

# Povećanje otpornosti na trošenje nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 nanošenjem PACVD TiN prevlake

---

Skorin, Frane

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:155138>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

**Frane Skorin**

Zagreb, 2023. godina

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Student:

Frane Skorin

Zagreb, 2023. godina

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

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Darku Landeku na znanju koje mi je prenio kroz odslušane kolegije te na odvojenom vremenu, stručnim komentarima, savjetima i strpljenju tokom pisanja diplomskog rada.

Također, zahvaljujem svim prijateljima, kolegama, obitelji, a najviše mojim roditeljima jer su me pratili i uvijek mi pomagali tokom studiranja.

Frane Skorin



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija



Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Frane Skorin** JMBAG: 0035216988

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Povećanje otpornosti na trošenje nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 nanošenjem PACVD TiN prevlake**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Increasing wear resistance of austenitic stainless steel X5CrNiMo17-12-2 by applying PACVD TiN coating**

Opis zadatka:

Austenitni nehrđajući čelici pokazuju niz povoljnih svojstava, od kojih se posebno ističu dobra otpornost na koroziju, visoka žilavost i oblikovljivost u hladnom stanju. Ograničenje u njihovoj primjeni je slaba otpornost na trošenje abrazijom i adhezijom koja se može povećati nanošenjem triboloških prevlaka. U teorijskom dijelu rada treba analizirati nekoliko primjera primjene tankih tvrdih prevlaka na ovim čelicima te opisati posebnosti njihovog prevlačenja postupkom PACVD.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti parametre postupka i provesti prevlačenje prevlakom PACVD TiN na ispitnim uzorcima od nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 s različitim temperaturama obrade. Na prevučenim uzorcima odrediti debljinu prevlaka kalotestom te ispitati prionljivost i otpornost na mikroabraziju. Na temelju rezultata predložiti parametre postupka PACVD za postizanje najviše otpornosti na mikroabrazijsko trošenje.

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

Zadatak zadan:

28. rujna 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Darko Landek

Datum predaje rada:

30. studenoga 2023.

Predviđeni datumi obrane:

4. – 8. prosinca 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA .....	VII
POPIS KRATICA .....	VIII
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY .....	X
1. UVOD.....	1
2. Austenitni nehrđajući čelici X5CrNi18-10 i X5CrNiMo17-12-2.....	3
3. Postupci inženjerstva površina .....	8
3.1. Definicija inženjerstva površina.....	8
3.2. Razlozi primjene postupaka inženjerstva površina .....	9
3.2.1. Oštećivanje i trošenje površinskog sloja materijala .....	9
3.2.2. Osiguravanje funkcionalnih svojstava površine .....	11
3.2.3. Poboljšavanje dinamičke izdržljivosti materijala .....	13
3.3. Podjela toplinskih postupaka inženjerstva površina .....	15
3.3.1. Prevlačenja površine iz parne faze.....	16
3.2.1.1. PVD postupak i njegova svojstva .....	17
3.2.1.2. CVD postupak i njegova svojstva.....	18
3.2.1.3. Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze.....	22
4. PRIMJERI PRIMJENE PREVLAKA NA NEHRĐAJUĆIM I ALATNIM ČELICIMA. 27	
4.1. Tribološka svojstva kompozitne prevlake na bazi keramike (TiB <sub>2</sub> ) nanese na nehrđajući čelik X5CrNi18-10 postupkom TIG navarivanja.....	29
4.2. Prevlačenje austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 kompozitnom prevlakom TiC-Cu postupkom elektroerozije (EDC).....	35
4.3. Prevlačenje podloge izrađene od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 prevlakama titanijevog nitrida u uređaju s usmjeravanjem plazme.....	40
4.4. TiN prevlake naneene PACVD postupkom .....	45
4.4.1. Svojstva TiN–TiC dvoslojne prevlake dobivene PACVD postupkom.....	45
4.4.2. Mehanička svojstva i korozijsko ponašanje DLC i TiN prevlaka nanesenih na martenzitni nehrđajući čelik.....	48
4.4.3. Povezanost između triboloških svojstava nanostrukturnih TiN prevlaka i parametara PACVD postupka .....	55
5. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA PACVD PREVLAČENJA .....	67
6. REZULTATI TiN PREVLAČENJA CrNiMo17-12-2 UZORAKA .....	74
6.1. Ispitivanje prionljivosti TiN prevlake .....	74
6.2. Ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlaka .....	78
6.3. Određivanje debljine TiN prevlaka.....	84
6.4. Određivanje parametara hrapavosti površine TiN prevlaka.....	92

---

7. ZAKLJUČAK.....	99
LITERATURA.....	100

**POPIS SLIKA**

Slika 1	Usporedba BCC i FCC jedinične ćelije[3] .....	3
Slika 2	Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 [6] .....	6
Slika 3	Različite vrste prevlake na osnovnom materijalu [10] .....	8
Slika 4	Osnovni mehanizmi trošenja materijala [13] .....	10
Slika 5	Toplinska barijera na lopatici turbine dobivena keramičkom prevlakom [14] .....	12
Slika 6	Metode dimenzioniranja zasnovane na dinamičkoj izdržljivosti [15].....	13
Slika 7	Umor površine uzrokovan „frettingom“ (izjedanjem površine) [18].....	15
Slika 8	Podjela postupaka površinske toplinske obrade [1] .....	16
Slika 9	Shema PVD uređaja za postupak toplinskog isparivanja metala prevlake [20]....	18
Slika 10	Shema CVD uređaja [22] .....	19
Slika 11	Sistematizirana podjela CVD postupaka [24] .....	21
Slika 12	Princip stvaranja PACVD prevlake [1] .....	23
Slika 13	Pojednostavljeni prikaz PACVD uređaja [27] .....	24
Slika 14	PACVD uređaj na Fakultetu strojarstva i brodogradnje s označenim dijelovima [1] .....	25
Slika 15	Priprema i shema postupka prevlačenja TIG navarivanjem [30] .....	31
Slika 16	SEM prikazi mikrostrukture kompozitne Ti- TiB <sub>2</sub> prevlake za različite masene udjele faza pri istim parametrima postupka [30].....	32
Slika 17	Mikrotvrdoća kod Ti-TiB <sub>2</sub> prevlaka u ovisnosti o promjeni parametara postupka [30] .....	33
Slika 18	Stope trošenja X5CrNi18-10 podloge i Ti-TiB <sub>2</sub> prevlaka u ovisnosti o promjeni parametara postupka [30] .....	34
Slika 19	Princip djelovanja postupka EDC na prevlačenje površine [32].....	35
Slika 20	XRD dijagram nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 prevučenog TiC-Cu prevlakom postupkom EDC pri vršnoj struji od 2 A [31].....	37
Slika 21	Promjene prosječne debljine prevlake za različite vršne struje tijekom EDC procesa [31] .....	38
Slika 22	Promjene prosječne vrijednosti mikrotvrdoće TiC-Cu prevlake ovisne o promjeni iznosa vršne struje obrade [31].....	39
Slika 23	Stopa trošenja TiC-Cu prevlake dobivene pri različitim iznosima vršne struje EDC postupka tijekom ispitivanja trošenja kuglicom po disku [31].....	40
Slika 24	Shema uređaja za usmjeravanje plazme [33] .....	41
Slika 25	SEM prikazi uzoraka TiN prevlaka na nehrđajućem čeliku X5CrNi18-10 koje su nanese pomoću uređaja za usmjeravanje plazme - a) uzorak M, b) uzorak N i c) uzorak O [33].....	43
Slika 26	SEM prikaz dvoslojne TiN-TiC prevlake [34].....	47
Slika 27	Gubitak mase DLC i TiN prevlaka nakon ispitivanja na abrazivno trošenje [35] .....	51
Slika 28	Uzorci s DLC i TiN prevlakama te neobrađeni uzorak nehrđajućeg čelika nakon korozivnog ispitivanja [35] .....	52
Slika 29	SEM prikazi površine uzoraka nakon elektrokemijskog korozivnog ispitivanja – a), d) – TiN; b), e) – DLC; c), f) – neobrađeni uzorak [35] .....	53
Slika 30	Prikazi optičkog mikroskopa Rockwellovih C udubljenja za uzorke obložene – a) DLC i b) TiN prevlakom [35] .....	54
Slika 31	Dijagram koeficijenta trenja za uzorak nitriran i prevučen TiN prevlakom na 525 °C s radnim ciklusom od 33 % u slučaju ispitivanja: čeličnom iglom (gore) i iglom od volfram karbid- kobalta (dolje) [38] .....	57
Slika 32	Gubitak mase trljanjem uzoraka i čeličnih igli za različite vrijednosti radnih ciklusa PACVD postupka pri 475 °C [38] .....	58



Slika 33	Gubitak mase trljanjem uzoraka i WC-Co igli za različite vrijednosti radnih ciklusa PACVD postupka pri 475 °C [38] .....	59
Slika 34	Tvrdoća TiN prevlaka nanesenih na čeličnu podlogu pri temperaturi od 475 °C za različite radne cikluse [38] .....	60
Slika 35	Dijagrami koeficijenata trenja uzoraka prevučenih TiN prevlakom pri radnom ciklusu od 33 % PACVD postupka za različite temperature postupka ispitivanih čeličnom iglom [38] .....	61
Slika 36	Gubitak mase uslijed abrazivnog trošenja uzoraka i čeličnih igli za različite temperature PACVD postupka pri radnom ciklusu od 33 % [38].....	63
Slika 37	Dijagrami koeficijenata trenja uzoraka prevučenih TiN prevlakom pri radnom ciklusu od 33 % PACVD postupka za različite temperature postupka ispitivanih WC-Co iglom [38].....	64
Slika 38	Gubitak mase uslijed abrazivnog trošenja uzoraka i WC-Co igli za različite temperature PACVD postupka pri radnom ciklusu od 33 % [38].....	65
Slika 39	Prikaz i mjere podložne pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2 a.....	67
Slika 40	PACVD uređaj RÜBIG GmbH Type PC 70/90 na FSB-u [41] .....	68
Slika 41	Korisničko sučelje korištenog PACVD uređaja [1] .....	68
Slika 42	Prikaz uzorka u početnom stanju i uzoraka nakon TiN prevlačenja na različitim temperaturama .....	70
Slika 43	Postava prijenosnog računala i digitalne mikroskopske kamere.....	72
Slika 44	Snimak mjerila za određivanje povećanja digitalnog USB mikroskopa.	73
Slika 45	Metoda ispitivanja prionljivosti prevlake prema normi VDI 3198:2003 [42] .....	74
Slika 46	Slučajevi oštećenja pri VDI 3198 ispitivanju prionljivosti [42].....	75
Slika 47	Kalotester TRIBOtechnic .....	79
Slika 48	Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 500 °C tijekom 6 h.....	80
Slika 49	Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 520 °C tijekom 6 h.....	80
Slika 50	Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 540 °C tijekom 6 h.....	81
Slika 51	Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 560 °C tijekom 6 h.....	81
Slika 52.	Usporedba vrijednosti promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje.....	83
Slika 53.	1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h).....	85
Slika 54.	3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h) .....	85
Slika 55	1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h).....	86
Slika 56	3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h) .....	87
Slika 57	1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h).....	88
Slika 58	3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h) .....	88
Slika 59	1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h).....	89

---

Slika 60	3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h)	90
Slika 61	Usporedba debljine prevlake za sve ispitne uzorke.....	91
Slika 62	Prijenosni uređaj za mjerenje hrapavosti površine.....	92
Slika 63	Parametar hrapavosti $R_a$ [43].....	93
Slika 64	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_a$ za sve uzorke.....	94
Slika 65	Parametar hrapavosti $R_z$ [44] .....	95
Slika 66	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_z$ za sve uzorke .....	96
Slika 67	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_{max}$ za sve uzorke .....	97

**POPIS TABLICA**

Tablica 1	Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 [2] .....	5
Tablica 2	Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2 [7] .....	6
Tablica 3	Osnovni materijali, funkcije i područja primjene inženjerstva površina [1] .....	11
Tablica 4	Prednosti i nedostaci CVD postupka [1] .....	22
Tablica 5	Sastavi plinskih atmosfera pri dobivanju pojedinih prevlaka [1] .....	25
Tablica 6	Osnovni parametri PACVD postupka [28] .....	26
Tablica 7	Razni postupci modificiranja i prevlačenja površine nehrđajućih čelika [29] .....	28
Tablica 8	Tipovi dielektrične tekućine i vrste elektrode kod EDC postupka prevlačenja [32] .....	36
Tablica 9	Prikaz uzoraka s različitim parametrima obrade pri postupku usmjeravanja plazme [33] .....	42
Tablica 10	Prosječna debljina TiN prevlaka dobivene postupkom usmjeravanja plazme za različite uzorke [33] .....	44
Tablica 11	Tipični eksperimentalni uvjeti za PACVD prevlačenje TiC prevlakom [34] .....	46
Tablica 12	Vrijednosti tvrdoće i Youngovog modula elastičnosti DLC i TiN prevlake te osnovnog materijala X38Cr13 [35] .....	50
Tablica 13	Rezultati ispitivanja „igla po disku“ za DLC i TiN prevlake te osnovni materijal X38Cr13 [35] .....	50
Tablica 14	Kemijski sastav alatnog čelika oznake X40CrMoV5-1 [38] .....	55
Tablica 15	Parametri TiN prevlačenja čelika X40CrMoV5-1 PACVD metodom [38] .....	56
Tablica 16	Parametri PACVD TiN prevlačenja uzoraka PACVD od čelika X5CrNiMo17-12- 2 .....	69
Tablica 17	Temperature PACVD TiN prevlačenja .....	69
Tablica 18	Označavanje imena uzoraka s obzirom na parametre postupka .....	70
Tablica 19	Svojstva korištene Toolcraft DigiMicro digitalne svjetlosne mikroskopske kamere .....	71
Tablica 20	Rezultati VDI 3198 ispitivanja za pojedine uzorke .....	76
Tablica 20	Rezultati VDI 3198 ispitivanja za pojedine uzorke (nastavak) .....	77
Tablica 21	Parametri ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake kalotesterom .....	78
Tablica 22	Dimenzije trošenih površina za različite uzorke nakon provedenog ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na čeliku X5CrNiMo17-12-2 .....	82
Tablica 23	Aritmetičke sredine promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje .....	83
Tablica 25	Debljina TiN prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h) .....	86
Tablica 26	Debljina TiN prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h) .....	87
Tablica 27	Debljina TiN prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h) .....	89
Tablica 28	Debljina TiN prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h) .....	90
Tablica 29	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_a$ za sve uzorke .....	93
Tablica 30	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_z$ za sve ispitne uzorke .....	95
Tablica 31	Srednje vrijednosti parametra hrapavosti $R_{max}$ za sve uzorke .....	97

**POPIS OZNAKA**

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
$A$	$\text{mm}^2$	Površina
$d$	mm	Promjer
$D$	mm	Promjer (veća vrijednost promjera od navedenog $d$ )
$e$	$\mu\text{m}$	Debljina prevlake
$L$	mm	Razmak, duljina
$ln$	mm	Duljina vrednovanja
$lr$	mm	Referentna duljina
$n$	okr $\text{min}^{-1}$	Brzina vrtnje
$P$	W	Snaga
$p$	Pa	Tlak
$q_v$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumni protok
$R$	mm	Polumjer
$Ra$	$\mu\text{m}$	Srednje aritmetičko odstupanje mjenog profila
$R_d$	$\text{N mm}^{-2}$	Dinamička izdržljivost materijala
$R_{max}$	$\mu\text{m}$	Najveća visina neravnina profila
$R_p$	$\mu\text{m}$	Maksimalna visina izbočine profila
$R_q$	$\mu\text{m}$	Srednje kvadratno odstupanje mjenog profila
$R_t$	$\mu\text{m}$	Ukupna visina profila
$R_v$	$\mu\text{m}$	Maksimalna dubina udubljenja profila
$R_z$	$\mu\text{m}$	Maksimalna visina profila
$T$	K	Temperatura
$\Delta Ra$	$\mu\text{m}$	Razlika između najviše i najniže izmjerene vrijednosti $Ra$
$\Delta R_{max}$	$\mu\text{m}$	Razlika između najviše i najniže izmjerene vrijednosti $R_{max}$
$\Delta R_z$	$\mu\text{m}$	Razlika između najviše i najniže izmjerene vrijednosti $R_z$
$\lambda_c$	mm	Profilni filter

---

**POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
PACVD	engl. <i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i> – plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze
CVD	engl. <i>Chemical Vapor Deposition</i> – kemijsko prevlačenje iz parne faze
BCC	engl. <i>Body-Centered Cubic</i> – prostorno usmjerena kubična kristalna rešetka
FCC	engl. <i>Face-Centered Cubic</i> – plošno usmjerena kubična kristalna rešetka
AISI	engl. <i>American Iron and Steel Institute</i> – Američki institut za željezo i čelik
PVD	engl. <i>Physical Vapor Deposition</i> – fizikalno prevlačenje iz parne faze
HVOF	engl. <i>High velocity oxy-fuel</i> – visokobrzinsko plameno naštrcavanje
EBM	engl. <i>Electron Beam Melting</i> – navarivanje elektronskim snopom
TIG	njem. <i>Tungsten Inert Gas</i> – elektrolučno zavarivanje netaljivom volframovom elektrodom u zaštiti inertnog plina
EDC	engl. <i>Electrical Discharge Coating</i> – postupak prevlačenja elektroerozijom
EDM	engl. <i>Electrical Discharge Machine</i> – uređaj za elektroeroziju
XRD	engl. <i>X-Ray Diffraction</i> – rendgenska difrakcija
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
DLC	engl. <i>Diamond Like Carbon</i> – dijamantu sličan ugljik
ASTM	engl. <i>American Society for Testing and Materials</i> – Američko društvo za ispitivanje i materijale
CAE	engl. <i>Cathodic Arc Evaporation</i> – isparivanje katodnim električnim lukom
VDI	njem. <i>Verein Deutscher Ingenieure</i> – Udruženje njemačkih inženjera

**SAŽETAK**

U teorijskom dijelu rada opisana su svojstva i primjena austenitnih nehrđajućih čelika i mogućnosti povišenja njihove otpornosti na trošenje primjenom postupaka inženjerstva površina. Dan je pregled primjene postupaka navarivanja, prevlačenja elektroerozijom (postupak EDC) te prevlačenja iz parne faze postupcima PVD, CVD i PACVD.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je prevlačenje čelika X5CrNiMo17-12-2 prevlakom PACVD TiN na različitim temperaturama od 500 °C do 560 °C tijekom 6 h. Ispitana je hrapavost površine, debljina, prionljivost i otpornost TiN prevlake na mikroabraziju.

Na temelju rezultata ispitivanja predloženi su optimalni parametri 520 °C / 6 h za nanošenje PACVD TiN prevlake na austenitni nehrđajući čelik X5CrNiMo17-12-2.

Ključne riječi: PACVD, TiN, X5CrNiMo17-12-2 austenitni nehrđajući čelik

---

**SUMMARY**

Properties and applications of austenitic stainless steels, as well as the possibilities of enhancing their wear resistance through surface engineering techniques, are described in the theoretical part of the paper. An overview of processes such as welding, electrical discharge coating (EDC), PVD, CVD, and PACVD coating method is given in details.

In the research section, PACVD TiN coating of X5CrNiMo17-12-2 steel was carried out at various temperatures ranging from 500 °C to 560 °C during 6 hours. Surface roughness, thickness, adhesion and the microabrasion resistance tests of the TiN coating were examined. Based on the test results, optimal parameters of 520 °C during 6 hours were suggested for applying PACVD TiN coating onto austenitic stainless steel X5CrNiMo17-12-2.

Key words: PACVD , TiN , X5CrNiMo17-12-2 austenitic stainless steel

## 1. UVOD

Austenitni nehrđajući čelici su vrsta čelika koja ima jako široku primjenu u mnogim granama industrije kao što su npr. prehrambena ili medicinska industrija. Također, učestalo se koriste i u kućanstvima pa se stoga i proizvode u velikim količinama. Pokazuju niz povoljnih svojstava, a među najvažnijima je njihova odlična otpornost na koroziju u morskom okruženju, ali i u mnogim drugim nagrizajućim otopinama. Također, posjeduju visoku žilavost i mogućnost oblikovanja u hladnom stanju. Glavni nedostatak prilikom njihove primjene je slaba otpornost na trošenje abrazijom i adhezijom. Ona se može povećati i unaprijediti nanošenjem triboloških prevlaka, a upravo to je tema ovog diplomskog rada. U teorijskom dijelu rada prikazat će se osnovna svojstva nehrđajućih austenitnih čelika, konkretnije, komercijalno najprodavanijeg čelika X5CrNi18-10 te čelika X5CrNiMo17-12-2 koji se ujedno i koristio u eksperimentalnom dijelu rada.

Prevlačenje površine je postupak pri kojemu se na polaznoj površini osnovnog materijala stvara novi sloj poboljšanih svojstava uz primjenu mehaničkih, toplinskih ili kemijskih postupaka obrade. Bit će objašnjeno nekoliko primjera primjene tankih tvrdih prevlaka na nehrđajućim austenitim čelicima te će se opisati posebnosti njihovog prevlačenja postupkom PACVD, tj. plazmom potpomognutim prevlačenjem iz parne faze. Uz to, PACVD postupak detaljno će biti analiziran uz pojašnjenje i standardnog CVD postupka iz kojeg je proizašao PACVD postupak. Izborom parametara postupka i praćenjem promjene svojstava prevlaka, mogu se izdvojiti najbolji uvjeti i parametri uz koje u konačnici nastaju prevlake najboljih karakteristika. [1]

Kroz eksperimentalni dio rada predložit će se parametri postupka i prikazat će se potpuna provedba prevlačenja nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 prevlakom TiN s različitim temperaturama obrade. Prevlaka TiN koristi se zbog poboljšane otpornosti na trošenje te zbog mogućnosti korištenja austenitnog nehrđajućeg čelika na višoj temperaturi. Na prevučenicima biti će određena debljina prevlaka kalotestom, a također će se u sklopu eksperimentalnog dijela ispitati i prionljivost i otpornost na mikroabraziju. Kao što je već spomenuto, na temelju rezultata ispitivanja, predložit će se parametri postupka PACVD kojima se postiže najviša otpornost na mikroabrazijsko trošenje.

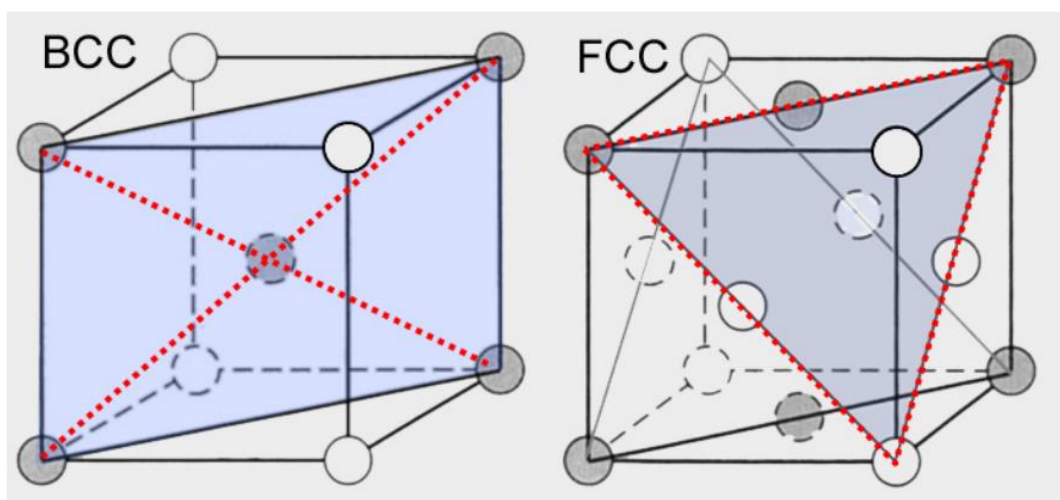


# TEORIJSKI DIO

## 2. Austenitni nehrđajući čelici X5CrNi18-10 i X5CrNiMo17-12-2

Austenitni nehrđajući čelici, a posebice čelik oznake X5CrNi18-10 s pripadajućim svojstvima primjenit će se kao osnovni materijal na koji se nanosi keramička prevlaka titanijevog nitrida (TiN). Postupak je proveden PACVD metodom (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), a rezultati pokusa bit će prikazani u eksperimentalnom dijelu rada.

Austenitni čelici su nemagnetska vrsta čelika koji u svojoj strukturi sadrže visoke razine kroma i nikla, a niske razine ugljika. Dok feritni čelici posjeduju kubičnu (BCC) kristalnu rešetku, austenitne nehrđajuće čelike odlikuje kubična (FCC) kristalna rešetka. Slika 1 opisuje razliku između ova dva oblika jediničnih ćelija. [2]



Slika 1 Usporedba BCC i FCC jedinične ćelije [3]

FCC kristalna rešetka nastaje kada se leguri doda dovoljna količina nikla (8-10 %). Udjel od 8 % je minimalna količina nikla (Ni) koja se može dodati nehrđajućem čeliku koji sadrži 18 % kroma (Cr) kako bi se ferit u potpunosti pretvorio u austenit. U istu svrhu čeliku se dodaje austenitotvorac mangan (Mn). Osim mangana i nikla, ostali austenitotvorci su: bakar (Cu), kobalt (Co) i dušik (N). Zbog činjenice da topljivost ugljika u austenitu na sobnoj temperaturi ne prelazi 0,04 %, višak je vezan u precipitiranim kromovim karbidima i stoga se austenitni nehrđajući čelici često legiraju elementima koji tvore karbide kao što su titanij (Ti) i niobij (Nb). [2]

Zaključno, ostali legirni elementi (osim Cr, Ni i Mn) koji se mogu dodavati austenitnim nehrđajućim čelicima jesu:

- molibden
- dušik
- aluminij
- bakar
- tantal
- selenij
- sumpor.

Razlog njihovog dodavanja je poboljšavanje otpornosti na neki određeni oblik korozije, unaprjeđenje mehaničkih svojstava ili poboljšavanje obradivosti (selenij i sumpor). [4]

Austenitne nehrđajuće čelike karakteriziraju izvrsna mehanička svojstva, zavarljivost i otpornost na koroziju u većini korozivnih okruženja. Ovi čelici imaju dobru otpornost na koroziju zbog prisutnosti kroma i stvaranja samoobnavljajućeg zaštitnog sloja kromovog oksida na površini. Takav sloj je kemijski jako stabilan, praktički nevidljiv, vrlo tanak, izdržljiv te ima svojstvo dobre prionljivosti. Ovi čelici također imaju vrlo dobru čvrstoću na ekstremno niskim temperaturama pa se često koriste u kriogenim primjenama. [2]

Također, austenitni nehrđajući čelici su nemagnetični, posjeduju odličnu žilavost pri niskim temperaturama, a istodobno pokazuju i otpornost na puzanje pri visokim temperaturama. Dobro su oblikovljivi u hladnom stanju, a očvrstnuti mogu samo hladnom deformacijom. [4]

Svoju široku primjenu nalaze u konstrukciji raznih kritičnih dijelova koji rade u morskom okruženju, elektranama (laki reaktori i reaktori pod tlakom), medicinskoj industriji i kemijskoj industriji, zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju. [5]

Također, mogu se koristiti i za:

- izradu predmeta u kućanstvu
- izradu uređaja koji se koriste u prehrambenoj industriji (npr. mljekare)
- industriju papira, nafte, tekstila i šećera
- tlačne spremnike
- uređaje u biomedicini i ortopediji
- opremu koja je izložena sumpornoj i fosfornoj kiselini, itd.

Kao što je već spomenuto, najprodavaniji i najkorišteniji austenitni nehrđajući čelik ima oznaku X5CrNi18-10. Njegova oznaka definira ga kao čelik kod kojeg je udio najmanje jednog legirnog elementa veći od 5 %. U ovom slučaju to su krom i nikal. Na američkom tržištu prema AISI standardu (engl. *American Iron and Steel Institute*) ovaj čelik označen je kao AISI 304. Brojčana oznaka čelika X5CrNi18-10 koju čini pet znamenki prema standardu EN 10027-2 (1991. god.) je 1.4301. Na hrvatskom tržištu je još poznat i pod oznakom Č.4580, ali se ta oznaka kao i JUS standard više ne koristi.

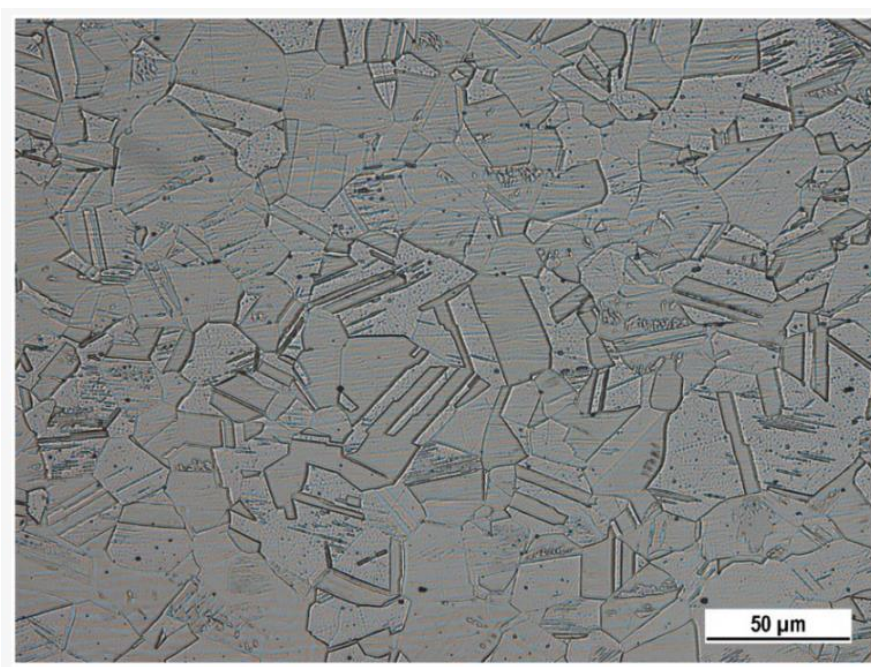
Tablica 1 na ovoj stranici prikazuje uobičajeni kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X5CrNi18-10.

**Tablica 1 Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 [2]**

Kemijski sastav legirnih elemenata / % mase							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N
0,07	2	0,7	0,045	0,03	18	9	0,1

Slika 2 daje prikaz tipične mikrostrukture austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10.

Čelik je bio podvrgnut postupku nagrizanja otopinom glicerina, dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) i klorovodične kiseline ( $\text{HCl}$ ). Snimak je proveden na svjetlosnom mikroskopu pod povećanjem od 500 puta. [6]



**Slika 2 Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 [6]**

Austenitni nehrđajući čelik koji se koristio u eksperimentalnom dijelu ovog rada nosi oznaku X5CrNiMo17-12-2. Na američkom tržištu taj čelik nosi oznaku AISI 316, a prema standardu EN 10027-2 (1991. god.) ima brojčanu oznaku 1.4401. Najveća razlika između tog čelika i čelika oznake X5CrNi18-10 je upravo dodatak molibdena u kemijskom sastavu što prikazuje Tablica 2.

**Tablica 2 Kemijski sastav austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2 [7]**

Kemijski sastav legirnih elemenata / % mase							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,07	2	0,7	0,045	0,03	16 – 18	10 – 14	2 – 3

Dodatkom molibdena postiže se bolja otpornost na koroziju u morskom okruženju te u drugim medijima koji sadrže soli. Stoga, kada se uspoređuju austenitni nehrđajući čelici X5CrNi18-10 i X5CrNiMo17-12-2, oba imaju prednosti i nedostatke koje treba uzeti u obzir pri odlučivanju koji čelik koristiti za različite primjene. Ako će proizvod često biti izložen kemikalijama ili morskom okolišu, X5CrNiMo17-12-2 je bolji izbor pa se zbog toga najviše koristi u brodogradnji i u konstrukcijama izloženim morskom okolišu. S druge strane, ako proizvod ne zahtijeva osobito jaku otpornost na koroziju, X5CrNi18-10 je sasvim upotrebljiv i ekonomičan izbor. Za različite situacije u kojima se primjenjuju, ove dvije vrste austenitnih nehrđajućih čelika su međusobno zamjenjive.

Neki od primjera korištenja austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X5CrNiMo17-12-2 jesu:

- oprema za preradu hrane
- kemijska i petrokemijska oprema
- građevinska oprema u primorskim krajevima
- kontejneri za prijevoz raznih kemikalija
- obalne ograde
- konstrukcijski dijelovi na brodovima.

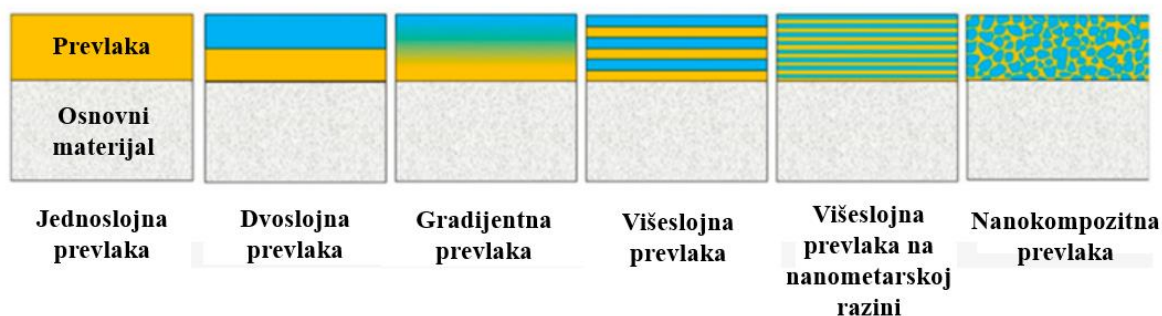
### 3. Postupci inženjerstva površina

#### 3.1. Definicija inženjerstva površina

Povećano trošenje pokretnih dijelova i strojeva ili alata prirodna je pojava koja dovodi do postupnog smanjenja kvalitete površine, slabljenja mehaničkih i triboloških svojstava te smanjenja otpornosti na koroziju određenog konstrukcijskog dijela. Rabljene dijelove strojeva ili alate potrebno je zamijeniti novima, što je obično povezano s potrebom privremenog zaustavljanja rada stroja ili cijelog tehnološkog procesa. U međuvremenu, industrija neprestano nastoji povećati učinkovitost i djelotvornost tehnoloških procesa, kao i strojeva i vozila. Zbog toga su uvjeti rada alata i strojnih dijelova sve teži. Stoga je industrija u stalnoj potrazi za novim materijalima i načinima izrade, kao i načinima njihove proizvodnje, koji će u određenim radnim uvjetima osigurati maksimalnu trajnost, uz prihvatljivu razinu jedinične cijene. [8]

Upravo takvim problemima bavi se znanstvena disciplina inženjerstva površina. Inženjerstvo površina proučava postupke modificiranja ili prevlačenja površine određenog strojnog dijela kako bi se poboljšala njegova tribološka i svojstva i postojanost na koroziju. [9]

Fakultet strojarstva i brodogradnje pruža jednostavnu i razumljivu definiciju pojma inženjerstva površina: „Inženjerstvo površina proučava i razvija primjenu tradicionalnih i inovativnih tehnologija za stvaranje sustava „površinski sloj – osnovni materijal“ sa svojstvima koja ne može dati ni sam osnovni materijal niti sam površinski sloj, a ta svojstva moraju garantirati dobre eksploatacijske karakteristike uz prihvatljive proizvodne troškove.“ [1]



Slika 3 Različite vrste prevlake na osnovnom materijalu [10]

Slika 3 na prethodnoj stranici na jednostavan način prikazuje prevlake koje mogu biti nanese na različite načine na površinu konstrukcijskog diejla ili alata. Kao dodatna mogućnost, pruža se i dodavanje potpornog sloja između prevlake i osnovnog materijala u tzv. dupleks postupku. Na taj način, površina osnovnog materijala (npr. čelika) može biti nitrirana, a potom se na nitrirani sloj može dodati prevlaka od primjerice titanijevog karbonitrida (TiCN).

### **3.2. Razlozi primjene postupaka inženjerstva površina**

Preinaka svojstava površine pomoću tankih slojeva, odnosno prevlaka naširoko se koristi u industrijskim primjenama. Ovo je područje interesantno brojnim granama suvremene industrije: proizvodnji novih dijelova, mehanici, transportu, energetici, mikroelektronici, optoelektronici, sportu, itd. Potrebna svojstva su zaštita od korozije, ili trošenja, biokompatibilnost, otpornost na vlagu i vodu, prianjanje, trajnost, katalitička aktivnost i žilavost. [11]

Kao i kod bilo koje proizvodne tehnologije, postupci inženjerstva površina također predstavljaju opasnost za okoliš, zdravlje i sigurnost. Zbog sve strožih zakona i nacionalnih i međunarodnih standarda o zdravlju i sigurnosti, nedavno je razvijen niz modernih i novih postupaka inženjerstva površina (npr. kemijsko prevlačenje iz parne faze). Iako su zdravstveni i sigurnosni problemi uključeni u već zastarjele postupke inženjerstva površina (npr. galvanizacija), u velikoj mjeri su smanjeni na minimum u novijim procesima. [12]

U idućim potpoglavljima bit će razmotreni razlozi primjene postupaka inženjerstva površina.

#### **3.2.1. Oštećivanje i trošenje površinskog sloja materijala**

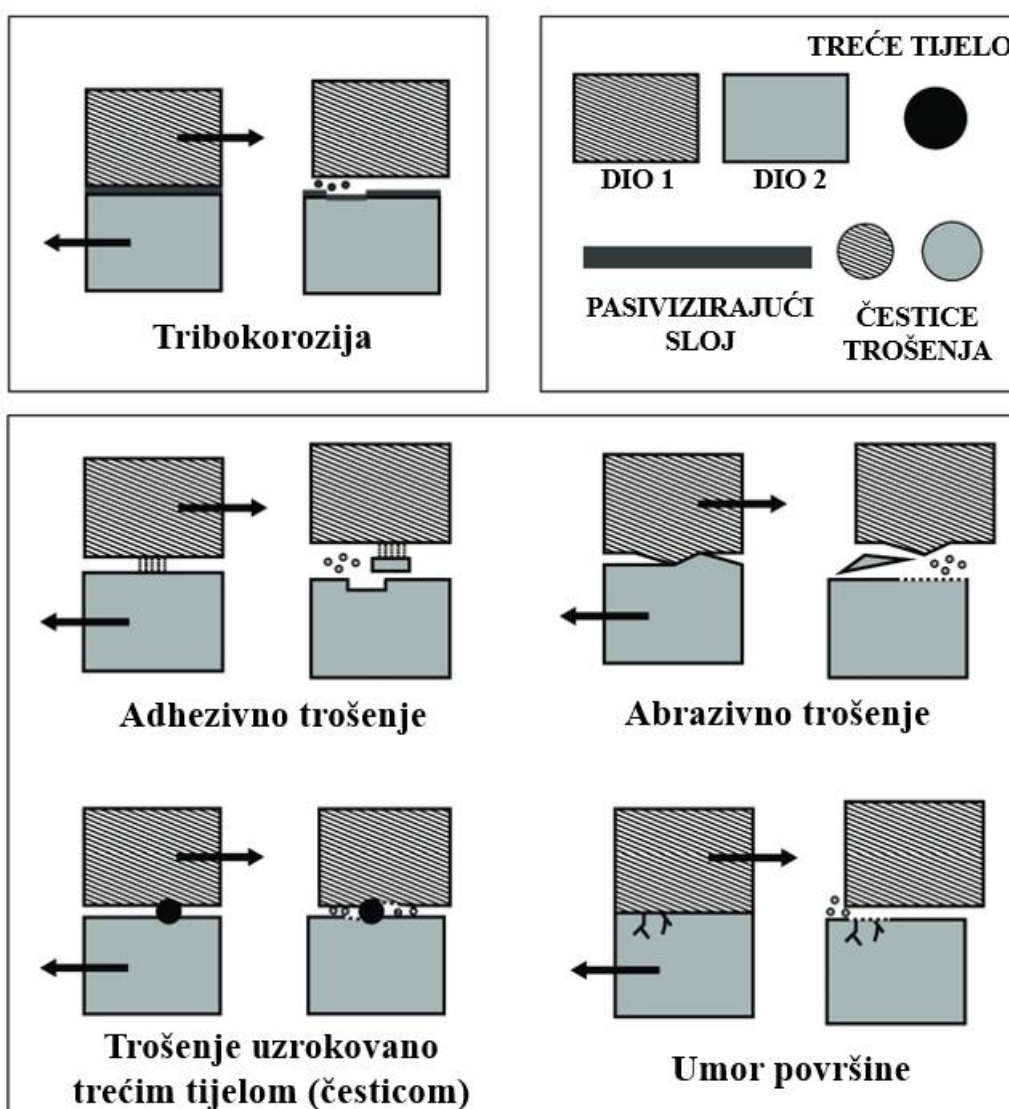
Površine dijelova i alata koje su izložene aktivnom procesu trošenja najčešće dotrajavaju prve i od njih se mogu širiti pukotine u unutrašnjost materijala .

Osnovne vrste oštećivanja zbog kojih se događa degradacija materijala jesu slijedeće [1] :

- 1) Promjena mikrostrukture i svojstava površine (može biti potaknuta npr. starenjem, toplinskim umorom ili pogrubljenjem zrna).
- 2) Plastična deformacija vanjskog sloja (najčešće zbog zaostalih naprežanja, a prati je promjena mjera te oblika).



- 3) Površinske pukotine (nastaju zbog umora materijala uslijed mehaničkih i toplinskih utjecaja).
- 4) Postupci trošenja materijala na površini (zbog abrazivnog djelovanja, tribokorozije ili adhezije, prikazuje ih Slika 4).
- 5) Nataljivanje i navarivanje (strani ili pomoćni materijali stvaraju sloj na površini alata).
- 6) Korozija (kemijski ili elektrokemijski tip korozije).



Slika 4 Osnovni mehanizmi trošenja materijala [13]

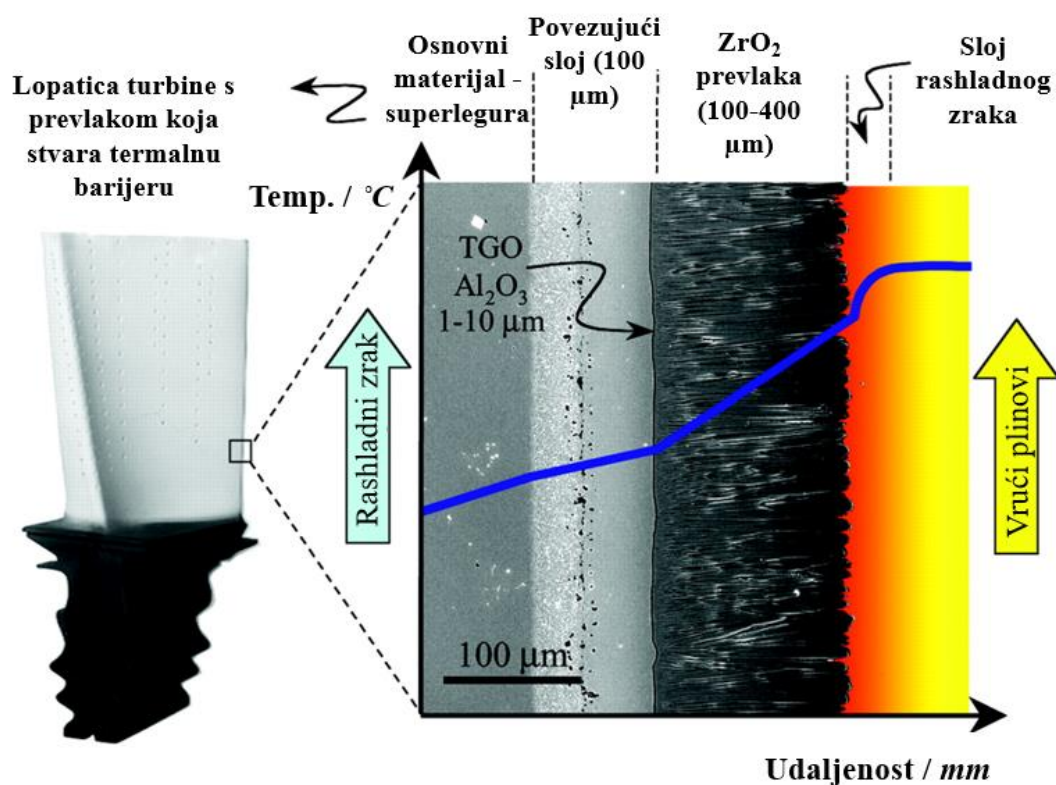
### 3.2.2. Osiguravanje funkcionalnih svojstava površine

Tablica 3 prikazuje raznolike mogućnosti kombiniranja zahtjeva pri korištenju različitih vrsta osnovnih materijala i dobivanja određenih tipova funkcija površinskih slojeva. Također, vidljiva su i brojna područja primjene u kojima inženjerstvo površina pruža značajne prednosti u odnosu na primjenu osnovnog površinski nemodificiranog materijala.

**Tablica 3 Osnovni materijali, funkcije i područja primjene inženjerstva površina [1]**

Osnovni materijal	Funkcije površinskih slojeva	Područje primjene
<ul style="list-style-type: none"> <li>- metali</li> <li>- polimeri</li> <li>- keramika</li> <li>- poluvodiči</li> <li>- staklo</li> <li>- kompoziti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- smanjenje trenja</li> <li>- otpornost na trošenje</li> <li>- otpornost na koroziju</li> <li>- atraktivan izgled</li> <li>- svojstva propusnosti</li> <li>- biokompatibilnost</li> <li>- optička svojstva</li> <li>- magnetska svojstva</li> <li>- električna svojstva</li> <li>- fotovoltaičnost</li> <li>- supravodljivost</li> <li>- mikrostrukturiranje površine</li> <li>- toplinske prepreke</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- strojogradnja</li> <li>- automobilska industrija</li> <li>- energetika</li> <li>- kemijska i petrokemijska industrija</li> <li>- građevinarstvo</li> <li>- drvena industrija</li> <li>- medicina</li> <li>- elektroindustrija</li> <li>- poljoprivreda</li> <li>- zrakoplovstvo</li> <li>- proizvodnja papira</li> <li>- precizna mehanika</li> </ul>

Jedan od primjera funkcionalnosti prevlake su turbinske lopatice u mlaznim motorima: turbinske lopatice obično su izrađene od superlegura na bazi nikla s maksimalnom radnom temperaturom između  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Međutim, temperature u turbo-mlaznom motoru mogu doseći  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri najvišoj radnoj snazi. Temperatura u turbo-ventilatorskim motorima još je viša pa tako dostiže preko  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  u komercijalnim zrakoplovima te više od  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  u vojnim zrakoplovima. Navedene radne temperature se nalaze znatno iznad raspona koji superlegure na bazi nikla mogu izdržati. Stoga, uz kontinuirane napore da se razviju bolji materijali za visoke temperature, postoji potreba za zaštitom postojećih lopatica turbina izrađenih od superlegura.



Slika 5 Toplinska barijera na lopatici turbine dobivena keramičkom prevlakom [14]

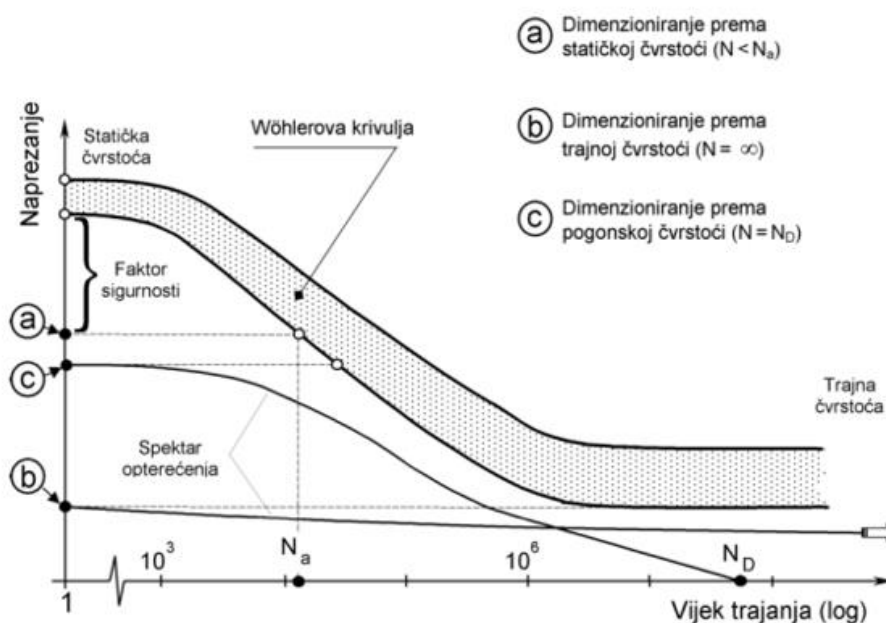
Rješenje ovog problema prikazuje Slika 5 iznad. Lopaticu turbine potrebno je zaštititi keramičkom prevlakom kako bi se izolirao materijal lopatice od vrućih plinova u turbini. Zbog mehaničkog i toplinskog opterećenja motora, jednostavna zaštita površine lopatice jednoslojnom keramičkom prevlakom nije dovoljna, već je nužno nanijeti funkcionalnu višeslojnu prevlaku primjenom više postupaka inženjerstva površine. [14]

Polazeći od te činjenice, opisani problem moguće je riješiti pomoću 4 konstrukcijska rješenja koja će dati zahtjevani temperaturni gradijent kojeg prikazuje Slika 5 [14]:

- unutarnje zračno hlađenje lopatice
- nanošenje tanke vezivne prevlake na osnovni materijal (superleguru)
- primjena nekoliko slojeva povezujuće prevlake s različitim funkcijama
- nanošenje debelog sloja keramičke prevlake  $ZrO_2$  koja služi kao toplinska barijera.

### 3.2.3. Poboljšavanje dinamičke izdržljivosti materijala

Prije približno 150 godina, potaknut učestalom pojavom lomova na osovina vlakova, Wöhler je uveo način kojim se provjerava njihovo dimenzioniranje osnovano na “dinamičkoj izdržljivosti materijala” s oznakom  $R_d$ . Jednostavnim objašnjenjem rečeno je: „Kako bi se osigurala trajnost konstrukcija pod pogonskim opterećenjima, predloženo je da osnova za dimenzioniranje bude dinamička izdržljivost materijala pri cikličkom naprezanju, koja se kao granica dinamičkog naprezanja pri umoru ne smije prekoračiti.“ Slika 6 prikazuje opisan postupak. [15]



Slika 6 Metode dimenzioniranja zasnovane na dinamičkoj izdržljivosti [15]

Umor površine je mehanizam trošenja pri kojemu je površina materijala oslabljena cikličkim naprezanjem. [16]

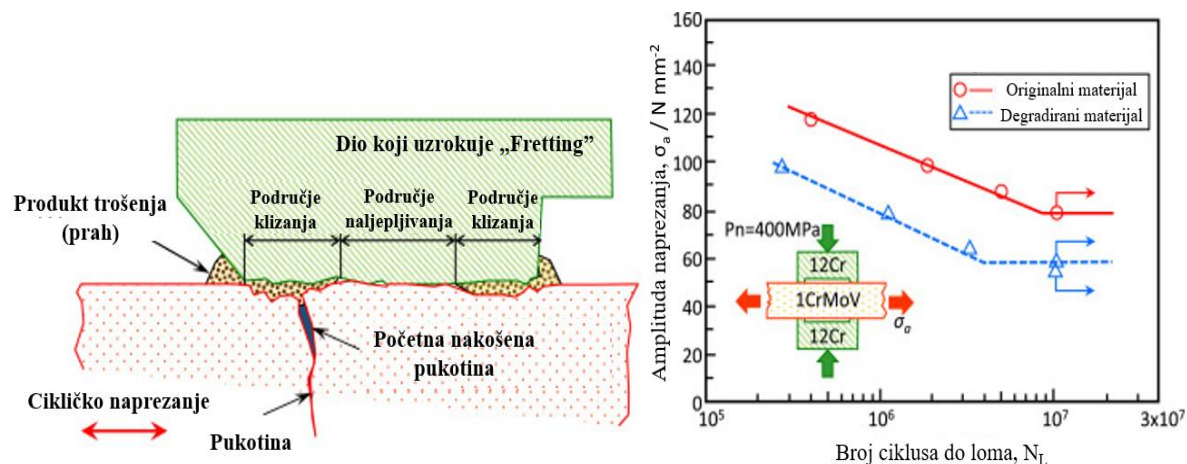
Pojava umora materijala izazvanog izjedanjem (engl. *fretting*) odnosi se na ubrzani postupak kvarenja strojnih dijelova uslijed umora površine materijala pod naprezanjima s malim pomakom zbog trenja i trošenja. Ovakav mehanizam trošenja materijala uz pojavu strujanja često se javlja u suvremenim proizvodnim granama, kao što su zrakoplovstvo, željeznički promet, nuklearna energija, itd. Legure titanija naširoko se koriste u navedenim industrijama zbog svojih vrhunskih svojstava, kao što su visoka čvrstoća te izvrsna otpornost na koroziju. Međutim, tvrdoća titanijevih legura je niska, a koeficijent trenja visok. Stoga su otpornost na trošenje i dinamička izdržljivost titanijevih legura loši. To ograničava primjenu titanijevih legura u tribološki zahtjevnim okruženjima. Trenutačno mnogo tvrdih prevlaka (poput TiN prevlake, CrN prevlake, TiSiN ili npr. TiAlN prevlake) učinkovito poboljšavaju otpornost na trošenje titanijevih legura. Međutim, zbog niske čvrstoće ovih tvrdih prevlaka, nije lagan zadatak poboljšati otpornost na „fretting“ tj. izjedanje površine materijala. Uz upotrebu premaza (CuNiIn, MoS<sub>2</sub>, Ag, itd.), trenje je vrlo nisko, što može poboljšati otpornost na umor površine uslijed pojave „frettinga“. Međutim, tvrdoća navedenih slojeva je niska i njihova trajnost je slaba, pa je stoga i poboljšanje otpornosti na umor površine ovim slojevima još uvijek nemoguće. Kao potencijalno rješenje se nameće dodavanje tvrde keramičke prevlake s podmazujućim slojevima kako bi se istovremeno poboljšala otpornost na trošenje i otpornost na umor površine. Nedavno su uspješno proizvedene kompozitne prevlake na bazi srebra (Ag-TiN) koje se koriste u području medicine. [17]

Uspješno izvedenim istraživanjem došlo se do sljedećih zaključaka:

- 1) Ag-TiN kompozitna prevlaka uspješno je proizvedena ionski potpomognutim magnetronskim raspršivanjem. Otpornost titanijeve legure na pojavu „frettinga“, tj. izjedanja površine materijala, može se poboljšati upotrebom Ag-TiN kompozitne prevlake.
- 2) Otpornost na „fretting“ Ag-TiN kompozitnih prevlaka bila je bolja nego kod čistih TiN ili Ag prevlaka. To se pripisuje činjenici da kompozitne prevlake imaju bolju čvrstoću i niži koeficijent trenja. [17]

Slika 7 prikazuje princip djelovanja „frettinga“.

Kao materijali za dijelove korišteni su čelici 1CrMoV (donji dio na slici) i 12Cr od kojeg je izrađen gornji dio (šapa) koji uzrokuje „fretting“ pri temperaturi od 500 °C i odnosu napreznja  $R = 0,05$ . [18]



Slika 7 Umor površine uzrokovan „frettingom“ (izjedanjem površine) [18]

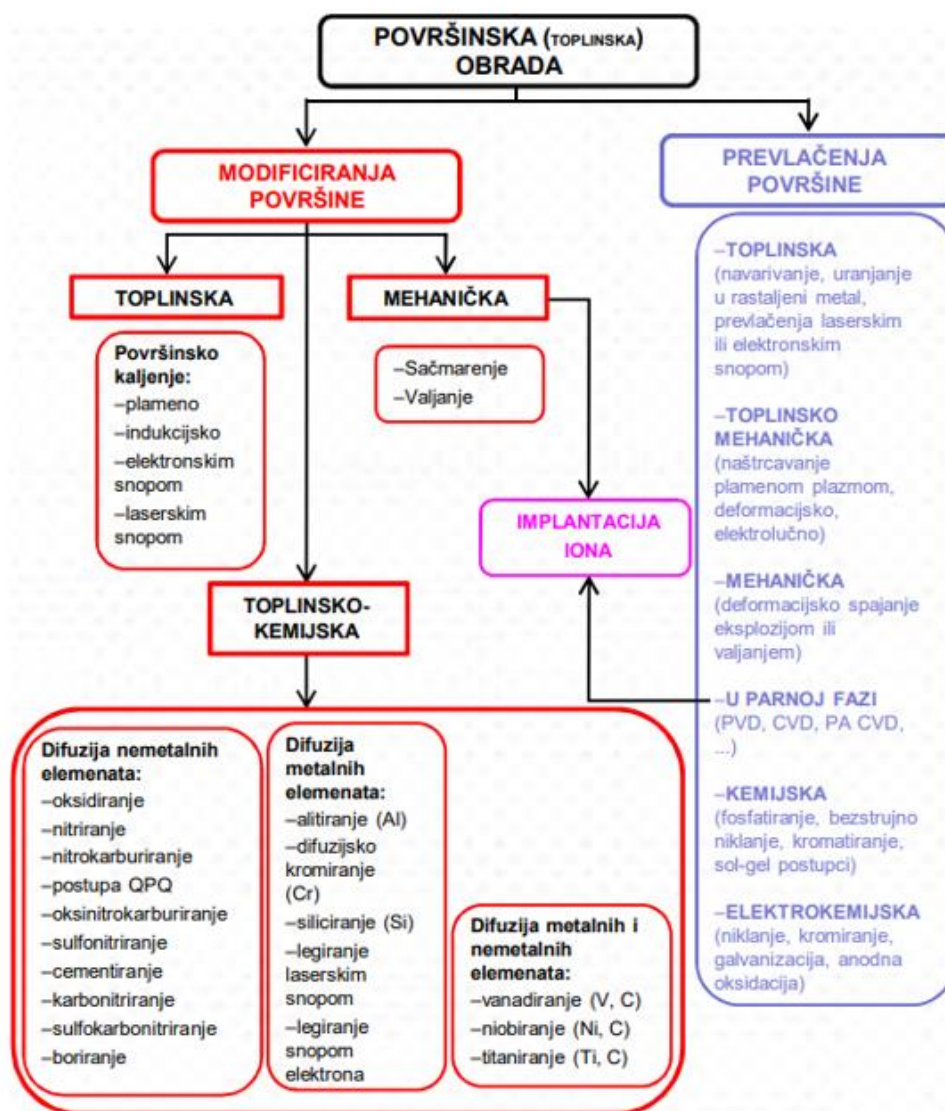
### 3.3. Podjela toplinskih postupaka inženjerstva površina

Postupci toplinske obrade metala uobičajeno se dijele na:

- toplinsku obradu čitavog volumena (tu spadaju npr. postupci žarenja ili postupci kaljenja i popuštanja).
- površinsku toplinsku obradu. [1]

U sklopu ovog rada, odnosno u eksperimentalnom dijelu, govorit će se o PACVD postupku koji pripada u površinske toplinske obrade pa će se sukladno tome i predstaviti daljnja podjela postupaka površinske toplinske obrade. Slika 8 prikazuje spomenutu podjelu.





Slika 8 Podjela postupaka površinske toplinske obrade [1]

### 3.3.1. Prevlačenja površine iz parne faze

Postupci prevlačenja površine iz parne faze podijeljeni su na:

1. PVD postupak (fizikalno prevlačenje iz parne faze).
2. CVD postupak (kemijsko prevlačenje iz parne faze).
3. PACVD postupak (plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze).

### 3.2.1.1. PVD postupak

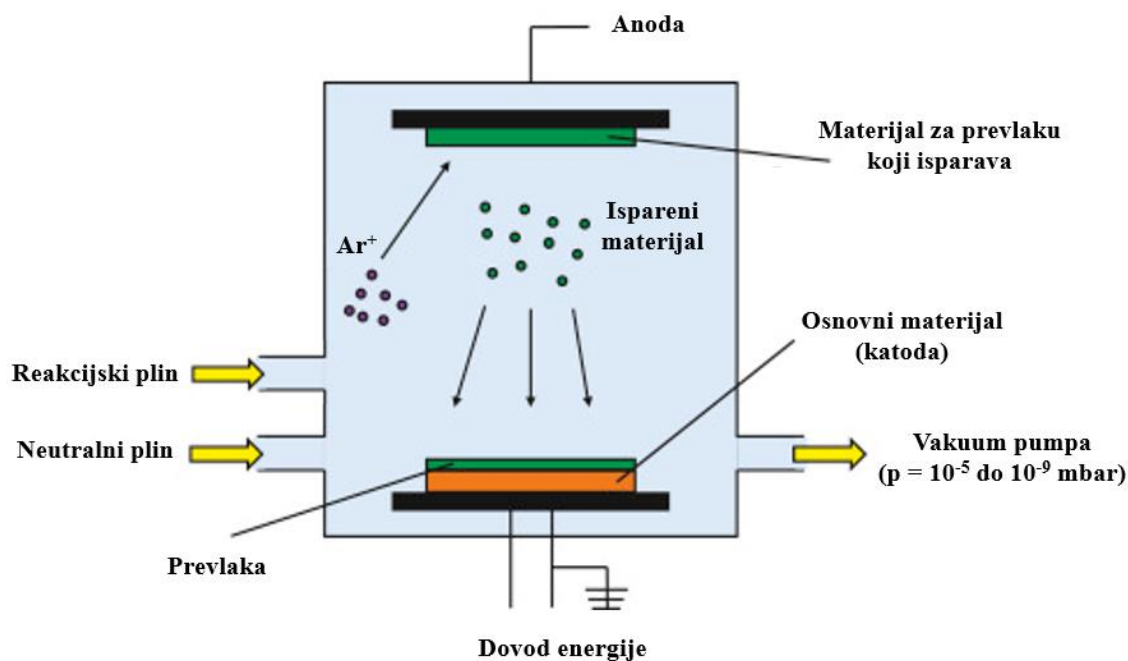
Fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD) je postupak nanošenja prevlaka metodom isparavanja koja uključuje prijenos materijala na atomskoj razini u vakuumu. Proces je po nekim svojstvima sličan CVD-u, a bitna razlika je ta što se pri PVD postupku materijal koji se taloži nalazi u krutom obliku, dok se kod CVD postupka uvodi u reakcijsku komoru u obliku pare. Proces PVD obuhvaća slijedeća četiri koraka [19]:

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

PVD postupak ima nekoliko prednosti kao što je pružanje poboljšanih svojstava prevlake u odnosu na osnovni materijal te mogućnost korištenja svih vrsta anorganskih materijala i nekih vrsta organskih materijala. Također, postupak je ekološki prihvatljiv u usporedbi s mnogim drugim procesima kao što su kemijska i elektrokemijska prevlačenja. Međutim, PVD postupak ima i neke nedostatke uključujući probleme s prevlakama na dijelovima složenih oblika i visoke troškove procesa uz nizak učinak nanošenja prevlake. Isto tako, kao nedostatak može se navesti i složenost samog postupka. [19]

Slika 9 označava shemu PVD uređaja za postupak toplinskog isparivanja metala prevlake u vakuumu. Postupak se izvodi pri temperaturama nižim od 500 °C, a postignute debljine prevlaka su do 5 μm.





**Slika 9** Shema PVD uređaja za postupak toplinskog isparivanja metala prevlake [20]

Po načinu izvedbe PVD postupka mogu se dobiti dvije različite vrste prevlaka:

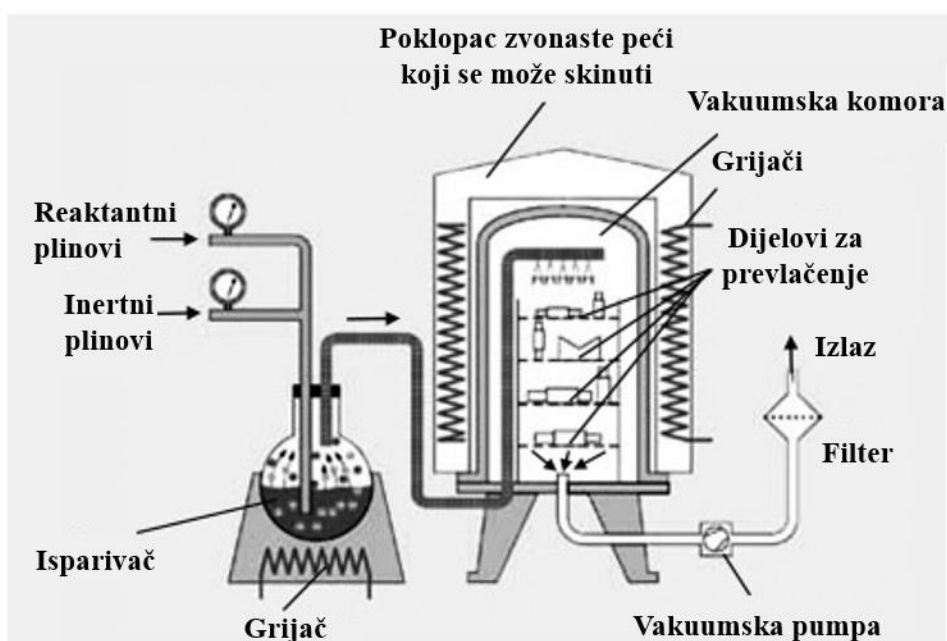
- a) prevlake nanese toplinskim isparivanjem u vakuumu - Slika 9 (npr. za električki vodljive prevlake načinjene od Ti-Au na keramičkoj podlozi ili dekorativne prevlake od srebra na polimerima).
- b) prevlake nanese magnetskim raspršivanjem u plazmi (npr. za tvrde prevlake otporne na trošenje kao što su TiN ili TiCN, samopodmazive prevlake, itd.). [1]

### 3.2.1.2. CVD postupak

Umjesto fizikalnog oblika prijenosa atoma iz kondenziranog izvora isparavanja ili izvora raspršivanja na osnovni materijal, kemijsko prevlačenje iz parne faze primarno se oslanja na isparivanje prekursora i kemijske reakcije plin-osnovni materijal za proizvodnju tankih prevlaka. Budući da su podložni termodinamičkim i kinetičkim ograničenjima, ograničenju protoka prekursora i plinova, CVD postupci općenito su složeniji od PVD postupaka. Međutim,

smjernice usvojene iz znanstvenih disciplina kao što su fizikalna kemija, prijenos topline i mase te dinamika fluida, pružile su korisnu osnovu za analizu i modeliranje ovih procesa. [21]

Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) je jedan od najčešćih procesa koji se koristi za dobivanje prevlaka na gotovo svim metalnim ili keramičkim materijalima, uključujući većinu legura i intermetalne spojeve. CVD postupak uključuje toplinsku disocijaciju prekursora, kemijske reakcije atoma metala i plinova i taloženje prevlake na površinu predmeta. Kako plinovi prolaze preko površine zagrijane podloge osnovnog materijala kapljice prevlake se talože na podlogu i međusobno povezuju u čvrstu prevlaku. Temperatura površine osnovnog materijala je ključna i može utjecati na pojavu različitih reakcija na površini predmeta i iznad nje. [19]



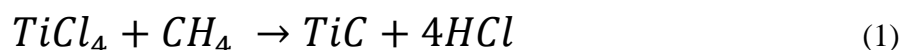
Slika 10 Shema CVD uređaja [22]

CVD postupak primjenjuje se na radnim temperaturama oko 900 °C u struji reakcijskih plinova. Oni mogu biti različiti po kemijskom sastavu pa se sukladno tome mogu postići i različite vrste prevlaka:

- karbidne (npr. SiC, TiC, VC, W<sub>2</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C...).
- nitridne (npr. TiN, BN ili ZrN).
- karbonitridne (TiCN).
- keramički slojevi (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Debljine prevlaka iznose do 10  $\mu\text{m}$ , a osnovni materijali (substrati), odnosno podloge na koje se nanose prevlake mogu biti čelici, tvrdi metali, steliti, legure nikla, bakar, kobalt, itd.

Slika 10 na prethodnoj stranici prikazuje shemu CVD uređaja kojim se može dobiti prevlaka npr. titanijevog karbida (TiC) na određenoj podlozi, a takav postupak karakterizira kemijska reakcija:

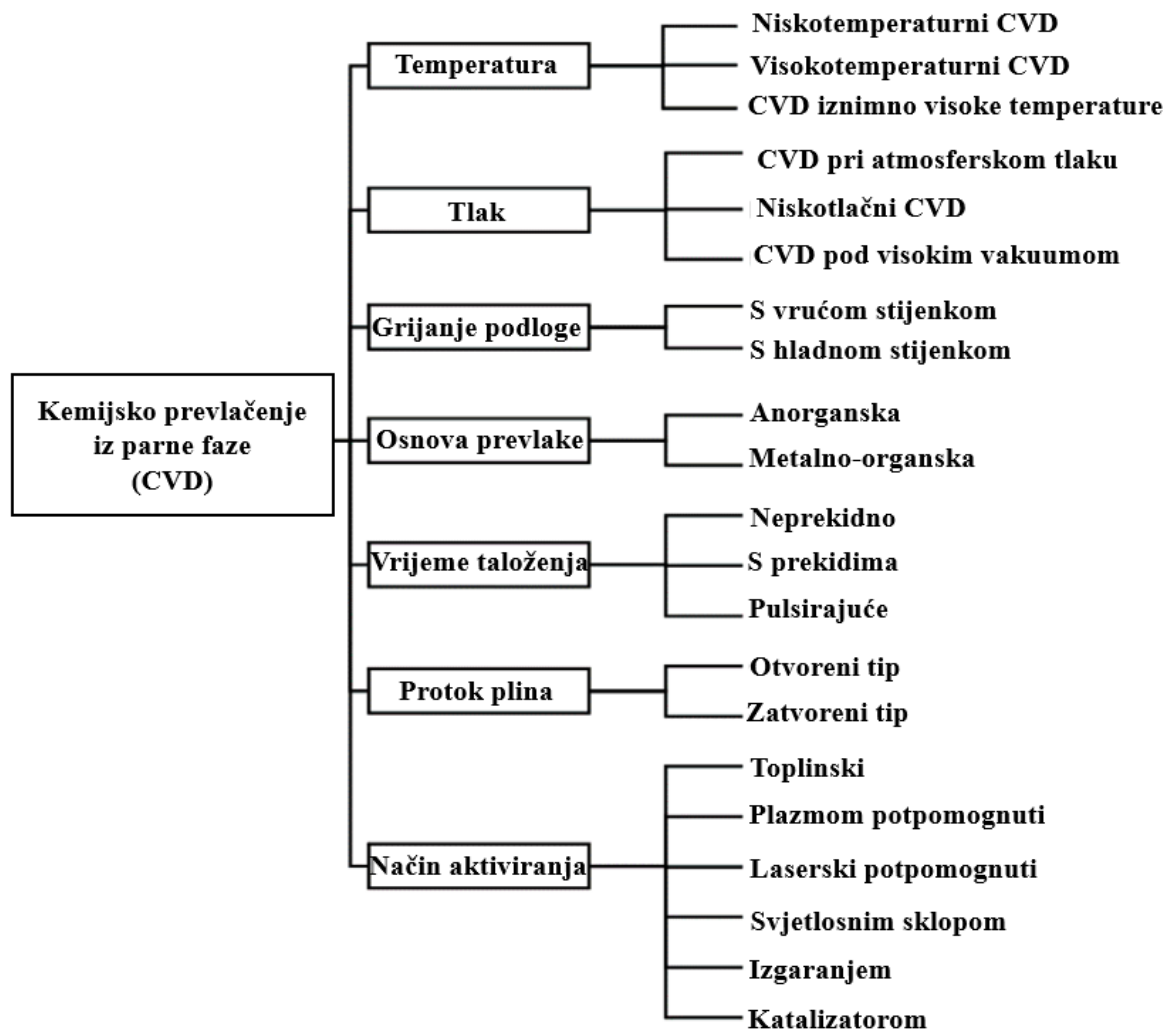


Prvotno, molekule metana ( $\text{CH}_4$ ) se sudaraju s vrućom površinom metala. Pri tome se molekule  $\text{CH}_4$  raspadaju te se oslobađaju atomi ugljika (C). Potom se oslobođeni atomi ugljika povezuju s atomima titanija (Ti) koji je oslobođen iz  $\text{TiCl}_4$  spoja. Na taj način nastaje titanijev karbid (TiC) čije se kapljice talože na površini metala, odnosno podloge. Nakon toga se skrućuju u sitnozrnatoj mikrostrukturi. Na kraju, na klicama nukleacije, prevlaka se povećava difuzijom atoma titanija i ugljika, a sama brzina rasta ovisi o procesu raspadanja molekula  $\text{CH}_4$  na njene sastavne dijelove – ione (kroz proces disocijacije). [1]

Postoje različite vrste postupaka kemijskog prevlačenja iz parne faze. Ti se postupci općenito razlikuju po načinu na koji se kemijske reakcije pokreću. CVD postupci su razvrstani prema tri različita parametra:

- a) radni uvjeti (CVD pri atmosferskom tlaku, niskotlačni CVD i CVD u ultravisokom vakuumu).
- b) fizičke karakteristike pare (CVD potpomognut aerosolom i CVD s izravnim ubrizgavanjem tekućine).
- c) grijanje podloge (CVD s vrućom stijenkom i CVD s hladnom stijenkom). [23]

Slika 11 prikazuje podjelu CVD postupaka prema više čimbenika koji određuju reakcijske uvjete za stvaranje prevlake.



Slika 11 Sistematizirana podjela CVD postupaka [24]

Svojstva osnovnog materijala (podloge) i materijala prevlake mogu se bitno razlikovati prema iznosima tvrdoće, koeficijenta toplinskog rastezanja i modula elastičnosti pa se stoga savjetuje da u takvim slučajevima debljina prevlake bude manja od 10  $\mu\text{m}$ .

Kao najbitnija stavka u pripremi CVD postupka ističe se izbor radnih parametara postupka koji treba omogućiti povoljna svojstva prevlake:

1. dobru prionljivost na podlogu
2. kompaktnu (homogenu, tj. jednoličnu) mikrostrukturu.

Prisutnost međusobne povezanosti fizičkih procesa koji se odvijaju u CVD postupku i točno određenih parametara postupka te svojstava prevlake od velikoga je značaja i upravo je

razumijevanje navedenih pojava i njihove interakcije ključno za napredovanje i poboljšavanje učinkovitosti CVD postupka.

Kao i svaki tehnološki postupak, i kemijsko prevlačenje iz parne faze ima svoje nedostatke i prednosti, koje prikazuje Tablica 4 Prednosti i nedostaci CVD postupka [1] Tablica 4.

**Tablica 4 Prednosti i nedostaci CVD postupka [1]**

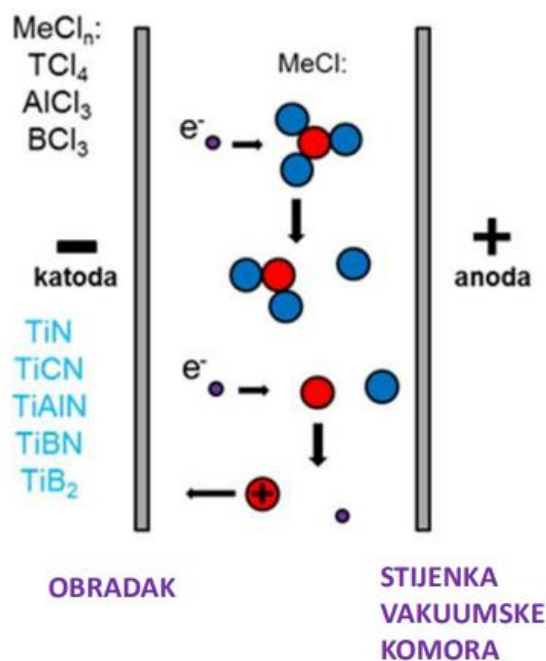
Prednosti CVD postupka	Nedostaci CVD postupka
Jeftino predčišćenje površine	Visokotemperaturni postupak (približno 900 °C)
Jednolična mikrostruktura prevlake	U većini slučajeva je potrebna dvostruka toplinska obrada
Dobro prijanjanje	Opasnost od deformacija
Niski vakuum (200 – 800 mbar)	Opasnost od zagađenja okoliša
Omogućuje prevlačenje zahtjevnih površina	Visoka cijena uređaja
Ekonomično (može se prevlačiti puno dijelova odjednom)	Tanke prevlake

CVD postupkom mogu se dobiti nešto deblje prevlake (od 1 do 10  $\mu\text{m}$  pa i više) nego PVD postupkom (od 1 do 4  $\mu\text{m}$ ), a zaostala naprezanja u prevlakama su manja. Također, kod CVD prevlaka je stupanj prionljivosti bolji jer se prevlaka veže za podlogu taloženjem i difuzijom za razliku od PVD postupka gdje se prevlaka za podlogu veže taloženjem i mehaničkim sidrenjem. Ipak, jedna od prednosti kod PVD prevlaka je sitnozrnatija mikrostruktura koja pruža i bolju mogućnost prevlačenja oštih rubova.

### 3.2.1.3. Plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze

PACVD (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), tj. plazmom potpomognuto prevlačenje iz parne faze je jedan od oblika CVD postupka prilikom kojeg je materijal koji se prevlači (podloga) izložen utjecaju jednoga ili više reakcijskih plinova, u prisutnosti plazme

(djelomično ioniziranog plina koji sadrži slobodne elektrone), koji reagiraju ili se razgrađuju na površini stvarajući prevlaku. Djelovanjem plazme povećava se brzina kemijskih reakcija na površini podloge. [25]



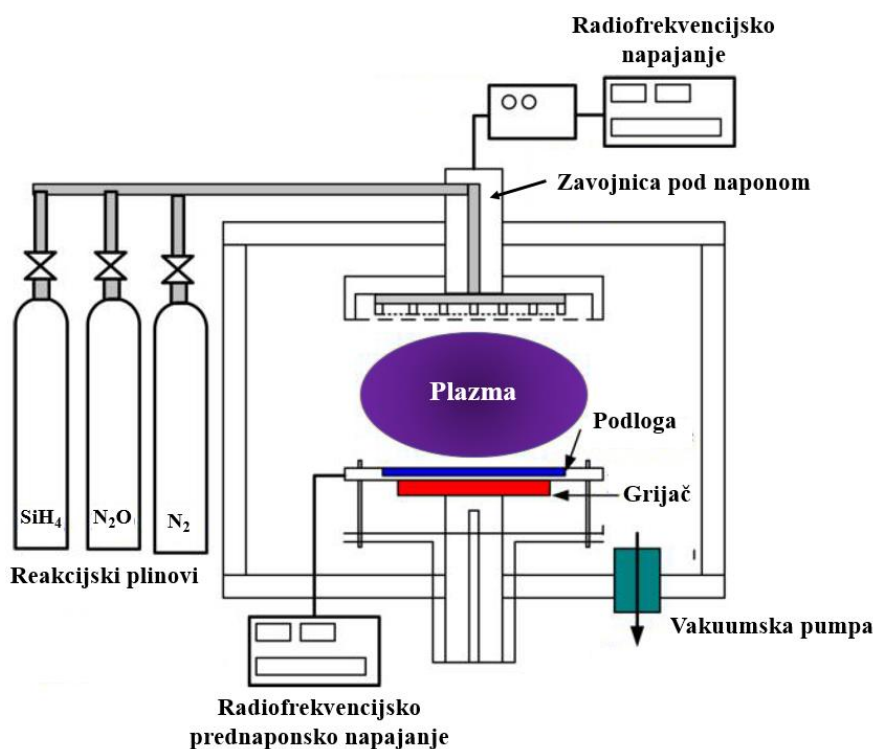
Slika 12 Princip stvaranja PACVD prevlake [1]

Kako Slika 12 prikazuje, elektroni koji putuju velikom brzinom od katode prema anodi, sudaraju se sa molekulama spojeva metala i klor. Na taj način, nastaju čisti atomi metala koji u okruženju plazme reagiraju s površinom obratka te se stvara keramička prevlaka određene debljine (npr. TiN ili TiCN).

PACVD postupak je široko prihvaćena metoda kemijskog prevlačenja iz parne faze, posebno za proizvodnju tankih prevlaka. Najvažniji razlog prihvaćanja je sposobnost obavljanja postupka na nižim temperaturama od CVD postupka. U PACVD postupku koristi se plazma koja se sastoji od ioniziranih plinova (iona), elektrona i neutralnih plinova (Ar) u osnovnom i pobuđenom stanju. Plazma se obično stvara i održava u takvom stanju primjenom istosmjernog ili visokofrekventnog napona (mikrovalne frekvencije, ultra visoke frekvencije ili radiofrekvencije) na plin niskog tlaka. Dostupni su i sustavi s atmosferskim tlakom, no oni su rjeđi jer je plazmu visokog tlaka teže održavati. U plazmi se odvijaju neelastični sudari između elektrona i molekula plina tvoreći reakcijske jedinice, kao što su pobuđeni neutralni plinovi i

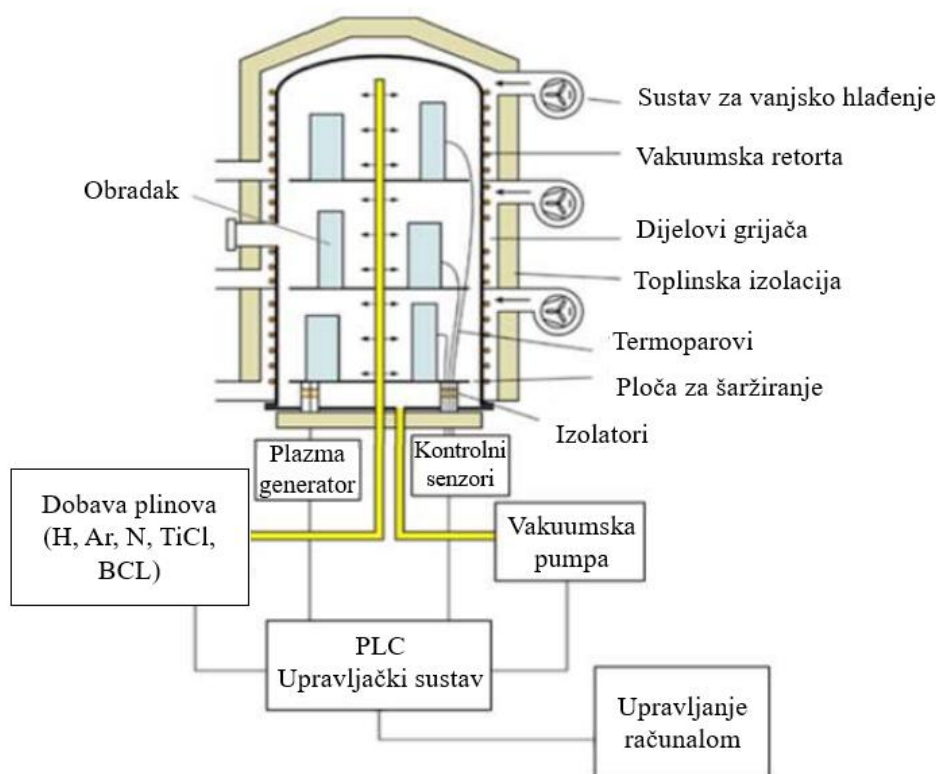
slobodni radikali, kao i ioni i elektroni. Elektroni dobivaju dovoljno energije iz primijenjenog električnog polja za stvaranje visoko reaktivnih jedinica bez značajnog povećanja temperature plina. U PACVD postupku koriste se prednosti ovakvih mehanizama za dobivanje tankih prevlaka uz korištenje nižih radnih temperatura. [26]

Upravo ta činjenica, što se kao izvor aktivacijske energije u postupku koristi plazma, a ne velika količina toplinske energije, je glavna razlika PACVD postupka i uobičajenog CVD postupka. Sukladno tome, niže temperature tijekom provođenja postupka omogućuju i prevlačenje onih materijala čija mehanička svojstva bi se znatno pogoršala ako se izlože visokoj temperaturi.



Slika 13 Pojednostavljeni prikaz PACVD uređaja [27]

Slika 13 pruža uvid u jednostavan shematski prikaz PACVD uređaja, a Slika 14 prikazuje PACVD uređaj koji se koristi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Na slici su označeni dijelovi uređaja RÜBIG GmbH Type PC 70/90.



Slika 14 PACVD uređaj na Fakultetu strojarstva i brodogradnje s označenim dijelovima [1]

Ovisno o različitim plinskim atmosferama iz prekursora  $\text{TiCl}_4$ , dobivaju se i različite vrste prevlaka:  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiB}$ ,  $\text{TiBN}$ . Tablica 5 prikazuje sastav plinskih atmosfera za određene vrste prevlaka.

Tablica 5 Sastavi plinskih atmosfera pri dobivanju pojedinih prevlaka [1]

Sastav plinova	Prevlaka
$\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{TiCl}_4 + \text{N}_2$	$\text{TiN}$
$\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{BCl}_3$	$\text{TiBN}$
$\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3$	$\text{TiB}_2$

Kao i kod ostalih postupaka toplinske obrade kod PACVD postupka prevlačenja površina postoje određeni parametri čijim se reguliranjem može utjecati na svojstva prevlake. U Tablica 6 ispod navedeni su spomenuti parametri.



Tablica 6 Osnovni parametri PACVD postupka [28]

Oznaka svojstva	Opis	Mjerna jedinica
$P$	snaga napajanja PACVD sustava	W
$q_v$	volumni protok plinova	$m^3 / s$
$p$	tlak u komori	Pa
$T$	temperatura provedbe prevlačenja	$^{\circ}C$
$L$	razmak između raspršivača plazme (katoda) i obratka (anoda)	mm

#### 4. PRIMJERI PRIMJENE PREVLAKA NA NEHRĐAJUĆIM I ALATNIM ČELICIMA

Austenitni nehrđajući čelici su izvanredni za brojne primjene zbog svoje nevjerojatno niske razine gubitka mase zbog korozije uslijed visoke količine kroma i nikla u kemijskom sastavu. Oba kemijska elementa pospješuju stvaranje površinskog zaštitnog sloja koji ima raspored stabilnih i odvojenih oksidnih slojeva (npr.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Zbog svojih povoljnih svojstava, austenitni nehrđajući čelici koriste se u prehrambenoj, medicinskoj i nuklearnoj industriji. Također, primjenjuju se i u proizvodnji vodenih turbina. Neka od njihovih lošijih mehaničkih svojstava (općenito niska granica tečenja i niska tvrdoća) baš kao i umjereno dobra tribološka svojstva (slaba otpornost na trošenje) ograničavaju njihovu potencijalno još širu upotrebu. Razne vrste prevlaka na nehrđajućim čelicima upotrebljavaju se s ciljem poboljšanja svojstava kao što su optička, električna, tribološka, kemijska i biološka svojstva. Za zahtjevnije radne uvjete, bitne su prevlake koje unaprjeđuju otpornost na trošenje, smanjuju trenje i povećavaju otpornost na koroziju. Zbog toga se i danas kontinuirano razvijaju novi postupci inženjerstva površina i poboljšavaju postojeći kako bi se nehrđajući čelici mogli primjenjivati u situacijama gdje se istovremeno traži visoka razina otpornosti na koroziju i otpornost na trošenje. [29]

Postoji mnogo postupaka modificiranja površina i isto tako se različite vrste prevlaka na nehrđajuće čelike. Na idućoj stranici prikazana je Tablica 7 u kojoj se vidi desetak različitih postupaka modificiranja površine i nanošenja prevlaka na nehrđajuće čelike kojima se poboljšavaju različita uporabna svojstva.

**Tablica 7 Razni postupci modificiranja i prevlačenja površine nehrđajućih čelika [29]**

<b>Postupak modificiranja ili prevlačenja površine</b>	<b>Vrsta prevlake</b>	<b>Tvrdoća prevlake</b>	<b>Debljina prevlake</b>
Niskotemperaturno nitriranje	DLC prevlaka + nitridni sloj	2336 HV	5 $\mu\text{m}$
Niskotemperaturno nitriranje	Nitridni sloj	1162 HV	5 $\mu\text{m}$
Toplinsko naštrcavanje HVOF	Sloj dobiven postupkom HVOF ili u kombinaciji s Ni-Al prevlakom	450 HV	595 $\mu\text{m}$
Sol-gel postupci	Hidrooksiapatitna prevlaka	/	72 $\mu\text{m}$
Navarivanje	Kobaltna prevlaka	/	3500-5500 $\mu\text{m}$
Laserski postupci	Grafitne prevlake	200-500 HV	100 $\mu\text{m}$
Prevlačenje atomskim slojevima	Aluminij / titanij prevlake	/	0,420 $\mu\text{m}$
Ultra-mikro utiskivanje	Intermetalne prevlake	1733 HV	8-10 $\mu\text{m}$
Plazmatsko nitriranje	Difuzijski nitridni sloj	800-1000 HV	70 $\mu\text{m}$
Niskotemperaturno cementiranje	Plazmom potpomognuta cementirana prevlaka	1030 HV	30 $\mu\text{m}$

U idućim potpoglavljima bit će navedeni primjeri prevlaka na austenitnim nehrđajućim čelicima dobivenih nekim od navedenih postupaka.

#### 4.1. Tribološka svojstva kompozitne prevlake na bazi keramike ( $\text{TiB}_2$ ) nanosene na nehrđajući čelik X5CrNi18-10 postupkom TIG navarivanja

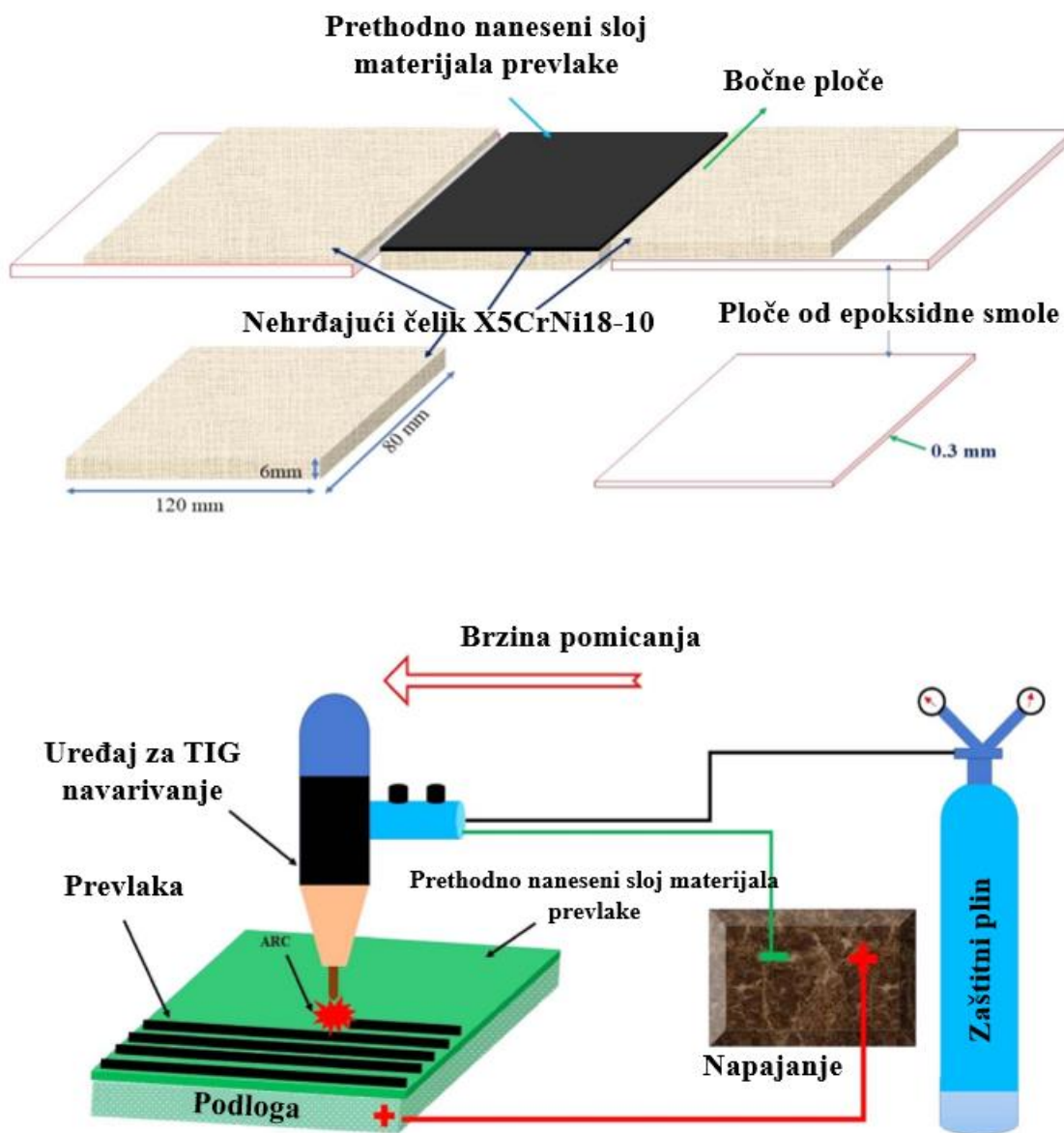
Austenitni nehrđajući čelik X5CrNi18-10 naširoko se koristi u raznim sektorima kao što su nuklearna, kemijska, naftna i plinska industrija zbog svoje izvrsne mehaničke čvrstoće, žilavosti i otpornosti na koroziju. Međutim, zbog niske površinske tvrdoće i slabe otpornosti na trošenje, ima ograničenu upotrebu u nekoliko industrijskih grana, kao što su strojogradnja, prehrambena industrija, medicina i područja izrade nuklearnih reaktora. Stoga, za povećanje tvrdoće i otpornosti na trošenje ovog nehrđajućeg čelika nužni su neki postupci prevlačenja površine. Postoji nekoliko postupaka koji poboljšavaju spomenuta svojstva, kao što je navarivanje laserskim snopom, navarivanje elektronskim snopom (EBM) i TIG navarivanje (engl. GTA). Postupak laserskog navarivanja jedan je od najvažnijih postupaka koji se koriste u inženjerstvu površina, a njime se dobiva dobro metalurško povezivanje između podloge i materijala za navarivanje. Međutim, zbog visoke cijene nije financijski isplativo. Postupak navarivanja elektronskim snopom najskuplji je među svim metodama navarivanja budući da je cijena opreme gotovo dvostruko veća od cijene laserske opreme, a za radne uvjete potreban je i vakuum. U usporedbi sa spomenutim postupcima, postupak dobivanja prevlaka TIG navarivanjem posebno je obećavajući postupak. Postoje određeni nedostaci prevlačenja TIG navarivanjem, kao što je nemogućnost nanošenja tankih prevlaka zbog velikog stvaranja topline, a također se i javljaju zaostala naprezanja zbog vrlo visoke temperature i velike brzine skrućivanja navarenog sloja. Uz navedene nedostatke, postupak TIG navarivanja ima brojne povoljne značajke, kao što je sitnozrnata mikrostruktura prevlake i jaka metalurška veza između obratka i prevlake pa je zato često korišten za izradu tvrdog debelog površinskog sloja. TIG navarivanje je ekonomičnije od ostalih naprednih postupaka navarivanja zbog povoljnih tehnoloških karakteristika kao što su laka dostupnost, niska cijena, niska ulaganja i niski troškovi održavanja. [30]

Navarivanjem se mogu na površinu nanijeti kompozitne prevlake. Kombinacija metalne matrice niže tvrdoće i ojačala od keramičkih čestica visoke tvrdoće daje vrlo dobra svojstva visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje. Nekoliko keramičkih materijala, kao što su (WC) volframov karbid, (SiC) silicijev karbid, (TiN) titanijev nitrid (TiC) titanijev karbid, ( $\text{TiB}_2$ ) titanijev diborid i mnogi drugi keramički materijali uspješno se koriste sa i bez matičnog materijala za poboljšanje triboloških svojstava podloge. Kao tvrda faza koriste se keramički materijali koji imaju dobra mehanička, tribološka, korozijska i električna svojstva, a za bolje prijanjanje koristi se mekša matrica; oba materijala osiguravaju učinak poboljšavanja svojstava

podloge nakon prevlačenja. Kompoziti koji sadrže titanij kao matricu često se koriste za poboljšanje otpornosti na trošenje, visoke specifične čvrstoće, otpornosti na koroziju i tvrdoće.  $TiB_2$  ima bolja mehanička i toplinska svojstva od ostalih keramičkih materijala, uključujući visoku tvrdoću (3400 HV), stabilna kemijska svojstva, visoku otpornost na trošenje i visoko talište (do 3200 °C). Zbog velike tvrdoće, otpornosti na trošenje i stabilnosti na visokim temperaturama,  $TiB_2$  prevlake se obično koriste za produljenje životnog vijeka industrijske opreme koja radi u uvjetima trošenja suhim klizanjem te za frontalne stijenke u fuzijskim reaktorima.

Kao podloga u primjeru iz reference [30] korištena je ploča od nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 dimenzija 120 mm · 80 mm · 6 mm (kemijskog sastava: 0,059 %C, 0,21 %Si, 18,17 %Cr, 1,29 %Mn, 0,039 %P, 8,05 %Ni, 0,004 %S, a ostatak čini Fe). Ploča od nehrđajućeg čelika izrezana je uz pomoć abrazivne ploče i izbrušena brusilicom. Čelične ploče su polirane su brusnim papirom SiC zrnatosti #220 da se ukloni oksidni sloj i očišćene acetonom da se uklone prljavština i masnoća.  $TiB_2$  i Ti prahovi 99 %-tne čistoće korišteni su za prevlačenje (veličina čestica bila je manja od 10  $\mu$ m, proizvođač Sigma Aldrich®). Uzeta su tri sastava praha: 85 %  $TiB_2$  + 15 % Ti, 75 %  $TiB_2$  + 25 % Ti i 65 %  $TiB_2$  + 35 % Ti; koji su pomiješani sa otopinom koja se sastojala od 5 % polivinil alkohola (PVA) i 95 % destilirane vode u obliku polučvrste paste. Polučvrsta  $TiB_2$ -Ti pasta nanosena je na podlogu kako bi se dobio sloj debljine 0,3 mm. Debljina polučvrste paste  $TiB_2$ -Ti kontrolirana je na oko 0,3 mm kao što je prikazuje Slika 15. Konačno, uzorak se prirodno sušio 48 sati kako bi se uklonila vlaga prisutna unutar sloja. Uređaj za TIG navarivanje (Niko-200-amp) korišten je za taljenje prethodno nanesenih prahova Ti- $TiB_2$  na nehrđajućem čeliku. Razmak između prethodno postavljenog sloja praha (Ti- $TiB_2$ ) i volframove elektrode održavan je na 3 mm tijekom eksperimenta kako bi se osigurao homogeni luk. Električni luk iz volframove elektrode imao je istosmjerni polaritet konstantne vrijednosti. Brzina pomicanja mlaznice TIG navarivanja poluautomatski je regulirana pokretnim strojem. Shematski dijagram procesa prevlačenja TIG navarivanjem prikazuje Slika 15.

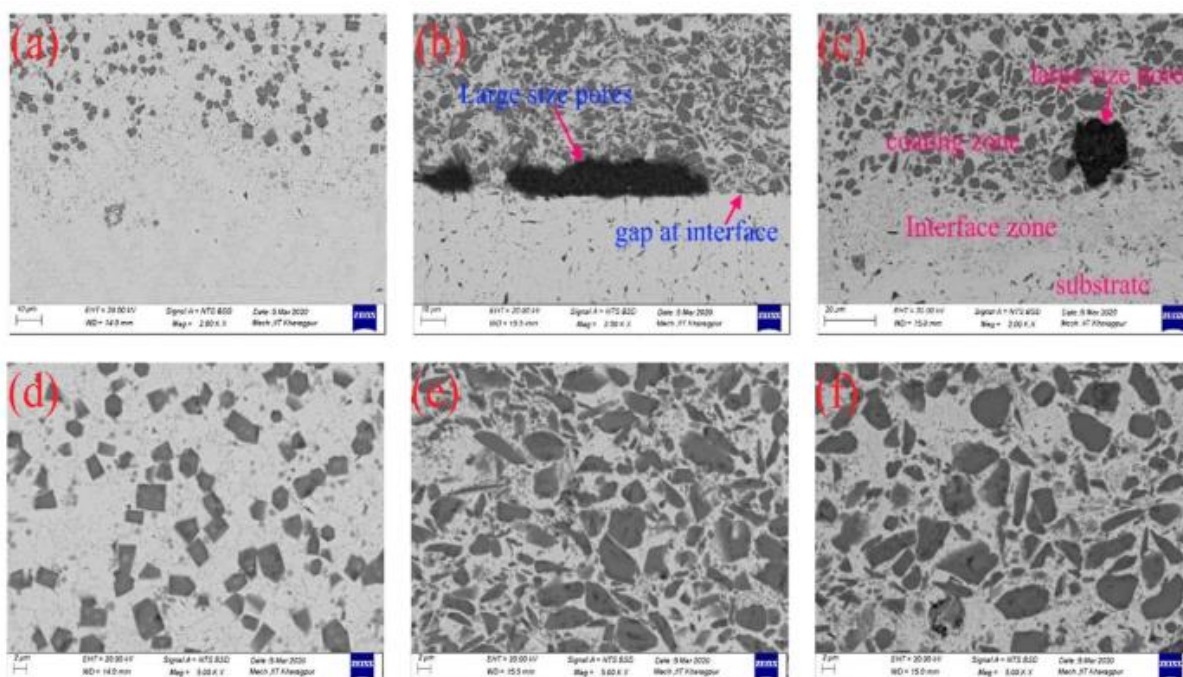
Također, u ovom istraživanju, tri različita sastava praha za dobivanje prevlake prethodno su postavljena na podlogu triju ploča. Za vrijeme prevlačenja, koristile su se tri različite jačine električne struje (70 A, 80 A i 90 A) s tri brzine pomicanja električnog luka, (1,1  $mm\ s^{-1}$ , 1,5  $mm\ s^{-1}$  i 1,9  $mm\ s^{-1}$ ). U opisanom pokusu, ukupno je devet staza navareno na svaku prethodno premazanu ploču. Kao zaštitni plin korišten je argon s protokom od 10  $l\ min^{-1}$  kako bi se spriječila oksidacija rastaljenog bazena prevlake.



Slika 15 Priprema i shema postupka prevlačenja TIG navarivanjem [30]

Slika 16 prikazuje mikrostrukturu uzoraka obrađenih s jačinom struje od 80 A, s brzinom posmaka mlaznice od  $1,1 \text{ mm s}^{-1}$  i različitim sastavima paste ( $85 \% \text{ TiB}_2 + 15 \% \text{ Ti}$ ,  $75 \% \text{ TiB}_2 + 25 \% \text{ Ti}$  i  $65 \% \text{ TiB}_2 + 35 \% \text{ Ti}$ ). Utvrđeno je kako se debljina prevlake smanjuje kako se smanjuje sadržaj  $\text{TiB}_2$  u prahu za dobivanje prevlake. Upravo je na dijelovima slike od a) do c) vidljivo kako smanjenje masenog postotka  $\text{TiB}_2$  rezultira smanjenjem debljine prevlake. Visoka temperatura tališta  $\text{TiB}_2$  zahtijeva veliki unos topline, a to posljedično znači kako se s

povećanjem količine  $TiB_2$  također značajno povećava i količina topline koju je potrebno unijeti u navar. Konstantna jakost struje (80 A) ne daje dovoljno topline za taljenje praha koji sadrži 85 %  $TiB_2$  dok ova struja uspješno tali prah s 65 %  $TiB_2$ . Kao što je prikazano na slici u dijelovima a), b), d) i e) prah  $TiB_2$  ostaje u pravokutnom i šesterokutnom obliku zbog nedovoljnog unosa topline koja je potrebna za rastaljivanje, dok se na c) i f) dijelovima slike vidi pravilan igličasti oblik zrna  $TiB_2$  pri masenom udjelu od 65 %  $TiB_2$  i 35 % Ti.



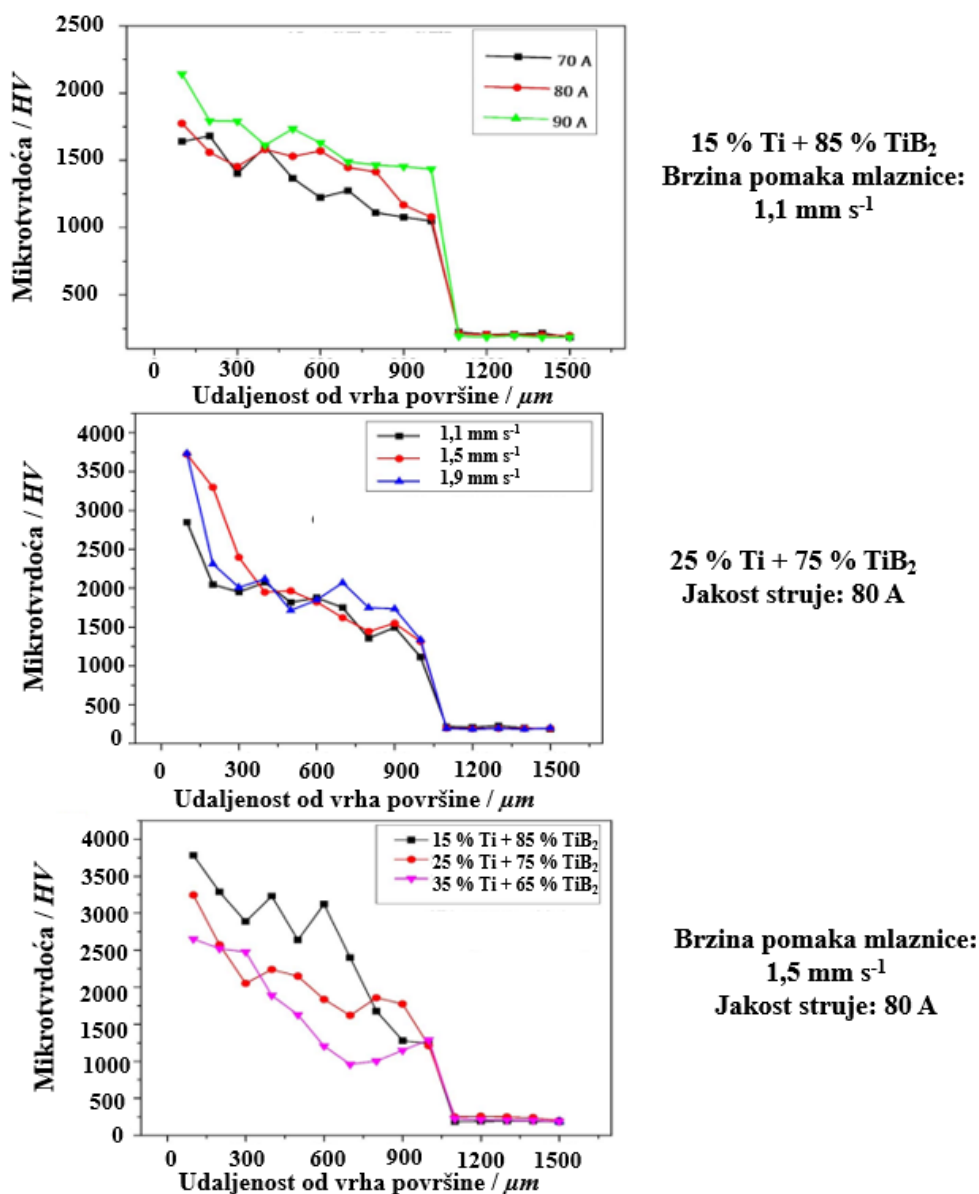
**Slika 16 SEM prikazi mikrostrukture kompozitne Ti-  $TiB_2$  prevlake za različite masene udjele faza pri istim parametrima postupka [30]**

Također, u mikrostrukтури kompozitne prevlake otkrivene su poroznosti u samoj zoni prevlake pri nižoj vrijednosti jačine struje. Sadržaj  $TiB_2$  smanjuje se s povećanjem jakosti struje obrade, što dovodi do smanjenja debljine prevlake.

Nalazi rendgenske difrakcije (XRD) pokazuju da se kompozitne prevlake sastoje uglavnom od slijedećih faza:  $TiB_2$ , TiB, Ti,  $Fe_3C$ ,  $B_4C$  i NiTi. Prisutnost elemenata B, C, Ti, Cr, Mn, Fe i Ni u prevlaci ispitana je pomoću energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS).

Maksimalna vrijednost mikrotvrdoće kompozitne prevlake Ti- $TiB_2$  povećana je u rasponu od 1639 HV<sub>0,1</sub> do 3781 HV<sub>0,1</sub>, dok je mikrotvrdoća podloge izrađene od austenitnog nehrđajućeg

čelika X5CrNi18-10 iznosila 194 HV<sub>0,1</sub>. Utvrđeno je da je najveća tvrdoća prevučenog uzorka 19 puta veća od tvrdoće podloge, što ovisi o sadržaju TiB<sub>2</sub> i uvjetima obrade, kako prikazuje Slika 17 [30]

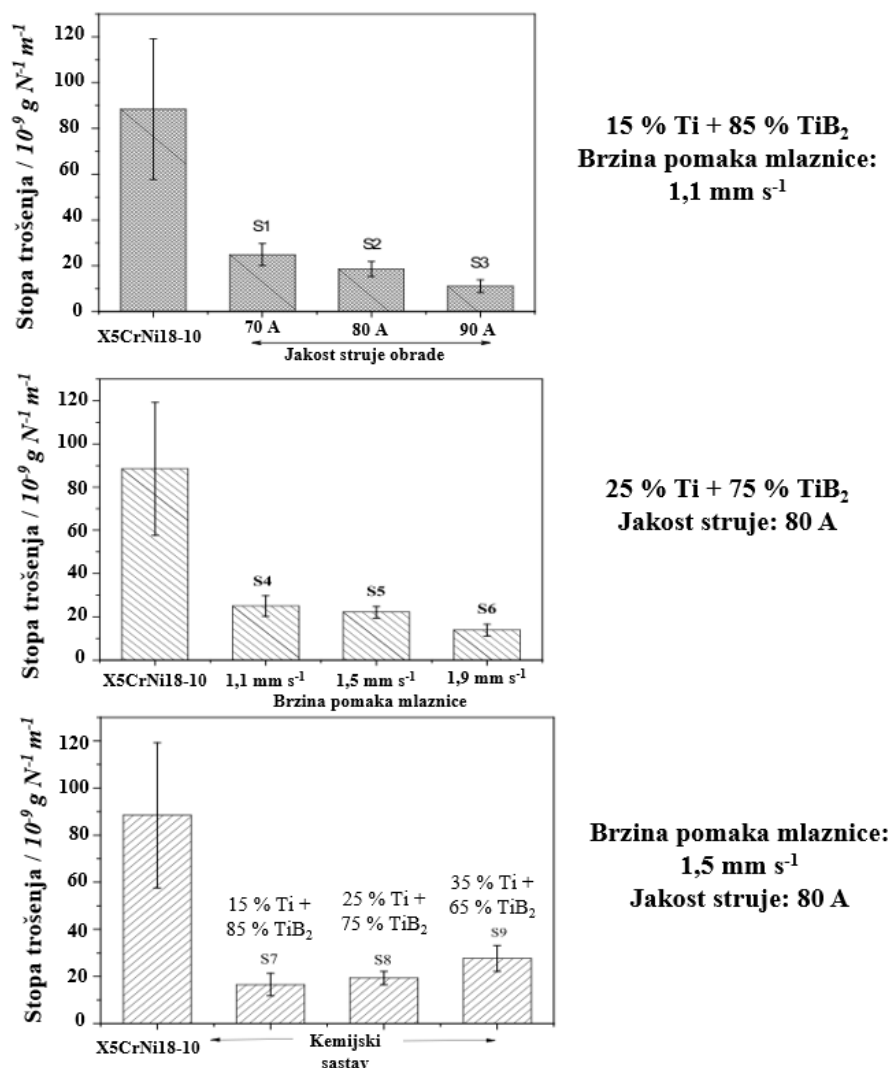


Slika 17 Mikrotvrdoća kod Ti-TiB<sub>2</sub> prevlaka u ovisnosti o promjeni parametara postupka [30]

U uvjetima ispitivanja trošenja pri suhom klizanju, kompozitna prevlaka Ti-TiB<sub>2</sub> pokazala je visoku otpornost na trošenje u usporedbi s nehrđajućim čelikom X5CrNi18-10. Uz konstantnu brzinu pomaka mlaznice i kemijski sastav, prosječna stopa trošenja se smanjuje s povećanjem jakosti struje obrade. Također, utvrđeno je kako se prosječna stopa trošenja smanjuje kako se



brzina pomaka mlaznice povećava, dok kemijski sastav i jačina struje obrade ostaju istu. Kako sadržaj  $\text{TiB}_2$  raste, stopa trošenja opada u slučaju dok se istovremeno jakost struje obrade i brzina skeniranja ne mijenjaju. Prosječna stopa trošenja prevučenih uzoraka kreće se u rasponu od  $11,09 \cdot 10^{-9} \text{ g N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  do  $27,63 \cdot 10^{-9} \text{ g N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , a te podatke prikazuje Slika 18, dok je prosječna stopa trošenja nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 bez prevlake iznosila je  $88,414 \cdot 10^{-9} \text{ g N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . [30]



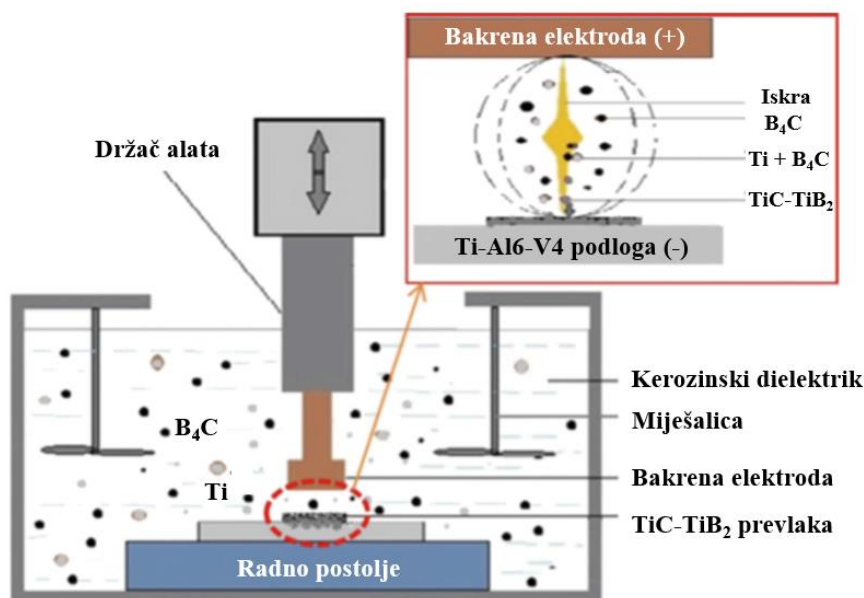
**Slika 18** Stope trošenja X5CrNi18-10 podloge i Ti-TiB<sub>2</sub> prevlaka u ovisnosti o promjeni parametara postupka [30]

U prikazanom istraživanju [30] utvrđeno je da se prosječna stopa trošenja uzoraka nehrđajućeg čelika s Ti-TiB<sub>2</sub> prevlakom poboljšala 8 puta u usporedbi s neprevučenom površinom čelika X5CrNi18-10. Ovo saznanje može biti primjenjeno u budućnosti u proizvodnji automobilskih

i mehaničkih dijelova od nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10, koji su izloženi teškim uvjetima trošenja.

#### 4.2. Prevlačenje austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 kompozitnom prevlakom TiC-Cu postupkom elektroerozije (EDC)

Postupak prevlačenja elektroerozijom (engl. EDC-*Electrical Discharge Coating*) je u suvremenoj industrijskoj primjeni važna metoda prevlačenja materijala koja je jedna od mogućnosti koju pruža uređaj za elektroeroziju (engl. EDM - *Electrical Discharge Machine*). Navedeni uređaj se koristi za poboljšanje kemijskih i mehaničkih svojstava površine obratka. Zbog električne iskre izazvane između elektrode alata i obratka, materijal s elektrode alata erodira i stvara prevlaku na površini radnog komada postupkom taljenja i skrućivanja kroz sloj plazme. Uz jednostavnost opreme i mehanizma postupka, EDC postupak ima sve predispozicije kako bi postao ekonomična i štedljivija alternativa različitim postupcima prevlačenja metalnih materijala. Princip postupka EDC pokazuje Slika 19 [31]



Slika 19 Princip djelovanja postupka EDC na prevlačenje površine [32]

U EDC postupku, iznimno visoka temperatura (od 8000 °C pa sve do 12 000 °C) koristi se za taljenje materijala elektrode kojim se prevlači površina obratka. EDC postupkom se također mogu prevlačiti površine svih vrsta električki vodljivih materijala, posebno materijala koji su

izuzetno zahtjevni za strojnu obradu, kao što su volframov karbid i silicijev karbid. EDC postupak ima sličan mehanizam djelovanja na metalni materijala kao i EDM postupak jer je iz njega proizašao. Tijekom EDC postupka, elektroda je spojena na anodu (pozitivni ulaz), a obradak je spojen na katodu (negativni ulaz). Tijekom stvaranja iskri u električnoj eroziji, toplinska energija iskre uzrokuje raspadanje dielektrične tekućine i pretvara je u sloj plazme. Kako se troši više energije, tako se uspostavlja plazmatski kanal i iskra prolazi kroz najbliže točke između elektrode i obratka. Energija koju stvara iskra stvara ekstremnu toplinu koja se oslobađa i tali te potom uzrokuje isparavanje materijala obratka u plazmatskom kanalu. Nakon iskrenja, plazmatski kanal se raspada, a rastaljeni materijal elektrode ili dielektrična tekućina stvara prevlaku na površini obratka. Tijekom pojave svake pojedinačne iskre, materijal prevlake na površini obratka se skrućuje brzim hlađenjem (gašenjem) zbog niže temperature dielektrične tekućine. [32]

Provedena su brojna istraživanja u području prevlačenja površine EDC postupkom kako bi se poboljšala površinska svojstva. U industrijskoj primjeni usvojena su EDC prevlačenja:

- ugljičnog čelika brončanom prevlakom
- brzoreznog čelika prevlakom od volfram karbida
- alatnog čelika oznake X153CrMo12 prevlakama od TiC, WC ili Co
- ugljičnog čelika C45 prevlakom titanijevog karbida (TiC)
- ugljičnog čelika C40 kompozitnom prevlakom W-Cu

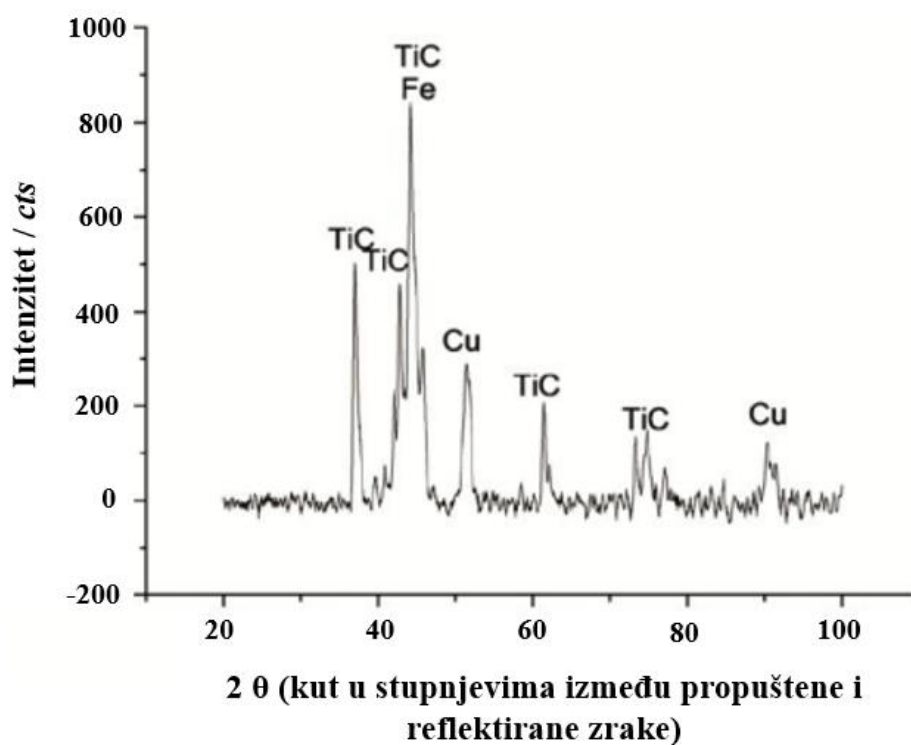
Tablica 8 ispod prikazuje tip dielektrične tekućine i vrstu elektrode koji su preporučeni pri provođenju EDC postupka prevlačenja za austenitni nehrđajući čelik X5CrNi18-10 i ugljični čelik C22.

**Tablica 8 Tipovi dielektrične tekućine i vrste elektrode kod EDC postupka prevlačenja [32]**

Materijal obratka	Tip dielektrične tekućine	Vrsta elektrode
X5CrNi18-10	Shell Paraol 250	Ti-C
C22	EDM ulje	WS <sub>2</sub> -Cu

U ovom primjeru prevlačenja, dobiven je uzorak s gornje površine prevlake obrađene vršnom strujom od 2 A. Kemijski sastav površinskog sloja ispitan rendgenskom difrakcijom (engl. *XRD* – *X-Ray Diffraction*) prikazuje Slika 20. Iz analize uzorka otkriveno je da su TiC i Cu glavne

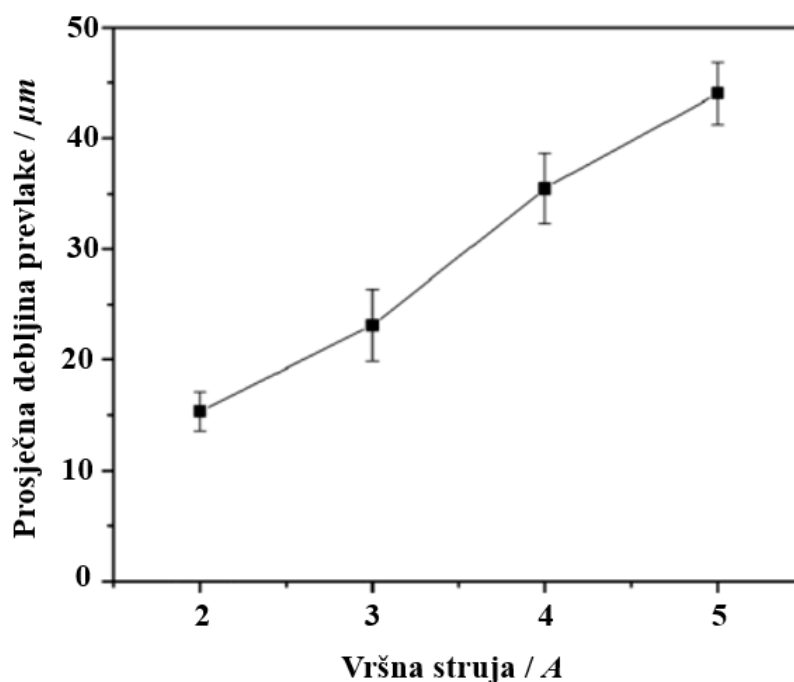
faze prisutne u prevučenoj površini. Osim toga, difrakcijski vrh željeza, koji se preklapa s TiC, također je detalj koji se lako prepoznaje u XRD dijagramu. Osim ovih, nisu otkriveni difrakcijski vrhovi drugih materijala. Stoga se može zaključiti da je TiC-Cu prevlaka nastala na podlozi austenitnog nehrđajućeg čelika nakon primjene EDC postupka. Tijekom procesa nanošenja prevlake postupkom elektroerozije, TiC i Cu iz elektrode alata erodirali su i taložili se, tj. prevlačili su čeličnu podlogu. Međutim, nije došlo do disocijacije TiC faze ili reakcije između TiC i čelične podloge. [31]



**Slika 20** XRD dijagram nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 prevučenog TiC-Cu prevlakom postupkom EDC pri vršnoj struji od 2 A [31]

Iz ovog eksperimentalnog istraživanja može se zaključiti da se, uz pomoć alatne elektrode proizvedene kompaktiranjem, tj. sabijanjem čestica praha materijala prevlake, te korištenjem

iste u postupku prevlačenja obratka elektroerozijom, može proizvesti kompozitna prevlaka TiC-Cu koja je uspješno nanosena na podlogu izrađenu od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10. Eksperimentalni rezultat također je otkrio da, s povećanjem vršne struje, brzina prevlačenja raste gotovo linearno, što jasno prikazuje Slika 21.

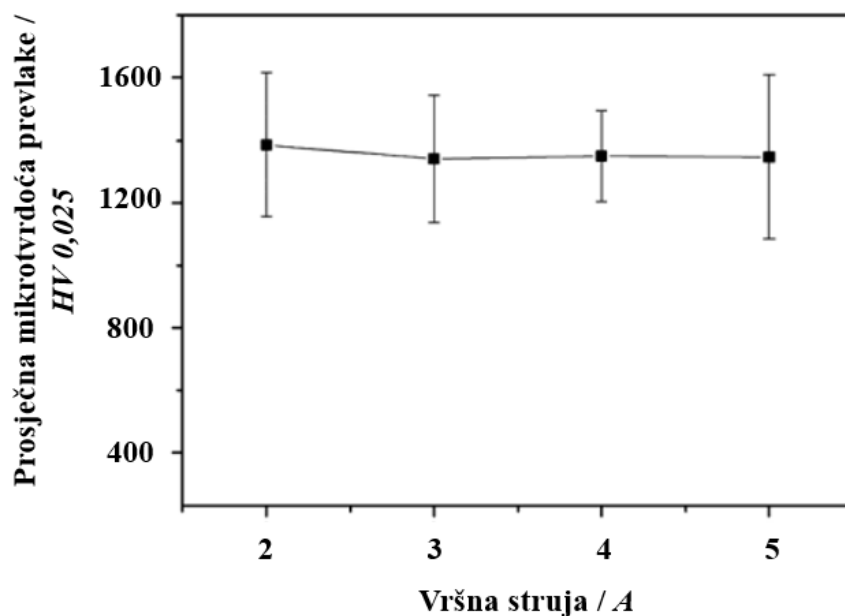


**Slika 21** Promjene prosječne debljine prevlake za različite vršne struje tijekom EDC procesa [31]

U radu [31] je utvrđeno i kako je vrijednost mikrotvrdoće nanosene prevlake gotovo šest puta veća od mikrotvrdoće osnovnog materijala, tj. nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10, a vrijednosti mikrotvrdoće prevlake nemaju nikakve značajne varijacije kad se mijenja iznos vršne struje.

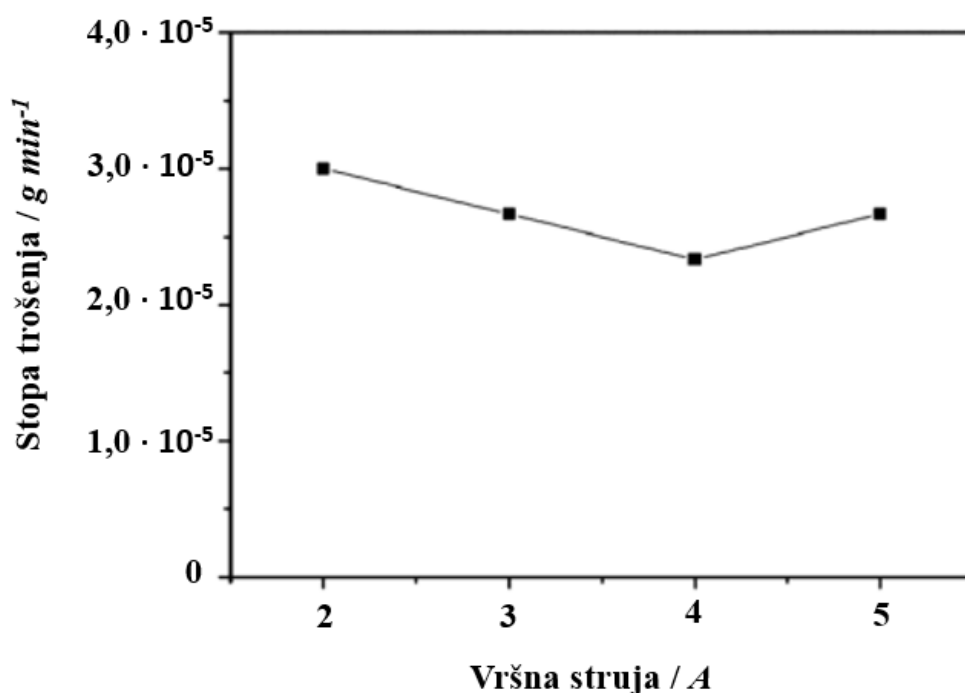
Slika 22 na idućoj stranici prikazuje dijagram na kojem se vidi da se vrijednosti mikrotvrdoće prevlake kreću u rasponu od 1340 HV<sub>0,025</sub> do 1385 HV<sub>0,025</sub>, što je, kako je prije spomenuto, gotovo šest puta više od vrijednosti tvrdoće podloge. Iako se s povećanjem iznosa vršne struje povećava brzina prevlačenja i debljina prevlake, dobiva se gotovo ujednačena prosječna vrijednost tvrdoće s velikim standardnim odstupanjem, budući da se ovo mjerenje tvrdoće vrši nasumično na poprečnom presjeku sloja prevlake. Vrijednost tvrdoće čiste TiC faze je oko 3000

HV, pri čemu prevlačenje TiC prevlakom, zajedno s Cu i nekim drugim česticama karbida koje nastaju tijekom EDC postupka, dovodi do visoke tvrdoće na površini prevlake. [31]



**Slika 22** Promjene prosječne vrijednosti mikrotvrdoće TiC-Cu prevlake ovisne o promjeni iznosa vršne struje obrade [31]

Stopa trošenja prevlake, tijekom testa trošenja klizanjem kuglice po disku, smanjuje se zbog poboljšanja svojstava prevlake kada se iznos vršne struje, kao parametra postupka prevlačenja, poveća do određene vrijednosti, što prikazuje Slika 23. Brzina trošenja prevučениh uzoraka nalazi se u rasponu od  $2,3 \cdot 10^{-5}$  do  $3 \cdot 10^{-5}$  g min<sup>-1</sup>, što je gotovo 2 do 4 puta niže od stope trošenja podloge izrađene od nehrđajućeg čelika.



Slika 23 Stopa trošenja TiC-Cu prevlake dobivene pri različitim iznosima vršne struje EDC postupka tijekom ispitivanja trošenja kuglicom po disku [31]

#### 4.3. Prevlačenje podloge izrađene od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 prevlakama titanijevog nitrida u uređaju s usmjeravanjem plazme

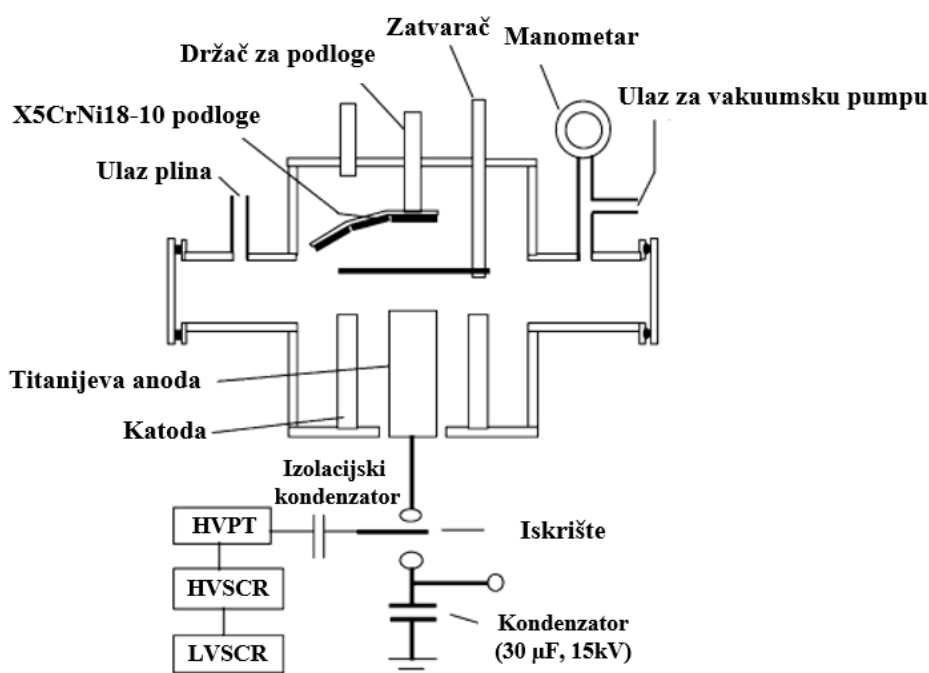
Uređaj za usmjeravanje plazme velike gustoće (engl. *The dense plasma focus device*) jednostavan je uređaj s pulsirajućim svojstvom u kojem se električna energija iz kondenzatora, nakon pražnjenja, prvotno pohranjuje kao magnetska energija u tzv. „omotaču“ pokretne struje dok se omotač ubrzava duž koaksijalnog elektrodnog sklopa. Dio te magnetske energije zatim se brzo pretvara u energiju koja se pohranjuje u plazmi tijekom raspada strujnog omotača prema osi iza kraja središnje elektrode što rezultira stvaranjem kratkotrajne, ali vruće i guste plazme. Slika 24 prikazuje shemu uređaja za usmjeravanje plazme.

U novije vrijeme, energetske bogate ione koje proizvodi uređaj za usmjeravanje plazme korišteni su za promjene faza u tankim prevlakama, za razvoj diodnog ponašanja polianilinskih prevlaka

te za dobivanje tankih prevlaka. Također, elektroni iz ovog uređaja korišteni su za elektronsku mikrolitografiju. Odlična ponovljivost postupka, zajedno s visokom učinkovitošću usmjeravanja guste i zbijene plazme pruža uspješnu primjenu uređaja kod meke rendgenske litografije, s širinom linije do ispod 0,2 mm. Što je najvažnije, korištenje uređaja za usmjeravanje plazme za potrebe dobivanja tanke prevlake pokazalo je da ovaj pulsirajući plazmatski uređaj posjeduje zanimljive značajke kao što su [33]:

- visoka brzina prevlačenja
- visokoenergetsko prevlačenje
- mogućnost prevlačenja pod tlakom reaktivnih plinova.

Kao što je spomenuto u naslovu potpoglavlja, u sklopu ovog primjera govori se o prevlačenju austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 tankom TiN prevlakom pomoću uređaja za usmjeravanje plazme.



Slika 24 Shema uređaja za usmjeravanje plazme [33]



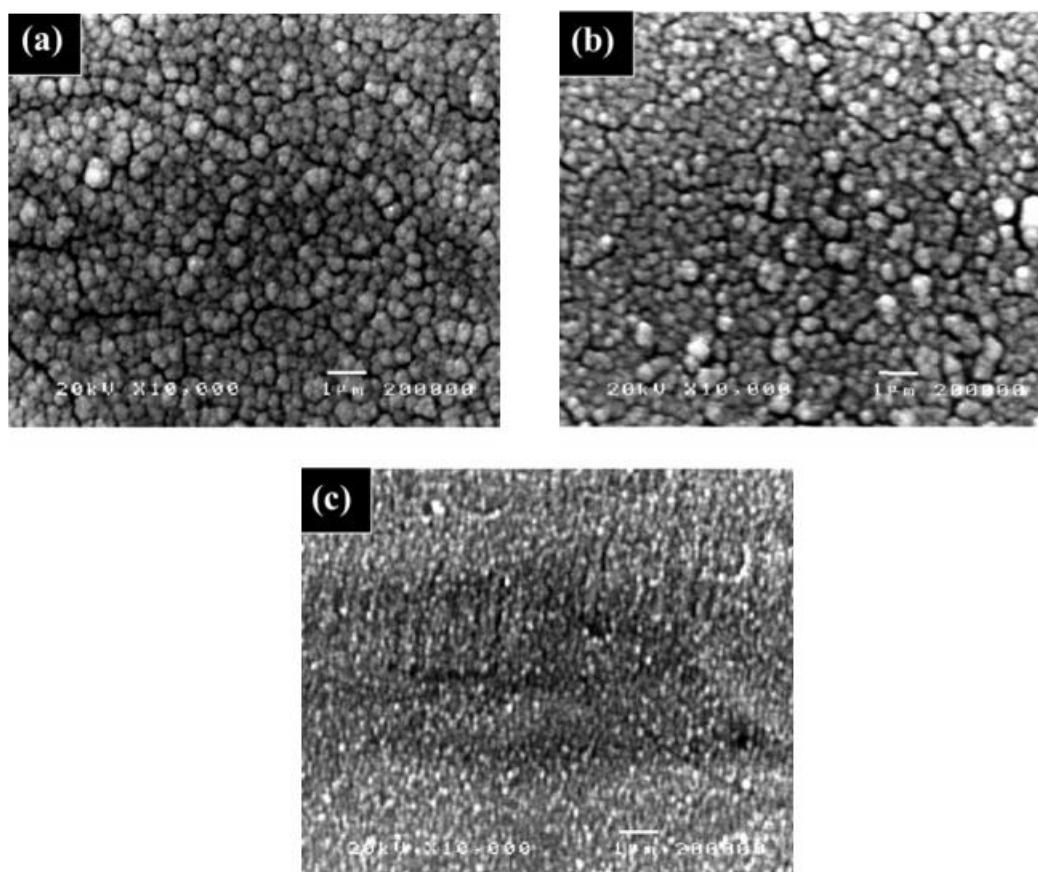
Na slici na prethodnoj stranici vidi se posebno oblikovan držač podloge kako bi se ona mogla montirati pod različitim kutovima u odnosu na os anode.

U ovom primjeru iz rada [33], uzorci dimenzija  $20 \cdot 20 \cdot 1 \text{ mm}^3$  izrađeni su od visokopoliranog nehrđajućeg čelika X5CrN18-10 i prevučeni TiN prevlakom na sobnoj temperaturi. Pri postupku prevlačenja površine uzorka puštao se različiti broj usmjerenih mlazova plazme, na različitim udaljenostima od vrha anode i pri različitim kutovima u odnosu na os anode, kako prikazuje Tablica 9. Uzorci su montirani na udaljenosti od 7 cm i 10 cm od vrha anode.

**Tablica 9** Prikaz uzorka s različitim parametrima obrade pri postupku usmjeravanja plazme [33]

Ime uzorka	Udaljenost vrha anode od uzorka / cm	Broj usmjerenih mlazova plazme	Položaj
A	7	10	U središtu
B	7	10	Izvan središta
C	7	10	Najudaljeniji
D	7	20	U središtu
E	7	20	Izvan središta
F	7	20	Najudaljeniji
G	7	30	U središtu
H	7	30	Izvan središta
I	7	30	Najudaljeniji
J	10	20	U središtu
K	10	20	Izvan središta
L	10	20	Najudaljeniji
M	10	30	U središtu
N	10	30	Izvan središta
O	10	30	Najudaljeniji

Slika 25 prikazuje mikrostrukture uzoraka M, N i O dobivene skenirajućim elektronskim mikroskopom. Sva tri uzorka bili su položeni na udaljenosti od 10 cm od vrha anode te se koristilo 30 mlazova plazme, ali u različitim kutnim položajima. Morfologija površine prevlaka položenih u središtu i izvan središta gotovo je identična, ali se dosta razlikuje od one kod uzorka položenog u krajnjem vanjskom položaju. Morfologija prevlake na uzorku koji je bio položen u krajnjem vanjskom položaju, kao što je prikazano na slici pod c), pokazuje prisutnost pojedinačnih zrna, veličine približno 200 nm, koja su ravnomjerno raspoređena po površini podloge. Vidi se da se površine prevlaka nanesenih u središtu i izvan središta, kao što je prikazano na slici pod a) i b), sastoje od mnogo većih zrna. [33]



**Slika 25** SEM prikazi uzoraka TiN prevlaka na nehrđajućem čeliku X5CrNi18-10 koje su nanosene pomoću uređaja za usmjeravanje plazme - a) uzorak M, b) uzorak N i c) uzorak O [33]

Smanjenje prosječne stope prevlačenja s povećanjem broja mlazova plazme (Tablica 10) koji se otpuštaju može se objasniti na temelju emisije iona karakteristične za uređaj za usmjeravanje plazme. Ioni dušika visoke energije iz mlaza plazme, osim što pomažu u nastajanju titanijevog nitrida, također mogu uzrokovati nagrizanje prevlake koja je već nastala iz prethodnog mlaza. Nagrizanje ranije prevučenog sloja ovisi o energiji i o snopu iona koji udaraju o površinu prevlake. Vrlo je uobičajeno iskustvo da djelovanje usmjeravanja plazme postaje sve jače kako se postupak usmjeravanja poboljšava i stabilizira nakon nekoliko puštenih mlazova plazme, što rezultira stvaranjem veće energije, većeg protoka iona, a to za posljedicu ima i veća oštećenja radijacijom te time i manju stopu prevlačenja. [33]

**Tablica 10**      **Prosječna debljina TiN prevlaka dobivene postupkom usmjeravanja plazme za različite uzorke [33]**

Ime uzorka	Prosječna debljina TiN prevlake / $\mu\text{m}$
A	0,95
D	1,25
G	1,70
M	1,40
N	1,35
O	0,40

Mjerenje tvrdoće provodilo se samo na uzorcima A, D i E, gdje je TiN prevlaka nanesa na istoj udaljenosti i kutnom položaju korištenjem različitog broja mlazova plazme. Utvrđeno je da se tvrdoća TiN prevlake povećava s 1122 HV na 1428 HV s mlazova plazme s 10 na 20 i konačno doseže najvišu vrijednost od 2447 HV za prevlaku koja je dobivena korištenjem 30 mlazova plazme. Dobro je poznato da morfologija i struktura materijala, tj. učinci povezani s mikrostrukturom kao što su veličina zrna, veze između zrna itd., utječu na tvrdoću materijala. SEM fotografije, kao što je ranije spomenuto, pokazale su stvaranje većih zrnaca zbog konglomerata, tj. spojenih malih zrnaca s povećanjem broja mlazova plazme. Ova promjena u mikrostrukтури prevlake, zajedno s povećanjem debljine prevlake kako se povećava broj mlazova plazme, uzrokuje povećanje tvrdoće prevlake. [33]

#### 4.4. TiN prevlake nanese PACVD postupkom

Svojstva dvoslojne PACVD TiN–TiC prevlake TiN, TiCN i TiC prevlake dobivene postupkom kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD) detaljno su proučavane za poboljšanje otpornosti na trošenje brzoreznih čelika (npr. čelik oznake HS6-5-2) te alatnih čelika koji su korišteni za hladno oblikovanje i izradu kalupa (čelici Cr12MoV i X40CrMoV5-1). Međutim, primjena spomenutih prevlaka na dijelove automobila i strojeva u industriji bila je ograničena zbog nedovoljne adhezije koja je uzrokovana niskom radnom temperaturom PVD postupka i difuzije metala prevlake u podlogu te problema rasta zrna koji je uzrokovan toplinskim djelovanjem pri CVD postupku. Ipak, suvremeniji postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) ima istaknute prednosti kao što su:

- moguća kontrola željene debljine prevlake
- relativno visoka stopa adhezije
- ujednačenost cjelokupne prevlake pri prevlačenju trodimenzionalnih podloga zahtjevnih geometrija
- mogućnost primjene dupleks postupaka: npr. ionskog nitriranja i prevlačenja.

Kao što je već navedeno, PACVD postupak se danas naširoko koristi za prevlačenje osnovnog materijala tvrdim prevlakama na bazi titanija u prevlakama TiN, TiCN i TiBN. TiN prevlaka je više korištena od prevlaka koje u svom sastavu imaju ugljik (npr. TiC), a ta činjenica objašnjava se zahtjevom za osjetljivom kontrolom stehiometrijskog sastava za stabilnost TiC spoja kako bi se izbjeglo stvaranje viška ugljične faze, dok je postupak za prevlačenje TiN prevlakom relativno jednostavan jer višak dušika ne tvori nikakvu fazu u sustavu titanijevog nitrida tijekom procesa prevlačenja. Točna kontrola viška ugljika u slojevima TiC prevlake vrlo je važna kako bi se postigla odgovarajuća mehanička svojstva za uspješnu primjenu. Višeslojne i dvoslojne prevlake TiN–TiC dobivene korištenjem PACVD postupka prikladne su za razne primjene kao što su alati za rezanje ili matrice za kalupljenje zbog dobrog prijanjanja između prevlake i podloge, uz visoku površinsku tvrdoću i žilavost podloge. [34]

U primjeru iz rada [34] korišten je komercijalni PACVD uređaj marke PlaTeG koji se može uporabiti za stvaranje TiN, TiCN i TiC prevlaka pri čemu se kao prekursor za dobivanje titanija

koristi  $\text{TiCl}_4$  uz plinove  $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$  i  $\text{N}_2$ . Promjer komore za prevlačenje iznosio je 400 mm, a njena visina 1000 mm te je korišteno bipolarno pulsno napajanje od 18 kW. Osnovni tlak sustava bio je 7 Pa, a radni tlak bio je 250 Pa. Temperatura prevlačenja bila je 580 °C, a negativni pred napon je bio konstantan u iznosu 550 V tijekom cijelog postupka prevlačenja. Tablica 11 prikazuje osnovne eksperimentalne parametre korištene tokom PACVD postupka. [34]

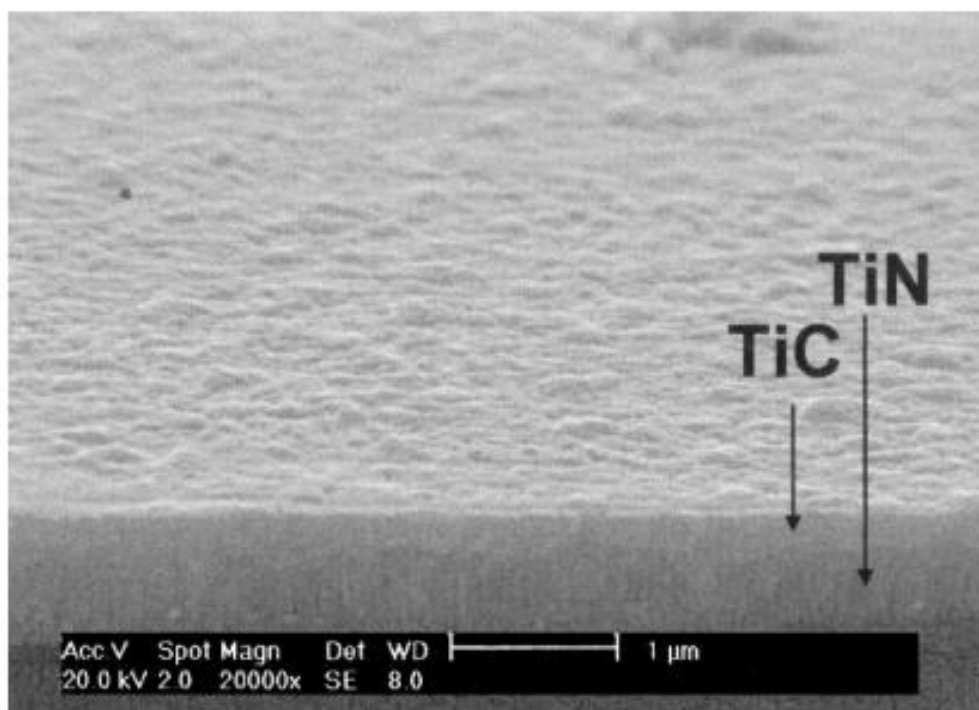
**Tablica 11** Tipični eksperimentalni uvjeti za PACVD prevlačenje TiC prevlakom [34]

Osnovni parametri postupka	
Osnovni tlak sustava	7 Pa
Radni tlak sustava	250 Pa
Temperatura	580 °C
Napon	550 V
Parametri za TiC prevlačenje	
$\text{H}_2$	360 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Ar	140 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
$\text{CH}_4$	5-20 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
$\text{TiCl}_4$	3,5 g h <sup>-1</sup>
Vrijeme pulsiranja / Pauza	30 s / 60 s

Promjenom vrijednosti parametara, postupak ionskog nitriranja proveden je prije procesa prevlačenja, a zatim je na podlogu od Cr12MoV nanosena prevlaka TiN debljine 0,6 mm prije postupka nanošenja TiC prevlake debljine 0,3 mm.

Za očekivati je kako metastabilna faza amornog titanija može nastati ispod kemijski stabilne TiC prevlake i da amorfni karbid može nastati iznad prevlake. Najveća mikrotvrdoća TiC prevlake bila je 3200 HK0,01 (određivanje tvrdoće Knoopovom metodom) i to kod TiC prevlake nanosene s volumnim protokom metana od 18 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, a dvoslojnu prevlaku TiN-TiC za takav slučaj prikazuje Slika 26. To bi značilo da je razumno nizak volumni protok metana od 18 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, koji odgovara omjeru volumena plina  $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$  od 0,38, optimalan

parametar s fiksnom količinom tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) od  $3,5 \text{ g h}^{-1}$  pri temperaturi od  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  za TiC postupak prevlačenja. Utvrđen je i sadržaj zaostalog klora u prevlaci u vrijednosti od samo 2,5 % atomskog udjela pri konstantnoj vrijednosti volumnog protoka plina  $\text{TiCl}_4$  od  $3,5 \text{ g h}^{-1}$ .



**Slika 26 SEM prikaz dvoslojne TiN-TiC prevlake [34]**

U ovom radu [34], najstabilniji oblik TiC faze s najgušćom strukturom uočen je pri omjeru volumena plinova  $\text{TiCl}_4 / \text{CH}_4$  od približno 0,38, pri čemu je omjer elemenata Ti / C u kemijskom sastavu bio 1,11. To je u konačnici rezultiralo atomskim udjelom ugljika u kemijskom sastavu od 46 %. Iznad i ispod omjera Ti / C od 1,11, hrapavost poprečnog presjeka TiC prevlake se povećala. Ta pojava može biti objašnjena činjenicom kako se u TiC prevlaci formiraju neočekivane faze ugljika i oksida. Za razliku od postupka TiN prevlačenja, potrebno je kontrolirati pojavu naknadnih faza, kao što su ugljik, oksidne faze i sadržaj klora u TiC prevlaci za pravilnu industrijsku primjenu. Minimalna količina  $\text{TiCl}_4$  ( $3,5 \text{ g h}^{-1}$ ) i volumenski protok metana ( $\text{CH}_4$ ) od  $18 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  korišteni su kako bi se minimizirale ugljikove faze i sadržaj klora u sloju TiC. U TiN-TiC prevlaci dodir između TiC i TiN slojeva bio je nagnut i difrakcijski vrh TiN bio je jasno odvojen od vrha TiC u XRD uzorku. Poboljšanje mehaničkih svojstava, kao što su mikrotvrdoća i sila prijanjanja, može značajno pogodovati za primjenu ovakvih vrsta prevlaka za industrijske svrhe. Također, zanimljivo je kako je sila prijanjanja

između ovakve prevlake i osnovnog materijala bila gotovo dvostruko veća od sile jednostruke TiC prevlake bez TiN međusloja. [34]

#### **4.4.1. Mehanička svojstva i korozijsko ponašanje DLC i TiN prevlaka nanesenih na martenzitni nehrđajući čelik**

Martenzitni nehrđajući čelici naširoko se koriste u petrokemijskoj i prehrambenoj industriji, u brodogradnji te pri proizvodnji hidrauličkih dijelova gdje su potrebna dobra mehanička svojstva materijala uz umjerenu otpornost koroziji. U mnogim primjenama dijelovi su izloženi različitim pojavama trošenja i korozije što dovodi do njihovog propadanja i kvara. To utječe na učinkovitost, proizvodnju i uzrokuje velike ekonomske gubitke. Kao posljedica toga, potrebno je poboljšati površinska svojstva bez istovremenog pogoršavanja svojstava materijala. Tanke tvrde prevlake pokazale su se kao ispravna kombinacija materijala s tribološke točke gledišta, budući da tvrdi sloj preko meke podloge pruža otpornost na trošenje bez utjecaja na žilavost materijala. U slučaju keramičkih ili karbonskih prevlaka, korozivna postojanost se može poboljšati u određenim agresivnim medijima. Mogu se koristiti različiti postupci za prevlačenje ove vrste čelika, a u ovom primjeru to su plazmom potpomognuti postupci.

Prevlake načinjene od dijamantu sličnog ugljika (engl. *DLC – Diamond-Like Carbon*) i TiN prevlake imaju određene probleme s nosivošću naprezanja kada se nanose na nehrđajući čelik, tako da se različiti međuslojevi, kao što su silicijevi i titanijevi slojevi, mogu nanijeti prije DLC odnosno TiN prevlaka, kako bi se poboljšala adhezivnost prevlake i osnovnog materijala. S druge strane, iako su te prevlake kemijski inertne, ponekad imaju površinske nedostatke koji utječu na otpornost na koroziju. [35]

Osnovni materijal korišten u istraživanju u radu [35] bio je martenzitni nehrđajući čelik X38Cr13, a njegov kemijski sastav (maseni udjeli) je bio slijedeći:

- 0,38 % C
- 13 % Cr
- 0,44 % Mn
- 0,42 % Si
- 0,07 % Mo
- 0,02 % P
- ostatak – Fe

Korišteni uzorci izrezani su iz ploče debljine 2 mm u diskove promjera 25 mm koji su kaljeni i popušteni.

DLC prevlake taložene su pomoću PACVD postupka s dodatnom katodom, koristeći acetilen kao primarni reakcijski plin (plin nositelj), na temperaturi od 110 °C, tijekom 2 sata i pri tlaku od 0,0013 Pa. Tanki amorfni silicijev međusloj je nanesen prije prevlake korištenjem plina silana kao reakcijskog plina kako bi se poboljšala adhezija prevlake. Prevlake TiN nanese su isparivanjem katodnim električnim lukom (engl. *CAE-PVD - Cathodic Arc Evaporation Physical Vapor Deposition*) u reaktoru na 350 °C, 2 Pa, polarizirajući uzorke na - 250 V. Prije nanošenja TiN prevlake, izvršeno je čišćenje površine titanijevim ionima kako bi se poboljšalo prijanjanje. [35]

Obje prevlake analizirane su rendgenskom difrakcijom, a mikrostruktura je promatrana optičkim mikroskopom i skenirajućim elektronskim mikroskopom. Parametar hrapavosti  $R_a$  za obje prevlake izmjeren je pomoću uređaja za mjerenje površinske hrapavosti Mitutoyo SJ-210. Tragovi trošenja analizirani su pomoću WLI 3D profilometra, a također su i promatrani pomoću SEM-a. Ispitivanje abrazivnog trošenja "suhi pijesak-gumeni kotač" (prema standardu ASTM G65 iz 2018. godine) provedeno je s opterećenjem od 45 N tijekom 8 minuta.

Vrijednosti tvrdoće i Youngovog modula elastičnosti za obje prevlake prikazuje Tablica 12 na idućoj stranici. Vrijednosti tvrdoće odgovaraju prevlaci jer dubina prodiranja pri utiskivanju nije premašila 10 % debljine prevlake. TiN je bio tvrdi od DLC premaza kao što se može vidjeti u tablici. Obje prevlake imaju vrlo visoku tvrdoću u usporedbi s martenzitnim nehrđajućim čelikom X38Cr13, ali vrijednosti Youngovog modula elastičnosti istog su reda veličine.



**Tablica 12** Vrijednosti tvrdoće i Youngovog modula elastičnosti DLC i TiN prevlake te osnovnog materijala X38Cr13 [35]

Uzorak	Tvrdoća / <i>HV</i>	Youngov modul elastičnosti / $N\ mm^{-2}$
DLC	2549	162780
TiN	3365	274400
X20Cr13	510	200000

Tribološka svojstva prevlaka procijenjena su metodom „igla po disku“. Vrijednost koeficijenta trenja bila je niska za DLC prevlaku i kreće se oko 0,06, kao što je poznato za većinu slučajeva kod ovakve vrste prevlake. Naime, u ovim prevlakama stvara se grafitni sloj koji ima učinak podmazujućeg svojstva. [36] Međutim, uzorak s TiN prevlakom pokazao je veću vrijednost koeficijenta trenja nego uzorak obložen DLC prevlakom. Kako je hrapavost TiN prevlake bila relativno velika, sukladno tome, energija potrebna za plastično deformiranje neravnina također je bila visoka, što je rezultiralo velikim trenjem. U svakom slučaju, ova vrijednost koeficijenta trenja bila je niža u odnosu na neobrađeni materijal koji je iznosio 0,767, a to pokazuje Tablica 13.

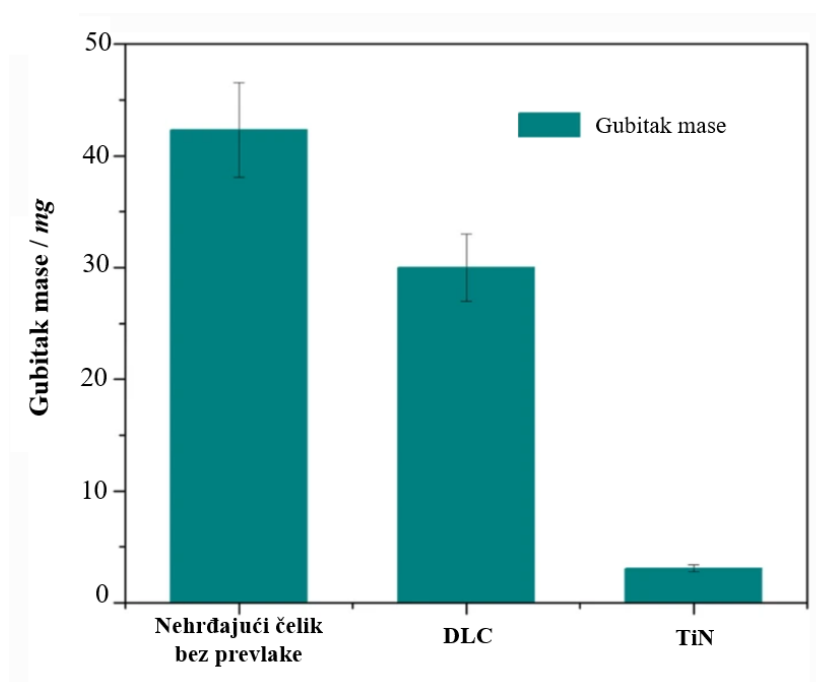
**Tablica 13** Rezultati ispitivanja „igla po disku“ za DLC i Tin prevlake te osnovni materijal X38Cr13 [35]

Uzorak	Koeficijent trenja	Stopa trošenja / $\cdot 10^{-6}\ mm^3\ N^{-1}\ m^{-1}$	Smanjenje volumena uslijed trošenja / $\cdot 10^{-3}\ mm^3$	Dubina traga trošenja
TiN	0,61	2,6	6,5	1,1
DLC	0,061	/	/	/
X20Cr13	0,77	15,9	39,8	3,8

Što se tiče stope trošenja, u DLC prevlaci trag trošenja nije se mogao otkriti i stopa trošenja se nije mogla izračunati. Ipak, u uzorku obloženom TiN prevlakom vidljiv je trag trošenja i izračunata je stopa trošenja. Stopa trošenja kod TiN prevlake smanjena je za oko pet puta u odnosu na neobrađeni uzorak. Štoviše, dubina traga trošenja nije premašila debljinu TiN prevlake. U nekim od drugim ispitivanjima utvrđeno je kako je DLC prevlaka pokazala bolju otpornost na trošenje od TiN prevlake u ovoj vrsti ispitivanja. [37] DLC prevlake zbog svoje

amorfnosti imaju nisku površinsku hrapavost, a kod ove vrste trošenja te mehaničkog kontakta i relativnog kretanja, topografija i hrapavost površine često su jednako važna svojstva kao i tvrdoća. Parametar hrapavosti  $R_a$  iznosio je  $0,101 \mu\text{m}$  za TiN prevlaku i  $0,035 \mu\text{m}$  za DLC prevlaku, a mjeren mehaničkim profilometrom. [35]

Otpornost na abrazivno trošenje procijenjena je provedenim ispitivanjem "suhi pijesak-gumeni kotač" (prema američkom standardu ASTM G65 iz 2018. godine). U obje prevlake gubitak mase bio je manji nego kod uzoraka bez prevlake, što pokazuje i Slika 27.

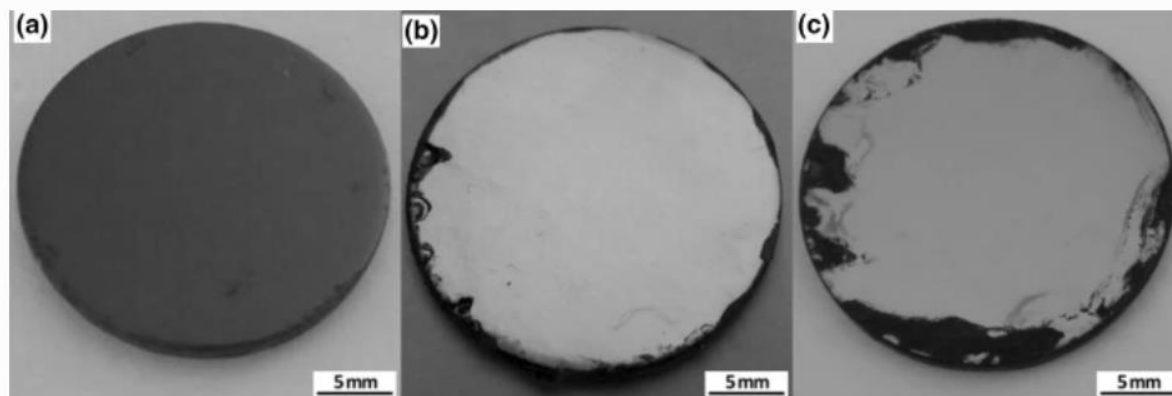


**Slika 27** Gubitak mase DLC i TiN prevlaka nakon ispitivanja na abrazivno trošenje [35]

Međutim, gubitak mase bio je veći u kod uzorka s nanesenom DLC prevlakom nego s TiN prevlakom. U prikazanom obliku ispitivanja, TiN prevlaka pokazala se kao bolje rješenje zbog bolje adhezije, tj. povezanosti s podlogom izrađenom od martenzitnog nehrđajućeg čelika. TiN U ovom slučaju moglo bi se reći kako je otpornost na trošenje povezana sa stupnjem adhezije jer se prevlaka nije istrošila već je otpala.

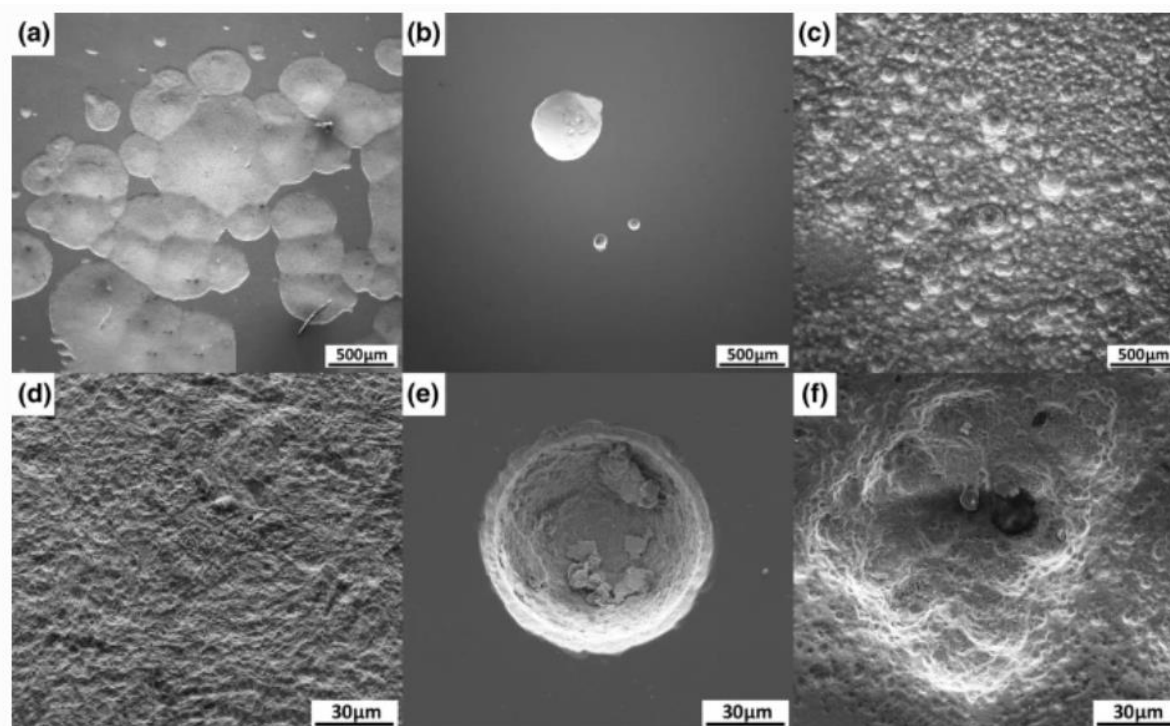
Kako bi se procijenilo korozijsko ponašanje, uzorci su izloženi 5 %-tnoj otopini NaCl na  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 100 h, prema standardu ASTM B117 (2019. god.). Tokom i nakon ispitivanja, prevučeni uzorci nisu pokazali prisutnost opće ili lokalne korozije. Međutim, neobrađeni uzorak pokazao je prisutnost opće korozije blizu ruba. Sva tri ispitana uzorka prikazuje Slika 28. Rubno područje je osjetljivo na koroziju zbog načina rezanja (štancanje), koje proizvodi velike

plastične deformacije. Prevlake su značajno poboljšale otpornost na koroziju u odnosu na neobrađene uzorke.



**Slika 28** Uzorci s DLC i TiN prevlakama te neobrađeni uzorak nehrđajućeg čelika nakon korozivnog ispitivanja [35]

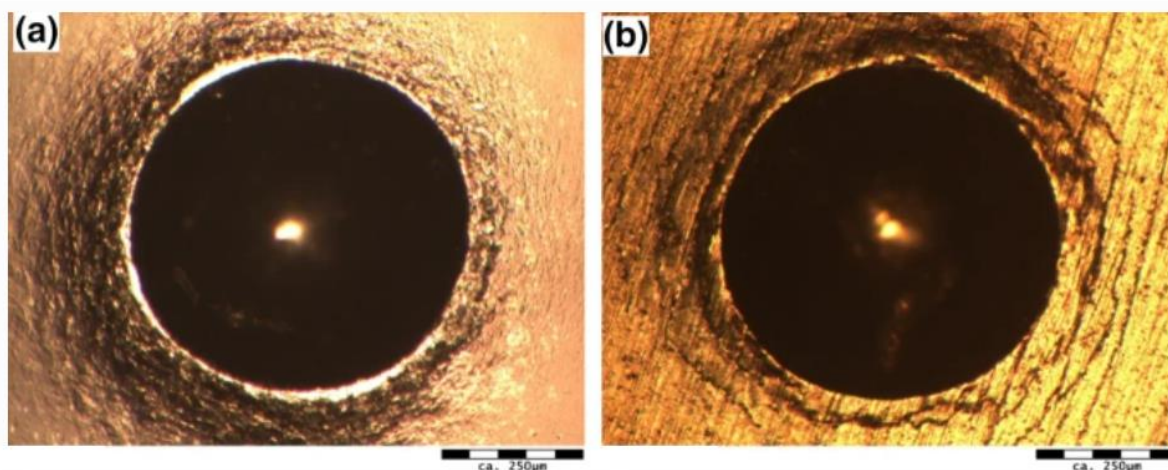
Što se tiče morfologije površine nakon ispitivanja korozije, oštećenje je bilo veće kod TiN prevlake. Kod uzorka s TiN prevlakom otkriveno je da su mnoga područja prevlake koja su bila u kontaktu s otopinom bila raslojena. Pojava korozije očitovala se kroz nastajanje raznih jamica (engl. *pitting corrosion*). Površina je tada oštećena jamičastom korozijom uzrokujući odvajanje prevlake na različitim dijelovima kao što prikazuje slika na idućoj stranici. Kod uzorka prevučenog DLC prevlakom pojavile su se malobrojne, izolirane jamice bez korozivnog djelovanja u njihovoj blizini. U neobrađenom uzorku uočena je jamičasta i opća korozija. Mikroskopskim promatranjem korodiranog područja kod obje prevlake i kod neobrađenog uzorka otkrivena je sličnost korozivnog nastajanja prevučenih i ne prevučenih uzoraka, što ukazuje da se početak korozivnog djelovanja uvijek događa u podlozi, a ne u prevlakama. [35] U radu [35] se zaključuje da korozija ne ovisi samo o strukturi prevlake, već i o nedostacima prevlake. Iz tog razloga, površine prevlaka pažljivo su promatrane prije ispitivanja korozije i neki su se nedostaci mogli uočiti u oba uzorka. Vidljive su različite vrste površinskih grešaka: izbočine ili mjehurići i rupe. Broj grešaka na površini bio je veći kod TiN prevlake nego kod DLC prevlake. Štoviše, TiN prevlaka imala je svojstvo poroznosti.



**Slika 29** SEM prikazi površine uzorka nakon elektrokemijskog korozivnog ispitivanja – a), d) – TiN; b), e) – DLC; c), f) – neobrađeni uzorak [35]

Vjerojatno je otpornost na koroziju povezana s prisutnošću jamica koje omogućuju da otopina dođe do metalne podloge. Rupičasta korozija je započela u jednoj od površinskih grešaka ili u otvorenoj pori i izložila je podlogu nehrđajućeg čelika otopini. Kako korozivna jamica raste dublje i u širinu, može na kraju doći do spoja prevlake i podloge, a time prevlaka gubi priornljivost, što na kraju dovodi do njenog pucanja i oštećenja.

Adhezija između prevlake i podloge ocijenjena je metodom utiskivanja Rockwellovog C indentora, s opterećenjem od 1471 N (150 kg). Adhezivnost prevlake je bila prihvatljiva u oba uzorka u ovom ispitivanju. Nije otkriveno odvajanje prevlake, samo se moglo uočiti područje deformacije oko udubljenja te mali broj pukotina koje prikazuje Slika 30 .



**Slika 30** Prikazi optičkog mikroskopa Rockwellovih C udubljenja za uzorke obložene – a) DLC i b) TiN prevlakom [35]

Prianjanje prevlake je promatrano i kroz ispitivanje grebanjem (engl. *scratch test*) s konstantnim opterećenjem od 20 N, a prianjanje je bilo bolje u uzorku s TiN nego s DLC prevlakom. Kod ispitivanja grebanjem postignuto je bolje prianjanje kada se prevlaka deformira zajedno s podlogom. U slučaju TiN prevlake, neusklađenost između mehaničkih svojstava podloge i prevlake manja je nego u slučaju DLC. Posljedično, krutost sustava podloga / prevlaka bila je veća kod TiN prevlake.

Prema prikazanim rezultatima, može se reći da su prevlake pokazale različita svojstva ovisno o načinima trošenja i korozivnom djelovanju kojima su bili izloženi. DLC prevlaka je pokazala bolju otpornost na trošenje u uvjetima klizanja, dok je TiN prevlaka pokazala bolju otpornost na abrazivno trošenje zbog jačeg adhezivnog djelovanja između podloge i prevlake, odnosno zbog toga što lakše podnosi smična naprezanja. Što se tiče korozijskog ponašanja, može se reći da su obje prevlake pokazale dobru otpornost prilikom ispitivanja. Uzimajući u obzir da martenzitni nehrđajući čelici imaju višestruku primjenu u različitim industrijama, prema određenim zahtjevima, DLC prevlake su prikladnije prilikom primjena kod proizvoda kao što su noževi, kirurški instrumenti, spojnice, rukavci osovine, vretena, mlaznice, ventili, gdje se zahtijeva nizak koeficijent trenja i dobra otpornost na adhezivno trošenje. Zaključujući usporedbu, TiN prevlake preporučuju se za korištenje pri izradi dijelova za petrokemijsku, poljoprivrednu i rudarsku industriju gdje su površine izložene abrazivnom djelovanju tvrdih čestica, a tu je naročito potrebna dobra otpornost na udarce i abrazivsko trošenje. [35]

#### 4.4.2. Povezanost triboloških svojstava nanostrukturne TiN prevlake i parametara PACVD postupka

Tanki slojevi titanijevog nitrida imaju raznovrsnu kombinaciju fizikalnih i kemijskih svojstava koja danas pronalaze sve veće zanimanje u industriji za primjene poput zaštite od korozije, za difuzijske barijere i otpornost na trošenje. Kao što je spomenuto u prijašnjim primjerima, zbog svoje izvrsne otpornosti na trošenje, TiN prevlake počele su se značajnije istraživati i to je, u tribološkom smislu, prva sustavno istražena tvrda tanka prevlaka. Međutim, TiN prevlake obično imaju veliki koeficijent trenja i nisu prikladne za primjene u uvjetima klizanja površina gdje se zahtjeva nizak koeficijent trenja. U ranijim je radovima objavljeno da su TiN prevlake nanese PACVD postupkom, koje pokazuju nizak sadržaj klora (prisutan je u kemijskom sastavu prevlake jer se  $TiCl_4$  koristi kao reakcijski plin u PACVD postupku), dobro prikladne za smanjenje koeficijenta trenja u ispitivanju kuglicom po disku u odnosu na slične materijale do iznimno niske vrijednosti ispod 0,2. Sniženje koeficijenta trenja na ove niske vrijednosti nakon razdoblja uhadavanja pripisuje se stvaranju međufaznog podmazujućeg sloja na vrhu TiN prevlake u kombinaciji s vlagom.

U kontaktnom opterećenju i procesu trošenja u kliznom kontaktu između titanijevog nitrida i čelika nastaje oštećenje površine ovisno o kontaktnim parametrima kao što su geometrija kontaktnog mjesta, brzina gibanja, opterećenje i hrapavost površine. Hrapavost površine prevlaka pripisuje se parametrima i uvjetima postupka prevlačenja. Stoga je jednostavno zaključiti kako zasigurno postoji odnos između mehanizma trošenja i parametara postupka prevlačenja. Tribološka i ostala svojstva titanijevog nitrida osjetljivi su na promjene uvjeta obrade kao i na mikrostrukturno stanje materijala. [38]

U radu [38], alatni čelik za topli rad X40CrMoV5-1 bio je osnovni materijal koji je korišten kao podloga za nanošenje prevlake PACVD TiN. Njegov kemijski sastav određen optičkim emisijskim spektrometrom prikazuje Tablica 14.

**Tablica 14** Kemijski sastav alatnog čelika oznake X40CrMoV5-1 [38]

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Co	Ni	W
Maseni postotak / %	0,38	1,05	0,4	5,1	1,25	0,4	U tragovima	U tragovima	U tragovima

Uzorci čelika X40CrMoV5-1 u obliku valjka (promjer: 20 mm i visina: 10 mm) bili su prije prevlačenja podvrgnuti kaljenju i visokotemperaturnom popuštanju. Tvrdoća pripremljenih uzoraka bila je 48 HRC. Popušteni uzorci su potom polirani i odmašćeni u vodenoj otopini etilnog alkohola

Prije postupka prevlačenja TiN prevlakom, uzorci osnovnog materijala su bili izloženi kombiniranom prethodnom postupku čišćenja površine raspršivanjem iona (otprašivanjem) i postupku nitriranja. Temperatura podloge održavana je konstantnom na 525 °C kako bi se izbjeglo prekoračenje temperature popuštanja .

Plazmatsko nitriranje (PN) i postupak PACVD prevlačenja TiN prevlakom provedeni su u istom uređaju. Cilindrična vakuumska komora, promjera 500 mm i visine 700 mm, može se grijati pomoćnim sustavom grijanja, čiju temperaturu kontrolira poseban uređaj i održava konstantnom na 475 °C. Osnovni materijal se postavlja izravno na ploču (držač obratka), koja se također koristi kao katoda sustava. Okolna stijenka komore koristi se kao anoda sustava i potencijalno uzemljenje. Volumni protok mješavine plinova koji se sastoji od H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar i TiCl<sub>4</sub> (brzine protoka redom: 1,6, 0,25, 0,05, 0,1 l/min) mjeri se i kontrolira regulatorima masenog protoka. TiCl<sub>4</sub> se prenosi u komoru kroz određenu količinu plina nositelja (H<sub>2</sub>) koji teče kroz spremnik TiCl<sub>4</sub>, uz stalnu temperaturu od 40 °C. Za provođenje cjelokupnog postupka primijenjeni su različiti radni ciklusi (33, 40 i 50 %). Napon tokom postupka prevlačenja je varirao od 550 do 610 V. Vrijeme trajanja prevlačenja i tlak održavani su na 4 sata, 2 mbar, a navedene vrijednosti parametara sistematski prikazuje Tablica 15.

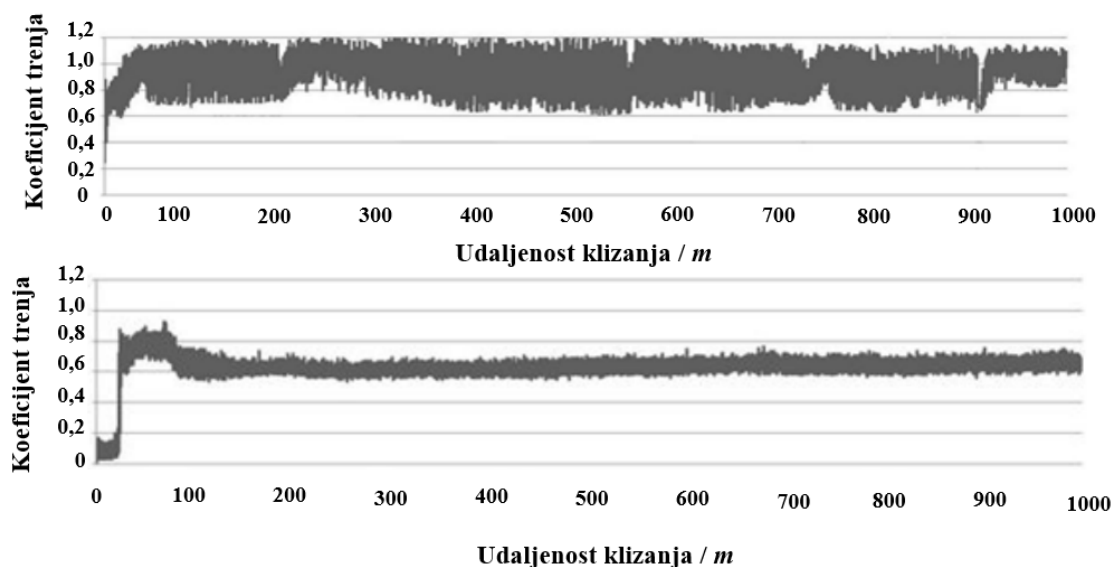
**Tablica 15 Parametri TiN prevlačenja čelika X40CrMoV5-1 PACVD metodom [38]**

<b>Napon / V</b>	od 550 do 610
<b>Tlak sustava / Pa</b>	150
<b>Temperatura TiN prevlačenja / °C</b>	475, 500, 525
<b>N<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	0,22
<b>Radni ciklus / %</b>	33, 40, 50
<b>Trajanje postupka prevlačenja / h</b>	4



Topografija površine prevlake TiN karakterizirana je uporabom mikroskopa atomskih sila zajedno sa softverom za izračunavanje. Područje skeniranja za sve uzorke bilo je  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . Tvrdoća TiN prevlaka po Vickersu izmjerena je uređajem za ispitivanje mikrotvrdoće u rasponu opterećenja od 50 do 100 g; za svaki uzorak provedeno je pet ispitivanja mikrotvrdoće kako bi se dobile prosječne vrijednosti tvrdoće. Proučavanje ponašanja trošenja i mjerenje koeficijenta trenja uzoraka, postignuto je tehnikom igla po disku uključujući igle od čelika 100Cr6 (DIN 1.3505) i volfram karbid-kobalt (WC-Co). U ovom ispitivanju je kao primijenjeno opterećenje na iglu odabrana vrijednost od 10 N i igla se vrtjela na uzorcima, tj. diskovima, dok su temperatura i vlažnost bili  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  odnosno 34 %. Konačno, gubitak mase uzoraka naveden je kao glavni kriterij otpornosti na trošenje. [38]

Slika 31 prikazuje koeficijente trenja za uzorak prevučen na temperaturi od  $525 \text{ }^\circ\text{C}$  i pri vrijednosti radnog ciklusa od 33 % koji se odnose na igle izrađene od čelika i volfram karbid-kobalta.

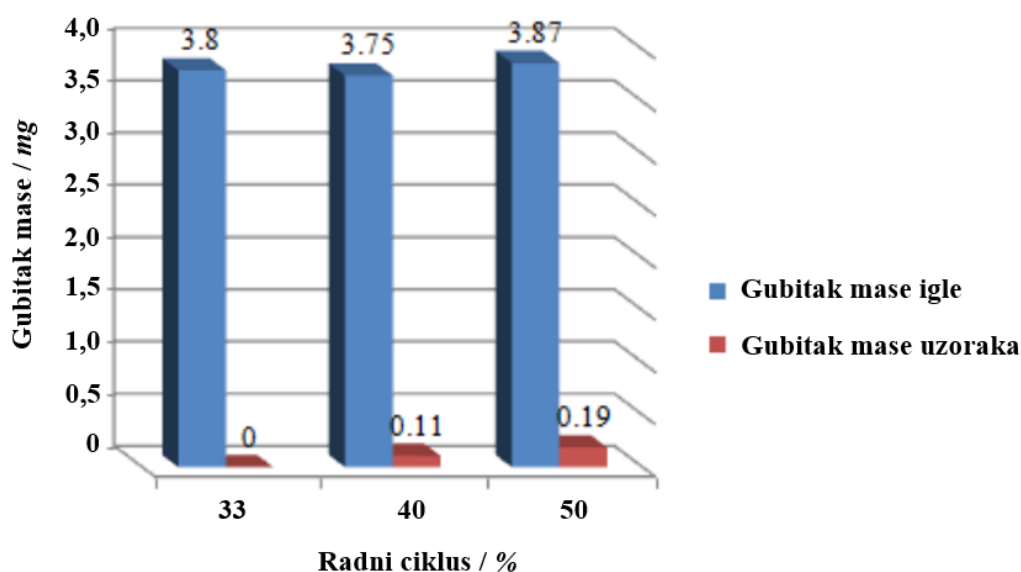


**Slika 31** Dijagram koeficijenta trenja za uzorak nitriran i prevučen TiN prevlakom na  $525 \text{ }^\circ\text{C}$  s radnim ciklusom od 33 % u slučaju ispitivanja: čeličnom iglom (gore) i iglom od volfram karbid- kobalta (dolje) [38]

Kao što se može vidjeti, koeficijent trenja korištenjem čelične igle bio je približno 0,95, a budući da se ta vrijednost promijenila za oko  $\pm 0,05$ , nisu ni prikazane krivulje koeficijenta trenja za radne cikluse od 40 % i 50 %. Osim toga, zbog velikih amplituda oscilacija u krivulji tijekom trošenja čeličnom iglom, usporedba ovih dijagrama tijekom različitih radnih ciklusa



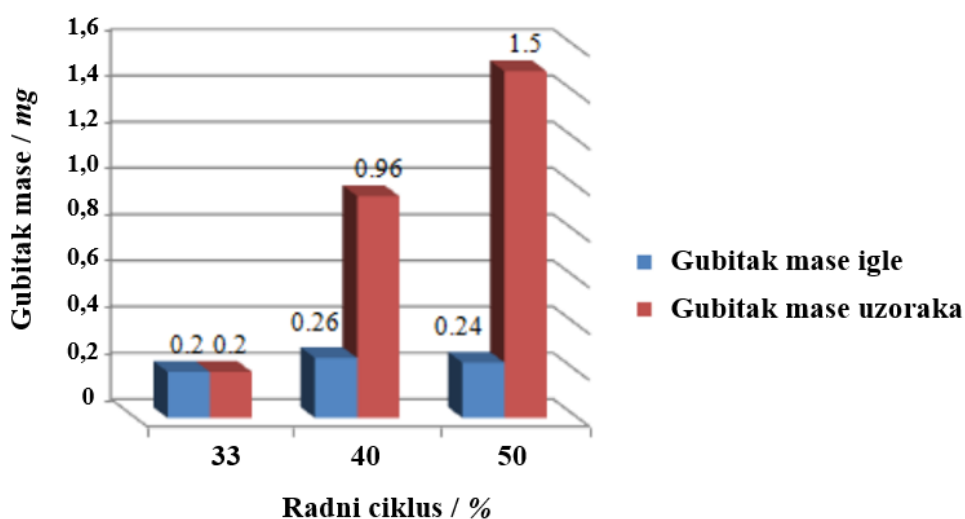
bila bi postignuta sa značajnim pogreškama. Ista je događaj uočen i prilikom korištenja igle od volfram-karbid kobalta (WC-Co). Kao što je prikazano na slici na prethodnoj stranici, koeficijent trenja je približno 0,65, a promjenom radnog ciklusa postignuta je vrlo mala različitost u dobivenim vrijednostima. Jedina važna činjenica koju je bitno istaknuti je ta da se iz analize ovih dijagrama može vidjeti velika razlika između njih. Trošenje čeličnom iglom uzrokovalo je pojavu šire krivulje koeficijenta trenja s višim vrijednostima što se može pripisati nižoj tvrdoći čelične igle. Vjeruje se da će uz ulaganje potrebne energije doći do daljnjih međudjelovanja i pojave adhezije na površini između igle i diska. To dovodi do većih sila potrebnih za održavanje kretanja igle po disku što će povećati koeficijent trenja. Velike amplitude oscilacija dijagrama koeficijenta trenja također su opravdane ovim razlogom. Kada se stvori niska adhezivna povezanost između dvije površine, dijagram koeficijenta trenja se povećava kako bi se osigurala potrebna sila za odvajanje površina jedna od druge. Upravo kada se osigura dovoljna vrijednost ovakve sile i igla se oslobodi, koeficijent trenja će se smanjiti. Na području brazdi trošenja, tj. u istrošenim žljebovima, mogu se uočiti mikropukotine koje su nepoželjan pojava kod procjene otpornosti na trošenje. S druge strane, korištenje WC-Co igle može uzrokovati malo zahvaćanje između površina (dvije keramičke površine), što rezultira i manjim koeficijentima trenja i ograničenim oscilacijama. Ovdje neće biti nikakvih znakova lokalnog adhezivnog djelovanja i većina će trošenja biti abrazivna. [38]



**Slika 32** Gubitak mase trljanjem uzoraka i čeličnih igli za različite vrijednosti radnih ciklusa PACVD postupka pri 475 °C [38]

Slika 32 prikazuje gubitak mase kod prevučениh uzoraka i čeličnih igli iste pri čemu je svaka igla imala istu geometriju. Također je vidljiva značajna razlika između uzoraka i svake pripadajuće igle pri ispitivanju koja je razumna zbog razlike vrijednosti njihovih tvrdoća. Kao što se može vidjeti, gubitak mase raste kako raste vrijednost radnog ciklusa što se pripisuje nižoj ostvarenoj tvrdoći i većoj hrapavosti površine za nanesene prevlake u duljim radnim ciklusima.

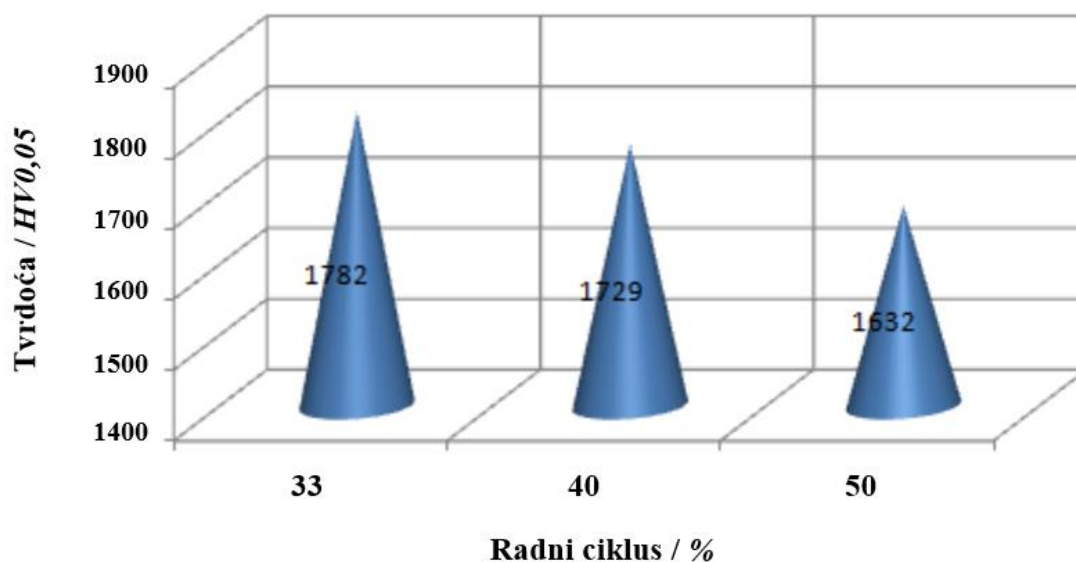
Gubitak mase uzoraka i WC-Co igli s istom geometrijom kojima je ostvaren postupak trošenja predstavlja Slika 33 ispod. Može se vidjeti da je gubitak mase porastao u velikoj mjeri u usporedbi s prethodnim ispitivanjem, dok je gubitak mase igli bio daleko manji. Ova razlika dogodila se zbog velike tvrdoće igle od WC-Co.



**Slika 33** Gubitak mase trljanjem uzoraka i WC-Co igli za različite vrijednosti radnih ciklusa PACVD postupka pri 475 °C [38]

Gubitak mase kod uzorka s radnim ciklusom od 50 % bio je oko 8 puta veći od onoga za uzorak s radnim ciklusom od 33 %, što je znak njegovog iznimno velikog trošenja. Velika hrapavost površine uzorka tijekom prevlačenja TiN prevlakom s radnim ciklusom u vrijednosti od 50 % radnog ciklusa može biti dobar razlog za njihov veći gubitak mase. Naime, kada se igla od tvrdog WC-Co pomiče po uzorku, trošenje i slamanje vrhova na neravnoj površini bit će vrlo vjerojatno.

Slika 34 predstavlja smanjenje vrijednosti tvrdoće prevlaka s povećanjem vrijednosti radnog ciklusa postupka, što se može pripisati povećanju veličine čestica TiN prevlake jer se one povećavaju tijekom dužih radnih ciklusa. Budući da je tvrdoća obrnuto povezana s trošenjem, očekivan je veći gubitak mase prevučenih uzoraka u radnom ciklusu s vrijednošću od 50 %.



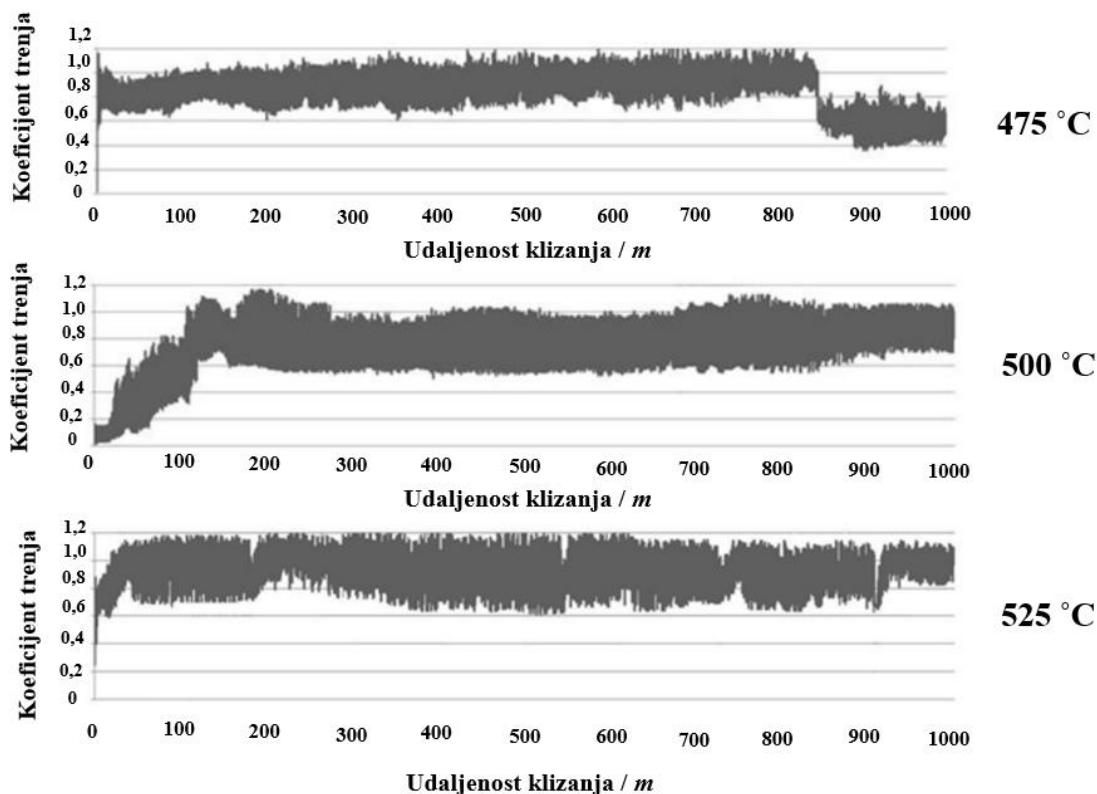
**Slika 34** Tvrdoća TiN prevlaka nanesenih na čeličnu podlogu pri temperaturi od 475 °C za različite radne cikluse [38]

Također, trodimenzionalnim prikazima dobivenih pomoću mikroskopa atomskih sila s površine prevlaka uočeno je kako se hrapavost površine povećala za dulje radne cikluse. Kada se hrapavost površine poveća, veća je vjerojatnost da će se trošenje površinskog sloja materijala tijekom ispitivanja povećati.

Što se tiče utjecaja temperature na kojoj je proveden PACVD postupak prevlačenja TiN prevlakom, krivulje koeficijenta trenja uzoraka prevučenih na 475, 500 i 525 °C nakon ispitivanja trošenja čeličnom iglom korištenjem opterećenja od 10 N na igli predstavlja Slika 35.

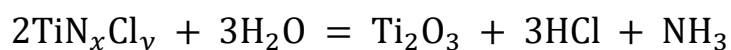
Kao što se može vidjeti, koeficijent trenja bio je gotovo isti za temperature postupka u iznosu od 500 i 525 °C s vrijednostima od 0,8 do 1 što vrijedi i za temperaturu od 475 °C do 800 m, ali se smanjuje za 0,3 na kraju puta klizanja. U nastavku će biti detaljnije objašnjeno zbog čega

se takva pojava događa te se moraju spomenuti neke specifičnosti u trošenju TiN prevlake od kojih je najvažnija velika vjerojatnost stvaranja rutilne, tj. TiO<sub>2</sub> faze tijekom trošenja.

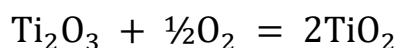


**Slika 35** Dijagrami koeficijenata trenja uzoraka prevučениh TiN prevlakom pri radnom ciklusu od 33 % PACVD postupka za različite temperature postupka ispitivanih čeličnom iglom [38]

Prevlačenje TiN prevlakom putem PACVD postupka uključuje pojavu različitih kemijskih spojeva kao što je TiN<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> u prevlaci. Faza TiN<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> nije stehiometrijski spoj ali može postići stabilnost naknadnim kemijskim reakcijama. Budući da su tijekom procesa trošenja dostupni vlaga i kisik, moguće su njihove reakcije sa spojem TiN<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. [39] Nastajanje TiO<sub>2</sub> faze iz TiN<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> objašnjava se sljedećim kemijskim jednadžbama:



(2.a-b)



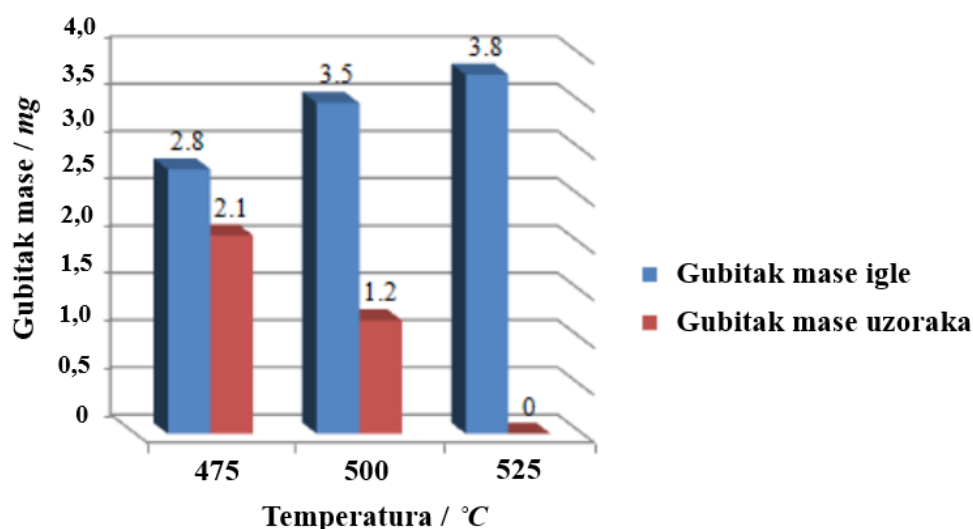
Prethodne dvije kemijske jednadžbe mogu se spojiti u jednu gdje se vidi reakcija  $\text{TiN}_x\text{Cl}_y$  s kisikom i vlagom iz zraka u uvjetima trošenja.



Prisustvo vlage, kisika i klora iznimno je bitno za ovu reakciju. Budući da su kisik i vlaga dovoljno dostupni u atmosferi, može se istaknuti klor kao ključni kemijski element kojim se kontrolira reakcija. Međutim, opskrba dovoljnom količinom energije još je jedan čimbenik koji se ne smije zanemariti. Osiguravanje potrebne energije i postojanje viška klora u strukturi TiN prevlake uzrokuje kemijsku promjenu na površini nakon kontakta između prevlake i igle tijekom procesa trošenja. Ovaj novonastali materijal je takozvani rutil, oblik  $\text{TiO}_2$  spoja koji nastaje u malim količinama na površini izloženoj trošenju. Ovaj tanki sloj  $\text{TiO}_2$  koji se naziva "prijenosni sloj", značajno smanjuje dodirnu površinu između čelične igle i uzorka obloženog TiN prevlakom, a na taj način smanjuje i koeficijent trenja prevlake. Tijekom trošenja čeličnom iglom, mogu se uočiti i lokalni adhezivni oblici trošenja između dviju površina. Kada na površini nema prijenosnog sloja ili na površini nastaju neke druge prijelazne faze poput željeznih oksida koji imaju veliku smičnu čvrstoću, potrebna je značajna sila za odvajanje igle od uzorka i održavanje njenog kretanja, što će u konačnici dovesti do više vrijednosti koeficijenta trenja. Dok  $\text{TiO}_2$  kao keramička faza s visokom vrijednošću tvrdoće i niskom smičnom čvrstoćom nastaje na površinama trošenja, koeficijent trenja će se smanjiti zbog slabog struganja i neizražene adhezije između površina, kao i zbog malog smičnog naprezanja kako bi se zadržalo kretanje igle po uzorku. [38]

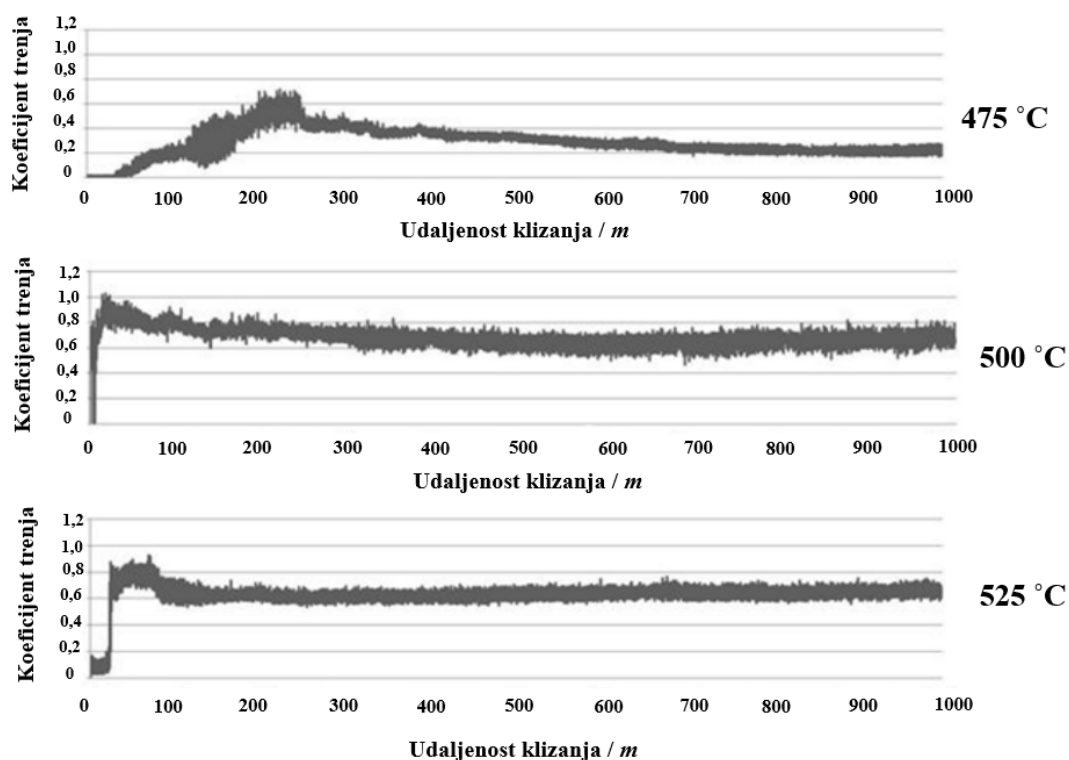
Slika 36 na idućoj stranici prikazuje gubitak mase uzoraka prevučениh TiN prevlakom, dobivenih pri različitim temperaturama PACVD postupka, uslijed abrazivnog trošenja čeličnom iglom. Kako je i vidljivo na dijagramima, gubitak mase uzoraka i čeličnih abrazivnih igli potpuno odskače za temperaturu prevlačenja od  $525\text{ }^\circ\text{C}$ , a razlika je značajno manja za niže temperature, što se pripisuje vrijednostima tvrdoće površine uzorka. Na nižim temperaturama manje vrijednosti tvrdoće uzrokuju veće trošenje i gubitak mase. Razlog velikog gubitka mase za uzorak od  $475\text{ }^\circ\text{C}$  u usporedbi s gotovo nultim gubitkom mase za uzorak od  $525\text{ }^\circ\text{C}$ , bez obzira na vrijednosti tvrdoće, također je opravdan i povećanjem mase zbog ostajanja istrošenih komadića igle u utorima trošenja za uzorak od  $525\text{ }^\circ\text{C}$ . Logično, smanjenje tvrdoće uzorka smanjuje gubitak mase igle. Ovdje je zanimljivo pažljivije promotriti razliku u parametrima

gubitak mase uzorka i koeficijenta trenja u optimalnim uvjetima. Da bi se dobio najniži koeficijent trenja, trebalo bi odabrati najnižu temperaturu prevlačenja (475 °C), dok se najmanji gubitak mase postiže nakon trošenja uzoraka koji su prevučeni na najvišoj temperaturi (525 °C).



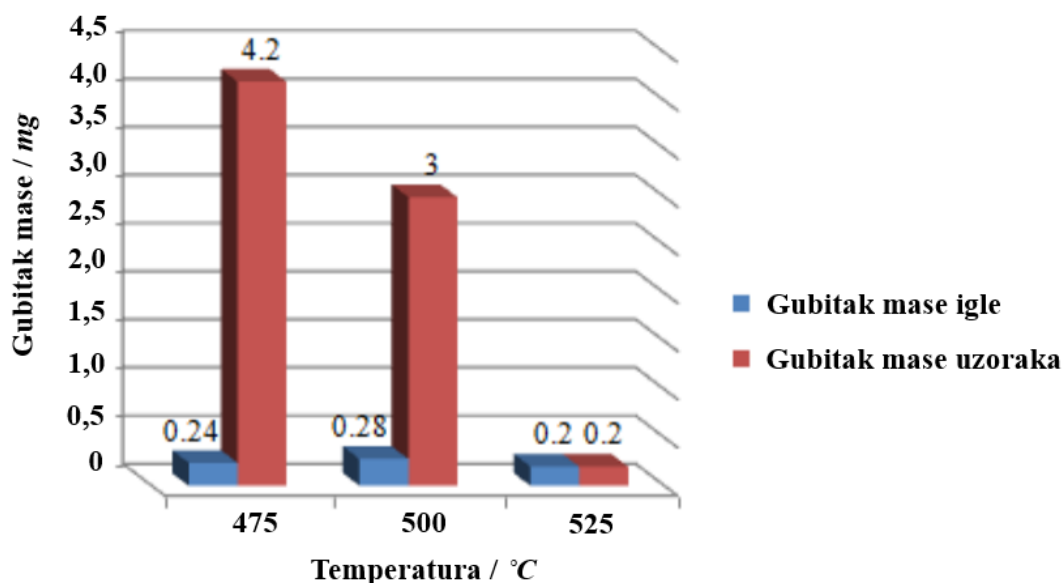
**Slika 36** Gubitak mase uslijed abrazivnog trošenja uzoraka i čeličnih igli za različite temperature PACVD postupka pri radnom ciklusu od 33 % [38]

Što se tiče ispitivanja WC-Co iglom, kao što predstavlja Slika 37, koeficijent trenja za visoke temperature PACVD postupka je približno 0,6 - 0,7 što je manje u usporedbi s vrijednostima dobivenim korištenjem čelične igle. Ta se činjenica pripisuje visokoj vrijednosti tvrdoće WC-Co igle. Jedna istaknuta točka na ovoj slici vidi se u dijelu gdje je prikazano ispitivanje za uzorak koji je prevučen na 475 °C, a to je pad koeficijenta trenja do iznosa 0,2. Ovo se opažanje tumači na sljedeći način: zbog niske temperature prevlačenja PACVD postupkom, u uzorku je unutarnji sadržaj klora bio značajno visok, a naročito viši od njegove granice topljivosti u FCC strukturi TiN prevlake. Dodatno, upotrebom tvrde WC-Co igle koja stvara visoka naprezanja u površinskom dijelu prevlake, osigurat će se veća količina energije koja služi otpuštanju iznimno zasićenog klora iz TiN strukture. Rezultat ove pojave bit će nastajanje čvrstog samopodmazujućeg sloja na površini i smanjenje koeficijenta trenja. [40] Stoga se TiN prevlaka u ovakvom slučaju može klasificirati i kao prevlaka s niskim koeficijentom trenja.



**Slika 37** Dijagrami koeficijenata trenja uzoraka prevučenih TiN prevlakom pri radnom ciklusu od 33 % PACVD postupka za različite temperature postupka ispitivanih WC-Co iglom [38]

Slika 38 na idućoj stranici predstavlja vrijednosti gubitka mase uzoraka prevučenih na temperaturama PACVD postupka redom od 475 °C , 500 °C i 525 °C te abrazivnih igli od WC-Co. Kao što se može vidjeti iz ovih vrijednosti, uzorak prevučen na 525 °C iskazao se s mnogo manjim gubitkom mase, što je uglavnom posljedica visoke vrijednosti tvrdoće. Važno je napomenuti da su različitosti u gubitcima mase abrazivnih igala bile potpuno beznačajne. Može se zaključiti da je varijacija tvrdoće uzoraka prevučenih na različitim temperaturama bila neznatna u usporedbi s tvrdoćom njihovih abrazivnih igli, tako da nisu imali značajan utjecaj na gubitak mase igli.



**Slika 38** Gubitak mase uslijed abrazivnog trošenja uzoraka i WC-Co igli za različite temperature PACVD postupka pri radnom ciklusu od 33 % [38]

Iz svega navedenog, tj. iz proučavanja svojstava trošenja TiN nanostrukturirane prevlake na podlozi izrađenoj od alatnog čelika koji je naknadno plazmatski nitriran, može se zaključiti sljedeće:

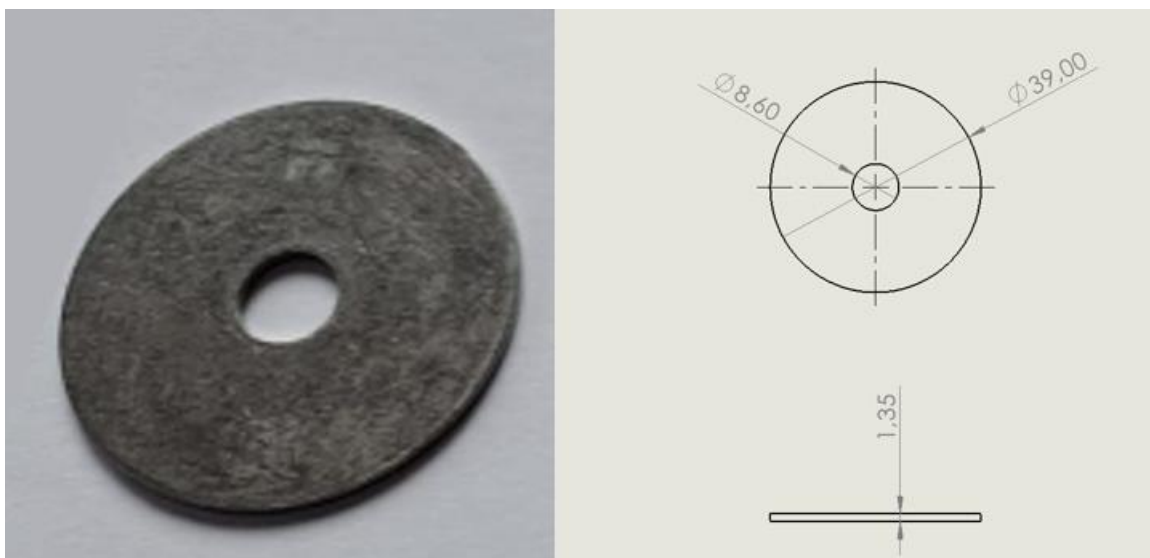
- 1) Stvaranjem difuzijskog sloja na površini alatnog čelika postupkom nitriranja i naknadnim nanošenjem TiN prevlake, uzrokuje veću otpornost na trošenje zbog visoke tvrdoće prevlake i manjeg koeficijenta trenja s istodobnom vrlo povoljnom adhezivnošću između metalne površine osnovnog materijala i keramičke površine prevlake
- 2) Povećanje temperature PACVD postupka prevlačenja TiN prevlakom s 475 °C na 525 °C dovest će do manjeg gubitka mase s 2,1 na 0 mg za čelične igle i s 4,2 na 0,2 mg za igle izrađene od WC-Co zbog viših vrijednosti tvrdoće, ali se u međuvremenu povećava koeficijent trenja prevlake
- 3) Povećanje vrijednosti radnog ciklusa PACVD postupka s 33 na 50 % doprinijet će relativnom povećanju gubitka mase s 0 na 0,2 mg za čelične igle i s 0,2 na 1,5 mg za igle od WC-Co



# EKSPERIMENTALNI DIO

## 5. PRIPREMA UZORAKA I PROVEDBA PACVD PREVLAČENJA

Kao uzorci na kojima se provodilo TiN prevlačenje koristile su se podložne pločice izrađene od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2. Slika 39 prikazuje podložnu pločicu s pripadajućim dimenzijama. Za pokus prevlačenja pripremljeno je 5 podložnih pločica.



**Slika 39** Prikaz i mjere podložne pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2

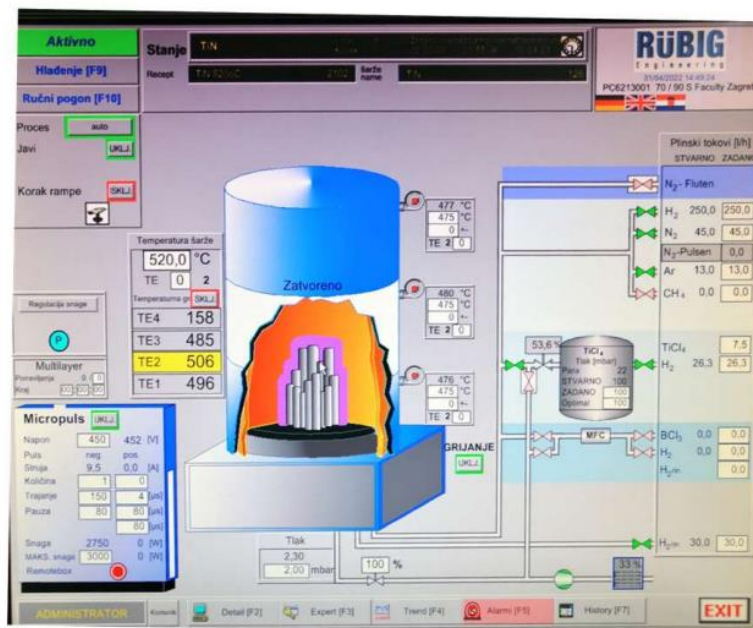
U okviru eksperimentalnog dijela rada cilj je ispitati prionljivost i otpornost na mikroabraziju uzoraka prevučениh TiN prevlakom. Također, odredit će se i debljina prevlaka kalotestom. Kao rezultat spomenutog, predložit će se najprikladniji parametri postupka PACVD kako bi se postigla najviša otpornost na mikroabraziju, a to će biti sustavno prikazano u idućem poglavlju. U ovom poglavlju naglasak će biti na korištenim parametrima postupka, a u idućem na dobivenim rezultatima i načinu njihova dobivanja.

Slika 14 u poglavlju 3.2.1.3. daje shematski prikaz na kojemu su označeni svi dijelovi PACVD uređaja. Korišteni uređaj instaliran je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu u Laboratoriju za inženjerstvo površina. Glavni dio uređaja je industrijska vakuumska peć RÜBIG GmbH Type PC 70/90 (Slika 40).



Slika 40 PACVD uređaj RÜBIG GmbH Type PC 70/90 na FSB-u [41]

pPomoću navedenog uređaja moguće je provesti plazmatsko nitriranje i PACVD postupak prevlačenja u vakuumskoj komori promjera 700 mm i visine 1050 mm. Korisničko sučelje PACVD uređaja prikazuje Slika 41.



Slika 41 Korisničko sučelje korištenog PACVD uređaja [1]

U eksperimentalnom dijelu rada naglasak je stavljen na ispitivanje utjecaja promjene temperature TiN prevlačenja na svojstva prevlake. To znači da ostatak parametara ostaje konstantan. Kako bi se ostvarila značajna ušteda energije i vremena, ispitni uzorci su postavljeni na 4 odvojene etaže vakuumske peći. Takvim jednostavnim načinom ostvarilo se istovremeno provođenje PACVD postupka na različitim temperaturama. Prije prevlačenja uzorci su se zagrijali na zadanu temperaturu i provedeno je ionsko otprašivanje površine, kako bi se površina očistila od oksidnog sloja i pripremila za nanošenje prevlake TiN. Kako je rečeno i u prethodnim poglavljima, najbitniji rezultati prevlačenja su postizanje dobre prionljivosti na podlogu i dobivanje jednolične mikrostrukture. Tablica 16 daje uvid u parametre PACVD postupka primijenjene za prevlačenje uzoraka od austenitnog nehrđajućeg čelika X5CrNiMo17-12-2.

**Tablica 16** Parametri PACVD TiN prevlačenja uzoraka PACVD od čelika X5CrNiMo17-12-2

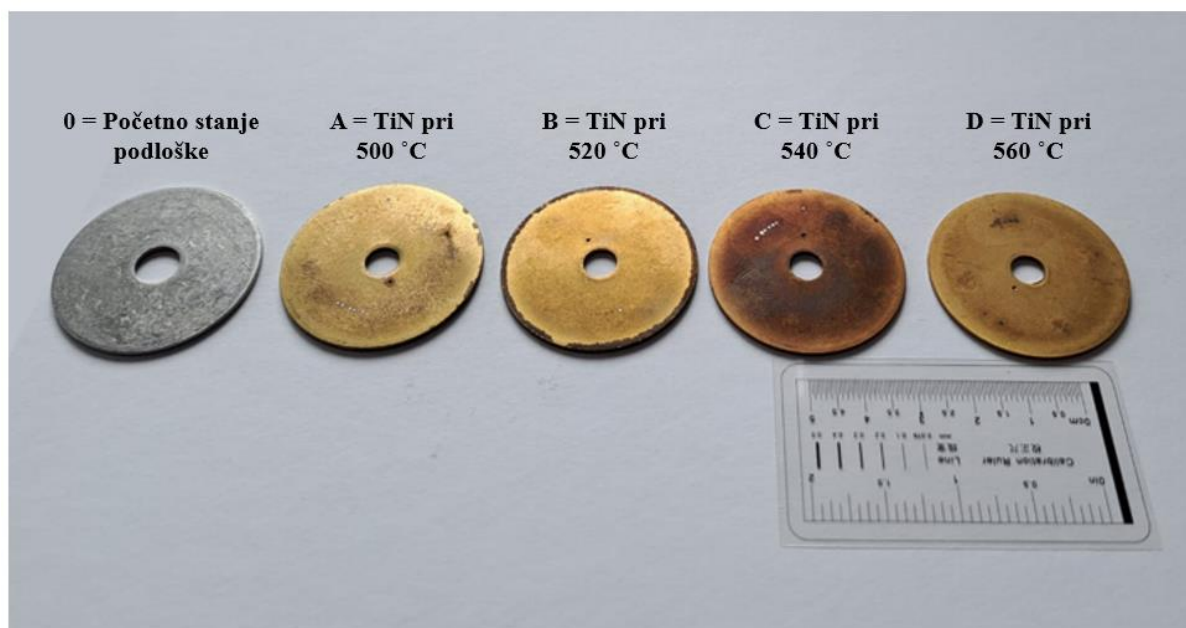
	Grijanje	Ionsko otprašivanje	TiN prevlačenje
<i>Temperatura, °C</i>	520	520	$T_A$
<i>Vrijeme, h:min</i>	2:30	2:30	6
<i>Volumni protok plinova (redom: H<sub>2</sub>; Ar; N<sub>2</sub>; TiCl<sub>4</sub>), l / h</i>	20; 0; 0; 0	200; 10; 20; 0	250; 10; 50; 7,5
<i>Napon, V</i>	0	420	480
<i>Snaga, W</i>	0	2400	3000

Vrijednosti temperature prevlačenja  $T_A$  kojima su bili izloženi ispitni uzorci od čelika X5CrNiMo17-12-2 prikazuje Tablica 17.

**Tablica 17** Temperature PACVD TiN prevlačenja

$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$
500 °C	520 °C	540 °C	560 °C

Slika 42 lijevo prikazuje X5CrNiMo17-12-2 podložnu pločicu u početnom stanju, istu kakva je dostupna u prodaji. Desno od nje su podložne pločice identičnih dimenzija, poslije PACVD prevlačenja. Na uzorcima se uočava različit odsjaj TiN prevlake koji je posljedica različite temperature prevlačenja.



**Slika 42** Prikaz uzorka u početnom stanju i uzoraka nakon TiN prevlačenja na različitim temperaturama

Tablica 18 sadrži oznake uzorka s pripadajućim parametrima PACVD postupka .

**Tablica 18** Označavanje imena uzorka s obzirom na parametre postupka

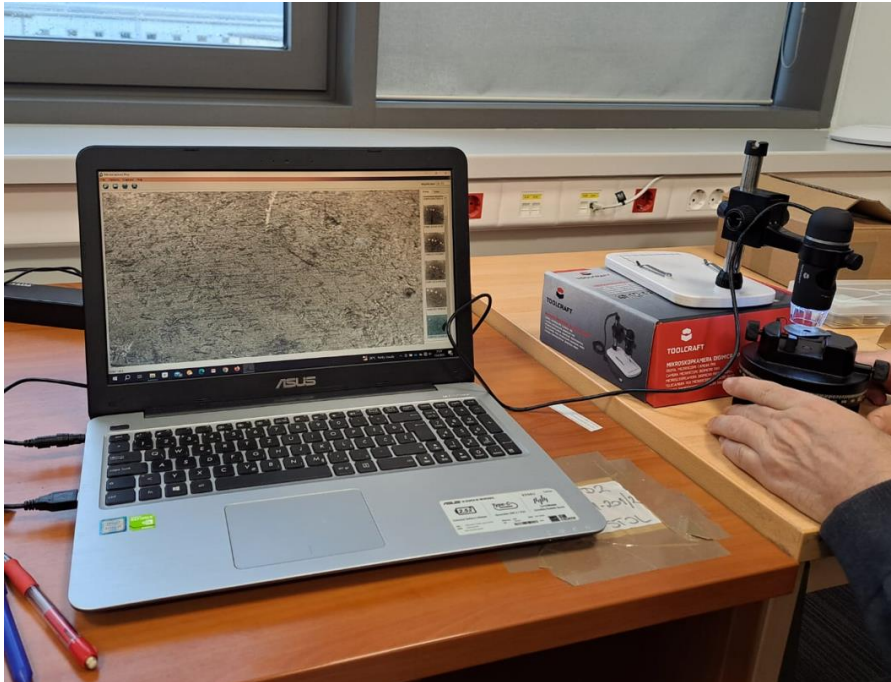
Ime uzorka	Korišteni PACVD parametri za TiN prevlačenje
Uzorak A	500 °C; 6 h
Uzorak B	520 °C; 6 h
Uzorak C	540 °C; 6 h
Uzorak D	560 °C; 6 h

Za dobivanje kvalitetnih snimki koristilo se prijenosno računalo marke Asus K556U te digitalna USB mikroskopska kamera marke Toolcraft DigiMicro Professional. **Tablica 19** ispod daje najvažnija svojstva korištene mikroskopske kamere.

**Tablica 19**                      **Karakteristike mikroskopske kamere Toolcraft DigiMicro**

Svojstvo kamere	Iznos ili opis svojstva
Napajanje	Putem USB priključka računala, 5 V
Minimalno povećanje	10 puta
Maksimalno povećanje	150 puta
Rezolucija	5 MP
Raspon fokusa	od 10 mm do 150 mm
Osvjetljenje	8 LED žaruljica

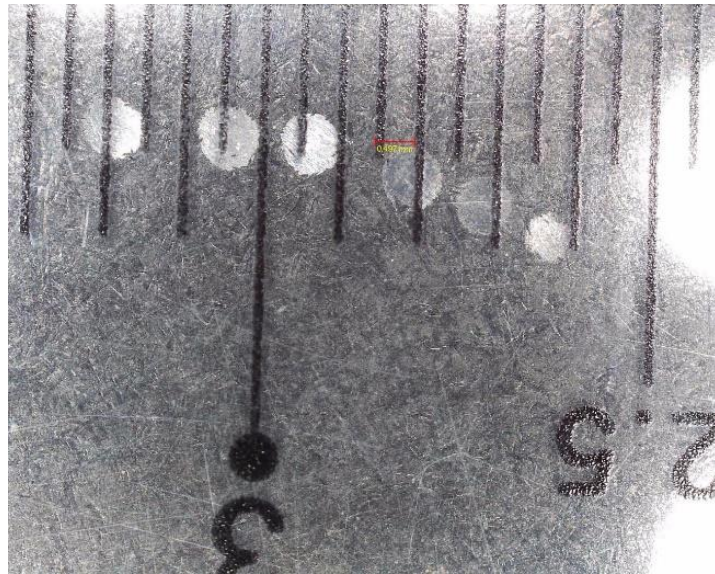
Nakon što je na računalo instaliran program koji omogućuje prikaz mikroskopske slike u stvarnom vremenu, uzorci su postavljeni na zakretni stol i snimljeni USB svjetlosnim mikroskopom. Opisani eksperimentalni postav prikazuje Slika 43.



**Slika 43** Postava prijenosnog računala i digitalne mikroskopske kamere

Idući korak koji je potreban kako bi se konačno moglo početi razmatrati detalje na uzorcima je postavljanje mjerila na snimljene fotografije, tj. kalibracija mikoskopa. U tom postupku mikroskopskom kamerom se snima mjerilo na prozirnoj foliji. Razmak između oznaka mjerila iznosio je  $m$  0,5 mm. Potom se u računalnom programu MicroCapture Plus, za prihvata slike s mikroskopske kamere pokrene postupak kalibracije. U njemu se na snimljenoj slici mjerila ucrtava dužina i njena duljina se unosi u kalibracijski obrazac programa. Izgled mjerila prikazuje . U ovom slučaju je povećanje USB mikroskopa iznosilo je 30,3 puta, što je bilo dovoljno da se iz fotografija tragova trošenja može zodrediti promjer kalote i kvaliteta TiN prevlake .





**Slika 44** Snimak mjerila za određivanje povećanja digitalnog USB mikroskopa



## 6. REZULTATI TiN PREVLAČENJA CrNiMo17-12-2 UZORAKA

### 6.1. Ispitivanje prionljivosti TiN prevlake

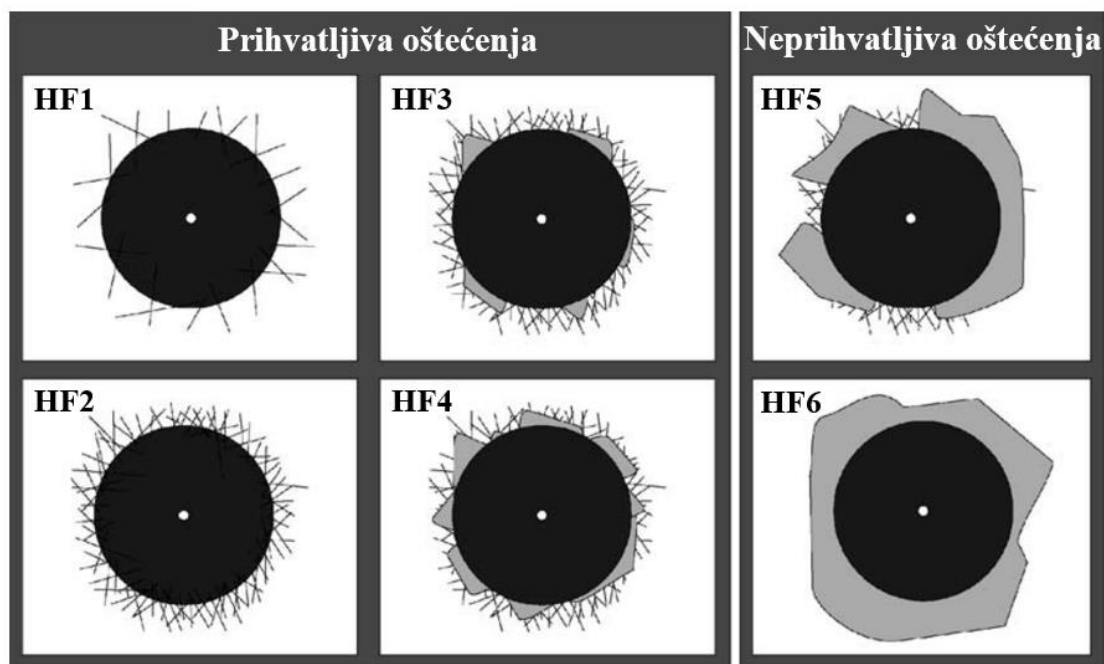
Za početak, prvo svojstvo TiN prevlake na podlozi od austenitnog nehrđajućeg čelika koje se ispituje je prionljivost prevlake. To je svojstvo objašnjeno kao jačina veze između prevlake i podloge na koju se nanosi. Rezultati ispitivanja osiguravaju mjerodavnu procjenu kvalitete prevlake pa čak i njene trajnosti tokom vremena. Ispitivanje prionljivosti razornom metodom utiskivanja Rockwellovog C indentora provedeno je prema normi VDI 3198:2003.

Ovakav način destruktivnog ispitivanja može pokazati dva različita svojstva prevlake, tj. međufaznu adheziju, odnosno povezanost podloge i prevlake te stupanj krhkosti i kohezije same prevlake. Polje naprezanja i deformacija, koje se javlja tijekom faza utiskivanja i relaksacije, moralo se isto tako teorijski temeljito razmotriti kako bi se dobili sigurni zaključci u vezi s kvalitetom sustava podloge i prevlake. Načelo ove metode prikazuje Slika 45. Konusni dijamanтни indentor prodire u površinu prevlake, izazivajući probijanje prevlake i plastičnu deformaciju podloge.



Slika 45 Metoda ispitivanja prionljivosti prevlake prema normi VDI 3198:2003 [42]

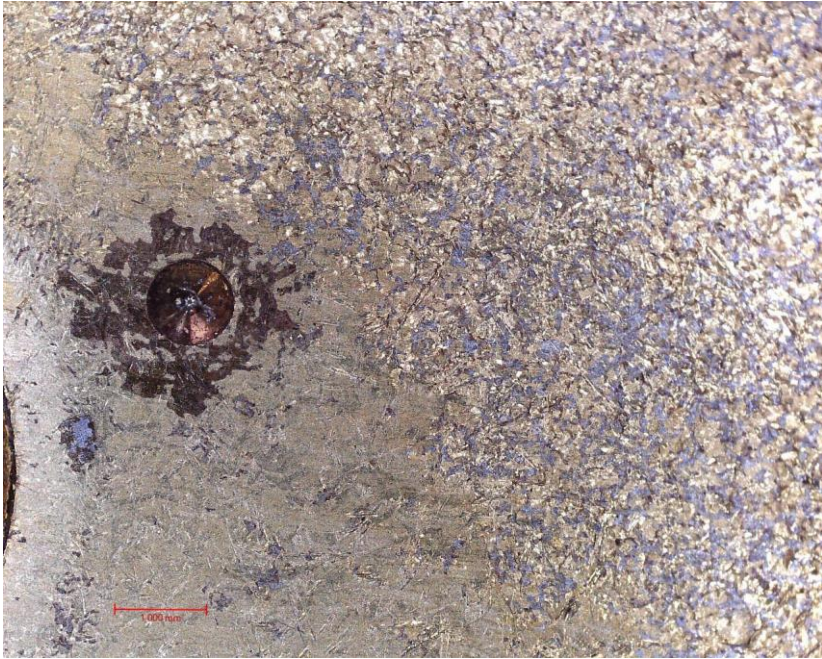
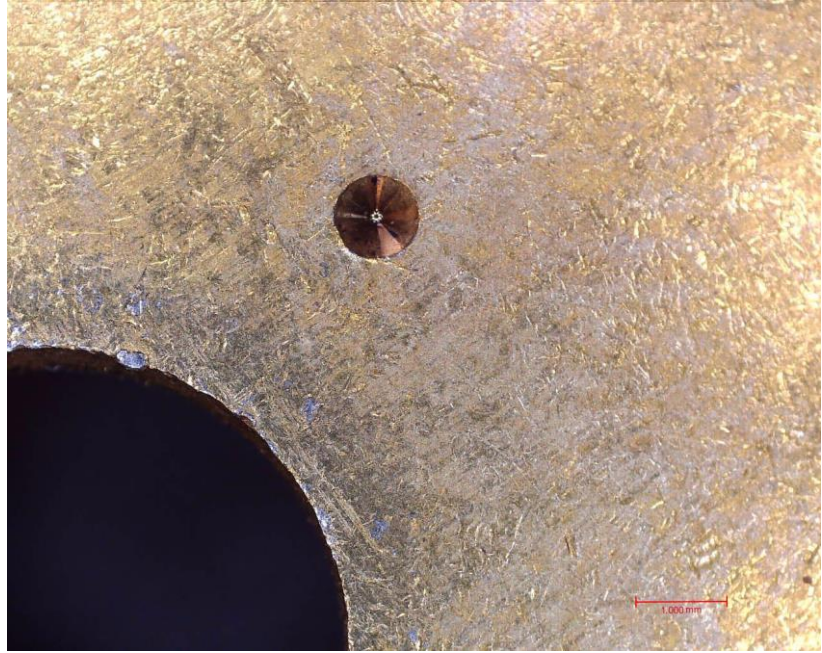
Kao i pri ispitivanju tvrdoće, mora se poštovati pravilo „1/10“, pa stoga ukupna debljina uzorka mora biti najmanje 10 puta veća od dubine utiskivanja. Vrsta i volumen zone gdje se utisnuo indenter u prevlaku, pokazuje stupanj adhezivnosti prevlake, a zatim i stupanj njene krhkosti, odnosno lomljivosti. Kvaliteta prevlake na uzorku može se adekvatno ocijeniti pomoću svjetlosne mikroskopije. Međutim, specifična metoda kontrole kvalitete postaje znatno učinkovitija kada se koriste skenirajuća elektronska mikroskopija. Geometrija kontakta, u kombinaciji s intenzivnim prijenosom opterećenja, uzrokuje velike iznose smičnog naprezanja na međupovršini. Prevlake koje dobro prijanjaju, uspijevaju izdržati ova smična naprezanja i spriječiti produženo raslojavanje po obodu otiska. Četiri različite teksture (HF1, HF2, HF3 i HF4) koje se nalaze na lijevom dijelu Slika 46, ilustriraju oblike otisaka koji jamče snažne međufazne veze između prevlake i podloge. S druge strane, produljena delaminacija u blizini otiska ukazuje na lošu međupovršinsku adheziju (HF6). Nadalje, radijalne pukotine i slaba delaminacija ukazuju na jako prijanjanje prevlake na podlogu, ali i na njihovu istovremenu krhkost i lomljivost (HF5). U svakom slučaju, realističan i sveobuhvatan opis polja naprezanja i deformacija, koji se odvijaju tijekom procesa utiskivanja, od velike je važnosti, uzimajući u obzir da su načini loma prevlaka na uzorcima dobro povezani sa specifičnim komponentama naprezanja. [42]



Slika 46 Slučajevi oštećenja pri VDI 3198 ispitivanju prionljivosti [42]

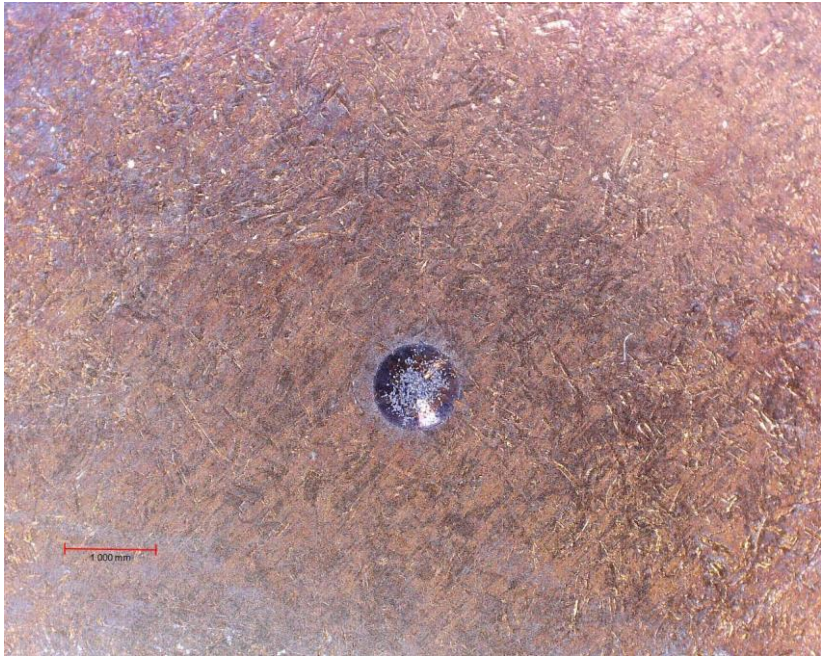
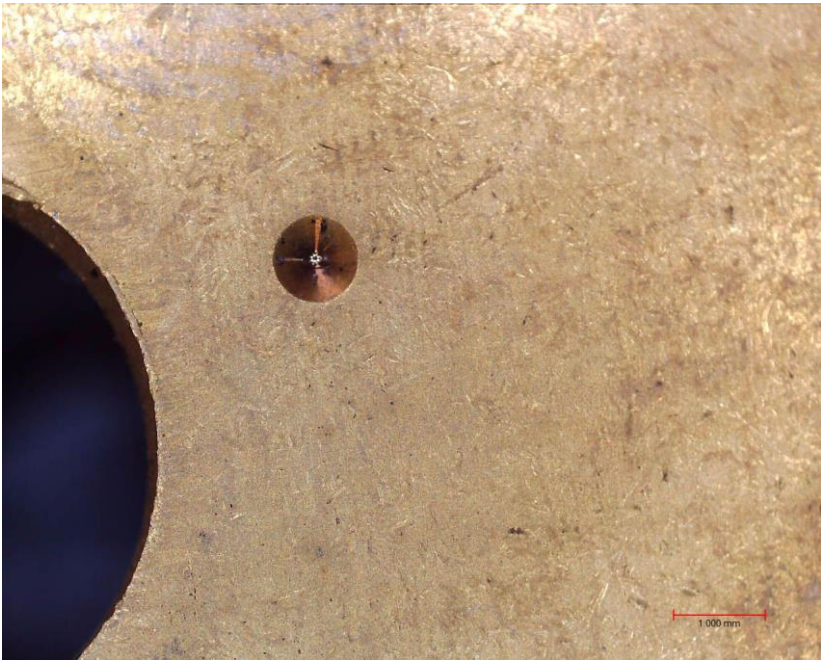
Tablica 20 koja se proteže kroz ovu i iduću stranicu sadrži mikroskopske prikaze pojedinih uzoraka austenitnog nehrđajućeg čelika koji su prevučeni PACVD TiN prevlakom na različitim temperaturama. Usporedbom se može jasno vidjeti razlika u kvaliteti prevlaka na uzorcima.

**Tablica 20**      **Rezultati VDI 3198 ispitivanja za pojedine uzorke**

Ime uzorka	Mikroskopski prikaz
Uzorak A (500 °C, 6 h)	
Uzorak B (520 °C, 6 h)	



Tablica 21 Rezultati VDI 3198 ispitivanja za pojedine uzorke (nastavak)

Uzorak C (540 °C, 6 h)	
Uzorak D (560 °C, 6 h)	

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

## 6.2. Ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlaka

Za ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje korišten je kalotester. Isti uređaj može korisno služiti i za određivanje debljine prevlake. Shodno tome, u ovom potpoglavlju rada bit će riječ o ispitivanju otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake metodom kalotesta sa rotirajućom kuglicom. Na svakome od uzoraka vidi se 6 tragova trošenja zbog toga što se ispitivanje otpornosti na mikroabrazijsko trošenje provodi uz različita vremena trošenja. Navedeni niz otisaka trošenja dobio se utiskivanjem čelične kuglice s poliranom površinom, tj. njezinim okretanjem dok se nalazila prislonjena na površinu uzoraka. Također, svakih 10 sekundi dodavana je po jedna kap dijamantne suspenzije. Parametre mikroabrazijskog ispitivanja prikazuje Tablica 22 .

**Tablica 22** Parametri ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake kalotesterom

<b>Promjer kuglice, mm</b>	20
<b>Materijal kuglice</b>	100Cr6
<b>Tvrdoća kuglice, HRC</b>	59 – 60
<b>n, okr min<sup>-1</sup></b>	300
<b>Dijamantna suspenzija</b>	DP s promjerom zrna 3 μm
<b>Vrijeme trošenja, s</b>	10, 20, 30, 40, 50 i 60

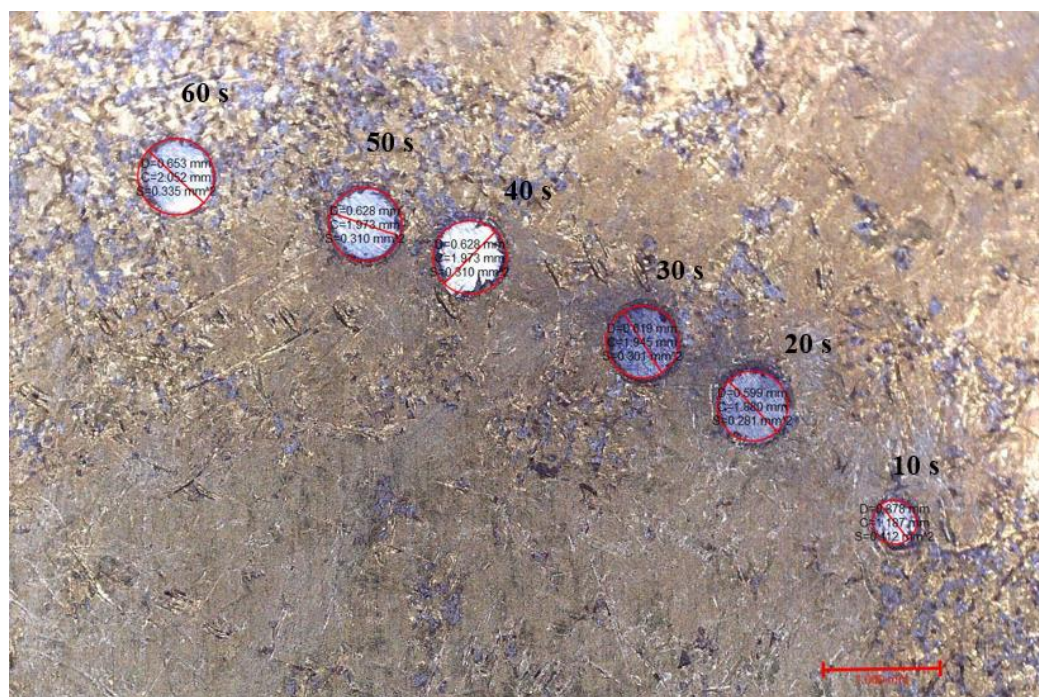
**Slika 47** prikazuje korišteni uređaj kalotester tvrtke TRIBOtechnic.



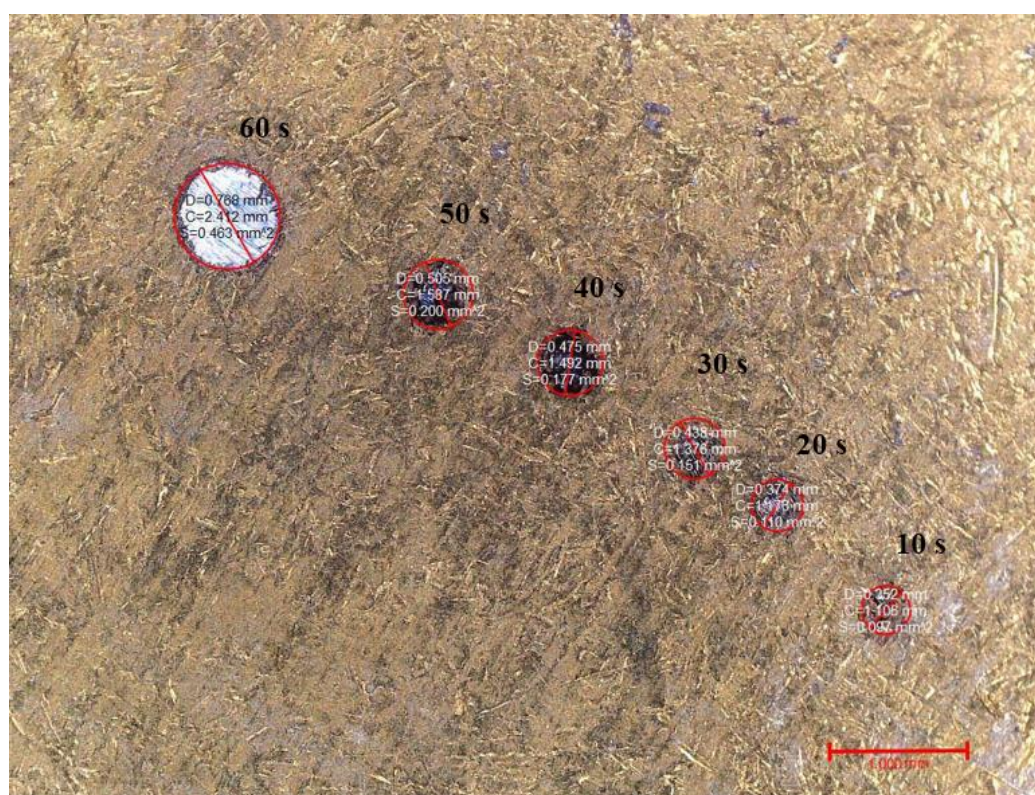
**Slika 47** Kalotester TRIBOtechnic

Slike koje se mogu vidjeti na idućim stranicama prikazuju mikroskopske snimke površine uzoraka gdje se jasno mogu vidjeti tragovi trošenja tokom ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje. Na svakome od uzoraka vidljivo je 6 karakterističnih tragova trošenja za različita vremena trošenja koja prikazuje Tablica 22. Ispitivanje, tj. povećanje vremena trošenja je u pravilu napredovalo u smjeru suprotnom od kazaljke na satu te je tako i označeno na slikama. U računalnom programu MicroCapture Plus, postavljeno je mjerilo u dužini 1 mm te se pod istim povećanjem određuje promjer i površina pojedinog traga trošenja (kalote).



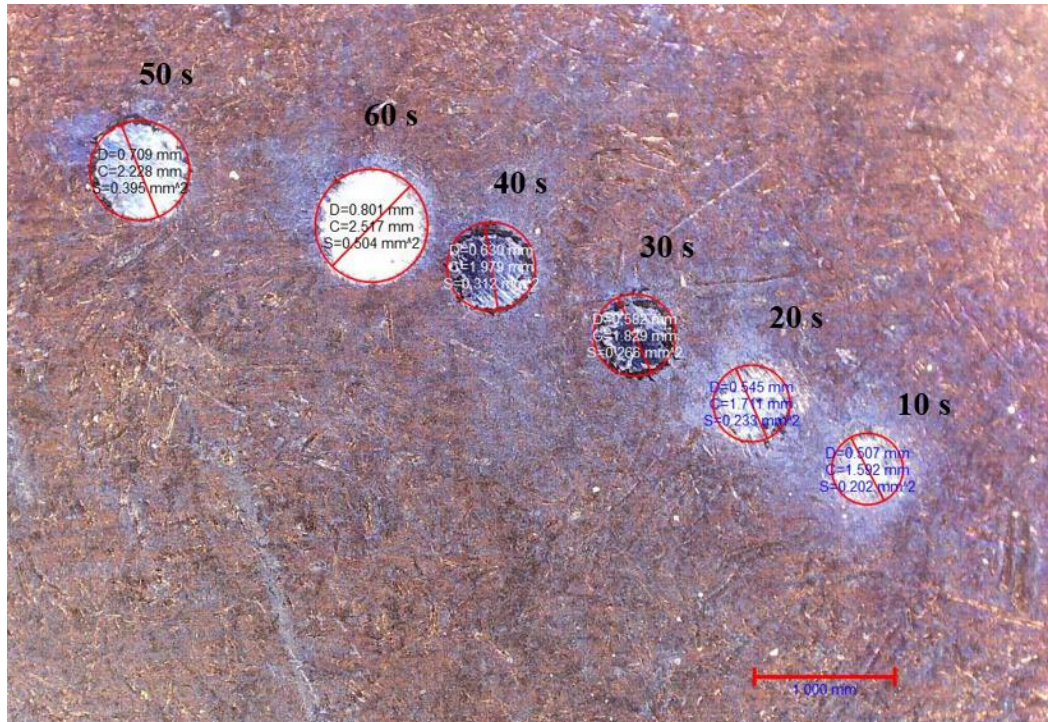


Slika 48 Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 500 °C tijekom 6 h

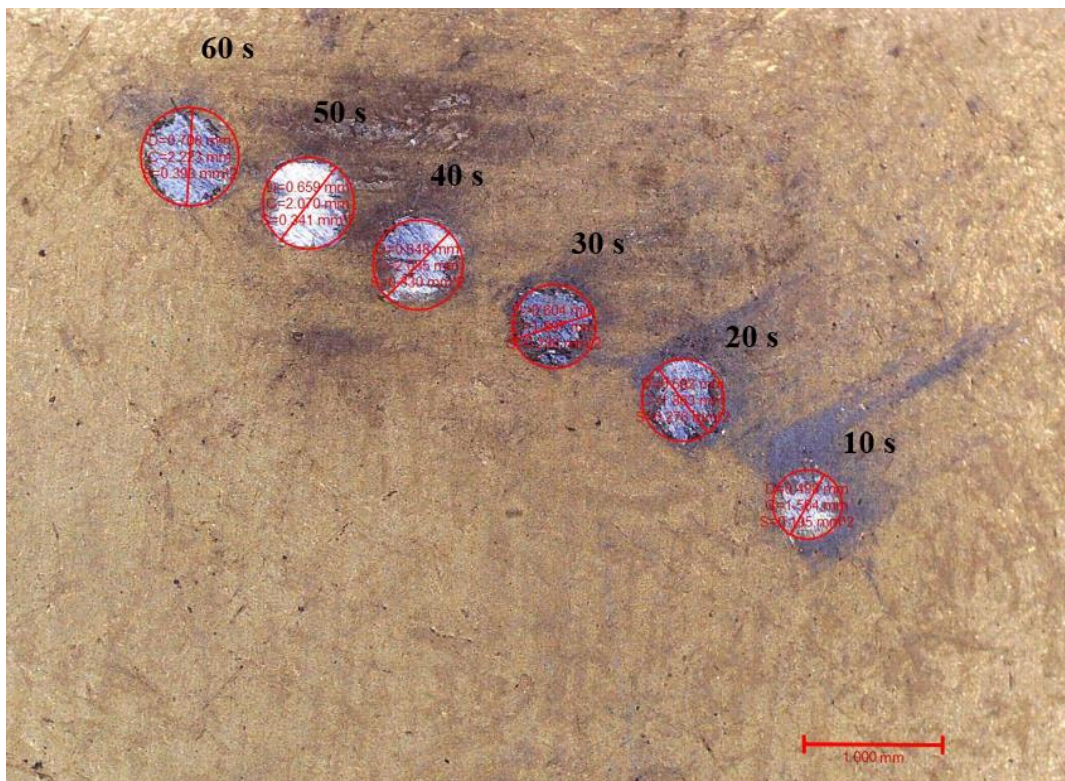


Slika 49 Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 520 °C tijekom 6 h





Slika 50 Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 540 °C tijekom 6 h



Slika 51 Tragovi trošenja ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na X5CrNiMo17-12-2 podlozi prevučene na 560 °C tijekom 6 h



Pri analizi slika sa prethodnih stranica uočava se kako za Uzorak A nije postignuta dobra prionljivost prevlake na podlogu. Isto tako, nije prisutna jednolična mikrostruktura na površini jer se jasno mogu vidjeti poroznosti, tj. srebrnkaste praznine gdje materijal prevlake uopće nije prisutan, odnosno uočava se podloga od austenitnog nehrđajućeg čelika. Zaključuje se kako je temperatura TiN prevlačenja koja iznosi 500 °C ipak preniska te Uzorak A nije potrebno ni proučavati, ali unatoč tome su sakupljeni podaci nakon ispitivanja.

Što se tiče ostalih uzoraka (B, C i D), na njima je TiN prevlaka kvalitetno je prionula na podlogu od austenitnog nehrđajućeg čelika. Među njima je vrijedilo promatrati kako se otpornost na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake mijenja u ovisnosti o temperaturi prevlačenja. Što su promjer i površina kružnog otiska nastalog trošenjem manji, to je bolja otpornost na mikroabrazijsko trošenje. Sve potrebne izmjerene promjere i površine kalota s prethodnih slika prikazuje Tablica 23.

**Tablica 23 Dimenzije trošenih površina za različite uzorke nakon provedenog ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje TiN prevlake na čeliku X5CrNiMo17-12-2**

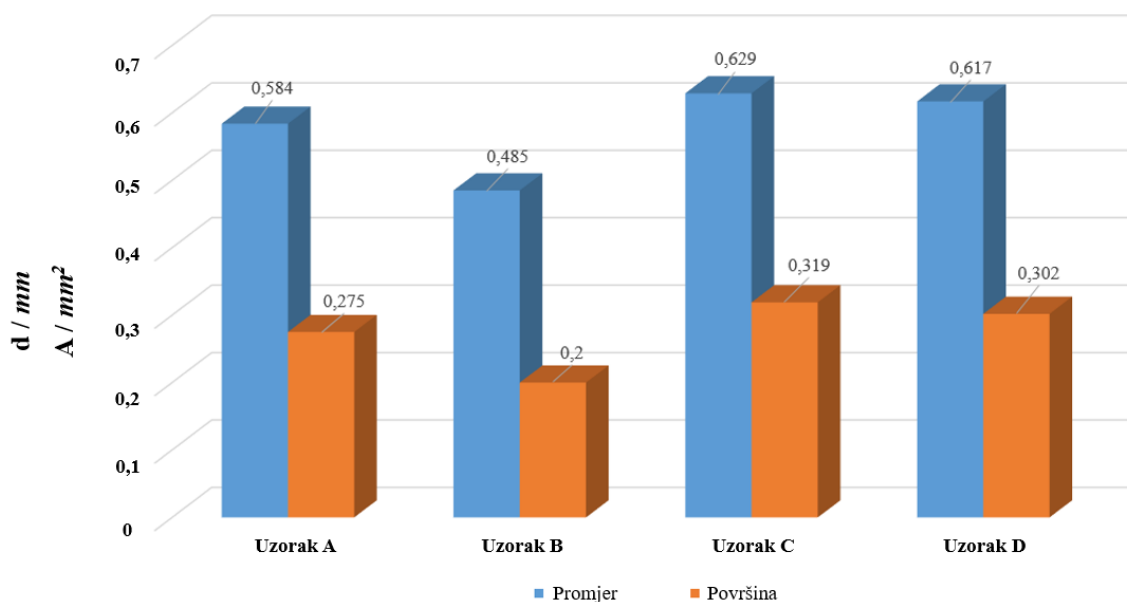
Dimenzije trošenih površina		Vrijeme trošenja, s					
		10	20	30	40	50	60
Uzorak A	d, mm	0,378	0,599	0,619	0,628	0,628	0,653
	A, mm <sup>2</sup>	0,112	0,281	0,301	0,310	0,310	0,335
Uzorak B	d, mm	0,352	0,374	0,438	0,475	0,505	0,768
	A, mm <sup>2</sup>	0,097	0,110	0,151	0,177	0,200	0,463
Uzorak C	d, mm	0,507	0,545	0,582	0,630	0,709	0,801
	A, mm <sup>2</sup>	0,202	0,233	0,268	0,312	0,395	0,504
Uzorak D	d, mm	0,498	0,593	0,604	0,648	0,659	0,700
	A, mm <sup>2</sup>	0,195	0,276	0,286	0,330	0,341	0,385

Na idućoj stranici nalaze se aritmetičke sredine promjera i površina dobivenih mjerenjem za sve uzorke.

**Tablica 24** Aritmetičke sredine promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje

	$\bar{d}, mm$	$\bar{A}, mm^2$
<b>Uzorak A</b>	0,584	0,275
<b>Uzorak B</b>	0,485	0,200
<b>Uzorak C</b>	0,629	0,319
<b>Uzorak D</b>	0,617	0,302

Tablica 24 te Slika 52 na ovoj stranici jasno pokazuju kako je Uzorak B koji je bio podvrgnut temperaturi prevlačenja od 520 °C tokom 6 sati pokazao najbolju otpornost na mikroabrazijsko trošenje za 20 % bolju od ostalih uzoraka s TiN prevlakom. Zaključuje se kako je temperatura TiN prevlačenja 520 °C optimalna za postizanje dobre otpornosti na mikroabrazijsko trošenje. Kako se temperatura prevlačenja odmiče od iste, tako se i dimenzije trošenih površina povećavaju što znači da su to temperature koje ne omogućavaju dobru kvalitetu prevlake.



**Slika 52.** Usporedba vrijednosti promjera i površina trošenih otisaka uzoraka nakon ispitivanja otpornosti na mikroabrazijsko trošenje

### 6.3. Određivanje debljine TiN prevlaka

Određivanje debljine TiN prevlake na uzorcima odredilo se pomoću kružnih otisaka koji su vidljivi na prevučenim uzorcima nakon ispitivanja kalotesterom, što je spomenuto u poglavlju 6.2., pa stoga parametre postupka prikazuje Tablica 22. U provedenim ispitivanjima kalotestom polumjer čelične kuglice iznosio je 10 mm. Debljina prevlake određuje se prema jednadžbi (4):

$$e = \frac{D^2 - d^2}{2R} \quad (4)$$

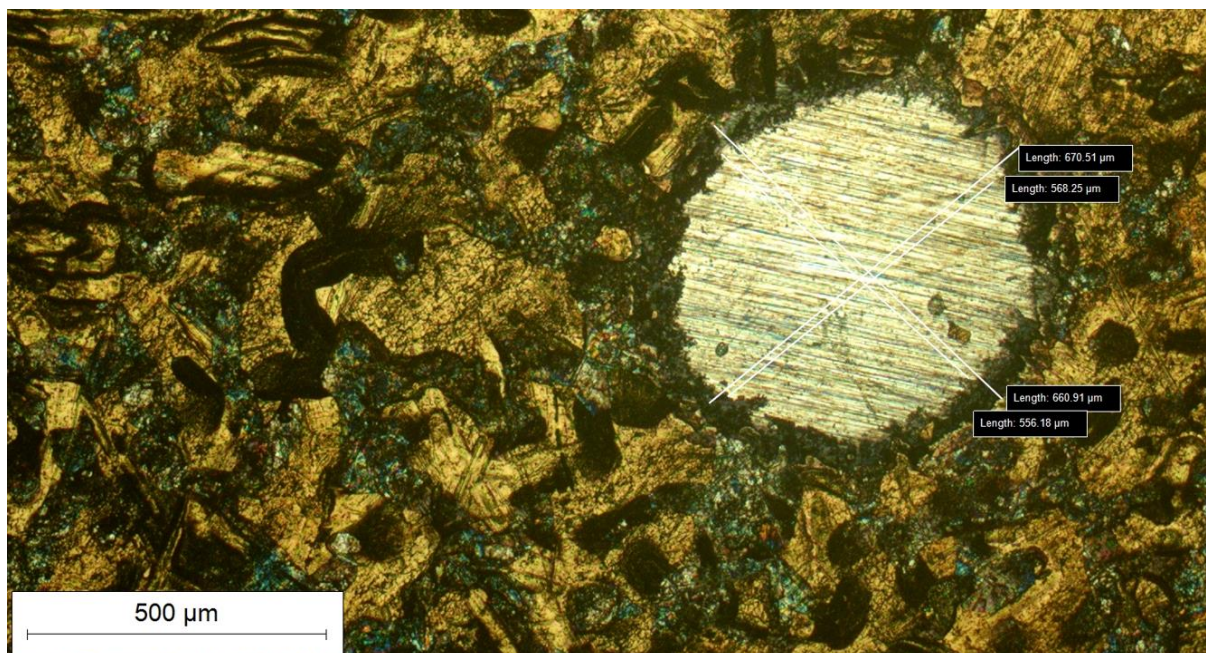
gdje je:

$e$ , $\mu\text{m}$	... debljina prevlake
$D$ , $\mu\text{m}$	...promjer vanjskog prstena
$d$ , $\mu\text{m}$	...promjer unutarnjeg prstena
$R$ , $\mu\text{m}$	...polumjer čelične kuglice

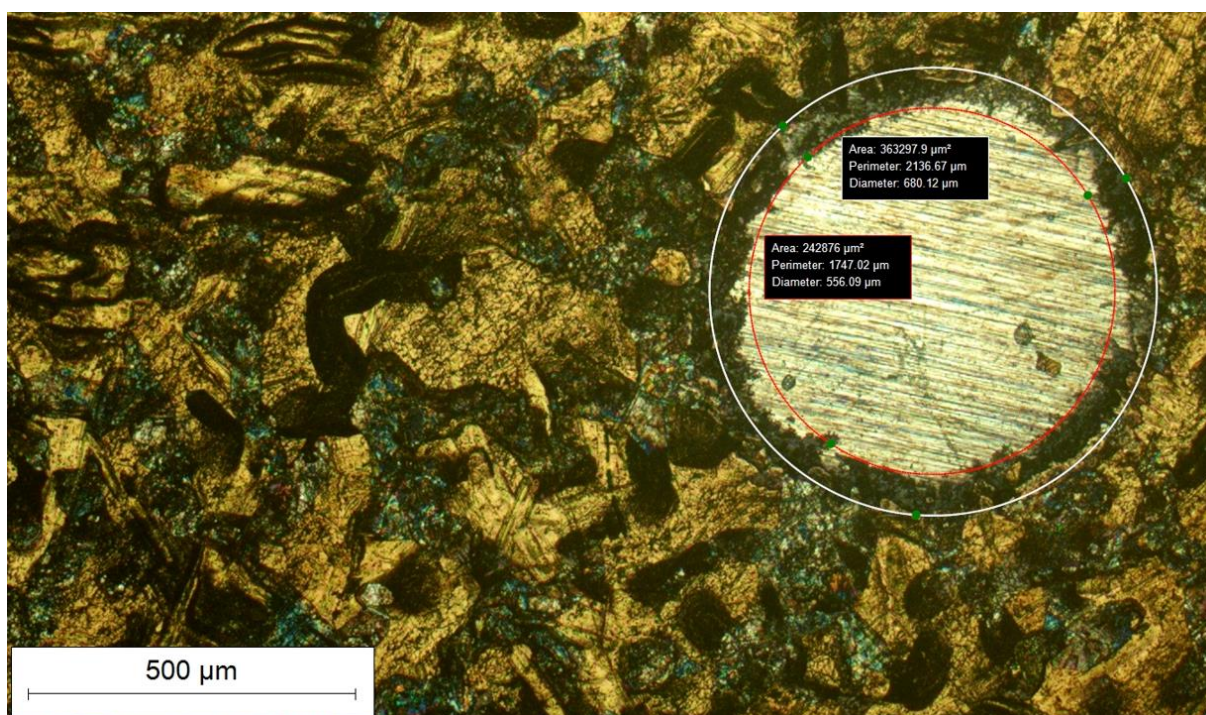
Kao referentni otisci korišteni su oni prilikom kojih je vrijeme trošenja iznosilo 60 sekundi za svaki od uzoraka. Na taj način su se mikroskopskim povećanjem dobile 4 fotografije na kojima su se u 3 niza mjerenja pomoću računalnog programa odredili potrebni promjeri. Prilikom ovog ispitivanja korišten je svjetlosni mikroskop marke Olympus GX51.

U nastavku prikazane su fotografije svih tragova trošenja na prevučenim uzorcima. gdje se mogu primijetiti tri mjerenja unutarnjeg i vanjskog promjera kalote. Na temelju njih će se odrediti srednja vrijednost promjera kalote, a nakon toga će dobivene vrijednosti biti uvrštene u gornju jednadžbu (4) kako bi se izračunala debljina prevlake.





Slika 53. 1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h)



Slika 54. 3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h)

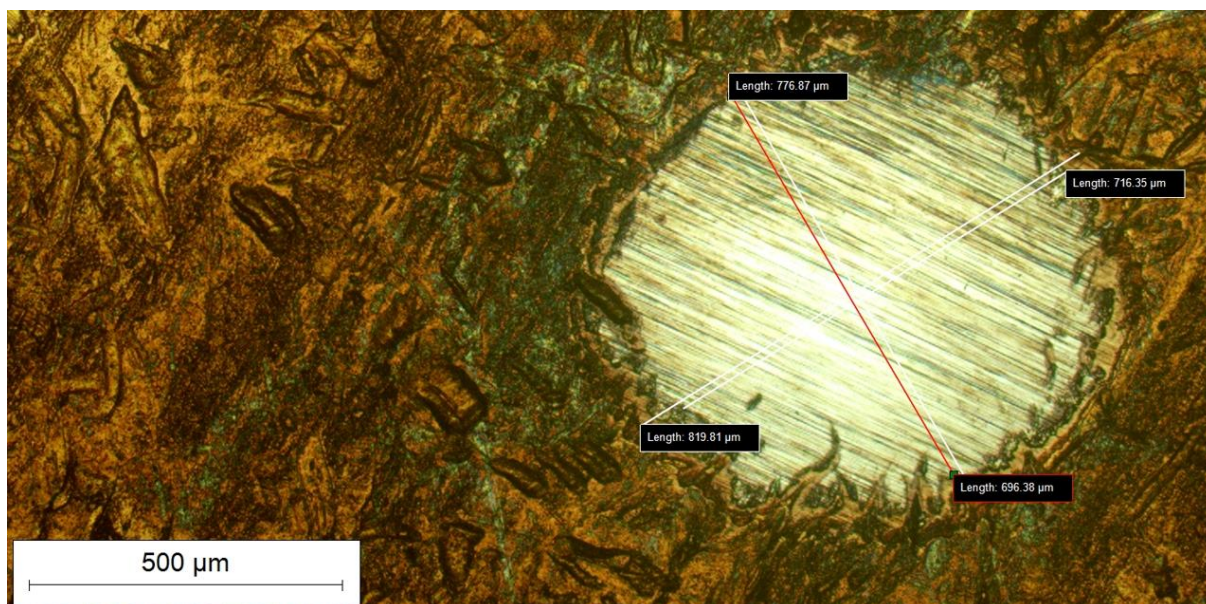


Kada se uzmu vrijednosti sa Slika 53 i Slika 54 za uzorak A tada se može formirati Tablica 25 te se pomoću jednadžbe (4) računa debljina TiN prevlake uzorka A koji je bio prevučen na temperaturi od 500 °C tokom 6 sati.

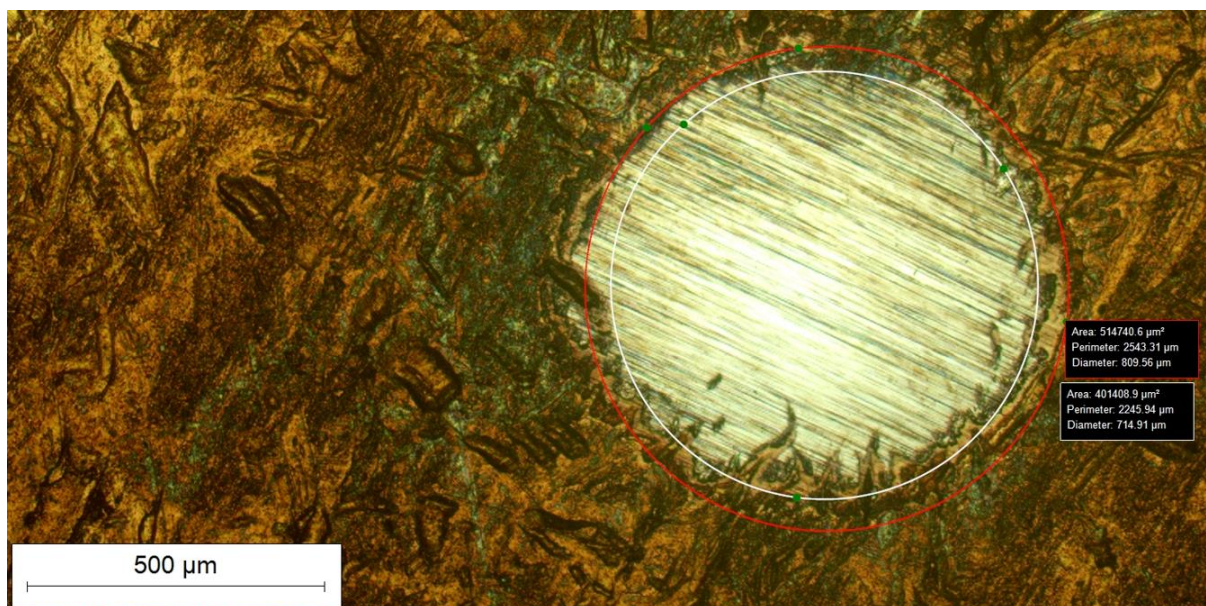
**Tablica 25 Debljina TiN prevlake kod uzorka A (500 °C, 6 h)**

	$D / \mu m$	$d / \mu m$
Mjerenje 1	670,5	568,2
Mjerenje 2	660,9	556,2
Mjerenje 3	680,1	556,1
Srednja vrijednost	670,5	560,2
Debljina TiN prevlake, $\mu m$	6,79	

U nastavku se prikazuje isti postupak za uzorak B koji je prevučen na temperaturi od 520 °C tijekom 6 sati, a potrebne izmjerene unutarnje i vanjske promjere prikazuju Slika 55 i Slika 56 na ovoj i idućoj stranici.



**Slika 55 1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h)**



**Slika 56** 3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h)

Dobivenim vrijednostima moguće je izračunati debljinu TiN prevlake uzorka B koji je prevučen na temperaturi od 520 °C tokom 6 sati, što i prikazuje Tablica 26 ispod.

**Tablica 26** Debljina TiN prevlake kod uzorka B (520 °C, 6 h)

	$D / \mu m$	$d / \mu m$
Mjerenje 1	776,9	696,4
Mjerenje 2	819,8	716,4
Mjerenje 3	809,7	714,9
Srednja vrijednost	802,1	709,2
Debljina TiN prevlake, $\mu m$	7,02	

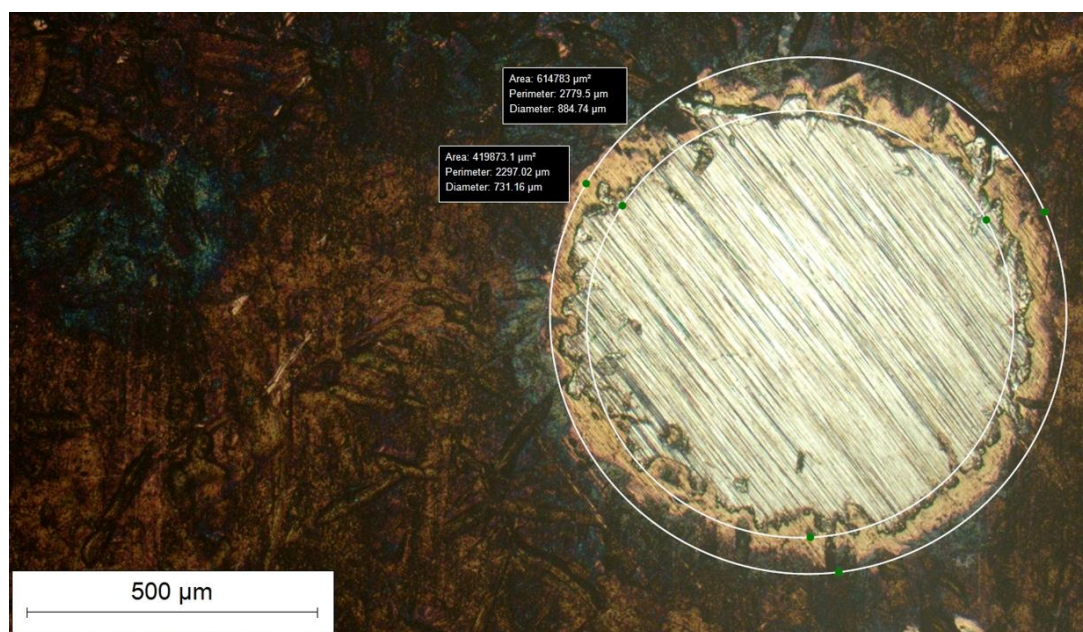
Postupak se nastavlja i za uzorak C pa će sukladno tome na idućim stranicama također biti prikazane slike na kojima su izmjereni potrebni promjeri za izračun debljine prevlake.



Kako Slika 57 i Slika 58 prikazuju, uzorak C gdje je austenitni nehrđajući čelik prevučen TiN prevlakom na 540 °C tokom 6 sati daje uvid u gotovo „školski“ primjer određivanja debljine prevlake. Tu se jasno mogu vidjeti unutarnji te vanjski promjer prstena koji omeđuju trošenu površinu samog nehrđajućeg čelika te netaknutu površinu prevlake.



Slika 57 1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h)



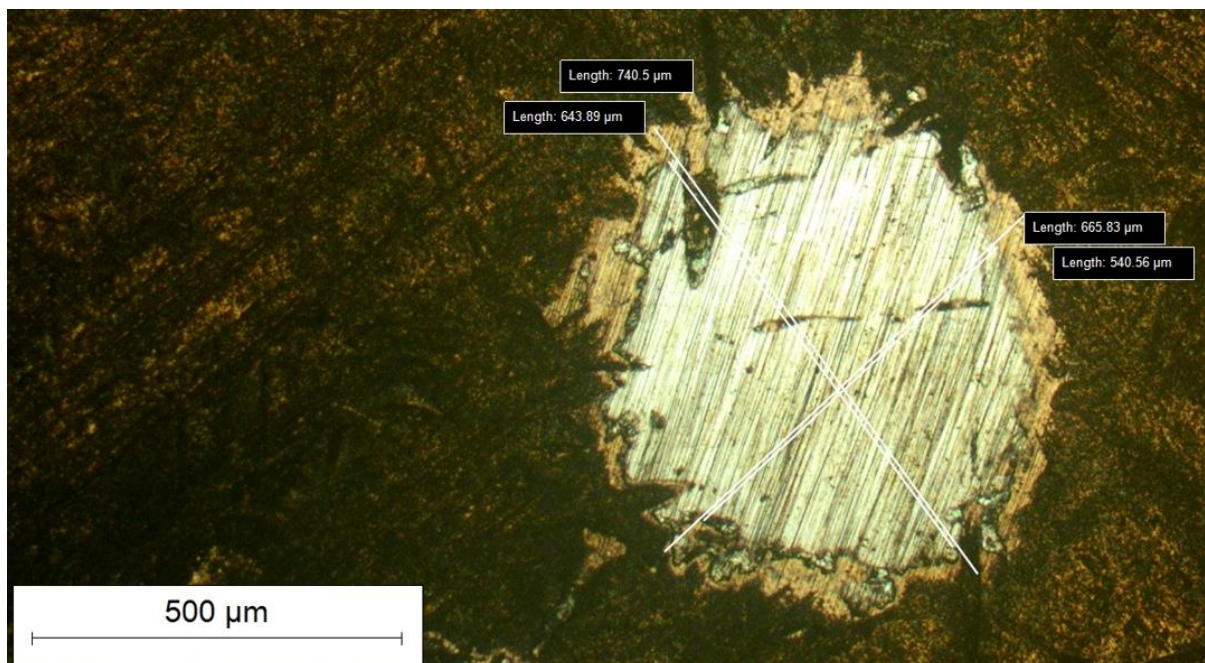
Slika 58 3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h)

Kada se dobije srednja vrijednost vanjskih i unutarnjih promjera prstena tada se može izračunati debljina TiN prevlake uzorka 3 koji je prevučen na temperaturi od 540 °C tokom 6 sati, što i prikazuje Tablica 27 ispod.

**Tablica 27** Debljina TiN prevlake kod uzorka C (540 °C, 6 h)

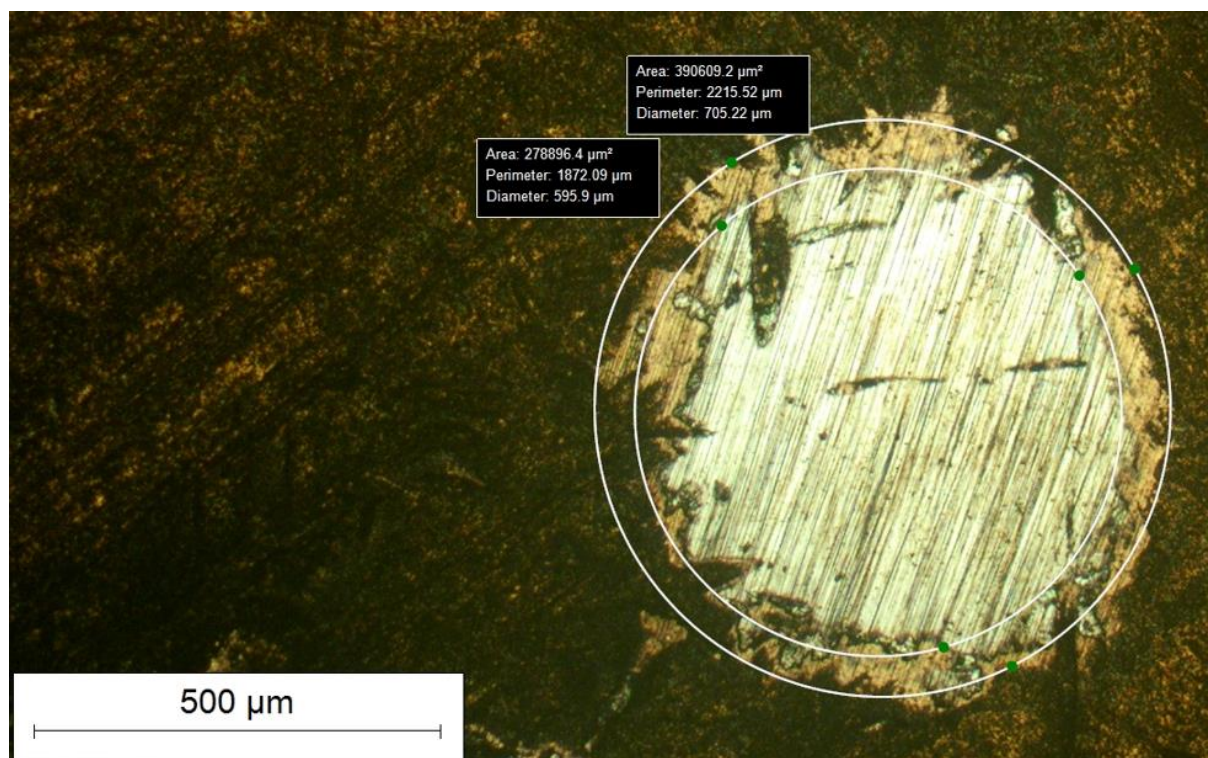
	$D / \mu m$	$d / \mu m$
Mjerenje 1	890,7	771
Mjerenje 2	810,3	676,7
Mjerenje 3	884,7	731,2
Srednja vrijednost	861,9	726,3
Debljina TiN prevlake, $\mu m$	10,8	

Nadalje, Slika 59 i Slika 60 odnose se na prikaze otisaka trošenja s pripadajućim promjerima za uzorak D.



**Slika 59** 1. i 2. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h)





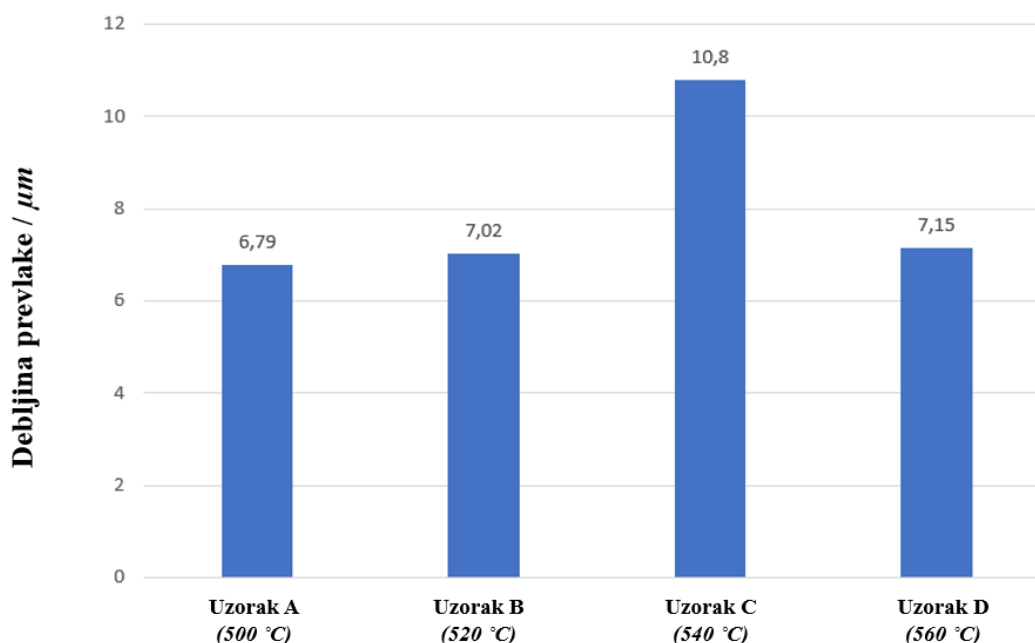
**Slika 60** 3. mjerenje promjera za određivanje debljine prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h)

S vidljivim promjerima unutarnjeg i vanjskog prstena, po četvrti put je moguće formirati tablicu kako bi se iz 3 očitavanja dobio srednji unutarnji i srednji vanjski promjer otiska trošenja. Tada se primjenom formule za izračunavanje dobio željeni iznos debljine prevlake za uzorak 4, a podatke navodi tablica ispod.

**Tablica 28** Debljina TiN prevlake kod uzorka D (560 °C, 6 h)

	$D / \mu m$	$d / \mu m$
Mjerenje 1	740,5	643,9
Mjerenje 2	665,8	540,6
Mjerenje 3	705,2	596
Srednja vrijednost	703,8	593,5
Debljina TiN prevlake, $\mu m$	7,15	

Zaključno, Slika 61 ispod daje prikaz srednjih vrijednosti debljina TiN prevlake svih ispitnih uzorka.

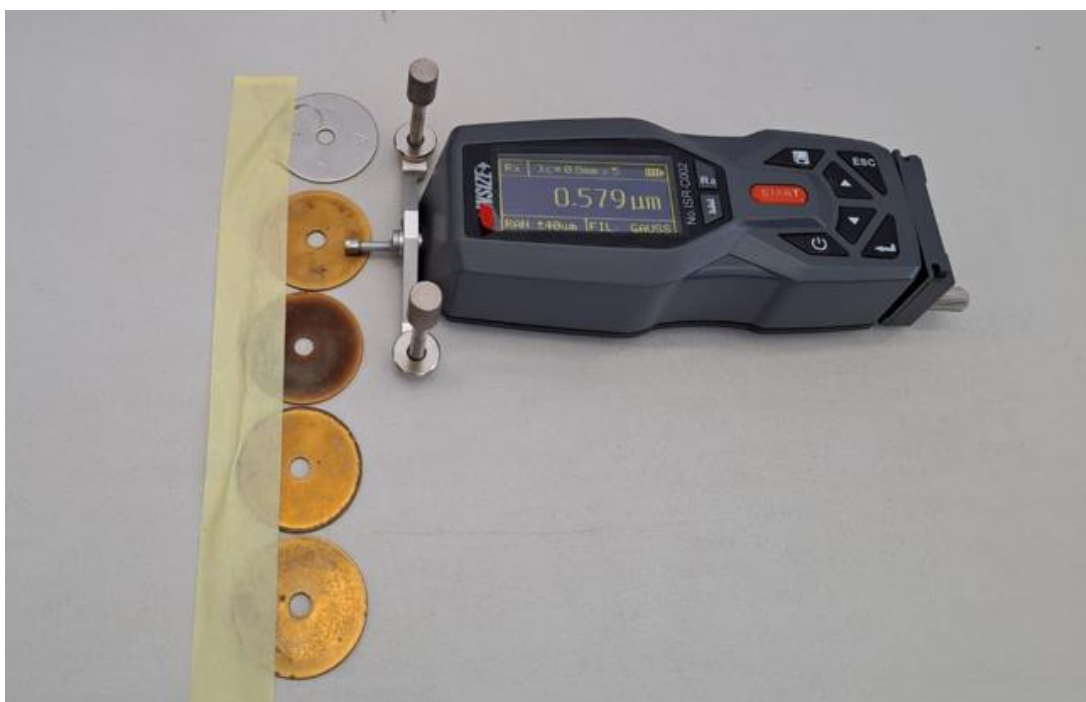


**Slika 61** Usporedba debljine prevlake za sve ispitne uzorke

Iz rezultata je vidljivo kako su za uzorak A, uzorak B i uzorak C debljine prevlaka sličnih vrijednosti oko 7 μm, a jedino je kod uzorka D koji je prevučen na 540 °C vrijednost debljine prevlake veća za oko 50 % u odnosu na ostale uzorke. Bitno je naglasiti kako je uzorak B ostvario bolje rezultate u odnosu na druge uzorke u ispitivanju otpornosti na mikroabraziju. Taj podatak govori o tome kako je prionljivost prevlake na uzorku B bolja od ostalih uzoraka, iako je kod njih debljina prevlake veća. Ova pojava se može objasniti pojavom većih zaostalih naprezanja u prevlakama koje su prevučene na višim temperaturama. Na uzorku D koji je prevučen na 560 °C postiglo se jako dobro razlijevanje kapljica titanijevog nitrida po površini podložne pločice tokom PACVD postupka pa je kod njega i rub jednolično prevučen.

#### 6.4. Određivanje hrapavosti površine TiN prevlake

Površinska hrapavost mjerena je prijenosnim uređajem za mjerenje hrapavosti kao što prikazuje Slika 62 ispod. Profilni filter oznake  $\lambda c$ , tj. referentna duljina ispitivanja ( $l_r$ ) kod navedenog uređaja iznosila je 0,8 mm. Ticalo uređaja pomiče se po ravnoj liniji 5 puta što daje ukupni pomak, odnosno duljinu vrednovanja ( $l_n$ ) iznosi 4 mm. Primijenjen je Gaussov filter analize profila s rasponom od  $\pm 40 \mu\text{m}$ . Po završetku mjerenja, uređaj putem digitalnog sučelja daje vrijednosti parametara i to redom:  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_q$ ,  $R_t$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_{max}$ . Kako je ispitivanje provedeno i za početno stanje pločice i za sve uzorke, u razmatranje će se uzeti 3 najbitnija parametra zbog jednostavnosti prikaza podataka, a to su  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{max}$ . BMjerenje hrapavosti ponovljeno je 3 puta na svakom uzorku i određena je srednja vrijednost parametara  $R_a$ ,  $R_z$  i  $R_{max}$ .



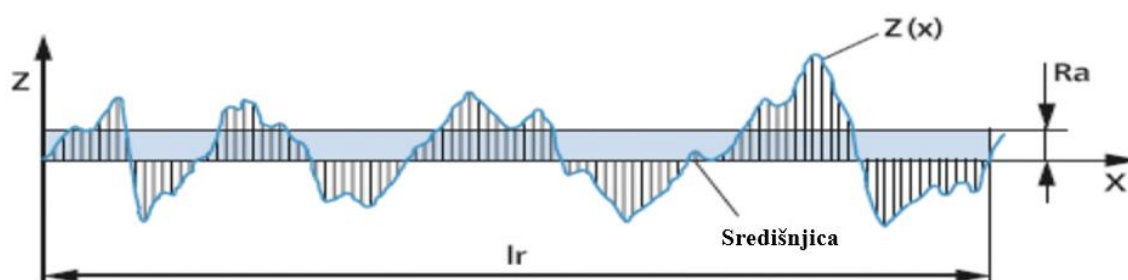
Slika 62 Prijenosni uređaj za mjerenje hrapavosti površine

Prvi podatak koji će biti prikazan u tablicama je srednje aritmetičko odstupanje mjenenog profila, tj.  $R_a$ . Kao što je svima poznato, to je ujedno i najučestalije korišten parametar

hrapavosti površine na tehničkim crtežima, mjerna jedinica parametra je  $\mu\text{m}$ , a određen je formulom:

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (5)$$

Određivanje parametra  $Ra$  opisuje Slika 63.



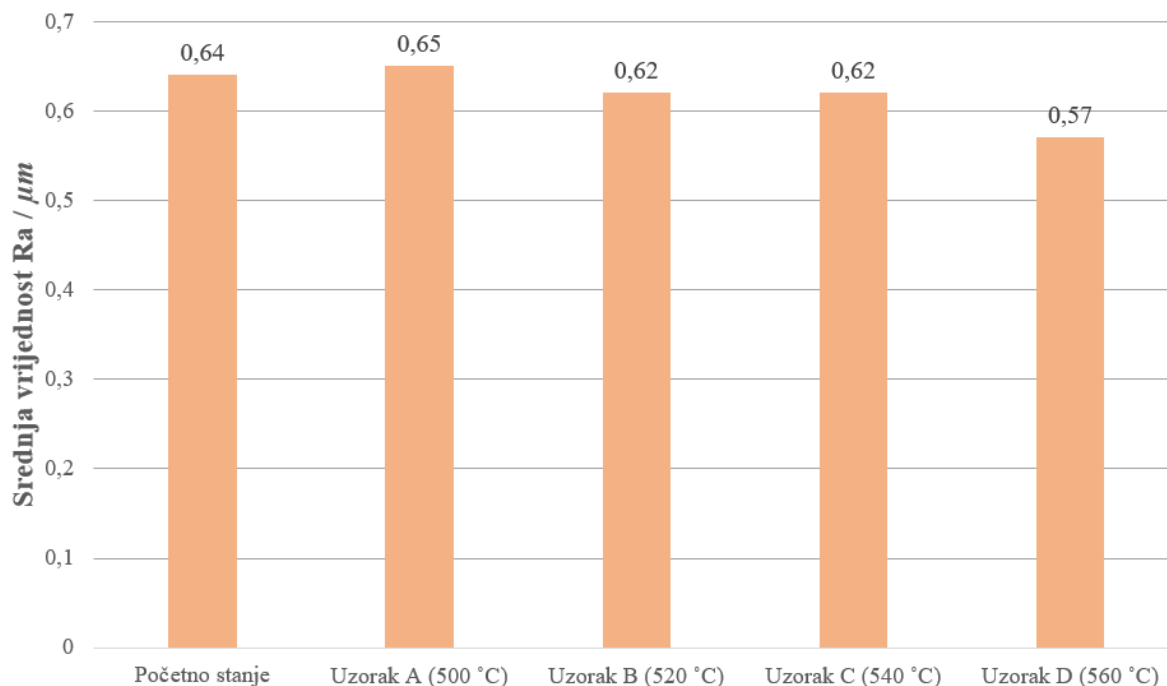
Slika 63 Parametar hrapavosti  $Ra$  [43]

Shodno navedenim činjenicama, moguće je navesti sve mjerenjima dobivene vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja mjerenog profila za pojedine uzorke, a prikazuje ih Tablica 29.

Tablica 29 Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $Ra$  za sve uzorke

$Ra / \mu\text{m}$	Početno stanje, uzorak 0	Uzorak A (500 °C)	Uzorak B (520 °C)	Uzorak C (540 °C)	Uzorak D (560 °C)
Mjerenje 1	0,687	0,598	0,694	0,666	0,486
Mjerenje 2	0,634	0,546	0,512	0,571	0,591
Mjerenje 3	0,611	0,819	0,620	0,615	0,622
Mjerenje 4	/	/	0,673	/	0,579
$\Delta Ra$	0,076	0,273	0,182	0,095	0,136
Srednja vrijednost	0,64	0,65	0,62	0,62	0,57

Nakon toga, moguće je i formirati grafikon kojeg prikazuje. Također, Tablica 29 na prethodnoj stranici navodi vrijednosti razlike između mjerenja s najvišom vrijednosti parametra i onog mjerenja s najnižom vrijednosti parametra. To je podatak koji govori o rasipanju rezultata mjerenja.

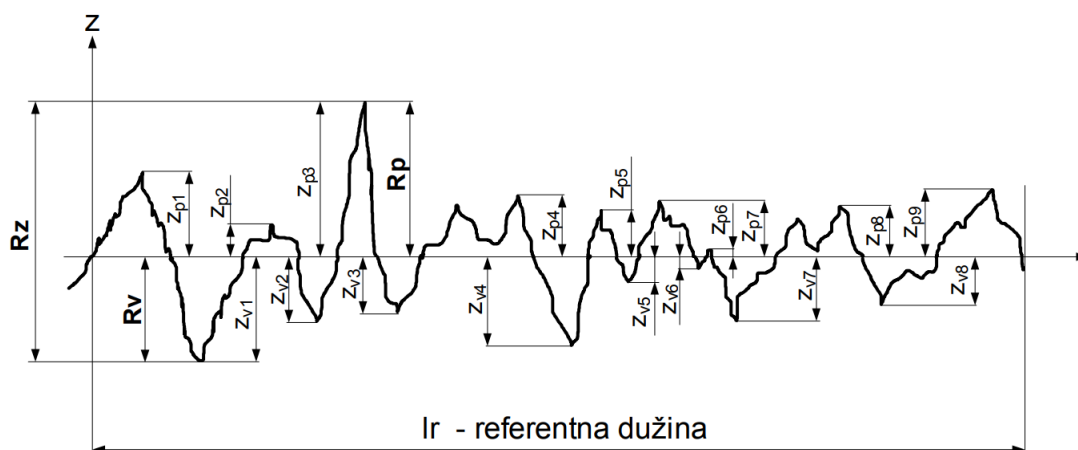


**Slika 64** Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $R_a$  za sve uzorke

Slika 64 jasno pokazuje kako su izmjerene vrijednosti parametra hrapavosti  $R_a$  slične za sve uzorke, ali se ipak može primijetiti i blagi pad vrijednosti s porastom temperature prevlačenja. Najmanje vrijednosti  $R_a$  imao je uzorak D koji je prevučen na 560 °C i to u prosjeku 10 % manje od vrijednosti ostalih uzoraka. Može se zaključiti kako svi uzorci imaju sasvim zadovoljavajuće vrijednosti parametra  $R_a$  jer se u praksi najčešće traži da te vrijednosti budu manje od 1  $\mu\text{m}$ .

Idući izmjereni parametar hrapavosti površine je maksimalna visina profila oznake  $R_z$ . Ovaj parametar predstavlja zbroj visine najveće izbočine profila  $Z_p$  i najveće dubine udubine profila

$Z_v$  na referentnoj duljini. Uređaj za mjerenje hrapavosti površine promatra ukupno 5 referentnih duljina tokom jednog mjerenja. To znači kako uređaj sakuplja 5 odvojenih vrijednosti  $R_z$  te nakon toga prikazuje njihovu prosječnu vrijednost. Za potpuno razumijevanje, parametar  $R_z$  objašnjava Slika 65 ispod.



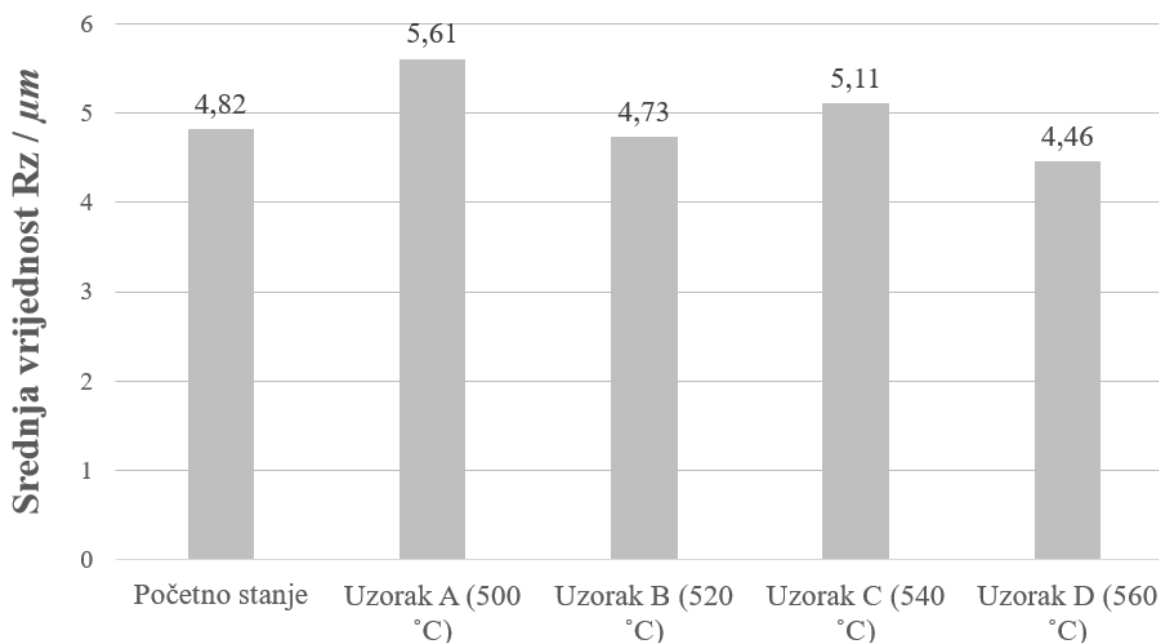
Slika 65 Parametar hrapavosti  $R_z$  [44]

Nadalje, ispod se nalazi tablica s izmjerenim vrijednostima parametra  $R_z$  za svaki od uzoraka.

Tablica 30 Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $R_z$  za sve ispitne uzorke

$R_z / \mu m$	Početno stanje, uzorak 0	Uzorak 1 (500 °C)	Uzorak 2 (520 °C)	Uzorak 3 (540 °C)	Uzorak 4 (560 °C)
Mjerenje 1	4,662	6,149	6,014	5,541	3,581
Mjerenje 2	5,068	4,662	3,514	4,392	4,459
Mjerenje 3	4,73	6,014	4,662	5,405	5,338
Mjerenje 4	/	/	4,730	/	4,459
$\Delta R_z$	0,406	1,487	2,5	1,149	1,757
Srednja vrijednost	4,82	5,61	4,73	5,11	4,46

Prema podacima koje navodi Tablica 30, formiran je dijagram s prosječnim vrijednostima parametra hrapavosti  $R_z$ .



**Slika 66** Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $R_z$  za sve uzorke

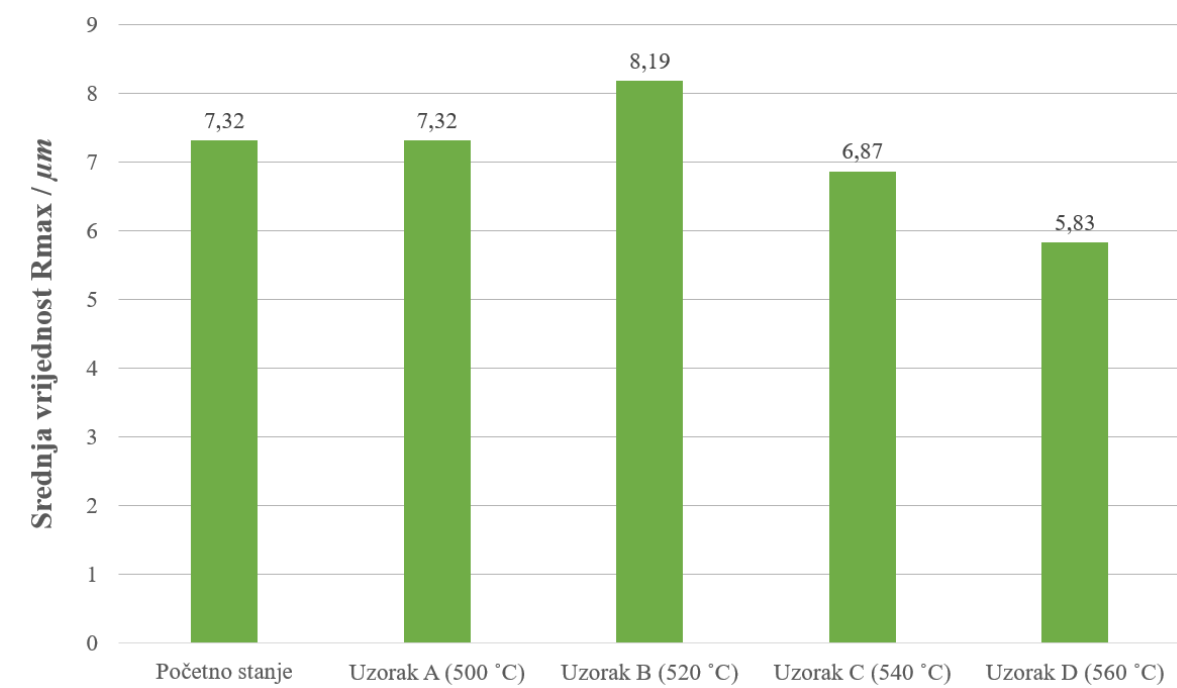
Promotri li se поближе Slika 66, odmah se uočava činjenica kako i kod ovog slučaja ima sličnosti s vrijednostima  $R_a$  iz prethodnog primjera. Maksimalna visina profila oznake  $R_z$  također ima najmanju vrijednost kod uzorka D gdje je osnovni materijal prevučen na temperaturi od 560 °C. Zanimljivo je također i kako rezultati ispitivanja ne pokazuju nikakav trend u smislu povezanosti između porasta temperature prevlačenja i srednjih vrijednosti  $R_z$ . Ipak, ističe se i Uzorak B koji je ostvario slične vrijednosti kao i uzorak D, ali je prilikom ispitivanja otpornosti na mikroabraziju ostvario znatno bolji rezultat.

Posljednji parametar hrapavosti koji će se razmotriti je  $R_{max}$ , tj. najveća visina neravnina profila, a navedeni parametar također se određuje na duljini vrednovanja od 0,8 mm.

**Tablica 31 Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $R_{max}$  za sve uzorke**

$R_{max} / \mu m$	Početno stanje	Uzorak 1 (500 °C)	Uzorak 2 (520 °C)	Uzorak 3 (540 °C)	Uzorak 4 (560 °C)
Mjerenje 1	7,09	9,12	10,81	8,45	4,39
Mjerenje 2	9,46	5,74	5,74	5,41	5,41
Mjerenje 3	5,41	7,09	9,80	6,76	8,45
Mjerenje 4	/	/	6,42	/	5,07
$\Delta R_{max}$	4,05	3,38	5,07	3,04	4,06
Srednja vrijednost	7,32	7,32	8,19	6,87	5,83

Iz dobivenih rezultata formira se dijagram kojeg prikazuje Slika 67 ispod.



**Slika 67 Srednje vrijednosti parametra hrapavosti  $R_{max}$  za sve uzorke**

Kako je vidljivo na slici na prethodnoj stranici, opet je uzorak D ostvario manju vrijednost parametra hrapavosti  $R_{max}$  za oko 20 % u odnosu na ostale uzorke. Ovog puta dolazi se do zaključka kako je nakon prevlačenja na temperaturama višim od 520 °C na površini prevlake



došlo do manje razlike između najvišeg vrha profila i najniže točke udubine profila. Posljedično se zaključuje da su se kapljice titanijevog nitrida bolje razlile po površini osnovnog materijala zbog više temperature. Zbog toga su se udubine bolje popunile, a to se odrazilo na manje vrijednosti parametra  $R_{max}$ . Ipak, svaki od uzoraka ima zadovoljavajuće vrijednosti ovog parametra te bi se mogli u većini slučajeva primijeniti u industrijskim zahtjevima.

## 7. ZAKLJUČAK

U teorijskom dijelu rada prikazan je opis austenitnih nehrđajućih čelika, a u fokus je stavljena njihova široka primjenjivost te mogućnost naknadne obrade prevlačenjem površine. Upotrebom modernih PVD i CVD postupaka moguće je uspješno poboljšati otpornost na trošenje, smanjiti trenje, povećati otpornost na koroziju, postići atraktivan izgled proizvoda ili npr. omogućiti njegovu biokompatibilnost. U 4. poglavlju opisan je čitav niz primjera koji pokazuju kako se podloga od austenitnog nehrđajućeg čelika može kvalitetno prevući različitim vrstama prevlaka (TiC, TiCN, DLC) tekako prevlaka TiN može poboljšati svojstva više vrsta čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada je provedeno prevlačenje nehrđajućeg austenitnog čelika X5CrNiMo17-12-2 tankom TiN prevlakom postupkom PACVD. Nakon ispitivanja prionljivosti, hrapavosti, debljine i otpornosti na mikroabraziju TiN prevlake zaključuje se slijedeće:

- temperatura PACVD postupka prevlačenja od 500 °C preniska je za TiN prevlaku na CrNiMo17-12-2 austenitnom nehrđajućem čeliku jer nije zadovoljeno svojstvo dobre prionljivosti
- ispitivanjem otpornosti na mikroabrazijsko trošenje ustanovilo se da temperatura TiN prevlačenja od 520 °C daje najbolje rezultate, odnosno najmanje trošenje
- pri temperaturi prevlačenja od 540 °C postiže se prevlaka najveće debljine
- porastom temperature prevlačenja u maloj se mjeri smanjuju vrijednosti parametara hrapavosti površine

Uzevši navedene činjenice u obzir, zaključuje se kako je provedbom PACVD postupka prevlačenja površine X5CrNiMo17-12-2 čelika TiN prevlakom pri temperaturi od 520 °C tokom 6 sati postignuta najviša otpornost na mikroabrazijsko trošenje uz istovremeno zadržavanje izvrsne prionljivosti i kompaktnosti prevlake idealne debljine. Također, zadržala se i zadovoljavajuća površinska hrapavost.

Za buduća, opširnija istraživanja preporučuje se provedba postupka poliranja površine neobrađenog uzorka, primjena volumetrijskog načina ispitivanja otpornosti na trošenje te ispitivanje nanotvrdoće TiN prevlake.

## LITERATURA

- [1] Landek D.: Postupci modificiranja i prevlačenja površina - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2022.
- [2] Kciuk M, Lasok S. Corrosion resistance of X5CrNi18-10 stainless steel, Archives of Metallurgy and Materials., 62(4), 2101–6; 2017.
- [3] Bieler T.: Advances in Material Studies for SRF. East Lansing; 2009
- [4] Rede V. Posebni metalni materijali - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2019.
- [5] Walczak M, Szala M, Okuniewski W. Assessment of Corrosion Resistance and Hardness of Shot Peened X5CrNi18-10 Steel. Materials. 2022.;15(24). doi: 10.3390/MA15249000
- [6] Zatkalíková V, Uhrčík M, Markovičová L, Kuchariková L. Corrosion Behavior of Sensitized AISI 304 Stainless Steel in Acid Chloride Solution. Materials 2022, Vol 15, s 8543. 2022.;15(23):8543. doi: 10.3390/MA15238543
- [7] Szubzda B, Antończak A, Koziol P, Łazarek, Stępak B, Łęcka K, i ostali. Corrosion resistance of the AISI 304, 316 and 321 stainless steel surfaces modified by laser. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2016.;113(1). doi: 10.1088/1757-899X/113/1/012017
- [8] Lisiecki A. Tribology and surface engineering. Coatings. 2019.;9(10). doi: 10.3390/COATINGS9100663
- [9] Hutchings I, Shipway P. Surface engineering. Tribology. 2017. doi: 10.1016/B978-0-08-100910-9.00007-6
- [10] Sousa VFC, Silva FJG. Recent Advances on Coated Milling Tool Technology—A Comprehensive Review. Coatings 2020, Vol 10, Page 235. 2020.;10(3):235. doi: 10.3390/COATINGS10030235
- [11] Quintino L. Overview of coating technologies. Surface Modification by Solid State Processing. 2014.;1–24. doi: 10.1533/9780857094698.1
- [12] Rahman M, Haider J, Hashmi MSJ. Health and Safety Issues in Emerging Surface Engineering Techniques. Comprehensive Materials Processing. 2014.;8:35–47. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00806-2
- [13] Yao JJ, Lewallen EA, Trousdale WH, Xu W, Thaler R, Salib CG, i ostali. Local Cellular Responses to Titanium Dioxide from Orthopedic Implants. Biores Open Access. 2017. doi: 10.1089/BIORES.2017.0017
- [14] Padture NP, Gell M, Jordan EH. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. Science. 2002. doi: 10.1126/SCIENCE.1068609

- [15] Alar Ž. Ponašanje materijala u eksploataбилnosti - Autorizirana predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb; 2022.
- [16] McKeen LW. Introduction to the Tribology of Plastics and Elastomers. *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*. 2016.;27–44. doi: 10.1016/B978-0-323-44201-5.00002-2
- [17] Du D, Liu D, Zhang X, Tang J. Fretting fatigue behaviors and surface integrity of Ag-TiN soft solid lubricating films on titanium alloy. *Appl Surf Sci*. 2019.;488:269–76. doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.05.269
- [18] Nishikawa H, Maruyama N. Mechanical testing of metallic biomaterials. *Metals for Biomedical Devices*. 2019.;189–211. doi: 10.1016/B978-0-08-102666-3.00006-7
- [19] Makhoulf ASH. Current and advanced coating technologies for industrial applications. *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. 2011.;3–23. doi: 10.1533/9780857094902.1.3
- [20] Faraji G, Kim HS, Kashi HT. Severe plastic deformation: Methods, processing and properties. *Severe Plastic Deformation: Methods, Processing and Properties*. 2018. doi: 10.1016/C2016-0-05256-7
- [21] Campbell SA, Smith RC. Chemical Vapor Deposition. *High-K Gate Dielectrics*. 2002.;277–355. doi: 10.1016/B978-012524975-1/50009-4
- [22] Frishberg I V. Gas-Phase Method of Metal Powder Production. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. 2019.;187–200. doi: 10.1016/B978-0-08-100543-9.00005-1
- [23] Mittal M, Sardar S, Jana A. Nanofabrication techniques for semiconductor chemical sensors. *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications*. 2021.;119–37. doi: 10.1016/B978-0-12-820783-3.00023-3
- [24] Saeed M, Alshammari Y, Majeed SA, Al-Nasrallah E. Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules* 2020, Vol 25, Page 3856. 2020. doi: 10.3390/MOLECULES25173856
- [25] Rao CNR, Voggu R, Govindaraj A. Selective generation of single-walled carbon nanotubes with metallic, semiconducting and other unique electronic properties. *Nanoscale*. 2009. doi: 10.1039/B9NR00104B
- [26] Ibrahim I, Rummeli MH, Warner JH, Bachmatiuk A, Gorantla S. Methods for Obtaining Graphene. *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. 2013.;129–228. doi: 10.1016/B978-0-12-394593-8.00004-7
- [27] Pan Y, Liu H, Wang Z, Jia J, Zhao J. Optical Constant and Conformality Analysis of SiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited on Linear Array Microstructure Substrate by PECVD. *Coatings* 2021, Vol 11, Page 510. 2021. doi: 10.3390/COATINGS11050510

- [28] Thamm T, Wett D, Bohne W, Strub E, Röhrich J, Szargan R, i ostali. Investigations on PECVD boron carbonitride layers by means of ERDA, XPS and nano-indentation measurements. *Microchimica Acta*. 2006. doi: 10.1007/S00604-006-0702-Y
- [29] Chopra R, Kandwal A, Kashyap N, Nagwan S. A review on recent development in corrosion and wear resistance with coating in various types of steel and its alloys. 2020.;6(1).
- [30] Kumar R, Das AK. Tribological behaviour of TiB<sub>2</sub> ceramic based composite coating deposited on stainless steel AISI 304 by gas tungsten arc (GTA) cladding process. *Surf Topogr*. 2022. doi: 10.1088/2051-672X/AC8365
- [31] Tijo D, Kumari S, Masanta M. Ceramic-metal Composite Coating on Steel Using a Powder Compact Tool Electrode by the Electro-Discharge Coating Process. *Silicon*. 2018. doi: 10.1007/S12633-017-9646-6/METRICS
- [32] Liew PJ, Yap CY, Wang J, Zhou T, Yan J. Surface modification and functionalization by electrical discharge coating: a comprehensive review. *International Journal of Extreme Manufacturing*. 2020. doi: 10.1088/2631-7990/AB7332
- [33] Rawat RS, Chew WM, Lee P, White T, Lee S. Deposition of titanium nitride thin films on stainless steel-AISI 304 substrates using a plasma focus device. Sv. 173, *Surface and Coatings Technology*. 2003.
- [34] Kim DJ, Cho YR, Lee MJ, Hong JM, Kim YK, Lee KH. Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition. U: *Surface and Coatings Technology*. Elsevier Sequoia SA; 1999. doi: 10.1016/S0257-8972(99)00149-8
- [35] Dalibón EL, Pecina JN, Moscatelli MN, Ramírez Ramos MA, Trava-Airoldi VJ, Brühl SP. Mechanical and Corrosion Behaviour of DLC and TiN Coatings Deposited on Martensitic Stainless Steel. *J Bio Tribocorros*. 2019. doi: 10.1007/S40735-019-0228-6/FIGURES/13
- [36] Donnet C, Erdemir A. Diamond-like carbon films: A historical overview. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. 2008.;1–10. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1/COVER
- [37] Łepicka M, Grądzka-Dahlke M, Pieniak D, Pasierbiewicz K, Niewczas A. Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel. *Wear*. 2017.;382–383:62–70. doi: 10.1016/J.WEAR.2017.04.017
- [38] Raoufi M. The correlation between tribological properties of nanostructure tin coatings and deposition process parameters in PACVD system. *Revista Materia*. 2017.;22(2). doi: 10.1590/S1517-707620170002.0147

- [39] Badisch E, Stoiber M, Fontalvo GA, Mitterer C. Low-friction PACVD TiN coatings: influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties. *Surf Coat Technol.* 2003.;174:450–4. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00401-8
- [40] Badisch E, Fontalvo GA, Mitterer C. The response of PACVD TiN coatings to tribological tests with different counterparts. *Wear.* 2004.;256(1–2):95–9. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00391-0
- [41] Cajner F, Landek D, Rafael H, Jačan J, Bogdanić D. Wear resistance of TiN / TiCN and TiN / Ti - B - N multilayers coatings fabricated by the pulsed DC PACVD process on k390 mc cold work tool steel. *The European Conference on Heat Treatment.* 2015.;
- [42] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *U: Journal of Materials Processing Technology.* 2003. str. 481–5. doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5
- [43] Hamed M, Zedan Y, Samuel AM, Doty HW, Samuel FH. Milling parameters of Al-Cu and Al-Si cast alloys. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 2019. doi: 10.1007/S00170-019-04075-5
- [44] Kljajin M, Opalić M.: *Inženjerska grafika. Sv. 2. Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu;* 2016, .