

# Plazmom potpomognut postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD)

---

Habulin, Željko

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Bjelovar University of Applied Sciences / Veleučilište u Bjelovaru**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:144:916839>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

[Digital Repository of Bjelovar University of Applied Sciences](#)



VELEUČILIŠTE U BJELOVARU  
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ MEHATRONIKA

**Plazmom potpomognut postupak kemijskog prevlačenja u  
parnoj fazi ( PACVD )**

Završni rad br. 03/MEH/2021

Željko Habulin

Bjelovar, rujan 2022.



**Veleučilište u Bjelovaru**  
Trg E. Kvaternika 4, Bjelovar

## 1. DEFINIRANJE TEME ZAVRŠNOG RADA I POVJERENSTVA

Kandidat: **Habulin Željko** Datum: 13.04.2021. Matični broj: 001532  
Kolegij: **TEHNIČKI MATERIJALI** JMBAG: 0314014809  
Naslov rada (tema): **Plazmom potpomognut postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD)**  
Područje: **Tehničke znanosti** Polje: **Strojarstvo**  
Grana: **Proizvodno strojarstvo**  
Mentor: **dr.sc. Stjepan Golubić** zvanje: **viši predavač**

Članovi Povjerenstva za ocjenjivanje i obranu završnog rada:

1. Tomislav Pavlic, mag.ing.mech., predsjednik
2. dr.sc. Stjepan Golubić, mentor
3. Danijel Radočaj, mag.inž.meh., član

## 2. ZADATAK ZAVRŠNOG RADA BROJ: 03/MEH/2021

U radu je potrebno:

1. Prikazati postupke modificiranja površina i objasniti važnost inženjerstva površina.
2. Prikazati postupke prevlačenja u parnoj fazi i opisati njihova osnovna svojstva.
3. Opisati PACVD postupak, prikazati svojstva i način provođenja postupka,
4. Opisati metode za karakterizaciju tankih prevlaka.
5. Prikazati utjecaj nanošenja PACVD prevlaka na otpornost trošenju i na djelovanje kemijskih utjecaja.
6. Prikazati primjere primjene.

Zadatak uručen: 13.04.2021.

Mentor: **dr.sc. Stjepan Golubić**

## **Zahvala**

Zahvaljujem se svom mentrou dr. sc. Stjepanu Golubiću, na pruženoj šansi za izradu završnog rada pod njegovim mentorstvom, pomoći, strpljenu i savjetima tijekom pisanja završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na pruženoj podršci, motivaciji i povjerenju tijekom studiranja i pisanja završnog rada.

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. INŽENJERSTVO POVRŠINA</b> .....	<b>2</b>
2.1 <i>Postupci površinske obrade</i> .....	2
2.2 <i>Procesi modificiranja površina</i> .....	5
2.2.1 Mehaničko modificiranje površina .....	5
2.2.2 Toplinsko modificiranje površine .....	5
2.2.3 Toplinsko-kemijsko modificiranje površine .....	5
2.3 <i>Procesi prevlačenja površine</i> .....	6
2.3.1 Toplinsko prevlačenje .....	6
2.3.2 Mehaničko prevlačenje .....	6
2.3.3 Toplinsko-mehanička prevlačenja .....	7
2.3.4 Kemijska prevlačenja .....	8
2.3.5 Elektrokemijsko prevlačenje .....	8
2.4 <i>Granične vrste procesa</i> .....	9
2.4.1 Implatacija iona .....	9
2.4.2 Anodna oksidacija .....	9
2.4.3 Procesi difuzijskog prevlačenja .....	9
<b>3. PREVLAČENJE POVRŠINA IZ PARNE FAZE</b> .....	<b>10</b>
3.1 <i>CVD postupak</i> .....	11
3.2 <i>PVD postupak</i> .....	15
<b>4. PACVD postupak prevlačenja</b> .....	<b>21</b>
4.1 <i>Svojstva PACVD postupka</i> .....	24
4.1.1 Tvrdća .....	24
4.1.2 Adhezivnost .....	25
4.1.3 Zaostala naprezanja .....	25
4.1.4 Modul elastičnosti prevlake .....	26
4.2 <i>Provedba PACVD postupka</i> .....	26
4.3 <i>Karakterizacija tankih prevlaka</i> .....	27
4.3.1 Utvrđivanje hrapavosti površine .....	28
4.3.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake .....	29
4.4 <i>PACVD prevlake</i> .....	31
4.4.1 Titan nitrid prevlaka .....	32
4.4.2 Titan karbon nitrid .....	32
4.4.3 Titan bor nitrid .....	33
4.4.4 Dijamantni filmovi .....	33
4.5 <i>Primjena PACVD postupka</i> .....	34
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>36</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>38</b>
<b>7. OZNAKE I KRATICE</b> .....	<b>41</b>
<b>8. SAŽETAK</b> .....	<b>42</b>
<b>9. ABSTRACT</b> .....	<b>43</b>

<b>10. PRILOZI .....</b>	<b>44</b>
--------------------------	-----------

## 1. UVOD

Inženjerstvo površina sastoji se od niza različitih postupaka kojima se svojstva površina materijala prilagođavaju zahtjevima korisnika. Razvoj tehnologije inženjerstva površina je vrlo brz i povezan s napredovanjem ostalih grana znanosti i tehnologije. Mogu se mijenjati svojstva površine na način da se promjenom sastava i strukture na površini nanese novi sloj drugog materijala koji poboljšava svojstva radnog materijala. Ovisno o vrsti i svojstvima nanesenog površinskog sloja ovisi vrijednost alata i strojnih dijelova na koje se primjenjuje postupak. Svojstva površinskih slojeva utječu na dugotrajnost upotrebe nekog dijela ili alata. Nanošenje zaštitnih površinskih slojeva je kompliciran postupak, gdje je potrebna posebna oprema i znanje zaposlenika za izvođenje tih radnji. Zbog toga se sve više razvija i posvećuje pažnja inženjerstvu površina.

Upotrebom zaštitnih površinskih slojeva postigla su se znatna poboljšanja u svojstvima materijala, a jedna od najvažnijih je smanjenje trošenja, što se najviše vidi kod abrazije i adhezije. Mogućnost prihvaćanja zaštitnog sloja na podlogu je vrlo bitno svojstvo prevlake, jer ako nema adhezivnosti prema podlozi neće se ni ostala svojstva izraziti. Važna je i debljina prevlake, što je deblja prevlaka duže će proizvod ili alat trajati. Upotrebom odgovarajućeg postupka osim pravilnog odabira materijala postiže se bolji rad alata ili materijala konstrukcije. Zbog svojih prednosti sve se više koristi plazmom potpomognut postupak kemijskog taloženja u parnoj fazi, PACVD.

U sam vrh suvremenih postupaka modificiranja i prevlačenja površina s plazmom nalazi se PACVD tehnologija. PACVD omogućuje postizanje širokog spektra zasebnih, ali i kombiniranih površinskih slojeva različitih karakteristika. Radi postizanja boljih svojstava dodatnog sloja i njegove povezanosti s radnim komadom potrebno je uskladiti niz parametara tijekom izvođenja PACVD postupka.

U radu se objašnjava inženjerstvo površine, kemijskog i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi, te plazmom potpomognutog procesa kemijskog prevlačenja u parnoj fazi. Glavni naglasak je na PACVD procesu, njegovim svojstvima, provedbi, karakterizaciji tankih prevlaka, vrstama prevlaka i primjeni.

## 2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstvena tehnička disciplina i dio je proizvodnog strojarstva s ciljem poboljšavanja svojstava konstrukcijskih elemenata i alata, legura obojenih metala, polimernih i kompozitnih materijala te tehničke keramike. Svrha je poboljšavanje i zaštita površine od korozije i trošenja. Za dobra površinska svojstva nužno je odabrati materijal koji ispunjava uvjete za upotrebu, te upotrijebiti drugi materijal koji će se iskoristiti kao novi sloj ili će se difundirati u površinske slojeve postojećeg materijala s kojim će se postići potrebna svojstva. Dodatni sloj koji dodajemo počinje od jednog mikrometra, pa do nekoliko milimetara ovisno o svojstvima koja se žele postići, a temperatura na kojoj se odvija proces počinje od sobne pa do više od 1000 °C [1].

Svojstva koja ne može zadovoljiti ni radni materijal bez dodatnog materijala, ni dodatni materijal bez radnog komada spada u inženjerstvo površina u kojoj se primjenjuju tradicionalne i moderne površinske tehnologije. Inženjerstvo površina je proces koji se stalno proučava i konstantno razvija, što pokazuje ogroman broj procesa poboljšavanja površina, koji je stalno u porastu [1].

Za razvoj inženjerstva površina potrebno je uzeti u obzir:

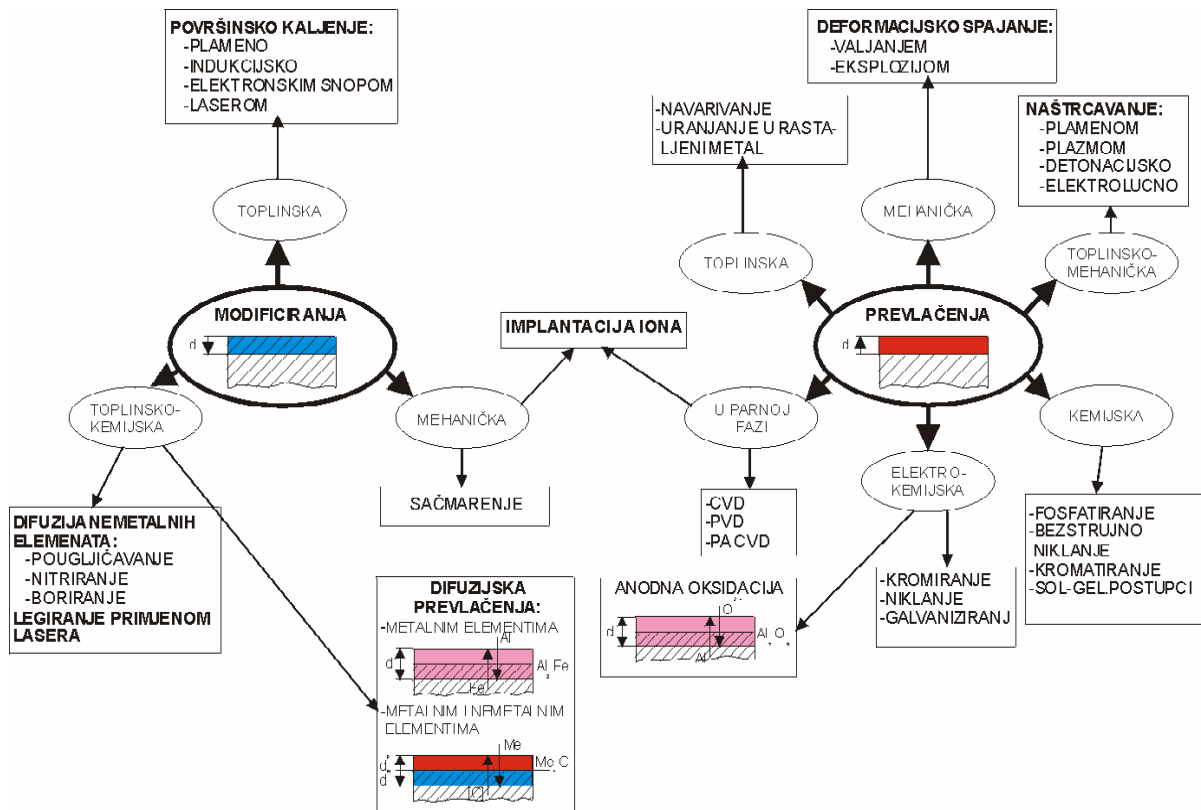
- Istrošenost strojnih dijelova na površini, nastalih trošenjem, dinamičkim naprežanjem ili korozijom
- Ispitivanje površinskih slojeva novim metodama
- Međunarodne konferencije i seminari na temu navedene problematike
- Porast znanstveno istraživačkih institucija
- Veći broj manjih tvrtki specijaliziranih za primjenu novih procesa površinske obrade [2].

### 2.1 Postupci površinske obrade

Za postizanje potrebnih površinskih svojstava materijala nužno je ispuniti temeljnu klasifikaciju koju razlikujemo po fizikalnim i kemijskim zahtjevima. Postoje dva procesa površinske obrade, a to su postupak modificiranja i postupak prevlačenja površina što je vidljivo iz slike 2.1. Površinski sloj se kod postupka prevlačenja odvija na početnoj površini, a kod postupka modificiranja površinski sloj nastaje iz početnog dijela materijala na površini prema središtu materijala iz čega je vidljiva razlika između ova dva postupka. Razlika između površinskog i osnovnog sloja radnog komada uočljiva je na temelju



kemijskog sastava, mikro strukture, kristalne rešetke i drugih fizičkih i kemijskih svojstava, pri čemu nastaje novi i kvalitetniji površinski sloj.



Slika 2.1: Postupci prevlačenja i modificiranja površina [3]

Novi površinski sloj koji nastaje od površine prema jezgri zove se modificiranje površine. Modificiranje površine izvodi se postupcima čije se vanjsko djelovanje razlikuje. Ti postupci su:

- Toplinsko modificiranje
- Toplinsko – kemijsko modificiranje
- Mehaničko modificiranje [1].

Podjela prevlačenja prema mehanizmu prevlačenja dijeli se na razne postupke koji mogu biti toplinski, kemijski, mehanički ili kombinacija tih mehanizama. Postupci prevlačenja su:

- Toplinska prevlačenja
- Mehaničko prevlačenje
- Toplinsko – mehanička prevlačenja
- Kemijsko prevlačenje

- Elektrokemijska prevlačenja
- Prevlačenje u parnoj fazi [1].

U treću skupinu postupaka uz navedene postupke i osnovnu podjelu nalaze se sljedeći postupci modificiranja i prevlačenja:

- Implantacija iona
- Anodna oksidacija
- Difuzijsko prevlačenje [4].

Postupci koji se ne mogu svrstati ni u jednu osnovnu skupinu nazivaju se granične vrste postupaka. Ne spadaju ni u jednu skupinu zbog toga što imaju sadržaj postupaka koji se ne mogu pronaći u ni u jednoj skupini [1].

Podjela prevlaka s obzirom na oblik kemijskih veza je sljedeća: prevlaka s metalnom vezom, prevlake s ionskom vezom i prevlake s kovalentnom vezom.

Podjela prevlaka prema sastavu i obliku:

- Jednokomponentne prevlake – uglavnom uključuju jednu strukturnu zonu
- Višekomponentne – sačinjavaju se od dva ili više elemenata u vidu zrna, molekula ili vlakana
- Višeslojne – sastoje se od većeg broja segmenata drugačijeg sadržaja i vidljivog prelaska iz sloja u sloj
- Stupnjevite – to su prevlake kod kojih se struktura mijenja od jednog do drugog sloja
- Kompozitne – jedan sloj je raširen u neprekidnoj shemi
- Višefazne – tu su prevlake gdje su sve faze jednako uključene i niti jedna nije neprekidna [1].

Prevlake možemo razlikovati po tvrdoći, pa tako imamo meke i tvrde prevlake. Meke tribološke prevlake su prevlake kojima je karakteristika smanjiti trenje, a tvrde tribološke prevlake su prevlake koje imaju bolju postojanost na abrazijsko ili erozijsko trošenje, te veću površinsku tvrdoću. Prema vrsti materijala tvrde prevlake dijele na nitridne, karbinde, oksidne, boridne i tvrde ugljične prevlake, a meke prevlake dijele se na polimerne, lamelarne krute prevlake i prevlake od mekih metala na bazi olova, srebra, zlata, nikla, indija, bakra, kadmija [1].

## 2.2 Procesi modificiranja površina

Proces modificiranja površinskih slojeva odvija se upotrebom procesa koji se razlikuju na temelju vanjskog djelovanja, a ti procesi su mehaničko, toplinsko ili toplinsko-kemijsko modificiranje površina [4].



Slika 2.2: Modificiranje površinskih slojeva [4]

### 2.2.1 Mehaničko modificiranje površina

Glavni zadatak mehaničkog modificiranja površine je povećati postojanost na habanje. Promjenom u kristalnoj rešetci dolazi do smanjenja trošenja, a pojačava se otpornost, a to se događa pomoću tlačnih napetosti. Pomoću valjanja i sačmarenja površina provodi se proces mehaničkog modificiranja površina [4].

### 2.2.2 Toplinsko modificiranje površine

Postupak kojim se uz pomoć energije topline na površinskom djelu materijala događa površinsko kaljenje naziva se toplinsko modificiranje površine. Procesi površinskog kaljenja su:

- Plameno kaljenje
- Indukcijsko kaljenje
- Kaljenje elektronskim snopom
- Kaljenje laserskim snopom [4, 5].

U moderno vrijeme sve su više zastupljeni procesi kaljenja elektronskim snopom i laserskim snopom. Ovi procesi se koriste zbog svoje preciznosti, te zbog male radne temperature i malog otvrdnuća površine materijala [4].

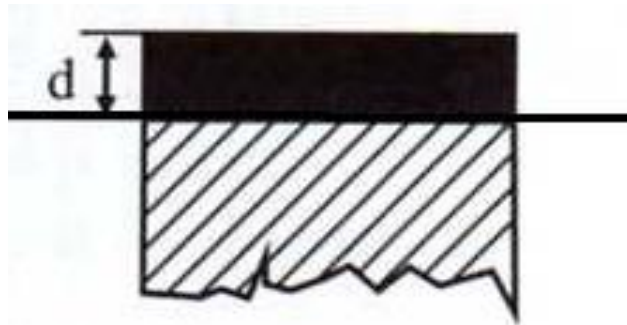
### 2.2.3 Toplinsko-kemijsko modificiranje površine

U površinski sloj materijala unosi se energija topline i ostali kemijski elementi koji utječu na promjenu kemijskog sastava, a samim time i na mikrostrukturu i ostala svojstva površinskog dijela. Proces se odvija uz pomoć difuzije nemetalnih materijala koji dolaze u površinu metalnog materijala. Upotreba toplinsko-kemijske metode česta je u strojarскоj industriji. Procesi koji se najviše upotrebljavaju su:

- Pougličavanje
- Nitriranje
- Boriranje
- Površinsko legiranje upotrebom lasera [4].

### 2.3 Procesi prevlačenja površine

Postupci kod kojih se površinski slojevi generiraju na površini radnog komada. Upotrebljava se više postupaka, a to su toplinski, mehanički, kemijski ili kombinacija tih postupaka [5].



Slika 2.3: Proces prevlačenja površina [5]

#### 2.3.1 Toplinsko prevlačenje

Kristalizacija metalnog materijala na površinu materijala koji se obrađuje provodi se primjenom topline koja tali dodatni metalni materijal. Postupci kojima se nanosi novi materijal su navarivanje i uranjanje u rastopljeni metal. Navarivanje se koristi za stvaranje novog sloja na površini radnog materijala s ciljem smanjenja trošenja osnovnog materijala i povećanja korozijske postojanosti. Ukoliko se potroši dio koji se navaruje, lako se može ponovno navariti, te se time produžuje radni vijek osnovnog materijala. Uranjanje je proces koji se odvija tako da se radni materijal uranja u rastopljeni metal gdje je temperatura taljenja manja od temperature taljenja čelika, a time se osigurava zaštita od oksidacije materijala i kemijskog utjecaja [4, 5].

#### 2.3.2 Mehaničko prevlačenje

Mehaničko prevlačenje je postupak spajanja različitih materijala sa svrhom spajanja dva različita materijala sa različitim svojstvima, spajanje površine radnog materijala sa prevlakom pomoću mehaničkog djelovanja. Najčešća svojstva su otpornost na oksidaciju materijala i kemijsku izdržljivost. Postupci su sljedeći:

- Valjanje – koristi se prevlaka od nehrđajućeg čelika, aluminija i bakra za čelične limove kako bi se dobila bolja svojstva na koroziju. Povezivanje prevlake sa čeličnim limom odvija se pod velikim pritiskom između valjaka
- Eksplozijsko spajanje – pri velikoj brzini odvija se sudar osnovnog materijala i materijala prevlake pri čemu dolazi do povezivanja, cijeli proces se odvija kontroliranom brzinom [5].

### 2.3.3 *Toplinsko-mehanička prevlačenja*

Toplinsko-mehaničko prevlačenje je postupak koji istovremeno koristi dva postupka. Proces se odvija tako da se uz pomoć energije topline materijal za poboljšavanje rastapa na površinu materijala koji se prevlači, a nakon što se dodatni materijal rastopi uz pomoć mehaničke sile dovodi se na površinu materijala koji se prevlači gdje se kristalizira. Razlika između toplinsko mehaničkog prevlačenja i navarivanje je u tome što se prilikom toplinsko-mehaničkog procesa prevlačenja nanose tanji slojevi jednake debljine. Radi ostvarivanja što boljih karakteristika neophodno je odabrati odgovarajući proces prevlačenja ovisno o karakteristikama dijelova, te uvjetima i mjestu koje se prevlači.

Postupci su sljedeći:

- Nanošenje plamenom – topljenje prevlake odvija se pomoću plamena koji se ostvaruje pomoću gorivih plinova, npr. mješavina kisika i acetilena. Proces je brz, učinkovit i razmjerno jeftin, ali je smanjeno povezivanje između površine materijala i prevlake, te je poroznost veća nego kod drugih procesa toplinskog nanošenja.
- Nanošenje električnim lukom – pomoću električnog luka koji se ostvaruje između dvije konvergirane žičane elektrode materijal prevlake tali se u molekule. Dobivene molekule nanose se na površinu osnovnog materijala pomoću komprimiranog zraka ili inertnog plina.
- Nanošenje plazmom – taljenje prevlake, te ubrzavanje molekula prema osnovnom materijalu odvija se uz pomoć toplinske energije plazme. Jedna od prednosti ovog procesa je ta što se ne tali površina osnovnog materijala, već dolazi do laganog zagrijavanja površine, što u većini slučajeva nema utjecaj na toplinsku obradu i kemijski sastav osnovnog materijala.
- Nanošenje detonacijskim pištoljem – najsličniji je procesu nanošenje plamenom. Prevlake koje su ostvarene spomenutim procesom imaju veću

tvrdću, gustoću i povezivost od standardnih nanošenja plamenom ili plazmom. Zbog velike brzine plina može doći do erozije površine kod veoma čvrstih materijala.

- Nanošenje velikim brzinama izgaranja – kao i kod nanošenja plamenom upotrebljava se koncept sagorijevanja mješavine kisika i plina kao izvora energije topline koja zagrijava molekule materijala prevlake, te one ubrzavaju prema površini osnovnog materijala. Bitna razlika naspram nanošenja plamenom je u tome što su 4 – 8 puta brzine molekula veće nego kod nanošenja plamenom [5].

#### 2.3.4 *Kemijska prevlačenja*

Ovim procesom nastoji se ostvariti veća otpornost na oksidaciju materijala i kemijski utjecaj, te sukladno tome smanjiti trošenje. Da bi se dobile vrlo kvalitetne površine moguće je primijeniti sljedeće postupke:

- Fosfatiranje – upotreba uvećanja izdržljivosti na oksidaciju čelika i aluminijski prije lakiranja. Uz pomoć fosforne kiseline prevlaka koja nastaje može biti amorfni ili kristalni fosfat.
- Bezstrujno niklanje – proces u kojemu se ostvaruje tvrdoća površine od oko 500 HV uz pomoć fosfora koji je rastopljen u niklu. Moguće je postići tvrdoću od gotovo 1000 HV uz pomoć naknadne toplinske obradbe tzv. starenje gdje je temperatura procesa oko 400 °C.
- Kromatiranje – proces koji se koristi kako bi se povećala izdržljivost na oksidaciju, a često se upotrebljava kao dekorativno kromatiranje. Proces se odvija potapanjem ili naštrcavanjem površine materijala tekućom otopinom kromne kiseline ili kromne soli.
- Sol-gel postupci – postupak stvaranja trodimenzionalne baze u stalnoj tekućoj fazi, kojim se dodaju anorganski metalni oksidi odličnih karakteristika tvrdoće, optičke prozirnosti, te toplinske i kemijske postojanosti [4].

#### 2.3.5 *Elektrokemijsko prevlačenje*

Elektrokemijsko prevlačenje je kombinacija dva različita procesa, a primjenjuje se za poboljšavanje postojanosti prema koroziji i kemijskoj otpornosti. Baziraju se na taloženju prevlaka na metalne površine elektrolizom i uglavnom se nanose: krom, nikal, bakar, srebro i zlato. Jedan od procesa je proces kromiranjem, sa ovim procesom stvaraju

se slojevi koji imaju veliku tvrdoću, te bolju korozivsku postojanost, a samim time i smanjeno trošenje, a istrošeni dijelovi mogu se više puta obnavljati. Procesu su sljedeći:

- Kromiranje
- Niklanje
- Galvaniziranje [5].

## **2.4 Granične vrste procesa**

Uz spomenute procese koriste se i procesi koji se na mogu ubrojiti ni u jednu od temeljnih grupa ( modifikiranje i prevlačenje površina ), jer posjeduju elemente procesa koji pripadaju temeljnim grupama [5].

### **2.4.1 *Implatacija iona***

Proces se odvija u parnoj fazi gdje se ioni, uglavnom dušika ubrzavaju u površinu, te uz pomoć mehaničkog poticaja unose u rešetku materijal koji se prevlači. Upotreba spomenutog procesa trenutno je limitirana na uža specifična područja [5].

### **2.4.2 *Anodna oksidacija***

Procesom anodne oksidacije u elektrokemijskom procesu generira se površinski sloj oksidiranjem aluminija koji se prevlači u tvrdi spoj oksida. Uz visoku postojanost na oksidaciju postiže se velika otpornost na trošenje i veća tvrdoća čime se produžuje vijek trajanja, a može se koristiti u dekorativne svrhe [5].

### **2.4.3 *Procesi difuzijskog prevlačenja***

Procesi difuzijskog prevlačenja obuhvaćaju parametre karakteristične za modifikiranje i prevlačenje površina. Difuzijom metalnih elemenata u radni materijal stvara se spoj, gdje se površinski sloj radnog materijala koristi za formiranje prevlake na površini. U ovu podskupinu ubrajaju se procesi difuzijskog prevlačenja kod kojih se istodobno izvršavaju procesi difuzije metalnih i nemetalnih elemenata. To su procesi difuzijskog stvaranja tvrdih karbidnih slojeva koji se usavršavaju kao opcija procesima kemijskog prevlačenja i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi jer ne iziskuju velika financijska ulaganja [5].

### 3. PREVLAČENJE POVRŠINA IZ PARNE FAZE

U suvremeno doba razvija se potražnja za unapređivanjem modernijih postupaka koji se razvijaju iz potrebe reduciranja troškova proizvodnje, te smanjivanja trošenja samog dijela mehanizma ili alata i osigurati kemijsku i korozivsku postojanost. Jedan od postupaka koji se sve više koristi je prevlačenje površina iz parne faze. Glavni zadatak prevlačenja površina je poboljšanje početnih svojstava radnog materijala. Prevlačenjem se nanosi dodatni materijal na osnovni. Prevučeni dijelovi radnog komada i alata imaju duži vijek trajanja od ne prevučenih dijelova. Sa ovim procesima moguće je nanositi jedan ili više slojeva prevlake kako bi se dobila različita svojstva poboljšanog materijala. Procesi koji se koriste su proces kemijskog prevlačenja u parnoj fazi ( CVD ), proces fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi ( PVD ), te proces plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja u parnoj fazi ( PACVD ), razlika između njih vidljiva je iz tablice 3.1 [6].

Tablica 3.1 Usporedba procesa CVD, PVD, PACVD [6]

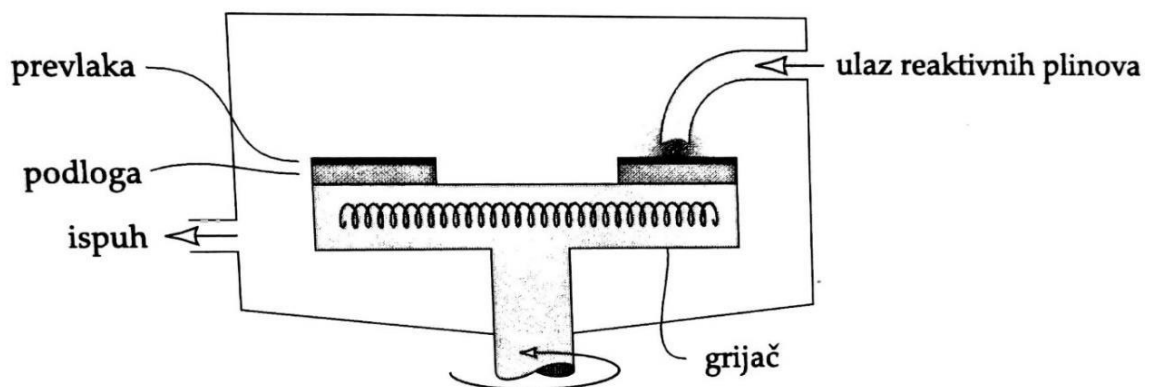
Proces Karakteristika	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa (°C)	200 – 500	800 – 1000	470 - 580
Kaljenje poslije prevlačenja	potrebo	nije potrebno	nije potrebno
Potreba za „linijom vidljivosti“	da	ne	ne
Pomicanje šarže	da	ne	ne
Kvaliteta površine prevlačenja	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja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



### 3.1 CVD postupak

CVD je postupak kojim se poboljšavaju površine nanošenjem prevlake kemijskim taloženjem iz parne faze. Provodi se na temperaturi od 800 °C pa sve do 1000 °C pri čemu dolazi do doticanja skupine plinova u okruženju sa površinom radnog komada koji je zagrijan. Ovim procesom postiže se više različitih metalnih, nemetalnih i prevlaka pomoću kemijskih spojeva. Uz materijal radnog komada, za materijal prevlake u procesu koriste se dodaci koji su neophodni za nastajanje prevlake kao spojevi koji isparavaju, sa kojima uz pomoć kemijske reakcije nastaje materijal prevlake [7].

Neovisno u kojem se agregatnom stanju nalazi materijal prevlake, tekućem ili krutom, materijal prevlake dolazi u plinovito stanje isparavanjem. Nastala para dolazi do površine radnog komada. Kako bi se ostvario spoj metala i nemetala potrebni su reaktivni plinovi ili materijal u plinovitom stanju. Uz pomoć električnog otpora, indukcijskim i infracrvenim zračenjem ostvaruje se povišenje temperature materijala na koji se nanosi prevlaka [7]. Pojednostavljeni prikaz postupka kemijskog taloženja prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Pojednostavljeni prikaz CVD postupka [1]

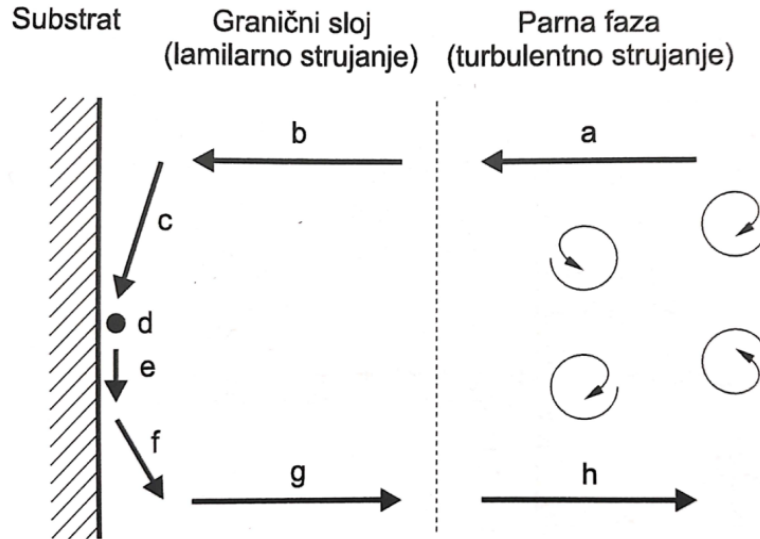
CVD proces upotrebljava se na područjima gdje je potrebno smanjiti trošenje i utjecaj korozije s ciljem produženja radnog vijeka dijela. Najviše se upotrebljava na područjima elektrotehnike, tribologije, svemirske i vojne tehnologije. S gledišta abrazije i adhezije umanjuje se trošenje, dolazi do manjeg trenja i smanjuje se pojava hladnog navarivanja koje stvara veliki problem prilikom obrade alatom koji nije prevučen. Alati sa CVD prevlakom ostvaruju veću ili istu otpornost na trošenje pri uvjetima većeg opterećenja. Područje primjene nastavlja se širiti na područje gdje su svi osnovni materijali dosegнули svoj vrhunac [7].

CVD postupkom mogu se prevlačiti sve vrste čelika. Brzina rasta slojeva ovisi o količini ugljika u čeliku. Kod smanjene brzine rasta slojeva koristi se čelik sa malim udjelom ugljika, a kod čelika sa velikim udjelom ugljika u čeliku veća je brzina rasta, ali dolazi do raspršenja ugljika što se može loše odraziti na dobivenim svojstvima materijala [7].

Hlađenje proizvoda nakon procesa odvija se u peći ili na zraku. Za postizanje zadovoljavajuće strukture kaljenja visoko legiranih čelika potrebna je optimalna brzina hlađenje što često nije slučaj pri hlađenju u peći. Pojednim čelicima potrebna je zadovoljavajuća temperatura prevlačenja, ukoliko nije zadovoljena temperatura prevlačenja potrebna je dodatna toplinska obrada koja se provodi u vakumu, radi sprečavanja oksidacije karbidnih i nitridnih tvrdih faza, što dovodi do promjene dimenzija samog obratka. Nakon što se ispituju tolerancije zbog promjene u dimenzijama obratka poslije prevlačenja površina i toplinske obrade, dolazi do provjere promjene površinske hrapavosti, ako nije velika može se ispraviti poliranjem ovisno o slučaju hrapavosti [7].

Materijal prevlake koja se nanosi na površinu materijala često su upotrebljavani karbidi i nitridi od četvrte do šeste skupine. Prevlake koje se najviše koriste su spojevi titanij-nitrid, titanij-karbid, te titanij-karbonitrid, a manje se koriste sljedeće prevlake cirkonij-nitrid, hafnij-nitrid, vanadij-karbid i volfram-karbid [7].

Temelj CVD procesa je kemijska reakcija. U samom postupku odvijaju se dva procesa, parna faza i granični sloj koji se vremenski odvijaju jedan iza drugog, a brzinu nanošenja sloja određuje sporiji proces. Pri niskim temperaturama na površini, brzina nanošenja prevlake je sporija, ali se zato jednoliko raspoređuje po površini. Raspršenje plinova kod većih temperatura na površini regulirana je graničnom vrijednošću kojom se određuje brzina difuzije plinova. Sloj koji se formira nema jednoliku debljinu zbog kompleksnosti površina dijelova na koji se nanosi smanjena je dostupnost, što uzrokuje nejednoliko nanošenje prevlake zbog čega na teže dostupnim mjestima je sporiji rast samog sloja, te je manja debljina nego na lako dostupnim površinama [7].

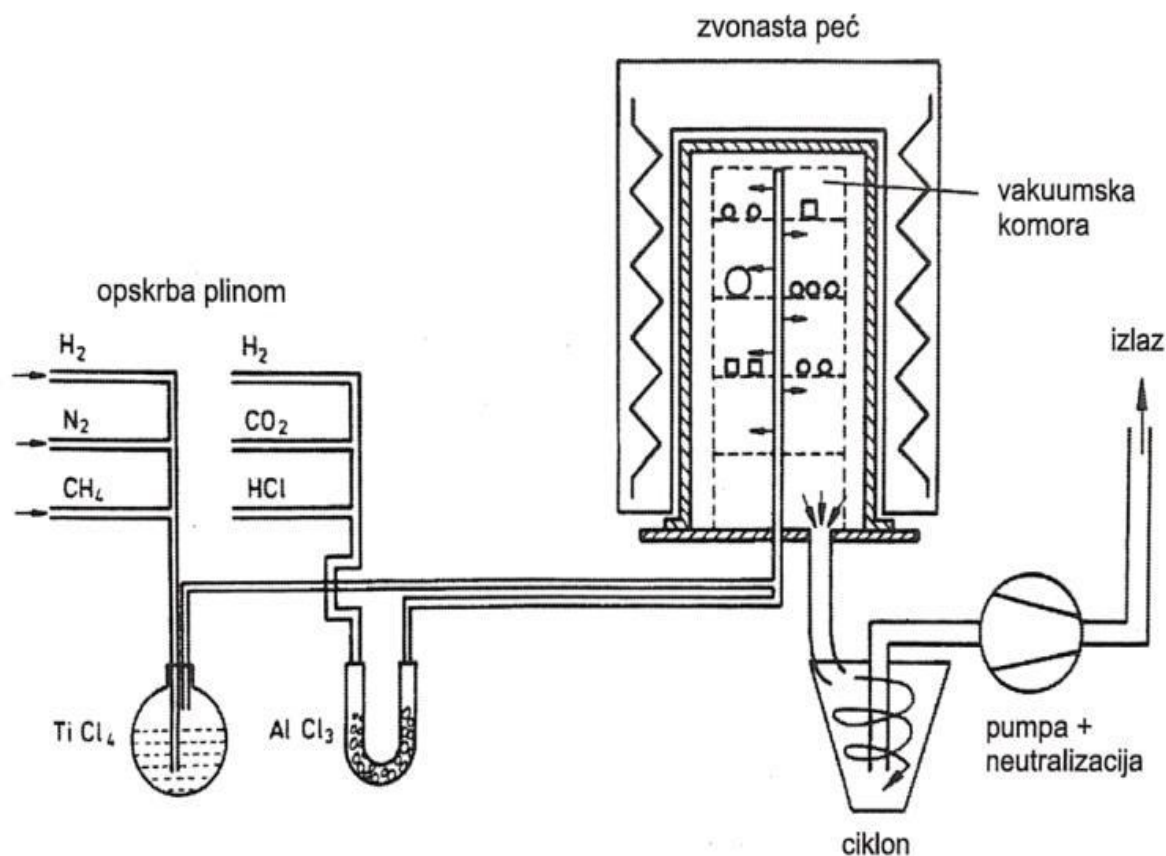


Slika 3.2 Shematski prikaz koraka CVD postupka [7]

Na slici 3.2 su prikazani koraci odvijanja CVD postupaka:

- a) i h) premještanje reaktanata zbog raspršenja u graničnom sloju,
- b) i g) premještanje reaktanata zbog raspršenja u graničnom sloju,
- c) vezanje reaktanata sa površinom radnog komada,
- d) nastajanje tvrdog sloja reakcijom vezanja reaktanata,
- e) površinska difuzija i nastajanje kristala tvrdog sloja,
- f) otpuštanje plinskih nusproizvoda iz površine materijala [7].

Kako bi se prevlaka primila za površinu radnog komada, neophodno je temeljito čišćenje površine, uklanjanje površinskih čestica i masti koje se nalaze na površini. Sljedeći korak u postupku je postavljanje dijelova u komoru gdje se odvija proces, naredni korak je podizanje temperature na dovoljnu za obradu u reducirajućoj atmosferi, da se površina radnog komada depasivirala. Podizanje temperature radnog komada odvija se u reaktorskom području, a provodi se vanjskim ili direktnim grijanjem. Kada se dosegne temperatura za obradu tok plina se prespaja na reaktivne plinove. Kod obrade javljaju se nusproizvodi i reakcijski plinovi koji se konstantno ispumpavaju što uzrokuje da tlak koji je u komori kreće se između par desetaka milibara i normalnog tlaka. Svi dijelovi uređaja koji su u kontaktu sa klorom kiselinom koja je nusproizvod procesa na niskim temperaturama trebaju biti od materijala koji je korozijski postojan. Brzina nanošenja prevlake u procesu ovisi o temperaturi procesa i parcijalnim tlakovima a iznosi nekoliko  $\mu\text{m/h}$ . Kada je završeno prevlačenje gasi se grijanje, a komad koji je prevučen hladi se pomoću strujanja inertnog plina. Proces je prikazan na slici 3.3 [7].



Slika 3.3 Shematski prikaz uređaja za CVD postupak [7]

Visokotemperaturne CVD prevlake najčešće su na bazi titana  $Ti(C/N)$  i aluminijska oksida. Temperatura na kojoj se odvija proces je oko  $1000\text{ }^{\circ}C$ . Proces kod srednje temperaturnih prevlaka odvija se na temperaturama u rasponu od  $700$  do  $900\text{ }^{\circ}C$ . Kod niskotemperaturnih prevlaka proces se odvija ispod  $700\text{ }^{\circ}C$ . U svim slučajevima svojstva prevlake imaju antikoroziivna svojstva i imaju poboljšanu otpornost na trošenje [10].

Prednosti CVD postupka prevlačenja:

- dobra regulacija debljine nanesenog sloja
- jednoliki slojevi, blizu teorijske čistoće, dobre reproducibilnosti i prionjivosti
- regulacija nastajanja veličine zrna i kristalne strukture
- sposobnost stvaranja velikih energijskih faza
- jednostavna oprema za odvijanje proces
- nije potreban visoki vakuum što smanjuje cijenu provođenja postupka ali i potrebne opreme za postupak

- kontrola brzine nanošenja zaštitnog sloja se može jednostavno regulirati i motriti
- jeftino predčišćenje
- jednostavna oprema za odvijanje procesa [8, 9].

Nedostaci CVD postupka prevlačenja:

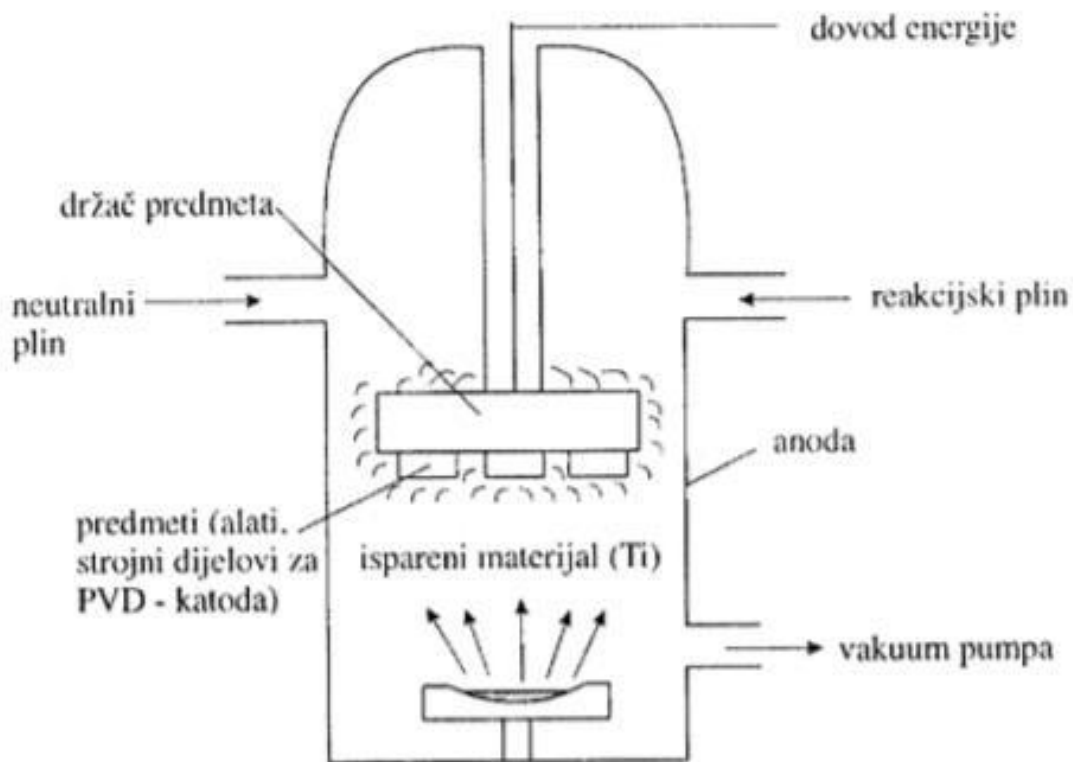
- vrlo visoka temperatura prevlačenja kod visokotemperaturnog i srednjeteraturnog procesa,
- mogućnost deformiranja kod visokih temperatura,
- neophodna je zatvorena i nadzirana atmosfera zbog korištenja raznih kemijskih spojeva,
- nužna je velika količina energije za proces dodavanja zaštitnog sloja kod visokih temperatura,
- visoka cijena opreme za visoko vakumski proces prevlačenja,
- visoka temperatura postupka,
- potrebna toplinska obrada [8, 9].

### **3.2 PVD postupak**

PVD proces je proces u kojem se nanošenje prevlake iz parne faze dobiva fizikalnim postupkom. Materijal prevlake koja se nanosi potrebno je dovesti u parnu fazu, a to se provodi pomoću fizikalnog načina, od materijala nastaje parna faza koja se taloži kao tanki sloj na plohu materijala koji se prevlači. Materijal prevlake može se dobiti skoro iz svih elemenata, a mogu imati jedan sloj ili više slojeva. Debljina kod prevlake sa jednim slojem u većini slučajeva iznosi od 2 do 5  $\mu\text{m}$ , a kod prevlaka sa više slojeva do 15  $\mu\text{m}$ . Kod specijalnih prevlačenja debljina nanosene prevlake može doseći 100  $\mu\text{m}$ . Temperatura provođenja procesa kreće se od 150  $^{\circ}\text{C}$  do 500  $^{\circ}\text{C}$ , to znači da temperatura na kojoj se izvodi PVD proces niža je nego kod CVD procesa, te je time omogućeno prevlačenje materijala koje nije moguće prevući CVD postupkom. Proces je vrlo prihvatljiv zbog toga što nije potrebna dodatna toplinska obrada i ne događaju se nikakve fazne preobrazbe u materijalu koji se prevlači. Uz kvalitetna konstrukcijska svojstva PVD prevlake posjeduju ostala svojstva kao što su: postojanost na oksidaciju, postojanost na kemijsko djelovanje, niži faktora trenja, bolja toplinska otpornost, bolja vizualna svojstva [8, 11].

Aparati na kojima se izvršava PVD proces najčešće se sastoje od:

- Vakuumske komore
- Aparata za ulaganje
- Sistema za razvijanje i pohranjivanje vakuuma
- Sistema za dobavu reaktivnih plinova
- Magnetnog ili električnog sistema
- Dodatnih dijelova uređaja
- Sistema za centriranje i pomak
- Upravljački sistem [7].

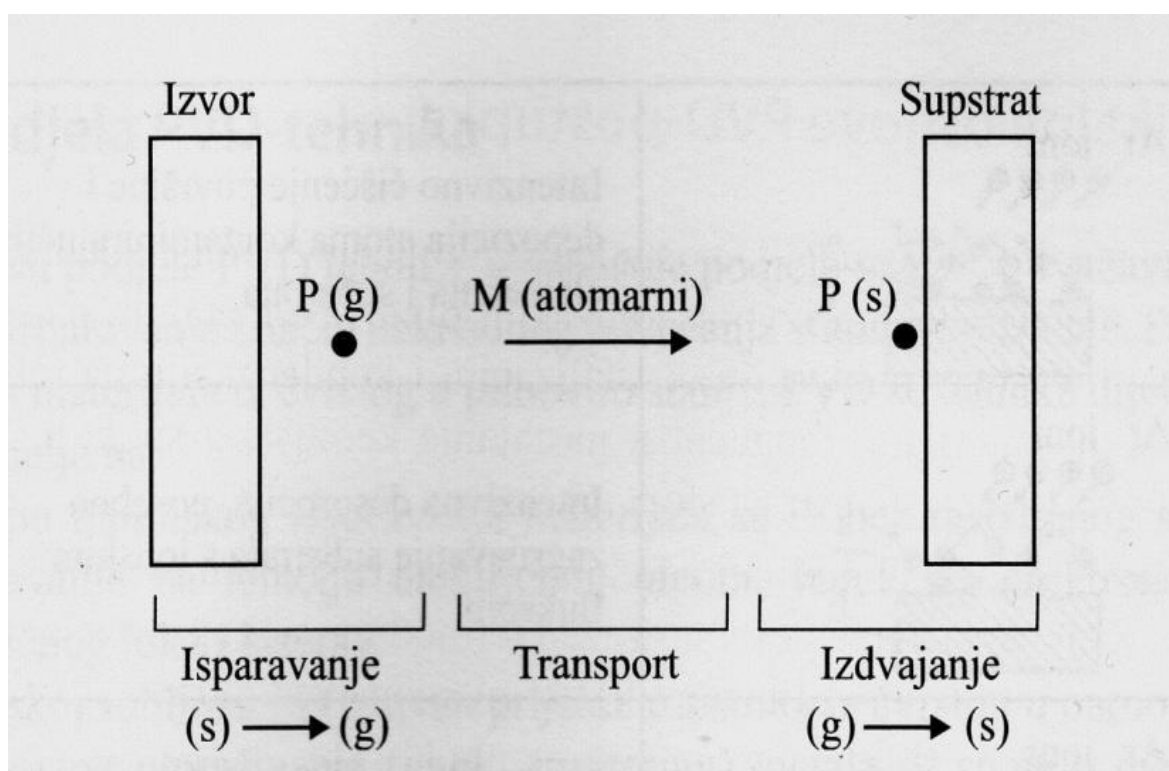


Slika 3.4 Shematski prikaz uređaja za PVD postupak [12]

Ukoliko se koristi adekvatna temperatura PVD procesom moguće je prevlačiti sve materijale. Skupine materijala koje je moguće je prevlačiti su svi čelici, neželjezne legure te tvrdi metali. Ukoliko se provodi prevlačenje na niskim temperaturama tada se uspijevaju prevlačiti polimeri, te uz adekvatan postupak poneki keramički materijal koji ne provodi električnu energiju. Prilikom rada sa PVD procesom prevlačenja nužno je biti pažljiv zbog zadnjeg zahvata u procesu, da se ne prekorači temperatura popuštanja. Zbog boljeg prihvaćanja prevlake na površinu, potrebno je odgovarajuća površinska hrapavost,

samim se PVD procesom dobiva neznatna hrapavost površine pa nije potrebna naknadna obrada, osim u posebnim slučajevima [7].

U modernije doba troškovi kvarova i čekanja su veći od troškova stavljanja prevlake, pa se sve više u industriji ne radi bez stavljanja prevlaka na alate i dijelove. Sve se više upotrebljavaju nehrđajući čelici zbog toga što se prevlačenjem unaprjeđuju svojstva u odnosu na klasične materijale. PVD prevlačenje se provodi u tri glavne faze, što je vidljivo na slici 3.5. Kod prve faze dolazi do hlapljenja čestica od izvora. Zavisno o kojem se materijalu radi ovisi vrijeme i temperatura procesa, te je potrebno paziti na omjer adekvatne i maksimalne dopuštene temperature na kojoj se ne mijenja sastav materijala. U drugoj fazi odvija se transport dodanog materijala do radnog komada. Transport se odvija kroz plazmu ili vakuum. U trećoj fazi se dodaje adekvatan materijal na površinu radnog komada, te se formira tanki premaz na površini [8, 11].

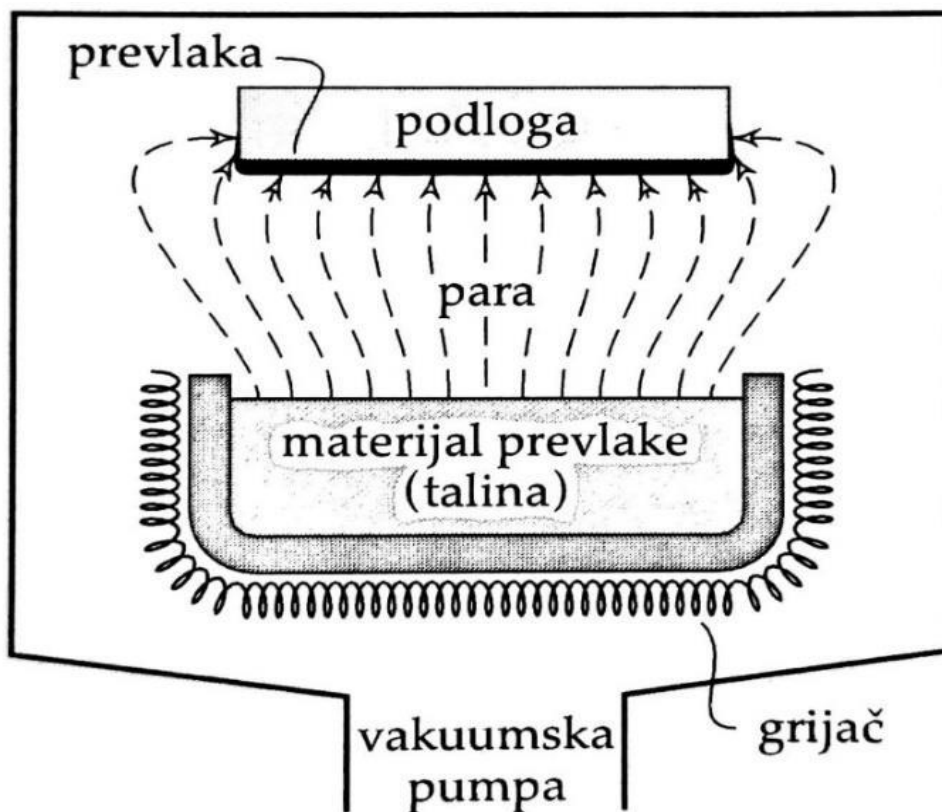


Slika 3.5 Prikaz fizikalnog taloženja iz parne faze [8]

( P - čestice, g – plinovito stanje, s – čvrsto stanje )

Razlikujemo više PVD procesa, a temelji svih procesa proizlazi iz ova tri postupka, a to su: isparavanje, raspršivanje i ionsko prevlačenje. Isparavanje se odvija na temperaturi od 1000°C do 2000°C i malom tlaku od 10<sup>-6</sup> Pa do 1 Pa. Kao energent za grijanje materijala koristi se laserski snop, lučni snop, električni izboj, električni otpor ili

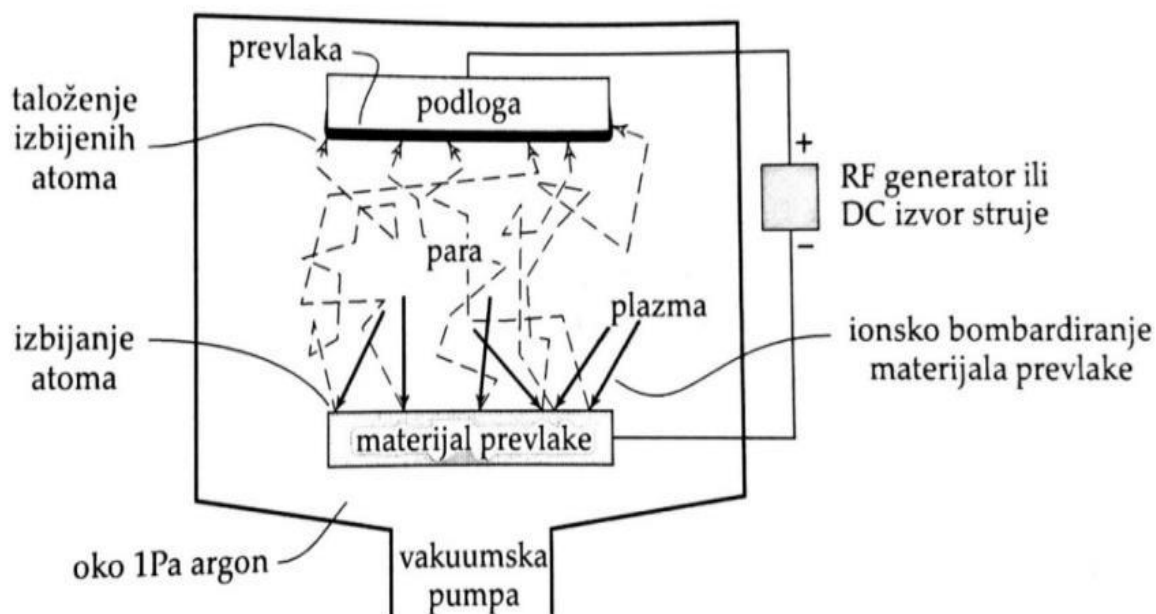
vertložna struja. Prilikom ovog procesa prevlačenja površina javlja se problem učinka sjene zbog kojeg dolazi do neujednačenog prevlačenja plohe materijala, prevlake isparavanja ostvaruju manju prionjivost i imaju lošiju korozijsku postojanost od ostalih procesa u vakuumu [1]. Na slici 3.6 prikazan je pojednostavljeni postupak isparavanja.



Slika 3.6 Pojednostavljeni postupak isparivanja [1]

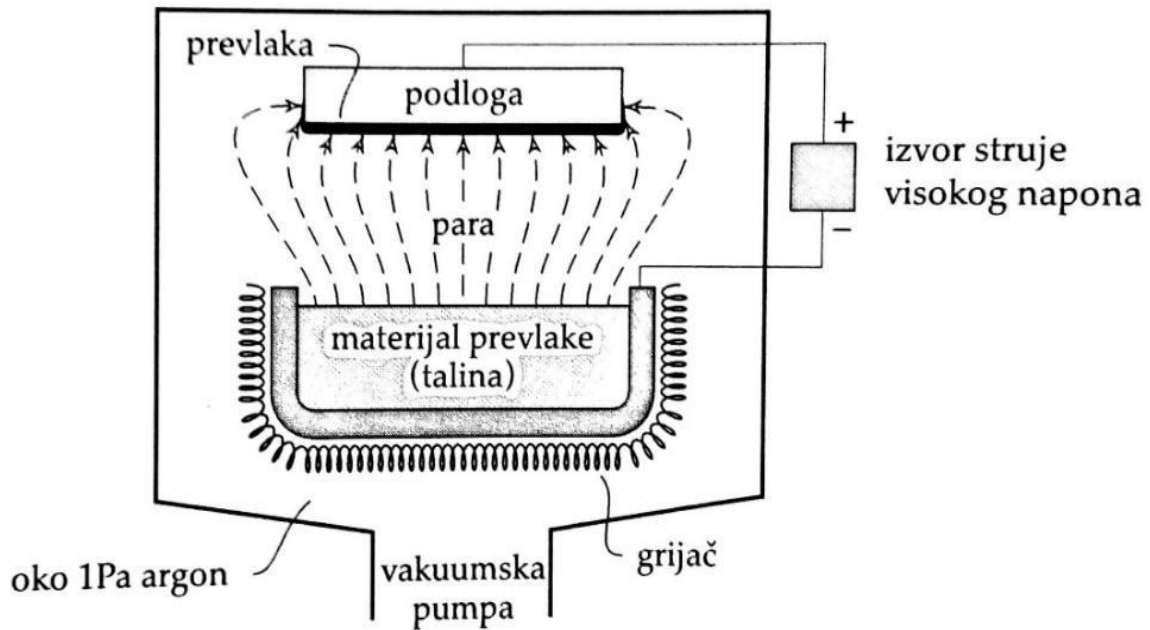
Raspršivanje je proces sa kojim je moguće poboljšanje površina skoro svih materijala. Materijal na kojem se odvija proces prevlačenja smješten je u vakumskoj komori u kojoj je tlak od  $10^{-5}$  do  $10^{-3}$  Pa. Za provedbu procesa koristi se bombardiranje plinom velike energije, pri čemu se atomi bombardiranjem izbijaju, ali ne dolazi do hlapljenja materijala prevlake. Materijal prevlake se vrlo brzo taloži prilikom dolaska na površinu koja je na pravcu kretanja izbijenih atoma. Prilikom kondenzacije javlja se problem šupljikaste kristalne strukture sa kojom je smanjena otpornost na trošenje, stoga je potrebno provjeravati nastale prevlake. Kod procesa raspršivanja moguća su ova tri postupka, a to su raspršivanje diodom, raspršivanje triodom i raspršivanje magnetskim poljem [1]. Pojednostavljeni postupak vidljiv je na slici 3.7.





Slika 3.7 Pojednostavljeni prikaz raspršivanja [1]

Ionsko platiranje je proces kod kojega se uz pomoć jakog električnog polja koje je nastalo uz pomoć velikog napona između materijala prevlake i radnog komada, dolazi do toplinskog napanjanja prevlake koja se nanosi gdje dolazi do ioniziranja pare, slično postupku napanjanja. Javljuju se ioni pare metala koji se kreću ubrzano, te plin niskog tlaka koji je ioniziran, oni se zajedno kreću prema površini radnog komada, gdje se međusobno spajaju kod udaru u površinu materijala, pri čemu nastaje prevlaka. Najveći broj iona kod izvođenja procesa smješten je kod izvora napajanja. Razlikujemo dva procesa ionskog platiranja a to su: ionsko platiranje izbojem struje i ionsko platiranje ionskim snopom. Pri malom vakuumu od 0,5 do 10 Pa odvija se proces ionskog platiranje izbojem struje, a pri većem vakuumu od  $10^{-5}$  do  $10^{-2}$  Pa odvija se proces platiranje ionskim snopom. Najveća mana ovog procesa je velika cijena izvođenja [1]. Pojednostavljeni prikaz ionskog platiranja vidljiv je na slici 3.8.



Slika 3.8 Pojednostavljeni prikaz ionskog platiranja [1]

Zbog manje temperature rada koja se kreće oko 500 °C izvođenje PVD procesa moguće je nanošenjem prevlake na alate za obradu koji su dobiveni iz brzoreznih čelika i alatnih čelika za topli rad koji su prethodno kaljeni i popušteni na temperaturama većima od 500 °C i obrađeni na finalne dimenzije. Alati na kojima se najčešće primjenjuje PVD proces su: alati za obradu metala rezanjem, alati za oblikovanje deformacijom, alati za tlačno lijevanje metala, alati za oblikovanje polimernih proizvoda [13].

Prednosti PVD postupka prevlačenja:

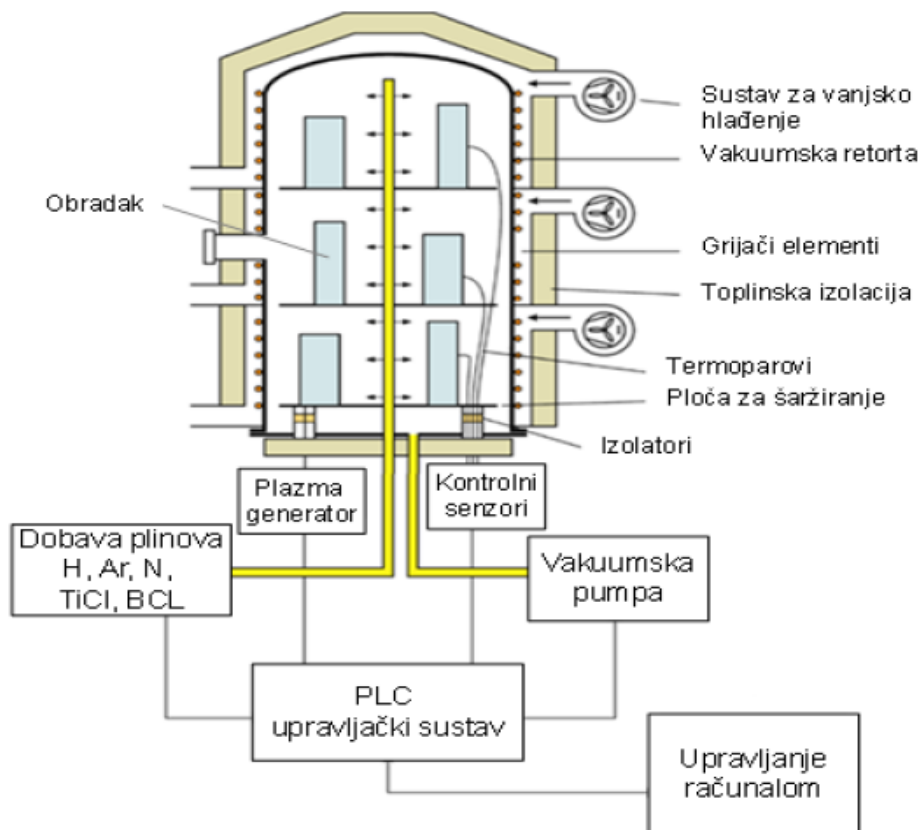
- upotreba mnogih materijala za deponiranje zbog više zaštitnih razina prevlaka
- postupak koji je ekološki zadovoljavajući
- više postupaka za dodavanje metalne prevlake
- prevlake imaju odlična korozijska i temperaturna svojstva [14].

Nedostaci PVD postupaka prevlačenja:

- neki postupci se odvijaju pod specijalnim temperaturama i visokim vakuumom
- potrebno je hlađenje sustava [11].

## 4. PACVD postupak prevlačenja

PACVD označava skraćenicu za plazmom potpomognuti postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi. Za izvođenje taloženja na niskim temperaturama i ravnomjernim brzinama upotrebljava se energija elektrona za početak odvijanja procesa. Upotrebom dostatnog napona električne energije u plinu i tlaka u kojem se odvija proces koji je ispod 1,3 kPa što u krajnjem slučaju dolazi do razgrađivanja plina i nastanka plazme koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski probuđenih vrsti. Glavna zadaća plazme u procesu je zagrijavanje radnog komada, ionizacija i rastavljanje plinova i aktiviranje kemijske reakcije u procesu čime je omogućeno provođenje procesa na nižim temperaturama. Plinski produkti se ioniziraju i apsorbiraju uslijed sudaranja s elektronima, te tada nastaju kemijski aktivni ioni. Za ostvarivanje tankog sloja na površini radnog komada neophodni su kemijski aktivni ioni koji se talože na površinu poslije kemijske reakcije. Pomoću ove tehnike su iskorištene prednosti CVD i PVD procesa. Temperatura za odvijanje kemijske reakcije taloženja iznosi oko 500 °C. Prilično niske temperature prevlačenja omogućuju formiranje izvrsne prevlake s velikim prihvaćanjem na površinu [4, 15]. Prikaz uređaja za prevlačenje PACVD postupkom vidljiv je na slici 4.1.

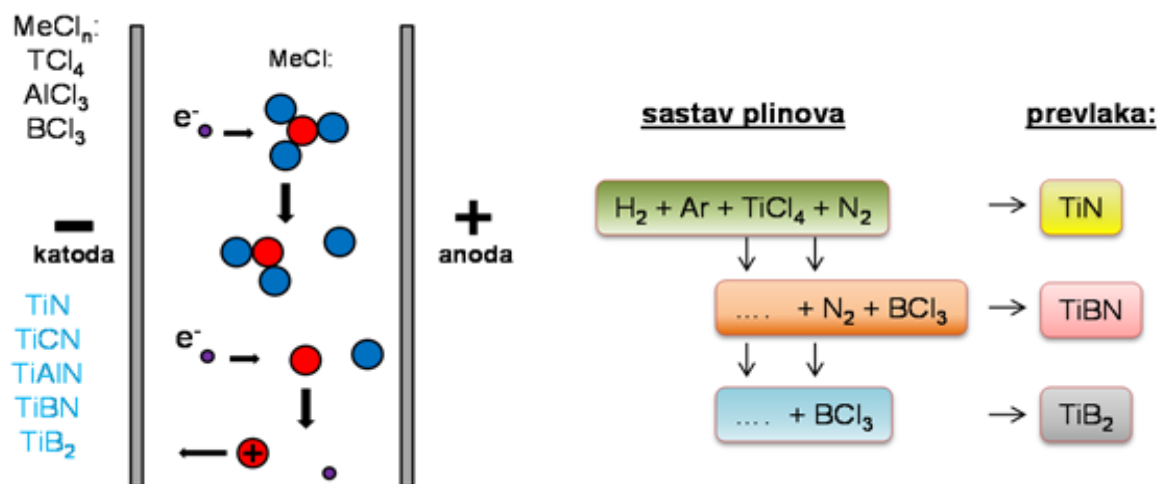


Slika 4.1 Shematski prikaz uređaja za prevlačenje PACVD postupkom [6]

Elementi od kojih se sastoji uređaj za PACVD su: vakumske pumpe, vakumske komore s grijačima sistema za isporuku plinova i prekursora, generatora plazme, sistema za eliminiranje nusproizvoda prevlačenja, te PLC-a kojim se rukovodi cijelim strojem [16].

Brzina kojom se nanosi prevlaka povećava se korištenjem plazme, a brža je od CVD i PVD postupka prevlačenja. Zbog niske temperature na kojoj se odvija proces prevlačenja ostvaruje se ravnomjerno formiranje zaštitnog filma bez posljedica promjene pod utjecajem topline na radnom komadu. Odvijanjem postupka na niskim temperaturama izbjegava se dvostruka toplinska obrada, što nije slučaj kod CVD postupka. Podloge za prevlake koje se koriste najčešće su: aluminijske, organskog polimera i metalnih slitina. Na svojstva PACVD prevlaka utječu: svojstva plina, faktori električnog pražnjenja, temperatura materijala, tlak i obujam plina. [8, 16].

Pri spomenutim prednostima dodavanja poboljšanog sloja na niskim temperaturama, ograničenje ovog procesa je izraženija razina pogreške koja se može dogoditi u usporedbi sa klasičnim CVD procesom. Pogreška se javlja pri dodavanjima čistih materijala, te teža regulacija stehiometrijskih koeficijenata u postupcima prevlačenja [16]. Prikaz utjecaja plazme vidljiv je na slici 4.2.



Slika 4.2 Utjecaj plazme u PACVD postupku [6]

Opseg primjene neprestano se povećava zbog odličnog učinka i dobrih svojstava: postojanost na trošenje, velike čvrstoće na savijanje i pritisak, velike elastičnosti, toplinske postojanosti, postojanosti na oksidaciju. Povećan je broj upotrebe novih tehnika prevlačenja kako bi se poboljšala svojstva prilikom trošenja i oksidacije. Omogućava se taloženje jednolikog sloja na različitim materijalima pri nižim temperaturama. PACVD je postupak koji koristi višeslojno nanošenje prevlake, pri čemu se dobivaju dobra svojstva i

na materijalima koji imaju složenu geometriju. Korištenjem volfram-karbida nano veličine postižu se izrazito bolja svojstva čvrstoće pri savijanju i žilavosti pri lomu, te velika tvrdoća pri čemu se povećava otpornost prema širenju pukotina. Sva svojstva ovise o strukturi nano-ljestvice i njenom očuvanju prilikom sinteriranja i prevlačenja na nižim temperaturama. Za sprečavanje neželjenog rasta zrna koristi se inhibitor za zrna, kao što su vanadijum karbid, krom, tantal i niobij s adekvatnom konfiguracijom vremensko-temperaturnog procesa. Višeslojni premazi mogu se podijeliti u tri sloja, a to su donji sloj kojemu je glavna funkcija uspostavljanja dobrog vezivanja između površine i prevlake, srednji sloj koji se proteže od dna do gornjeg sloja vežući slojeve i gornji sloj koji je tvrdi dio [18, 19].

Prednosti:

- manja temperatura procesa nego kod CVD procesa
- veća brzina taloženja dodatnog materijala
- eliminiranje duplog kaljenja
- prevlačenje i nitriranje može se izvršiti u istom procesu
- ne dolazi do izmjena veličine radnog komada
- opcija prevlačenja većih elemenata kompleksne površine
- ne izlučuju se štetne tvari
- samočišćenje plohe koja se prevlači
- izuzetna točnost procesa
- nema promjene svojstava uslijed toplinskog djelovanja
- zaštita od erozije i primjena u agresivnim uvjetima bez dinamičkih deformacija
- veća postojanost na trošenje, što omogućuje duži period rada i veće brzine rada

Nedostaci:

- zaštitni sloj nije uvijek čist
- veća cijena procesa nego kod CVD procesa
- upotreba vakumskog sistema za ostvarivanje plazme
- opasnost od stvaranja tlačnih naprezanja u zaštitnom sloju pri upotrebi istosmjernje struje [8].

Projekt ARISE, koji je dovršen 2015. godine, početak je istraživanja i primjene PACVD prevlaka u Hrvatskoj. Projekt je u cijelosti novčano financiran iz fondova Europske unije. Ovim projektom je ostvaren značajan napredak Hrvatske na znanstvenom i

stručnom potencijalu, ali i u infrastrukturi na području inženjerstva površina. U projekt su uključeni istraživači iz tri znanstvene institucije iz Hrvatske, Tehnički fakultet Rijeka, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Strojarski fakultet Slavonski Brod te istraživači iz Inštituta za kovinske materijale in tehnologije Slovenija. Cilj projekta je učvrstiti Hrvatsku na poziciji vodeće zemlje u regiji po pitanju znanstvenog i gospodarskog napretka u području inženjerstva površina, a zajednički cilj je stvaranje novih inovativnih slojeva, povišenje razine znanstveno-istraživačkog rada i stvaranje rješenja s primjenom u industriji.

#### **4.1 Svojstva PACVD postupka**

Potrebno je proučiti mehanička svojstva prevlake kako bi se postigla odgovarajuća svojstava koja su potrebna za primjenu. Svojstava koja imaju utjecaj na PACVD postupak su : sastav plina, parametri električkog pražnjenja, temperatura osnovnog materijala, tlak, volumen plina, predčišćenje, vrsta napajanja. Ukoliko se istražuju višeslojne prevlake zadatak je stvoriti strukturu gdje bi svaki sloj prevlake svojim svojstvima poboljšao prevlaku. Ukoliko je višeslojna prevlaka kvalitetno konstruirana postiže se veća tvrdoća i žilavost, te postojanost na adhezijsko i abrazijsko trošenje [18].

Prevlake se dijele prema tipu kemijskih veza, prema sastavu i obliku, te prema tvrdoći. Prevlake prema tipu kemijskih veza dijele se na prevlake s metalnom vezom, ionskom vezom i kovalentnom vezom. Podjela prema sastavu i obliku je na jednokomponentne, višekomponentne, višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne, a prema tvrdoći na meke i tvrde [20].

Kako bi se postigla bolja tribološka svojstva u zaštiti reznih alata koriste se tvrde prevlake koje se često sačinjavaju od nitridnih, boridnih i karbidnih prijelaznih metala. Odabir prevlake odvija se zavisno od upotrebe i materijala alata, te tribološkom sastavu, kako bi se očuvala površina radnog komada od trošenja, te na kemijsku i oksidnu postojanost. Ukoliko je potrebno promijeniti svojstva kao što su debljina prevlake i adhezija, to postižemo pomoću izmjene iznosa tlaka i temperature, dok se pomoću vrste i koncentracije plina u sastavu utječe na vrstu prevlake, te mehanička i adhezijska svojstva [6].

##### **4.1.1 Tvrdoća**

Prilikom očitavanja vrijednosti tvrdoće slojeva koji su dobiveni procesima CVD, PVD i PACVD javlja se problem sile utiskivanja, gdje se testiraju nove tehnike koje se intenzivno proučavaju kako bi se dobili vjerodostojni i uzastopni rezultati. Uz pomoć

nanoindentacijske tehnike gdje je sila indentacije manja od 100 mN, u većini slučajeva rješava se problem sile utiskivanja indentora na tanku prevlaku širine od nekoliko mikrometara koja se nalazi na radnom komadu. Tvrdoća prevlake ovisi o temperaturi. Prevlaka koja nastaje na površini radnog komada može nastati pri nižim i višim temperaturama, prema tome veličina zrna, gustoća i mikrostruktura znatno se razlikuju. Prilikom ispitivanja tvrdoće višeslojnih prevlaka postoji problem odstupanja tvrdoće od 1000 HV, stoga je potrebno uz vrijednosti mjerenja navesti dubinu utiskivanja. Testiranje uzorka pomoću indentora, vrijednost tvrdoće oscilira i do 1000 HV ovisno o dubini prodiranja, stoga je potrebno uz rezultat mjerenja definirati i dubine prodiranja [6].

#### 4.1.2 *Adhezivnost*

Pojava gdje se dvije površine drže zajedno zbog kemijskih i mehaničkih veza naziva se adhezija. U uvjetima koji su normalni dio koji je prevučen, prevlaka se ne potroši samo zbog kontinuiranog trošenja, nego dolazi i do puknuća adhezivnih veza između radnog komada i prevlake. Adhezivnost prevlake uvelike ovisi o atomskim vezama između nje i radnog komada, kako bi se ispitale čvrstoće veze koriste se ove metode: eksperimentalna, test brazdanjem i Rockwellov test. Kako bi se ostvarila bolja adhezivnost poželjno je provesti sljedeće postupke:

- otkloniti nečistoću sa radnog komada, osobito kod procesa pri nižim temperaturama
- eliminirati prevlake niske gustoće i sporog rasta zbog povećanja broja mikrostrukturnih pukotina
- osigurati nastanak novih mjesta upotrebom otprašivanja prije prevlačenja,
- upotreba višeslojnih prevlaka kojima se reducira naprezanje u presjeku prevlake i radnog komada [21].

#### 4.1.3 *Zaostala naprezanja*

Postoje mikro i makro naprezanja bez djelovanja vanjskih sila i momenata, a nalaze se u ravnoteži, a nazivaju se zaostala naprezanja. Naprezanja koja se javljaju mogu biti vlačna ili tlačna, vlačna imaju značajniji efekt na trošenje proizvoda. U većini slučajeva se pomoću rendgenske difrakcije mjere zaostala naprezanja. U procesima gdje se koristi plazma, tlačna naprezanja javljaju se prilikom otprašivanja gdje se površina radnog komada bombardira česticama pri visokom tlaku. Vrijednost tlaka izabire se sukladno konstrukciji peći, plinu, naponu i jakosti struje. Broj mikrostrukturnih pukotina povećava se ukoliko se čestice koje udaraju u radni komad održe na površini i prilikom prevlačenja

pronađu u površini. Iznos negativnog napona podloge je faktor koji će se odraziti na nastanak zaostalih naprezanja. Unutarnja naprezanja nije moguće u cijelosti ukloniti, stoga bi trebalo ustrajati prema savršenoj raspodjeli. Najslabije područje je na presjeku između prevlake i radnog komada gdje se odvija prijelaz između vlačnih i tlačnih naprezanja, zbog toga je adhezivnost prevlake najvažniji kriterij njezine trajnosti [21].

#### 4.1.4 *Modul elastičnosti prevlake*

Posljedica male debljine prevlake je složeno definiranje vrijednosti modula elastičnosti prevlake. Kako bi se definirala vrijednost koriste se instrumentirana tehnika indentacije za definiranje tvrdoće i svojstava materijala metalnih i nemetalnih prevlaka. Ispitivanje se odvija na uređaju koji je isti kao i standardni tvrdomjer, gdje se ispitivanje odvija utiskivanjem indentora pod utjecajem sile u materijalu koji se ispituje. Kod standardnog mjerenja tvrdoće očitava se samo jedna vrijednost deformacije prilikom maksimalnog opterećenja, dok se za vrijeme instrumentiranog ispitivanja u svakom momentu definira sila i dubina prodiranja, a ishod je krivulja sila-pomak gdje se očitavaju podaci o čvrstoći i modulu elastičnosti materijala [22].

U početku za ispitivanje nanoutiskivanja korišteni su Vickersovi indentori dizajna četverostrane piramide gdje se javlja problem prilikom proizvodnje pravilne piramide. Prilikom posljednjih brušenja strana nastaje vrh piramide u obliku klina, gdje je skoro neizvedivo uspoređivati iznose tvrdoće očitane s dva različita indentora. Stoga se češće koristi Berkovichev indenter dizajna trostrane piramide. Upotrebom Berkovichevog načina ispitivanja koriste se iznimno male sile utiskivanja i ostvaruje se visoki spektar mjerenja sile i pomaka što dozvoljava karakterizaciju skoro svih materijala [22].

## 4.2 **Provedba PACVD postupka**

Postupak počinje nastajanjem plazme koja se stvar između radnog komada koji je priključen na izvor struje te predstavlja katodu i uzemljenje. Postoji više PACVD postupaka ovisno o načinu aktiviranja plazme: plazma DC struje, plazma AC struje, radiofrekventna plazma, mikrovalna plazma, pulsna plazma. CVD proces koji razdvaja istosmjerni napon na nadzirane pulsirajuće periode i periode pauze naziva se plazma istosmjerne struje. Pulsirajući periodi kreiraju plazmu koja dozvoljava prevlačenje i modifikaciju odvijanja pulsirajućih perioda i perioda pauze, te se može upotrijebiti dovoljno jaki napon bez nepotrebnog zagrijavanja radnog komada. Plazma i dodatni grijač koji se nalazi unutar reaktora zagrijavaju radni komad, a konstantni slijed plinova koji generiraju plazmu nadzire se pomoću računalnog sustava za praćenje. Ključni element je



onaj koji se nanosi na površinu radnog komada, a metalorganski reaktanti dodaju se u obliku pare u reaktor pomoću plinova [6].

Razlikujemo dva modela generiranja reaktanata, a to su izravan i daljinski. Kod daljinskog prijenosa generiranje plazme odvija se u zasebnom dijelu te se pomoću kanala doprema do dijela gdje se nalazi radni komad. Za stvaranje plazme upotrebljava se kontinuirana istosmjerna struja. Nastajanje plazme kod daljinskog prijenosa odvija se na odgovarajućem razmaku od radnog komada, gdje se radikali i ioni stvaraju u odvojenom dijelu sustava stvarajući temeljni sloj prevlake uz ostale reaktante. Zbiva se povezivanje elektrona sa ionima prilikom dodavanja na površinu radnog komada, pri čemu se sprječava oštećivanje površine [19].

U izravnoj metodi spojevi koji se dodaju na površinu smješteni su u komori s radnim komadom kojem se dodaje prevlaka, gibajući se do površine radnog komada zagrijavajući se pomoću plazme. Radikali i ioni stvaraju se u plinskoj fazi. Ubrzavanje elektrona koji su nastali u plazmi odvija se u električnom polju, a za postizanje ionizacije i disocijacije sudarima nužan je određen iznos energije. Jedan od rezultata sudaranja može dovesti do totalnog rastavljanja prekursora u plinskoj fazi. Električno polje velike energije koje se nalazi na međi plazme i površine radnog komada izaziva ubrzanje iona, a energija poprima druge vrijednosti promjenom polarizacije. Za disorpciju nusproizvoda procesa s površine radnog komada upotrebljavaju se ioni sa manjom energijom, a ioni sa većom energijom ugrađuju se u površinu radnog komada [19].

Utjecajni čimbenici koji imaju učinak na proces prevlačenja su napon izboja, gustoća struje, tlak, protok i sastav plinova, te svojstva materijala. Istu važnost utjecaja na postupak prevlačenja ima obujam reaktora, stoga je potrebno pripaziti na promjenu obujma, te je nužno podesiti proces kako bi se ostvarili isti uvjeti u različitim reaktorima [19].

Temperatura radnog komada između ostalog ima bitnu funkciju u PACVD procesu. Za vrijeme rasta sloja, apsorbirajući atom mora doći na čvrst položaj kako bi bio dio sloja koji nastaje. Temperatura radnog komada ima velik utjecaj na pokretljivost atoma, što je veća pokretljivost to se postiže bolji i kvalitetniji sloj [6].

### **4.3 Karakterizacija tankih prevlaka**

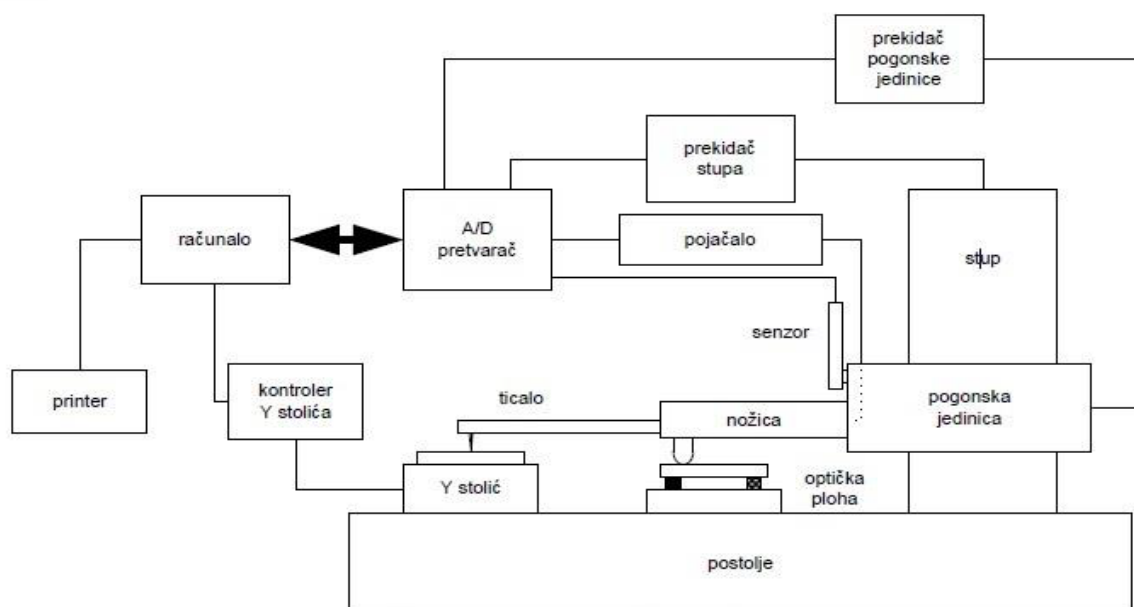
Kako bi se unaprijedila mehanička obilježja alata koji su jednoslojno ili više slojno prevučeni potrebno je ispuniti određene kriterije. Prije upotrebe alata vrše se ispitivanja

svojstva materijala u uvjetima koji su identični uvjetima primjene. Karakterizacija i kvaliteta prevlake ispituje se brojnim tehnikama koje su opisane u sljedećim poglavljima.

#### 4.3.1 *Utvrđivanje hrapavosti površine*

Hrapavost na površini opisuje se kao sveobuhvatnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini materijala, a prouzročena je načinom obrade ili nekim drugim čimbenicima. Hrapavost površine označava mjeru za teksturu površine, a analizira se okomitim odstupanjima trenutne površine od njenog savršenog oblika. Ovisno o veličini odstupanja površina može biti gruba ili glatka, površina je gruba ako su odstupanja velika, a glatka je ako su odstupanja mala. Ukoliko je površina hrapava brže se troši i ima veći faktor trenja. U industriji je velika hrapavost uglavnom neželjena, te se nastoji reducirati ili izbjeći, no to u pravilu proporcionalno povećava troškove proizvodnje. Uzrok hrapavosti površine koja se obrađuje je mikrostruktura materijala, posljedica upotrebe alata i njegov pomak na materijalu, nepravilno upravljanje radnim strojem i izobličenje prilikom cikličkog naprezanja [23].

Uređaj kojim se obično određuje hrapavost površine naziva se profilometar koji je prikazan na slici 4.3.[24].



Slika 4.3. Profilometar [24]

Upravljanje se odvija pomoću računala. Primjenom step motora ili linearnog motora koji je smješten u pogonskoj jedinici odvija se gibanje u pravcu X osi. Ostvarivanje mjerene ravnine postiže se odnosom optičke plohe ispod nožica i Y stolića. Kretanjem ticala po površini nožica transformira kretanje u analogni signal koji se pojačava u

pojačalu. Dobiveni signal se pretvara iz analognog u digitalni signal pomoću A/D pretvarača i dovodi do računala [24].

Razlikuje se analiza površine sa 2D i 3D varijablama. Prilikom upotrebe 2D varijable ticalo se giba preko površine samo u jednom pravcu, a kod 3D varijable gibanje se odvija u dva pravca. Rezultat kod 2D gibanja je linija, a kod 3D je prostorna tekstura površina. Kako bi se moglo izvesti ispitivanje 2D profila hrapavosti nužno je utvrditi tipične duljine ispitivanja koji su: duljina ispitivanja, duljina vrednovanja i referentna duljina. Kako bi se utvrdili faktori hrapavosti nužno je utvrditi liniju profila. Linija profila se određuje za primarni profil, profil hrapavosti i profil valovitosti [23].

Parametri hrapavosti 2D sustava dijele se na:

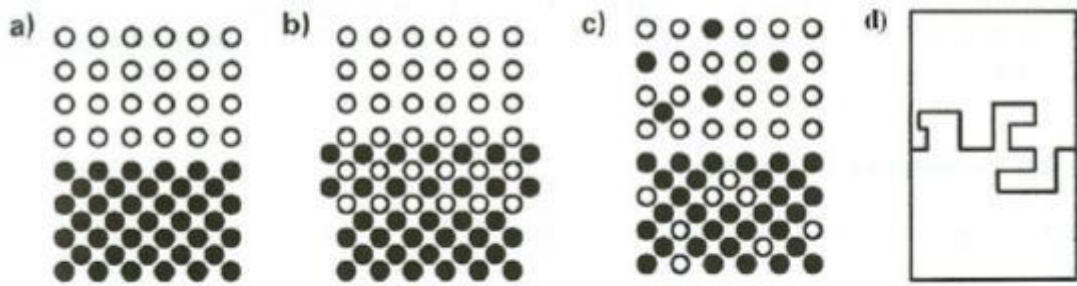
- amplitudni parametri
- uzdužni parametri
- hibridni parametri
- krivuljni i srodni parametri [25].

Prostorni parametri hrapavosti 3D sustava dijele se na:

- amplitudni parametri
- prostorni parametri
- hibridni parametri
- funkcionalni parametri
- parametri značajki [25].

#### 4.3.2 *Ispitivanje adhezivnosti prevlake*

Adhezivnost prevlake je jedno od najvažnijih karakteristika prevlake. Kako bi se ostvarila dobra svojstva potrebna je dobra adhezivnost između prevlake i radnog komada koji se prevlači, ukoliko je loša adhezivnost nestaju sva dobra svojstva i dolazi do otpadanja prevlake. Svaka pukotina je drugačija te nije uvijek moguće odrediti radi li se o međuravninskom lomu ili kohezivne prirode, što upućuje na to da se lom može pojaviti i u materijalu, a ne samo na njihovoj granici. Ovisnost o nastanku loma uvjetuje odabir vrste materijala prevlake i radnog komada [7]. Postoji četiri vrste granica koje su prikazane na slici 4.4.



Slika 4.4 Tipovi granica između podloge i prevlake [7]

a) Oštra granica je granica između materijala i prevlake razmaka od jednog ili dva atoma. Zbog loših veza između materijala i prevlake nastaje oštra granica. Greške koje nastaju orijentirane su na uski dio granice, rasponi opterećenja su veliki zbog čega dolazi do slabe adhezivnosti, adhezivnost se može poboljšati povećanjem hrapavosti materijala.

b) Granica se nastankom kemijskih spojeva nastaje uslijed kemijske reakcije kod kontakta između materijala i prevlake pri čemu nastaje kemijski spoj. Ukoliko je srednji međusloj dovoljno tanak ostvaruje se bolja adhezivnost. Stvaranje srednjeg sloja često izmjeni volumen zbog čega su unutarnja naprezanja veća, a adhezivnost manja.

c) Granice sa difuzijskim postupkom ostvaruju se ako su materijal i prevlaka međusobno topivi. Granica između materijala i podloge je kontinuirana i adhezivnost tog sastava je dobra.

d) Mehanički spoj se ostvaruje ukoliko je površina materijala hrapava pa se prevlaka poveže sa površinskim nepravilnostima. Adhezivnost prevlake ne zavisi od kemijske podudarnosti, već o građi površine. Ostvaruje se osrednji sloj s gledišta adhezivnosti [7].

Ukoliko se pojave pukotine ili mjehurići u prevlaci što je znak loše adhezivnosti, koji se pri opterećenju šire, rezultiraju puknućem i delaminacijom prevlake. Delaminacija nikad nije potpuna i ne nastaje brzo, već polako pucaju veze između materijala i prevlake. Delaminacija prevlake prvo će nastati na područjima gdje su zaostala naprezanja najjača, kao što su kutovi, provrti ili rubovi. Osnovni materijal ima veliki utjecaj na dobru adhezivnost i svojstva prevlake. Kako bi se osigurala dobra adhezivnost prevlake neophodna je dobra predobrada i čišćenje površine, te u brojnim postupcima potporni međusloj. Uz mehanička i kemijska čišćenja površine često se odvija ionsko čišćenje površine otprašivanjem [6].

Upotrebom mehaničkog i ionskog čišćenja površina otprašivanjem mogu proizaći neravnine na materijalu koje poboljšavaju adhezivnost prevlake, ali povećavaju mogućnost povećanja naprezanja. Zaostala tlačna naprezanja, razlike u kristalnoj strukturi i

koeficijentu toplinskog rastezanja prevlake i materijala imaju nepovoljan učinak na adhezivnost prevlake.. Obilježja prevlake utvrđuje se sastavom i strukturom prevlake te kemijskim sastavom, mikrostrukturom i svojstvima materijala koji se prevlači. Shodno tome prije prevlačenja neophodno je uskladiti tehnologiju osnovne toplinske obrade podloge i ponovnog modificiranja ili prevlačenja površine [23].

Za ispitivanje adhezivnosti prevlaka koje su nanijete na površinu radnog komada najčešće se koristi Scratch test, Rockwellov test i ostali koji će biti opisani dalje u tekstu.

Scratch test je često upotrebljavana, najbrža i najefikasnija tehnika za sakupljanje vrijednosti problematičnih opterećenja prevlake koja su važna za adhezivnost prevlake. Provode se dva testa a to su: test tvrdoće i test adhezivnosti. Prilikom provedbe testa tvrdoće koristi se igla za struganje kojom se rade zarezi na površini kako bi se mogla ispitati tvrdoća prevlake. Test adhezivnosti izvodi se upotrebom kontinuiranog ili oscilirajućeg opterećenja gdje se igla za ispitivanje kreće po plohi radnog komada uz jednoliko povećanje naprezanja do kritične točke naprezanja. Uz pomoć optičkog mikroskopa promatraju se rezultati. Izvodi se više testova se jednolikim opterećenjem kako bi se uvidjelo opterećenje pod kojim dolazi do pucanja prevlake. Upotrebom testova sa kontinuiranim opterećenjem uvjetuje više vremena, ali su precizniji u odnosu na testove sa oscilacijskim opterećenjima. Prilikom testiranja mogu nastati kohezivne i adhezivne greške [26].

Rockwellov test je standardni postupak ispitivanja tvrdoće i analize adhezivnosti zbog brzine i lakoće ispitivanja. Postupak spada u grubo ispitivanje gdje se indentor utiskuje u površinu prevlake, pri čemu se može pojaviti pucanje i delaminacija prevlake. Indentor je načinjen od dijamanta s vršnim kutom od  $120^\circ$ . Kako bi se ispitivanje moglo provesti potrebno je zadovoljiti uvjet da debljina ispitnog komada bude 10 puta veća od dubine utiskivanja. Nakon utiskivanja otisak se proučava mikroskopom i određuje se jedan od šest razreda s obzirom na oštećenje. Primjenjive su prevlake svrstane u razrede od jedan do četiri, ukoliko je prevlaka svrstana u četvrti razred nema zabrinutosti od ljuštenja prevlake zbog delaminacije [26].

#### **4.4 PACVD prevlake**

Najčešća upotreba PACVD prevlaka ima za osnovni cilj tribološku zaštitu reznih alata. Kako bi se upotrijebila odgovarajuća prevlaka potrebno je znati tribološki sastav, primjenu i vrstu materijala alata. Prevlake se koriste za zaštitu alata od trošenja, te za oksidnu i kemijsku postojanost. Postoji više vrsta prevlaka koje su dobivene PACVD

postupkom, a u daljnjem tekstu biti će opisane jedne od najčešće korištenih, a to su titan nitrid ( TiN ), titan karbo nitrid ( TiCN ), titan bor nitrid ( TiBN ) i dijamantni filmovi ( DLC ).

#### 4.4.1 *Titan nitrid prevlaka*

Titan nitrid prevlake pripadaju tvrdim prevlakama koje imaju dobra mehanička svojstva, veliku tvrdoću, postojanost na oksidaciju, veliku izdržljivost na trošenje i dobru kemijsku otpornost. Zbog kemijske otpornosti koristi se u medicini i prehrambenoj industriji. Prevlaka je zlatne boje, stoga se primjenjuje za dekoracije. Titan nitrid prevlaka kod procesa CVD i PVD ima faktor trenja između 0,4 i 0,8, a kod PACVD procesa faktor se smanjuje do 0,17, te se zbog toga primjenjuje u PACVD procesu. Mali faktor trenja smanjuje trošenje i zagrijavanje površine alata. Za postizanje niskog faktora trenja zaslužan je klor u komori koji dolazi u komoru reaktora kao plin  $\text{TiCl}_4$ . Temperatura procesa je od  $510\text{ }^\circ\text{C}$  do  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , a tlak je 200 Pa [27].

Oscilacijom temperature od  $510\text{ }^\circ\text{C}$  do  $570\text{ }^\circ\text{C}$  postotak klora u plinovima komore reaktora pada s 6,3 % do 2,6 %. Postotak klora u procesu je bitan za svojstva alata. Ukoliko se postotak klora poveća tvrdoća i Youngov model elastičnosti smanjuje se za oko 30 %, te se smanjuje veličina zrna titan nitrid prevlake. Bitnije svojstvo titan nitrid prevlake je opcija ostvarivanja malog faktora trenja udjelom klora. Ukoliko je postotak klora do 3 % ostvaruje se veliki koeficijent trenja i velika zaostala naprezanja, a ako je postotak do 6,3 % postiže se faktor trenja od 0,17, te su manja zaostala naprezanja [27].

Elementi koji uvjetuju brzinu rasta i kvalitetu prevlake su količina dotoka plinova  $\text{N}_2/\text{H}_2$  i vrijeme pauze impulsa napajanja reaktora. Brzina stvaranja prevlake povećava se jednoliko s porastom doziranja plina dušika. Hrapavost površine povećava se povećanjem dotoka plinova. Kako bi se ostvarila dobra titan karbid prevlaka važno je vrijeme pauze, ostvaruje se vrijeme za stvaranje energetski postojanih uvjeta za sprečavanje gubitaka titanija. Reguliranjem trajanja impulsa i pauze između njih određuje se brzina i vrijeme postupka prevlačenja [28].

#### 4.4.2 *Titan karbon nitrid*

Titan karbon nitrid je tvrda prevlaka koja se koristi u zrakoplovnoj industriji i mikroelektronici zbog velike tvrdoće, dobre elastičnosti, malog faktora trenja, velike postojanosti na oksidaciju i habanje, dobre električne i toplinske vodljivosti, te velike temperature taljenja. Razvijena je zbog boljih karakteristika od titan karbid prevlake. Kako bi se ostvarila bolja svojstva titan karbon nitrid prevlaka potrebno je regulirati omjer

ugljika i dušika pri čemu se ostvaruje 300 % dulji vijek trajanja proizvoda. Ne upotrebljava se jednoslojna titan karbon nitrid prevlaka, već se koriste višeslojne zbog bolje tvrdoće i uravnoteženosti. Kako bi se ostvarila odlična prevlaka potrebno je ostvariti dobru prionjivost tankim slojem titan karbida i postići sitno zrnatu kristalnu mikrostrukturu, glatku površinu i mala zaostala naprezanja. Plinovi koji se unose u komoru su argon, dušik, acetilen i  $TiCl_4$  u parnoj fazi iz kojeg se stvara titanij za povezivanje s dušikom i ugljikom pri čemu nastaje prevlaka titan karbid nitrid. Prevlake koje imaju dvostruko više ugljika od dušika na površini proizvoda su tvrđe [29].

#### 4.4.3 *Titan bor nitrid*

Titan bor nitrid je prevlaka kod koje se bor dodaje titan nitrid prevlaci gdje se unaprjeđuju strukturalna, mehanička i tribološka obilježja. Ostvaruje se velika tvrdoća, čak do 55 GPa, dobra postojanost na oksidaciju, te produženi životni vijek. Koristi se za alate koji su opterećeni velikim mehaničkim naprezanjima, alatima za oblikovanje, prešanje, rezanje i savijanje. Zbog dobrih svojstava pojavljuje se sve veći interes u zdravstvu i industriji [30].

#### 4.4.4 *Dijamantni filmovi*

Dijamantni filmovi su tvrde prevlake sa veoma dobrim svojstvima kao što su velika postojanost na trošenje, kemijska postojanost, veliki električni otpor te mali postotak trenja. Boja prevlake je crna i koristi se kao dekoracija. Gotovo sve vrste materijala je moguće prevlačiti te postizati zahtijevane karakteristike koje su prevučene prevlakom svojstvima sličnim dijamantu. Taloženje se vrši u okruženju koji posjeduje od 10 % do 50 % vodika koji je nužan kako bi se ostvarile željene karakteristike. Postotak vodika definira konstrukciju prevlake, zaštitu veza od oksidacije u amorfnim strukturama, pospješuje optičke i električne karakteristike te umanjuje unutarnja naprezanja [31].

*Tablica 4.1. Svojstva PACVD prevlaka [31]*

Vrsta prevlake	Titan nitrid	Titan karbon nitrid	Titan bor nitrid	Dijamantni film
Mikrotvrdoća (HV 0,025)	2500	3000	3500	4000-7000
Debljina sloja ( $\mu\text{m}$ )	1-6	2-3	4	1-3
Faktor trenja	0,4	0,3	0,5	0,05-0,15

Temperatura prevlačenja (°C)	150-600	520	<600	80-200
Radna temperatura (°C)	600	500	800	300

#### 4.5 Primjena PACVD postupka

Poznato je da se tvrde PACVD prevlake koriste za razne alate, ali postoji još područja na kojima se koriste, a istražena su u znatno manjoj mjeri. Koriste se u industrijskim primjenama kao što je: izrada alata za lijevanje pod pritiskom i ekstruzija aluminijskih legura, duboko izvlačenje čeličnog lima i prešanje plastike. Povećanje životnog vijeka kalupa i alata često je teško zbog složene i kompleksne geometrije. Stoga se postavljaju specifični zahtjevi na sam proces taloženja [32].

Taloženje tvrdih premaza na kalupe i matrice koje se koriste u tlačnom lijevu pod pritiskom, injekcijskom prešanju plastike ili oblikovanju lima uvelike se razlikuje od prevlačenja mnogih alata za rezanje zbog sljedećih razloga: troškovi za kalupe i matrice često su iznimno visoki, komplicirani trodimenzionalni oblici sa velikim brojem rashladnih komad i šupljina, velika težina otežava rotaciju komada koji se prevlači. Kako bi se olakšalo prevlačenje koristi se PACVD postupak, gdje je radni tlak u rasponu od nekoliko desetaka do nekoliko stotina Pa, koji omogućava prevlačenje velikih i teških alata bez rotacije, te se smanjuje vrijeme otplinjivanja tijekom zagrijavanja. Temperatura taloženja je obično u rasponu od 480 °C do 510 °C. Za predobradbu površine koristi se kombinirano raspršivanje i kemijsko jetkanje [32].

Tlačno lijevanje aluminijske je postupak kod kojeg se rastaljeni materijal dovodi pod velikim pritiskom u kalup koji je vrlo skup i dugotrajan. Tvrdi sloj koji se nanosi na površinu mora smanjiti eroziju, oksidaciju i lemljenje zbog tekućeg aluminijske. Jedna od prednosti nanošenja tvrdog sloja je povećanje granice toplinskog zamora površinskih zona matrice. U usporedbi s standardnim tretmanom za jezgre i kalupe, produljenje životnog vijeka s titan karbon nitrid prevlakom je povećana za 300 % [32].

Kod injekcijskog prešanja plastike dolazi do trošenja kalupa zbog korozije koja je nastala zbog ispušnih plinova ili produkta raspadanja. Povećanje trošenja rezultira nekvalitetnom površinom, ispunom i problemima s ispuštanjem. Industrijska primjena gdje je kvaliteta površine izuzetno važna je proizvodnja sjenila za automobilska svjetla. Bez prevlake kalup je trebalo polirati ručno nakon nekoliko sati rada, a sa titan karbon nitrid prevlakom životni vijek se produžio na više od tjedan dana [32].



Kod oblikovanja lima glavni mehanizmi trošenja su adhezivno trošenje zbog primjene velikih opterećenja i abrazivno trošenje. Potrebno je smanjiti trenje između metalnog lima i kalupa što se obično radi pomoću maziva poput kloriranih parafina. Smanjenje trošenja i trenja postiglo se pomoći titan karbon nitrid prevlake. Alat koji nema prevlaku bilo je potrebno podmazati nakon 20 izrađenih komada i nakon dvije tisuće izrađenih komada alat se morao rastaviti i polirati, a alat koji je prevučen potrebno je podmazati nakon 50 izrađenih komada i dvadeset šest tisuća komada je izrađeno bez rastavljanja i čišćenja [32].

PACVD proces ima veliko područje primjene ovisno o vrsti prevlake. Dijamantni filmovi koriste se za premazivanje dijafragme zvučnika, kao dijelovi hladila kod mikroelektroničke i optoelektroničke opreme, razni senzori, prozori s infracrvenom zaštitom te kod hladnih katoda. Primjena titan karbon nitrid, titan bor nitrid i titana aluminij nitrid prevlake je raznovrsna. Česta je primjena kod elektroničkih komponenti, informacijske tehnologije, kemijskog inženjerstva, tekstilna industrija i medicinska tehnologija. Upotreba je i u dekoracijske svrhe. Druge prevlake koriste se u mikroelektroničkoj opremi, solarnim ćelijama, za vodiče i električne izolatore, termalne vodiče te magnetsku pohranu podataka [33].



*Slika 4.5: Primjeri primjene PACVD dijamantne prevlake [34]*

## 5. ZAKLJUČAK

Inženjerstvo površina je postupak gdje se primjenjuju tradicionalne i moderne površinske tehnologije. Razvijeno je radi postizanja svojstava koje nema ni radni komad ni dodatni materijal zasebno, već se ta svojstva postižu spajanjem dva ili više materijala u cjelinu. Cilj inženjerstva površina je unaprijediti svojstva konstrukcijskih elemenata i alata, legura obojenih metala, polimernih i kompozitnih materijala, te tehničke keramike. Postupak se konstantno proučava i razvija, na što ukazuju brojni postupci poboljšavanja površina koji su u stalnom porastu.

Neprestanim korištenjem alata i materijala dolazi do trošenja istih. Kako bi se smanjilo trošenje, važno je pravilno konstruirati alat koji svojim svojstvima najbolje odgovara nanošenju prevlake. Pravilnom konstrukcijom i ostvarivanjem kvalitetnijih karakteristika, produžuje se radni vijek alata što u industriji znači veću produktivnost. Upotrebom prevlake povećava se postojanost na trošenje i oksidaciju, te se smanjuje faktor trenja alata, pod uvjetom da materijal ima dobru adhezivnost koja ovisi o stanju površine materijala. Prije prevlačenja potrebno je pripremiti površinu za prevlačenje, a to se izvodi pomoću čišćenja, brušenja, poliranja ili kombiniranjem tih procesa. Potrebno je ostvariti određenu hrapavost površine kako bi se omogućila dobra adhezivnost, jer mala ili visoka hrapavost rezultiraju lošom adhezivnošću.

Kroz vrijeme zahtjevi tržišta se povećavaju, stoga se razvijaju nova znanja i nove tehnologije koje omogućuju mnoga unaprijeđenja svojstava materijala. Jedne od tehnologija su postupci modificiranja i prevlačenje površina materijala. Njihova temeljna karakteristika je prevlačenje površine materijala kako bi se ostvarila tražena svojstva koja sam materijal nije imao. U postupke prevlačenja u parnoj fazi ubrajaju se CVD, PVD, PACVD i PAPVD. Unaprjeđuju se zbog toga što su efikasni za produživanja radnog vijeka alata, smanjivanju postotka trenja i postojanosti na trošenje, opterećenje i oksidaciju.

PACVD proces je najmlađi od ovih postupaka, te posjeduje osobine koje niti jedan od postupaka nema pojedinačno. Ostvaruje se dodatni sloj koji poboljšava otpornost na trošenje, osigurava bolja mehanička svojstva, te postojanost na oksidaciju i reduciranje faktora trenja. Prilikom izvođenja procesa potrebna je niska temperatura, zbog čega ne dolazi do promjene u dimenzijama komada koji se prevlači. Radi dobrih svojstava nalazi široku primjenu u industriji. Postupak se upotrebljava za dijelove koji se koriste u mehanici i elektronici, s ciljem poboljšanja uporabnih svojstava i produženja vijeka trajanja. Neke od prednosti PACVD procesa su: manja temperatura procesa, veća brzina depozicije, nema

dvostrukog kaljenja, ne dolazi do promjene dimenzije radnog komada, moguće prevlačenje teških komada komplicirane geometrije, nema štetnih ispušnih tvari, efekt samo čišćenja površine, nitriranje i prevlačenje moguće je izvesti u jednom postupku, bolja oksidacijska postojanost, dobar vizualni izgled završne obrade. Uz prednosti javljaju se i nedostaci, a oni su: skupa oprema, montaža opreme i provedba procesa, ne ostvaruje se uvijek čist zaštitni sloj, potrebna upotreba sustava za dobivanje plazme, te otežano nanošenje slojeva visoke čistoće. Uz sve ove prednosti i nedostatke PACVD proces će se i dalje razvijati i poboljšavati ili će ga zamijeniti neki novi i bolji proces.

## 6. LITERATURA

- [1] Grilec K., Jakovljević S., Marić G. Tribologija u strojarstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [2] Matijević B. Predavanja iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [3] Beljak A. Produljenje trajnosti kalupa za injekcijsko prešanje polimernih materijala postupcima prevlačenja, Završni rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
- [4] Stupnišek M., Matijević B. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala; Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
- [5] Filetin T. Materijali i tehnološki razvoj, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002.
- [6] Kovačić S. Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [7] Filetin T., Grilec K. Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [8] Gojić M. Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.
- [9] Wells A, Yates S.C. Chemical vapour deposition of titanium nitride on plasma nitrated steel, Metals Division, national Institute for Material research, Council for Scientist and Industrial Research, Pretoria South Africa, Journal of Materials Science, str. 1481-1485.
- [10] CVD coatings and gas quenching of carburized steel, International development, Advanced Material & Processes, October 2000., str. 29-31.
- [11] Yucong Wang, A study od PVD coatings and die materials for extended die-casting life, Surface & Coatings Technology, GM powertrain Group, General Motors Corporation, Saginaw, 1997., str. 60-63.
- [12] Tadić J. Ispitivanje kemijske postojanosti PACVD slojeva, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [13] Novinšek B. JOSTiN – Tehnološke informacije Inštitut “Jožef Štefan“, Ljubljana
- [14] Hermann A. Jehn PVD and ECD-competition, alternative or combination, Surface & Coatings Technology, 1999. str. 210-216.
- [15] Leskovšek V., Podgornik B., Jenko M., Wear, A PACVD coating for hot – forging applications, Institute of metal and technology, Ljubljana, 2009. str. 453-460

- [16] Rogić A., Čatić I., Godec D. Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008.
- [17] Tönshoff K.K., Blawit C., Development and evaluation of PACVD coated cermet tools, *Surf. Coat. Technol.*, 2004.
- [18] Lugmair C., Kullmer R. Nöbauer R., Mülleret T., PACVD hard coatings for industrial applications, *Surf. Coat. Technol.*. 2004.
- [19] Driessen J. Low-temperature chemical vapour deposition of titanium nitride, Universal Press, Veenendaal, 1999.
- [20] Grilec K., Ivušić V., Predavanje iz kolegija „Tribologija“, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [21] Toth V. L., Transition Metal Carbides and Nitrides, *Angew Chemie*, 1971.
- [22] VanLandingham M. R., Review of instrumented indentation, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, 2003
- [23] Runje B., Predavanje iz kolegija „Teorija i tehnika mjerenja“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014
- [24] Jović A., Umjeravanje elektroničko-mehaničkog uređaja s ticalom, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [25] Marković M., Obnovljivost rezultata mjerenja debljine sloja premaza, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
- [26] Holmberg K. Matthews A., *Coating Tribology*, Elsevier, 2009.
- [27] Stoiber M., Badisch E., Lugmair C., Mitterer C., Low friction TiN coatings deposited by PACVD, *Surface and Coatings Technology*, 2003 str. 451 - 455.
- [28] Hardt P., Eckel M., Schmidt M., Wulff H., Influence of process parameters on the growth of Ti Nin different sized plasma-assisted chemical vapor deposition reactors, *Surface of Coattings Technology*, 1999. str. 238 – 242.
- [29] Bull S., Bhat D., Staia M., Properties and performance of commercial TiCN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2003, str. 499 – 514.
- [30] Myung Jin Son, Sung Soo Kang, Eung-Ahn Lee, Kwang Ho Kim, Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 130-131, 2002, str. 266 – 271.
- [31] Totten G. E., Liang H., *Surface Modification and Mechanisms*, Marcel Dekker, Inc, 2005.

[32] Mitterer C., Holler F., Reitberger D., Badisch E., Stoiber M., Lugmair C., Nobauer R., Muller Th., Kullmer R., Industrial applications of PACVD hard coatings, Surface and Coatings Technology, 2003.

[33] Choy K. L., Chemical Vapour deposition of coatings, Pergamon, Oxford, 2003.

[34] CompositesWorld, Oerlikon Balzers launches new line of diamond coatings, [Online], 2021, Dostupno na: <https://www.compositesworld.com/products/oerlikon-balzers-launches-new-line-of-diamond-coatings> (06.01.2021.)

## 7. OZNAKE I KRATICE

AC – Alternating Current ( Izmjenična struja )

ARISE – Advanced Research, Innovation and Technology Transfer in Surface Engineering ( Napredna istraživanja, inovacije i transfer tehnologije u inženjerstvu površina )

CVD – Chemical Vapour Deposition ( Kemijsko taloženje iz parne faze )

DC – Direct Current ( Istosmjerna struja )

HBS – Hardness Brinell Steel Indenters ( Zakaljena čelična kuglica )

PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition ( Plazmom potpomognut postupak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi )

PVD – Physical Vapour Deposition ( Fizikalno taloženje iz parne faze )

## 8. SAŽETAK

**Naslov:** Plazmom potpomognut postupak kemijskog prevlačenja u pranoj fazi ( PACVD )

Svrha ovog rada je pojasniti procese i tehnologije koji se upotrebljavaju u inženjerstvu površina. Opisani su postupci modificiranja i prevlačenja površine, te njihove granične vrste procesa. Postupci u parnoj fazi upotrebljavaju se za ostvarivanje boljih svojstava površine. Postupci se dijele na kemijsko i fizikalno prevlačenje u pranoj fazi, te plazmom potpomognut proces kemijskog prevlačenja u parnoj fazi. Kako bi se ostvarila dobra svojstva potrebno je osigurati dobru prionjivost između podloge i prevlake, a to se postiže pred obradbom brušenjem i poliranjem. U radu je detaljnije opisan PAVCD proces i njegova svojstva, provedba, karakterizacija tankih prevlaka i načini na koji se ispituje kvaliteta nanijetih prevlaka, vrste prevlaka i primjene. PACVD proces omogućava ostvarivanje dobrih svojstava i kod prevlačenja radnih komada koji imaju složeniju geometriju. Razvoj PACVD procesa je jako dinamičan i uvjetovan razvojem tehnike na brojnim područjima znanstvenog rada i tehnologije.

**Ključne riječi:** inženjerstvo površina, CVD, PVD, PACVD



## 9. ABSTRACT

**Title:** Plasma assisted chemical vapor deposition ( PACVD )

The purpose of this paper is to clarify the processes and technologies used in surface engineering. The procedures for modifying and coating the surface are described, as well as their border types of processes. Processes in the vapor phase are used to achieve better surface properties. The processes are divided into chemical and physical coating in the vapor phase, and the plasma-assisted process of chemical coating in the vapor phase. In order to achieve good properties, it is necessary to ensure good adhesion between the substrate and the coating, and this is achieved before processing by grinding and polishing.. The paper describes in detail the PAVCD process and its properties, implementation, characterization of thin coatings and ways to test the quality of applied coatings, types of coatings and applications. The PACVD process makes it possible to achieve good properties even when coating workpieces with a more complex geometry. The development of the PACVD process is very dynamic and conditioned by the development of techniques in numerous areas of scientific work and technology.

**Keywords:** surface engineering, CVD, PVD, PACVD

## **10. PRILOZI**

## IZJAVA O AUTORSTVU ZAVRŠNOG RADA

Pod punom odgovornošću izjavljujem da sam ovaj rad izradio/la samostalno, poštujući načela akademske čestitosti, pravila struke te pravila i norme standardnog hrvatskog jezika. Rad je moje autorsko djelo i svi su preuzeti citati i parafraze u njemu primjereno označeni.

Mjesto i datum	Ime i prezime studenta/ice	Potpis studenta/ice
U Bjelovaru, <u>15.09.2022</u>	ŽEJKO HABULIN	Željko Habulin

Prema Odluci Veleučilišta u Bjelovaru, a u skladu sa Zakonom o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju, elektroničke inačice završnih radova studenata Veleučilišta u Bjelovaru bit će pohranjene i javno dostupne u internetskoj bazi Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu. Ukoliko ste suglasni da tekst Vašeg završnog rada u cijelosti bude javno objavljen, molimo Vas da to potvrdite potpisom.

Suglasnost za objavljivanje elektroničke inačice završnog rada u javno dostupnom nacionalnom repozitoriju

Željko Habulin

*ime i prezime studenta/ice*

Dajem suglasnost da se radi promicanja otvorenog i slobodnog pristupa znanju i informacijama cjeloviti tekst mojeg završnog rada pohrani u repozitorij Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu i time učini javno dostupnim.

Svojim potpisom potvrđujem istovjetnost tiskane i elektroničke inačice završnog rada.

U Bjelovaru, 15. 09. 2022

Željko Habulin  
*potpis studenta/ice*