

Priprema površine metalnih uzoraka kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi

Gregur, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:160003>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-25**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Gregur

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević, dipl. ing.

Student:

Luka Gregur

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na pruženoj stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Također se želim zahvaliti i asistentu Draženu Mezdiću, mag. ing. mech. na pomoći i susretljivosti.

Luka Gregur



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Luka Gregur**

Mat. br.: 0035206579

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Priprema površine metalnih uzoraka kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Pre-coating surface preparation of metal substrates for vapor deposition processes**

Opis zadatka:

Znanstveno stručna disciplina koja se bavi proizvodnjom, ispitivanjem i primjenom površinskih slojeva naziva se inženjerstvo površina. Kako bi se poboljšala svojstva materijala razvio se velik broj postupaka prevlačenja površina. Posebno je intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izrade konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Prionjivost prevlake na podlogu ovisna je o nizu parametara od kojih je vrlo važna hrapavost podloge.

U ovom je radu potrebno:

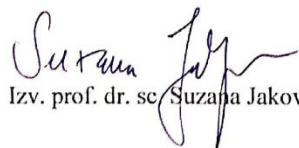
- 1) prema dostupnoj literaturi napisati dosadašnja istraživanja pripreme površine metalnih materijala za prevlačenja u parnoj fazi
- 2) komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

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

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

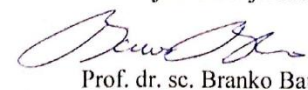
Datum predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predvideni datumi obrane:

1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	INŽENJERSTVO POVRŠINA	2
3	POSTUPCI PREVLAČENJA U PARNOJ FAZI	5
3.1	Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi	6
3.1.1	Prednosti i nedostaci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi	8
3.2	Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi	9
3.3	Plazmom aktivirano kemijsko prevlačenje u parnoj fazi	11
4	UTJECAJI NA SVOJSTVA PREVLAKE.....	12
4.1	Priprema površine	13
4.1.1	Grubo čišćenje	14
4.1.2	Specijalno čišćenje.....	15
4.1.3	In situ čišćenje.....	16
4.1.4	Modificiranje morfologije površine	18
5	PREGLED LITERATURE.....	21
5.1	Pregled literature za pripremu površine titanijevih legura.....	21
5.1.1	Mehanička, tribološka, korozijska i biološka svojstva titanij nitridnih prevlaka nastalih prevlačenjem katodnim lukom	21
5.1.2	Trenje i trošenje raznih materijala za proteze kod klizanja na ugljanim titanijevim legurama prevučeni dijamantom	22
5.1.3	Eksperimentalna ispitivanja tribo-mehaničkih i kemijskih svojstava TiN PVD prevlaka na titanijevim biomedicinskim implantatima.....	23
5.1.4	Efekt prevlaka od titanijevog karbida nanesenih ionskim prevlačenjem potpomognutim plazmom na odziv osteoblasta: Ispitivanje kemijskih i morfoloških svojstava te ispitivanje ekspresije gena	24
5.1.5	Struktura, mehanička i tribološka svojstva samoočvrnutih TiSiN/Ag višeslojnih prevlaka na Ti6Al4V nastalih ionskim prevlačenjem električnim lukom	24
5.1.6	Višeslojne hibridne PVD prevlake na Ti6Al4V titanijevoj leguri.....	25

5.1.7	Svojstva pojačanog trošenja i umora Ti6Al4V legure modificirane cementiranjem u plazmi i prevlačenjem CrN	25
5.1.8	Prevlake otporne na trošenje i niskog faktora trenja na leguri Ti6Al4V	26
5.1.9	Poboljšavanje triboloških svojstava površina titanijevih legura teksturiranjem i prevlačenjem TiAlN.....	26
5.1.10	Ispitivanje izjedanja površine biomedicinskih titanijevih legura prevučeni titanitridom.....	27
5.2	Pregled literature za pripremu površine čelika	28
5.2.1	Kombiniranje nitriranja u plazmi i PVD postupaka.....	28
5.2.2	Ispitivanje titanijevih nitrida, TiN, TiNbN i TiCN prevlaka za primjenu u medicini	29
5.2.3	Korozijsko ponašanje Ti/TiN višeslojnih prevlaka na alatnom čeliku	29
5.2.4	Otpornost na koroziju višeslojnih TiN i CrN prevlaka nastalih fizikalnim prevlačenjem u parnoj fazi potpomognutim plazmom	30
5.2.5	Procjena prionjivosti tankih tvrdih prevlaka.....	30
5.2.6	Ispitivanje mehaničkih svojstava i mehanizma oštećenja TiN i Ti-TiN višeslojnih prevlaka	32
5.2.7	Usporedna ispitivanja mehanizama trošenja površine obrađenog AISI 316L nehrđajućeg čelika.....	33
5.2.8	Ispitivanje korozijske impedancije PVD i CVD titan nitridnih prevlaka	33
5.2.9	Elektrokemijska svojstva jednoslojnih CrN, TiN, TiAlN prevlaka i nanoslojnih TiAlN/CrN višeslojnih prevlaka nanešenih reaktivnim raspršivanjem magnetskim poljem istosmjernom strujom.....	34
5.2.10	Morfološka i mehanička svojstva TiN prevlaka nanešenih različitim PVD postupcima	35
5.2.11	Višeslojne tvrde prevlake dobivene koordiniranom rotacijom uzoraka u industrijskim sustavima za PVD prevlačenje.....	35
5.2.12	Analiza naprezanja i mikrostrukture jednoslojnih TiN i višeslojnih TiN/(Ti,Al)N prevlaka dobivenih PVD-om	36

5.2.13	Ispitivanje triboloških svojstava ECR-CVD prevlaka dijamantu sličnog karbida na čeličnim uzorcima, 1. dio Utjecaj parametara procesa i radnih uvjeta	36
5.2.14	Ispitivanje triboloških svojstava ECR-CVD prevlaka dijamantu sličnog karbida na čeličnim uzorcima, 2. dio Analiza mehanizma trošenja.....	37
5.2.15	TiAlN prevlake nanese reaktivnim raspršivanjem magnetskim poljem na prethodno obrađenom ASTM A36 čeliku.....	37
6	ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	39
	ZAKLJUČAK	42
	LITERATURA.....	43
	PRILOZI.....	47

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Tribološke prevlake prema sastavu i obliku [1].....	4
Slika 3.1 Pojednostavljeni prikaz CVD postupka [1]	7
Slika 3.2 Pojednostavljen prikaz isparavanja[1]	10
Slika 3.3 Pojednostavljen prikaz raspršivanja [1]	10
Slika 3.4 Pojednostavljen prikaz ionskog platiniranja [1].....	11
Slika 3.5 Pojednostavljeni prikaz PACVD postupka [1]	12
Slika 4.1 Utjecaj nečistoća na stvaranje rupa [2]	14
Slika 4.2 Čišćenje laserskom zrakom [9]	17
Slika 4.3 Primjer profila hrapavosti površine [1].....	18
Slika 4.4 Prikaz R_y , R_p i R_m [1]	19
Slika 4.5 Nagrižena površina Fe-Ni- Co legure [2]	21
Slika 5.1 Ovisnost tvrdoće prevlake o debljini prevlake i hrapavosti površine[13]	23
Slika 5.2 Wohlerova krivulja usporedbe umora materijala neprevučene Ti6Al4V, cementiranog Ti6Al4V i dupleks prevučenog Ti6Al4V [17].....	26
Slika 5.3 Izjedanje neprevučene (a, b) i prevučene TiN (c, d) Ti6Al4V cikličkim naprezanjem od 600 Mpa [20].....	28
Slika 5.4 Razni faktori koji utječu na delaminaciju [25].....	31
Slika 5.5 Pukotine nastala utiskivanjem kod a) očvrnutog M2, 929 HV, 2,6 μ m TiN i.....	33
b) žarenog M2, 285 HV, 2,6 μ m, primijenjeno opterećenje 300g [26].....	33
Slika 6.1 Postupci prevlačenja titanija u parnoj fazi	39
Slika 6.2 Vrste prevlaka na uzorcima od titanij	40
Slika 6.3 Raspodjela postupaka prevlačenja u parnoj fazi	40
Slika 6.4 Raspodjela vrsta prevlaka na uzorcima od čelika	41

POPIS TABLICA

Tablica 3.1 Usporedba postupaka CVD, PVD, PACVD [4].....	5
Tablica 4.1 Veličina abrazivnog zrna i hrapavost površine kod poliranog čelika [2].....	19

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	N/mm ²	Youngov modul elastičnosti
T	°C	temperatura
p	Pa	tlak
b	μm	debljina
R_a	μm	srednje aritmetičko odstupanje površine
R_{max}	μm	najveća visina profila
R_q	μm	srednje kvadratno odstupanje profila
HV0,2	GPa	mikrotvrdoća
HR	HRC	tvrdoća po Rockwell-u
μ		faktor trenja
HK0,025	MPa	tvrdoća po Knoop-u

SAŽETAK

Postupci prevlačenja u parnoj fazi koriste se za obradu površina kako bi se poboljšala svojstva površine. To su postupci kemijskog i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi kojima se nanose prevlake različitih kemijskih sastava na površinu materijala. Njihova svojstva ovise o adheziji prevlake na površinu koja ovisi o načinu pripreme površine prije prevlačenja u parnoj fazi. U radu su opisani postupci fizikalnog (PVD) i kemijskog (CVD) prevlačenja u parnoj fazi te postupci čišćenja i pripreme površine kako bi se dobila što bolja svojstva prevlake. U ovome radu je također napravljen pregled literature koja opisuje pripremu površine prije nanošenja različitih vrsta prevlaka na titanijeve ili čelične legure.

Ključne riječi: PVD, CVD, titanij, čelik, priprema površine.

SUMMARY

Vapour deposition processes are used to improve the surface layers of materials. These processes include physical and chemical vapour deposition processes which are used to deposit various coatings on the surface of materials. The properties and characteristics of these surface coatings depend on the adhesion of coatings to the substrates which depend on the preparation of substrate surfaces before vapour deposition. In this work the processes of chemical and physical vapour deposition are described with methods for cleaning and surface preparation before the treatment in order to obtain the desired properties of coatings. A literature review which describes surface preparation before vapour deposition on titanium and steel substrates is also made in this work.

Key words: PVD, CVD, titanium, steel, surface preparation.

1 UVOD

Inženjerstvo površina bavi se postupcima poboljšanja svojstva površine materijala kako bi se materijali zaštitili od korozije ili trošenja [1].

U tu svrhu mogu se koristiti postupci prevlačenja u parnoj fazi. To su postupci fizikalnog i kemijskog prevlačenja u parnoj fazi kojima se na površinu raznovrsnih materijala mogu nanositi raznovrsne prevlake u svrhu poboljšavanja površine. Prije postupaka prevlačenja u parnoj fazi podloga se obrađuje kako bi se postigla odgovarajuća površinska hrapavost i kako bi se skinule nečistoće koje mogu utjecati na prionjivost i svojstva prevlake na neželjeni način što se radi raznim postupcima čišćenja prije ulaska u komoru za prevlačenje i nakon stavljanja u komoru [2]. Prije postupaka prevlačenja podlozi se smanjuje ili, nešto rjeđe, povećava stupanj hrapavosti kako bi se dobila optimalna svojstva prevlaka [3]. S ciljem upoznavanja pravilnih načina pripreme površine prije prevlačenja napravljen je pregled literature u kojoj se ispituju svojstva dobivena prevlačenjem površine čeličnih i titanijevih uzoraka postupcima u parnoj fazi uz navedene načine pripremanja površine za prevlačenje.

2 INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstveno stručna disciplina čija je svrha poboljšavanje zaštite površine od korozije i trošenja. U današnje vrijeme najistraživanije područje tribologije je primjena postupaka oplemenjivanja površine. Postupci oplemenjivanja površine dijele se na osnovu fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa. Može se podijeliti na postupke modificiranja i prevlačenja [1].

Modificiranjem površine površinski sloj nastaje od površine prema jezgri, a provodi se postupcima koji se razlikuju u tome što vanjsko djelovanje može biti toplinsko, toplinsko-kemijsko i mehaničko. Ti postupci su:

- toplinsko modificiranje – unošenje toplinske energije u površinu čime dolazi do površinskog kaljenja. Može biti plameno, indukcijsko, elektronskim snopom i laserom
- toplinsko-kemijsko modificiranje – unošenje toplinske energije i kemijskih elemenata čime se mijenja sastav što utječe na mikrostrukturu i svojstva. Difuzijom nemetalni materijali ulaze u površinu metalnog materijala. Najvažniji od tih postupaka su: difuzija metalnih elemenata (pougljičavanje, nitriranje, boriranje) i površinsko legiranje primjenom lasera.
- mehaničko modificiranje – unošenje tlačnih napetosti u površinu što uzrokuje promjene u kristalnoj rešetki, npr. sačmarenje

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

- toplinska prevlačenja – primjenom topline tali se metalni materijal koji zatim na površini materijala koji se obrađuje kristalizira, pod ove postupke spadaju navarivanje i uranjanje u rastaljeni materijal
- mehanička prevlačenja – deformacijski se spajaju različiti metalni materijali različitih svojstava, najčešće različitih otpornosti na kemijsko djelovanje, pod ove postupke spadaju valjanje i eksplozijsko spajanje

- toplinsko-mehanička prevlačenja – toplinskom energijom se tali dodatni materijal koji je zatim mehanički usmjeren na površinu obratka gdje čestice dodatnog materijala kristaliziraju, pod ove postupke spadaju naštrcavanje plamenom, naštrcavanje električnim lukom, naštrcavanje plazmom, naštrcavanje detonacijskim pištoljem i naštrcavanje velikim brzinama izgaranja
- kemijska prevlačenja – služe za poboljšavanje otpornosti prema kemijskom djelovanju i korozijskom djelovanju, pod ove postupke spadaju bestrujno niklanje, fosfatiranje, kromatiranje i sol-gel postupci
- elektrokemijska prevlačenja – služe za poboljšavanje otpornosti prema kemijskom i korozijskom djelovanju, pod ove postupke spadaju kromiranje, niklanje i galvaniziranje
- prevlačenja u parnoj fazi – kod ovih postupaka dodatni materijal koji se nanosi na materijal koji se obrađuje prije samog nanošenja prolazi kroz parnu fazu, pod ove postupke spadaju postupci kemijskog taloženja iz parne faze (engl. *chemical vapour deposition* skraćeno CVD), fizikalnog taloženja iz parne faze (engl. *physical vapour deposition* skraćeno PVD) i postupci plazmom aktiviranog kemijskog taloženja iz parne faze (engl. *plasma activated chemical vapour deposition* skraćeno PACVD) [1].

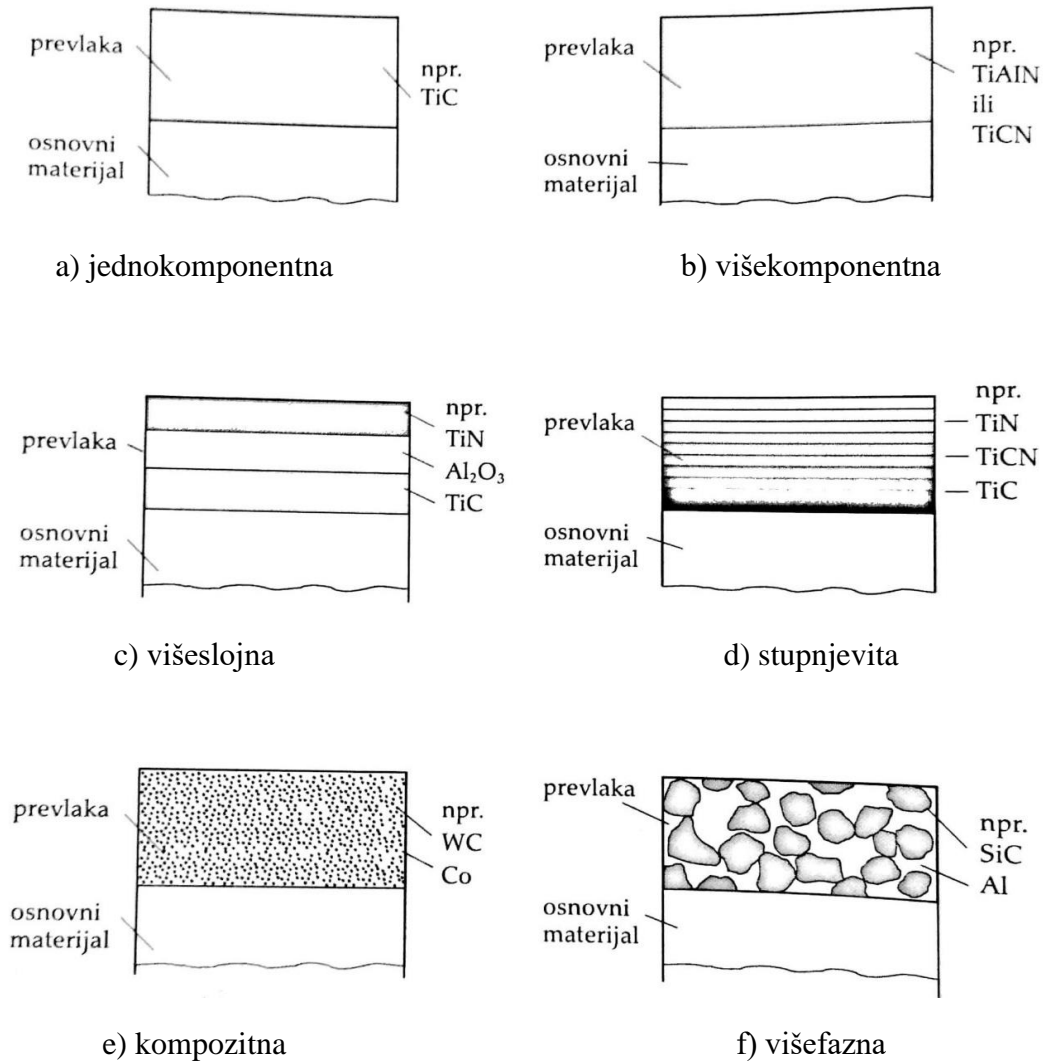
Postoje još i granične vrste postupaka koje se ne mogu svrstati ni u jednu osnovnu skupinu zbog toga što sadržavaju elemente procesa koji se mogu svrstati u obje skupine. U skupinu graničnih vrsta postupaka spadaju: implantacija iona, anodna oksidacija i postupci difuzijskog prevlačenja [1].

Idealna tribološka prevlaka trebala bi imati sljedeća svojstva:

- dobra prionjivost na osnovni materijal
- dovoljna tvrdoća zbog otpornosti na abraziju
- dovoljna žilavost poradi sprečavanja ljuštenja
- dobra kemijska postojanost
- aktivnost pri stvaranju tribološkog filma
- prilagođenost podlozi

Prevlake se mogu podijeliti prema obliku kemijskih veza na prevlake s metalnom vezom, prevlake s ionskom vezom i na prevlake s kovalentnom vezom.

Prevlake se mogu podijeliti i prema sastavu i obliku na jednokomponentne, višekomponentne (legirane), višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne. Podjela prevlaka prema sastavu i obliku prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1 Tribološke prevlake prema sastavu i obliku [1]

Prevlake se mogu podijeliti i prema tvrdoći na meke i tvrde. Meke tribološke prevlake imaju namjenu smanjenja trenja klizanja dok tvrde tribološke prevlake imaju veću tvrdoću odnosno otpornost na prodiranje stranih čestica i koriste se kada je potrebna otpornost na

abrazijsko ili erozijsko trošenje. Tvrde prevlake se prema vrsti materijala dijele na nitridne, karbidne, oksidne, boridne i tvrde ugljične prevlake [1].

3 POSTUPCI PREVLAČENJA U PARNOJ FAZI

S ciljem povećanja otpornosti na trošenje sve se više u zadnje vrijeme koriste postupci prevlačenja u parnoj fazi (engl. *vapour deposition*). Uz povećanje otpornosti na trošenje još se dodatno povećava i kemijska i korozivna postojanost, otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju i toplinski umor. Postupci prevlačenja koriste se u mnogim granama industrije: automobilska, aeronautička, energetska, tekstilna, biomedicinska, elektronička i kemijska. Ovi postupci nisu difuzijski postupci, ali je za prionjivost prevlake za materijal bitna adsorpcija. Ovi postupci su prvenstveno postupci taloženja jednog ili više slojeva prevlake drugačijeg sastava na materijal podloge, bez difuzije prevlake u materijal podloge. Moguće su razne vrste spojeva: neoksidne keramike (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, SiC, B₄C...), oksidne keramike (Al₂O₃, TiO₂...), metaloorganski spojevi Me:CH (W₉₇C₃...) i DLC-a, dijamantu sličnog ugljika (engl. *diamond like carbide*). Postupke prevlačenja u parnoj fazi možemo podijeliti na postupke fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (engl. *PVD – Physical Vapour Deposition*), postupke kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (engl. *CVD - Chemical Vapour Deposition*) i plazmom aktivirane kemijske postupke prevlačenja u parnoj fazi (eng. *PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*), a usporedba tih postupaka vidi se u tablici 3.1 [4, 5].

Tablica 3.1 Usporedba postupaka CVD, PVD, PACVD [4].

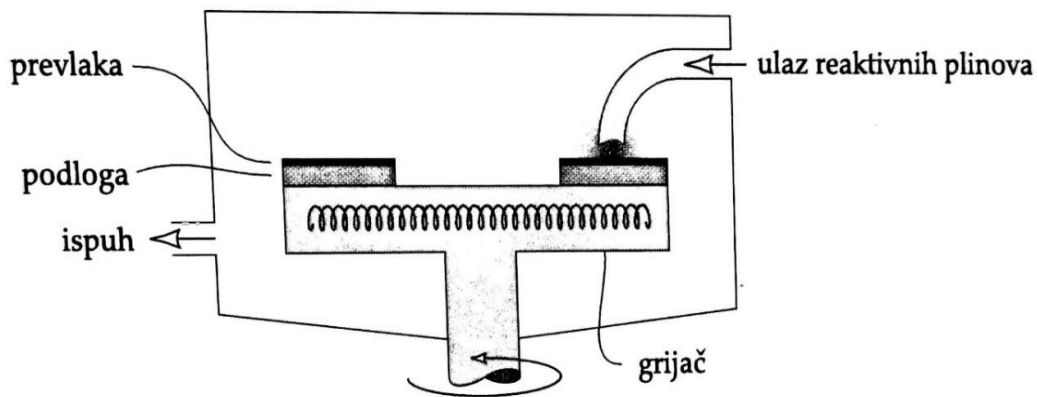
Postupak / Karakteristika	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa (°C)	200-500	800-1000	470-850
Kaljenje poslije prevlačenja	da	ne	ne
Potreba za „linijom vidljivosti“	potrebno	ne	ne
Pomicanje šarže	potrebno	ne	ne

Kvaliteta površine obratka	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	ne
Dupleks proces	ne	ne	moguće
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	prosječna
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi procesa	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni
Primjena postupka prevlačenja	<ul style="list-style-type: none"> - tvrdi metali, brzorezni, niskolegirani čelici - mali dijelovi - masovna proizvodnja - rezni alati 	<ul style="list-style-type: none"> - dijelovi s nižim zahtjevima na postojanost mjera - alati za duboko vučenje - tvrdi metali 	<ul style="list-style-type: none"> - poboljšani čelik - potrebna određena otpornost na popuštanje - veliki alati - složene geometrije

3.1 Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi

CVD postupci ili postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi su postupci nanošenja slojeva pri temperaturi od 800 do 1000 °C u struji reakcijskog plina gdje dolazi do interakcije površine zagrijanog osnovnog materijala i smjese plinova u aktivnom okolišu (toplina, svjetlo, plazma). Kod ovih postupaka kemijski konstituenti pare reagiraju s površinom zagrijanog substrata i tako tvore tanku prevlaku. Materijal prevlake u parno stanje prelazi isparavanjem iz izvora materijala koji može biti u krutom ili tekućem stanju. Nastala para do materijala zbog razlike tlaka ili korištenjem nosivog plina teče prema površini obratka. Za dobivanje spojeva metala i nemetala koriste se reaktivni plinovi ili neki drugi materijali u parnom stanju. Uzorak na koji se prevlaka nanaša grije se električnim otporom, infracrvenim zračenjem ili

indukcijski. Na slici 3.1 može se vidjeti pojednostavljeni prikaz postupka kemijskog taloženja iz parne faze [1, 4, 6].



Slika 3.1 Pojednostavljeni prikaz CVD postupka [1]

Visoka temperatura na kojoj se ovi postupci provode predstavlja veliki problem. Te temperature veće su od svih temperatura popuštanja što utječe na iskoristivost CVD prevlaka pa se tako one koriste uglavnom za prevlačenje keramike i tvrdih metala zbog toga što se njihovo sinteriranje provodi na puno višim temperaturama pa ne dolazi do promjene mikrostrukture i dimenzija kemijskim prevlačenjem. Za čelike ta visoka temperatura stvara problem te je potrebna dodatna toplinska obrada takvih materijala zbog toplinskih deformacija i mikrostrukturnih promjena [4, 6].

CVD postupcima moguće je dobiti razne vrste slojeva, može se prevlačiti većinom metala, raznim nemetalnim elementima poput silicija i ugljika te raznim spojevima poput karbida, nitrida, oksida, intermetalnih faza i dr. Ove tehnologije postale su važan dio proizvodnje poluvodiča, elektroničkih komponenti, alata, ležajeva i dijelova otpornih na trošenje i koroziju [6].

Postoji podjela kemijskog prevlačenja u parnoj fazi na postupke kemijskog taloženja iz parne faze pri visokim temperaturama (HTCVD) i kemijskog taloženja iz parne faze pri srednjim temperaturama (MTCVD) [1].

Postupak kemijskog taloženja iz parne faze pri visokim temperaturama (engl. *high temperature chemical vapour deposition*, HTCVD) provodi se na temperaturama između 900°C i 1100°C. Više temperature daju deblje prevlake, ali uzrokuju grublja zrna, što utječe na otpornost na trošenje, i manju žilavost materijala. Prevlake koje se najčešće nanose ovim

postupkom su Al_2O_3 , TiN i TiC, a njihov sastav i njihova debljina ovise o koncentraciji reaktanata. Prednosti postupka kemijskog prevlačenja iz parne faze pri visokim temperaturama su: velika brzina taloženja, dobra prionjivost prevlake i jeftino čišćenje površine uzorka. Nedostaci postupka kemijskog prevlačenja iz parne faze pri visokim temperaturama su: visoka temperatura prevlačenja, mogućnost nastanka toplinskih deformacija, korozivnost produkata nastalih kemijskom reakcijom taloženja i ako je uzorak čelik potrebna je naknadna toplinska obrada [1].

Postupak kemijskog taloženja iz parne faze pri srednjim temperaturama razvijeni su u svrhu snižavanja visoke temperature taloženja te se provode na temperaturama od 700°C do 900°C što ujedno omogućava i korištenje organskih tvari niskih temperatura razgradnje kao izvor elemenata za prevlaku. Primjenom ovakvih postupaka uzorak je manje podložan nastanku toplinskih pukotina i bolja je prionjivost prevlake na uzorak. Niže temperature prevlačenja nemaju utjecaj na prevlačenje čelika zbog toga što su temperature popuštanja brzoreznih čelika i čelika za topli rad niže od temperatura prevlačenja [1].

3.1.1 Prednosti i nedostaci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi

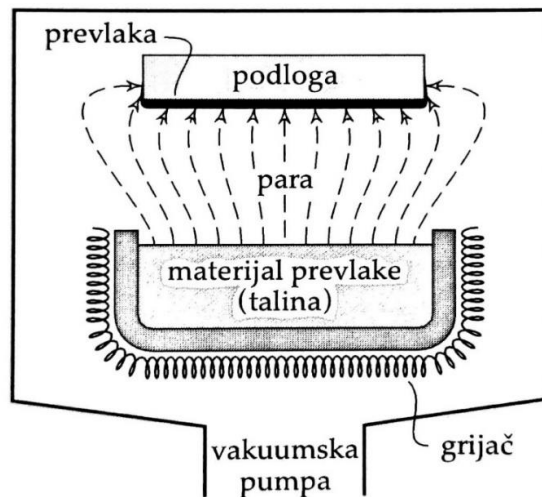
CVD ima nekoliko prednosti naspram PVD-a. Nije potrebna „linija vidljivosti“ (engl. *line of sight*) za prevlačenje koja je jedna od karakteristika prskanja, isparavanja i ostalih PVD procesa. Tako se CVD-om lakoćom prevlače duboka udubljenja, rupe i druge komplicirani trodimenzionalni oblici. CVD postupci imaju veliku brzinu taloženja prevlake i moguće je dobiti debele prevlake, u nekim slučajevima debele i nekoliko centimetara, a postupak je u nekim slučajevima ekonomičniji od fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD). Oprema za kemijsko prevlačenje u parnoj fazi ne zahtijeva ultravisoki vakuum i može se lako prilagoditi za različite varijacije procesa. Fleksibilnost procesa omogućuje i promjene sastava tijekom prevlačenja i istovremeno taloženje elemenata ili spojeva je moguće. Ipak CVD nije uvijek najbolje rješenje za prevlačenje. Nedostatak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi je taj da je najsvestraniji na temperaturama iznad 600°C i više, a to su temperature na kojima većina uzoraka nije toplinski stabilna. Razvojem plazmom aktiviranog kemijskog prevlačenja u parnoj fazi i metalo-organskog CVD-a taj problem je djelomično riješen. Još jedan nedostatak kemijskog prevlačenja u parnoj fazi je potreba za prekursorom s visokim pritiskom pare što je često opasno, a u nekim slučajevima i vrlo otrovno. Nusprodukti CVD reakcija su također otrovni i imaju korozivno djelovanje te moraju biti neutralizirani što povećava troškove [6].

3.2 Fizikalno prevlačenje u parnoj fazi

Postupci fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD postupci) su svestrani postupci kod kojih je na gotovo svaki materijal podloge moguće nanijeti sloj bilo kojeg materijala poput metala, keramike i sl. Primjena PVD postupaka je vrlo široka i daje vrlo dobra svojstva prionjivosti između podloge i uzorka kao i smanjenu poroznost. PVD postupcima dobiva se oštiji prijelaz na granici uzorka i prevlake i dolazi do smanjene difuzije elemenata iz prevlake u materijal uzorka [1].

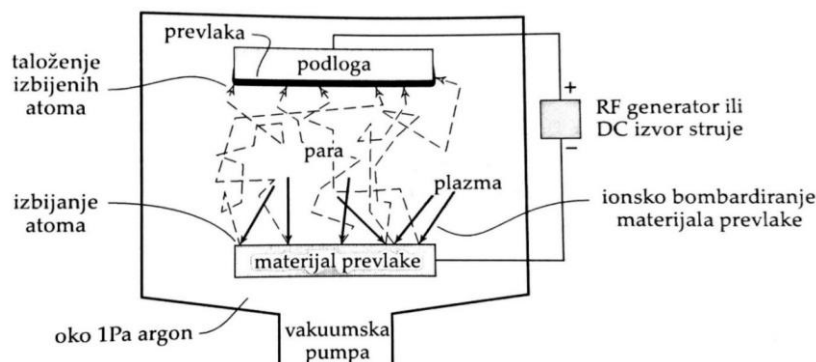
PVD postupci stvaraju slojeve transportom čestica u vakuumu što ih razlikuje od postupaka kemijskog prevlačenja u parnoj fazi. PVD postupcima moguće je dobiti tanke prevlake od različitih elemenata, a temperatura prevlačenja je dovoljno niska da nije potrebna naknadna toplinska obrada. Za razliku od CVD postupaka PVD postupci se mogu koristiti i za alate koji su skloni deformacijama zbog toga što nije potrebna naknada obrada PVD prevučениh dijelova. Prevučeni dijelovi otporniji su na trošenje kao i kod CVD prevučениh dijelova što daje veću trajnost dijelova poput reznih alata [7].

Postoji veliki broj PVD postupaka, a oni se temelje na jednom od postupaka koji su isparivanje, raspršivanje ili ionsko prevlačenje. Isparivanje (engl. *evaporation*) je postupak koji se provodi na temperaturama od 1000°C do 2000°C i na niskom tlaku od 10^{-6} do 1 Pa. Za zagrijavanje izvora materijala prevlake može se koristiti laserski snop, lučni izboj, elektronski snop, električni otpor ili vrtložna struja. Prevlake nastale napanivanjem imaju slabiju prionjivost i slabija tribološka svojstva od ostalih postupaka u vakuumu, a teško je prevlačiti dijelove koji su podložni efektu sjene gdje ne dolazi do jednoličnog prevlačenja površine. Na slici 3.2 prikazan je postupak isparavanja [1].



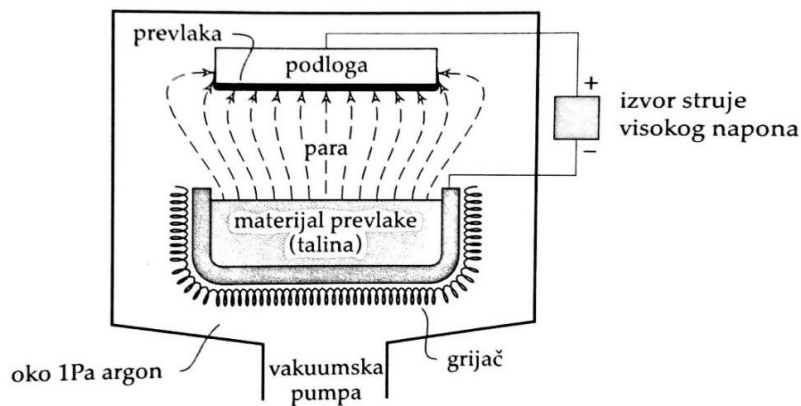
Slika 3.2 Pojednostavljen prikaz isparavanja[1]

Raspršivanje (engl. *sputtering*) je postupak koji omogućuje prevlačenje gotovo svakog materijala. Pojednostavljen prikaz postupka vidi se na slici 3.3 Materijal prevlake, koji se nalazi u vakuumskoj komori na tlaku od 10^{-5} do 10^{-3} Pa, izbija se bombardiranjem plinom visoke energije i ne dolazi do isparavanja materijala prevlake već se atomi izbijaju bombardiranjem. Materijal prevlake vrlo brzo kondenzira kada stigne na podlogu koja se nalazi na putanji izbačenih atoma. Pri kondenzaciji se mora paziti da ne nastane porozna kristalna struktura koja nije otporna na trošenje. Raspršivanje se može podijeliti na raspršivanje diodom (engl. *diode sputtering*), raspršivanje triodom (engl. *triode sputtering*), raspršivanje ionskim zračenjem (engl. *ion beam sputtering*) i raspršivanje magnetskim poljem (engl. *magnetron sputtering*) [1].



Slika 3.3 Pojednostavljen prikaz raspršivanja [1]

Ionsko platiniranje (engl. *ion plating*), čiji je pojednostavljen prikaz prikazan na slici 3.4, je proces toplinskog napanjanja materijala prevlake slično kao kod postupka napanjanja i dolazi do ionizacije pare izazvanu jakim električnim poljem nastalim zbog visokog napona između materijala prevlake i uzorka. Prema uzorku ubrzani su ioni pare metala i ionizirani plin niskog tlaka. Udaranjem u površinu oni se umeću u uzorak i nema jasne granice između granice uzorka i prevlake. Ionsko platiniranje može se podijeliti na ionsko platiniranje izbojem struje (provodi se u niskom vakuumu od 0,5 do 10 Pa) i ionsko platiniranje ionskim snopom (provodi se u visokom vakuumu od 10^{-5} do 10^{-2} Pa). Drugi nazivi za ove postupke su: plazmom aktivirano fizikalno taloženje iz parne faze (PAPVD), ionsko taloženje iz parne faze i ionizacijom aktivirano fizikalno taloženje iz parne faze [1].



Slika 3.4 Pojednostavljen prikaz ionskog platiniranja [1]

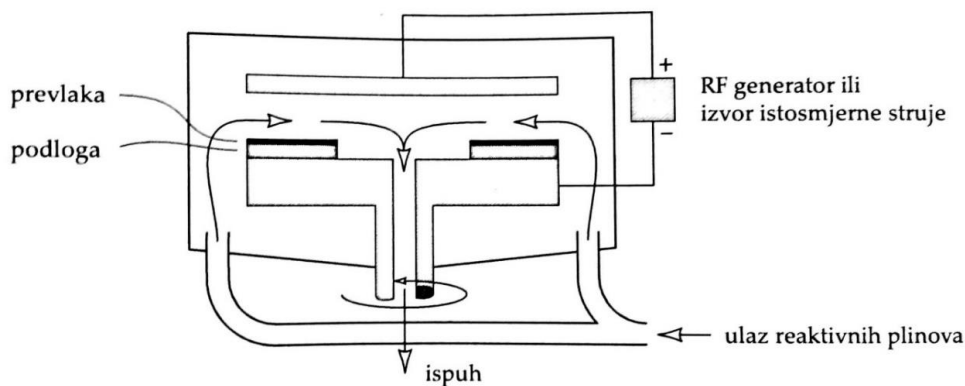
3.3 Plazmom aktivirano kemijsko prevlačenje u parnoj fazi

Plazmom aktivirano kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (engl. *plasma-assisted chemical vapour deposition*) ili plazmom pojačano taloženje iz parne faze (engl. *plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD) je CVD postupak koji koristi plazmu kao aktivator. Kemijska reakcija, pokrenuta izbojem struje, iz prekursora stvara komponente prevlake. Pojednostavljeni prikaz postupka vidi se na slici 3.5. Prednost PACVD postupka je to što se prevlake nanašaju na temperaturama od 100°C do 600°C , dok je tlak u komori od 1 do 500 Pa. Zbog nižih temperatura moguće je prevlačiti materijale čije prevlačenje nije moguće CVD postupcima bez lošeg utjecaja na površinu. PACVD postupkom dobivaju se bolja mehanička i tribološka svojstva zbog homogenosti strukture i smanjenja nečistoća što se postiže bombardiranjem energetskim česticama. Bolja je i prionjivost prevlake, dobiva se

sitnozrnata struktura, smanjen je iznos zaostalih tlačnih naprezanja te je manja površinska hrapavost. U prevlaci mogu ostati zarobljeni plinovi koji utječu na stabilnost prevlake [1,8].

PACVD postupci variraju u ovisnost o tipu plazme koja se koristi, a to su:

- plazma istosmjerne struje
- plazma izmjenične struje
- radiofrekventna plazma
- mikrovalna plazma
- pulsna plazma.



Slika 3.5 Pojednostavljeni prikaz PACVD postupka [1]

4 UTJECAJI NA SVOJSTVA PREVLAKE

Naneseni tanki slojevi imaju različita svojstva od punog (engl. *bulk*) materijala istog sastava. Uvjeti prevlačenja i stanje površine uzorka vrlo su važni za svojstva tankog sloja prevlake. Uglavnom, svojstva prevlake ovise o četiri faktora:

- stanju površine prije i poslije čišćenja i modificiranja površine (morfologija površine, kemijski sastav površine, mehanička svojstva, greške na površini, stabilnost površine, otplinjavanje, preferencija mjesta nukleacije),
- detalji o procesu prevlačenja i geometrija sustava (proces prevlačenja, temperatura osnovnog materijala, brzina nanošenja prevlake, kontaminacija plinovima, istovremeno bombardiranje energetskim česticama (tok, masa čestica, energija),
- rast prevlake na površini uzorka (kondenzacija i nukleacija atoma koji dolaze na površinu, stvaranje dodirne površine prevlake i podloge, greške u dodirnoj površini prevlake i podloge, ulaz energije u rastuću prevlaku, površinska pokretljivost

nasloženih atoma, zarobljeni plinovi, reakcije s okolinom, promjene u svojstvima prevlake tijekom prevlačenja, morfologija rasta prevlake, reakcija s okolinom prevlačenja (uključujući reaktivne postupke prevlačenja),

- reakcije poslije nanošenja prevlake (kemijska reakcija prevlake s okolišom, daljnja prerada, toplinski i mehanički ciklusi, korozija, degradacija dodirne površine prevlake i podloge).

Svi navedeni faktori mogu predstavljati potencijalne probleme pri proizvodnji prevučениh proizvoda i da bi se mogla dobiti ponovljiva svojstva prevlake moraju i ti faktori biti ponovljivi [2,6].

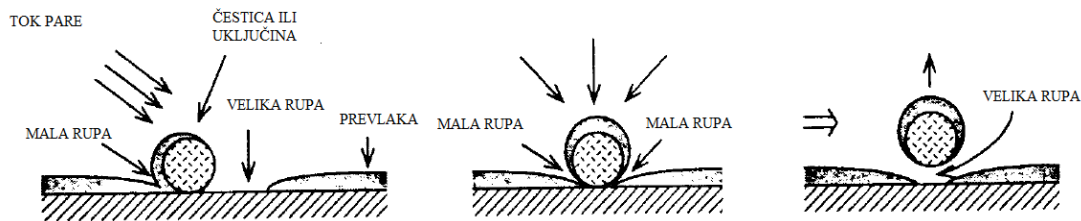
4.1 Priprema površine

Priprema površine uključuje procese obrade površine kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva površine, ali kako bi se površina i očistila i smanjio udio nečistoća u prevlaci. Pokušava se dobiti što homogenija površina što utječe na svojstva prevlake, ali i na ponovljivost prevlačenja. Primjerice, kod PVD-a ravnim, glatkim površinama dobivaju se gušće prevlake za razliku od prevlaka nanošenih na hrapavu površinu. Postupci pripreme površine ne smiju površinu promijeniti na nekontrolirani ili neželjeni način [5, 6].

U većini slučajeva, kod prevlačenja iz parne faze, površina se priprema čišćenjem neželjenih nečistoća s površine uzorka, ali se može prevući i neočišćena površina. Svakako bi prije prevlačenja trebalo biti poznato i naznačeno dobiveno stanje površine. Nečistoćom na površini se smatra svaka čestica koja ometa proces nastanka prevlake, utječe na svojstva prevlake na neželjeni način ili utječe na stabilnost prevlake što ovisi o vrsti i broju nečistoća. Nečistoće mogu prekrivati cijelu površinu poput oksidnih slojeva ili mogu biti ograničene na manje površine poput otisaka prsta ili čestica. Problem predstavljaju onečišćenja površine koja utječu na ponovljivost prevlačenja. Nakon čišćenja podloge i prije prevlačenja može doći do ponovnog onečišćenja ili rekontaminacije [2].

Čišćenje je smanjenje površinskog onečišćenja na željenu ili prihvatljivu razinu kako bi se dobila željena svojstva prevlake. Čista površina smatra se ona površina na kojoj se ne nalazi znatna količina neželjenih čestica, tj. ona količina nečistoća koja će utjecati na prevlaku, i čistoća površine ovisi o zahtjevima za prevlačenje površine. Nečistoće na površini mogu utjecati na gustoću nukleacije nanese prevlake, prionjivost prevlake na površinu ili

spriječiti dobar električni kontakt u slučaju prevlačenja električnih kontakata. Na slici 4.1 prikazan je utjecaj nečistoća na stvaranje rupa u prevlaci, tj. nejednoliku debljine prevlake. Čišćenje bi trebalo riješiti probleme kao što su porozitet, uključine i sl. koje utječu na svojstva prevlake, stvaraju rupe i utječu na prionjivost [2].



Slika 4.1 Utjecaj nečistoća na stvaranje rupa [2]

Čišćenje se može podijeliti na vanjsko čišćenje koje se provodi izvan sustava (*ex situ* čišćenje) za prevlačenje gdje je važan vanjski okoliš sustava za prevlačenje dok se unutarnje čišćenje (*in situ* čišćenje) provodi unutar samog sustava za prevlačenje, gdje su važna onečišćenja površine uzrokovana samim postupkom ili sustavom. Vanjsko čišćenje se provodi što opsežnije dok se unutarnje čišćenje čišćenje koristi kako bi se uklonio materijal koji je rekontaminirao površinu ili kako bi se maknuo sloj koji prirodno nastaje na uzorku kao što je sloj oksida. Stoga je bitno da je proces vanjskog čišćenja kontroliran kako bi se spriječila ili minimizirala rekontaminacija [2].

4.1.1 Grubo čišćenje

4.1.1.1 Kemijsko otapanje

Kemijsko otapanje je uklanjanje debelih naslaga na površini. Tako se primjerice otapanje koristi za skidanje debelih oksidnih slojeva. Kemikalije koje se mogu koristiti kod otapanja su: H_3PO_4 , HNO_3 , $NaOH$, HCL , H_2SO_4 , HF , glicerini i dr. Vrsta kemikalije koja se koristi za otapanje ovisi o uzorku s kojeg se otapaju nečistoće [2].

4.1.1.2 Abrazivno čišćenje

Abrazivno čišćenje je grubo skidanje nečistoća s površine pomoću: abrazivnih površina (brusni papir, čelična vuna, jastuci za čišćenje...), abrazivnih prahova u pasti ili tekućem nosiocu (SiC , Al_2O_3 , dijamant, precipitirani kalcijev karbonat, CeO , pšenični

škrob...), udarajuće čestice u plinu velike brzine ili tekućem mlazu (parno brušenje, tekuće brušenje, staklarenje, pjeskarenje...) i abrazivi kombinirani s medijem za nagrizanje kako bi osigurali kemijsko-mehaničku abraziju i poliranje. Abrazivne čestice mogu biti različitih veličina i mogu se koristiti suhe ili mokre. Osim grubog čišćenja abrazivne čestice ohrapavljaju površinu, stvaraju mikropukotine na površini krhkih materijala i unose tlačna naprezanja [2].

4.1.1.3 *Kemijsko nagrizanje*

Kemijsko nagrizanje koristi se za uklanjanje površine uzorka zajedno s nečistoćama što je vrlo korisno za dobivanje traženog stanja površine. Pri kemijskom nagrizanju mora se voditi briga o tome da kemikalije za nagrizanje nemaju isti agresivni utjecaj na sve faze materijala pa dolazi do selektivnog nagrizanja. Može se koristiti za uklanjanje površinskih slojeva oksida, za uklanjanje ili zatupljivanje oštih vrhova površinskih pukotina ili za uklanjanje nečistoća koje su se snažno nalijepile na površinu uzorka [2].

4.1.1.4 *Električno čišćenje*

Elektrolitičko nagrizanje je proces gdje se procesom elektrolize skida površina električnog vodiča tako da njega postavimo kao anodu elektrolize. Takvim postupkom se uglavnom dobivaju hrapavije površine [2].

Elektrolitičko čišćenje zasniva se na razlici elektropotencijala kako bi se neželjeni materijal maknuo s jedne površine na drugu [2].

Elektropoliranje je anodno uklanjanje materijal kako bi se smanjila hrapavost površine. Smanjenje hrapavosti se događa zbog zaštite zaglađenih površina zbog deponiranja fosfatnog materijala i erozije izloženih vrhova. Ova obrada ostavlja sloj fosfatnog filma na površini koji se može s površine ukloniti uranjanjem u otopinu za poliranje bez narinutog napona ili ispiranjem pomoću HCl [2].

4.1.2 *Specijalno čišćenje*

Specijalno čišćenje može se raditi velikim brojem sredstava i tehnika. Vrsta sredstva za čišćenje ovisi o njihovoj kompatibilnosti s površinom koja se treba očistiti, ali utjecaj na odabir sredstva za čišćenje ima i njihova sigurnost pri uporabi i ekološki utjecaj.

Tako se čišćenje može provoditi u otopinama koje nečistoće otapaju s površine uzorka. Njihova efektivnost ovisi o topivosti nečistoća u toj otopini što se može odrediti parametrima topljivosti, ali i o temperaturi na kojoj se provodi čišćenje jer se uglavnom povišenjem temperature povisuje i topivost. Neke otopine nakon korištenja mogu na površini ostaviti talog koji se mora očistiti s površine. Sredstva koja se mogu koristiti kao otopine su: voda ili smjese vode i alkohola koje su dobre za čišćenje soli, ali nisu dobre za čišćenje masnih nečistoća; naftni destilati poput kerozina, benzina, dizelskog goriva koji se koriste kada se ne smije koristiti voda i efikasni su za čišćenje većih nečistoća, ali ostavljaju talog koji se mora ukloniti; klorirana i klorofluorokarbonska (CFC) otapala poput trikloretilena (TCE) koji se mogu smatrati bolji od ugljikovodičnih otapala zbog niže zapaljivosti, a mana im je kancerogenost, toksičnost, utjecaj na atmosferu, mogućnost reakcije s površinom i mogu povećati napetosnu koroziju ukoliko ima vlage; superkritične tekućine poput superkritičnog CO₂; poluvodena sredstva za čišćenje koja su zapravo organska otapala pomiješana s vodom koja su slična CFC otapalima iako se sporije suše i mora se očistiti talog nastao čišćenjem takvim sredstvima. Za čišćenje se koriste i sapuni i deterdženti koji su vrlo pouzdani za čišćenje masti, ali mogu sadržavati klor koji može uzrokovati koroziju, a neki imaju i loš ekološki utjecaj na okolinu. Površina se može čistiti i reaktivnim čišćenjem koje koristi plinove, tekućine, pare ili plazmu koji reagiraju s nečistoćama stvarajući hlapljivi ili topivi produkt na površini [2].

Za čišćenje se vrlo često koriste kupke u koje se dio može uranjati kako bi se uklonile nečistoće s površine. Dio se prije prevlačenja može i prskati tekućinom za čišćenje pri niskom ili visokom tlaku te postupcima ultrazvučnog čišćenja. Nakon čišćenja raznim sredstvima komad se mora isprati.

Ako se na površini nalaze čestice njih je moguće ukloniti ispuhivanjem, mehanički suhim ili mokrim četkanjem, prskanjem tekućinom koja može sadržavati abrazivne čestice pod visokim tlakom [2].

4.1.3 *In situ* čišćenje

In situ čišćenje služi za uklanjanje nečistoća koje su se našle na površini nakon vanjskog čišćenja. Čišćenje plazmom koristi se za čišćenje unutar sustava za prevlačenje te se za čišćenje koristi inertni plin ili plazmu koja sadrži reaktivni plin koji reagira s nečistoćama i stvara hlapljive produkte [2].

Ionsko pročišćavanje (engl. *ion scrubbing*) površine događa se kada površina koja je u dodiru s inertnim plinom stvori zidni omotač i u nju udaraju inertni ioni plina koji su ubrzani kroz zidni omotač. Energija iona je preniska da bi uzrokovala površinska oštećenja, ali je dostatna za desorpciju adsorbiranih površinskih kontaminanata[2].

Reaktivno čišćenje/nagrivanje u plazmi stvara hlapljive reaktante udaranjem reaktivnih iona u površinu. Ovisno o tome reagira li s površinom ili nečistoćama ovaj postupak se može zvati nagrivanje ili čišćenjem. Koristi se za čišćenje površina poluvodiča bez elektroničke štete [2].

Čišćenje raspršivanjem koristi fizičko prskanje, a ne kemijske reakcije, kako bi se uklonio površinski sloj uključujući i nečistoće. Ovaj postupak čišćenja lako se integrira u proces prevlačenja što sprječava rekontaminaciju površine. Čišćenjem raspršivanjem u površini mogu ostati zarobljeni bombardirajući plinovi koji se oslobađaju tijekom grijanja što može utjecati na prionjivost prevlake. Kako bi se to spriječilo tijekom čišćenja raspršivanjem uzorak se zagrijava [2].

Lasersko čišćenje je čišćenje površine pomoću kratkotrajnih jakih laserskih zraka koje brzo zagrijavaju i isparavaju tanke slojeve površine što se može koristiti i za čišćenje površine. Za čišćenje oksidnih slojeva uglavnom se koriste UV laseri zbog toga što sloj oksida lako adsorbira UV zračenje. Na slici 4.2 može se vidjeti čišćenje površine laserskom zrakom [2].



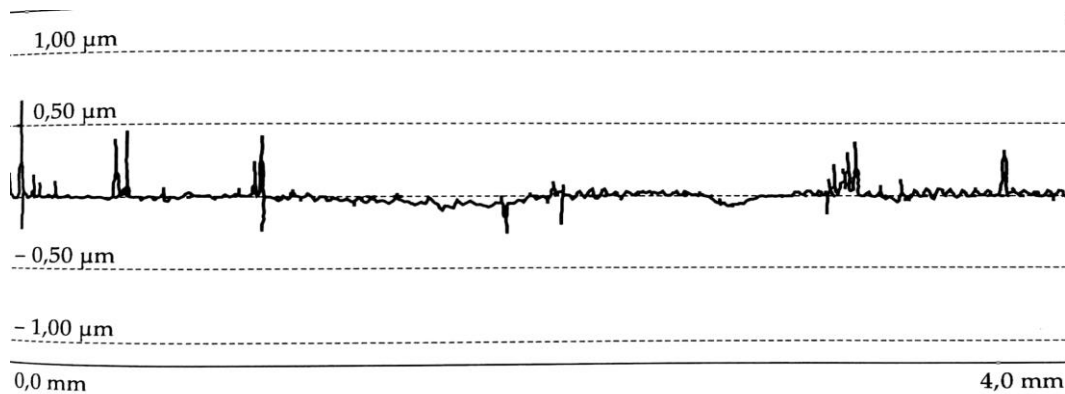
Slika 4.2 Čišćenje laserskom zrakom [9]

4.1.4 Modificiranje morfologije površine

4.1.4.1 Hrapavost površine

Mikrogeometrijske nepravilnosti na površini materijala, tj. odstupanja od površine obuhvaćena su pod pojmom površinske hrapavosti. To su nepravilnosti koje su po svojoj veličini višestruko manje od ukupne površine. Nastaju tijekom neke vrste obrade materijala te raznim drugim utjecajima [1].

Profil hrapavosti je dvodimenzijski prikaz izgleda površine i on predstavlja presjek površine koja se promatra na referentnoj duljini l koja je dogovorena duljina površine na kojoj se određuje hrapavost profila. Referentna duljina ne bira se proizvoljno već ovisi o mjernoj metodi, vrsti obrade i finoći obrade. Na slici 4.3 se može vidjeti primjer profila hrapavosti [1].

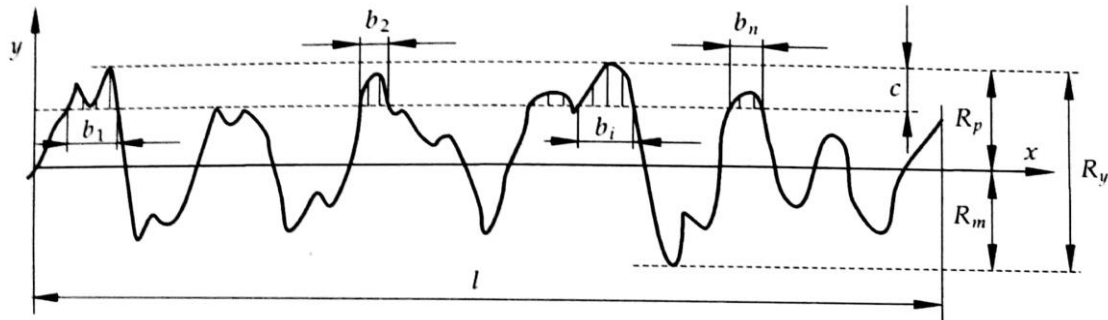


Slika 4.3 Primjer profila hrapavosti površine [1]

Numerički parametri kojima se izražavaju geometrijski oblici površina su sljedeći:

- Srednja linija profila m – linija koja presijeca profil tako da je, u granicama referentne duljine l , zbroj kvadrata udaljenosti y svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu
- Srednje aritmetičko odstupanje R_a – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne duljine l
- Srednje kvadratno odstupanje profila R_q – srednja kvadratna vrijednost profila u granicama referentne duljine l
- Prosječna visina neravnina R_z – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviši izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine l

- Najveća visina profila R_y (R_{\max}) – razmak između dva pravac, paralelnih sa srednjom linijom profila m koji dotiče, u granicama referentne duljine l , najviše odnosno najniže točke profila p
- Najveća visina izbočine profila R_p (slika 4.4)
- Najveća dubina izbočine R_m (slika 4.4) [1].

Slika 4.4 Prikaz R_y , R_p i R_m [1]

4.1.4.2 Smanjenje hrapavosti površine

Glatke površine uglavnom daju gušće prevlake nego hrapave površine zbog nedostatka „makro stupolike morfologije“ (engl. *macro-columnar morphology*) koje proizlaze iz geometrijskog zasjenjivanja oblika na površini uzorka. Jako glatke površine mogu se dobiti obradom dijamantnim pastama. Za ugađivanje površina često se koristi mehaničko poliranje. Ovisno o veličini abrazivnih čestica možemo dobiti različitu hrapavost površine što se vidi na tablici 4.1 [2].

Tablica 4.1 Veličina abrazivnog zrna i hrapavost površine kod poliranog čelika [2]

Veličina abraziva	Površinska hrapavost [μm]
500	0,1-0,4
320	0,25-0,8
240	0,4-1,6
180	$2 R_{\max}$
120	$3,2 R_{\max}$
60	$6,4 R_{\max}$

Poliranje je stupnjevita obrada koja se koristi za dobivanje glatkih površina. Kod poliranja se neravnine mogu otkloniti na dva načina, a to su skidanjem strugotina ili utiskivanjem mikroizbočina koje je značajnije kod finijih površina. Za poliranje se koriste male veličine abraziva. Postupak se može izvoditi ljepljenim alatima za poliranje, pastama za poliranje, abrazivnim trakama, bubnjevima za poliranje, vibracijskim uređajima i zvonima za poliranje [2, 3]

Kod krhkih materijala poliranjem može doći do površinskih defekata poput pukotina koje oslabljuju površinu i dodirnu površinu prevlake i podloge. Stupanj površinskih defekata ovisi o tehnici poliranja kao i okolini poliranja. Takvi defekti se moraju zatupati kemijskim nagrivanjem prije nego se na uzorak nanese prevlaka. [2, 3].

Kemijsko poliranje zaglađuje površinu uklanjajući vrhove neravnina na površini. Kombinacijom kemijskog i mehaničkog poliranja dobiva se kemijsko-mehaničko poliranje (engl. *chemical-mechanical polishing – CMP*) koji daje površine najniže vrijednosti hrapavosti. Glatke površine moguće je dobiti i elektropoliranjem [2, 3].

Brušenje je postupak kojim se površina uz čišćenje površine i uglađuje, tj. smanjuje joj se hrapavost. Postupak se izvodi stupnjevito te se razlikuje fino i grubo brušenje. Brušenje se provodi sinteriranim brusnim alatima, lijepljenim alatima za brušenje, pastama za brušenje, abrazivnim trakama, zvonima, vibracijskim uređajima i bubnjevima za brušenje [2, 3].

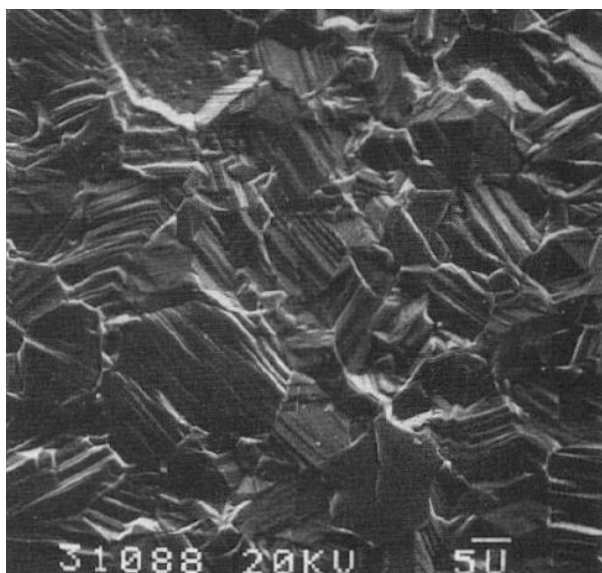
4.1.4.3 Povećanje hrapavosti površine

Povećanjem hrapavosti površine dobiva se bolja prionjivost prevlake za podlogu. Površine se mogu ohrapaviti mehaničkim djelovanjem koristeći abrazivne površine poput brusnog papira. Kao i kod poliranja, stupanj hrapavosti površine ovisi o veličini čestice koja abradira površinu kao i metoda korištenja. Manji stupanj abrazije dobiven mehaničkim djelovanjem daje manji stupanj površinskih naprezanja u usporedbi s pjeskarenjem[2].

Pjeskarenje koristi čestice različitih veličina koje udaraju o površinu izazivajući deformaciju površine materijala. Veličina i oblik abrazivskih čestica vrlo je važna za količinu odnešenog materijala kao i za dobivenu površinu. Pri procesu pjeskarenja treba se voditi briga da abrazivske čestice ne ostanu na površini materijala jer mogu izazvati pogreške u prevlaci. Topive abrazivske čestice poput magnezijevog karbonata mogu se koristiti za povećanje hrapavosti površine, a lako se čiste s površine uzorka. Prije nego što se česticama djeluje po

površini onatreba biti očišćena kako ne bi došlo do naljepljivanja čestica na površinu te prekrivanja istih deformiranim materijalom [2].

Kemijsko nagrizanje je također jedan od postupaka povećavanja hrapavosti površine. Kod ovog postupka nagrizaju se određene faze ili granice zrna. Na slici 4.5 prikazana je legura Fe-Ni-Co (materijal Kovar) [10] čija je površina ohrapavljena kemijskim nagrizanjem u željezovom kloridu [2].



Slika 4.5 Nagrižena površina Fe-Ni- Co legure [2]

5 PREGLED LITERATURE

5.1 Pregled literature za pripremu površine titanijevih legura

5.1.1 *Mehanička, tribološka, korozijska i biološka svojstva titanij nitridnih prevlaka nastalih prevlačenjem katodnim lukom*

(engl. *Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited Titanium nitride coatings*)

U ovom radu TiN prevlaka nanešena je PVD postupkom isparavanja električnim lukom na Ti6Al4V leguru. Uzorci su polirani na hrapavost 0,1 μm , očišćeni u otopini i osušeni prije prevlačenja. Provedena su ispitivanja: mjerenje debljine prevlake, mehanička svojstva, kut kvašenja, otpornost na koroziju i *scratch test*. Na prevlaci jednolike debljine $3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ nije bilo defekata. Izmjerena mikrotvrdoća Ti6Al4V legure bez prevlake bila je $4,9 \pm 0,3 \text{ GPa}$ dok je na prevučenom dijelu izmjerena mikrotvrdoća od $33,4 \pm 10 \text{ GPa}$, izmjereni

Youngov modul elastičnosti prevlake je također bio veći za 192% od Youngovog modula elastičnosti podloge. Mikro-scratch ispitivanjem dobiveno je kritično opterećenje kod kojeg dolazi do oštećivanja prevlake te je iznosilo 82 ± 3 N. Širina brazde kod scratch testa bila je 193 ± 9 μm , a širina $14 \pm 1,5$ μm . Analizom traga brazdanja vidljiva je delaminacija prevlake i odlamanje. Kod ispitivanja trošenja Al_2O_3 kuglicom u HBSS-u, slanoj otopini koja oponaša fiziološku okolinu, dijelovi prevučenih TiN prevlakom imali su faktor trošenja od $6,8 \pm 1,7 \cdot 10^{-7}$ mm^3/Nm , dok je faktor trošenja kod legure Ti6Al4V iznosio $1,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$ mm^3/Nm . Ispitivanje trošenja Al_2O_3 kuglom od dobiveni su uglađeni i plitki tragovi s izoliranim mjestima veća trošenja, dok je ispitivanjem osovinicom na disku dalo kontinuirane plitke brazde s mjestimičnim kratkim, dubokim žljebovima. Zaključeno je da je prevlaka oštećena delaminacijom. Neprevučene legure Ti6Al4V bile su podložnije rupičastoj koroziji i pokazivale su veći korozijski potencijal [11].

5.1.2 Trenje i trošenje raznih materijala za proteze kod klizanja na uglaćanim titanijevim legurama prevučenim dijamantom

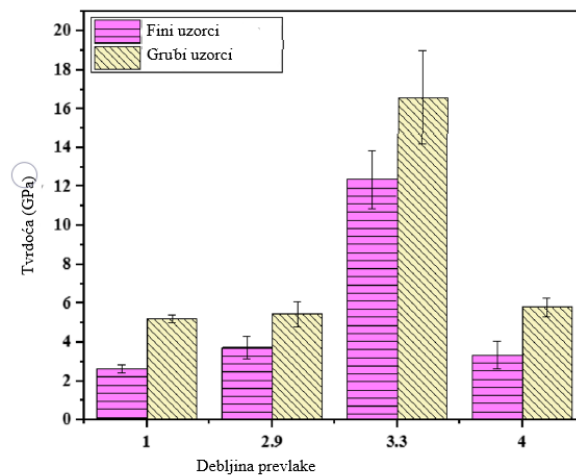
(engl. *Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy*)

U radu su ispitivana strukturna i tribološka svojstva Ti-6Al-4V legure prevučene finim sitnozrnatim dijamantom (engl. *smooth fine-grained diamond*, SFGD). Uzorci su brušeni SiC brusnim papirima (500 do 4000) nakon čega su fino polirani dijamantnom pastom čime je dobiveno srednje kvadratno odstupanje profila, $R_q=5$ nm. Postupkom PACVD prevlačenja je dobivena glatka prevlaka SFGD površinske hrapavosti između 15 i 35 nm, tvrdoće od 70-90 GPa, a Youngov modul elastičnosti je između 600 i 900 GPa. Jaku prionjivost prevlake osigurava difuzijski sloj titanij karbida. Rezultati triboloških ispitivanja pokazali su nizak faktor trenja i nisku brzinu trošenja čak i u slučajevima visokih pritisaka zbog pojave mehanizma samopoliranja materijala gdje se hrapavost smanjila na 3-5 nm. Nisu pronađeni dokazi tribokorozije u fizikalnim otopinama ni sintetičkim serumima zbog slabe abrazije što znači da se Ti6Al4V prevučen dijamantnim slojevima može koristiti u biomehaničke svrhe [12].

5.1.3 Eksperimentalna ispitivanja tribo-mehaničkih i kemijskih svojstava TiN PVD prevlaka na titanijevim biomedicinskim implantatima

(engl. *Experimental investigation of tribo-mechanical and chemical properties of TiN PVD coating on titanium substrate for biomedical implants manufacturing*)

U radu su korišteni uzorci CP Ti-70-A prevučeni TiN PVD postupkom. Prevlačenje se provodilo na dvije vrste uzoraka. Kod grubljeg uzorka srednji profil hrapavosti je $R_a = 0,4 \mu\text{m}$, a kod finijeg uzorka je profil hrapavosti bio $R_a = 0,1 \mu\text{m}$. Debljine prevlaka su $1 \mu\text{m}$, $2,9 \mu\text{m}$, $3,3 \mu\text{m}$ i $4 \mu\text{m}$. Prevlačenjem dobivena je veća otpornost na koroziju i ne dolazi do otpuštanja iona s implantata u ljudsko tijelo pa se zaključuje da su implantati prevučeni TiN biokompatibilniji od implantata koji nisu prevučeni. Najveću tvrdoću i Youngov modul elastičnosti ima uzorak hrapavije površine podloge i debljine prevlake $3,3 \mu\text{m}$. Ovisnost tvrdoće o debljini prevlake i hrapavosti površine podloge prikazana je na slici 5.1. Prionjivost TiN prevlake se povećava s debljinom prevlake i za fine i grube površine do debljine $3,3 \mu\text{m}$ nakon čega opet pada. Prevlake nanošene na grublje površine imaju relativno bolju prionjivost na uzorak. Prevlake debljine $3,3 \mu\text{m}$ na hrapavijim površinama pokazuju i bolja tribološka svojstva poput nižeg faktora trenja i manje brzine trošenja [13].



Slika 5.1 Ovisnost tvrdoće prevlake o debljini prevlake i hrapavosti površine[13]

5.1.4 Efekt prevlaka od titanijevog karbida nanesenih ionskim prevlačenjem potpomognutim plazmom na odziv osteoblasta: Ispitivanje kemijskih i morfoloških svojstava te ispitivanje ekspresije gena

(engl. *Effect of titanium carbide coating by ion plating plasma-assisted deposition on osteoblast response: A chemical, morphological and gene expression investigation*)

U radu su ispitivana svojstva IPPA nanostrukturiranih slojeva TiO_x-TiC_y-C na titaniju koji se koriste kao implantati. Površina svih ispitanih uzorka je polirana, a zatim je grupa uzoraka pjeskarena cirkonijevim kuglicama promjera 120 μm. Ispitana su mehanička svojstva i analizirana je mikrostruktura uzoraka. Dobiven je sloj debljine 400 μm visoke tvrdoće od 26 do 30 GPa. Usporedbom ovog postupka sa sličnim postupcima prevlačenja došlo se do zaključka da prevlake dobivene IPPA postupkom daju veći udio TiC i smanjeni udio titanijevih oksida. Površina je ostala slične hrapavosti kao i prije prevlačenja, srednja visina neravnina nakon prevlačenja je ispod 5nm [14].

5.1.5 Struktura, mehanička i tribološka svojstva samoočvrnutih TiSiN/Ag višeslojnih prevlaka na Ti6Al4V nastalih ionskim prevlačenjem električnim lukom

(engl. *Structure, mechanical and tribological properties of self-toughening TiSiN/Ag multilayer coatings on Ti6Al4V prepared by arc ion plating*)

U radu su ispitana mehanička i tribološka svojstva TiSiN prevlake i višeslojne prevlake TiSiN/Ag na Ti6Al4V leguri. Uzorci su prije prevlačenja polirani i ultrazvučno očišćeni u acetonu i alkoholu, a izmjerena površinska hrapavost prije prevlačenja iznosila je 50 nm. TiSiN/Ag višeslojne prevlaka pokazala je veću čvrstoću naspram TiSiN prevlake. Prevlaka s najdebljim slojem Ag (srebro), 33,87 nm, pri ispitivanju daje najmanju tvrdoću i smanjenu otpornost na trošenje, ali ima najmanji faktor trenja. Smanjenjem debljine sloja Ag na 22,22 nm povećava se tvrdoća i otpornost na trošenje no daljnjim smanjenjem debljine sloja Ag smanjuje se otpornost na trošenje. Zaključeno je da višeslojne samoočvrnuće TiSiN/Ag višeslojne prevlake imaju povećanu čvrstoću, visoku tvrdoću, mali faktor trenja i odlična tribološka svojstva [15].

5.1.6 Višeslojne hibridne PVD prevlake na Ti6Al4V titanijevoj leguri

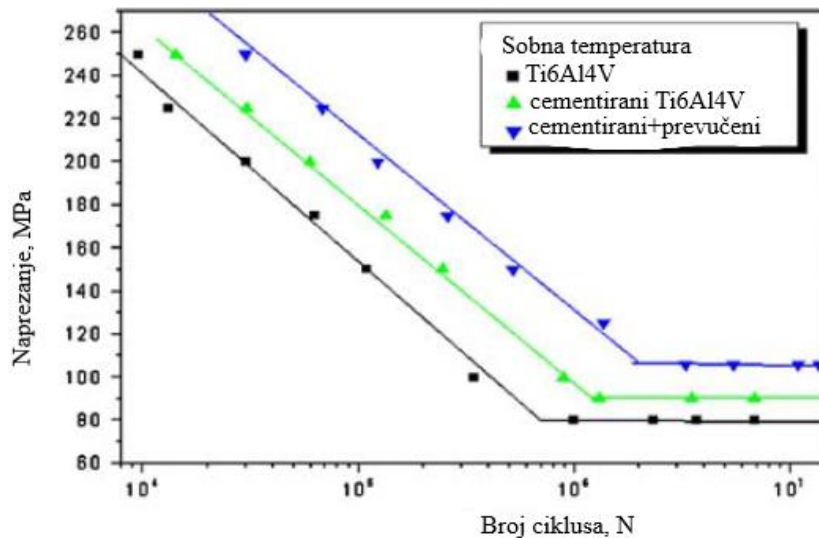
(engl. *Multilayer, hybrid PVD coatings on Ti6Al4V titanium alloy*)

Ispitivana su tribološka i mehanička svojstva TiC, TiN, CrN, DLC, (TiC/N)_{x3} i (TiN/C)_{x3} prevlaka nanošenih na Ti6Al4V PVD postupcima reaktivnog raspršivanja magnetskim poljem (engl. *reactive magnetron sputtering, RMS*), isparavanjem filtriranim katodnim lukom (engl. *filtered cathodic arc evaporation, FCAE*) i taloženje pulsirajućim katodnim lukom (engl. *pulsed cathodic arc deposition, PCAD*). Površina uzorka je brušena i polirana nakon čega je difuzijski otvrdnuta i zatim opet polirana dijamantnom pastom. Debljine slojeva varirale su između 4 (za TiC) i 1,1 (za CrN) μm. Nanotvrdoća je između 13,9 (za TiN) i 34,5 (za TiN) GPa. TiN, TiC i CrN prevlake pokazale su veći faktor trenja u usporedbi s neprevučeni Ti6Al4V. DLC prevlake pokazale su slabu prionjivost i niže vrijednosti tvrdoće od višeslojnih prevlaka. Višeslojne (TiN/C)_{x3} i (TiC/C)_{x3} prevlake imale su mali faktor trenja što ih čini dobrim za korištenje kao zaštita od kliznog trošenja Ti6Al4V [16].

5.1.7 Svojstva pojačanog trošenja i umora Ti6Al4V legure modificirane cementiranjem u plazmi i prevlačenjem CrN

(engl. *Enhanced wear and fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating*)

U ovom radu ispitana je dupleks metoda prevlačenja koja uključuje cementiranje u plazmi i PVD prevlačenje CrN. Uzorci Ti6Al4V legure su prije prevlačenja zakaljeni kako bi se homogenizirala struktura, a kasnije žareni kako bi se dobio željeni omjer čvrstoće i duktilnosti. Površina uzorka je prije prevlačenja polirana. Ispitivana je mikrostruktura, tvrdoća i trošenje. Debljina prevlake bila je 7,5 μm. Najviše vrijednosti tvrdoće izmjerene su na cementiranim i prevučeni uzorcima. Dupleks prevlakom dobivena je bolja prionjivost prevlake na površinu podloge, a zbog odlične prionjivosti i poboljšane tvrdoće poboljšana je i otpornost na trošenje. Povišena otpornost na umor također je povezana s povećanom tvrdoćom dupleks slojeva što se može vidjeti na Wohlerovoj krivulji na slici 5.2 [17].



Slika 5.2 Wohlerova krivulja usporedbe umora materijala neprevučene Ti6Al4V, cementiranog Ti6Al4V i dupleks prevučenog Ti6Al4V [17]

5.1.8 Prevlake otporne na trošenje i niskog faktora trenja na leguri Ti6Al4V

(engl. *Low friction and wear resistant coating systems on Ti6Al4V alloy*)

U radu su ispitana tribološka i mehanička svojstva višeslojne TiC_xN_y prevlake nanese PVD postupkom isparavanjem električnim lukom. Ti6Al4V uzorci su polirani ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$) i toplinski obrađeni difuzijskim otvrdnućem (engl. *diffusion hardening*) - 1000 HV0,2. Stupnjevita prevlaka TiC_xN_y je pri testu kuglica na disku dala jako male vrijednosti faktora trenja i trošenja. Zaključeno je da se difuzijskim otvrdnućem koristeći intersticijske atome kisika i dušika povećava mikrotvrdoća i nosivost podloge uzorka (legura Ti6Al4V). Dobivena je i vrlo dobra prionjivost prevlake na površinu uzorka. Višeslojne TiC_xN_y prevlake pokazale su se kao dobar način za smanjenje faktora trenja i za povećanje otpornosti na trošenje pri korištenju u triboparu s visokougličnim čelikom za ležajeve [18].

5.1.9 Poboljšavanje triboloških svojstava površina titanijevih legura teksturiranjem i prevlačenjem TiAlN

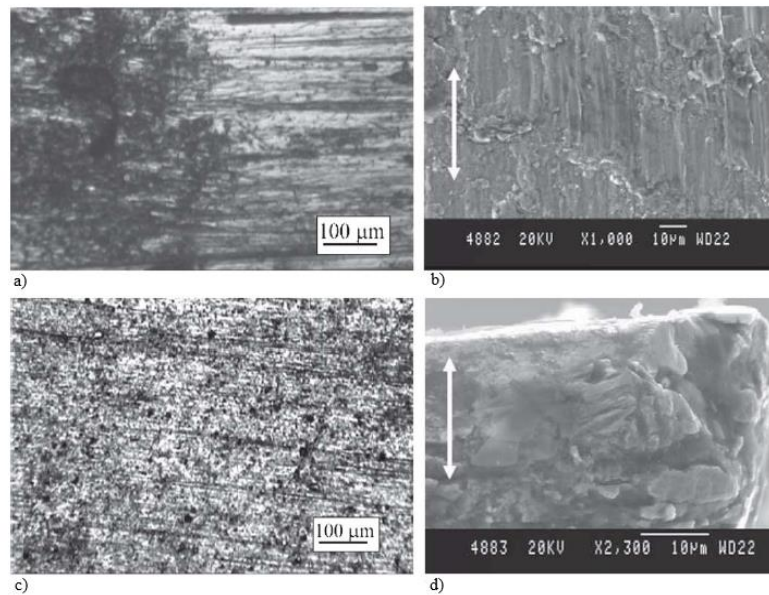
(engl. *Tribological improvement of titanium alloy surfaces through texturing and TiAlN coating*)

U radu su ispitivana svojstva TiAlN prevlake nanešene PVD postupkom magnetskog raspršivanja na uzorak od Ti6Al4V titanijeve legure s međuslojem kroma. Površina uzorka je polirana na površinsku hrapavost od 0,05 do 0,07 μm . Ispitana su tribološka svojstva prevlake debljine 4-5 μm . Između prevlake i uzorka nanesen je međusloj kroma kako bi se poboljšala prionjivost prevlake na podlogu, a ispitivanjem je utvrđeno da je prionjivost bolja za 8% od uzoraka koji nemaju međusloj Cr. Teksturirane površine pokazale su veći faktor trenja od poliranih površina, a pretpostavljeno je da je to zbog rupica na površini uzorka. Pokazano je da povećanjem normalne sile raste trošenje kod poliranih i teksturiranih površina. Kod teksturiranih površina manje je trošenje klizanjem od poliranih površina. Nakon što je došlo do oštećivanja podloge manja površina uzorka bila je izložena kod teksturiranih površina što povećava otpornost na trošenje [19].

5.1.10 Ispitivanje izjedanja površine biomedicinskih titanijevih legura prevučениh titan nitridom

(engl. *Fretting fatigue studies of titanium nitride-coated biomedical titanium alloys*)

U radu su provedena ispitivanja izjedanja titanijevih legura Ti6Al4V i Ti6Al7Nb koje se koriste za izradu medicinskih implantata. Oba uzorka, koji su izrađeni vrućim valjanjem i žarenjem, bili su u obliku šipki te su polirani emulzijom gline (3 μm) i dijamantnom pastom (0,5 μm) nakon čega su ultrazvučno očišćeni te prevučeni TiN PVD postupkom. Prosječna hrapavost površine prevlake je 0,3 μm , a dobivena tvrdoća bila je 40 GPa dok je modul elastičnosti 332 GPa. Ispitivanje izjedanja provedeno je postupkom „flat on flat“. Ispitivanjem izjedanja dobiveno je da se smanjenjem sile povećava razlika izdržljivosti prevučениh i neprevučениh dijelova, gdje prevučени dijelovi imaju bolju izdržljivost na izjedanje. Manje razlike otpornosti na izjedanje pri većim silama pridodaju se nemogućnosti prevlake da podnese velika naprezanja u usporedbi s osnovnim materijalom. Na slici 3. prikazana je usporedba ispitivanja izjedanja prevučениh i neprevučениh dijelova gdje se vide znatnija oštećenja neprevučениh legura. Iz slika je vidljivo da je došlo i do delaminacije sloja prevlake na leguri nakon čega čestice TiN abradiraju površinu. Do odvajanja čestica je došlo i kod neprevučениog Ti6Al4V nakon čega su one također abradirale površinu, ali je ta pojava nastala u kraćem vremenu [20].



Slika 5.3 Izjedanje neprevučene (a, b) i prevučene TiN (c, d) Ti6Al4V cikličkim naprezanjem od 600 Mpa [20]

5.2 Pregled literature za pripremu površine čelika

5.2.1 Kombiniranje nitiranja u plazmi i PVD postupaka

(engl. *Combined plasma nitriding and PVD treatments*)

U radu su ispitivana svojstva trošenja, struktura sloja prevlake te utjecaj čistoće površine na prevlaku. Materijal uzoraka je čelik En40B sastava: (0,23% C, 3,21% Cr, 0,50% Mo, 0,03% Al, 0,02% V, 0,52% Mn, 0,18% Ni, 0,08% Si, 0,014% S i 0,006% P) hrapavosti površine prije prevlačenja $R_a = 0,6 \mu\text{m}$. Prije prevlačenja TiN PVD procesima ionskog prevlačenja i isparavanja električnim lukom, proveden je postupak nitiranja. Dobivena debljina prevlaka je 1-3 μm . Zaključeno je da kombiniranjem plazma nitiranja i prevlačenja PVD-om mogu dobiti raznovrsna svojstva slojeva koja ovise o nitiranju u plazmi jer nekontroliranim procesom nastaje „crni“ sloj ispod prevlake. Nastajanje „crnog“ sloja može se spriječiti sniženjem temperature na kojoj se provodi PVD prevlačenje, ali može se spriječiti ili smanjiti njegova debljina brušenjem nitrirane površine. Kombinacijom ovih postupaka mogu se dobiti bolja tribološka svojstva nego zasebnim postupcima, a otpornost na trošenje ovisi o tvrdoći prevlake. Nosivost slojeva nastalih kombinacijom ovih postupaka ovisi o dodirnoj površini prevlake i nitiranog sloja, tj. o postojanju „crnog“ sloja. Nečistoće na površini imaju značajan utjecaj na nosivost prevlake [21].

5.2.2 Ispitivanje titanijevih nitrida, TiN, TiNbN i TiCN prevlaka za primjenu u biomedicini

(engl. *A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications*)

U radu je provedeno ispitivanje osovinica na disku. PVD prevlake TiN, TiNbN i TiCN nanešene su na čeličnu osovinicu AISI 316L dok je disk polimera UHMWPE(engl. *ultra-high-molecular-weight polyethylene*). Čelik je nagrizen titanijevim ionima kako bi se uklonili oksidni slojevi s površine, i očišćen u ultrazvučnoj kupki. Sve tri vrste prevlake su pokazale slična svojstva za primjenu u biomedicini. Trenje i trošenje ovisi o mazivu iako je u HBSS-u (fizikalnoj otopini) najbolja prevlaka bila TiN dok je dodavanjem albumina u HBSS najbolja svojstva pokazala prevlaka TiNbN [22].

5.2.3 Korozijsko ponašanje Ti/TiN višeslojnih prevlaka na alatnom čeliku

(engl. *Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel*)

U radu su ispitana korozijska svojstva višeslojnih Ti/TiN prevlaka te zasebno Ti i TiN prevlaka na čeličnoj podlozi ASP2030 proizvedenog metalurgijom praha. Sastav čelika bio je 1,28% C, 4,2% Cr, 5% Mo, 6,4% W, 3,1% V i 8,5% Co. Prije prevlačenja uzorak je poliran i ultrazvučno očišćen u trikloretilenu, acetonu i alkoholu. Prevlake su nanošene triodnim ionskim prevlačenjem. Ispitivanjem korozijskih svojstava otkrivena je loša otpornost na koroziju TiN slojeva zbog njihovog stupolikog rasta prevlake što se može spriječiti prevlačenjem debelim slojem titanija što loše utječe na mehanička svojstva. Korištenjem prevlake s više tankih prevlaka titanija smanjen je utjecaj na mehanička svojstva, ali zadržana je stupolika struktura TiN što oslabljuje otpornost na koroziju. Višeslojne prevlake Ti/TiN značajno povećavaju otpornost na koroziju, nema stupolike strukture i prevlaka ima manje pora i rupica, a isto tako višeslojnost prevlake smanjuje veličinu zrna u prevlaci što povećava tvrdoću i čvrstoću [23].

5.2.4 Otpornost na koroziju višeslojnih TiN i CrN prevlaka nastalih fizikalnim prevlačenjem u parnoj fazi potpomognutim plazmom

(engl. *Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings*)

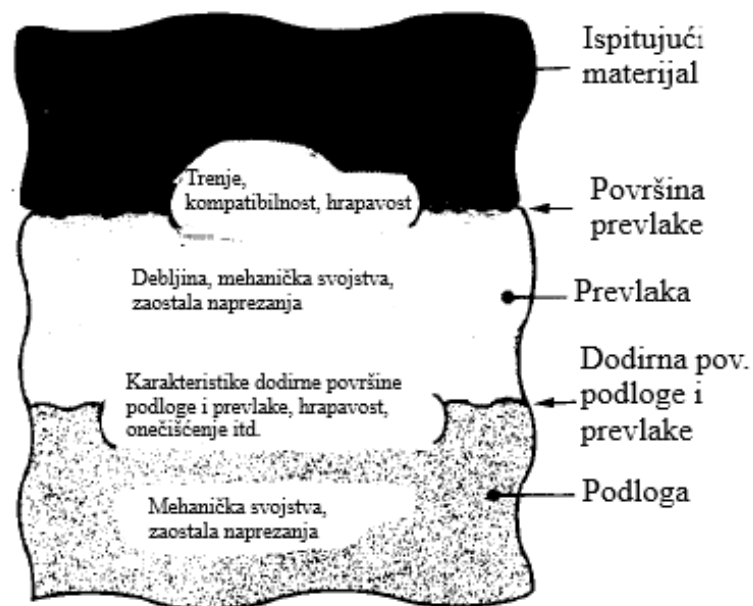
Ispitana su korozijska svojstva niskougljičnog čelika prevučenog TiN i CrN prevlakama koje su nanošene fizikalnim prevlačenjem u parnoj fazi potpomognutim plazmom (PAPVD). Uspoređena je mikrostruktura i otpornost na koroziju jednoslojnih prevlaka TiN ili CrN s međuslojem Cr ili Ti i četveroslojnih TiN ili CrN prevlaka. Uzorci niskougljičnog čelika polirani su u tekućoj dijamantnoj suspenziji (14 μm). Višeslojne prevlake nanošene su u slojevima debljine 2,5 μm . Nastala jednoslojna prevlaka TiN ima stupoliku strukturu dok je prevlaka CrN imala gustu i finu strukturu što je uočeno i kod višeslojnih prevlaka. Ispitivanjem korozijske otpornosti zaključeno je da višeslojne prevlake TiN i CrN povećavaju otpornost na koroziju naspram jednoslojnih prevlaka. Četveroslojne prevlake imale su kratko trajanje disolucije nakon čega su pasivizirane. CrN slojevi pokazali su se boljim naspram TiN slojeva što se tiče otpornosti na koroziju zbog manjeg broja rupica, gušće strukture, nedostatka difuzije zbog nestupolike strukture kod koje je smanjena difuzija kisika, preraspodjela toka struje zbog interfazne korozije što raspodjeljuje koncentraciju na manje rupice i slabije delaminacije duž dodirne površine prevlake i uzorka [24].

5.2.5 Procjena prionjivosti tankih tvrdih prevlaka

(engl. *Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings*)

U radu je ispitivana prionjivost tankih, tvrdih prevlaka koje su nanošene raznim postupcima na čelik. Ispitivanja su uključivala utiskivanje, brazdanje (engl. *scratch test*), obradu deformiranjem, kovanje, čekićenjem i kotrljanje s klizanjem. Čelični uzorci M2 kaljeni su i tri puta popuštani nakon čega je tvrdoća bila 61-63 HRC. Uzorci za plastično deformiranje, kovanje i testove kotrljanja su brušeni na hrapavost površine $R_{\text{max}} = 0,5 \mu\text{m}$ dok su uzorci koji su korišteni za utiskivanje, brazdanje i čekićenje polirani dijamantnom pastom na hrapavost $R_{\text{max}} = 0,1 \mu\text{m}$ nakon čega su svi uzorci bili prevučeni PVD, PACVD i CVD postupcima kojima su nanosene prevlake Cr, TiN, TiC, Ti(C,N) ili dvoslojne prevlake TiC i

TiN. Ispitivanjem trošenja pokazano je da osim delaminacije dolazi i do odlomljivanja i pucanja prevlaka. Prionjivost prevlake ovisi o debljini prevlake, mehaničkim svojstvima, zaostalim naprezanjima i trenju između površine prevlake i materijala kojim se ispituje, zbog čega se teško točno određuje prionjivost. Utiskivanjem prevlaka prati plastičnu deformaciju uzorka i do delaminacije dolazi ako je prevlaka elastična ili krhka, tj. ako prevlaka ne prati plastičnu deformaciju uzorka. Nakon ispitivanja brazdanjem zaključeno je da je to ispitivanje korisno kod prevlaka vrlo niske prionjivosti koja je moguća kod postupaka pri nižim temperaturama. Čekićenjem se tretirala površina nakon čega je zaključeno da izdržljivost ovisi o debljini sloja kada oštećenje nastaje odlomljivanjem. Pri obradi deformiranjem, kovanju i kotrljajućem testu glavni utjecaj na delaminaciju imaju smična naprezanja na što također utječe debljina prevlake. Prevlake TiN i Cr nastale ionskim prevlačenjem imaju slabiju izdržljivost od prevlaka nastalih na višim temperaturama. Slika 5.4 prikazuje faktore koji utječu na delaminaciju prevlake. Na kraju rada je zaključeno da su za ispitivanje delaminacije najbolji testovi utiskivanja, brazdanja ili čekićenja dok se kotrljajućim testom s klizanjem može odrediti razlika izdržljivosti između različitih prevlaka. Prevlake nastale CVD postupcima imaju manju sklonost oštećenju od ostalih postupaka kod svih ispitivanja [25].

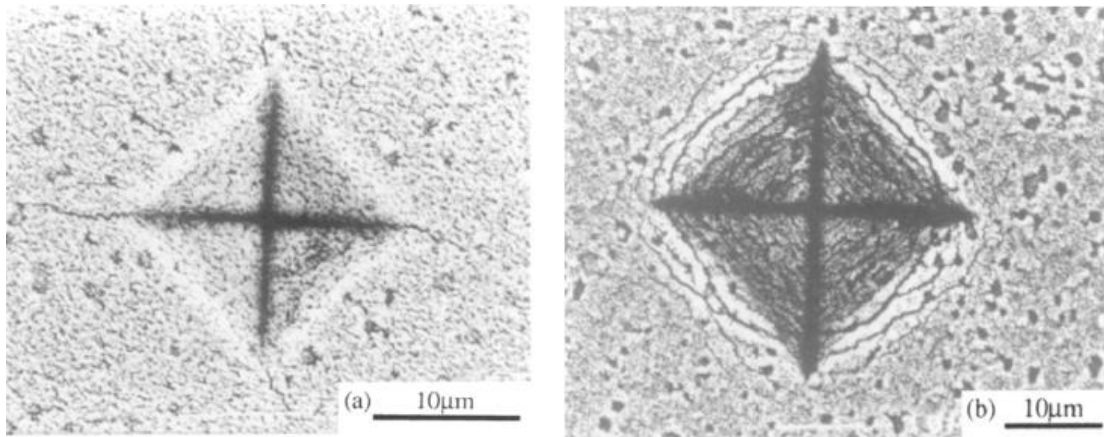


Slika 5.4 Razni faktori koji utječu na delaminaciju [25]

5.2.6 Ispitivanje mehaničkih svojstava i mehanizma oštećenja TiN i Ti-TiN višeslojnih prevlaka

(engl. *Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings*)

U radu su odrađena ispitivanja tvrdoće, pucanja i delaminacije prevlake brazdanjem i smičnim naprezanjem TiN i Ti-TiN prevlaka nanešenih na žareni i očvrnuti M2 brzorezni čelik. Uzorak od M2 čelika su brušeni i polirani dijamantnim pastama različitih veličina abraziva od 6 μm i 1 μm te su napravljeni zarezi dijamantnom pilom kako bi se dobili prorezi duboki 0,5 mm i dubine 1,9 mm. Prevlake su nanesene reaktivnim raspršivanjem te je debljina višeslojnih prevlaka, kod kojih je zadnji sloj bio TiN, bila od 1,8 μm do 2,5 μm dok su jednoslojne prevlake TiN nanesene u debljinama od 1,8 μm , 2,6 μm i 4,5 μm . Kod očvrnutih čelika prevučenih TiN raspršuje se energija utiskivanja što sprječava ili odgađa nastanak vlačnih pukotina no moguć je nastanak pukotina u radijalnom smjeru zbog koncentracije naprezanja. Kod žarenih čelika prevučenih TiN uzorak upija energiju deformacije iz elastičnog TiN plastičnom deformacijom. Stupoliki TiN se prilagođava plastičnoj deformaciji uzorka klizanjem i razdvajanjem između susjednih „stupova“ što uzrokuje pukotine na rubovima mjesta utiskivanja što je prikazano na slici 5.5. Za višeslojne prevlake kod utiskivanja duktilnost ili krhkost oštećenja ovise o količini duktilnog materijala u prevlaci. Tanki slojevi Ti uspješno raspršuju energiju deformacije smičnim deformiranjem što sprječava pukotine. Kod testa brazdanjem TiN slojevi podnijeli su brazdanje i smična naprezanja tako što su se deformirali smicanjem i zgusnuli. Povišenjem opterećenja došlo je do pukotine deformiranog sloja prevlake te su nastale makropukotine i došlo je do delaminacije na rubu brazde. Mekši uzorci bolje podnose visoka smična naprezanja i vlačna naprezanja. Optimizacija debljine sloja Ti utječe na rasipanje energije smičnim deformacijama što povisuje kritična smična i vlačna naprezanja [26].



Slika 5.5 Pukotine nastala utiskivanjem kod a) očvrnutog M2, 929 HV, 2,6µm TiN i b) žarenog M2, 285 HV, 2,6 µm, primijenjeno opterećenje 300g [26]

5.2.7 Usporedna ispitivanja mehanizama trošenja površine obrađenog AISI 316L nehrđajućeg čelika

(engl. *Comparative study of wear mechanism of surface treated AISI 316L stainless steel*)

U radu su korišteni uzorci AISI 316L nehrđajućeg čelika koji su brušeni brusnim papirom 220, 400, 800 i 1200 pa polirani dijamantnom pastom veličine čestica 0,1 µm. Neki uzorci nisu podvrgnuti površinskoj obradi kako bi se usporedila njihova svojstva. Uzorci su prevučeni TiN i Tinalox prevlakama PVD postupkom te su uspoređeni s neprevučeni dijelovima. Ispitivani su faktor trenja i trošenje, tvrdoća i hrapavost površine. Faktor trenja je povećan prevlačenjem TiN i Tinalox prevlakama, ali je povećana otpornost na trošenje nanošenjem prevlaka. Prevlačenjem uzoraka trošenje je smanjeno za 89% prevlačenjem TiN-om i za 94% za uzorak prevučeni Tinalox-om. Tvrdoća je povećana 7 puta za uzorak prevučeni TiN i 11 puta za uzorak prevučeni Tinalox-om čime je povećana njihovu otpornost na trošenje [27].

5.2.8 Ispitivanje korozijske impedancije PVD i CVD titan nitridnih prevlaka

(engl. *Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings*)

U radu je ispitana otpornost na koroziju ugljičnih čelika, 304 i 316 nehrđajućih čelika koji su prevučeni TiN prevlakom CVD i PVD postupcima. Debljina PVD prevlaka bila je 2-3

μm , a debljina prevlaka dobivenih CVD-om bila je 4-6 μm . Površinska hrapavost R_a nakon prevlačenja bila je 0,17 μm . Prije prevlačenja uzorci su bili brušeni i polirani dijamantnom pastom na stupanj 1 μm . Ispitivanje je pokazalo da CVD i PVD TiN prevlake na niskougljičnom čeliku korodiraju na mjestima pogrešaka u prevlaci. Dobra zaštita dobiva se samo na uzorcima koji su lako pasivizirani. Rupice i ostale greške na površini prevlake znatno smanjuju otpornost na koroziju [28].

5.2.9 Elektrokemijska svojstva jednoslojnih CrN, TiN, TiAlN prevlaka i nanoslojnih TiAlN/CrN višeslojnih prevlaka nanešenih reaktivnim raspršivanjem magnetskim poljem istosmjerne struje

(engl. *Electrochemical behaviour of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering*)

U radu je ispitana korozijska postojanost jednoslojnih TiN, CrN, TiAlN i višeslojnih TiAlN/CrN prevlaka nanesenih na čelični uzorak reaktivnim raspršivanjem magnetskim poljem istosmjerne struje koji spada pod PVD postupke. Debljina slojeva je 1,5 μm s međuslojem kroma debljine 0,5 μm kako bi se pojačala prionjivost prevlake na uzorak. Uzorak je bio niskougljični čelik čiji je sastav 0,37% C, 0,28 % Si, 0,66% Mn i 98,69% Fe. Čelik je poliran na hrapavost površine 4-5 nm. Nakon toga je čelik očišćen u ultrazvučnoj kupki koja se sastojala od acetona, etilnog alkohola i trikloretilena. Za daljnje *in situ* čišćenje površina je bombardirana Ar^+ ionima. Jednoslojna prevlaka TiAlN pokazala je najveću otpornost koroziji. Ostale vrste prevlaka isto imaju veću otpornost koroziji od uzorka no ona nije jako velika zbog malih rupica i pukotina na površini prevlake što omogućuje prodiranje agresivnog medija na površinu uzorka. Daljnje povećanje otpornosti na koroziju ostvareno je prevlačenjem uzorka višeslojnom TiAlN i CrN prevlakom gdje je povećanjem broja slojeva povećana i otpornost na koroziju zbog blokiranja rupica. Najveće povećanje otpornosti na koroziju dobiveno je dodavanjem međusloja nikla zbog nemogućnosti prevlačenja debelim slojem višeslojne prevlake zbog zaostalih naprezanja [29].

5.2.10 Morfološka i mehanička svojstva TiN prevlaka nanešenih različitim PVD postupcima

(engl. *Morphology and mechanical properties of TiN coatings prepared with different PVD methods*)

U radu su prevučeni uzorci od GCr15 različitim PVD postupcima kojima su nanoseni slojevi TiN. Provedena su tribološka ispitivanja i karakterizacija prevlake. Uzorci od GCr15 čelika za ležajeve su brušeni, polirani i ultrazvučno očišćeni i osušeni prije stavljanja u vakuumsku komoru. Korišteni su PVD postupci raspršivanje magnetskim poljem, taloženje katodnim lukom i kompozitnim postupcima. Prevlaka debljine 2,1 μm dobivena kompozitnim prevlačenjem ima malu površinsku hrapavost i najbolja mehanička svojstva poput mikrotvrdoće $HV = 9220 \text{ MPa}$ čije su vrijednosti više od tvrdoće prevlake dobivene katodnim lukom debljine 7,8 μm . Deblja prevlaka ima najbolju prionjivost zbog toga što su prevlačenjem katodnim lukom dobivena najmanja zaostala naprezanja što se može koristiti za taloženje međuslojeva. Deblje prevlake dobivene kompozitnim metodama pokazuju bolju otpornost na trošenje pri većim naprezanjima [30].

5.2.11 Višeslojne tvrde prevlake dobivene koordiniranom rotacijom uzoraka u industrijskim sustavima za PVD prevlačenje

(engl. *Multilayer hard coatings by coordinated substrate rotation modes in industrial PVD deposition systems*)

U radu su ispitivana svojstva rasta prevlake u industrijskim PVD postupcima katodnim lukom prilikom rotacije uzoraka. Kao uzorak je odabran brzorezni čelik koji je bio brušen i poliran na $R_z < 0,1 \mu\text{m}$. Zaključeno je da je koordinirana rotacija uzoraka bitan tehnološki parametar fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi. Kombinacija proračunatog i konstruiranog rotiranja pokazalo se kao efektivan način za dobivanje kvantitativne procjene homogenosti naboja, kvantifikacije raspodjele slojeva kao posljedice rotacije uzoraka, kvantifikacije principa nastajanja višeslojnih prevlaka i iskorištavanje jeftinih rotacija uzorka kao parametra procesa. Rotacijski određeni redosljed slojeva tvrdih prevlaka utječe na makroskopska svojstva prevučenih dijelova. Parametri za redosljed slojeva su gustoća sloja, debljina i

sastav. Veza između proračunatog redosljeda slojeva i makroskopskih svojstava ipak nije jasna, ali dobiveni rezultati daju novu efektivnu kombinaciju znanstvenih i tehnoloških aspekata industrijskih PVD postupaka [31].

5.2.12 Analiza naprezanja i mikrostrukture jednoslojnih TiN i višeslojnih TiN/(Ti,Al)N prevlaka dobivenih PVD-om

(engl. *Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings*)

U radu su ispitane dvije vrste prevlake dobivene PVD prevlačenjem, a to su jednoslojna TiN prevlaka i višeslojna prevlaka TiN i (Ti,Al)N te je određena njihova mikrostruktura. Slojevi su nanoseni na uzorke od alatnog čelika (AISI D2) i nehrđajućeg čelika (AISI 304) koji su polirani ($R_a = 0,05 \mu\text{m}$) ultrazvučno očišćeni u trikloretilenu, acetonu i alkoholu te osušeni dušikom. Kod alatnih čelika su zabilježena manja zaostala naprezanja nego kod prevlaka nanosenih na nehrđajući čelik, što je povezano sa zaostalim naprezanjima i toplinskim naprezanjima. Isto tako u TiN slojevima u višeslojnim prevlakama su zabilježena veća zaostala naprezanja u usporedbi s jednoslojnim TiN prevlakama, što je povezano s povećanjem zaostalih naprezanja u PVD prevlakama s povećanjem debljine sloja. Obje vrste slojeva imale su i polikristalnu strukturu. Ispitane su i mikrometerske kapljice koje su nađene u višeslojnim prevlakama koje su uključene u prevlaku u krutom stanju te su bile slabo vezane za površinu. Kapljice su se sastojale od α -Ti faze i tankog rubnog sloja TiN što se može objasniti difuzijom dušika u jezgru kapljice. Smanjena prionjivost kapljica je nakon uklanjanja ostavila rupe na površini [32].

5.2.13 Ispitivanje triboloških svojstava ECR-CVD prevlaka dijamantu sličnog karbida na čeličnim uzorcima, 1. dio Utjecaj parametara procesa i radnih uvjeta

(engl. *Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates, Part 1. The effect of processing parameters and operating conditions*)

U radu je kao prevlaka korišten dijamantu sličan ugljik (DLC) koji je nanosen na uzorke od AISI 440C čelika ECR-CVD postupkom. Kao međuslojevi korišteni su slojevi

Ti/TiN/TiCN/TiC te je uspješno dobiven sloj DLC prevlake (1-2 μm). Uzorci su polirani na vrijednost $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ nakon čega su ultrazvučno očišćeni. Dijelovi od čelika prevučeni slojem DLC-a vrlo su važni zbog odličnih mehaničkih i triboloških svojstava. Jako velika zaostala naprezanja u slojevima smanjuju prionjivost i uzrokuju krhke lomove i delaminaciju prevlake. Stupnjeviti sloj Ti/TiN/TiCN/TiC povećava prionjivost DLC prevlake, ali uz to povećava i nosivost i izjednačava naprezanja. Stupnjeviti sloj ispod sloja DLC-a omogućuje prevlačenje debelim slojem prevlake (2 μm) bez delaminacije čime se može dobiti tvrdoća do 30 GPa, a faktor trenja u triboparu s 100Cr6 čeličnom kuglicom je niži od 0,15 te se faktor trenja održava do 100 000 ciklusa u uvjetima klizanja bez maziva. Otpornost prevlake na trošenje je iznimno visoka [33].

5.2.14 Ispitivanje triboloških svojstava ECR-CVD prevlaka dijamanu sličnog karbida na čeličnim uzorcima, 2. dio Analiza mehanizma trošenja

(engl. *Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates, Part 2. The analysis of wear mechanism*)

U ovom radu, koji je nastavak na prethodni rad, ispitivani su mehanizmi trošenja prevlake. Ispitivanjem površina trošenja došlo se do zaključka da proces trošenja uključuje nastanak grafitnog sloja na dodirnim površinama DLC prevlaka i prelazak materijala s prevlaka na tribopar. Preneseni ljepljivi sloj strukture sličnoj grafitu može se uočiti na površini metalne kugle 100Cr6. Tribološka svojstva DLC prevlaka ovise o kliznim triboslojevima koji su nastali na dodirnoj površini. Pokazano je da do strukturne transformacije prevlake tijekom klizanja dolazi zbog nastanka kompaktnog sloja krhotine nastale trošenjem. Dominantni mehanizam trošenja kod klizanja DLC prevlake na čeliku je adhezija zajedno s abrazijom i umorom [34].

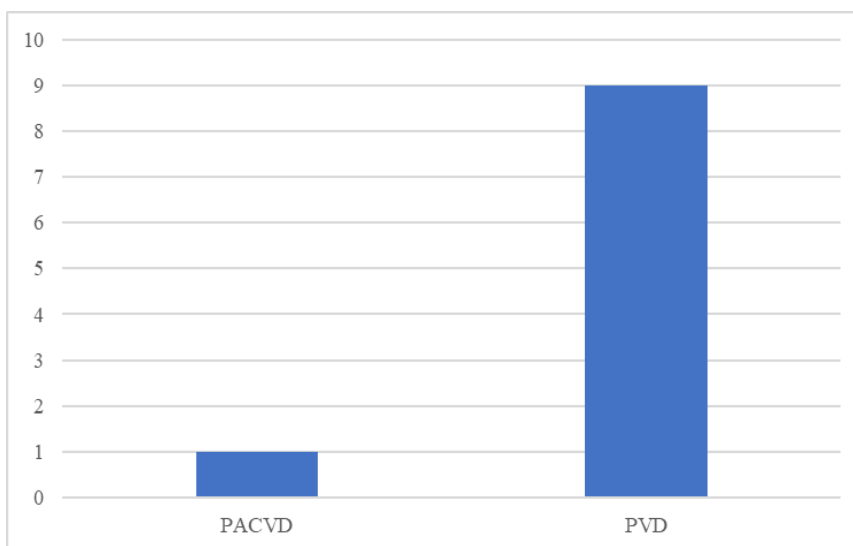
5.2.15 TiAlN prevlake nanese reaktivnim raspršivanjem magnetskim poljem na prethodno obrađenom ASTM A36 čeliku

(engl. *TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel*)

U radu je ispitana struktura, morfologija, tvrdoća, otpornost na trošenje i koroziju te prionjivost prevlake TiAlN nanese na uzorke od ASTM A36 čelika, prethodno polirane na hrapavost $R_a = 0,03 \mu\text{m}$, u različitim stanjima: u isporučenom stanju, kaljenom stanju, plazma nitriranom stanju i čelik prethodno prevučen Ti i TiN. Međuslojevi od Ti i TiN nanese su raspršivanjem magnetskim poljem. Prosječna debljina slojeva TiAlN je oko $1,20 \mu\text{m}$ i $1 \mu\text{m}$ ovisno o omjeru tlakova P_{N_2}/P_{total} pri prevlačenju. Omjeri tlakova su 0,05 i 0,1. Najveća zabilježena tvrdoća $HK_{0,025}$ bila je 2507 MPa. Otpornost na trošenje najveća je na uzorcima dobivenim pri omjeru tlaka od 0,1, oko 50% veća od otpornosti na trošenje uzoraka dobivenih pri omjeru tlaka od 0,05. Kod oba omjera tlakova najbolju otpornost na trošenje pokazali su uzorci koji su bili prethodno nitrirani. Prionjivost je najbolja kod uzoraka dobivenih pri omjeru tlaka od 0,05 na što utječu visoka tlačna unutarnja naprezanja koja smanjuju prionjivost dok je kod uzoraka dobivenih pri omjeru tlaka od 0,1 dobivena veća homogenost prevlake. Uzorci koji su prethodno nitrirani pokazivali su i najbolju prionjivost prevlake na uzorak dok su uzorci s međuslojem Ti i TiN te uzorci koji nisu predobrađeni pokazali najmanju prionjivost [35].

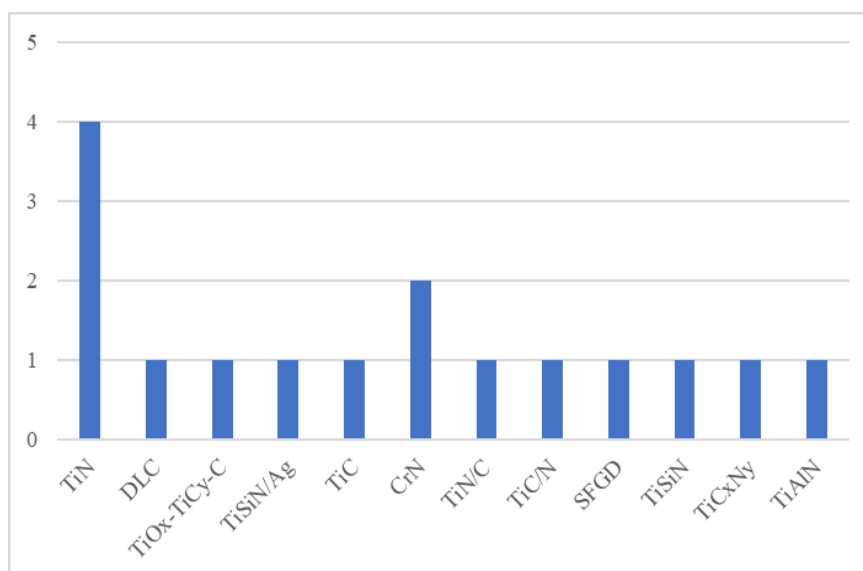
6 ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Svojstva prevlaka nanesenih na površine uzoraka od čelika i titanija ovise o pripremi i čistoći površine prije prevlačenja, o slojevima nanesenim prethodnim prevlačenjem ili nekim drugim postupcima inženjerstva površina. Hrapavost površine ima veliki utjecaj na prionjivost i gustoću prevlake nanesene na površinu. Prema literaturi se može zaključiti da je primjena dijelova od titanija i čelika vrlo široka te da su za dijelove prevučene postupcima u parnoj fazi vrlo bitna svojstva korozijske otpornosti i otpornosti na trošenje. Ispitivanja u literaturi su pokazala da se prevlačenjem u parnoj fazi znatno poboljšavaju svojstva uzoraka. Koriste se PVD i PACVD postupci za prevlačenje titanija u parnoj fazi te je raspodjela postupaka prevlačenja u parnoj fazi prikazana na slici 6.1. U pronađenoj literaturi najčešće je prevlačenje titanija PVD postupcima zbog nižih temperatura i bolje kvalitete površine od prevlačenja CVD postupcima dok se PACVD postupci još razvijaju.



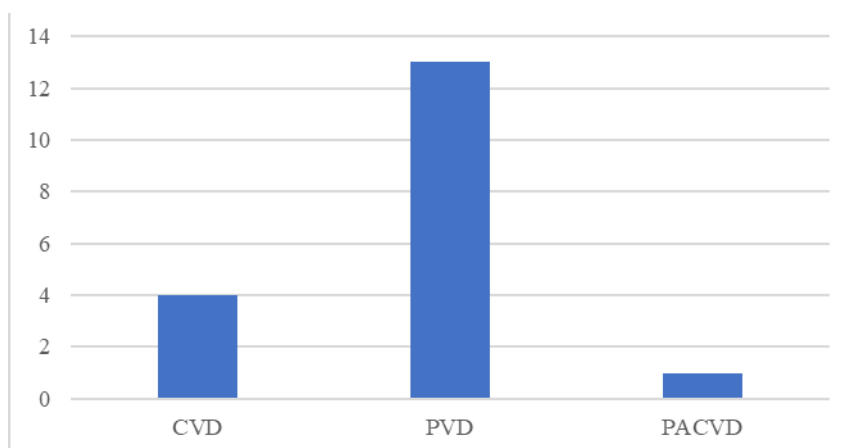
Slika 6.1 Postupci prevlačenja titanija u parnoj fazi

Slika 6.2 prikazuje različite vrste prevlake kojima se prevlači titanij. Uglavnom su to prevlake od titanij nitrida (TiN) koji je nanesen kao jednoslojna prevlaka ili u kombinaciji s drugim prevlakama kao višeslojna prevlaka.



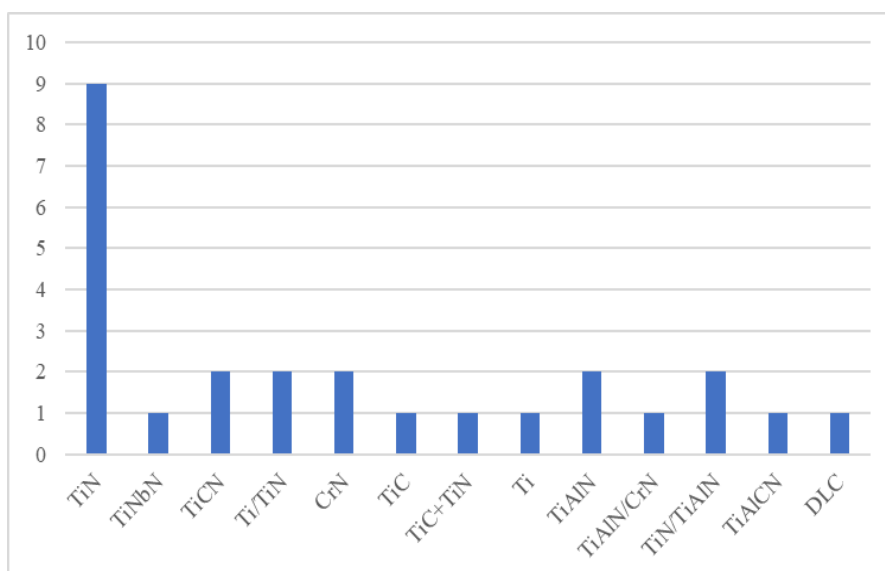
Slika 6.2 Vrste prevlaka na uzorcima od titanij

Raspodjela postupaka prevlačenja čelika u parnoj fazi prikazana je na slici 6.3 gdje se vidi da se prema pronađenoj literaturi čelik također najčešće prevlači PVD postupcima, ali se koriste i CVD postupci vjerojatno zbog ekonomičnosti i fleksibilnosti procesa.



Slika 6.3 Raspodjela postupaka prevlačenja u parnoj fazi

U pronađenoj literaturi čelici su uglavnom prevlačeni TiN prevlakama u jednom sloju ili u kombinaciji s drugim prevlakama u višeslojnim prevlakama što je prikazano na slici 6.4.



Slika 6.4 Raspodjela vrsta prevlaka na uzorcima od čelika

Svi uzorci navedeni u literaturi su polirani kako bi se poboljšala svojstva prevlake, ali ne previše kako se ne bi smanjila prionjivost. Većina uzoraka je očišćena u otopinama ili mehanički.

ZAKLJUČAK

Prevlake poboljšavaju otpornost na trošenje i koroziju materijala, ali samo ukoliko su i svojstva prevlake dobra i ukoliko je dobra prionjivost prevlake na materijal što ovisi o površini materijala na koji se prevlaka nanosi. Tu površinu je bitno pripremiti na prikladan način.

Prema pronađenoj literaturi može se zaključiti da:

- prije prevlačenja površina postupcima u parnoj fazi uzorci se čiste, bruse, poliraju ili se koristi kombinacija tih postupaka
- preniska vrijednost hrapavosti površine smanjuje prionjivost prevlake na površinu podloge
- previsoka vrijednost hrapavosti daje nejednoliku prevlaku i može doći do nepotpunog prevlačenja podloge.

LITERATURA

- [1] Grilec K., Jakovljević S., Marić G., Tribologija u strojarstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [2] Mattox D. M., Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Film formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998.
- [3] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [4] Kovačić S., Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [5] Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 3rd edition, Elsevier Inc., Kidlington, 2010.
- [6] Pierson H.O., Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications, 2nd edition, Noyes Publications William Andrew Publishing, LLC., Westwood, New Jersey, 1999.
- [7] Filetin T., Grilec K., Postupci modificiranja i prevlačenja površina, priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [8] Bunshah R. F., Deshpandey C.V., Invited Review, Plasma assisted vapor deposition processes and some applications, University of California, Los Angeles, 1986.
- [9] Laser cleaning industry report 2019: Global market outlook, <https://www.industrynewsengine.com/laser-cleaning-industry-report-2019-global-market-outlook/>, pristupljeno 5.2.2020.
- [10.] Kovar Technical Data, <https://www.hightempmetals.com/techdata/hitempKovardata.php>, pristupljeno 5.2.2020.
- [11.] Datta S., Das M., Balla V. K., Bodhak S., Murugesan V.K., Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings, Surface and Coatings Technology, 2018.

- [12.] Met C., Vandenbulcke L., Sainte Catherine M.C., Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy, *Wear*(2003.), 1022-1029.
- [13.] Uddin G. M., Jawad M., Ghufran M., Saleem M. W., Raza M. A., Rehman Z. U., Arafat S. M., Irfan M., Waseem B., Experimental investigation of tribo-mechanical and chemical properties of titanium substrate for biomedical implants manufacturing, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019.
- [14.] Longo G., Girasole M., Pompeo G., Cricenti A., Misiano C., Acclavio A., Tizzoni A. C., Mazzola L., Santini P., Politi L., Scandurra R., Effect of titanium carbide coating by ion plating plasma-assisted deposition on osteoblast response: A chemical, morphological and gene expression investigation, *Surface and Coatings Technology* 204(2010.), 2605-2612.
- [15.] Dang C., Li J., Wang Y., Chen J, Structure, mechanical and tribological properties of self-toughening TiSiN/Ag multilayer coatings on Ti6Al4V prepared by arc ion plating, *Applied Surface Science*, 2016.
- [16.] Pawlak W., Wendler B., Multilayer, hybrid PVD coatings on Ti6Al4V titanium alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 37, Issue 2(2009.), 660-667.
- [17.] Park Y.G., Wey M.Y., Hong S. I., Enhanced wear and fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating, *J Mater Sci: Mater Med*(2007.), 925-931.
- [18.] Wendler B.G., Pawlak W., Low friction and wear resistant coating systems on Ti6Al4V alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 26, Issue 2(2008.), 207-210.
- [19.] Prem Ananth M., Ramesh R., Tribological improvement of titanium alloy surfaces through texturing and TiAlN coating, *Surface Engineering*, Vol. 30, No. 10(2014.), 758-762.
- [20.] Vadiraj A., Kamaraj M., Fretting Fatigue Studies of Titanium Nitride-Coated Biomedical Titanium Alloys, *Journal of Materials Engineering and Performance*(2006.), 553-557.
- [21.] Sun Y., Bell T., Combined Plasma Nitriding and PVD treatments, *Transactions of the IMF, The International Journal of Surface Engineering and Coatings*(2017.) 38-44.

- [22.] Serro A.P., Completo C., Colaço R., dos Santos F., Lobato da Silva C., Cabral J.M.S., Araujo H., Pires E., Saramango B., A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications, *Surface and Coatings Technology* 203(2009.), 3701-3707.
- [23.] Herranen M., Wiklund U., Carlsson J.-O., Hogmark S., Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surface and Coatings Technology* 99(1998.), 191-196.
- [24.] Liu C., Leyland A., Bi Q., Matthews A., Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings, *Surface and Coatings Technology* 141(2001.), 164-173.
- [25.] Arai T., Fujita H., Watanabe M., Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings, *Thin Solid Films* 154(1987.), 387-401.
- [26.] Ma K.J., Bloyce A., Bell T., Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings, *Surface and Coatings Technology* 76-77(1995.), 297-302.
- [27.] Dogan H., Findik F., Oztarhan A., Comparative study of wear mechanisms of surface treated AISI 316L stainless steel, *Industrial Lubrication and Tribology*(2003.) 76-83.
- [28.] Elsener B., Rota A., Böhni H., Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings, *Materials Science Forum Vols. 44-45*(1989.), 29-38.
- [29.] William Grips V.K., Barshilia H.C., Ezhil Selvi V., Kalavati, Rajam K.S., Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 514(2006.), 204-211.
- [30.] Ming W., Guojia M., Xing L., Chuang D., Morphology and Mechanical Properties of TiN Coatings Prepared with Different PVD Methods, *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 45, Issue 12(2016.), 3080-3084.
- [31.] Rother B., Jehn H.A., Gabriel H.M., Multilayer hard coatings by coordinated substrate rotation modes in industrial PVD deposition systems, *Surface and Coatings Technology* 86-87(1996.), 207-211.
- [32.] Carvalho N.J.M., Zoestbergen E., Kooi B.J., De Hosson J.Th.M., Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings, *Thin Solid Films* 429(2003.), 179-189.

[33.] Li K.Y., Zhou Z.F., Bello I., Lee C.S., Lee S.T., Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates, Part 1. The effect of processing parameters and operating conditions, *Wear* 258(2005.), 1577-1588.

[34.] Li K.Y., Zhou Z.F., Bello I., Lee C.S., Lee S.T., Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates, Part 2. The analysis of wear mechanism, *Wear* 258(2005.), 1589-1599.

[35.] Quesada F., Marino A., Restrepo E., TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel, *Surface and Coatings Technology* 201(2006.), 2925-2929.

PRILOZI

I. CD-R disk