenu prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [38]



Slika 25. Primjer prihvatljive (lijevo) i neprihvatljive (desno) prionjivosti eksperimentalnog slučaja [38]

5.3. Ispitivanje prevlaka metodom „Kuglica na ploči“

Ispitivanje kuglica po ploči (eng. „ball on flat“ ASTM 6133-95) standardizirana je metoda ispitivanja kliznog trošenja materijala korištenjem linearno pomične kuglice po ploči. Sastoji se od horizontalno postavljenog ravno tankog uzorka po kojem klizi uzorak u obliku kuglice vertikalno opterećen poznatom silom. Uzorci se pomiču linearno (naprijed – nazad) pri definiranim uvjetima. Normalna sila, duljina pomaka (put kuglice), frekvencija klizanja, temperatura i vrijeme ispitivanja odabiru se iz jedne od dvije ponuđene procedure prema korištenoj normi (ASTM 6133-95). Stvari koje se mjere su gubitak mase ploče, smanjenje promjera kuglice, profil traga trošenja i trenje [9].



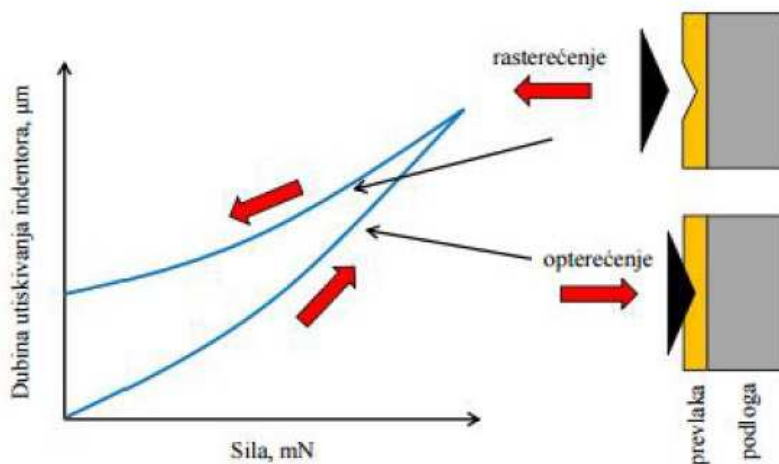
Slika 26. Prikaz ispitivanja prionjivosti prevlake metodom „ball on flat“ [9]

5.4. Ispitivanje nanotvrdoće

Prilikom ispitivanja tvrdoće tankih slojeva prevlake debljina mora biti dovoljne veličine da se izbjegne utjecaj osnovnog materijala na rezultat ispitivanja. Potrebna dubina utiskivanja trebala bi biti približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake. Ukoliko je opterećenje preveliko, može doći do prevelike elastične i plastične deformacije čime dolazi do prodiranja otiska u podlogu. Takav scenarij rezultirati će manjom tvrdoćom od stvarne. Površinska hrapavost također utječe na rezultate ispitivanja. Ukoliko na grubu površinu djelujemo manjim opterećenjem, prilikom dodira indentora u kontakt s brijegom biti će nejednolik kontakt između površine i indentora. Nejednolik kontakt povećava lokalna naprezanja na mjestima kontakta i time rezultira većom deformacijom materijala i pokazivanjem manje tvrdoće. Ovisno o materijalu na kojem se vrši ispitivanje odabire se opterećenje. Ispitivanje se dijeli na tri kategorije prema dubini prodiranja indentora [32]:

- nanotvrdoća - 0,001- 1 μm
- mikrotvrdoća - 1 - 50 μm
- makrotvrdoća - 50 – 1000 μm

Kod ispitivanja nanotvrdoće prema ISO 14577 iznos tvrdoće se utvrđuje pomoću krivulje ovisnosti dubine utiskivanja h i sile utiskivanja F koja se dobiva smanjenjem vrijednosti sile i dubine prodiranja kao funkcije vremena tokom utiskivanja (slika 25). Dio dobivene krivulje odnosi se na elastična i plastična svojstva prevlake [32].



Slika 27. Mjerenje tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [32]

EKSPERIMENTALNI DIO

6. PRIPREMA POKUSA

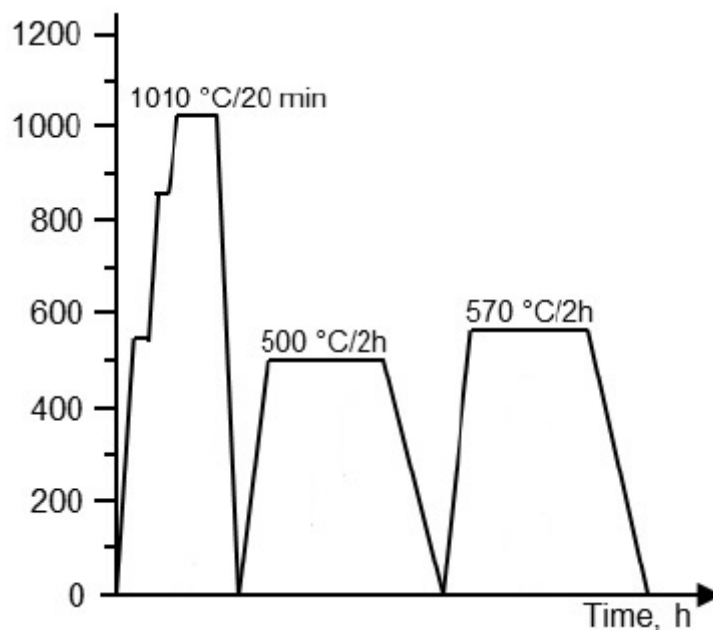
6.1. Izrada i toplinska obrada ispitnih uzoraka

X37CrMoV5-1 je visokolegirani alatni čelik za topli rad popularnog trgovačkog naziva „Uddeholm Vidar 1 ESR“. U svome kemijskom sastavu sadrži krom, molibden, vanadij uz dodatak silicija i mangana. Kemijski sastav može se vidjeti u tablici 1 [9].

Tablica 1. Kemijski sastav čelika X37CrMoV5-1

| Udio elemenata(X) | C | Si | Mn | Cr | Mo | V |
|-------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| X37CrMoV5-1 | 0,37 | 1,0 | 0,4 | 5,0 | 1,3 | 0,4 |

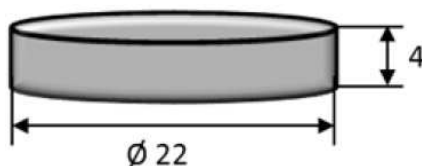
Neke karakteristike ovog čelika su dobra visokotemperaturna čvrstoća, dobra tvrdoća i duktilnost, strojna obradivost i dobra dimenzijska postojanost. Primjenjuje se kod izrade tlačnih kalupa koji zahtijevaju preciznu teksturu i visoku tvrdoću. Prije primjene čelik je potrebno toplinski obraditi. Predgrijavanje komada vrši se na temperaturu od 850°C dok se hlađenje odvija u peći to 10°C po satu sve do 650°C kada se komad može ostaviti slobodno na zraku. Provodi se žarenje za redukciju zaostalih naprezanja na temperaturi od oko 650°C. Prilikom kaljenja komad se predgrijava na 600°C (30 min), zatim dodatno predgrijava na 850°C (20 min). Temperatura austenitizacije iznosi od 990 – 1010°C i pri toj temperaturi se komad drži 30 – 45 minuta. Hlađenje je potrebno provesti uz brzo cirkulirajući zrak (struja dušika p= 1050 mbar). Nakon kaljenja potrebno je provesti dva popuštanja. Prvo popuštanje vrši se na temperaturi od 500°C (2 sata). Dok se drugo popuštanje odvija na temperaturi od 570°C (2 sata). Postignuta tvrdoća nakon toplinske obrade iznosi 51 HRC. Na slici 28 može se vidjeti grafički prikaz provedene toplinske obrade[9].



Slika 28. Grafički prikaz toplinske obrade X37CrMoV5-1 čelika [9]

6.2. Uzorci

Uzorci alatnog čelika za topli rad oblikovani su u dimenzije koje prikazuje slika 29.



Slika 29. Dimenzije i oblik uzorka

Nakon toplinske obrade izvršene u vakuumskoj peći VFC25 proizvođača Ipsen GMBH (Njemačka), svi su uzorci strojno brušeni, te mokro brušeni brusnim papirom. Redoslijed zrnatosti papira je P320, P600 i P1000. Uzorci su zatim polarni dijamentnom pastom Struers DP 9.

Prije prevlačenja uzorci su plazmatski nitrirani po parametrima navedenim u tablici 2.

Tablica 2. Parametri postupka otprašivanja i nitriranja u plazmi

| Parametri procesa | Otprašivanje | Nitriranje u plazmi |
|-----------------------|---|---|
| Temperatura | 420-450°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 |

Nakon nitriranja uzorci s TiN prevlakom dobiveni su postupkom PACVD, a parametri i koraci postupka nalaze se u tablici 3, a slika uzorka na slici 30.

**Slika 30. Uzorak prevučen TiN prevlakom**

Tablica 3. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN prevlakom 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 na 500 | 500 | 500 na 20 |
| Protok H ₂ [l/h] | 140 | 140 | 140 | 100 |
| Protok Ar [l/h] | 0 | 10 | 10 | - |
| Protok TiCl ₄ [l/h] | - | - | 3 | - |
| Protok N ₂ [l/h] | - | 23 | 15 | - |
| Pulsiranje N ₂ | - | - | 12s/12s | - |
| Napon [V] | - | 520 na 540 | 490 | - |
| Snaga plazme [W] | - | 900 na 1800 | 1650 | - |

TiNAlSiN prevlake dobivene su PVD postupkom. Parametri i koraci postupka nalaze se u tablici 4, prevučeni uzorak na slici 31.



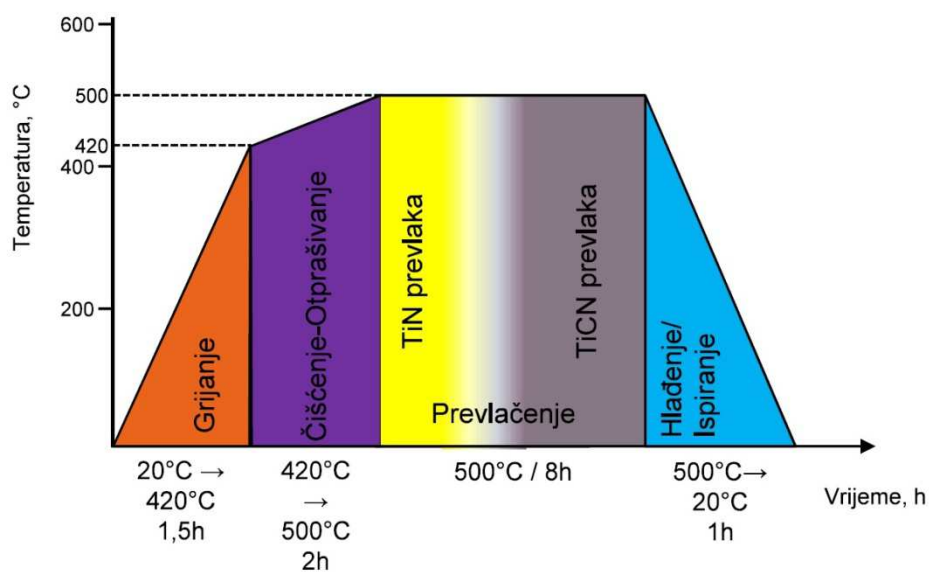
Slika 31. Uzorak prevučen TiNAlSiN prevlakom

Tablica 4. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiAlSiN prevlakom**PVD postupkom**

| Br. Koraka | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|----------|------------|-------|-------|---------|-----------|
| Opis koraka | Grijanje | Čišćenje | TiAlN | TiSiN | TiAlSiN | Hlađenje |
| Trajanje [h] | PT | PT | PT | PT | PT | PT |
| Tlak [mbar] | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Temperatura [°C] | 400 | 400 na 500 | 450 | 450 | 450 | 450 na 20 |
| Protok Kr[l/h] | PT | PT | PT | PT | PT | PT |
| Protok Ar [l/h] | 0 | PT | PT | PT | PT | PT |
| Protok N ₂ [l/h] | - | PT | PT | - | - | - |
| Pulsiranje N ₂ | - | - | PT | - | - | - |
| Napon [V] | - | PT | PT | - | - | - |
| Snaga plazme [W] | - | PT | PT | - | - | - |

*PT- poslovna tajna

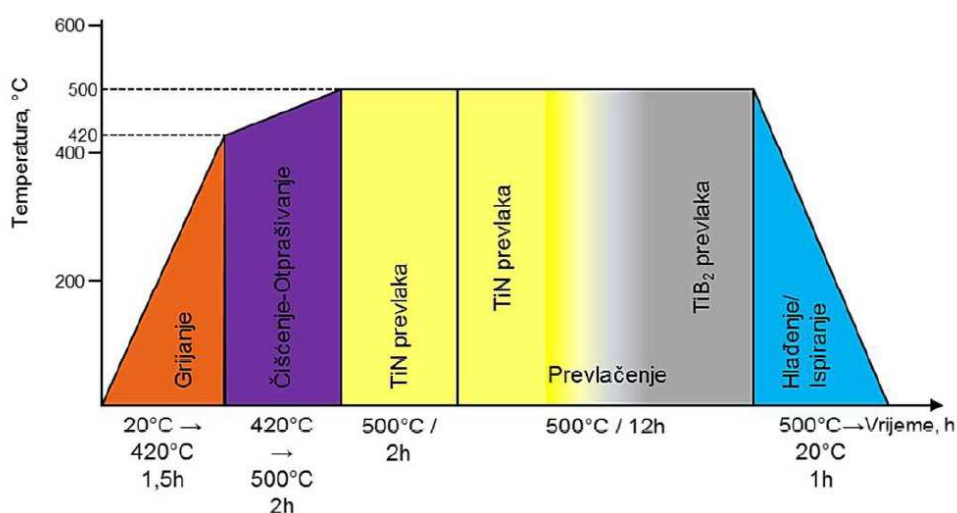
TiN/TiCN prevlake dobivene su PACVD postupkom. Parametri i koraci postupka nalaze se u tablici 5, dok se na slici 32 može vidjeti tijekom postupka prevlačenja.

**Slika 32. Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 višeslojnom gradijentnom TiN/TiCN prevlakom [4]**

Tablica 5. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN/TiCN prevlakom PACVD postupkom [4]

| Br. Koraka | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------|----------|------------|---------|---------------|---------|--------------------|
| Opis koraka | Grijanje | Čišćenje | TiN | TiCN prijelaz | TiCN | Hlađenje/Ispiranje |
| Trajanje [h] | 1,5 | 2 | 1,5 | 0,5 | 6 | 1 |
| Tlak [mbar] | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Temperatura [°C] | 420 | 420 na 500 | 500 | 500 | 500 | 500 na 20 |
| Protok H ₂ [l/h] | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 100 |
| Protok Ar [l/h] | 0 | 7 | 7 | 7 | 7 | - |
| Protok CH ₄ [l/h] | - | - | - | 5,4 | 5,4 | - |
| Protok TiCl ₄ [l/h] | - | - | 3,6 | 3,6 | 3,6 | - |
| Protok N ₂ [l/h] | - | 23 | 15 | 13 | 13 | - |
| Pulsiranje N ₂ | - | - | 12s/12s | 12s/12s | 12s/12s | - |
| Napon [V] | - | 540 | 490 | 490 | 490 | - |
| Snaga plazme [W] | - | 1800 | 2200 | 1950 | 1950 | - |

TiN/TiCN prevlake dobivene su PACVD postupkom. Parametri i koraci postupka nalaze se u tablici 6, dok se na slici 33 može vidjeti tijekom postupka prevlačenja.



Slika 33. Dijagram postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 višeslojnom gradijentnom TiN/TiBN prevlakom [4]

Tablica 6. Parametri postupka prevlačenja čelika X37CrMoV5-1 TiN/TiBN prevlakom PACVD postupkom [4]

| Br. Koraka | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------------|---------------------------------------|------------------------|------------|------------------------|------------------------------|
| Opis koraka | Grijanje | Čišćenje | TiN | TiN | prijelaz TiN u TiB₂ | TiB₂ | TiN | TiB₂ | Hlađenje/ Isparavanje |
| Trajanje | 1,5 h | 2 h | 1,5 h | 480 s | 120 s | 120 s | 240 s | 300 s | 1h |
| | | | | ponavljanje x 41 | | | | | |
| Tlak [mbar] | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Temperatura [°C] | 420 | 420 na 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 na 20 |
| Protok H₂[l/h] | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 140 | 100 |
| Protok Ar [l/h] | - | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | - |
| Protok BCl₃ [l/h] | - | - | - | - | 0 na 9 | 9 | - | 9 | - |
| Protok TiCl₄ [l/h] | - | 0 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | - |
| Protok N₂ [l/h] | - | 23 | 15 | 15 | 15 na 0 | - | 15 | - | - |
| Pulsiranje N₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Napon [V] | - | 540 | 500 | 500 | 560 | 560 | 500 | 560 | - |
| Snaga plazme [W] | - | 1800 | 1650 | 1650 | 1650 | 1650 | 1650 | 1650 | - |

6.3. Rezultati mjerenja debljine prevlaka

Debljina je određena pomoću uređaja Calotester. Parametri postupka (tablica 7) su brzina vrtnje, vrijeme trajanja postupka i promjer kuglice.

Tablica 7. Parametri postupka ispitivanja kalotestom

| | |
|-------------------------|----|
| Brzina vrtnje (okr/min) | 60 |
| Vrijeme ispitivanja (s) | 50 |
| Promjer kuglice | 25 |

Ispitivanje debljine prevlake kalotestom provedeno je trošenjem prevlake u kontaktu s rotirajućom kuglicom i abrazivnom pastom. Nakon prodiranja kuglice do materijala podloge određuju se mjere traga trošenja te se primjenom jednadžbi (1) ili (2) izračunava debljina prevlake. U tablici 8 nalaze se iznosi debljina za uzorke TiN, TiNAlSiN, TiCN i TiBN. Dok u prilogima 1 do 4 se mogu vidjeti rezultati mjerenja.

Tablica 8. Rezultati debljine prevlaka

| Vrsta prevlake | Debljina prevlake, E [μm] |
|----------------|--|
| TiNAlSiN | 3,84 |
| TiN | 2,41 |
| TiN/TiCN | 3,81 |
| TiN/TiBN | 3,55 |

Nakon prevlačenja

TiNAlSiN, TiN/TiCN, TiN/TiBN prevlake su ujednačene debljine (od 3,55 do 3,84 μm), dok je TiN prevlaka ispala nešto manjeg iznosa (2,41 μm).

6.4. Rezultati ispitivanja prionjivosti prevlaka

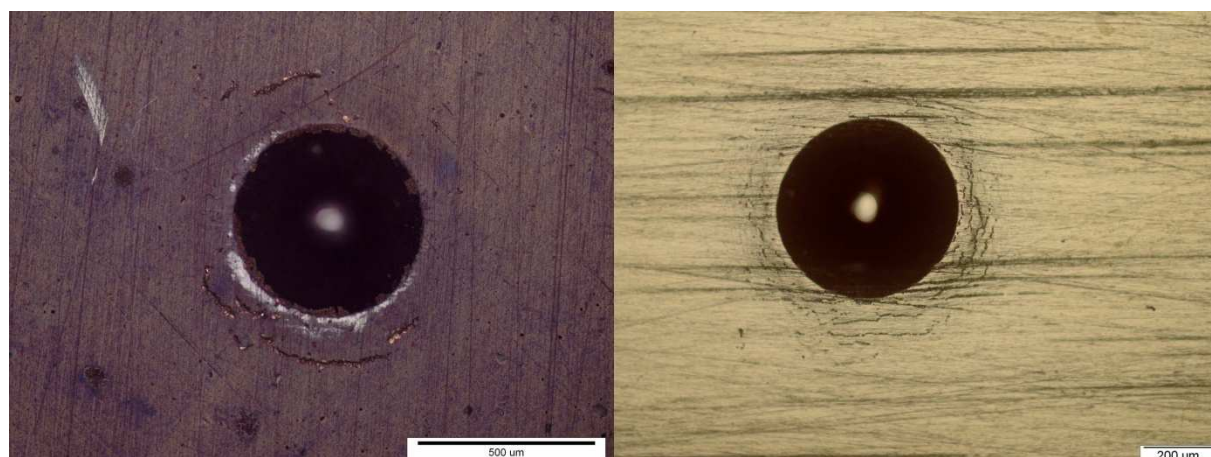
Rockwell-ovom metodom utiskivanja indentora dijamantnog stošca s vršnim kutom od 120° provedeno je ispitivanje prionjivosti prevlake. Ocjena prionjivosti prevlake određuje se procjenom oštećenja (mikropukotine i delaminacije prevlake) oko otiska. Geometrija korištenog uzroka prikazana je ranije na slici 29.

Ispitivanje prionjivosti provedeno je prema metodi VDI 3198 na Rockwell C trvdomjeru INSIZE ISH-MR50 (slika 34). Prvotno se postavio uzorak na postolje, vreteno se okreće sve do kontakta indentora i uzorka. Poluga se spušta te se nanosi opterećenje i drži se 10 sekundi. Podizanjem poluge vršimo rasterećenje.

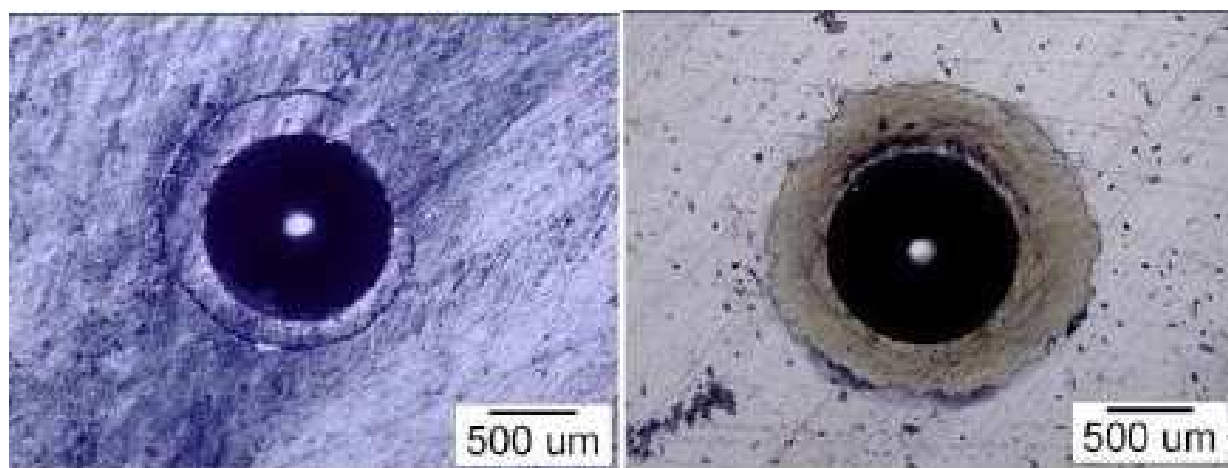


Slika 34. Tvrdomjer za ispitivanje prionjivosti prevlaka

Na ispitnim uzorcima napravljena su tri otiska. Otiske je moguće vidjeti u priložima 5-8 dok se na slikama 35 i 36 mogu vidjeti slike otisaka pomoću kojih se određivao razred otiska prema normi VDI 3198. Za dobivanje slika otisaka korišten je svjetlosni mikroskop Olympus GX-51. U tablici 9 nalaze se dodijeljeni razredi za pojedinu prevlaku.



Slika 35. Rezultati prionjivosti prevlake TiNAlSiN (lijevo) i TiN (desno)



Slika 36. Rezultati prionjivosti prevlake TiN/TiCN (lijevo) i TiN/TiBN (desno)

Tablica 9. Razredi prema VDI 3198 za pojedinu prevlaku

| Prevlaka | Razred prema VDI 3198 |
|----------|-----------------------|
| TiNAlSiN | 1 |
| TiN | 1-2 |
| TiN/TiCN | 3 |
| TiN/TiBN | 6 |

6.5. Rezultati ispitivanja metodom „ball on flat“

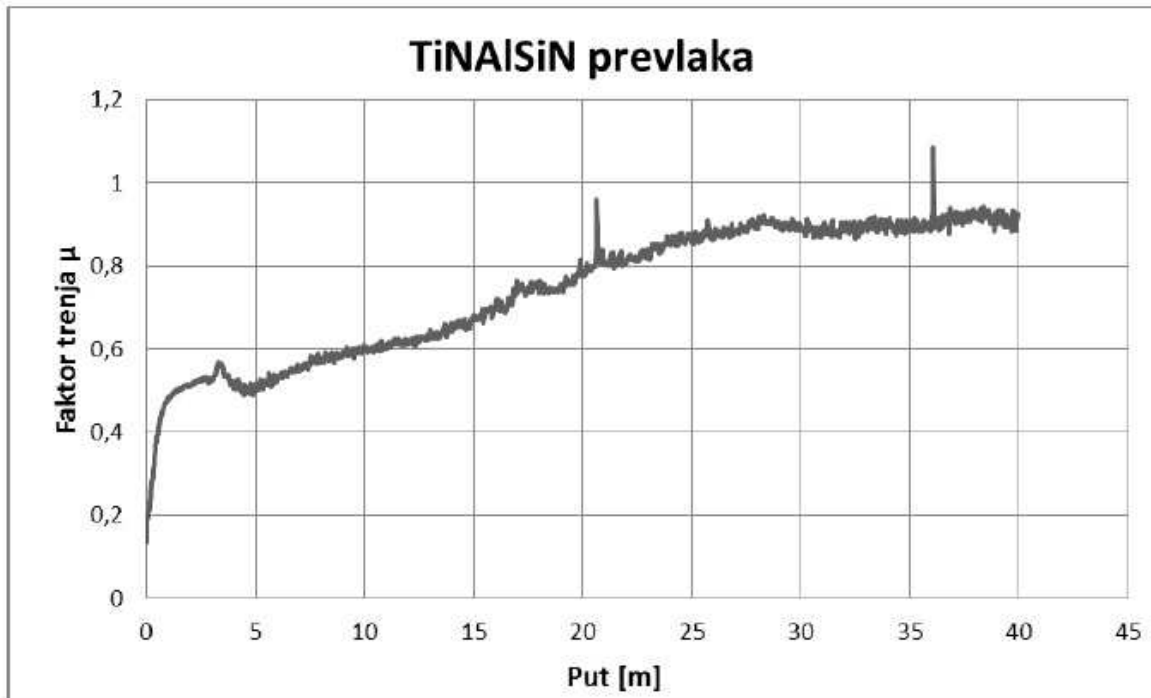
Ovom metodom ispituje se otpornost na adhezijsko trošenje. Ispitivanje uzorka provedeno je na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani na uređaju CSM Instruments. Ispitni uzorak opterećuje se kuglicom, iglom (klinom), plosnatom pločicom ili drugim ispitnim tijelom na površini uzorka s točnom silom pritiska (5 N max.). Poluga na koju je ugrađeno ispitno tijelo služi kao pretvornik sile. Trenje se mjeri tokom ispitivanja i to mjerenjem odklona elastične poluge. Ispitivanje se može provoditi sa ili bez podmazivanja, kružnim ili linijskim klizanjem u rasponu između sobne temperature i 180°C. Gledajući dimenzije nastalog traga trošenja moguće je odrediti potrošeni volumen materijala, te utvrditi i otpornost površinskog sloja prema trošenju (faktor trošenja). Manji iznos faktora trošenja rezultira većom otpornošću na trošenje.

Zbog nedovoljno vremena provedeno ispitivanje odrađeno je samo na prevlakama TiN i TiNAlSiN. Kod obra uzorka provedeno je ispitivanje otpornosti na klizanje te je korištena kuglica od Al₂O₃ promjera 12mm pri opterećenju normalnom silom od 5 N. S obzirom na veliku tvrdoću prevlaka uzet je sila od 5. Sljedeći parametri korišteni su pri ispitivanju [9]:

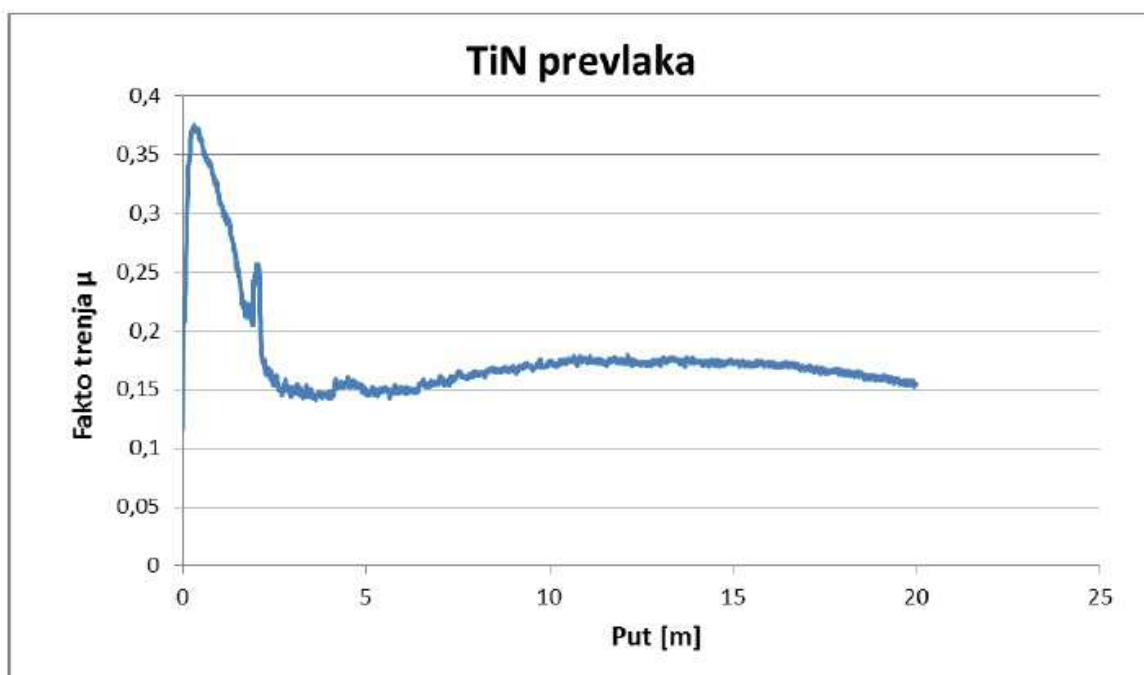
- protutijelo: kuglica Al₂O₃, 1200HV, Ø=12mm
- normalna sila $F = 5\text{N}$
- frekvencija: $f = 1\text{ Hz}$
- brzina klizanja: $v = 3,14\text{ cm/s}$
- broj ciklusa $n: 2000$
- amplituda: $a = 5\text{mm}$ (TiNAlSiN) i $a = 2,5\text{mm}$ (TiN)
- put trošenja: $s = 20\text{m}$ (TiN), 40 m (TiNAlSiN)
- temperatura okoliša: $\vartheta = 25^\circ\text{C}$
- vlaga: 40%

Dijagramski prikaz ovisnosti koeficijenta faktora trenja o prijađenom putu moguće je vidjeti na slikama 37 i 38. Na tim slikama može se točno vidjeti vrijeme pucanja prevlake, tj. prilikom kojeg iznosa trenja se prevlaka u potpunosti istrošila. Kod oba ispitivanja možemo uočiti početno uhodavanje između keramičke kuglice i materijala prevlake. Ono je uočljivo

samo u kratkom periodu na početku ispitivanja te taj događaj definiramo kao početnu fazu rada u kojoj se dodirne površine međusobno prilagođavaju.



Slika 37. Ovisnost koeficijenta faktora trenja o prijednom putu za TiNAlSiN prevlaku [9]



Slika 38. Ovisnost koeficijenta faktora trenja o prijednom putu za TiN prevlaku [9]

6.6. Rezultati mjerenja nanotvrdoće

Nanotvrdoća prevlaka ispitana je na uređaju Helmut Fischer Fischerscope H100C sa opterećenjem od 25mN (40 mg- 10 mg) na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani (slika 39). Na svakome uzorku napravljena su 4 mjerenja tvrdoće. U tablici 10 nalaze se srednje vrijednosti tvrdoće HV_{pl} i maksimalne srednja dubina prodiranja h_{max} za TiN, TiNAlSiN, TiN/TiCN i TiN/TiBN preuzete iz ispitivanja koja su radili kolega Alnar i kolega Kovačić [4,9].

Tablica 10. Srednje vrijednosti nanotvrdoće i dubine prodiranja

| Prevlaka | Srednja vrijednost tvrdoće HV_{pl} , [N/mm ²] | Srednja vrijednost dubine prodiranja h_{sred} , [μm] |
|----------|--|---|
| TiNAlSiN | 2009 | 0,28 |
| TiN | 2473 | 0,27 |
| TiN/TiCN | 3181 | 0,20 |
| TiN/TiBN | 4027 | 0,21 |



Slika 39. Tvrdomjer Vickers Helmut Fisher Fischerscope H100C za mjerenje tvrdoće prevlaka

6.7. Diskusija rezultata

TiNAlSiN prevlaka proizvedena je postupkom PVD. Postignuta debljina prevlake iznosila je $3,84 \mu\text{m}$ što je i najveća debljina od četiri ispitivane prevlake. Što se tiče prionjivosti uzorka prema slikama 3 otiska na uzorku može se vidjeti da se nalazi u 1. razredu. Uz rub otiska može se vidjeti jako malo mikropukotina što sugerira na odličnu prionjivost prevlake. „Ball on flat“ testom vidljivo je kod kojeg trenja se je prevlaka u potpunosti istrošila, čime je TiNAlSiN prevlaka u odnosu na TiN prevlaku pokazala veću izdržljivost jer joj je bilo potrebno duže vremena da se istroši. Postignuti srednji faktor trenja iznosio je oko 0,9. Ispitivanje nanotvrdoće pokazalo je da prevlaka TiNAlSiN ima srednju vrijednost nanotvrdoće od $2009 \text{HV}_{\text{pl}}$, što je najmanju tvrdoća od sve četiri ispitane prevlake.

TiN prevlaka proizvedena je je PACVD postupkom. Postignuta debljina prevlake iznosi $2,41 \mu\text{m}$ i najmanja je debljina prevlake od sva 4 uzorka. Što se tiče razreda prionjivosti on je negdje između 1 i 2 jer se mogu vidjeti mikropukotine, te su nešto izraženije u odnosu na prvi uzorak ali bez obzira na to, TiN prevlaka pokazuje dobru prionjivost na osnovni materijal. „Ball on flat“ testom vidljivo je pri kojem je trenju došlo do potpunog istrošenja prevlake. Ono iznosi otprilike 0,15. Ispitivanje nanotvrdoće pokazalo je srednju vrijednost nanotvrdoće od $2474 \text{HV}_{\text{pl}}$. Nešto više od TiNAlSiN, ali i dalje znatno manje u odnosu na prevlake TiN/TiCN i TiN/TiBN.

TiN/TiCN prevlaka proizvedena je PACVD postupkom. Postignuta debljina prevlake iznosi $3,81 \mu\text{m}$. Što se tiče prionjivosti, ona je nešto lošija u odnosu na TiN i TiNAlSiN prevlake koje pokazuje izvrsnu prionjivost. Veći broj pukotina sugerira da se otisak ne nalazi daleko od faze kada počinje delaminacija prevlake, iako usprkos tomu ima zadovoljavajuću prionjivost. Srednja vrijednost nanotvrdoće iznosila je $3181 \text{HV}_{\text{pl}}$ što je znatno više u odnosu na prethode dvije prevlake.

TiN/TiBN proizvedena je PACVD postupkom. Postignuta je isto dosta visoka debljina prevlake od $3,55 \mu\text{m}$. Ova prevlaka pokazala je najlošiju prionjivost te je svrstana u razred 6 gdje se vidi dosta velika delaminacija prevlake. Međutim rezultati nanotvrdoće su pokazali vrijednost od $4027 \text{HV}_{\text{pl}}$ što je najveća vrijednost od svih prevlaka, što potvrđeno i u teoretskom dijelu rada.

Izuzev TiN prevlake, sve ostale višeslojne prevlake mogle bi se koristiti za prevlačenje kalupa za lijevanje aluminijskih legura. Svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke kada u slučaju odabira. Najpovoljnija opcija bilo bi korištenje prevlake TiNAlSiN što se i pokazalo kroz ova testiranja. Iako ima manju tvrdoću u odnosu na TiN/TiCN i TiN/TiBN, posjeduje daleko bolju prionjivost u odnosu na svoju debljinu. Prijašnjim ispitivanjima [36] vidljivo je kako je takva prevlaka izdržala tisuće ciklusa u industrijskim uvjetima te ostala praktički netaknuta. Velika prednost ove prevlake je također to što u sebi sadržava Si koji povećava otpornost na oksidaciju pri povišenim temperaturama. Al koji se nalazi u sastavu mogao bi predstavljati problem prilikom lijevanja Al legura zbog toga što bi moglo doći do naljepljivanja Al na podlogu kalupa.

TiN/TiCN prevlaka također posjeduje dobra svojstva međutim već se vidi mogući problem s prionjivošću, a s druge strane sadrži u ugljik koji lako oksidira pri većim temperaturama. TiN/TiBN također ima odlična svojstva, no prionjivost prevlake je na lošoj razini. Smanjenje debljine prevlake moglo bi dignuti ovu prevlaku na veću razinu.

7. ZAKLJUČAK

U radu su provedena ispitivanja debljine prevlake, prionjivosti, faktora trenja i nanotvrdoće alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-1 prevučenog prevlakama PVD TiNAlSiN, PACVD TiN, PACVD TiN/TiCN i PACVD TiN/TiBN.

Ispitivanjima je utvrđeno kako TiN prevlaka u odnosu na ostale ima najmanju debljinu prevlake, dok TiNAlSiN ima najmanju nanotvrdoću. Ipak prionjivost je kao svojstvo u primjeni prevlaka dosta bitno svojstvo tako da se TiNAlSiN, uz prijašnje informacija dobivene iz literature, pokazala se kao najbolja opcija za prevlačenje kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura.

TiN/TiBN višeslojna prevlaka iako ima nešto lošiju prionjivost, pokazala je najvišu nanotvrdoću. Ovu prevlaku trebalo bi dodatno ispitati i optimirati parametre prevlačenja kojim će se postići manja debljina i bolja prionjivost prevlake.

LITERATURA

- [1] „Primjena prevlaka u industriji“
http://www.titansisak.hr/pdf/Primjena_prevlaka_u_industriji.pdf (24.6.2018)
- [2] Dragomir Krumes: Toplinska obradba, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.
- [3] M. Novosel, F. Cajner, D. Krumes: Alatni materijali, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1996.
- [4] Saša Kovačić: Utjecaj nitiranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [5] W.E. Bryson: Heat treatment, selection and application of tool steels, 2nd Edition, Hanser Publications, Cincinnati, 2005.
- [6] G. Robert, G. Krauss, R. Kennedy: Tool Steels: 5th Edition, Carbon N. Y., New York, 1998.
- [7] F. Cajner, D. Landek: Specificities of the heat treatment of tool steels, Proceeding Int. Conf. Heat Treat. Surf. Eng. – Eur. Oppr. Croat. Econ., pp. 57-66, 2012.
- [8] M. Korecki, J. Olejnik, P. Kula, E. Wolowiec: Best practice in heat treatment of large dies made of hot work tool steels, 2013.
- [9] Dino Anlar: Usporedba otpornosti na abrazijsko trošenje prevlaka PVD TiNAlSiN i PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [10] „Alati za injekcijsko brizganje“
<http://www.teh-cut.hr/hr/molds-for-injection-molding/> (25.6.2018.)
- [11] „Extrusion tools“ <https://www.baruffaldi.eu/extrusion-tools/> (25.6.2018.)
- [12] Ali Moarrefzadeh: Simulation and Modeling of Physical Vapor Deposition (PVD) Process, Issue 2, Volume 7, Islamic Azad University, Mahshahr (Iran), 2012.
- [13] Peter M. Martin: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Application and Technologies, 3rd Edition, Elsevier, Oxford, 2010.
- [14] Mirko Soković: Poboljšanje performansi cermet reznog alata pomoću tvrdih PVD prevlaka, Sveučilište u Ljubljani, Ljubljana, 1998
- [15] „PVD system“ <https://www.lesker.com/newweb/ped/physical-vapor-deposition-systems.cfm> (25.6.2018.)

- [16] Tomislav Filetin, Krešimir Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [17] Mirko Gojić: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.
- [18] PVD Extrusion Dies <http://www.ticoating.com/pvd-coating/#iLightbox/gallery-1/1> [25.6.2018.]
- [19] Ceramed Medical Coatings
http://www.ceramed.pt/images/pvd_1_grad.jpg [25.6.2018.]
- [20] Wohle J., Pfohl C., Rie K.T., Gebauer, Teichmann A., Kim S.K.: Deposition of TiCN and ZrCN layers on light metals by PACVD method using radio frequency and pulsed-DC plasma, Elsevier, Gottingen, 2000.
- [21] Grilec K., V. Ivušić: Tribologija (Autorizirana predavanja), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [22] PACVD <https://www.rubig.com/en/> (25.6.2018.)
- [23] K.L.Choy: Chemical vapour deposition of coatings, Elsevier, London, 2003.
- [24] M.Eckel, P. Hardt, M. Schmidt: Investigation of TiN deposition in different sized PACVD reactors by means of optical emission spectroscopy, Elsevier, Greifswald, 1999.
- [25] J.P.A.M. Driessen: Low-temperature chemical vapour deposition of titanium nitride, Universal Press, Veenendaal, 1999.
- [26] V. Leskovšek, B. Podgornik, M. Jenko: A PACVD duplex coating for hot-forging applications, Elsevier, Ljubljana, 2009.
- [27] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badsich, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbauer, Th. Müller, R. Kullmer: Industrial applications of PACVD hard coatings, Elsevier, Leoben, 2003.
- [28] J.S. Myung, S.K. Sung, L. Eung-Ahn, H. K. Kwang: Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications, Elsevier, Pusan, 2002.
- [29] Božidar Matijević: Iskustva u primjeni PA CVD tehnologije u praksi, Arise projekt, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [30] A. H. Jehn: Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, Elsevier, Schwäbisch Gmünd, 2000.
- [31] Srećko Paskvale, Peter Panjan: Properties of PVD hard coatings, University of Ljubljana, Faculty of Mathematics and Physics, Ljubljana, 2007.

- [32] Patrik Radas: Završni rad- Ispitivanje utjecaja orijentacije prevučene površine na prionjivost i nanotvrdoću prevlake PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [33] M. Shengli,X. Kewei,J. Wanqi: Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot-working dies, Elsevier, Xi'an, 2005.
- [34] TiN/TiCN/Black Nitride Coating of Pistol Barrels http://www.fire-4-effect.com/TiNTiCNBLACK-NITRIDE-COATING-of-PISTOL-BARRELS_p_171.html (28.6.2017.)
- [35] F.J.G. Silva, R.P.Martinho, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista: Wear resistance of TiAlSiN thin coatings, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.12, pp.9094-9101, Porto, 2012.
- [36] Gonzalo G. Fuentes, E. Almandoz, R. J. Rodriguez, H. Dong, Y. Quin, S. Mato, F.J. Perez-Trujillo: Vapour deposition technologies for the fabrication of hot-forming tools: a review, EDP Sciences, Manufacturing Rev. 2014.
- [37] TRIBOtechinc, "Calotester-user's guide", Clichy, 2010.
- [38] Tomislav Razum: Ispitivanje prionjivosti tvrdih PACVD prevlaka na alatnom čeliku za topli rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb. 2016.
- [39] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis: The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, Elsevier, 2003.

PRILOZI

- I. CD-R disc
- II. Rezultati mjerenja debljine prevlake TiNAlSiN uzorka
- III. Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN uzorka
- IV. Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN uzorka
- V. Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN/TiBN uzorka
- VI. Rezultati ispitivanja prionjivosti TiNAlSiN prevlake
- VII. Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN prevlake
- VIII. Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN/TiCN prevlake
- IX. Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN/TiBN prevlake

PRILOZI

1) Rezultati mjerenja debljine prevlake TiNAlSiN uzorka

| TiNAlSiN | D [μm] | D_{sr} [μm] | d [μm] | d_{sr} [μm] | E [μm] |
|----------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1. | 553,21 | - | 154,85 | - | - |
| 2. | 559,70 | 554,29 | 189,63 | 193,73 | 3,84 |
| 3. | 549,45 | - | 236,70 | - | - |

2) Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN uzorka

| TiN | D [μm] | D_{sr} [μm] | d [μm] | d_{sr} [μm] | E [μm] |
|-----|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1. | 624,83 | - | 448,16 | - | - |
| 2. | 606,07 | 630,40 | 406,21 | 452,60 | 2,41 |
| 3. | 660,30 | - | 503,42 | - | - |

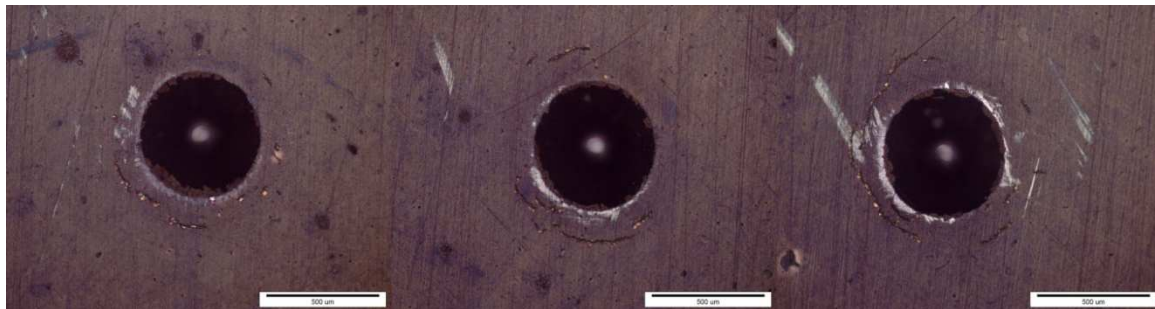
3) Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN/TiCN uzorka

| TiCN | | | |
|------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | X [μm] | Y [μm] | Debljina prevlake |
| 1 | 122 | 767 | 3,74 |
| 2 | 125 | 658 | 3,29 |
| 3 | 144 | 762 | 4,39 |
| | | | 3,81 |

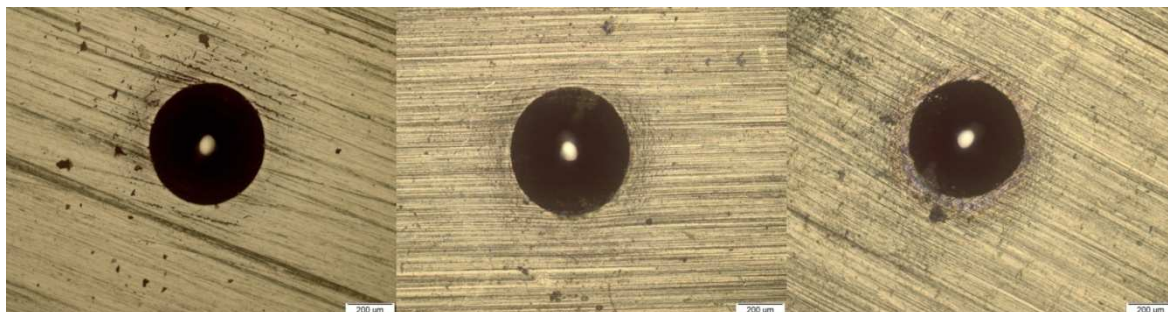
4) Rezultati mjerenja debljine prevlake TiN/TiBN uzorka

| TiBN | | | |
|------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | X [μm] | Y [μm] | Debljina prevlake |
| 1 | 77 | 771 | 2,37 |
| 2 | 138 | 776 | 4,28 |
| 3 | 144 | 674 | 3,88 |
| 4 | 104 | 876 | 3,64 |
| | | | 3,55 |

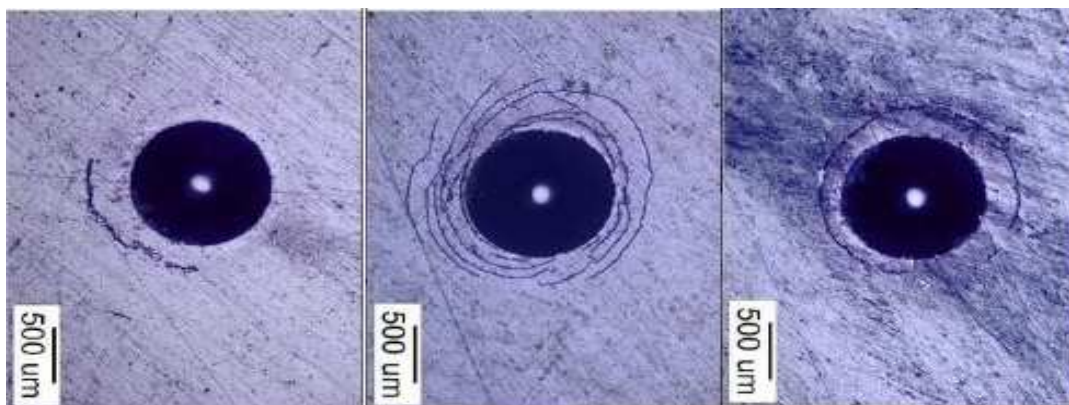
5) Rezultati ispitivanja prionjivosti TiNAlSiN prevlake



6) Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN prevlake



7) Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN/TiCN prevlake



8) Rezultati ispitivanja prionjivosti TiN/TiBN prevlake

