Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka

Smolčić, Ivan

Professional thesis / Završni specijalistički

2016

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:235:553516

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ NAČINA ŠARŽIRANJA OBRADAKA NA SVOJSTVA PACVD PREVLAKA

ZAVRŠNI RAD

IVAN SMOLČIĆ

ZAGREB, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

UTJECAJ NAČINA ŠARŽIRANJA OBRADAKA NA SVOJSTVA PACVD PREVLAKA

ZAVRŠNI RAD

MENTOR:
PROF. DR. SC. FRANJO CAJNER

IVAN SMOLČIĆ

ZAGREB, 2016.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

Udk: 620.179.4

Ključne riječi: PACVD, prionjivost, debljina prevlake, kemijski sastav prevlake, TiN prevlaka

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: STROJARSTVO

Institucija u kojoj je rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Mentor rada: Prof. dr. sc. Franjo Cajner

Broj stranica: 67

Broj slika: 32

Broj tablica: 6

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 29

Datum obrane: 26. listopada 2016.

Povjerenstvo: Izv. Prof. dr. sc. Darko Landek, predsjednik
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Prof. dr. sc. Franjo Cajner, mentor
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković, član
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Institucija u kojoj je rad pohranjen: Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Poslijediplomski specijalistički studij
Smjer Inženjerstvo materijala

Zagreb, 23.05.2016.

Zadatak za završni rad

Kandidat: Ivan Smolčić

Naslov zadatka: **Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka**

Sadržaj zadatka:

Na kvalitetu sustava osnovni materijal – površinski sloj, osim osnovnog materijalu, značajno utječe i sam postupak prevlačenja. Uz debljinu i homogenost, prionjivost prevlake jedno je od najvažnijih svojstava prevlake. Loša prionjivost prevlake ima za posljedicu nedostatna svojstva (mehanička, tribološka, kemijska) jer utječe na prekomjerno trošenje prevlake i njenu delaminaciju što dovodi do smanjenja vijeka trajanja takvog obratka.

Najčešće primjenjivani postupci prevlačenja iz parne faze su: CVD, PVD i PACVD. Zahvaljujući plazmi postupak PACVD (Plasma assisted chemical vapour deposition – plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze) omogućuje niže temperature prevlačenja u odnosu na CVD postupak te ga čini vrlo prikladnim i za čelične materijale.

Budući da se postupak PACVD-a prevlačenja odvija u plazmi, bitan utjecaj na svojstva određene podloge, osim sastava medija i parametara postupka, imat će i parametri plazme. Prema dosadašnjim spoznajama čini se da i položaj obratka u samoj peći može utjecati na svojstva prevlake.

U radu treba:

- Opisati postupke prevlačenja i utjecajne čimbenike na kvalitetu prevlake.
- Razmotriti utjecaj položaja obratka u peći tijekom prevlačenja na postignuta svojstva prevlake u pojedinom postupku s detaljnim opisom pri prevlačenju postupkom PACVD-a.
- Planirati i provesti pokuse u cilju utvrđivanja utjecaja položaja predmeta tijekom prevlačenja postupkom PACVD-a na svojstva dobivenih slojeva.
- Iz dobivenih rezultata utvrditi utjecajnost položaja predmeta u peći na postignutu kvalitetu prevlake (debljinu, prionjivost, sastav) te predložiti potrebne smjernice prilikom šaržiranja konkretnih obradaka u cilju postignuća kvalitetnih prevlaka.

Zadatak zadan:

Rad predan:

Mentor:	Predsjednik Odbora za poslijediplomske studije:	Voditelj Poslijediplomskog: specijalističkog studija
Prof. dr.sc. Franjo Cajner	Prof. dr.sc. Joško Parunov	Prof. dr.sc. Božidar Matijević

Zahvaljujem …

…svome mentoru prof. dr. sc. Franji Cajneru, asistentu dr. sc. Saši Kovačiću te svim nastavnicima i zaposlenicima Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu koji su kroz Poslijediplomski specijalistički studij inženjerstva materijala pridonijeli izradi ovoga rada. Također, kao djelatnik Leksikografskoga zavoda Miroslav Krleža zahvaljujem kolegama na pomoći i razumijevanju. Zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je bila potpora tijekom pohađanja studija.

SADRŽAJ

PREDGOVOR VI
SAŽETAK VII
ABSTRACT VIII
POPIS OZNAKA IX
POPIS SLIKA X
POPIS TABLICA XII
POPIS PRILOGA XIII
1. UVOD 1
2. INŽENJERSTVO POVRŠINA 2
3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA IZ PARNE FAZE 4
3.1. Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) 4
3.1.1. Fizikalno-kemijske osnove 4
3.1.2. Podjela CVD postupaka 7
3.1.3. Prednosti i nedostaci CVD postupaka 9
3.1.4. Primjena CVD postupka 10
4. PACVD POSTUPAK PREVLAČENJA 11
4.1. Opis procesa 12
4.2. Kemijske reakcije za nastajanje PACVD prevlaka 13
4.3. Obilježja PACVD postupka 14
4.4. Utjecaj energije iona na svojstvo prevlake 15
4.5. Utjecaj položaja i geometrije uzorka na svojstva prevlake 19
4.6. Prevlake dobivene PACVD postupkom 22
4.7. Primjena PACVD procesa 23
5. EKSPERIMENTALNI DIO 25
5.1. Uzorak i parametri prevlačenja 25
5.2. Karakterizacija prevlaka 27
5.3. Određivanje prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom 28
5.4. Mjerenje debljine prevlake kalotesterom 33
5.5. Određivanje kemijskoga sastava prevlake GDOES postupkom 42
6. ZAKLJUČAK 45
7. LITERATURA 46
8. PRILOZI 49

ŽIVOTOPIS 66
CURRICULUM VITAE 67

PREDGOVOR

Prevlačenje površina alata i strojnih dijelova pridonosi poboljšanju njihovih svojstava te trajnosti prigodom eksploatacije. Međutim, nanošenje takvih zaštitnih slojeva kompliciran je postupak za koji je potrebna složena oprema i visoka stručnost osoblja koje provodi te radnje. Usklađivanjem niza parametara PACVD (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) procesa nastoji se postići što bolja svojstva nanesenoga sloja i njegove kompatibilnosti s osnovnim materijalom. Razmatraju se brzina nanošenja prevlake (debljina prevlake), temperatura i tlak procesa, jačina plazme, prionjivost prevlake na osnovni materijal, vrste nanesenoga sloja, reakcijski plinovi korišteni tijekom procesa, položaj uzorka u reakcijskoj komori PACVD uređaja, geometrija uzorka, itd. Provedenim ispitivanjima na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu utvrđen je nejednolik rast zaštitnoga sloja na pojedinim dijelovima ispitivanoga uzorka uz različite kvalitete prionjivosti. Promatrajući parametre debljine prevlake i prionjivosti prevlake na osnovni materijal, uz utvrđeni kemijski sastav, zapažene su pojedine zakonitosti u njihovu međusobnom odnosu.

Rezultatima koji su prikazani u ovome radu pojašnjen je utjecaj položaja i geometrije uzorka na kvalitetu prionjivosti, debljinu i kemijski sastav TiN prevlake na čeličnom materijalu, kako bi se u sljedećim ispitivanjima preciznije odredio utjecaj tih parametara u cilju postizanja što boljeg proizvoda, odnosno obratka prevučenoga zaštitnim slojem jednolične debljine.

SAŽETAK

U teorijskome dijelu rada opisan je CVD postupak kemijskoga prevlačenja iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*), njegove fizikalno-kemijske osnove, podjela, prednosti i nedostaci te primjena. Detaljno je opisan PACVD postupak s posebnim osvrtom na utjecaj energije iona (plazme), položaja i geometrije uzorka u reaktoru PACVD uređaja na kvalitetu prevlake.

U eksperimentalnome dijelu, uz navedene parametre prevlačenja TiN prevlake i sastava osnovnog materijala (X38CrMoV5–3), prikazane su metode i detaljno analizirani rezultati ispitivanja kvalitete prionjivosti prevlake Rockwell C testom, debljine prevlake kalotestom i kemijskoga sastava TiN prevlake GDOES testom. Dobiveni rezultati ukazuju na značajan utjecaj načina šaržiranja obratka na kvalitetu prevlake i njenu debljinu.

Ključne riječi: PACVD, prionjivost, debljina prevlake, kemijski sastav prevlake, TiN prevlaka.

ABSTRACT

Theoretical part of this thesis describes the CVD process, its physical and chemical fundamentals, classification, advantages and disadvantages, application. A detailed description of the PACVD process follows, with special emphasis on the ions' energy (plasma) impact and sample's position and geometry in PACVD reactor on the quality of coating.

In the experimental part of the thesis, next to TiN coating parameters and the base material's (X38CrMoV5–3) composition, test methods, results and their mutual influence are analyzed in depth, and include coating adhesion quality via Rockwell C test, coating thickness via calotester and TiN coating's chemical composition via GDOES test. The results point to a significant influence of the workpiece charging on the quality of the coating and its thickness.

Key words: PACVD, coating adhesion, thickness, chemical composition, TiN coating.

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ΔG	J	slobodna entalpija
HV	HV	tvrdoća po Vickersu
d	μm	unutarnji promjer prstena nastalog pri kalotestu
D	μm	vanjski promjer prstena nastalog pri kalotestu
R	μm	polumjer kuglice korištene u pokusu kalotesterom
E	μm	debljina prevlake
r	μm	polumjer ispitne kuglice kalotestera
HF	–	razred prihvatljivosti prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [3] 3
Slika 3.1 Ovisnost slobodne energije i temperature CVD postupka [5] 4
Slika 3.2. Shematski prikaz pojedinih faza CVD postupka [4] 5
Slika 3.3. Shematski prikaz postrojenja za odvijanje CVD postupka [4] 6
Slika 3.4. Shematski prikaz CVD postupka s dodatnom toplinskom obradom [5] 7
Slika 4.1. Shematski prikaz uređaja za prevlačenje PACVD postupkom [7] 11
Slika 4.2 Veza između morfologije prevlake i parametara prevlačenja [13] 16
Slika 4.3 Shema nanošenja Si_xN_y prevlake [14] 17
Slika 4.4 Odnos između brzine nanošenja Si_xN_y prevlake i napona iniciranog ionskim bombardiranjem na površini supstrata [14] 18
Slika 4.5 Položaj supstrata unutar uređaja [18] 19
Slika 4.6 Struktura prevlake ispitana PEM-om na (a) vrhu vertikalnog uzorka, (b) sredini vertikalnog uzorka i (c) na horizontalnom uzorku [18] 20
Slika 4.7 Struktura prevlake ispitana MAS-om na (a) vrhu vertikalnog uzorka, (b) sredini vertikalnog uzorka i (c) na horizontalnom uzorku [18] 21
Slika 5.1 Uzorak čelika X38CrMoV5–3 smješten unutar reaktora PACVD uređaja (a) i oblik i dimenzije uzorka (b) 26
Slika 5.2 Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i plan karakterizacije TiN prevlake na uzorku od čelika X38CrMoV5–3 28
Slika 5.3 Trag otiska Rockwell C metode utisivanja indentora na površini uzorka s TiN prevlakom 29
Slika 5.4 Klasifikacija prionjivosti prevlake prema vrsti oštećenja prema normi VDI 3198 [29] 29
Slika 5.5 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 0) 30
Slika 5.6 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 1) 31
Slika 5.7 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 2) 32
Slika 5.8 Princip mjerenja kalotesterom 34
Slika 5.9 Otisak mjerenja debljine TiN prevlake dobiven kalotesterom na svjetlosnom mikroskopu 34

Slika 5.10 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka 35
Slika 5.11 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka..... 35
Slika 5.12 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka..... 36
Slika 5.13 Usporedba ovisnosti srednjih vrijednosti debljine TiN prevlake prednje, bočne i stražnje plohe o udaljenosti od podloge ispitnog uzorka 36
Slika 5.14 Dijagram usporedbe prosječnih debljina prevlake svih triju ploha ispitivanog uzorka..... 37
Slika 5.15 Prikaz ujednačenosti svih dobivenih vrijednosti debljina TiN prevlake prednje, bočne i stražnje strane ispitivanog uzorka ANOVA metodom..... 38
Slika 5.16 Prikaz ujednačenosti svih dobivenih vrijednosti debljina TiN prevlake desne i lijeve strane ispitivanog uzorka ANOVA metodom..... 39
Slika 5.17 Papir vjerojatnosti ostataka (reziduala) provedene ANOVA metode..... 39
Slika 5.18 Promjena vrijednosti debljina TiN prevlake na određenoj udaljenosti od podloge za sve tri plohe dobivena ANOVA metodom 40
Slika 5.19 Prikaz međusobne ovisnosti prionjivosti i debljine prevlake za desne strane ispitivanog uzorka svih triju ploha..... 41
Slika 5.20 Atomski udio elemenata u prevlaci na udaljenosti 100 mm od podloge na (a) prednjoj plohi, (b) bočnoj plohi, (c) stražnjoj plohi 43

POPIS TABLICA

Tablica 3.1 Podjela CVD postupaka [5] 8
Tablica 4.1. Obilježja PACVD postupka [11] 14
Tablica 4.2. Karakteristične temperature nanošenja prevlaka postupcima CVD i PACVD [9] 15
Tablica 4.3 Karakteristike prevlaka [21] 23
Tablica 5.1 Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 (RPU 1.2367) [28] 25
Tablica 5.2 Parametri procesa prevlačenja prevlakom TiN 27

POPIS PRILOGA

Prilog 1 Dobivene debljine prevlake kalotestom – desna strana prednje, bočne i stražnje plohe uzorka 50
Prilog 2 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge 52
Prilog 3 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge 52
Prilog 4 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge 53
Prilog 5 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge 53
Prilog 6 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge 54
Prilog 7 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge 54
Prilog 8 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge 55
Prilog 9 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge 55
Prilog 10 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge 56
Prilog 11 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge 56
Prilog 12 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge 57
Prilog 13 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge 57
Prilog 14 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge 58
Prilog 15 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge 58
Prilog 16 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge 59

Prilog 17 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge 59
Prilog 18 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge 60
Prilog 19 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge 60
Prilog 20 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge 61
Prilog 21 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge 61
Prilog 22 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge 62
Prilog 23 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge 62
Prilog 24 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge 63
Prilog 25 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge 63
Prilog 26 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge 64
Prilog 27 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge 64
Prilog 28 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge 65

1. UVOD

Primjenom zaštitnih prevlaka došlo je do znatnog poboljšanja eksploatacijskih svojstava materijala. Prve prevlake koristile su se u svrhu zaštite od korozije, dok danas pokrivaju široko područje primjene. Posjedovanjem određenih svojstava štite materijale od štetnih utjecaja okoline i eksploatacijskih uvjeta, tj. trošenja korozijom, abrazijom, adhezijom, od pojava umora, pukotina, loma i puzanja, razaranja biološkim čimbenicima, oštećivanja svjetlošću ili toplinskim zračenjem i dr. Nerijetko se koriste i u dekorativne svrhe.

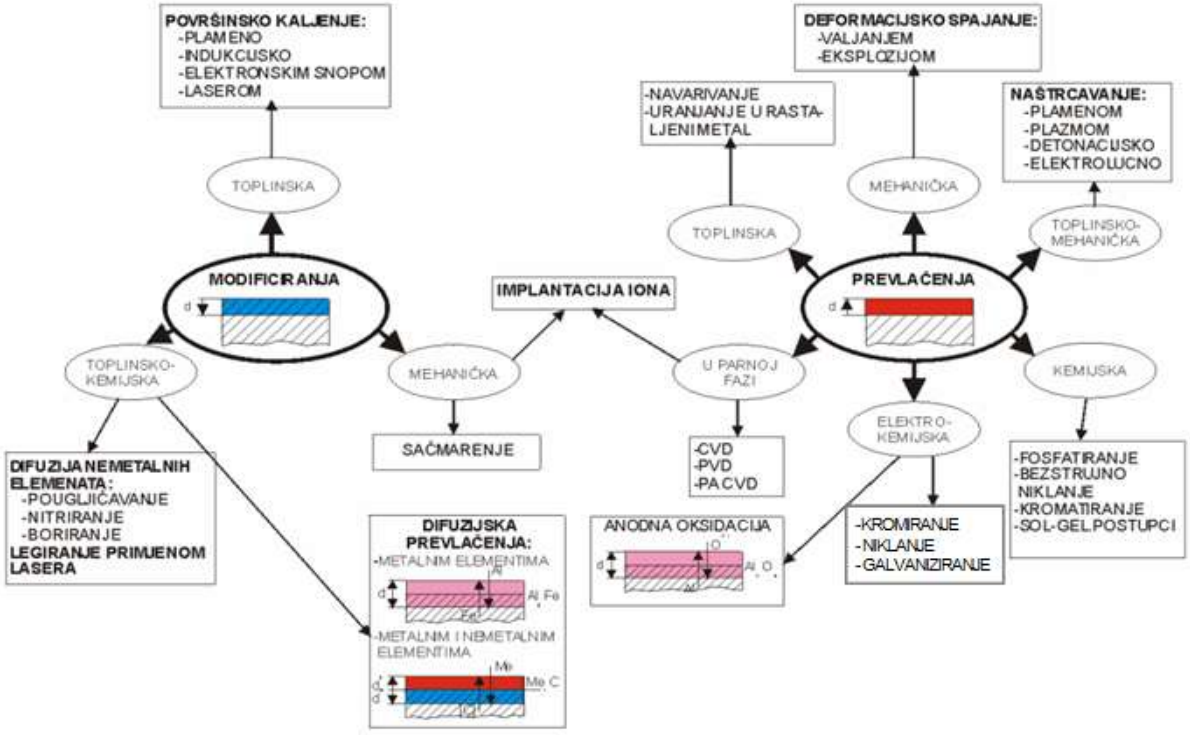
Pri prevlačenju alatnih materijala najvažnije je postići zaštitu od trošenja, koja se najčešće očituje u vidu abrazije i adhezije. Alatni dijelovi prevlače se slojevima (WC, TiN, TiC i dr.), poput oštrica reznih alata (noževa, glodala, svrdala, razvrtala i dr.). Jedan od zahtjeva kvalitete zaštitnih slojeva odnosi se na ujednačenost nanesene prevlake po cijelom supstratu, što omogućuje njezino ujednačeno djelovanje. Prionjivost prevlake jedno je od najvažnijih svojstva prevlake jer ako ne postoji dovoljna adhezivnost prema podlozi, sva ostala svojstva prevlake (mehanička, tribološka, kemijska i dr.) neće doći do izražaja. Loša prionjivost prevlake vodi do njezinog prekomjernog trošenja te alat s prevlakom loše prionjivosti može imati lošija svojstva i kraći vijek trajanja od alata bez prevlake. Također, debljina prevlake znatno utječe na svojstva prevlake, posebice tribološka. Prevlačenja materijala provode se iz parne faze, gdje spadaju PVD (engl. *Physical Vapour Deposition*) i CVD (engl. *Chemical Vapour Deposition*) postupci. Zbog svojih prednosti, danas se sve više koristi i dodatno razvija PACVD (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*). Međutim, prigodom nanošenja prevlake PACVD postupkom zabilježena su odstupanja u kvaliteti prionjivosti i debljini prevlake ovisna o položaju na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova i visini na kojoj se uzorak nalazi u reaktoru uređaja. Ovaj rad donosi pregled rezultata dobivenih ispitivanjem prionjivosti, debljine i kemijskoga sastava TiN prevlake na alatnome čeliku za topli rad obzirom na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova i položaj uzorka smještenog u reaktoru PACVD uređaja.

2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Obrada površina, poglavito metalnih dijelova, ima razmjerno dugu povijest. Već 1840. primjenjivalo se elektroplatiranje srebrom, a od 1916. i niklom, kao zaštita čelika od korozije. Od 1946. slojevi nikla primjenjuju se i za povećanje otpornosti trošenju. Inženjerstvo površina se kao interdisciplinarno područje počelo razvijati početkom 1980–ih, čemu je znatno pridonio velik broj inovativnih toplinsko-površinskih postupaka, nagli razvoj suvremenih metoda i opreme za ispitivanje površinskih slojeva te spoznaja o tome kako degradacija strojnih dijelova i komponenti polazi isključivo ili najčešće od površine (trošenje, korozija, umor materijala). U nedostatku primjerenog specijalističkog obrazovanja i opreme inženjerstvo površina u Hrvatskoj bilo je tijekom povijesti ograničeno na neke tradicionalne postupke (cementiranje, nitriranje, itd.) [1]. Godine 2015. dovršen je Projekt *ARISE-Napredna istraživanja, inovacije i transfer tehnologije u inženjerstvu površina*, u potpunosti financiran iz EU fondova, čime je razvijena infrastruktura u području istraživanja i primjene površinskih slojeva proizvedenih naprednom tehnologijom PACVD (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*), odnosno plazmom potpomogmuto kemijsko prevlačenje iz parne faze. Time je Hrvatska ostvarila značajan pomak u vidu infrastrukture, ali i znanstvenog i stručnog potencijala u području inženjerstva površina.

Inženjerstvo površina definira se kao znanstvena tehnička disciplina i dio je proizvodnoga strojarstva koje se bavi modificiranjem i prevlačenjem površinskih dijelova konstrukcijskih elemenata i alata od metala, legura obojenih metala, tehničke keramike, polimera i kompozita s ciljem poboljšavanja njihovih eksploatacijskih svojstava. Postupcima modificiranja (mehaničko, toplinsko, toplinsko-kemijsko) površinski sloj nastaje ispod obrađivane površine, a postupcima prevlačenja (toplinsko, mehaničko, toplinsko-mehaničko, kemijsko, elektrokemijsko, iz parne faze) na obrađivanoj površini. Moguće je proizvesti površinske slojeve visoke tvrdoće, čvrstoće, otpornosti na tlačna naprezanja i dinamičke izdržljivosti te velike otpornosti na razne mehanizme trošenja i tipove korozije kao i oksidaciju pri visokim temperaturama. Kao suvremeno interdisciplinarno područje znanosti i tehnike, obuhvaća fizikalne i kemijske osnove toplinsko-površinskih postupaka, znanost o materijalima, tribologiju, koroziju, topografiju i fiziku površina, analizu mehaničkih naprezanja. Kao materijali površinskih slojeva koriste se nitridi (TiN, CrN), karbidi (TiC, VC, WC), kombinacije nitrida i karbonitrida (TiCN, CN_x), oksidi (ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2),

vatrootporne legure, superlegure (na bazi Ni i Co), sintetski dijamanti. Njihov izbor ovisi o vrsti materijala površinskoga sloja i njemu sukladnog osnovnog materijala, čime se postižu potrebna eksploatacijska svojstva uz prihvatljive proizvodne troškove [1, 2]. Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima kao i kombinacijom dvaju ili više procesa. Osim toga, osnovnu podjelu postupaka nije moguće primijeniti kod graničnih slučajeva kod kojih su prisutni elementi karakteristični za obje skupine. U posljednje vrijeme primjenjuju se i tzv. duplex postupci koji uključuju dvije vrste postupaka u slijedu [3]. Slikom 2.1 prikazan je pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina.



Slika 2.1 Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [3]

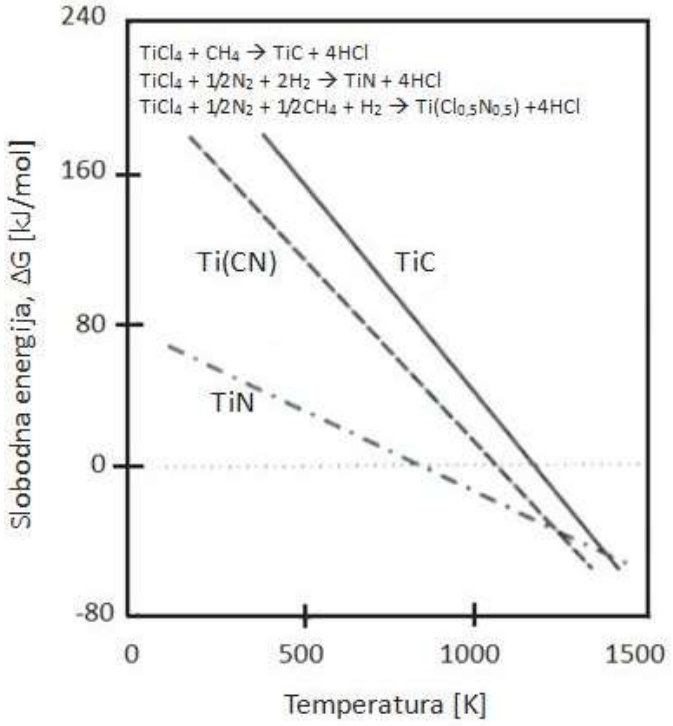
3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA IZ PARNE FAZE

3.1. Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD)

CVD (engl. *Chemical Vapour Deposition*) postupak temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata i kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim parnim ili plinovitim fazama za dobivanje gustog, krutog i stabilnog filma ili prevlake na zagrijanom supstratu (osnovnom materijalu) [4–6].

3.1.1. Fizikalno-kemijske osnove

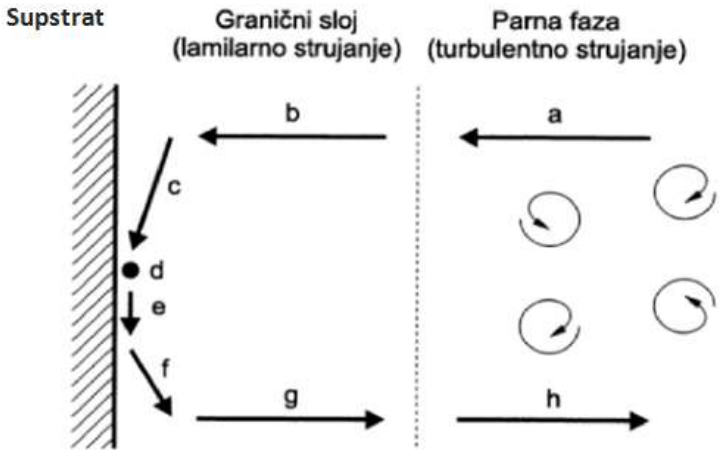
Budući da se CVD postupak zasniva na kemijskoj reakciji, potrebno je promatrati promjenu Gibbsove energije (slobodne entalpije) i entropije procesa. Slobodna entalpija ΔG za tvrde faze (TiC, TiN) može se izračunati iz slobodnih entalpija onih spojeva koji sudjeluju u reakciji, pri čemu je reakcija termodinamički dopustiva ako je ΔG negativna [4–6].



Slika 3.1 Ovisnost slobodne energije i temperature CVD postupka [5]

Slikom 3.1 prikazana je ovisnost slobodne energije i temperature CVD postupka. Do stvaranja TiN prevlaka dolazi kod temperatura od 660 °C, a TiC tek iznad 930 °C. Zbog toga je potrebno supstrat (osnovni materijal) ugrijati na temperaturu obrade između 900 i 1000 °C kako bi se reakcija mogla odvijati. Pri tome je temperaturna ujednačenost preko cijelog

obratka vrlo važna pretpostavka za jednolični rast sloja. Osnovni parametri CVD procesa su temperatura nanošenja (potrebno ju je održavati konstantnom kako bi se na osnovnom materijalu nesmetano odvijala kemijska reakcija, a ne u plinovitoj fazi), tlak (u području od atmosferskoga do visokog vakuuma), koncentracije plinskih reaktanata te ukupni tok plina. Pojedinačni koraci CVD procesa prikazani su slikom 3.2. [5]



Slika 3.2. Shematski prikaz pojedinih faza CVD postupka [4]

Slikom su jasno definirani koraci odvijanja CVD postupka:

a) i h) transport plinovitih reaktanata, odnosno nusprodukata u plinskoj fazi kroz prisilnu konvekciju,

b) i g) transport reaktanata, odnosno nusprodukata u laminarnom graničnom sloju uslijed difuzije,

c) adsorpcija reaktanata na površini osnovnog materijala,

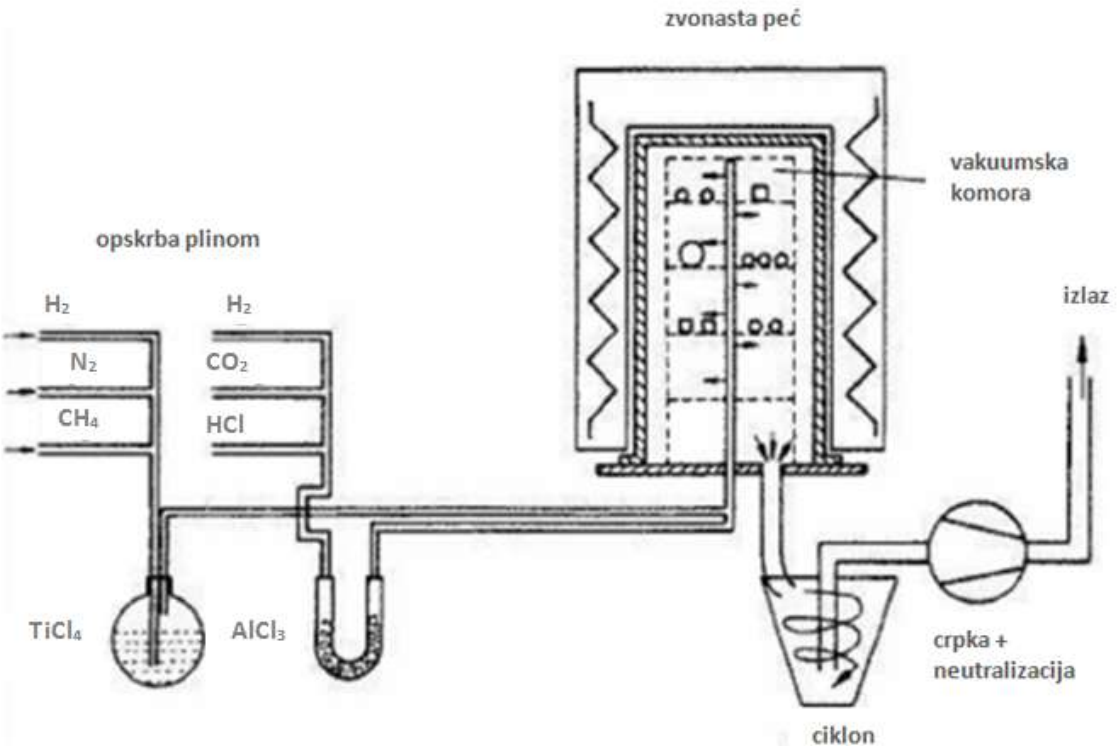
d) reakcija adsorbiranih reaktanata uz stvaranje tvrdog spoja,

e) površinska difuzija djelića koji stvaraju tvrdi spoj i ugradnja u kristale rastućeg tvrdog sloja,

f) desorpcija plinskih nusprodukata od strane površine osnovnog materijala.

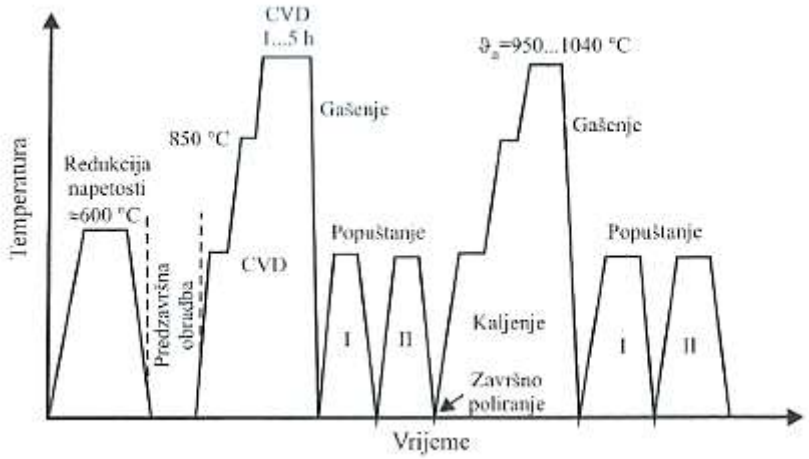
Na površini osnovnog materijala dolazi do adsorpcije reaktanata i odvijanja same kemijske reakcije uz nastajanje tvrdog sloja. Nakon toga odvija se površinska difuzija i ugradnja čestica koje stvaraju tvrdi spoj i uzrokuju rast zaštitnog sloja. Zadnji korak je desorpcija plinskih nusprodukata s površine supstrata. Za taloženje tvrdih spojeva na osnovi Ti (TiN, TiC, Ti(C, N)) kao prekursor pri sobnoj temperaturi obično se primjenjuje tekući titan tetraklorid ($TiCl_4$), a za taloženje Al_2O_3 čvrsti aluminijev triklorid ($AlCl_3$). Kao prekursori za

nemetalne komponente primjenjuje se N_2, CH_4, CO_2. Sve polazne komponente su plinovite, odnosno moraju se prevesti u to agregatno stanje. Slikom 3.3 prikazana je shema CVD uređaja [4].



Slika 3.3. Shematski prikaz postrojenja za odvijanje CVD postupka [4]

Zbog odvijanja reakcija pri visokim temperaturama potrebno je provesti naknadnu toplinsku obradu kod prevlačenja toplinski osjetljivih materijala, poput brzoreznih i alatnih čelika koji moraju posjedovati svojstva visoke prokaljivosti, mogućnosti naknadnog kaljenja (toplinske obrade) te temperature austenitizacije bliske temperaturi odvijanja CVD procesa. Slikom 3.4 prikazana je jedna od mogućnosti nanošenja CVD prevlaka na čelične materijale s naknadnim kaljenjem i popuštanjem [5].



Slika 3.4. Shematski prikaz CVD postupka s dodatnom toplinskom obradom [5]

3.1.2. Podjela CVD postupaka

Reakcije se mogu odvijati uz pomoć različitih izvora energije (elektrootporno, indukcijsko, radijacijsko zagrijavanje, lasersko i zagrijavanje fotoenergijom itd.), u širokom rasponu tlakova (od visokog vakuuma do tlaka od nekoliko stotina kPa) i temperatura (180 do 2000 °C). Neovisno o podjeli, svi CVD postupci sadrže reakcijsku komoru, sustav za zagrijavanje supstrata, sustav za dopremu plina, vakuumski sustav, sustav za otpremu izlaznih plinova i njihovu neutralizaciju te električni i mikroprocesorski kontrolni sustav. Osnovna funkcija reaktora (toplozidni i hladnozidni tip reaktora) jest zagrijavanje supstrata do temperature nanošenja prevlake. Toplozidni reaktor koristi peć za zagrijavanje (najčešće elektrootporna peć), u koju se postavljaju supstrati koji se neizravno zagrijavaju. Međutim, kod hladnozidnog reaktora zagrijavaju se (indukcijski ili elektrootporno) samo supstrat i držač na koji je on pričvršćen. Osnovna funkcija sustava za postupanje izlaznim plinom jest sigurno uklanjanje opasnog nusproizvoda i neizreagiranoga toksičnog prekursora. Korisni nusproizvod HCl neutralizira se ili skuplja u sabirnik, a zapaljivi plinovi (npr. vodik) izgaraju [5]. Podjela CVD postupaka prikazana je tablicom 3.1.

Tablica 3.1 Podjela CVD postupaka [5]

Postupak	Izvor topline	Temperatura (°C)	Tlak (kPa)	Primjena
Toplinski CVD	indukcijsko, otporno, radijacijsko, infracrveno	800–2000	promjenjivo	za metalne filmove, mikroelektroniku, optoelektroniku i dr.
Plazma CVD (PACVD)	plazma	300–700	0,01–0,13	za toplinski osjetljive supstrate
Laserski CVD (LCVD)	laser		0,13–101,3	za nanošenje Al, C, Cd, Au, Ni, Pt, Si, SiO_2, W, Sn
Foto CVD (PCVD)	lučne lampe, CO_2, laser		1,01–101,3	za poluvodičke filmove na širokom spektru materijala
Metaloorganski CVD (MOCVD)		300–800	3,9–10,6	za brojne elektroničke dijelove
Epitaksijska depozicija kemijskim snopom (CBE)		450–550	visoki vakuum	kombinira neke od prednosti tehnika fizikalne i kemijske depozicije
Atomska depozicija sloja (ALE)			nizak i visok	za dobivanje ultratankih filmova za poluvodiče, oside, nitride i dr.
Kemijska parna infiltracija (CVI)		niska	nizak	za dobivanje visokočvrstih Si–karbida, C–C kompozita
Fluidizirani CVD		1000	nizak	za nanošenje Si, Ti, TiN, TiO_x, Zr, ZrN, Al na čeliku, Cu, Cu–Ni legurama i dr.

Toplinski CVD (osnovni CVD postupak) je konvencionalni proces kod kojeg se kemijska reakcija inicira toplinskom energijom u reaktoru s toplim ili hladnim zidom. Fotopotpomognuti (lučne lampe, laser, itd.) postupci za povećanje temperature supstrata koriste adsorpciju svjetlosti, što dovodi do toplinske razgradnje reaktanata. Razvijeni su i mnogobrojni postupci ovisno o traženim svojstvima zaštitnih slojeva, poput metaloorganskoga CVD–MOCVD postupka, epitaksijske depozicije kemijskim snopom (CBE), atomske depozicije sloja (ALE), kemijske parne infiltracije (CVI), fluidiziranog CVD–a i dr. Postupak koji danas nalazi široku primjenu zbog svojih karakteristika te omogućuje kombinacije niza prevlaka i supstrata je plazmom potpomognuti postupak prevlačenja taloženjem iz parne faze (PACVD) [4–6].

3.1.3. Prednosti i nedostaci CVD postupaka

Brojne prednosti CVD postupka su:

- dobivaju se homogene prevlake velike čistoće, dobre reproducibilnosti i adhezije
- gustoća nanesenoga sloja je blizu teorijske
- moguće je nanošenje vatrootpornih materijala kod temperatura ispod njihovih točki taljenja ili sinteriranja
- moguća je kontrola veličine zrna kristalne strukture, morfologije površine i orijentacije
- prevlake mogu rasti na atomskoj razini na neravnim i glatkim površinama
- prilagodljivost u korištenju širokog asortimana kemijskih prekursora, što omogućava nanošenje širokog spektra materijala
- brzina nanošenja sloja može se jednostavno podešavati
- potrebna oprema je razmjerno jednostavna i nema potrebe za visokim vakuumom i električki provodljivim supstratom
- prilagodljivost procesa omogućava promjene sastava nanesenoga sloja, nanošenje kod atmosferskoga tlaka moguće je kod razmjerno jednostavne aparature
- dobra kontrola stehiometrije i debljine filma [5].

Neki od nedostataka CVD postupka su:

- visoka temperatura odvijanja, potrebna je dvostruka toplinska obrada (kod čelika)
- opasnost deformacija (kod čelika)

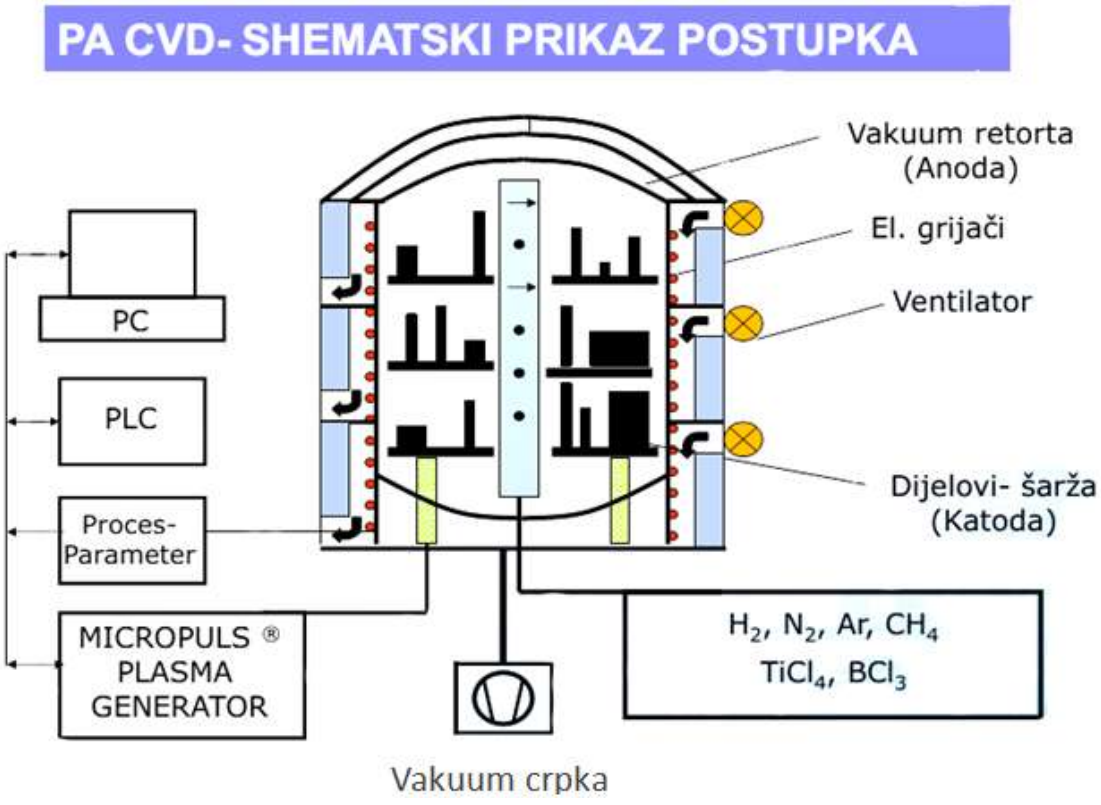
- sigurnosni rizik zbog korištenja otrovnih, korozijski agresivnih, zapaljivih i/ili eksplozivnih plinova prekursora
- u slučaju incidenta (npr. eksplozija) zahtijeva zatvoreni sustav
- radno je intenzivan proces
- poteškoće u nanošenju višekomponentnih prevlaka s kontroliranom stehiometrijom (korištenje različitih prekursora rezultira njihovom različitom brzinom isparavanja)
- nužna je velika energija, posebno kod nanošenja prevlaka pri visokim temperaturama [5].

3.1.4. Primjena CVD postupka

Koristi se u područjima kod kojih se traži povećana otpornost na trošenje, koroziju, eroziju, otpornost na toplinske šokove itd. Nanose se tvrde i zaštitne prevlake za povećanu otpornost na trošenje na reznim alatima (TiC, TiN, TiC_xN_y, Al_2O_3), za povećanu otpornost na koroziju (BN) i visoku temperaturu (MoS_2), u poluvodičkoj industriji (npr. polikristalni Si filmovi za integrirane krugove, dielektrici SiO_2, Al_2O_3, Si_3N_4), u fotoelektričnoj (AlN, ZnO, $PbTiO_3$, $LiTaO_3$) i optoelektričnoj opremi (npr., GaAs, GaAsP, GaP za diode odašiljača svjetlosti, solarne ćelije), za nanošenje metalnih filmova (W, Nb, Re, Ta, Mo, Ni), ultrafinih metalnih i keramičkih prašaka (kubični beta SiC, amorfni Si_3N_4, AlN itd.), za optička vlakna (za telekomunikacije), za kompozite (C-C, C-Si), u nuklearnoj tehnologiji (TiB_2, TiC, B_4C za oblaganje fuzijskih uređaja), u biomedicini (izotropni ugljik koristi se kao implatat za srčane zaliske, ušne proteze, zubni implatat), u mikrouređajima i nanouređajima, itd. Metali pogodni za prevlačenje CVD postupcima su W, Mo, Ti, V, Ta. Postupak je posebno pogodan za nanošenje spojeva kao što su Al_2O_3, SiO_2, Si_3N_4, TiC, TiN itd. Ovim postupkom se uglavnom nanose višekomponentne (višeslojne) prevlake [5]. Zbog odvijanja pri višim temperaturama, pri obradi brzoreznih i alatnih čelika, potrebno je provesti naknadnu toplinsku obradu. Čelici prikladni takvom načinu obrade su brzorezni čelici sa sadržajem Mo (HS6-5-2, HS6-5-3 PM) i W (HS18-1-2-10), alatni čelici za hladni rad (X155CrVMo12-1, X210Cr12, X100CrMoV5-1, 90MnCrV8), niskolegirani alatni čelici (100Cr6), nelegirani alatni čelik (C110W2), alatni čelici za topli rad (X40CrMoV5-1) [6].

4. PACVD POSTUPAK PREVLAČENJA

Plazmom potpomognuti CVD proces (PACVD) koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanje supstrata i aktivaciju kemijskih procesa. Naziva se i plazmom pojačano taloženje iz parne faze (PECVD, engl. *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Prednost ovoga postupka je veća brzina nanošenja prevlake te njeno odvijanje na razmjerno niskim temperaturama, time i izbjegavanje dvostruke toplinske obrade kao osnovnog nedostatka toplinski aktiviranog CVD procesa. Primjenjuje se za nanošenje širokog spektra slojeva te ujedinjuje svojstva PVD i toplinskoga CVD postupka. Prevlake nastaju na podlogama od kojih su najčešće: aluminij, organski polimeri, metalne slitine (tipičan primjer austenitni čelik). Kemijska reakcija taloženja za najčešće korištene materijale prevlaka (TiC, TiN) odvija se kod temperature od približno 500 °C. Razmjerno niska temperatura prevlačenja štiti supstrat i omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionjivošću. Slikom 4.1 prikazana je shema PACVD postupka.



Slika 4.1. Shematski prikaz uređaja za prevlačenje PACVD postupkom [7]

4.1. Opis procesa

Postupak započinje uspostavljanjem plazme koja nastaje između uzorka koji je spojen na izvor struje i predstavlja katodu i uzemljene stijenke reaktora. Ovisno o načinu dobivanja izboja razlikujemo plazmu istosmjerne struje, plazmu izmjenične struje, radiofrekventnu plazmu i mikrovalnu plazmu. Plazma i pomoćni grijač smješten unutar reaktora zagrijavaju uzorak, a kontinuiran tok plinova koji stvaraju plazmu (H_2, N_2) prati se s pomoću računalnog sustava za praćenje. Metalorganski prekursori se u isparivaču pretvaraju u paru te upuhuju u reaktor s pomoću plinova nosača (H_2 ili Ar), a glavni element obično je onaj koji se želi nanijeti na površinu. Niski i konstantan tlak održava crpka za regulaciju tlaka [8].

Postoje dva načina prijenosa prekursora: izravan i daljinski. U daljinskom se načinu prijenosa plazma generira u odvojenoj komori te se kroz poseban kanal dovodi do komore u kojoj se nalazi objekt koji se prevlači. Pulsirajuća ili kontinuirana istosmjerna struja koriste se kao izvor plazme. Kod daljinskoga prijenosa plazma se generira na određenoj udaljenosti od obratka, čime radikali i ioni nastaju u zasebnom dijelu sustava te s ostalim reaktantima tvore osnovni spoj prevlake. Dolazi do ponovnog spajanja iona i elektrona te potom nanošenja na površinu obratka. Na taj način izbjegava se oštećivanje površine koja se obrađuje. Prekursori mogu, ali ne moraju biti vođeni kroz plazmu, a u sustav se obično dodaju između plazme i obrađivane površine [9].

Kod izravne metode elementi koji se nanose nalaze se u istoj komori s objektom koji se prevlači i zagrijavaju se prolazeći kroz plazmu na putu do površine objekta. U plinskoj fazi dolazi do stvaranja radikala i iona. Elektroni proizvedeni u plazmi ubrzavaju se u nastalom električnom polju, a kako bi došlo do ionizacije i disocijacije sudarima potrebna im je dovoljna količina energije. Ti sudari mogu rezultirati potpunom dekompozicijom prekursora u plinskoj fazi. Na granici plazme i površine objekta električno polje velike snage uzrokuje ubrzanje iona prema površini objekta, dok se energija kojom ioni udaraju u površinu mijenja polarizacijom. Niže energije iona mogu se upotrijebiti za desorpciju nusprodukata reakcije s površine obratka, dok se one više koriste za implementaciju iona u površinu obratka.

Parametri koji utječu na postupak prevlačenja su: napon izboja, gustoća struje, tlak, sastav i protok plinova (nosača prekursora i onih koji čine plazmu) te svojstva supstrata (materijal, površina katode i temperatura). Jednako tako i kapacitet reaktora utječe na postupak prevlačenja pa postizanje jednakih uvjeta nanošenja u reaktorima različitog volumena ne znači nužno da će svojstva nanesene prevlake biti ista, stoga je promjenom volumena reaktora potrebno ponovno optimizirati proces [10].

4.2. Kemijske reakcije za nastajanje PACVD prevlaka

Prekursori (osnovne vrste kemijskih spojeva) nositelji su glavnog elementa prevlake. Mogu biti metali, metalni hidridi, halidi, te metalorganski spojevi. Imaju svojstva: stabilnosti na sobnoj temperaturi, niske temperature isparavanja i visokog tlaka zasićene pare, pretvaranja u paru koja je stabilna na niskoj temperaturi, odgovarajuću brzinu nanošenja, mogućnost razlaganja i kemijske reakcije na temperaturi ispod temperature taljenja i fazne preobrazbe supstrata (osnovnog materijala), smanjenu toksičnost, manje sklonosti eksploziji i zapaljivosti i dr. [5]. Aktiviraju se sudarima s ionima, elektronima i ostalim tvarima prisutnima u plazmi. Električno polje prenosi dodatnu energiju reaktantima, a time ujedno i smanjuje potrebnu temperaturu procesa.

Kemijskim reakcijama prikazan je proces nanošenja najčešćih tvrdih prevlaka namijenjenih zaštiti od trošenja. Prevlaka Al_2O_3 najčešće se proizvodi hidrolizom aluminijeva triklorida ($AlCl_3$) sljedećom reakcijom [5]:

$$2AlCl_{3(g)} + 3H_{2(g)} + 3CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} + 6HCl_{(g)}$$

Titanov karbid može se nanositi reakcijom $TiCl_4$ s metanom ili nekim drugim izvorom ugljika (toulen $CH_3C_6H_5$ ili propan C_3H_8) u vodikovoj atmosferi prema reakciji:

$$TiCl_{4(g)} + CH_{4(g)} \rightarrow TiC_{(s)} + 4HCl_{(g)}$$

Nitridizacija je reakcija između plinovitog reaktanta i NH_3, N_2, N_2H_4 ili nekog drugog nositelja dušika, pri čemu nastaje tanki film nitrida (Si_3N_4), oksinitrida ($Si_xO_yN_z$, $Al_xO_yN_z$), poluprovodljivi spojevi (AlN, BN, CaN), metalni nitridi (TiN, TaN). Slijedećim jednadžbama prikazano je nastajanje TiN, TiC_xN i Si_3N_4 prevlaka:

$$TiCl_{4(g)} + ½\ N_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow TiN_{(s)} + 4HCl_{(g)}$$

$$TiCl_{4(g)} + CH_{4(g)} + N_{2(g)} \rightarrow TiC_xN_{y(s)} + 4HCl_{(g)}$$

$$3SiCl_{4(g)} + 4NH_{3(g)} \rightarrow Si_3N_{4(s)} + 12HCl_{(g)}$$

4.3. Obilježja PACVD postupka

Tablicom 4.1 prikazane su karakteristike PACVD postupka, a tablicom 4.2 njegova temeljna razlika u odnosu na toplinski CVD postupak, odnosno razlike u temperaturi nanošenja za pojedine materijale prevlaka. Glavna prednost, u odnosu na druge CVD postupke, razmjerno je niska temperatura odvijanja procesa što omogućava taloženje slojeva (dijamant, kubični bor nitrid, itd.) na veliki spektar osnovnih materijala (pločice od tvrdog metala, čelici i legure). Od ostalih prednosti treba istaknuti fleksibilnost u pogledu mikrostrukture sloja i njegova taloženja koje mogu biti zasebno kontrolirane. PACVD postupak prevlačenja može naći primjenu ondje gdje je tehnologija važnija od troškova proizvodnje, kao i ondje gdje je niska temperatura nanošenja prevlake potrebna za temperaturno osjetljive predmete koji ne mogu biti obrađeni konvencionalnim CVD postupkom.

Tablica 4.1. Obilježja PACVD postupka [11]

Temperatura (°C)	500–600
Tlak (Pa)	10–1000
Napajanje generatora plazme	Istosmjerna ili izmjenična struja različitih frekvencija
Debljina sloja prevlake (μm)	1–10
Vrste nanesenog sloja	TiN, TiC, TiCN, TiAlN, Al_2O_3, DLC (Diamond like Carbon)
Reakcijski plinovi	N_2, H_2, Ar, CH_4, $TiCl_4$, $AlCl_3$, CO_2

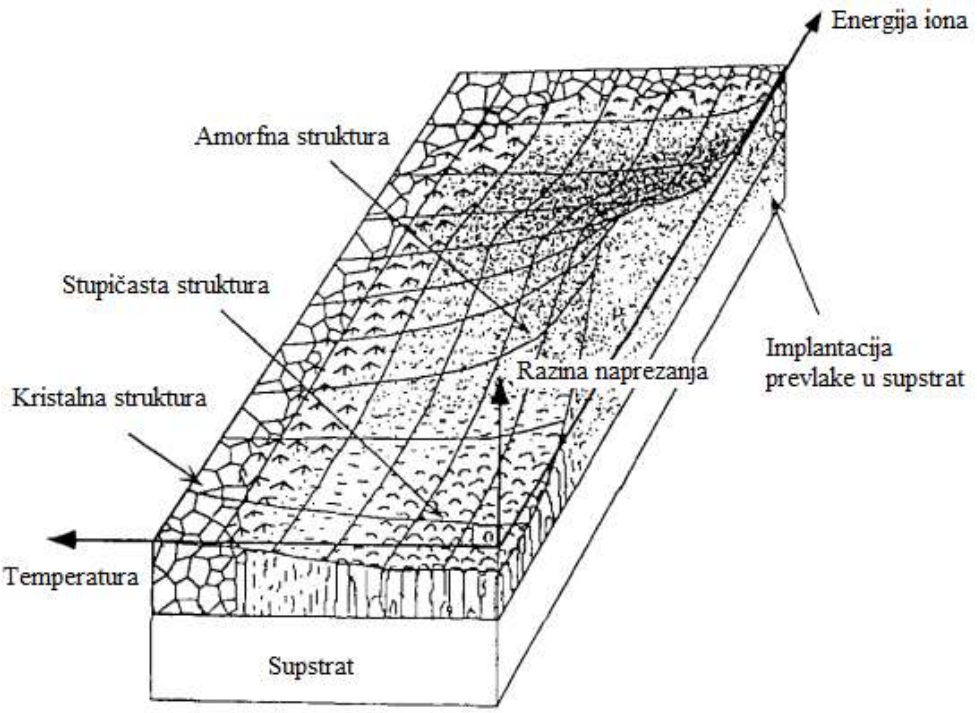
Tablica 4.2. Karakteristične temperature nanošenja prevlaka postupcima CVD i PACVD [9]

Materijal	Temperatura nanošenja (°C)	
	CVD	PACVD
Silicij	1000–1250	750
Polisilikon	650	200–400
Si_3N_4	900	300
SiO_2	800–1100	300
TiC	900–1100	500
TiN	900–1100	500
WC	1000	325–525

Međutim, PACVD postupak prevlačenja sadrži i nekoliko nedostataka, poput otežanog nanošenja visoko čistih slojeva, zahtijeva korištenje vakuum sustava za proizvodnju plazme, kao i sofisticiraniji reaktor za održavanje plazme te je skuplji od konvencionalnog toplinskog CVD postupka [11, 12]. Zbog niske reakcijske temperature plinovi ostaju uključeni u naneseni sloj. U slučaju nitrida, oksida, karbida ili silicida, stehiometrijski sastav je rijetko postignut. Time se smanjuje otpornost na kemijsko nagrizanje i zračenje. U nekim slučajevima ovo je prednost, na primjer amorfni silicij koji se koristi za solarne ćelije ima poboljšane optoelektronske osobine ako je prisutan vodik. Pri PACVD procesu na nižim frekvencijama javljaju se naprezanja u nanesenom sloju. To nije problem kod veoma tankih slojeva, ali kod debljih slojeva tipičnih u metalurgiji ovaj proces može izazvati stvaranje pukotina i cijepanje. Još jedan nedostatak PACVD procesa jest ionsko bombardiranje površine supstrata, naročito pri većim energijama iona, prigodom čega može doći do povećanja hrapavosti površine [12].

4.4. Utjecaj energije iona na svojstvo prevlake

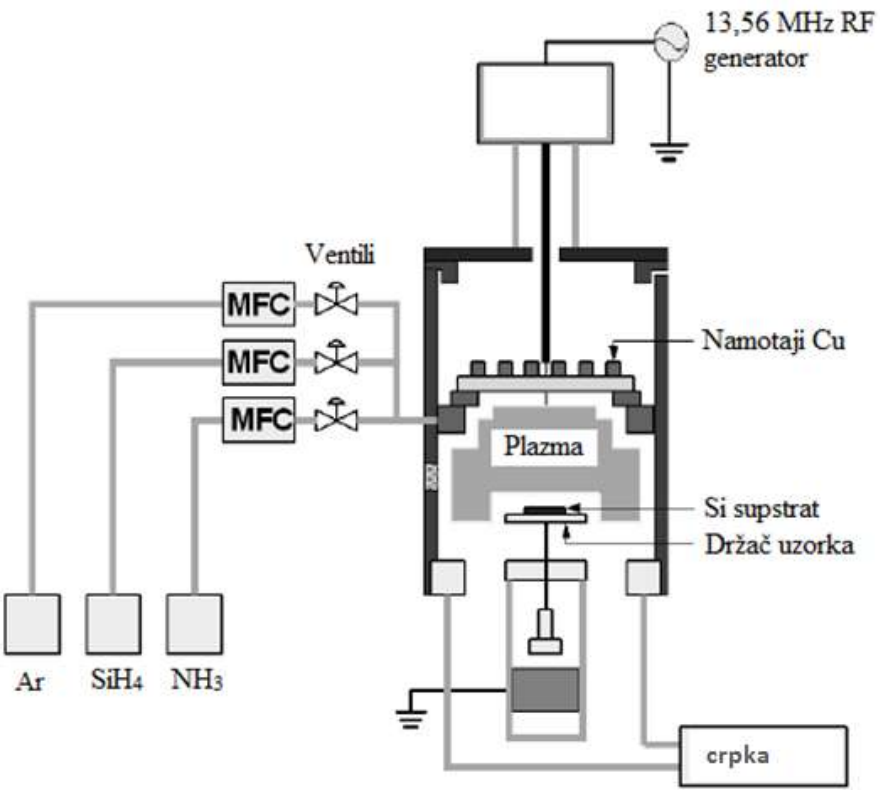
Primjena energije iona pri rastu površinskoga sloja važna je tehnika u proizvodnji gustih struktura. Pobuđivanjem supstrata određenim naponom dovodi se energija u zonu odvijanja kemijskih reakcija. Sukladno tome, važna stavka PACVD postupka jest što veća kontrola procesa, što se odnosi na energiju iona i povećanje brzine nanošenja prevlake.



Slika 4.2 Veza između morfologije prevlake i parametara prevlačenja [13]

Utjecaj energije iona na rast prevlake prikazan je slikom 4.2. Vertikalna os prikazuje povezanost debljine prevlake s razinom naprezanja u prevlaci. Razina naprezanja iznad ništice predstavlja tlačna naprezanja, a ona ispod vlačna naprezanja. Slikom 4.2 također je prikazana veza između morfologije prevlake i parametara prevlačenja. Razlike u naprezanju posljedica su promjene temperature i energije iona koji sudjeluju u procesu. Rast temperature znatno utječe na morfologiju prevlake. Pri nastajanju prevlake na višim temperaturama povećana je mobilnost atoma koja omogućuje kristalni rast i oslobađanje unutrašnjeg naprezanja. Sukladno tome, povećanjem temperature dolazi do stvaranja kristalne strukture umjesto amorfne. Niska temperatura nanošenja uzrokuje stvaranje amorfne strukture nastalog sloja ili strukture sačinjene od veoma finih kristala, što znatno poboljšava svojstva dobivenog materijala i još je jedna od prednosti PACVD postupka [12]. Dva najvažnija parametra pri nastajanju prevlake, uz naprezanje, jesu omjer toka iona i njihova energija. Na slici 4.2 tok iona pretpostavljen je kao stalni, dok je energija iona opisana horizontalnom osi. Povećanjem energije iona dolazi do promjene naprezanja u prevlaci, od vlačne do neutralne i tlačne. Eksperimentalnim radom utvrđeno je kako do najvećih tlačnih naprezanja dolazi kod energije od oko -100 V. Također, kod velikih energija iona, dolazi do penetracije ili implementacije prevlake u supstrat, odnosno dolazi do pojave adhezije [13].

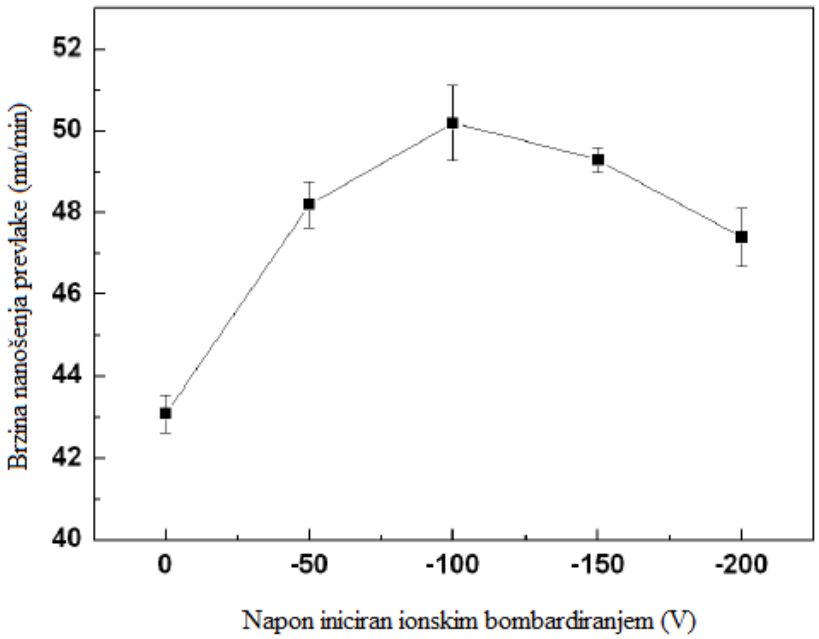
Utjecaj energije iona prikazat će se na primjeru nanošenja silicijeva nitrida (Si_xN_y) PACVD postupkom provedenim na Sveučilištu Sungkyunkwan u Južnoj Koreji [14]. Silicijev nitrid koristi se za pasiviziranje slojeva za raznolike mikroelektroničke uređaje, kao dielektrični materijal za tanke prevlake tranzistora i dr., zahvaljujući svojoj kemijskoj inertnosti, izvrsnim dielektričnim svojstvima, toplinskoj stabilnosti. Nanošenje Si_xN_y pri višim temperaturama poboljšava mehanička i kemijska svojstva te smanjuje naprezanja u prevlaci. Međutim, nije uvijek prikladno nanošenje pri višim temperaturama zbog zahtjeva supstrata. PACVD postupkom za nanošenje Si_xN_y prevlaka koristi se plazma za disocijaciju molekula plina koje sudjeluju u kemijskim reakcijama (SiH_4, NH_3) prije nego što dosegnu površinu supstrata. Nanošenje prevlaka pri nižim temperaturama nosi i svoje nepogodnosti, kao što su pojačana osjetljivost na vlagu i okolinu. Energija iona koji udaraju o površinu supstrata tijekom nanošenja prevlake stvara negativni napon na površini, što također pomaže pri postizanju nižih temperatura nanošenja, ujedno i za zagrijavanje na temperaturu nanošenja. Slikom 4.3 prikazana je shema nanošenja Si_xN_y prevlake.



Slika 4.3 Shema nanošenja Si_xN_y prevlake [14]

Korišten je ICP izvor plazme (plazma se generira s pomoću elektromagnetske indukcije). Napon supstrata varirao je od -20 V (napon koji stvara sam supstrat) do -200 V.

Temperatura nanošenja nije prelazila 100 °C. Slika 4.4 prikazuje omjer brzine nanošenja prevlake i napona supstrata uzrokovanog energijom iona.



Slika 4.4 Odnos između brzine nanošenja Si_xN_y prevlake i napona iniciranog ionskim bombardiranjem na površini supstrata [14]

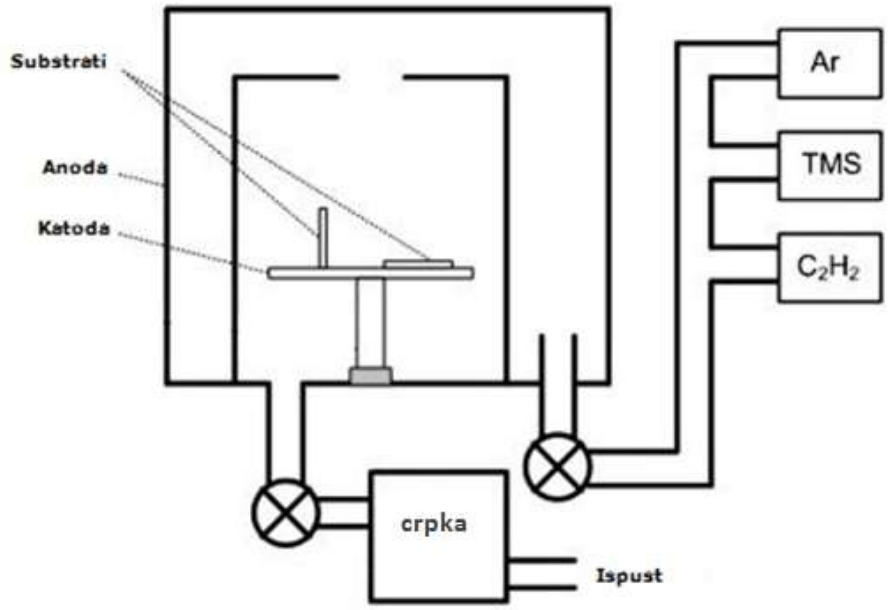
Povećanjem napona od 0 do 100 V povećala se brzina nanošenja sa 43 na 50 nm/min, dok je daljnje povećanje napona do 200 V smanjilo brzinu nanošenja. Povećani napon povećava temperaturu supstrata bombardiranjem njegove površine većom energijom i reaktivnost površine kada energija nije previsoka. Ako je ta energija ipak previsoka, materijal nanesen na površinu supstrata može biti izbijen. Povećanje brzine nanošenja s povećanjem napona površine supstrata posljedica je poboljšane strukture sloja aktiviranjem površine supstrata, dok povećanjem napona preko 100 V dolazi do izbijanja materijala prevlake što rezultira smanjenjem brzine nanošenja. Također, smanjenje brzine nanošenja pri naponima većim od 100 V povezano je s povećanjem gustoće prevlake nanesene ionskim bombardiranjem zbog toga što je temperatura nanošenja iznosila manje od 100 °C.

Ovim istraživanjem utvrđeno je kako je povećanjem energije iona (koji generiraju napon na površini supstrata) povećana tvrdoća i smanjena površinska hrapavost povećanjem gustoće sloja (prevlake). Također, povećanjem napona povećana je i mobilnost atoma koji sudjeluju u kemijskim reakcijama. Značajan učinak u vidu gustoće sloja uz povećanu brzinu nanošenja postiže se pobuđivanjem površine supstrata na -100 V.

4.5. Utjecaj položaja i geometrije uzorka na svojstva prevlake

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD) proces je koji se odvija u svim smjerovima i smatralo se kako geometrijske varijacije supstrata imaju tek zanemariv utjecaj na strukturu prevlake [15]. Ipak, druga su istraživanja pokazala kako male razlike u debljini supstrata mogu utjecati na stupanj taloženja DLC filma u PACVD procesu s paralelnim pločama [16]; koristeći supstrat kupolastog oblika istraženo je kako blage varijacije u njegovoj geometriji mogu utjecati na debljinu i brzinu taloženja DLC prevlake [17]. Navedena istraživanja pokazala su kako prevlačenje supstrata složenih oblika rezultira prevlakom nejednake debljine jer nasuprotne površine mogu zakloniti jedna drugu od udara iona, dok na oštrim rubovima može doći do koncentracije iona.

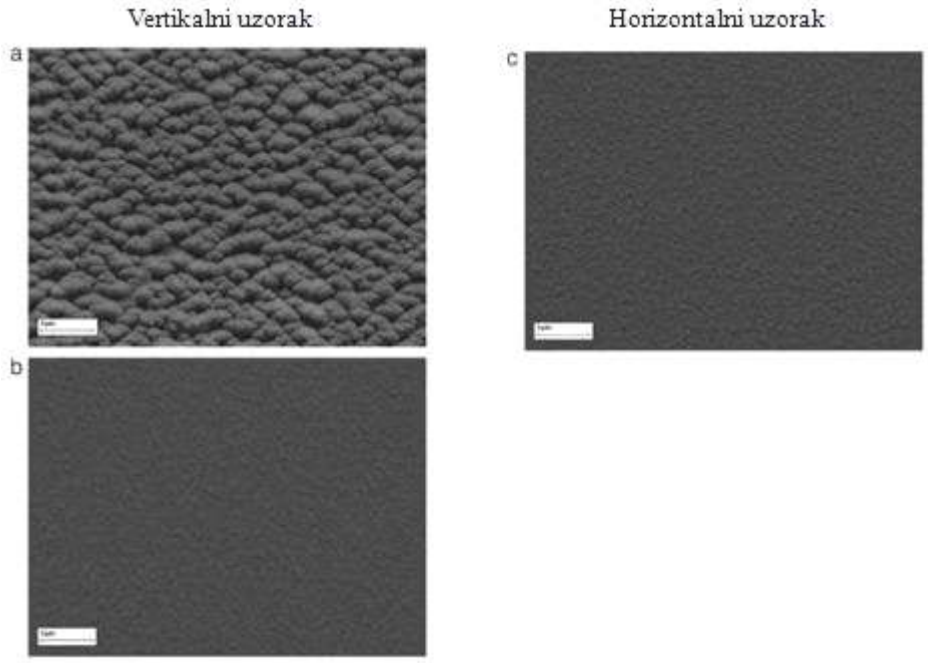
U svrhu istraživanja zakonitosti ovisnih o položaju supstrata Nelson et al. [18] proveli su ispitivanje nanošenja DLC prevlake na silikonsku pločicu položenu vodoravno i okomito (uklještenjem na dnu) na katodu (slika 4.5). U procesu nanošenja prevlake korišteni su argon, acetilen i tetrametilsilan (TMS), a za materijal supstrata korišten je silikon koji zbog svoje glatke jednolike površine utjecaj topografije supstrata svodi na minimum.



Slika 4.5 Položaj supstrata unutar uređaja [18]

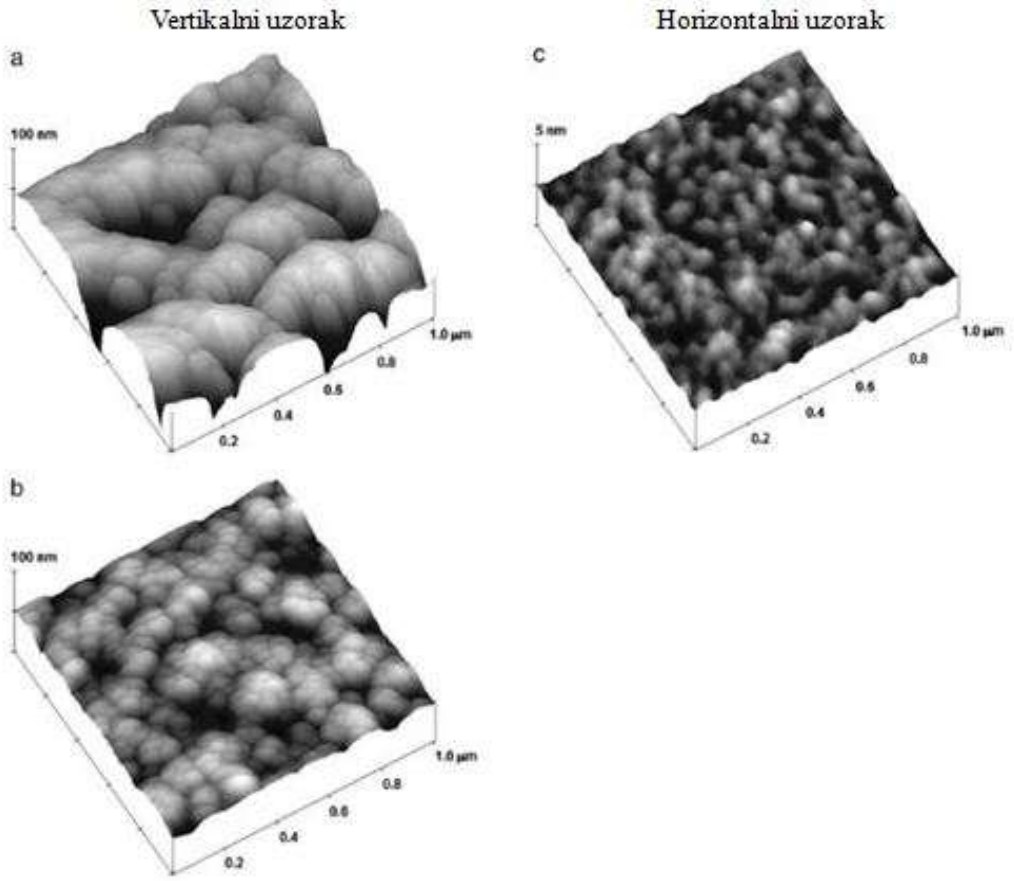
Struktura površine analizirana je pretražnim elektroničkim mikroskopom (engl. *SEM*) i mikroskopom atomskih sila (engl. *AFM*). SEM-om istražena je topografija prevlake koja upućuje na znatnu nodulaciju i formiranje grebena na samom vrhu vertikalnog uzorka, dok

niži dijelovi vertikalnog uzorka kao i horizontalni uzorak ne pokazuju posebnu strukturu (slika 4.6).



Slika 4.6 Struktura prevlake ispitana SEM-om na (a) vrhu vertikalnog uzorka, (b) sredini vertikalnog uzorka i (c) na horizontalnom uzorku [18]

Slikom 4.7 prikazani su rezultati ispitivanja AFM-om. Prevlaka na vrhu okomitog uzorka formira grebenastu strukturu paralelnu u odnosu na gornji rub, dok središnji dijelovi okomitog uzorka i horizontalni uzorak ne pokazuju učinak strukturne usmjerenosti prevlake. Navedeno upućuje na asimetriju i razlike u hrapavosti uzoraka koje su najistaknutije u 1 mm (10% visine uzorka) pri vrhu vertikalnog uzorka.



Slika 4.7 Struktura prevlake ispitana AFM-om na (a) vrhu vertikalnog uzorka, (b) sredini vertikalnog uzorka i (c) na horizontalnom uzorku [18]

Debljina prevlake uniformna je na horizontalnom uzorku, dok vertikalni uzorak, u odnosu na horizontalni, pokazuje smanjenu debljinu pri dnu (oko 70% debljine prevlake na horizontalnom uzorku) i povećanu debljinu pri vrhu uzorka (oko 10% debljine prevlake na horizontalnom uzorku).

Ispitivanjem brazdanjem određena je sila probijanja prevlake od oko 8 N za horizontalni uzorak i otprilike pola iznosa za vertikalni. Koeficijent trenja horizontalnog uzorka je razmjerno nizak (oko 0,08), dok je vertikalnog tek nešto bolji od samog silikona bez prevlake (oko 0,16). Oba parametra su ujednačena unutar površine svakog od uzoraka.

Śmietana et al. [19] istražili su utjecaj položaja (visine) uzorka unutar RF PECVD reaktora na stopu rasta SiN_x prevlake. Istraživanje upućuje na to da postavljanje uzorka iznad elektrode umjesto izravnog polaganja na elektrodu znatno povećava stupanj taloženja prevlake, postižući maksimum na udaljenosti 7 mm iznad elektrode. Već na uzvišenju od

1,45 mm iznad katode, stopa taloženja uvećana je 40% u odnosu na slučaj gdje je uzorak smješten izravno na elektrodu.

4.6. Prevlake dobivene PACVD postupkom

Neke od poznatijih prevlaka dobivenih PACVD postupkom su titan nitrid (TiN), dijamantni filmovi (DLC, engl. *Diamond like Carbon*), titan karbo-nitrid (TiCN), titan bor nitrid (TiBN) prevlake.

Titan nitrid jedna je od prvih prevlaka uspješno dobivenih PACVD postupkom koja posjeduje veoma povoljna fizička i mehanička svojstva, uključujući visoku tvrdoću, otpornost na trošenje i kemijsku inertnost. Ta prevlaka također može smanjiti trenje između alata i obratka, te smanjiti zagrijavanje površine. Prevlačiti se može već na 300 °C, ali pri korištenju $TiCl_4$ kao prekursora se snižavanjem temperature povećava sadržaj klora koji negativno utječe na otpornost na koroziju. Korištenjem vodika koncentracija klora se pri 200 °C može smanjiti na 1% [20]. Titan nitrid osnovna je prevlaka za rezne alate, alate za bušenje i hladno oblikovanje te kao prevlaka za materijale s niskom tvrdoćom [21].

Dijamantni filmovi posjeduju svojstva kao što su niski koeficijent trenja, visoka otpornost na trošenje, visoka tvrdoća, kemijska inertnost, toplinska provodljivost, optička prozirnost, niska dielektrična konstanta i visoki električni otpor. Struktura i tribološke karakteristike ovise o procesu taloženja, koncentraciji vodika i kemijskim vezama. Taloženje dijamantnih filmova provodi se u prisutnosti 10–50% vodika koji osigurava željena svojstva tih prevlaka, odnosno određuje strukturu prevlake, pasivira veze u amorfnim strukturama, poboljšava optička i električna svojstva te smanjuje unutarnja naprezanja [20]. Primjenjuje se kao prevlaka za tvrde metale te pri obradi grafita i neželjeznih metala [21].

Titan karbo-nitrid tvrda je prevlaka koja se koristi u industriji mikroelektronike i zrakoplovnoj industriji zbog svojstava kao što su visoka tvrdoća i modul elastičnosti, niski koeficijent trenja, visoka otpornosti na koroziju i trošenje, dobra električna i toplinska vodljivost te visoka temperatura taljenja [22]. Vijek trajanja alata s ovom prevlakom može biti do 300% dulji [23]. Titan karbonitrid prevlaka primjenjuje se na alatima opterećenima na visoka mehanička naprezanja, alatima za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje, te za prevlačenje provrta.

Dodatkom bora u TiN prevlake, čime nastaje titan bor nitrid prevlaka, poboljšavaju se strukturna te mehanička i tribološka svojstva [24]. Prevlaka posjeduje iznimnu vrijednost tvrdoće do 55 GPa, otpornost na koroziju, te u usporedbi s konvencionalnim metodama nanošenja pokazuje povoljnije performanse i znatno veći životni vijek. Povećavanje radnog vijeka na alatima prevučenima titan bor nitridom osigurava se mehaničkim svojstvima i otpornošću na koroziju ove prevlake [25]. Primjenjuje se na alatima opterećenima visokim mehaničkim naprezanjima, alatima za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje, te pri prevlačenju kalupa za tlačni lijev neželjeznih metala [21]. Tablicom 4.3 prikazane su karakteristike navedenih prevlaka.

Tablica 4.3 Karakteristike prevlaka [21]

Prevlaka	Titan nitrid	Dijamantni film	Titan karbon nitrid	Titan bor nitrid
	TiN	**DLC**	**TiCN**	**TiBN**
Mikrotvrdoća (HV 0,025)	2500	4000–7000	3000	3500
Debljina sloja (μm)	1–6	1–3	2–3	4
Faktor trenja	0,4	0,05–0,15	0,3	0,5
Temperatura prevlačenja (°C)	150–600	80–200	520	< 600
Radna temperatura (°C)	600	300	500	800
Boja prevlake	zlatna	crna	smeđa, siva	siva

4.7. Primjena PACVD procesa

Prevlake nastaju na podlogama pri niskoj temperaturi, najčešće su to aluminij (koji bi se pri višim reakcijskim temperaturama rastalio, organski polimeri (koji bi se u suprotnom degradirali ili počeli isparavati), metalne legure (čije bi se strukturne geometrijske karakteristike na višim temperaturama promijenile). PACVD se odvija na temperaturama u rasponu od 250 °C do 800 °C [12]. Postupci imaju svestranu primjenu, a ovise o vrsti prevlake (TiBN, TiCN, TiN, TiAlN, ZrCN, BCN, dijamantne prevlake, itd.). Tako se dijamantni filmovi upotrebljavaju za prevlačenje dijafragme zvučnika jer im daje bolja akustična svojstva. Mogu se upotrijebiti kao dijelovi hladila kod mikroelektroničke i optoelektroničke opreme, kod raznih senzora, prozora s infracrvenom zaštitom, te hladnih katoda. Dijamantni filmovi najčešće se nanose mikrovalnom plazmom [26]. Korištenje amorfnog ugljika kao prevlake također poboljšava 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 koje se vrte videovrpce jer omogućuju nisko trenje i dobra adhezijska svojstva. Smanjuju trošenje bubnja za pokretanje trake, a tako i trošenje same trake [26]. Primjena nitrida (Ti(C,N), Ti(Al,N), Ti(B,N)) je raznolika. Najčešće su to elektroničke komponente, informacijske tehnologije (za pohranu podataka), u kemijskom inženjerstvu, tekstilnoj industriji i kod medicinskih tehnologija [14]. Sve se više razvija primjena za tlačno lijevanje aluminija, suho rezanje aluminija, te ekstruziju, kovanje i oblikovanje aluminija. Također se mogu koristiti i kao dekorativni sloj [27]. Ostale prevlake koriste se za poboljšavanje mikroelektroničke opreme, solarne ćelije, vodiče, električne izolatore, termalne vodiče, te magnetsku pohranu podataka [26].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

PACVD tehnologijom prevlače se rezni alati, alati za hladno oblikovanje, alati za prešanje, alatni čelici za topli i hladni rad, itd. Prevlake višestruko poboljšavaju eksploatacijska svojstva alata: nizak faktor trenja, velika tvrdoća, otpornost na trošenje, otpornost na visokotemperaturnu koroziju, smanjeno adhezijsko trošenje. U svrhu nanošenja što kvalitetnije i ujednačenije TiN prevlake na čeličnom materijalu, u radu je trebalo istražiti utjecaj položaja, geometrije uzorka i smjera nastrujavanja plinova pri procesu prevlačenja, promatranjem prionjivosti, debljine i kemijskoga sastava prevlake po cijeloj duljini uzorka, ujedno i utjecaj smjera nastrujavanja reaktivnih plinova na spomenuta svojstva. Sva istraživanja provedena su na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

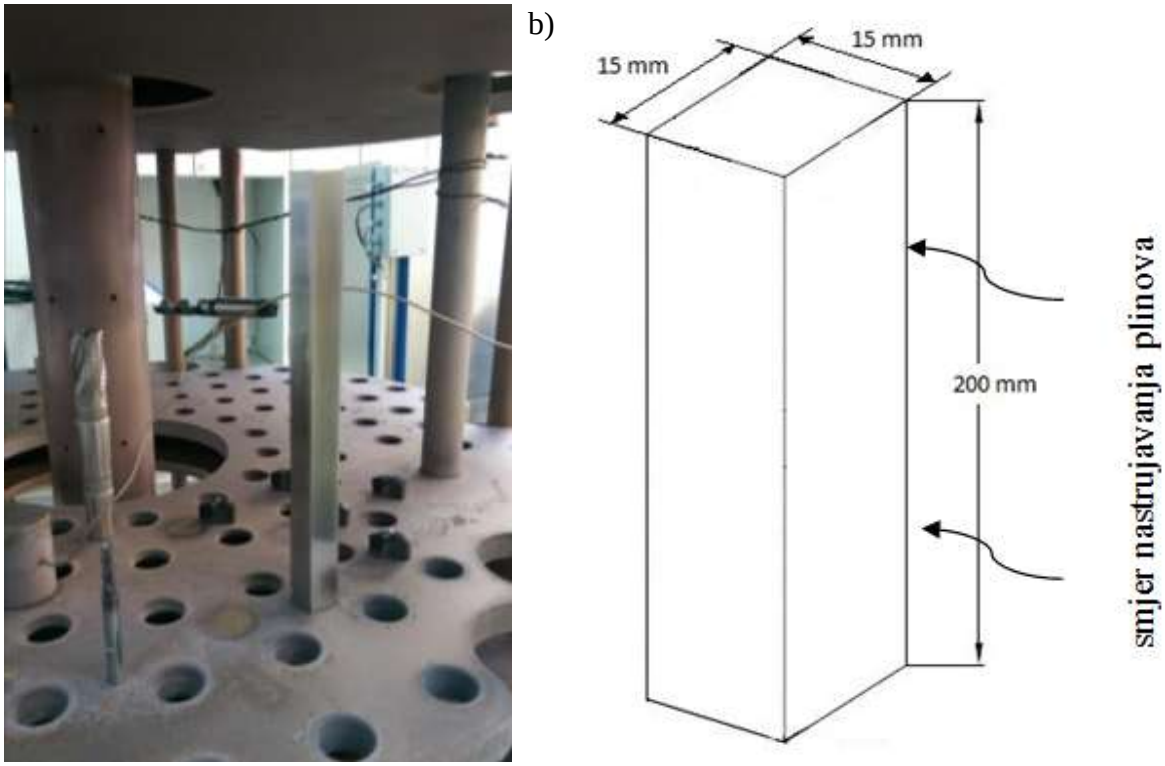
5.1. Uzorak i parametri prevlačenja

Utjecaj načina šaržiranja, odnosno položaj i geometrija uzorka u reaktoru PACVD uređaja istraživani su na alatnom čeliku za topli rad oznake X38CrMoV5–3 (1.2367), čiji je kemijski sastav analiziran i prikazan tablicom 5.1, proizvedenog postupkom elektropretaljivanja pod troskom (engl. *ESR*), proizvođača KIND & CO. EDELSTAHLWERK. Slikom 5.1. prikazan je izgled uzorka za ispitivanje prije prevlačenja TiN prevlakom i u reaktoru PACVD uređaja.

Tablica 5.1 Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 (RPU 1.2367) [28]

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Maseni udio [%]	0,34–0,42	0,30–0,50	0,20–0,50	4,80–5,50	2,80–3,20	0,30–0,50

a) b)



Slika 5.1 Uzorak čelika X38CrMoV5–3 smješten unutar reaktora PACVD uređaja (a) i oblik i dimenzije uzorka (b)

Osnovna toplinska obrada uzorka provedena je u vakumskoj peći Ipsen VFC25 te se sastojala od predgrijavanja (580 °C / 30 min, 850 °C / 20 min / dušik), austenitizacije (1050 °C / 20 min / gašenje u dušiku), 1. popuštanja (520 °C) i 2. popuštanja (550 °C). Nakon toplinske obrade ispitni uzorak je mokro brušen brusnim papirom redoslijedom zrnatosti P320, P600, P1000. Postignuta tvrdoća iznosila je 54 HRC. Ispitni uzorak prije prevlačenja temeljito je očišćen s 96% etilnim alkoholom. Kemijskim prevlačenjem iz parne faze potpomognutog plazmom, na čelični uzorak nanesena je jednoslojna TiN prevlaka. Prevlačenje je provedeno na temperaturi od 500 °C u trajanju od 4,5 h. U sklopu prevlačenja proveden je i dodatni postupak čišćenja (engl. *sputtering*) s ciljem postizanja čiste površine nužne za dobru prionjivost prevlake. Tablicom 5.2 prikazani su parametri procesa prevlačenja TiN prevlakom.

Tablica 5.2 Parametri procesa prevlačenja prevlakom TiN

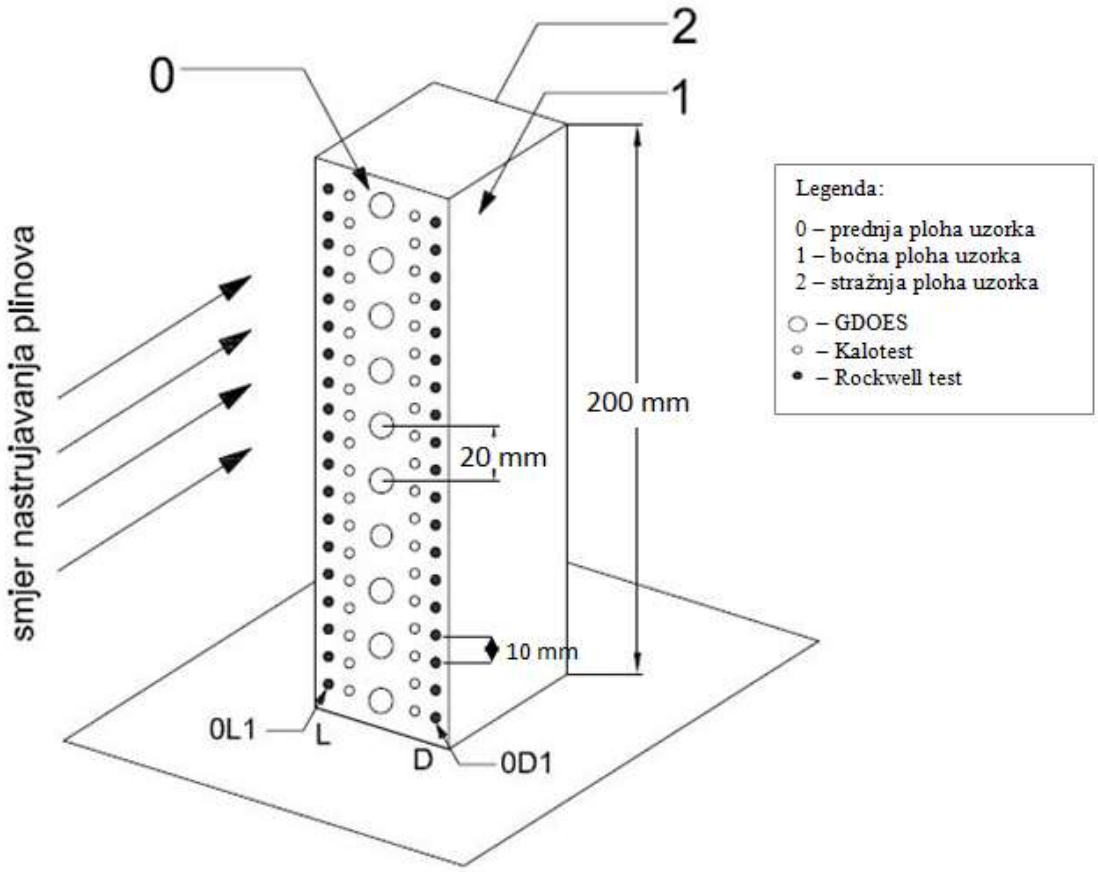
Broj i opis koraka		1	2	3	4
		Grijanje	Čišćenje/Sputtering	TiN	Hlađenje/Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		400	400 → 500	500	500 → 20
Protok	H_2 [l/h]	140	140	140	100
	Ar [l/h]	0	10	10	-
	$TiCl_4$ [l/h]	-	-	3	-
	N_2 [l/h]	-	23	15	-
Pulsiranje N_2		-	-	12 s / 12 s	-
Napon [V]		-	540	490	-
Snaga plazme [W]		-	1800	1650	-

5.2. Karakterizacija prevlake

Nakon prevlačenja, uzorak je spreman za ispitivanje prionjivosti, debljine prevlake i kemijskoga sastava prevlake. Ključno je spomenuti položaj uzorka u šarži PACVD uređaja, kako bismo razlikovali plohe uzorka u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova. Presjek uzorka je kvadratnog oblika stranice 15 mm, dok je uzorak visok 200 mm. Pri ispitivanju orijentacije plohe uzorka označene su brojevima, pri čemu je ploha izložena izravno smjeru nastrujavanja plinova označena brojem 0, ploha izložena bočno brojem 1, a stražnja ploha brojem 2. Slikom 5.2 shematski je prikazan položaj uzorka u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova i katodu (podlogu).

Na svakoj strani provedena su ispitivanja sljedećim redoslijedom: uz rub uzorka s lijeve i desne strane provedena su ispitivanja Rockwell testom i kalotesterom na razmaku od 10 mm, te sukladno tome oznake otisaka nastalih navedenim ispitivanjima nose oznake 0L1 (prvi otisak od podloge na plohi izloženoj nastrujavanju plinova s lijeve strane), 0D1 (sukladno 0L1, ali s desne strane), 0L2 (drugi otisak od podloge na plohi izloženoj nastrujavanju plinova s lijeve strane) i dr. Ispitano je po 19 otisaka na svakoj plohi s lijeve i desne strane namijenjenih kalotestu i Rockwell metodi. Drugi otisci nositi će sukladne oznake, primjerice 1L4, 1D14, 2L19, 2D6 itd. Po sredini svake plohe proveden je GDOES

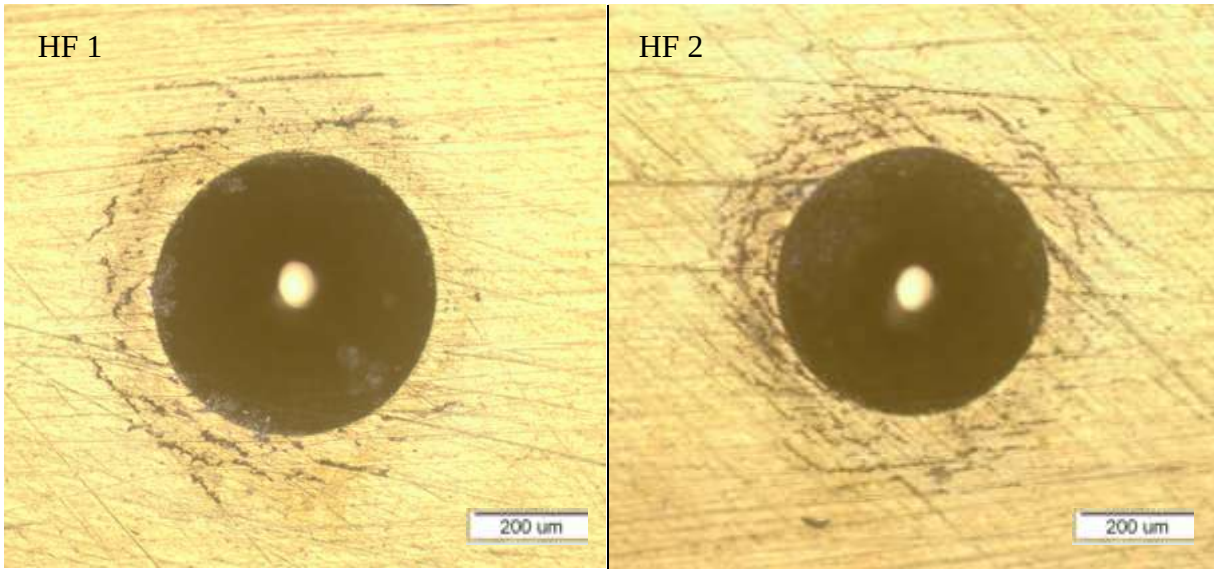
postupak ispitivanja na razmaku od 20 mm. Broj GDOES ispitivanja (otisaka) na svakoj strani po sredini plohe iznosio je 10.



Slika 5.2 Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i plan karakterizacije TiN prevlake na uzorku od čelika X38CrMoV5–3

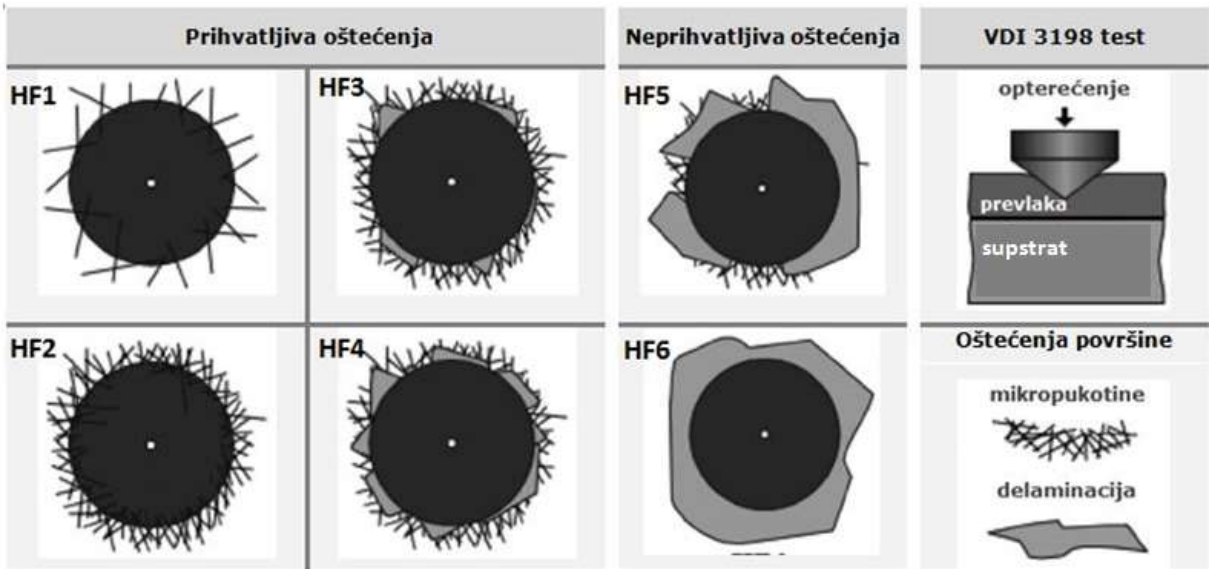
5.3. Određivanje prionjivosti prevlake Rockwellovom metodom

Prionjivost prevlake i osnovnog materijala ispitana je s pomoću metode Rockwell C utiskivanjem indentora, namijenjene određivanju tvrdoće čeličnih materijala. Metoda spada među razorne jer prevlaka biva uništena pri izvođenju pokusa. Na uzorku duljine 200 mm ispitivanje prionjivosti provedeno je na svakih 10 mm udaljenosti od podloge s prednje, bočne i stražnje strane u odnosu na nastrujavanje reaktivnih plinova. Pri probijanju prevlake dijamantnim stošcem dolazi do plastičnih deformacija podloge koje uzrokuju oštećenja prevlake oko otiska. Prema vrsti i količini oštećenja prevlake oko otiska procjenjuje se prionjivost prevlake (slika 5.3). Otisci su analizirani svjetlosnim mikroskopom Olympus GX51F u Laboratoriju za metalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 5.3 Trag otiska Rockwell C metode utiskivanja indentora na površini uzorka s TiN prevlakom

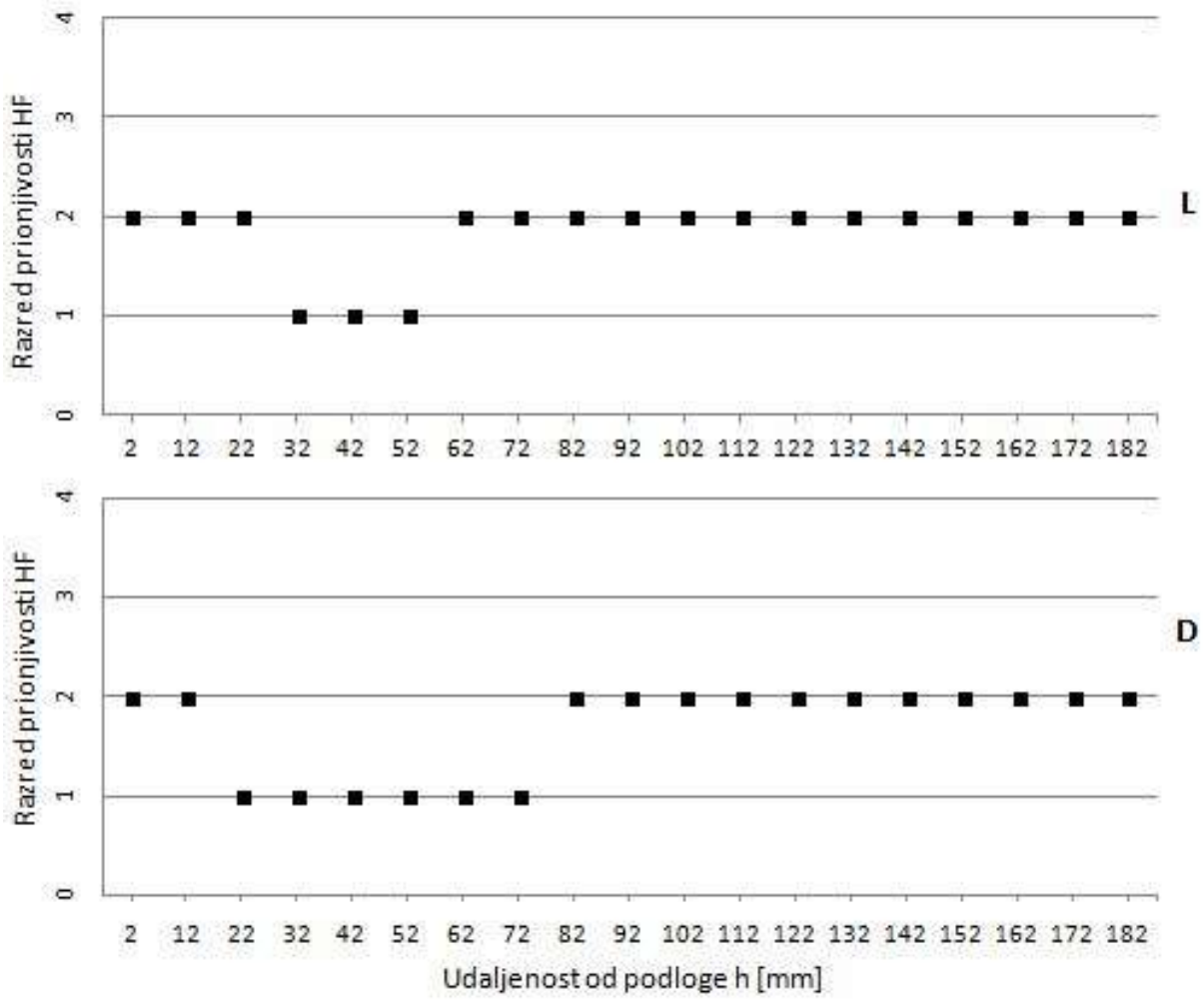
Na dobivenom otisku na uzorku proučava se pojava oštećenja, koja mogu biti u vidu mikropukotina i delaminacija, te se otisak uspoređuje sa slikama na dijagramu razreda oštećenja prevlaka po normi VDI 3198 (slika 5.4).



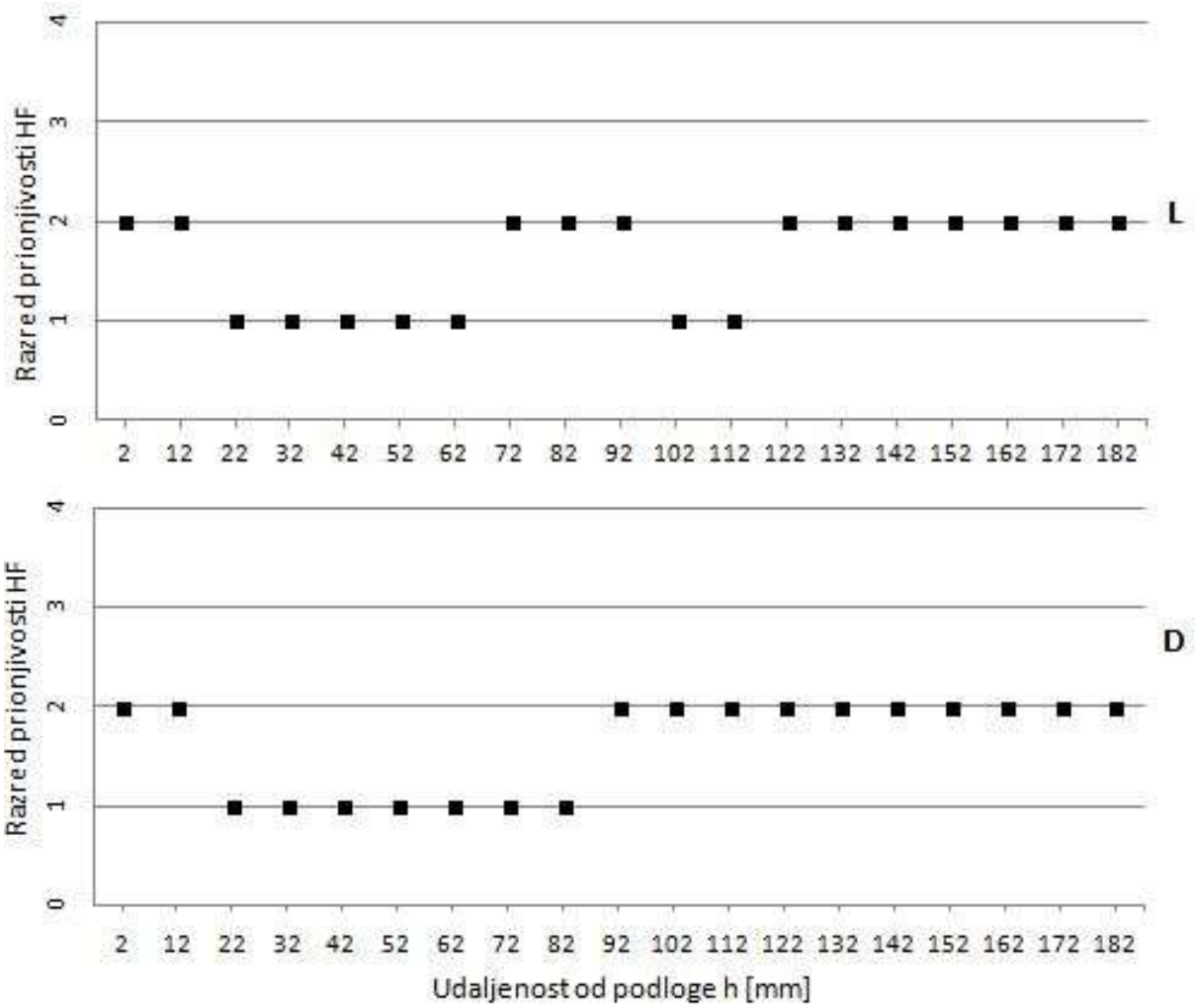
Slika 5.4 Klasifikacija prionjivosti prevlake prema vrsti oštećenja prema normi VDI 3198 [29]

Razredi HF1, HF2, HF3 i HF4 oštećenja prevlake prihvatljivi su te prevlaka koja se nalazi u tim razredima ima zadovoljavajuću prionjivost i dobra je za uporabu. Razredi HF5 i HF6 neprihvatljivi su i pokazatelji loše prionjivosti prevlake te se takva prevlaka ne može

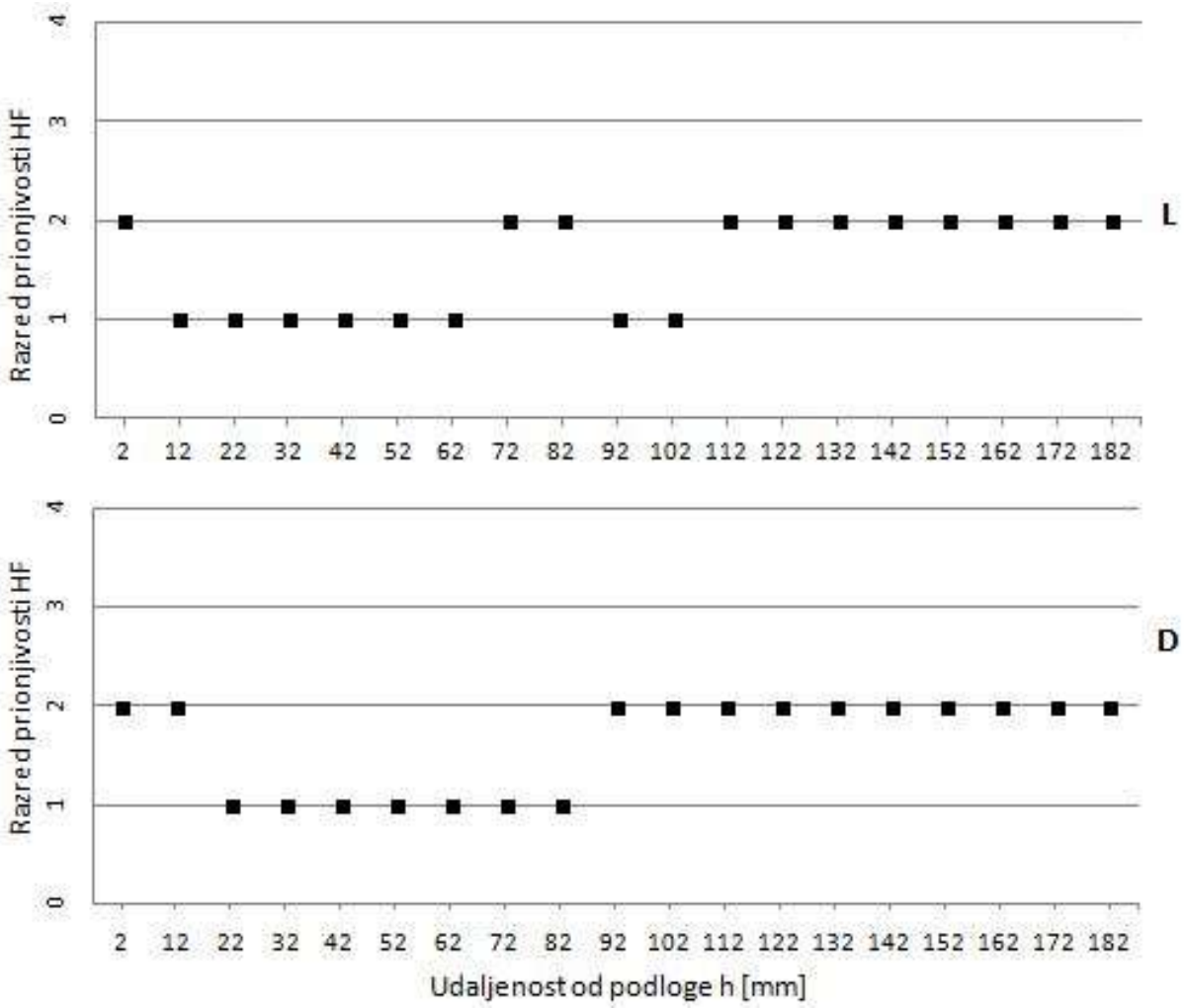
primijeniti u eksploataciji. Cilj ispitivanja je odrediti utjecaj udaljenosti od podloge i orijentacije uzorka (ploha uzorka) na prionjivost TiN prevlake. Na slikama 5.5–5.7 je dijagramski prikazana ovisnost prionjivosti prevlake o udaljenosti od podloge s pomoću razreda oštećenja prevlaka za pojedinačne plohe (0, 1 i 2).



Slika 5.5 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 0)



Slika 5.6 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 1)



Slika 5.7 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka (oznaka 2)

Analizom prionjivosti prevlake na prednjoj plohi uzorka (oznaka 0) zapažamo kako nešto veći broj otisaka desne strane zauzima mjesto u HF1 razredu. Otisci 0D3 pa sve do 0D8 upućuju na izvrsnu prionjivost prevlake na čeličnom uzorku, odnosno na visini prevlačenja 22–72 mm. Sukladno tome, na lijevoj strani otisci 0L4 do 0L6 također spadaju u najviši razred kvalitete prionjivosti, upućujući na najprikladnije visine prevlačenja 32–52 mm od podloge. Ostali otisci lijeve i desne strane prednje plohe spadaju u razred HF2, koji također predstavlja dobru prionjivost prevlake na površini uzorka.

Analizom prionjivosti prevlake na bočnoj plohi uzorka (oznaka 1) otisci desne strane, kao i kod otisaka desne strane prednje plohe, upućuju na izvrsnu prionjivost na visini prevlačenja 22 – 82 mm od podloge (otisci 1D3 do 1D9 spadaju u HF1 razred). Na lijevoj strani u razred HF1 spadaju otisci 1L3 do 1L7 (visina prevlačenja 22–62 mm od podloge), ali

i 1L11 i 1L12 na visini 102 i 112 mm od podloge. Ostali otisci lijeve i desne strane zauzimaju mjesto u HF2 razredu prionjivosti po normi VDI 3198.

Rezultati analize prionjivosti prevlake na stražnjoj plohi uzorka (oznaka 2) gotovo su identični rezultatima prionjivosti bočne plohe. Na desnoj strani u razred HF1 spadaju otisci 2D3 do 2D9, koji obuhvaćaju područje ispitivanja na visini 22–82 mm od podloge, a na lijevoj 2L2 do 2L7 (12–62 mm od podloge) te 2L10 i 2L11 (92–102 mm od podloge). Ostali otisci spadaju u HF2 razred prionjivosti.

Kretanje kvalitete prionjivosti prevlake ispitane po duljini svake plohe uzorka pokazuju ujednačenost u odnosu na orijentaciju ispitnog uzorka, odnosno u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova. Nakon početne nešto slabije prionjivosti prevlake uz samu podlogu (HF2 razred), sljedećih nekoliko otisaka pokazuje izvrsnu prionjivost prevlake (HF1 razred, kod približno 20–70 mm od podloge). Sa sve većim odmakom od podloge slijedi ujednačena kvaliteta prionjivosti (HF2 razred) na svim trima plohama.

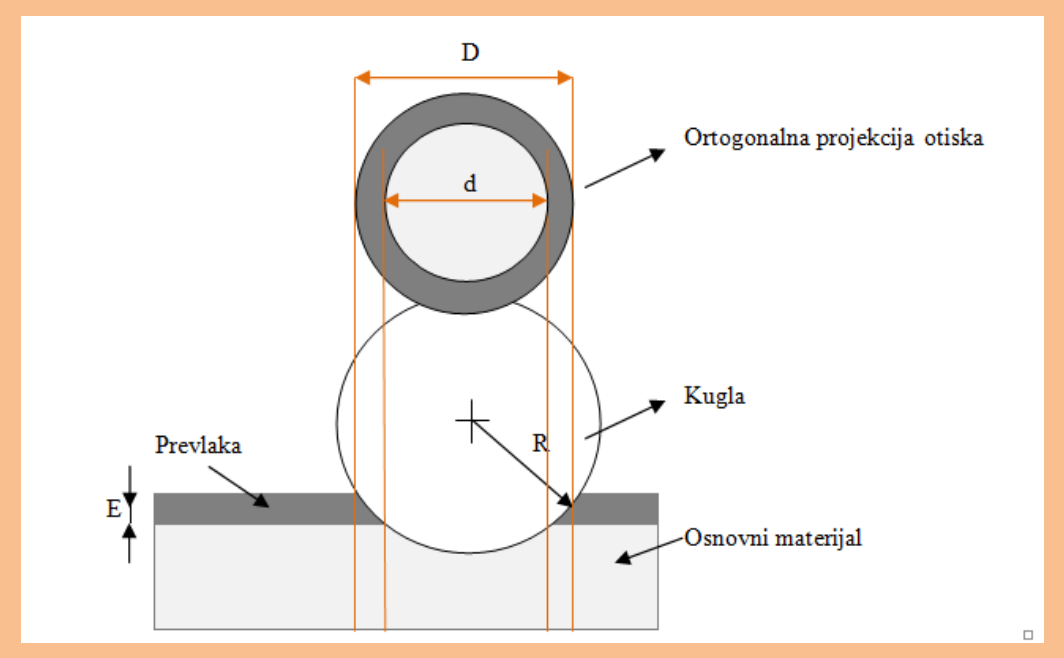
5.4. Mjerenje debljine prevlake kalotesterom

Kalotester je uređaj namijenjen mjerenju debljine prevlake. Metoda je razorna, jer se tijekom ispitivanja oštećuje prevlaka. Metoda daje približne rezultate jer preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva te vještini ispitivača koji mikroskopom promatra oštećenje prevlake. Rotiranjem kuglice s pomoću osovine te dodavanjem abrazivnog sredstva, dolazi do odnošenja prevlake s površine podloge. Parametri postupka su brzina vrtnje, vrijeme trajanja postupka i promjer kuglice. Ispitane su debljine prevlake svakih 10 mm udaljenosti od podloge za sve tri plohe u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova. Mikroskopskom analizom utvrđuje se vanjski (D) i unutarnji (d) promjer prstena pojedinih otisaka te se na temelju matematičkog izraza za kružni vijenac određuje debljina prevlake:

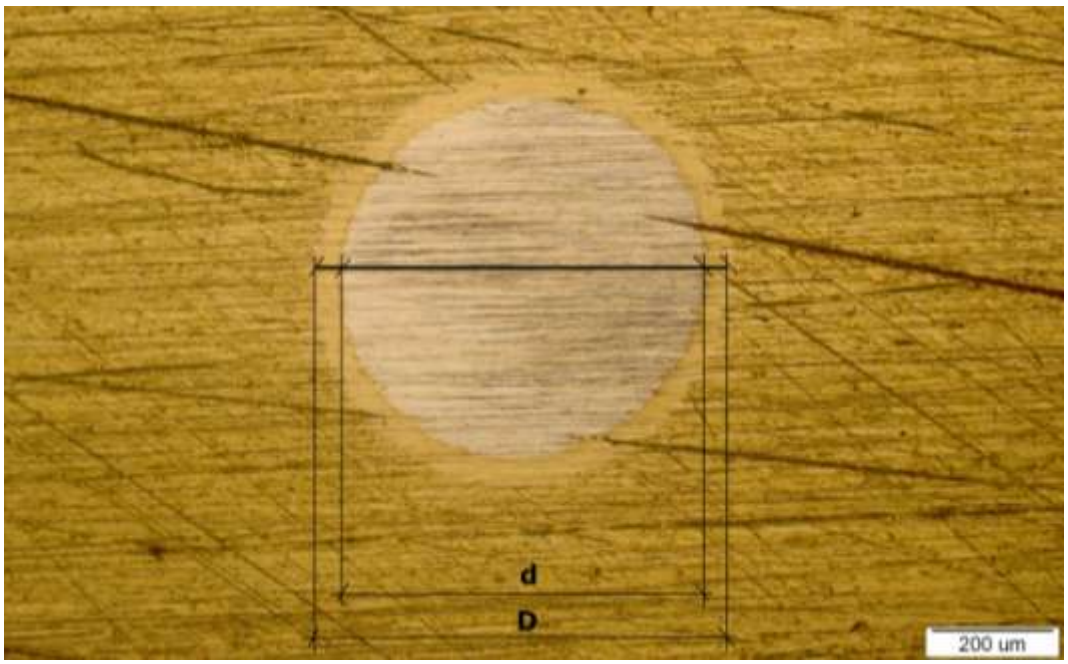
$$E = \frac{D^2 - d^2}{8r} \tag{1}$$

E [μm] – debljina prevlake
D [μm] – vanjski promjer prstena
d [μm] – unutarnji promjer prstena
r [μm] – polumjer ispitne kuglice

Slikom 5.8 prikazan je princip mjerenja kalotesterom, a slikom 5.9 prikazani su promjeri vanjskog (D) i unutarnjeg (d) promjera otiska dobivenog kalotestom.



Slika 5.8 Princip mjerenja kalotesterom

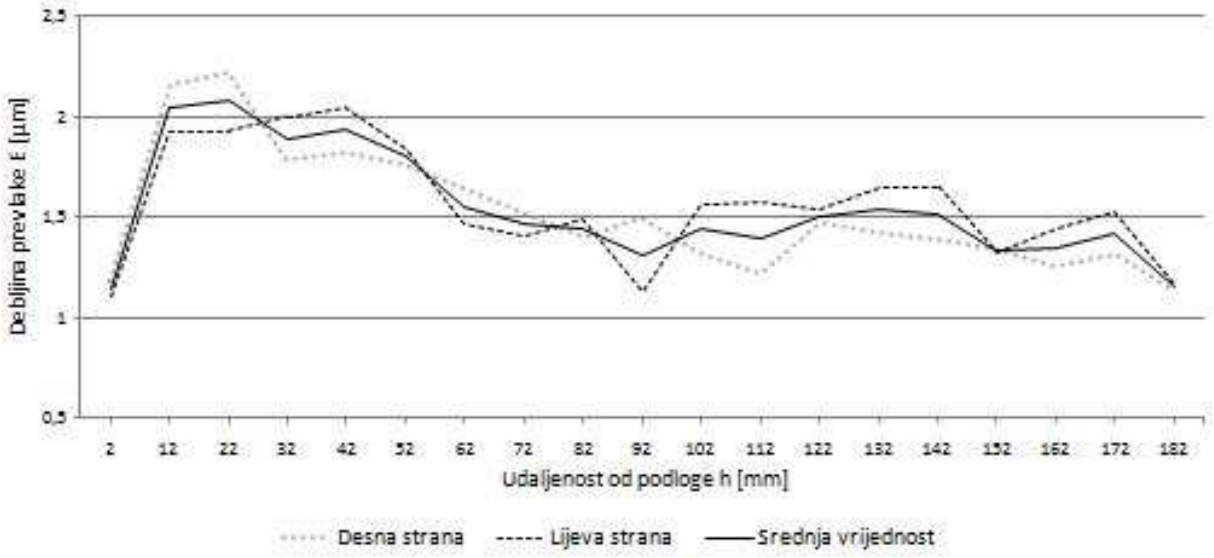


Slika 5.9 Otisak mjerenja debljine TiN prevlake dobiven kalotesterom na svjetlosnom mikroskopu

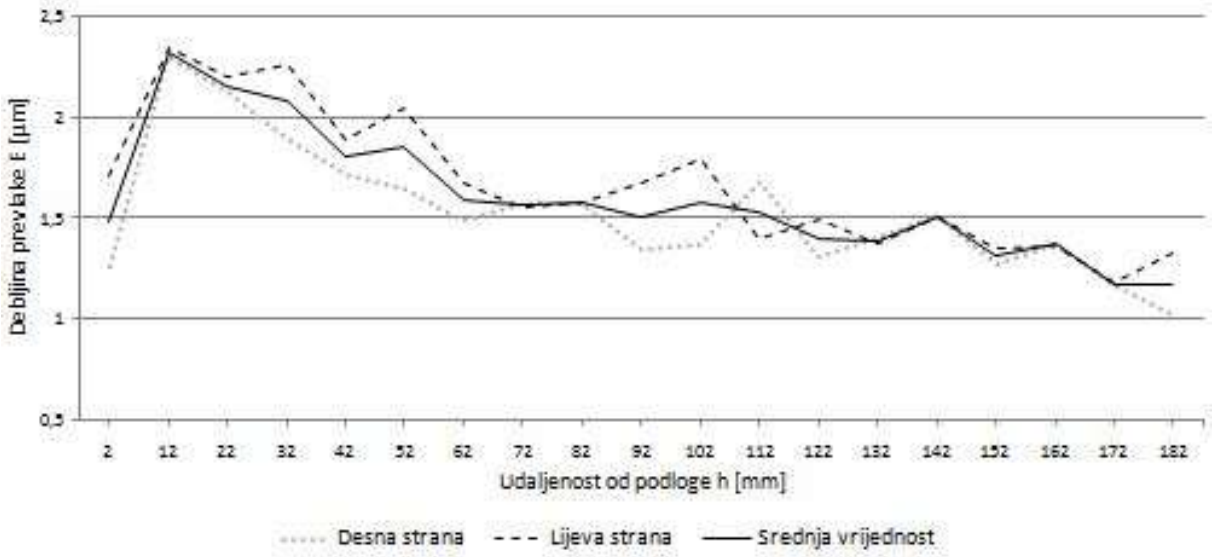
Pri utiskivanju kuglice brzina vrtnje iznosila je 50 okr/min, vrijeme trajanja postupka 25 s, uz promjer kuglice 20 mm. Analiza i mjerenje otisaka provedeni su na svjetlosnom

mikroskopu Olympus GX51.

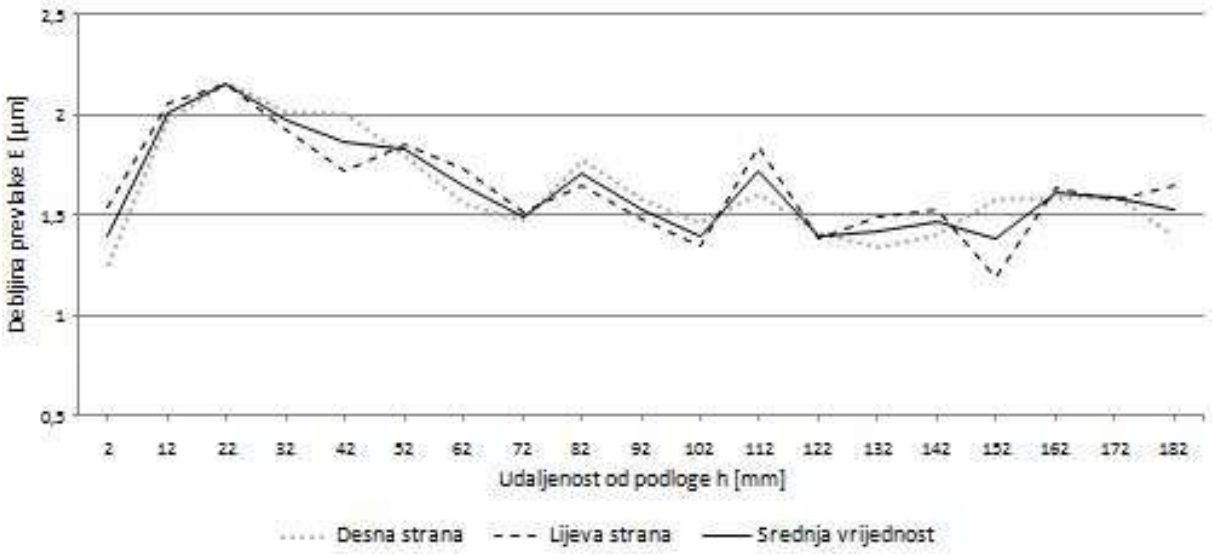
Na slikama 5.10–5.12 dijagramski su prikazane izmjerene debljine prevlaka prednje, bočne i stražnje plohe uzorka u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova, a na slikama 5.13 i 5.14 dijagramski je prikazana usporedba debljina prevlaka svih triju ploha ispitivanog uzorka. Izmjere vanjskih i unutarnjih promjera prstena na svim ispitivanim mjestima na uzorku i izračunatim iznosima debljine prevlake su tablično prikazane i priložene u Prilogu 1.



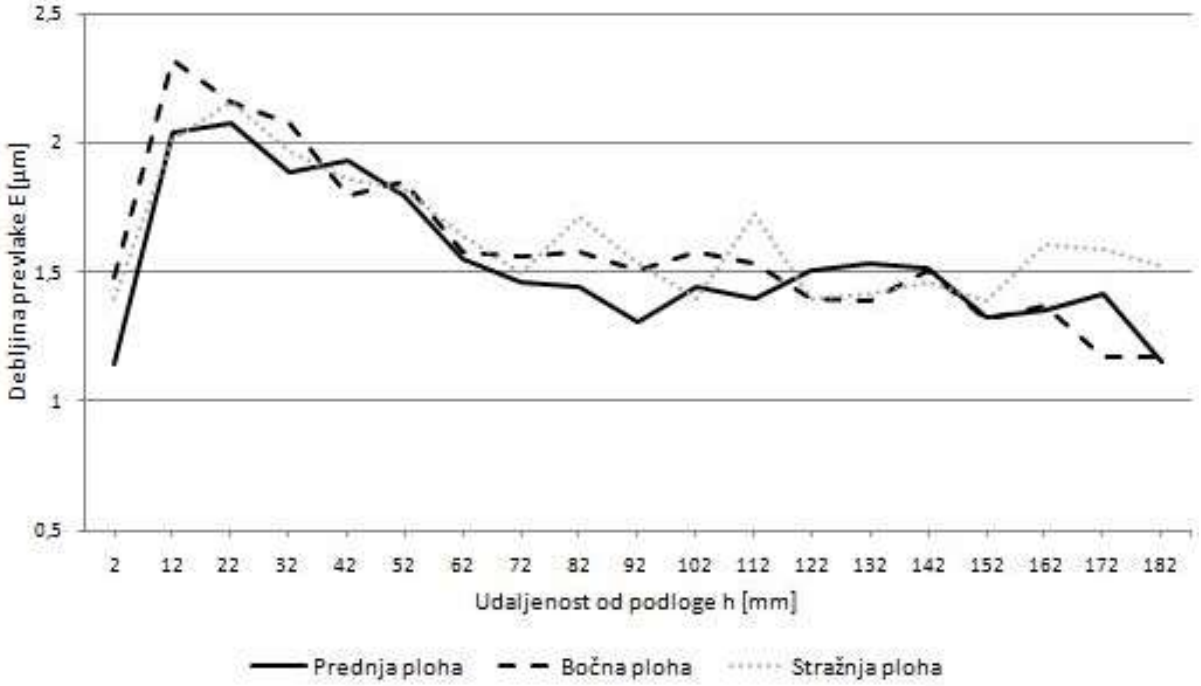
Slika 5.10 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka



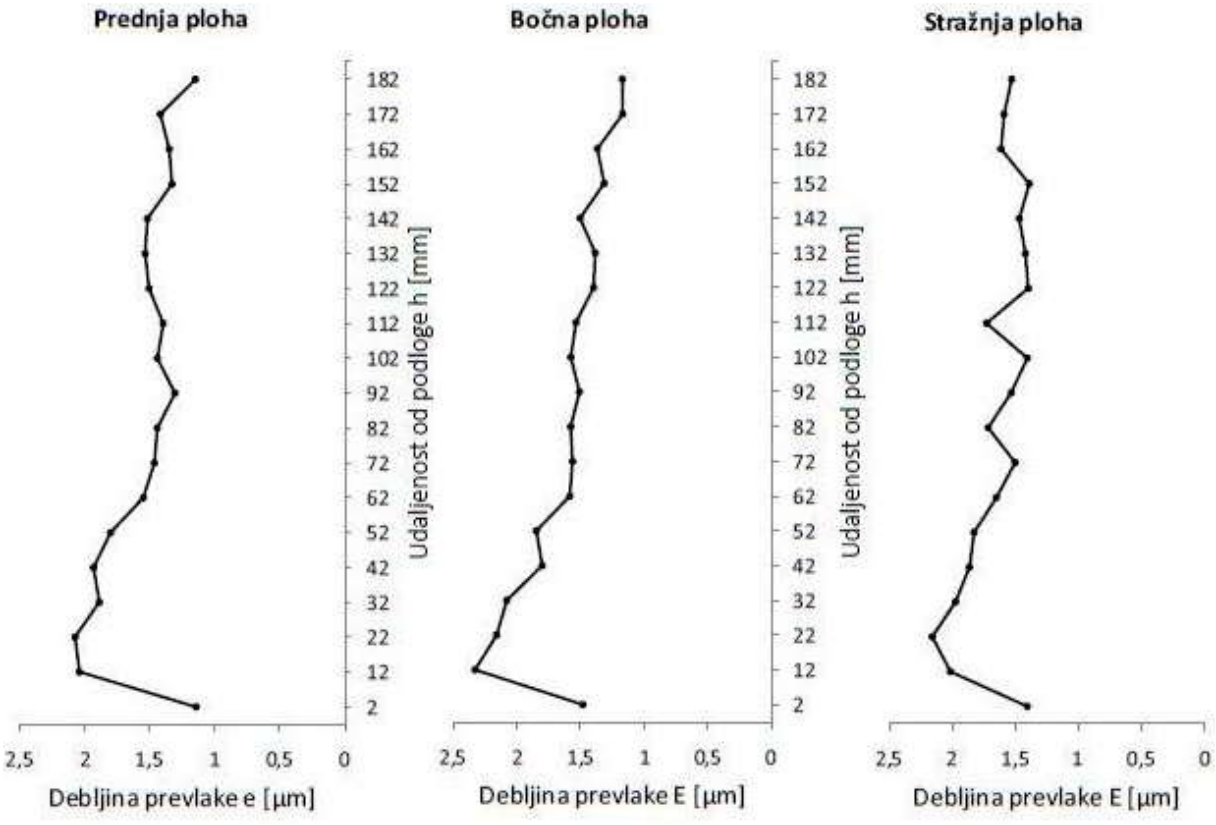
Slika 5.11 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka



Slika 5.12 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka



Slika 5.13 Usporedba ovisnosti srednjih vrijednosti debljine TiN prevlake prednje, bočne i stražnje plohe o udaljenosti od podloge ispitnog uzorka



Slika 5.14 Dijagram usporedbe prosječnih debljina prevlake svih triju ploha ispitivanog uzorka

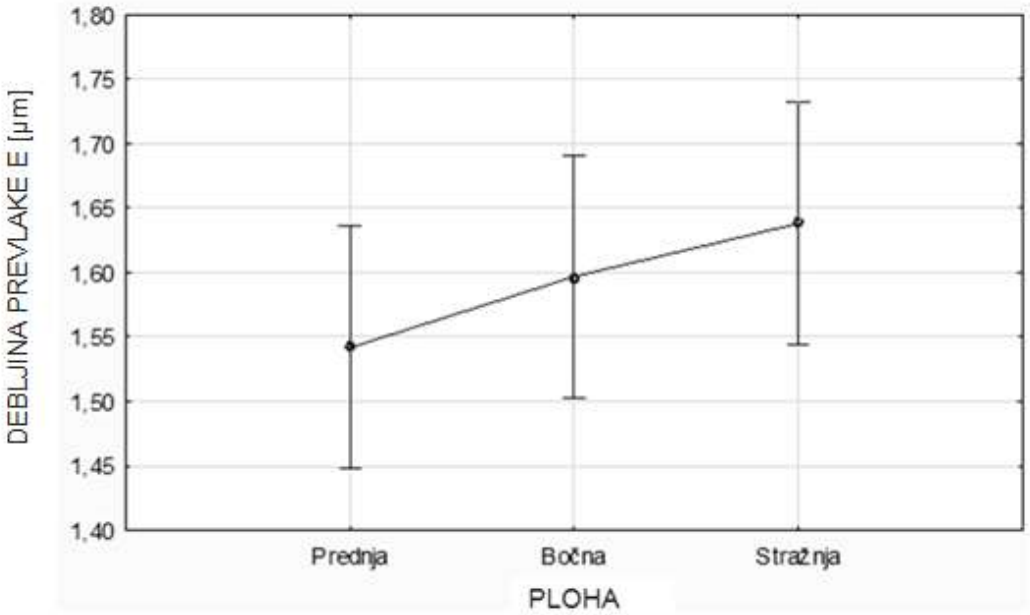
Debljina prevlaka kvalitativno su jednake za sve tri plohe i obje ispitivane strane. Svi prvi otisci nalaze se na visini 2 mm od podloge te upućuju na spor rast prevlake tijekom prevlačenja, odnosno debljine prevlaka prvih otisaka kreću se u rasponu ispod 1,5 µm, osim otiska 1L1 (1,71 µm). Nakon postizanja maksimalne vrijednosti debljine od približno 2 do 2,3 µm na udaljenosti od približno 20 mm od podloge dolazi do postupnog, blagog (kontinuiranog) smanjenja debljine te na kraju uzorka ona poprima vrijednost od približno 1,2 do 1,5 µm.

Prema analizi rezultata debljine prevlake za desnu i lijevu stranu prednje plohe, područje najvećeg rasta sloja nalazi se u rasponu 12–52 mm (otisci 0L2 i 0D2 pa sve do 0L6 i 0D6), gdje je postignuta debljina prevlake i do 2,2 µm. Udaljavanjem od podloge vidljiv je pad debljine prevlake na otiscima koji slijede.

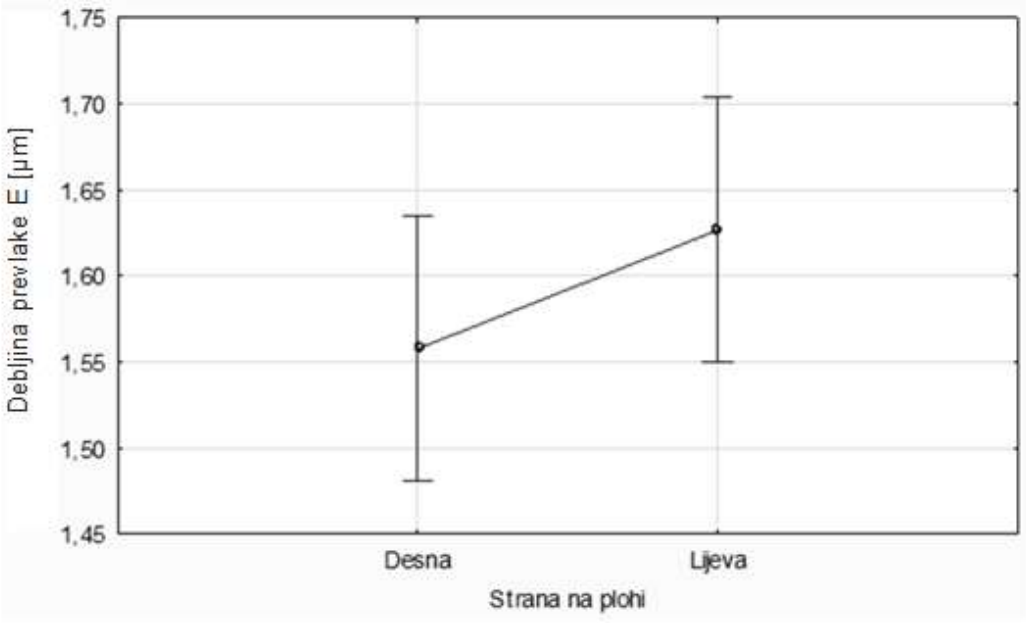
Analizom rezultata debljine prevlake za bočnu plohu u istom predjelu prevlačenja kao i za prednju plohu zabilježena je povećana debljina prevlake na otisku 1L2 (2,34 µm), te veće debljine prevlake za dio uzorka udaljen 72–112 mm od podloge u odnosu na prednju plohu.

Debljina prevlake na stražnjoj plohi uzorka, izuzev prvih nekoliko otisaka, odnosno područje gdje su postignute veće vrijednosti debljine prevlake svih triju ploha, u prosjeku pokazuje veće i ujednačenije vrijednosti, pogotovo za krajnje otiske na udaljenosti većoj od 150 mm od podloge.

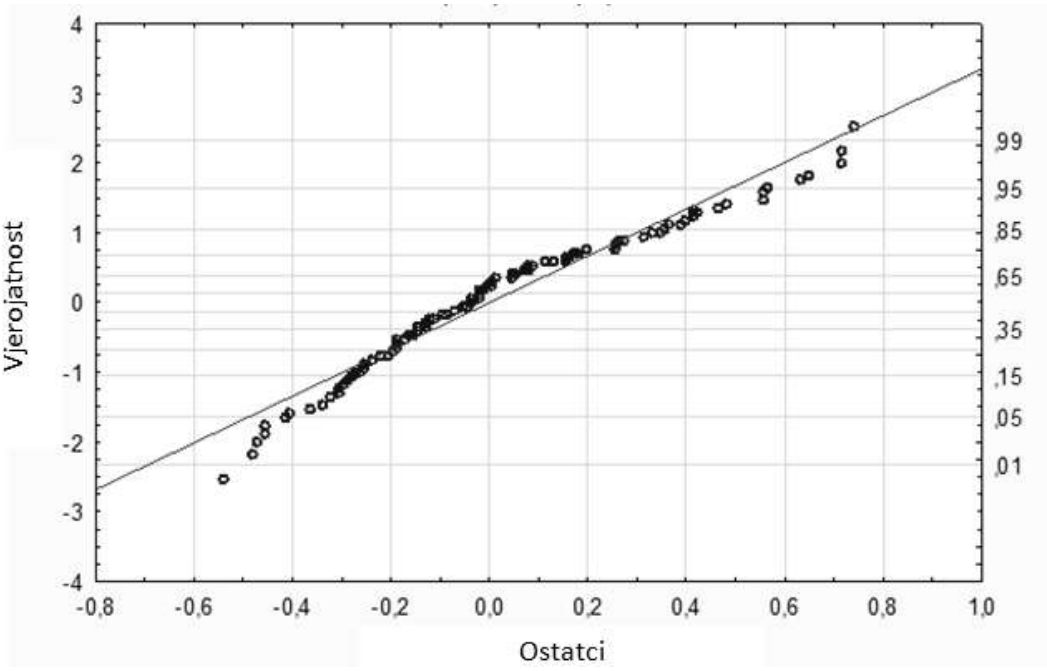
Statističkom ANOVA metodom utvrđeno je da ne postoje bitne razlike u debljini TiN sloja s obzirom na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova (plohu uzorka), što proizlazi iz grafičkih prikaza na slikama 5.15–5.17. Izmjerene vrijednosti debljina svakog otiska predstavljale su uzorke određenoga skupa, te su formirani intervali povjerenja promatranog skupa (strane i plohe). Njihova usklađenost potvrđuje ispravnost dobivenih rezultata i analiza. Slikom 5.15 prikazana je međusobna ujednačenost dobivenih debljina TiN prevlake svih triju ploha ispitivanog uzorka, dok je slikom 5.16 prikazana međusobna ujednačenost nanesenih debljina TiN prevlake na lijevim i desnim stranama svih triju ploha. Papir vrijednosti ostataka (reziduala), prikazan slikom 5.17, većinom je raspoređen po normalnoj razdiobi, te potvrđuje valjanost statističkog modela za opisivanje rezultata pokusa.



Slika 5.15 Prikaz ujednačenosti svih dobivenih vrijednosti debljina TiN prevlake prednje, bočne i stražnje strane ispitivanog uzorka ANOVA metodom



Slika 5.16 Prikaz ujednačenosti svih dobivenih vrijednosti debljina TiN prevlake desne i lijeve strane ispitivanog uzorka ANOVA metodom

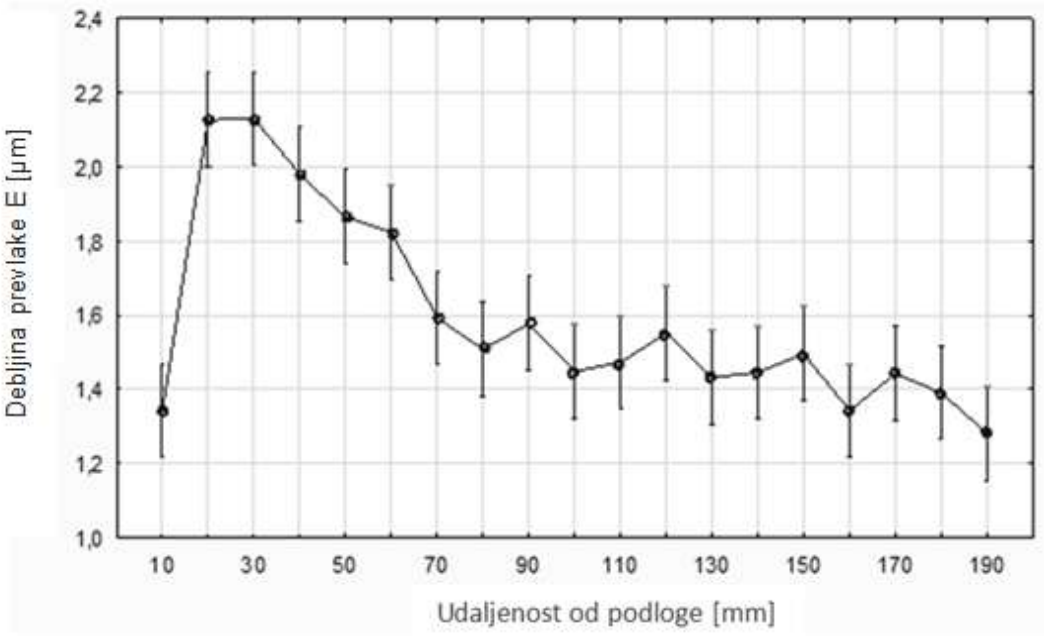


Slika 5.17 Papir vjerojatnosti ostataka (reziduala) provedene ANOVA metode

Sukladno kretanju kvalitete prionjivosti, debljina prevlaka, nakon početnih povećanih vrijednosti, udaljavanjem od podloge postupno se smanjuje. Takvi rezultati upućuju na nejednoliki rast, odnosno brzinu nanošenja tijekom procesa, koja bi po postavkama trebala

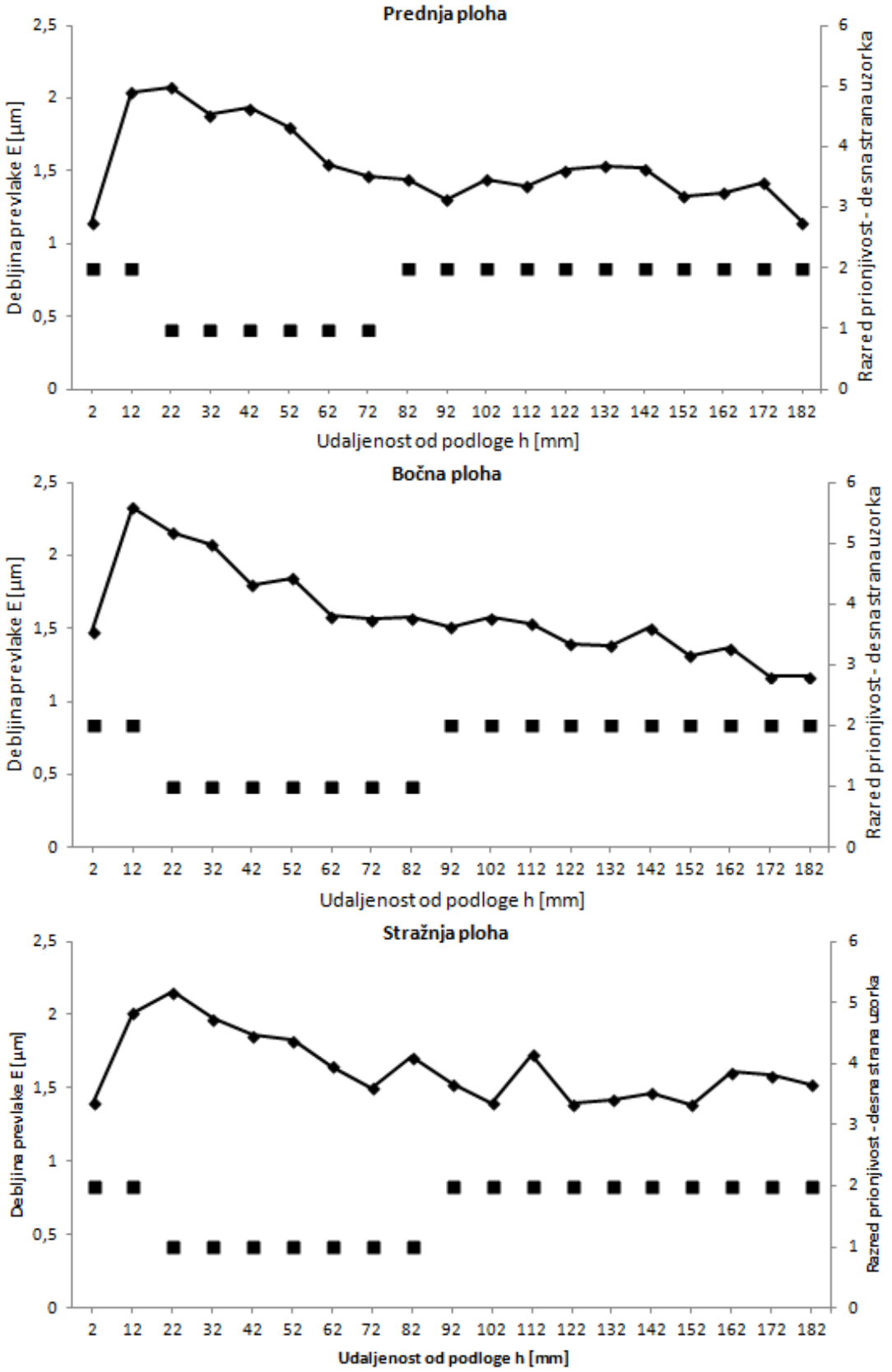
biti jednolika po cijeloj duljini uzorka. Karakter kretanja promjene debljine odnosi se na sve tri plohe (slika 5.14).

Testiranjem hipoteze o ujednačenosti debljine sloja u odnosu na udaljenost od katode (podloge) također je provedena metodom ANOVA. Zaključak je da se debljina sloja znatno mijenja s obzirom na udaljenost od podloge za cijelu visinu uzorka (0–200 mm). Slika 5.18 potkrjepljuje navedenu hipotezu.



Slika 5.18 Promjena vrijednosti debljina TiN prevlake na određenoj udaljenosti od podloge za sve tri plohe dobivena ANOVA metodom

Nakon provedenih ispitivanja, po gotovo cijelom oplošju uzorka, dobiveni rezultati upućuju na međusobnu ovisnost prionjivosti i debljine prevlake. Kvaliteta prionjivosti proporcionalna je povećanju debljine prevlake. Kvaliteta prionjivosti i debljina prevlake, nakon svog vrhunca (20 do 60 mm od podloge), postupno se smanjuju prema krajnjem otisku (0L19, 0D19, 1L19 itd.). Slika 5.19 donosi prikaz međusobne ovisnosti prionjivosti i debljine prevlake samo za desne strane ispitivanog uzorka svih triju ploha. Lijeve strane ploha ispitivanih uzoraka pokazuju jednake rezultate.



Slika 5.19 Prikaz međusobne ovisnosti prionjivosti i debljine prevlake za desne strane ispitivanog uzorka svih triju ploha.

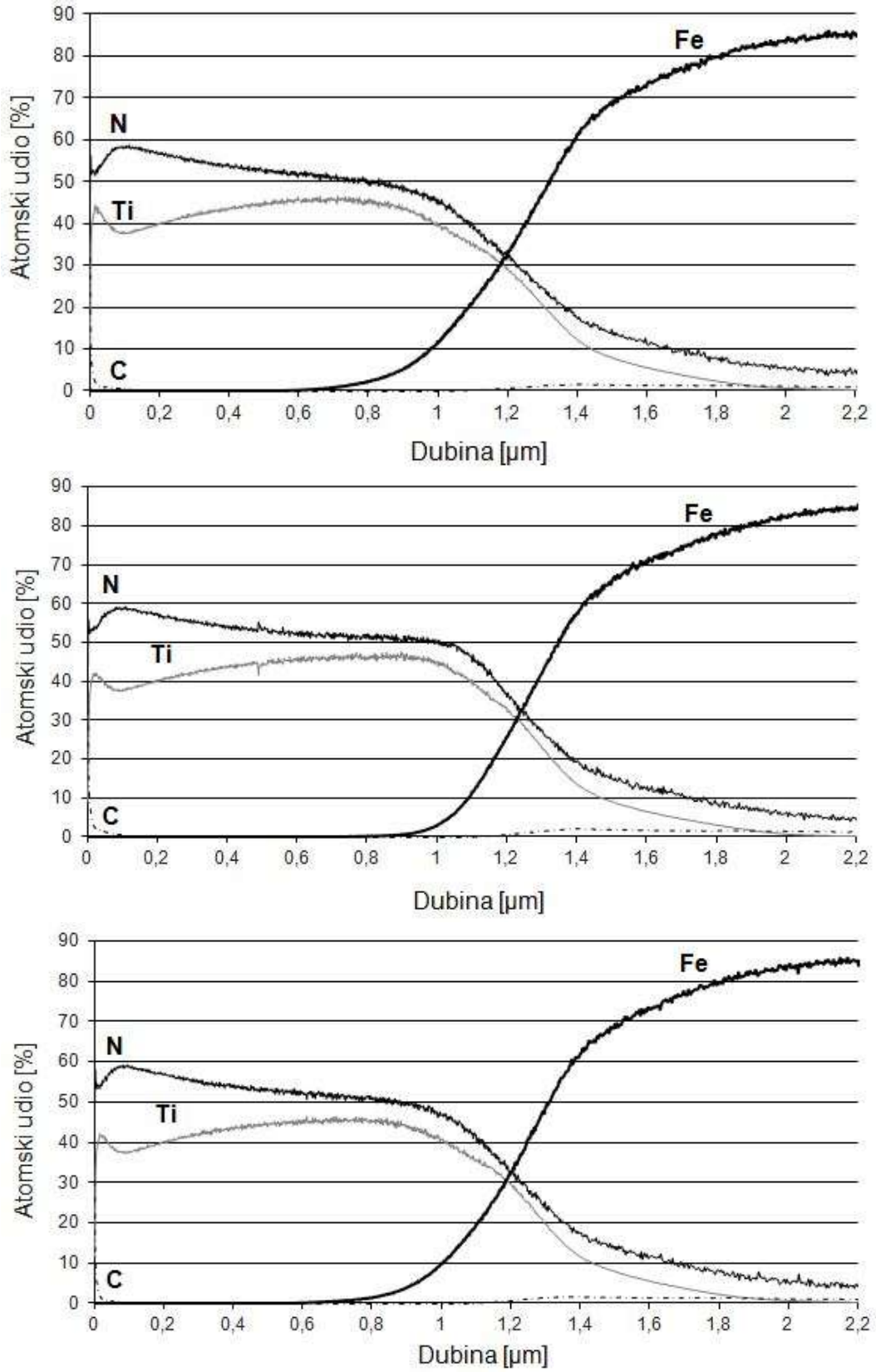
5.5. Određivanje kemijskoga sastava prevlake GDOES postupkom

GDOES (engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) tehnika je za mjerenje kemijskoga sastava po dubini sloja čvrstog uzorka emisijskom spektrometrijom. Uređaj skida materijal s površine uzorka, čime također spada u razornu metodu ispitivanja. Određuje se kvantitativan sastav odnesenoga materijala i raspored pojedinih elemenata u sloju po dubini. Ionizirani plin skida sloj materijala s površine ispitivanog uzorka koji zatim disocira na atome. Pobudom elektrona pojedinog atoma te njihovim vraćanjem u početno stanje oslobađa se energija koja je specifična za svaki atom, odnosno kemijski element. Sukladno tome, omogućena je indentifikacija atoma, ujedno i udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Za ispitivani uzorak provedena su mjerenja prednje, bočne i stražnje strane u odnosu na nastrujavanje reaktivnih plinova. Promatrani su atomski udjeli Ti, Fe, N i C na razmacima od 20 mm. Slikom 5.20 prikazani su dijagrami kvantitativnog sastava odnesenog materijala i rasporeda pojedinih elemenata u sloju po dubini na udaljenosti 100 mm od podloge na prednjoj, bočnoj i stražnjoj plohi uzorka. Ostali dijagrami atomskih udjela elemenata prednje, bočne i stražnje plohe prikazani su u prilozima 2–28.

(a)

(b)

(c)



Slika 5.20 Atomski udio elemenata u prevlaci na udaljenosti 100 mm od podloge na (a) prednjoj plohi, (b) bočnoj plohi, (c) stražnjoj plohi

Određivanjem atomskog udjela elemenata GDOES testom zabilježeno je jednolično kretanje udjela N i Ti u kemijskome sastavu TiN prevlake. U kemijskome sastavu prevlake po debljini, udijeli N kreću se uglavnom između 50% i 60% za sve GDOES otiske, dok udio Ti iznosi 40% do 50%. Približavanje osnovnom materijalu, uz nagli rast Fe dolazi i do pojave C, kao sastavnog dijela čelika.

Na udaljenosti 20 mm od podloge udijeli Ti i N bilježe nagli pad (prilozi 2, 11 i 20), a na ostalim mjestima ispitivanja, nakon početnog rasta, uglavnom su kontinuirani dok ne počnu opadati zbog pojave čelika. Udio Ti kroz prevlaku polako raste do maksimalne vrijednosti, koja se pojavljuje na 0,4 μm pa sve do 1 μm kroz prevlaku, ovisno o debljini prevlake, a počne opadati prema osnovnom materijalu. Udio N bilježi nagli rast do maksimalne vrijednosti, do 0,1 μm kroz prevlaku, nakon čega kontinuirano opada. Sukladno tome, prevlaka je uz površinu najbogatija N, a najsiromašnija Ti.

6. ZAKLJUČAK

Prevlake predstavljaju zaštitne slojeve kojima se prevlače konstrukcije i alati u cilju poboljšavanja njihovih eksploatacijskih i proizvodnih svojstava. Titan nitrid (TiN) predstavnik je tvrdih prevlaka namijenjenih prevlačenju ponajprije alata koji su u eksploataciji izloženi različitim tipovima trošenja, kao što su: abrazija, adhezija, erozija i dr. U ovome radu provedena su ispitivanja utjecaja položaja predmeta u PACVD uređaju na kvalitetu prionjivosti, debljinu prevlake te kemijski sastav TiN prevlake na alatnom čeliku za topli rad oznake X38CrMoV5–3. Rezultatima ispitivanja dolazi se do sljedećih saznanja:

- Orijentacija uzorka, tj. postav u odnosu na smjer nastrujavanja reaktivnih plinova (prednja, bočna ili stražnja strana) ne utječe na kvalitetu prionjivosti ni na kemijski sastav i debljinu prevlake.

- Položaj obratka, tj. udaljenost od podloge upućuje na nejednoliko nanošenje TiN prevlake. Najpovoljnije područje prevlačenja nalazi se približno 20 do 60 mm od podloge, gdje najviša kvaliteta prionjivosti i najveća debljina prevlake upućuju na najbolje prevučeni dio uzorka. Za dobivene debljine TiN prevlake od 1 do 2,5 μm dobivena je visoka kvaliteta prionjivosti i ona je to bolja što je veća njena debljina.

- Položaj uzorka ne utječe na promjenu kemijskoga sastava prevlake. Kemijski sastav ujednačen je na svim plohama uzorka, tako da nije uočena uzročno-posljedična veza između debljine i prionjivosti prevlake na kemijski sastav.

- U daljnjim istraživanjima trebalo bi ispitati i hrapavost površine TiN prevlake jer je i to jedan od parametara kvalitete PACVD prevlake.

- Iako bi jačina plazme i brzina nanošenja trebala biti podjednaka u PACVD reaktoru, deblji sloj u dijelu bližem podlozi (katodi) upućuje na pojačanu ionizaciju i ubrzani rast TiN sloja. Dobiveni rezultati ovih istraživanja upućuju na važnost adekvatnog postavljanja (šaržiranja) konkretnog obratka u PACVD uređaj kako bi se uz pravilne parametre postupka postigli kvalitetni slojevi propisanih svojstava.

7. LITERATURA

[1] B. Liščić: Inženjerstvo površina. Strojarstvo, 35(1993) 5–6, str. 237–244.

[2] B. Liščić: Inženjerstvo površina. Bilten razreda za tehničke znanosti, 1(1998) 1, str. 30–35.

[3] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala. http://www.feliksmetal.hr/download/literature1.pdf

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

[5] M. Gojić: Površinska obradba materijala. Metalurški fakultet, Zagreb, 2010.

[6] D. Krumes: Površinske toplinske obrade i inženjerstvo površina. Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2004.

[7] https://www. rubig.com

[8] J. Wohle, C. Pfhol, K.-T. Rie, A. Gebauer-Teichmann, S. K. Kim: Depostion of TiCN and ZrCN layers on light metals by PACVD method using radio frequency and pulsed–DC plasma, Surface and Coatings Technology, 131(2000) 1–3, str. 127–130.

[9] J. Driessen: Low-temperature chemical vapour deposition of titanium nitride, Universal Press, Veenendaal, 1999.

[10] M. Eckel, P. Hardt, M. Schmidt: Investigation of TiN deposition in different sized PACVD reactors by means of optical emission spectroscopy, Surface and Coatings Technology. 116–119(1999), str. 1037–1041.

[11] J. Tadić: Ispitivanje kemijske postojanosti PACVD slojeva (Diplomski rad). Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

[12] D. D. Čikara, K. T. Raić: Nanošenje tankih filmova CVD postupcima. Metalurgija, 10(2004) 4, str. 330–342.

[13] D. R. Mckenzie, Y. Yin: New technology for PACVD. Surface and Coatings Technology 82(1996) 3, str. 326–333.

[14] Thuy T. T. Pham, J. H. Lee, Y. S. Kim, G. Y. Yeom: Effect of Ion Bombardment on the Chemical and the Mechanical Properties of Silicon-Nitride Thin Films Deposited by Using PECVD with SiH4/NH3/Ar Gases at Low Temperature. Journal of the Korean Physical Society, 51(2007) 6, str. 1934–1939.

[15] A. Grill: Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials 8 (1999), str. 428–434.

[16] O.V. Balachova, M.A.R. Alves, J.W. Swart, E.S. Braga, L. Cescato: Influence of the substrate thickness and radio frequency on the deposition rate of amorphous hydrogenated carbon a-C : H films, Journal of Applied Physics, 85(1999) 6, str. 3345–3347.

[17] E. Waddell, D. Gibson, L. Lin, F. Xiuhua: Modelling and optimization of film thickness variation for plasma enhanced chemical vapour deposition processes, Proceedings of the SPIE, 8168(2011).

[18] N. Nelson, R. T. Rakowski, J. Franks, P. Wooliams, P. Weaver, B. J. Jones: The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD, Surface and Coating Technology, 254 (2014), str. 73–78.

[19] M. Śmietana, R. Mroczyński, N. Kwietniewski: Effect of sample elevation in radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) reactor on optical properties and deposition rate of silicon nitride thin films, Materials, 7(2014) 2, str. 1249–1260.

[20] G. E.Totten, H.Liang: Surface Modification and Mechanisms. Marcel Dekker, Inc., New York, 2005.

[21] http://www.vuhz.cz/media/povlaky-CVD-a-PACVD/VUHZcoatingcentrum brochure.pdf

[22] M. Azadi, A. S. Rouhaghdam, S. Ahangarani: Properties of TiC Coating by Pulsed DC PACVD, Journal of Coatings, Vol. 2013, Article ID 712812.

[23] C. Lugmair, R. Kullmer, R. Nöbauer, Th. Müller, C. Mitterer, M. Stoiber, E. Badisch: PACVD hard coatings for industrial applications, Proceedings of the 6th International Tooling Conference, 2, str. 871–881., Karlstad University, 2002.

[24] L. A. Dobrzañski, M. Staszuk, J. Konieczny, W. Kwaoeny, M. Pawlyta: Structure of TiBN coatings deposited onto cemented carbides and sialon tool ceramics, Archives of Materials Science and Engineering, 38(2009) 1, str. 48K54.

[25] Myung Jin Son, Sung Soo Kang, Eung-Ahn Lee, Kwang Ho Kim; Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications; Journal of Materials Processing Technology, vol. 130–131(2002), str. 266–271.

[26] Choy K.L,"Chemical vapour depositon of coatings", Pergamon, Oxford, 2003.

[27] Leskovšek V., Podgornik B., Jenko M., "A PACVD duplex coating for hot-forging applications", Wear, 266(2009) 3–4, str. 453–460.

[28] http://www.steel-grades.com/Steel-Grades/Tool-Steel-Hard-Alloy/X38CrMo V5-3.html

[29] https://www.researchgate.net/figure/277577032_fig7_Fig-7-Principle-of-the-VDI-3198-indentation-test-26

8. PRILOZI

Prilog 1 Dobivene debljine prevlake kalotestom – desna strana prednje, bočne i stražnje plohe uzorka

Dobivene debljine prevlake kalotestom

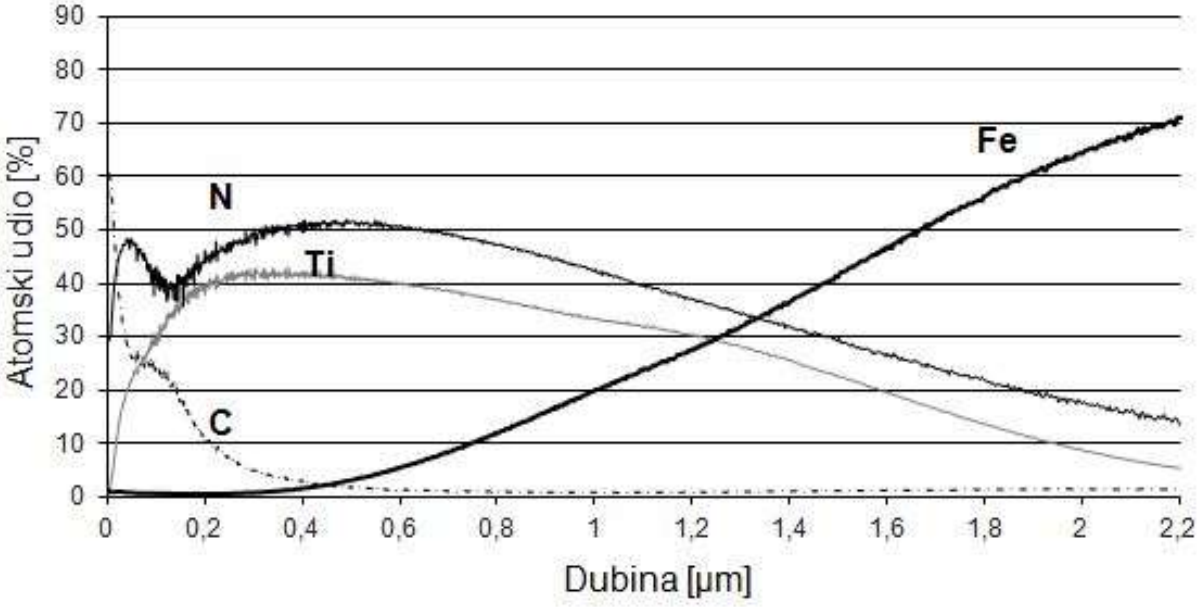
Prednja ploha uzorka (0)				Bočna ploha uzorka (1)				Stražnja ploha uzorka (2)			
Otisak	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**	**Otisak**	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**	**Otisak**	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**
0D1	515,69	414,05	1,18	1D1	524,56	418,14	1,25	2D1	476,13	354,71	1,26
0D2	463,85	206,00	2,16	1D2	507,50	270,12	2,31	2D2	487,72	283,77	1,97
0D3	551,84	356,07	2,22	1D3	523,19	322,65	2,12	2D3	626,19	468,62	2,16
0D4	468,62	277,63	1,78	1D4	579,13	429,06	1,89	2D4	502,05	301,5	2,01
0D5	654,84	532,06	1,82	1D5	580,49	446,79	1,72	2D5	450,20	206,00	2,00
0D6	592,09	457,71	1,76	1D6	635,06	521,15	1,65	2D6	617,33	487,04	1,80
0D7	660,98	553,21	1,64	1D7	663,71	566,85	1,49	2D7	643,93	538,20	1,56
0D8	684,86	589,36	1,52	1D8	659,62	556,62	1,57	2D8	653,48	555,93	1,47
0D9	571,62	463,85	1,39	1D9	672,58	571,62	1,57	2D9	598,91	465,89	1,77
0D10	689,63	596,86	1,49	1D10	628,92	536,83	1,34	2D10	665,08	562,07	1,58
0D11	652,11	565,48	1,32	1D11	659,62	570,94	1,36	2D11	642,56	544,34	1,46
0D12	630,29	547,75	1,22	1D12	699,18	595,50	1,68	2D12	621,42	507,50	1,61
0D13	648,70	550,48	1,47	1D13	624,83	534,79	1,31	2D13	622,78	524,56	1,41
0D14	715,55	630,97	1,42	1D14	642,56	548,43	1,40	2D14	656,21	568,21	1,35
0D15	660,98	570,94	1,39	1D15	650,75	550,48	1,51	2D15	700,55	615,28	1,40
0D16	694,41	612,55	1,34	1D16	600,27	508,19	1,28	2D16	736,70	645,29	1,58
0D17	668,49	588,68	1,25	1D17	615,28	518,42	1,37	2D17	686,22	586,63	1,58
0D18	660,98	575,72	1,32	1D18	616,64	536,15	1,16	2D18	618,69	504,77	1,60
0D19	624,83	547,07	1,14	1D19	667,12	603,00	1,02	2D19	607,78	507,50	1,40

Prilog 1 – **nastavak** Dobivene debljine prevlake kalotestom – lijeva strana prednje, bočne i stražnje plohe uzorka

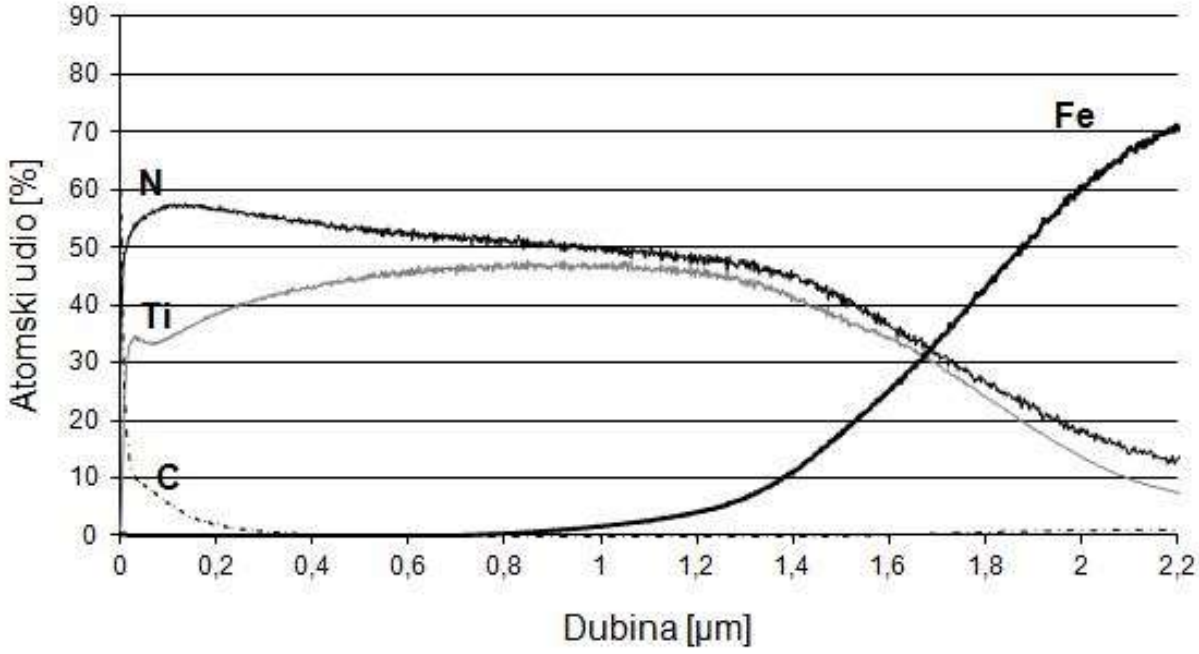
Dobivene debljine prevlake kalotestom

Prednja ploha uzorka (0)				**Bočna ploha uzorka (1)**				**Stražnja ploha uzorka (2)**			
Otisak	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**	**Otisak**	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**	**Otisak**	**D (µm)**	**d (µm)**	**E (µm)**
0L1	419,51	296,04	1,10	1L1	615,96	492,50	1,71	2L1	673,26	574,35	1,54
0L2	521,15	343,11	1,92	1L2	635,74	465,21	2,35	2L2	703,27	574,35	2,06
0L3	554,57	391,54	1,93	1L3	636,43	478,85	2,20	2L3	519,78	312,41	2,16
0L4	557,98	389,50	2,00	1L4	658,25	502,05	2,27	2L4	477,49	271,49	1,93
0L5	502,05	297,41	2,05	1L5	816,51	718,28	1,88	2L5	461,12	274,22	1,72
0L6	682,13	564,12	1,84	1L6	616,64	465,21	2,05	2L6	622,78	489,77	1,85
0L7	637,79	538,2	1,46	1L7	642,56	527,97	1,68	2L7	651,43	534,79	1,73
0L8	680,08	591,41	1,41	1L8	592,77	476,13	1,56	2L8	656,89	556,62	1,52
0L9	630,29	527,29	1,49	1L9	592,77	474,08	1,58	2L9	653,48	542,97	1,65
0L10	646,66	572,99	1,12	1L10	601,64	477,49	1,67	2L10	659,62	562,76	1,48
0L11	641,20	534,79	1,56	1L11	560,71	414,05	1,79	2L11	622,78	529,33	1,35
0L12	639,84	532,06	1,58	1L12	553,21	441,34	1,39	2L12	766,71	663,71	1,84
0L13	586,63	469,99	1,54	1L13	594,13	483,63	1,49	2L13	600,27	500,00	1,38
0L14	639,15	525,92	1,65	1L14	621,42	525,92	1,37	2L14	628,92	525,92	1,49
0L15	730,56	633,70	1,65	1L15	773,53	691,68	1,50	2L15	596,86	483,63	1,53
0L16	620,05	527,97	1,32	1L16	637,11	545,70	1,35	2L16	525,92	425,65	1,19
0L17	653,48	557,98	1,45	1L17	626,19	532,06	1,36	2L17	607,78	488,40	1,64
0L18	668,49	570,26	1,52	1L18	650,07	572,99	1,18	2L18	689,63	591,41	1,57
0L19	671,90	598,91	1,16	1L19	674,62	590,72	1,33	2L19	653,48	542,97	1,65

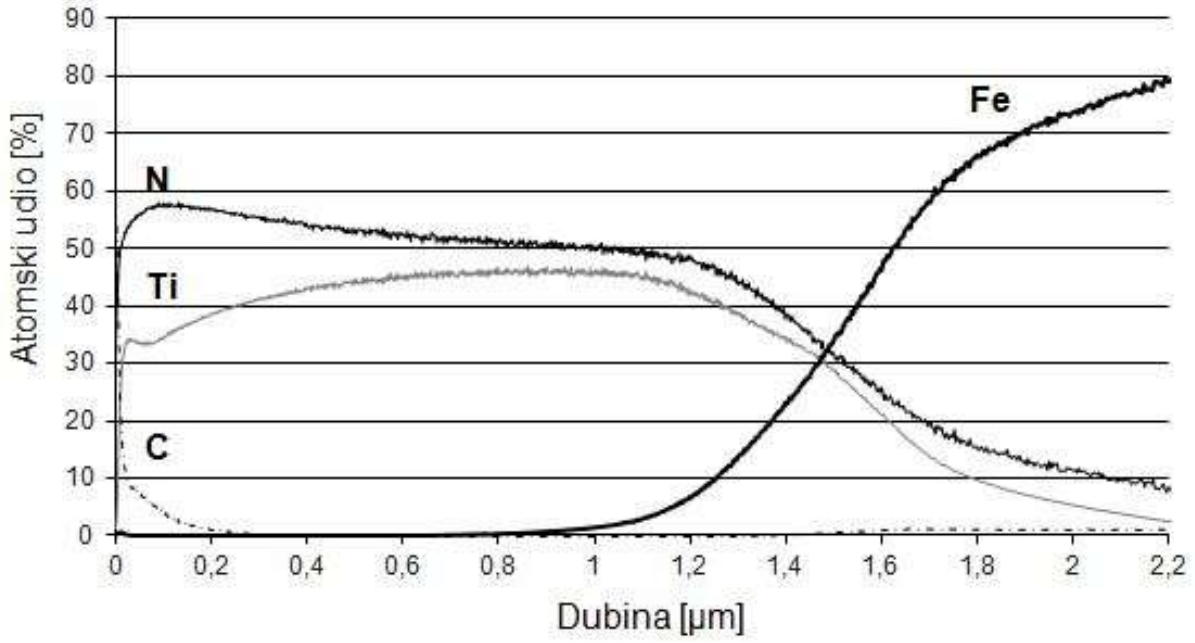
Prilog 2 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge



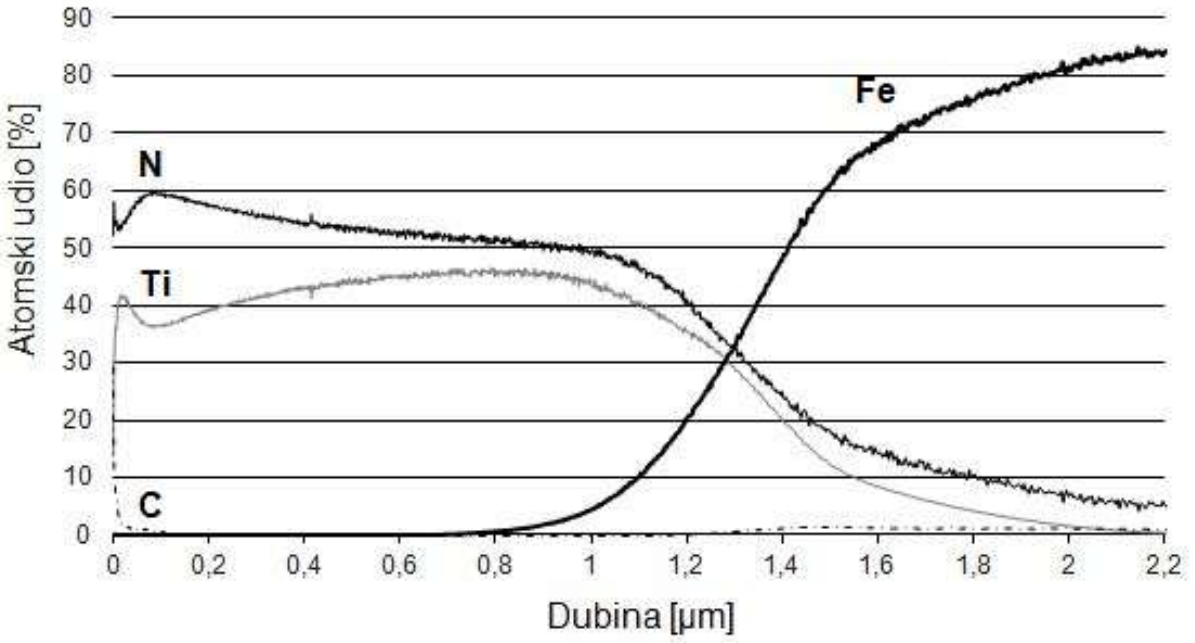
Prilog 3 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge



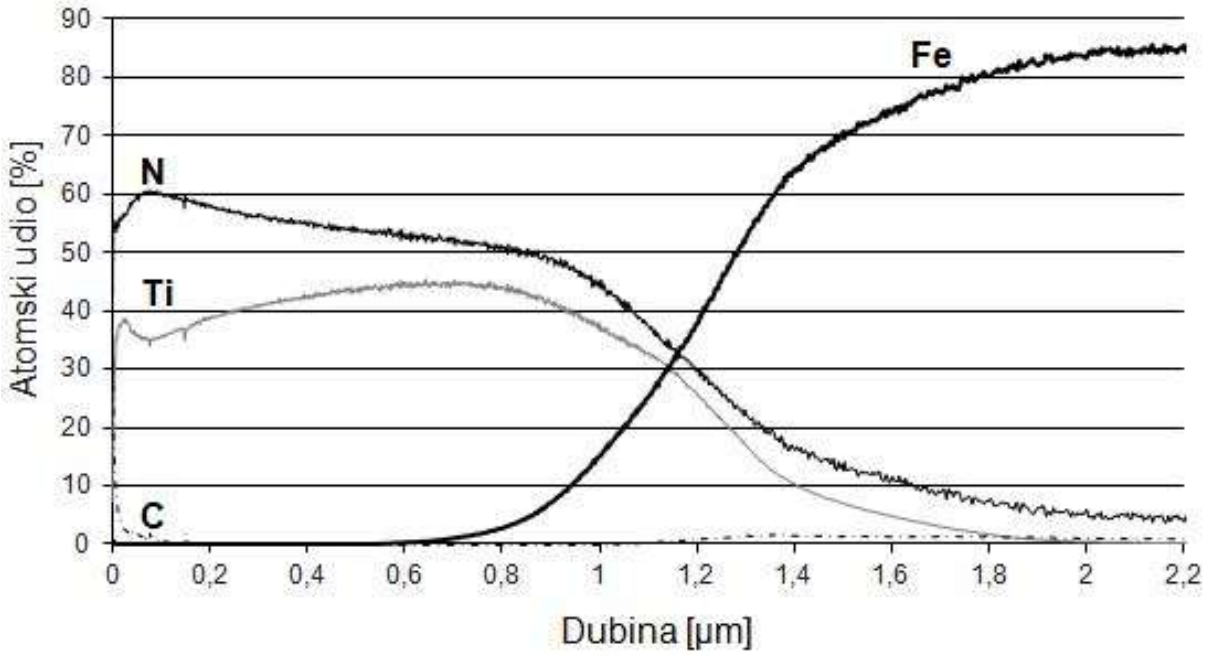
Prilog 4 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge



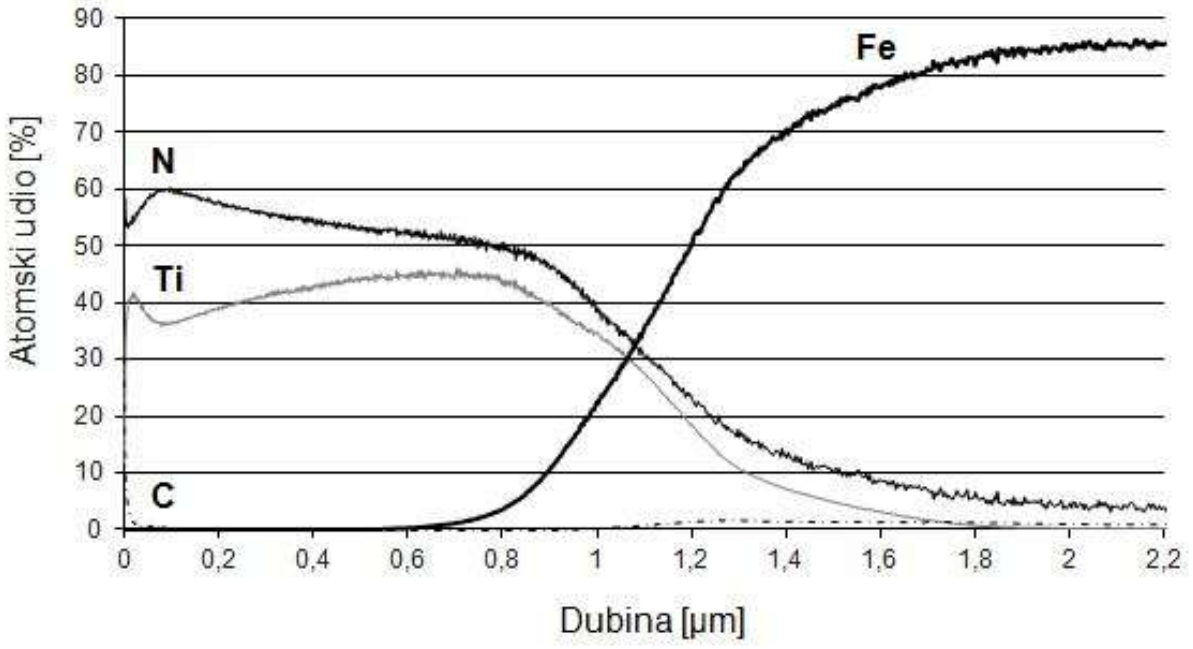
Prilog 5 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge



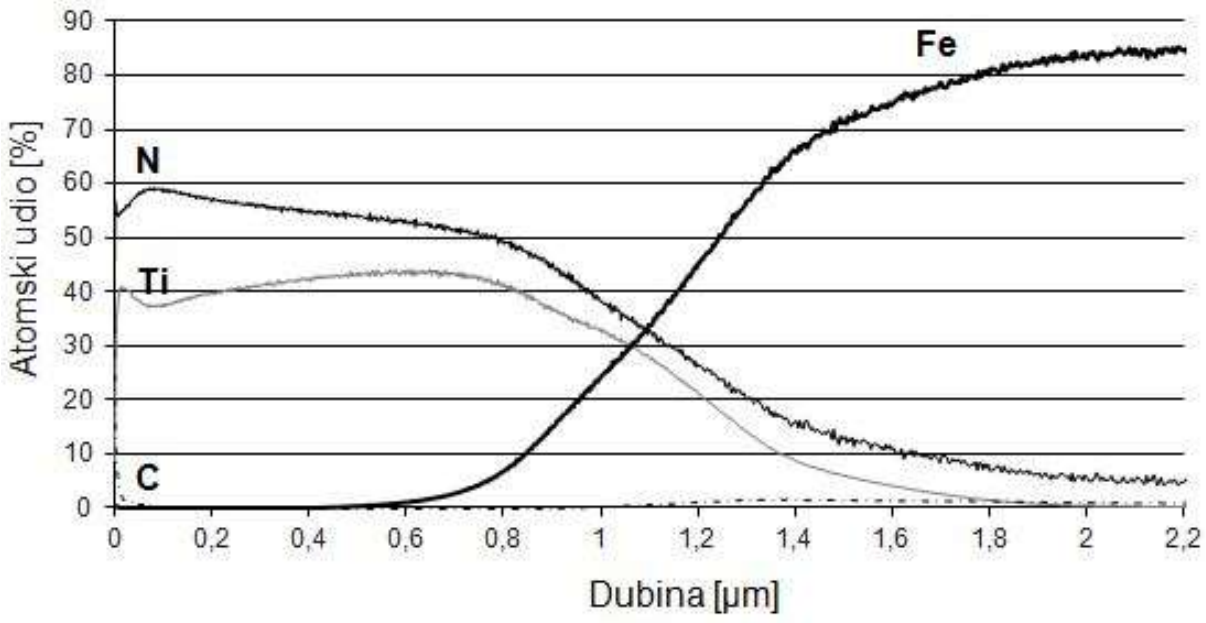
Prilog 6 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge



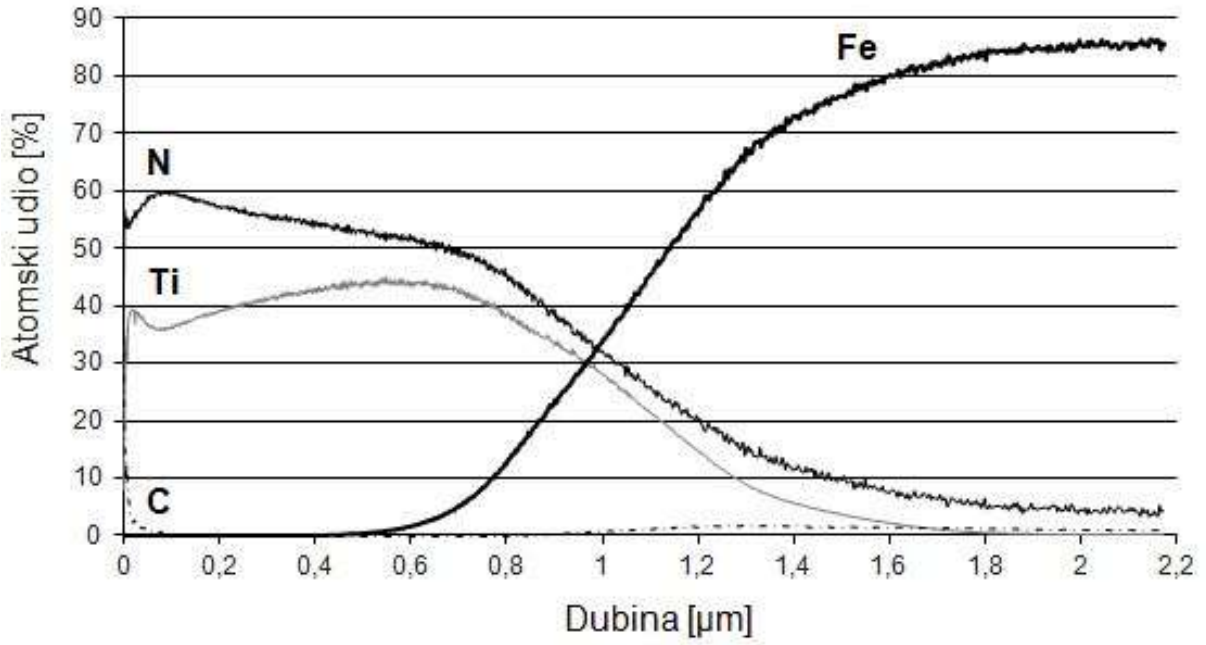
Prilog 7 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge



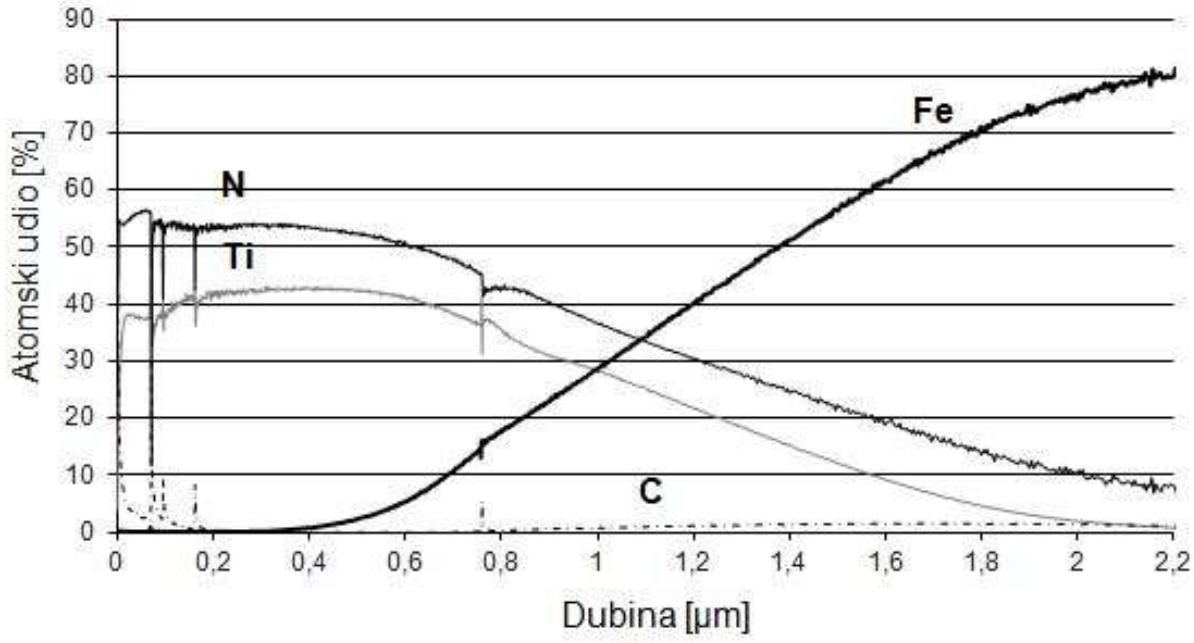
Prilog 8 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge



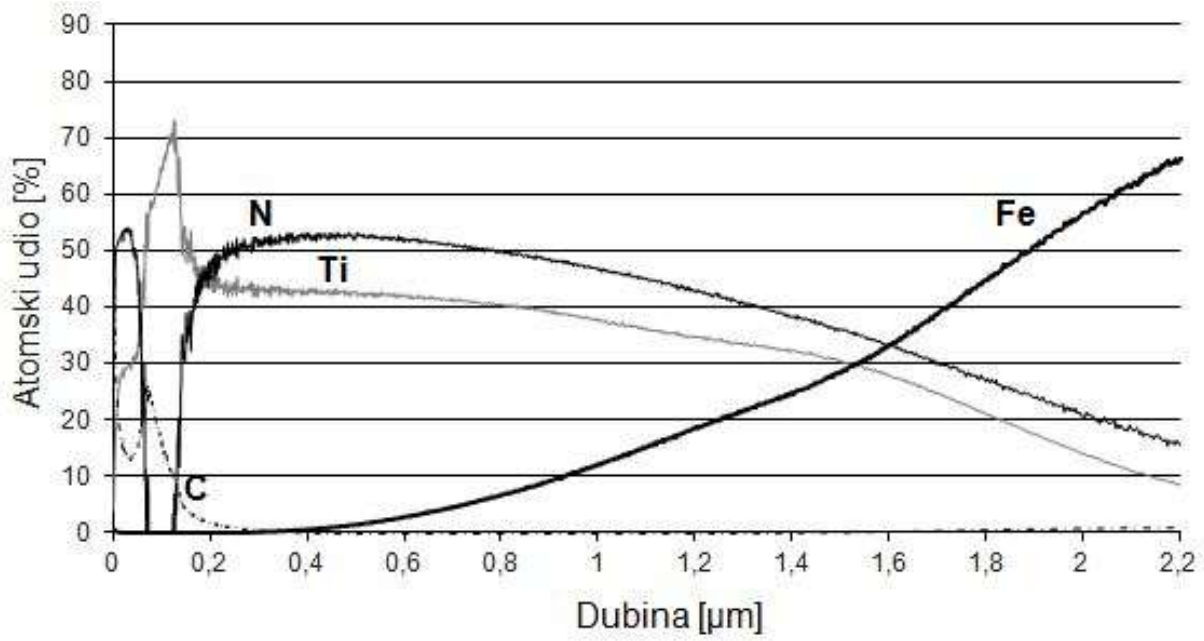
Prilog 9 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge



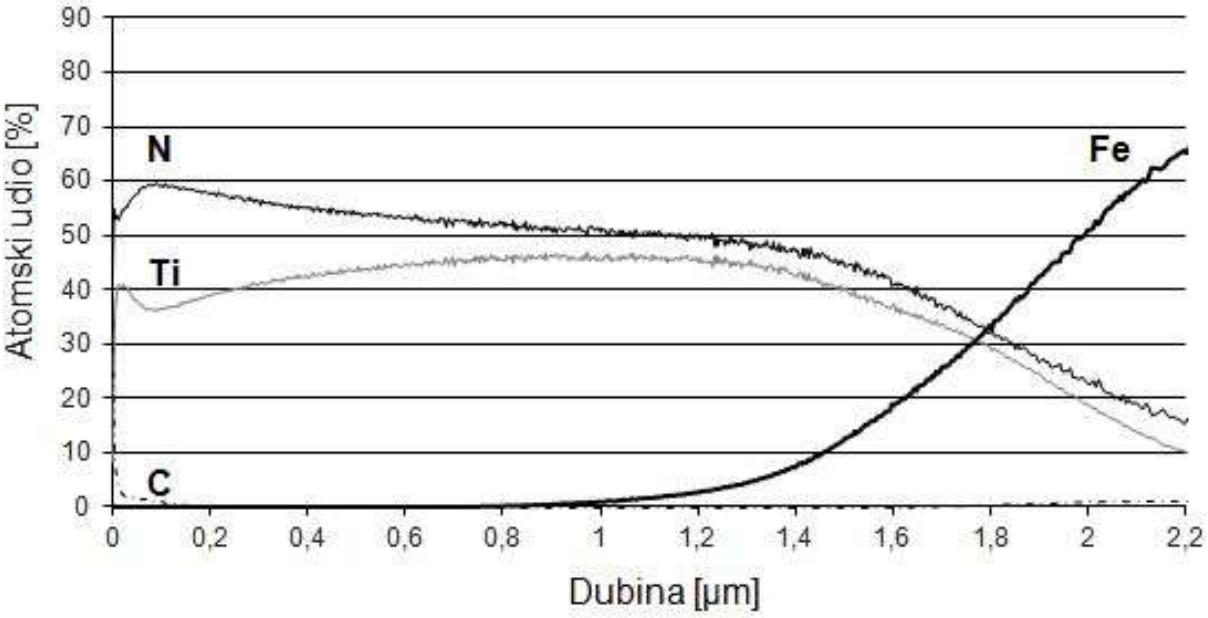
Prilog 10 Atomski udio elemenata prednje plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge



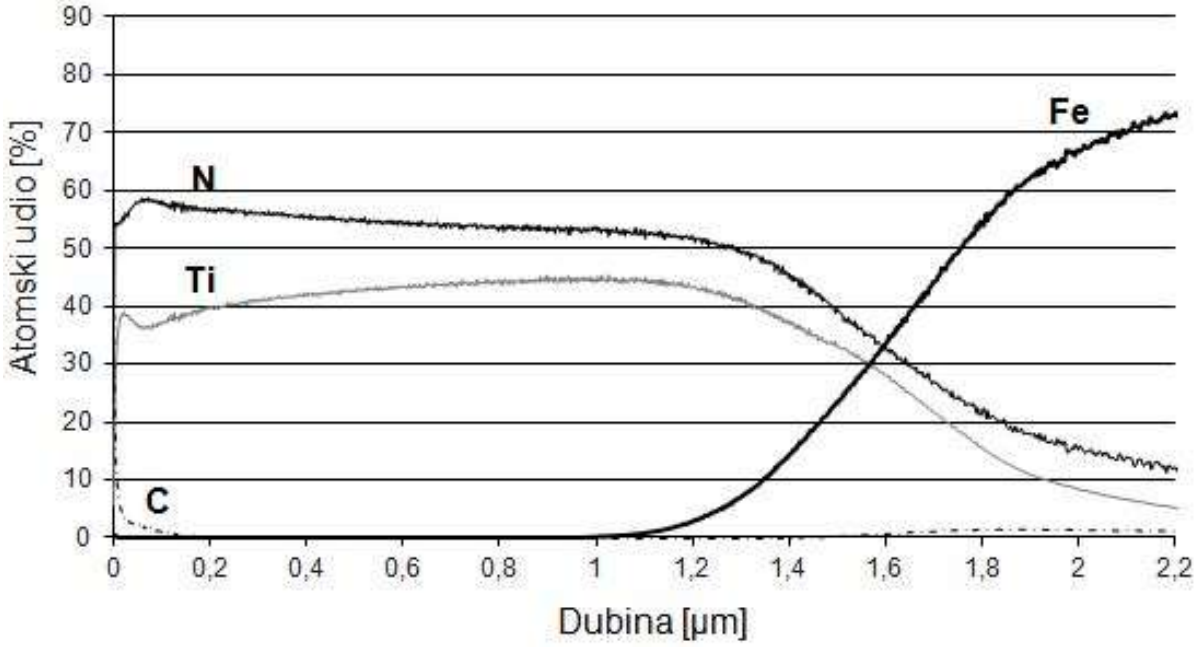
Prilog 11 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge



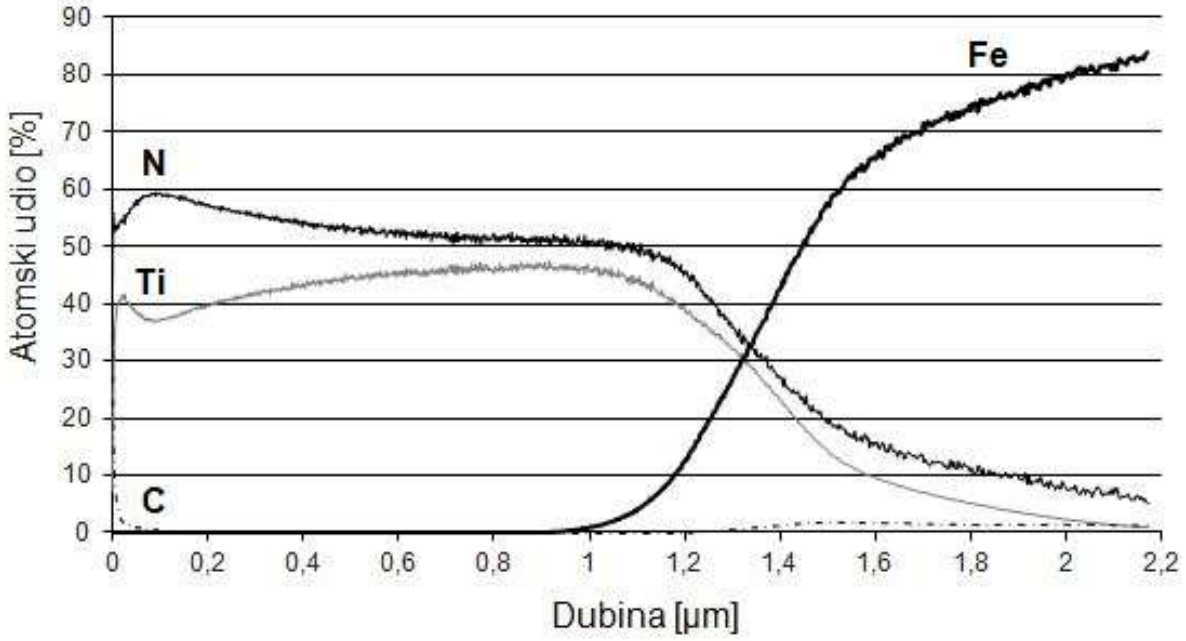
Prilog 12 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge



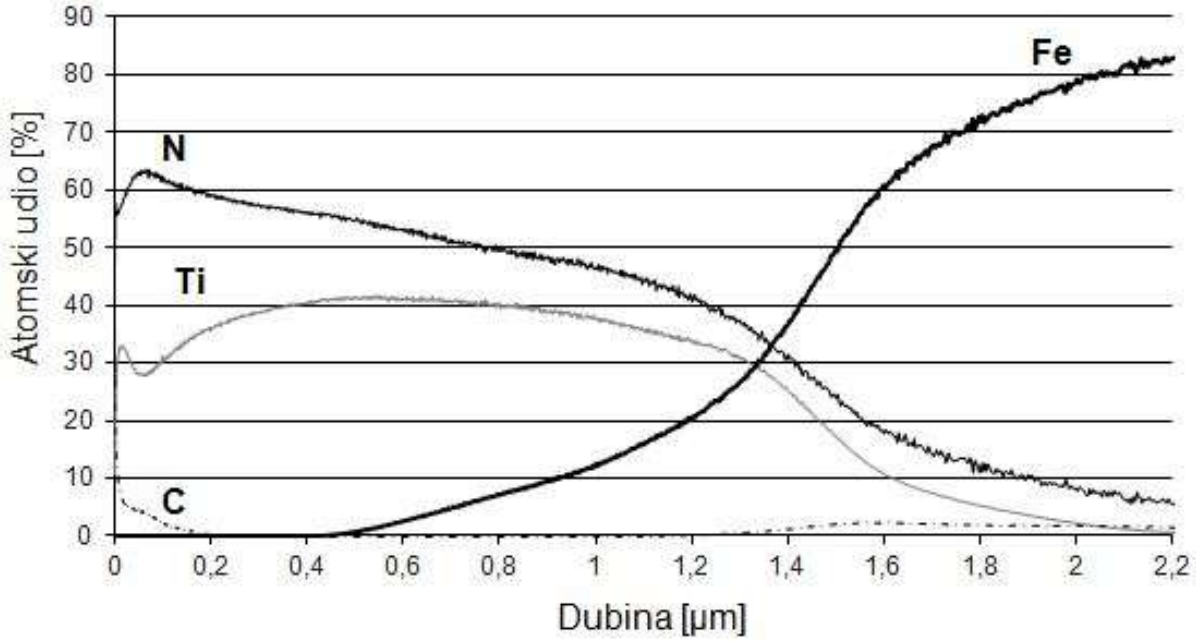
Prilog 13 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge



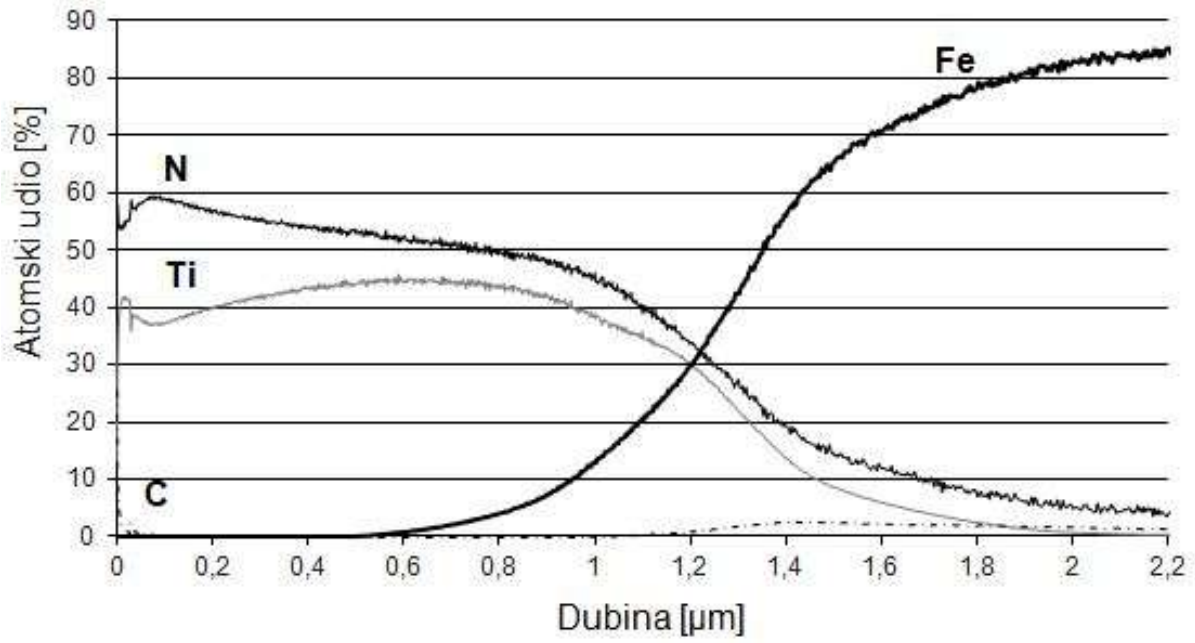
Prilog 14 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge



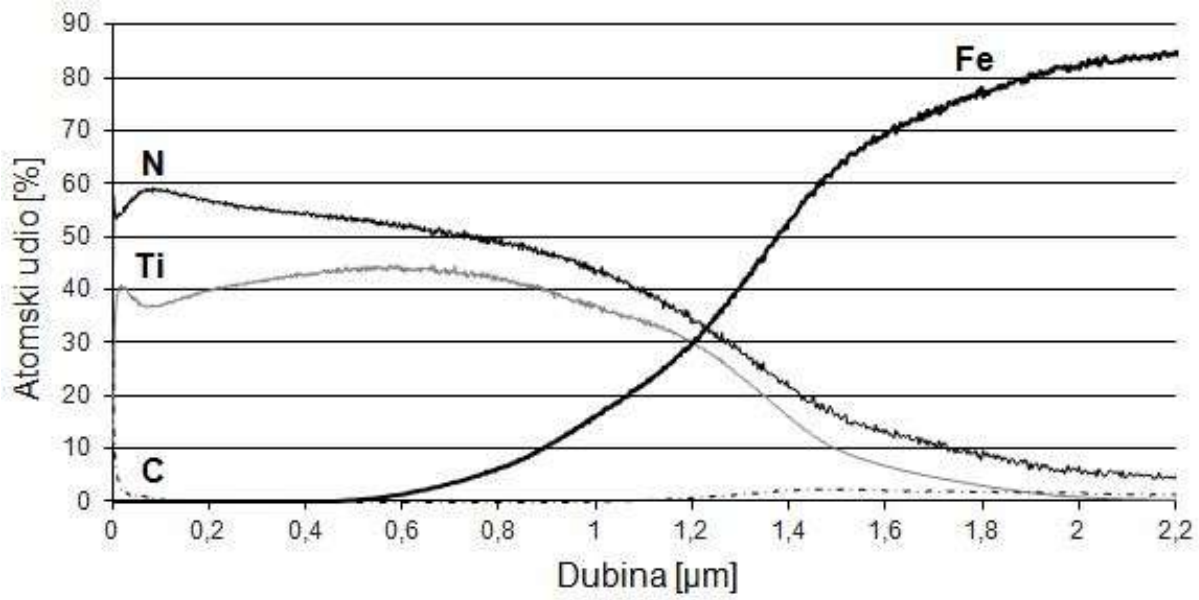
Prilog 15 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge



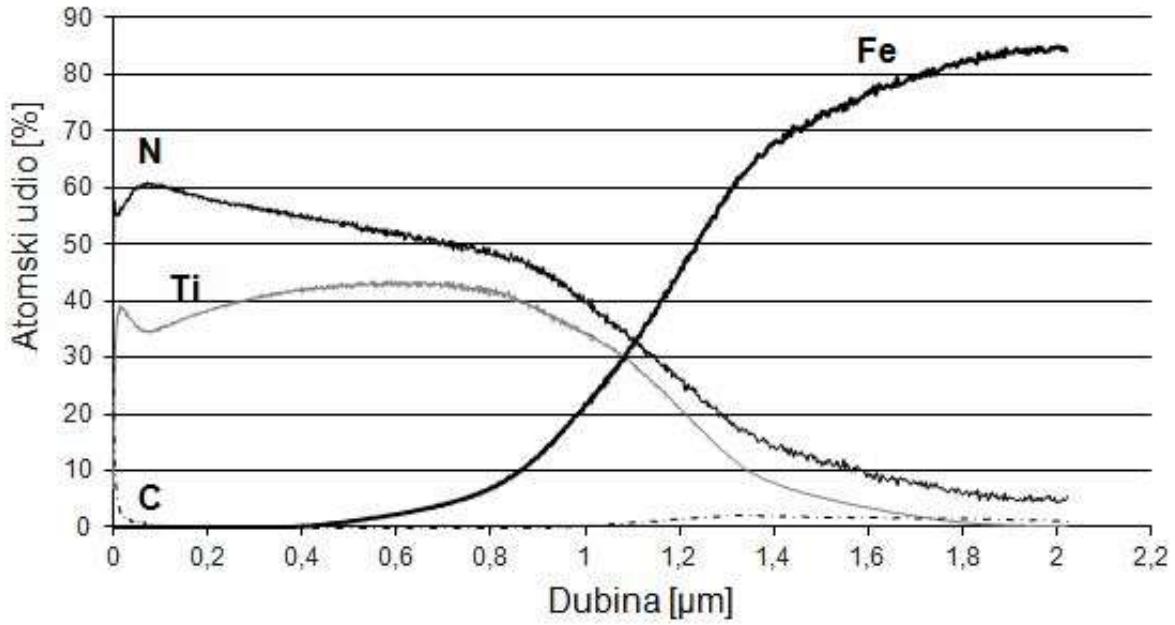
Prilog 16 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge



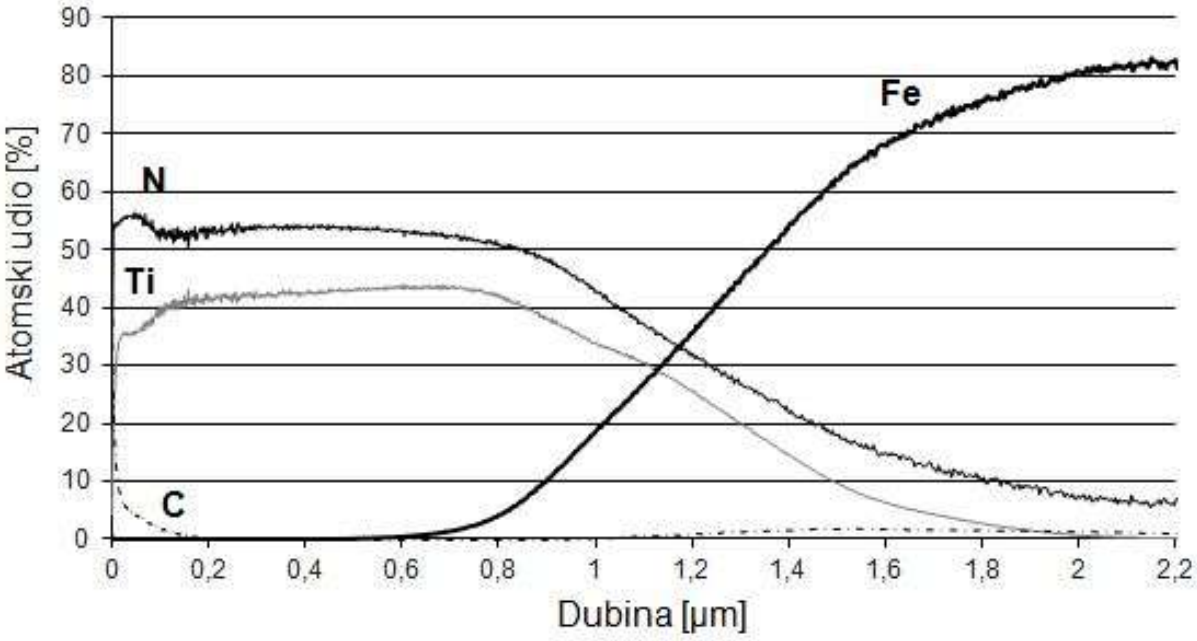
Prilog 17 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge



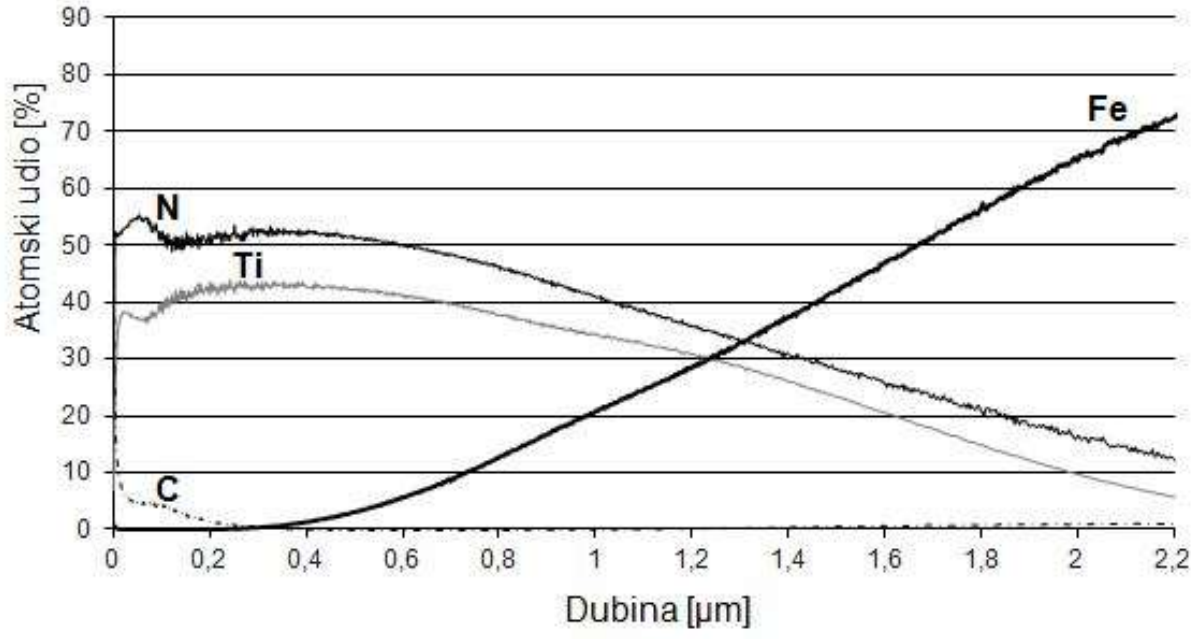
Prilog 18 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge



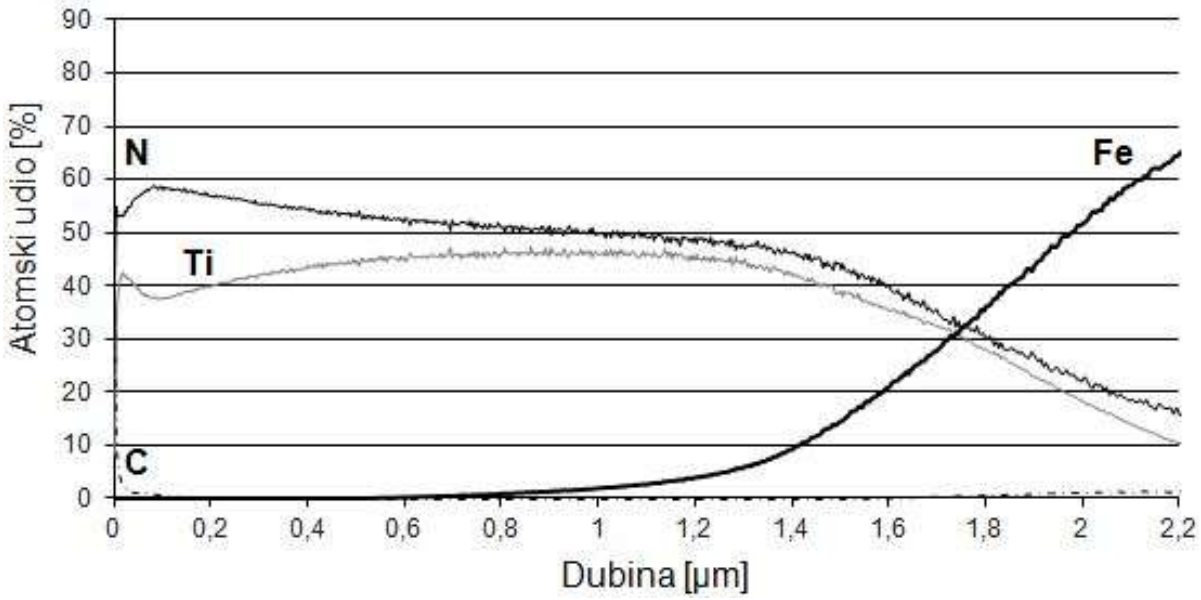
Prilog 19 Atomski udio elemenata bočne plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge



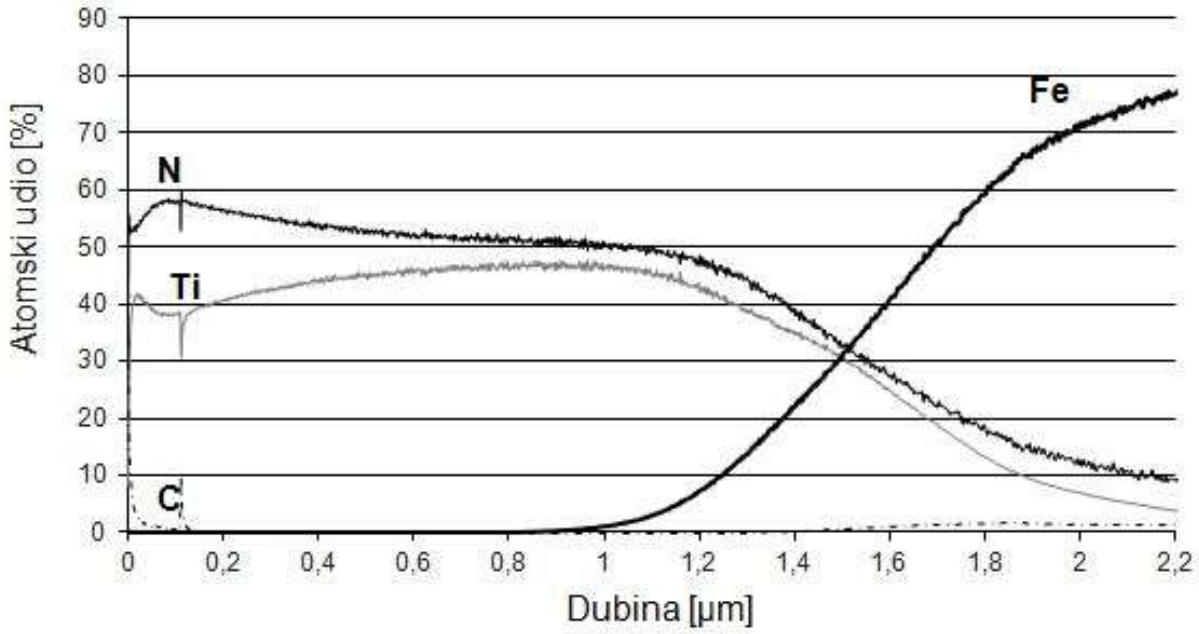
Prilog 20 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 20 mm od podloge



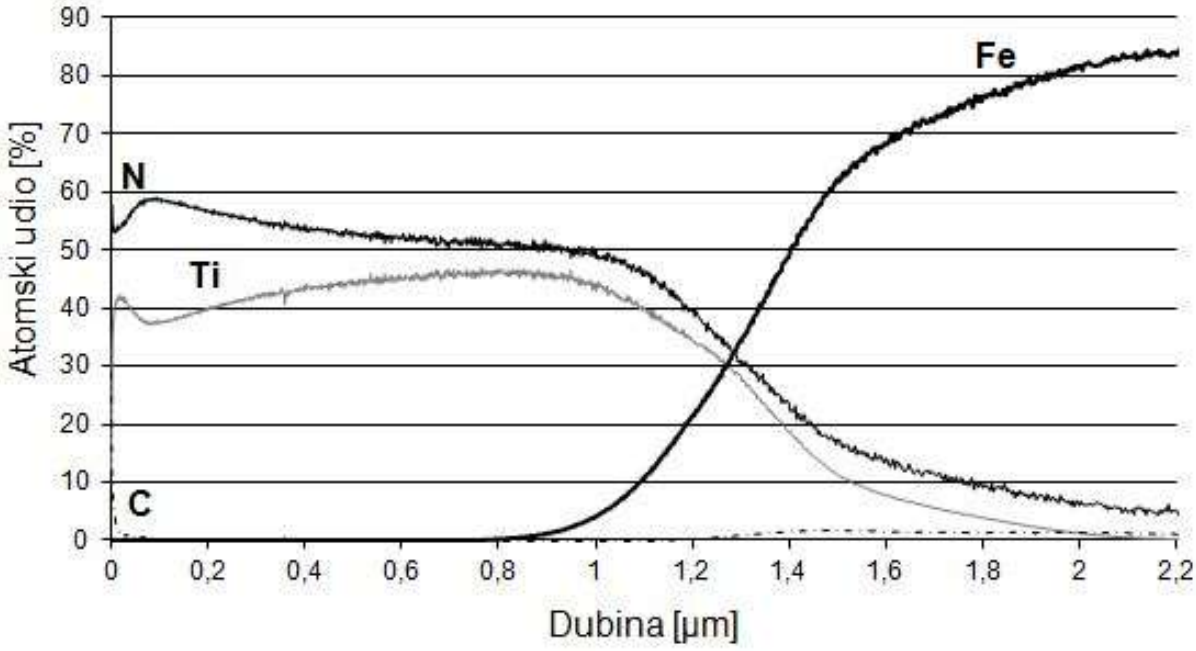
Prilog 21 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 40 mm od podloge



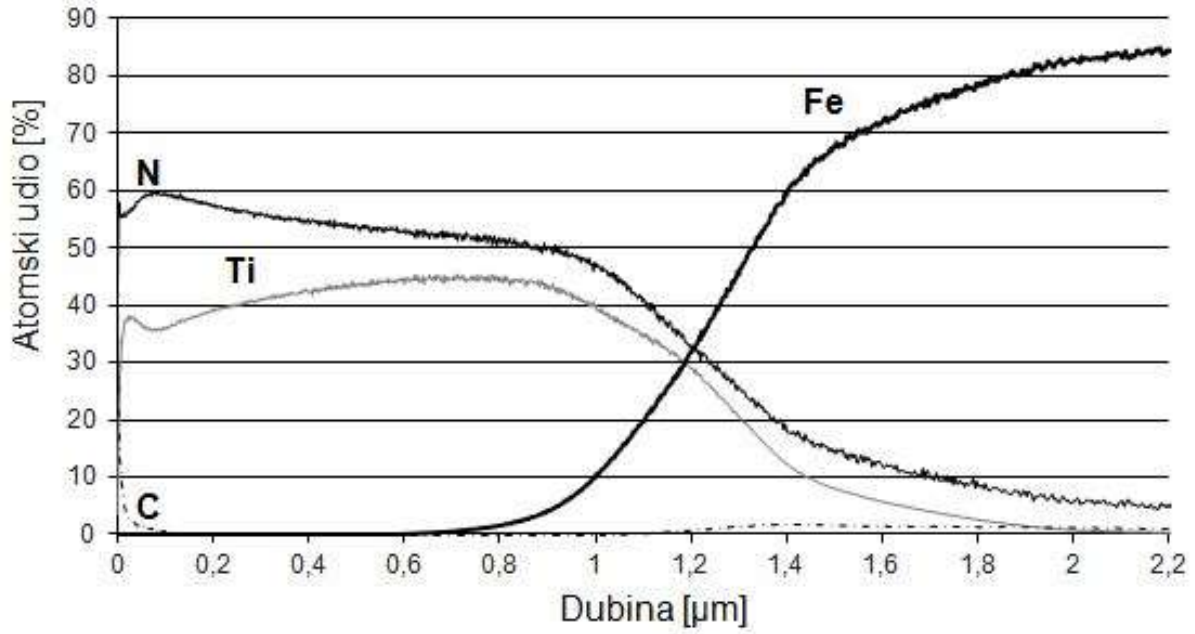
Prilog 22 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 60 mm od podloge



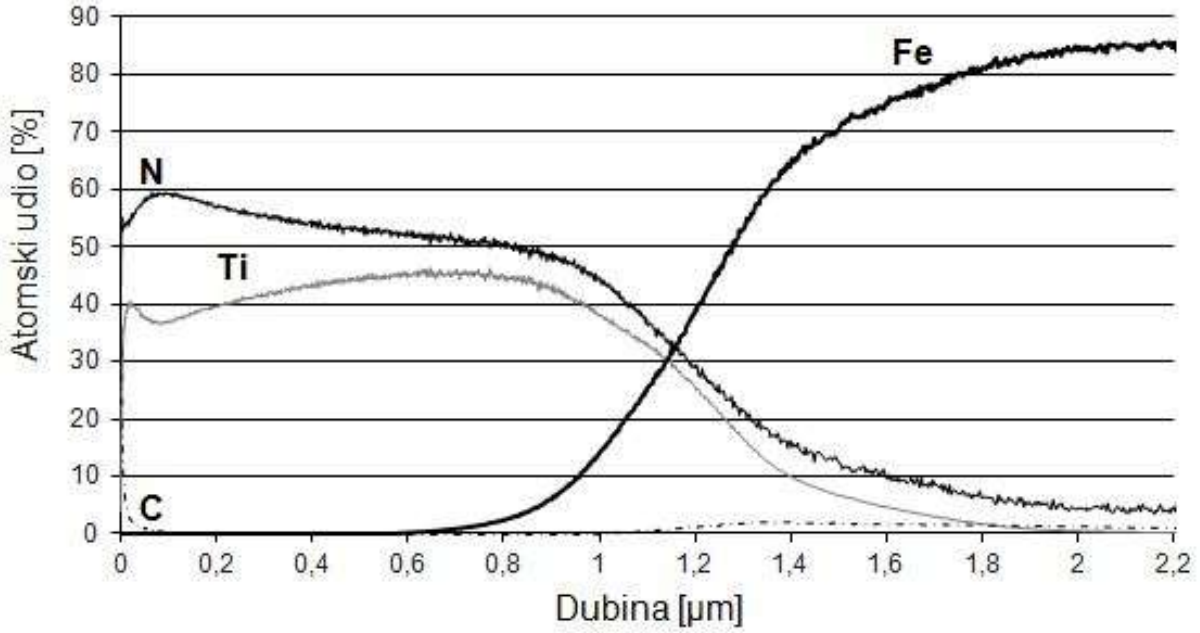
Prilog 23 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 80 mm od podloge



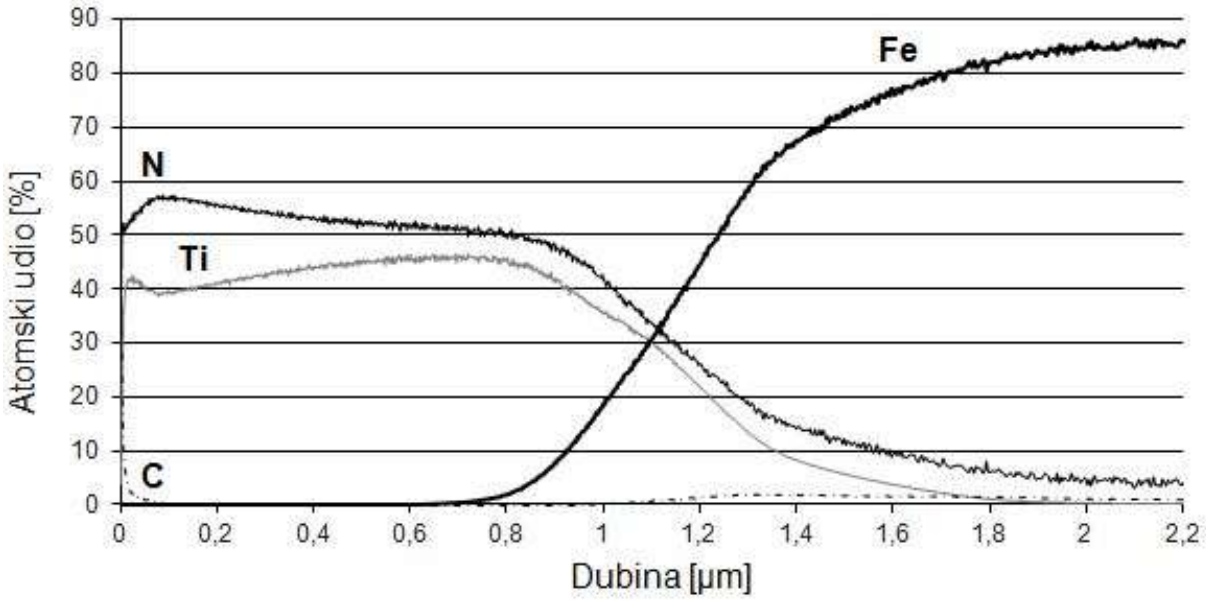
Prilog 24 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 120 mm od podloge



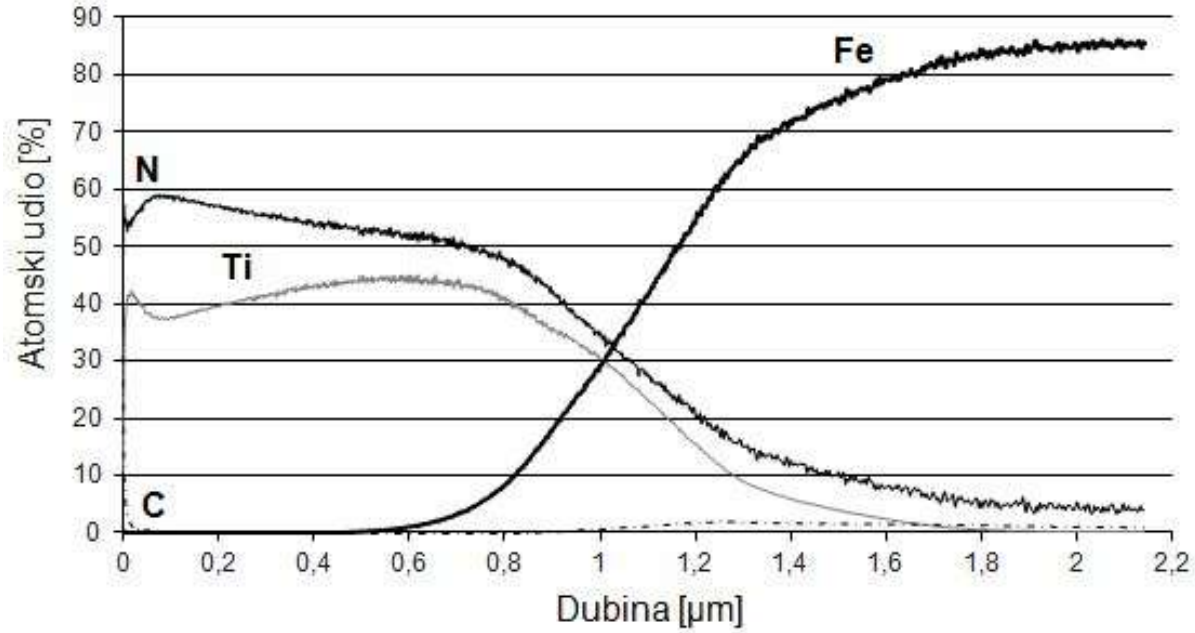
Prilog 25 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 140 mm od podloge



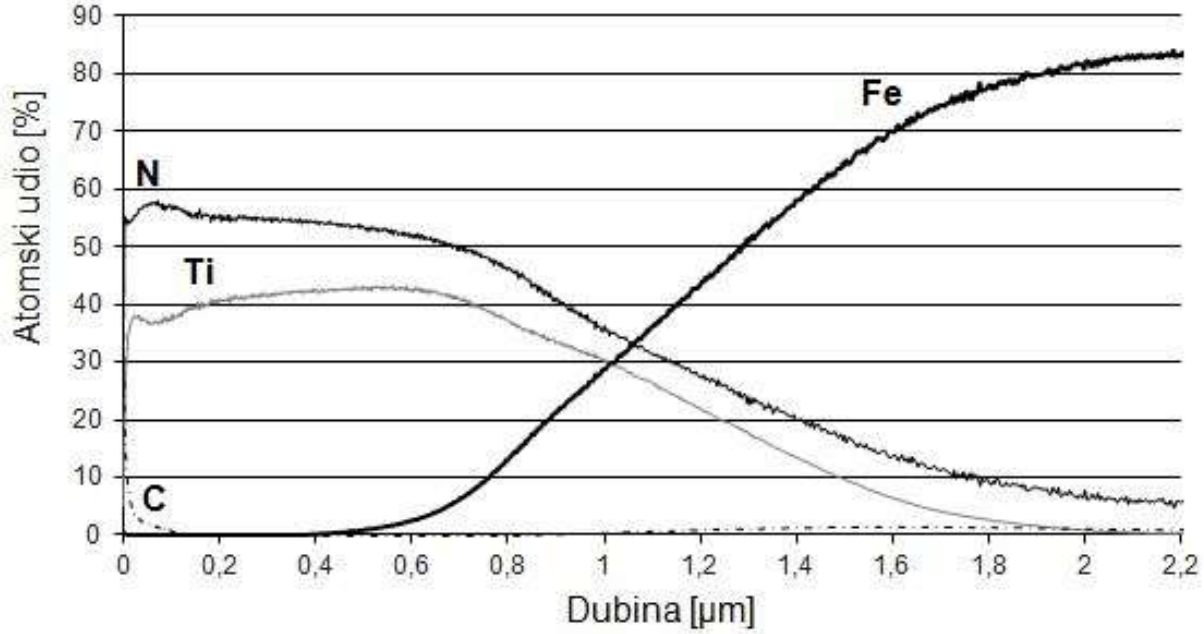
Prilog 26 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 160 mm od podloge



Prilog 27 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 180 mm od podloge



Prilog 28 Atomski udio elemenata stražnje plohe uzorka na udaljenosti 200 mm od podloge



ŽIVOTOPIS

Ivan Smolčić rođen je 15. studenoga 1987. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole, u Velikoj Gorici završio je prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Studij rudarstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu upisao je 2008., a diplomirao 2013. U Zagrebu Poslijediplomski specijalistički studij inženjerstva materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje upisao je 2013., a Poslijediplomski doktorski studij informacijskih i komunikacijski znanosti na Filozofskome fakultetu 2015. Od 2014. zaposlenik je Leksikografskoga zavoda Miroslav Krleža u redakciji Hrvatske tehničke enciklopedije.

CURRICULUM VITAE

Ivan Smolčić was born on November 15th 1987 in Zagreb. After Elementary school, he graduated natural sciences and mathematics high school in Velika Gorica. In 2008 he enrolled at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering in Zagreb and graduated in 2013. The same year he enrolled in the Postgraduate specialist studies of materials engineering, and Postgraduate doctoral studies of information and communication sciences in 2015, both in Zagreb. Since 2014 he has been an employee at the Institute of lexicography Miroslav Krleža as a redaction member of the Croatian encyclopaedia of technology.