

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství  
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská  
metalurgie

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Přínos tenké vrstvy pro zvýšení korozní odolnosti tepelných upínačů

Autor: **Bc. Vít BURDA**

Vedoucí práce: **Ing. Ondřej CHOCHOLATÝ, Ph.D.**

Akademický rok 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít BURDA**

Osobní číslo: **S16N0063P**

Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**

Název tématu: **Přínos tenké vrstvy pro zvýšení korozní odolnosti tepelných upínačů**

Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Úvod do problematiky.
2. Základní korozní principy a možnosti protikorozní ochrany.
3. Vliv stavu povrchu na korozní odolnost materiálu.
4. Povrchové úpravy kovových materiálů.
5. Příprava vzorků s různými povrchovými úpravami.
6. Návrh vhodného korozního testu a testování.
7. Diskuze výsledků.
8. Závěr.

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah kvalifikační práce: **50-60 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**ASM handbook. Vol. 13A, Corrosion: fundamentals, testing and protection**

**KRAUS, V.: Povrchy a jejich úpravy. 1. vyd. Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2000, 218 s. ISBN 80-7082-668-1**

**JONES, D.A. Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, New York 1996**

**REVIE, W., R., Corrosion and Corrosion Control, Willey Interscience 2008, ISBN: 978-0-471-73279-2**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Ing. František Plánička, Ph.D.**

Gühring s.r.o

Datum zadání diplomové práce: **20. září 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **25. května 2018**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.  
děkan



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž  
vedoucí katedry

V Plzni dne 20. září 2017

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

# ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Burda	Jméno Vít	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
<b>PRACOVÍŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<del>BAKALÁŘSKÁ</del>	Nehodící se <b>škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Přínos tenké vrstvy pro zvýšení korozní odolnosti tepelných upínačů		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2018
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

**POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)**

<b>CELKEM</b>	61	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	54	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>Předmětem diplomové práce je hodnocení přínosu tenké vrstvy ZrN/TiAlN pro zvýšení korozní odolnosti tepelných upínačů. Vzorky tepelných upínačů s tenkou vrstvou jsou porovnávány s klasickými upínači s omílaným povrchem a vzorky s kuličkovaným povrchem. Porovnávána byla korozní odolnost popisovaných povrchových úprav, a také vhodnost použitých mechanických úprav povrchu z hlediska korozní odolnosti. Zvolené korozní testy simulovaly podmínky námořní přepravy, manipulace a tepelné upínání.</p>
<p><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p><b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p>Koroze, tenká vrstva, PVD, tepelný upínač, povrchová úprava</p>

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Burda	Name Vít	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 “ Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Name Ondřej	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	The contribution of thin film to increase corrosion resistance of shrink fit chucks		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2018
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	61	<b>TEXT PART</b>	54	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	This diploma thesis is focused on evaluation of the contribution of thin film to increase corrosion resistance of shrink fit chucks. The samples with thin film are compared to conventional shrink fit chucks with mass finishing surface and shot peened surface samples. Diploma thesis compares the corrosion resistance of surface finishing and suitability of the mass finishing and shot peening process in terms of corrosion resistance. The corrosion tests simulated conditions of sea transportation, handling and thermal clamping.
<b>KEY WORDS</b>	Corrosion, thin film, PVD coating, shrink fit chucks, surface finishing

## **Poděkování**

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. a konzultantovi Dr. Ing. Františku Pláničkovi za odborné vedení práce a jejich cenné rady a připomínky.

Diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2018-051 „Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi“

## Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	9
Úvod .....	10
1 Základní korozní principy a možnosti protikorozní ochrany.....	11
1.1 Korozce .....	11
1.1.1 Chemická korozce.....	11
1.1.2 Elektrochemická korozce .....	12
1.2 Pasivace .....	14
1.3 Možnosti protikorozní ochrany.....	14
1.3.1 Úprava prostředí.....	14
1.3.2 Volba vhodného materiálu.....	16
1.3.3 Povrchové úpravy – kovové povlaky .....	18
2 Physical Vapor Deposition (PVD) .....	19
2.1 Metody PVD .....	19
2.1.1 Odpařování.....	19
2.1.2 Odprašování .....	20
2.1.3 Iontové plátování.....	22
2.2 Porovnání fyzikální a chemické depozice .....	22
3 Vliv stavu povrchu na korozní odolnost materiálu .....	24
3.1 Povrch.....	24
3.2 Reakce látky a prostředí .....	25
3.2.1 Fyzikální adsorpce.....	26
3.2.2 Chemisorpce .....	26
3.3 Vliv deformace na korozní odolnost materiálu.....	26
3.3.1 Zbytková napětí.....	26
4 Korozní odolnost PVD vrstev .....	28
4.1 Úvod .....	28
4.2 Vliv chemického složení .....	28
4.3 Vady a nevhodná struktura tenké vrstvy .....	28
4.4 Vliv procesu fyzikální depozice.....	29
4.5 Porovnání jedno a vícevrstevných tenkých vrstev.....	29
4.6 Korozní odolnost vybraných vrstev .....	30



4.6.1	Tenké vrstvy na bázi nitridu titanu.....	30
4.6.2	Tenké vrstvy na bázi nitridu zirkonu.....	30
5	Experimentální část.....	31
5.1	Experimentální materiál.....	31
5.2	Experimentální zařízení.....	32
5.2.1	Korozní komora.....	32
5.2.2	Potenciostat.....	32
5.2.3	pH metr.....	33
6	Hodnocení korozních vlastností.....	34
6.1	Zkoušky v korozní komoře.....	34
6.1.1	Hodnocení vlivu tenké vrstvy při kondenzačním testu.....	35
6.1.2	Hodnocení vlivu povrchového zpracování na korozní odolnost.....	38
6.2	Potenciodynamické zkoušky.....	41
6.2.1	Měření samovolného korozního potenciálu.....	42
6.2.2	Měření korozních vlastností lineární polarizací.....	43
6.3	Korozní odolnost při vyšších teplotách.....	48
7	Diskuse výsledků.....	52
7.1	Výsledky kondenzačních testů.....	52
7.2	Výsledky potenciodynamických zkoušek.....	53
7.3	Korozní odolnost při vyšších teplotách.....	54
	Závěr.....	55
	Seznam obrázků.....	56
	Seznam použité literatury.....	58

## Přehled použitých zkratek a symbolů

CVD – chemický proces depozice

$d$  – mezivzrostlá vzdálenost [pm]

$E_0$  – standardní elektrodový potenciál [V]

$E_B$  – elektronový paprsek

$E_{cor}$  – korozní potenciál [mV vs Ref]

HV – tvrdost dle Vickerse

$I$  – elektrický proud [A]

$I_{cor}$  – korozní proud [ $\mu A$ ]

pH – potenciál vodíku

PVD – fyzikální proces depozice

$R_A$  – stupeň změny vzhledu

$R_p$  – polarizační odpor [ $\Omega$ ]

$R_p$  – stupeň ochrany

$r_{PB}$  – Pilling-Bedwordovo číslo [-]

SCE – referenční kalomelová elektroda

$V_{Me}$  – atomový objem kovu

$V_O$  – molární objem oxidu [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]

$\varepsilon$  – relativní změna mezivzrostlých vzdáleností [%]

## Úvod

Koroze je všudypřítomný degradační proces postupného znehodnocování materiálu, se kterým jsou spojeny značné finanční ztráty. Pojem koroze je v této práci spojován především s kovy a jejich slitinami, i když se vyskytuje i u jiných materiálů (plasty, beton, sklo). Každý materiál je během svého životního cyklu neustále vystaven koroznímu prostředí. Proto je potřeba zohlednit, jakému prostředí bude výrobek vystaven již při návrhu výrobku. Mezi nejdůležitější faktory, ovlivňující korozní odolnost výrobků, patří výběr materiálů popř. povrchových úprav splňující jak mechanické vlastnosti, tak i protikorozní vlastnosti. Vhodným tvarem konstrukce a úpravou prostředí je také možné předejít případnému koroznímu napadení.

S přibývajícím znalostmi o průběhu korozního napadení se objevují nové faktory, které mají vliv na korozní odolnost materiálů. Mezi takové faktory patří vliv stavu povrchu. Povrch materiálu tvoří fázové rozhraní mezi materiálem a okolním prostředím. Proto z pohledu korozní odolnosti jsou znalosti povrchových zákonitostí klíčové. V poslední době se prokazuje vliv zbytkového napětí na korozní vlastnosti materiálu.

Teoretické část diplomové práce popisuje základní korozní principy a možnosti protikorozní ochrany. Dále se práce věnuje povrchovým úpravám pomocí kovových povlaků. Zvláštní pozornost je zde věnována metodě fyzikální depozice PVD z důvodu následné experimentální části. V následující části se práce zabývá problematikou vlivu povrchu materiálu na okolní prostředí a korozní odolnost. Závěr teoretické části je věnován korozní odolnosti tenkých vrstev deponovaných metodou PVD.

Experimentální část práce je zaměřena na zjištění přínosu tenké vrstvy z hlediska zvýšení korozní odolnosti tepelných upínačů, v porovnání s jinými povrchovými úpravami. Tepelné upínače s tenkou PVD vrstvou jsou porovnávány s klasickými tepelnými upínači s omílaným povrchem, a také upínači s kuličkovým povrchem. Během experimentu je zkoumán i vliv zbytkového napětí na korozní odolnost u dvou používaných mechanických úprav povrchu po obrábění. První porovnávanou úpravou je omílání a druhou kuličkování.

V experimentální části jsou provedeny tři hlavní testy korozní odolnosti. Nejprve jsou vzorky tepelných upínačů podrobeny kondenzačnímu testu v korozní komoře, který simuluje atmosférické podmínky během námořní přepravy hotových výrobků k odběratelům. Poté je zkoumána korozní odolnost různých povrchových úprav proti účinkům lidského potu pomocí potenciodynamických zkoušek. Poslední test je zaměřen na korozní odolnost při tepelném upínání nástrojů, při kterém je především upínací stopka vystavena cyklickým změnám teploty.

# 1 Základní korozní principy a možnosti protikorozní ochrany

## 1.1 Koroze

Koroze je samovolně probíhající nevratný proces postupného narušování a znehodnocování materiálů. Je způsobena chemickou nebo elektrochemickou reakcí s okolním prostředím. Podle druhu reakce se koroze dělí na dvě základní skupiny, které budou níže popsány. [1][2]

### 1.1.1 Chemická koroze

Chemická koroze se vyskytuje v elektricky nevodivém prostředí, které může být oxidické, redukční nebo v řadě bezvodných organických tekutin. Při napadení se vytváří na povrchu materiálu vrstva korozních produktů. Tato vrstva ovlivňuje rychlost pronikání korozního prostředí k materiálu, a tím ovlivňuje rychlost koroze. [2][3]

Vytvoření povrchové vrstvy korozních produktů je typické pro korozi v oxidickém prostředí. Při oxidaci materiál z kovu či slitiny odevzdá své valenční elektrony za vzniku kationtu kovu. V závislosti na okolním prostředí se nejčastěji tvoří oxidy kovů, dále např. uhličitany, sírany nebo chloridy. [2][3]

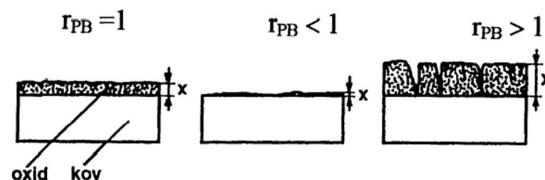
Proces korozního napadení v oxidačním prostředí je ovlivněn mnoha faktory. Jedním z nich je vzniklá povrchová vrstva oxidů a jejich koncentrace, která přímo ovlivňuje rychlost koroze. Pilling-Bedwordovo číslo je parametr, díky kterému lze predikovat, do jaké míry může docházet k oxidaci. Značí se  $r_{PB}$  a je to podíl mezi molárním objemem oxidu korozního produktu  $V_O$  a atomovým objemem kovu  $V_{Me}$  (viz vztah 1). [3][4]

$$r_{PB} = \frac{V_O}{V_{Me}} [-] \quad (1)$$

Pokud je poměr  $r_{PB} < 1$ , tedy molární objem korozních produktů je menší než atomový objem substrátu. V tomto případě se nemůže vytvořit na povrchu kovového substrátu celistvá ochranná vrstva korozního produktu, izolující substrát od korozního prostředí. Rychlost oxidace bude vysoká. Příkladem kovů s nízkou hodnotou Pilling-Bedwordovo čísla jsou alkalické kovy (Li, K, Ba, Sr). [3][4]

Ve druhém případě, kdy je  $r_{PB} \geq 1$ , je na povrchu substrátu vytvářena souvislá povrchová vrstva. Vzniklá vrstva zamezuje přímému kontaktu korozního prostředí a substrátu. Rychlost oxidace klesá. Tento případ se týká většiny technických kovů. V případě vysoké hodnoty Pilling-Bedwordovo čísla ( $r_{PB} \gg 1$ ) vzniká nestabilní vrstva korozních produktů. Vrstva se začne rozrušovat a odlupovat, tím znovu zpřístupní povrch substrátu. Charakter oxidických vrstev je zobrazen na obrázku 1-1. [3][4]

Druhou variantou je koroze redukčními plyny, u které nevznikají povrchové korozní produkty. Koroze probíhá difúzí redukujících plynů, nejčastěji vodíku a dusíku, do objemu kovových materiálů. Příkladem tohoto druhu koroze je vodíková křehkost nebo vodíková koroze. [2]

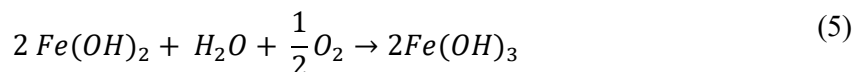
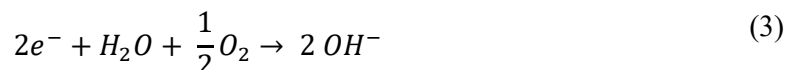


Obr. 1-1 Charakter oxidické vrstvy v závislosti na hodnotě

### 1.1.2 Elektrochemická koroze

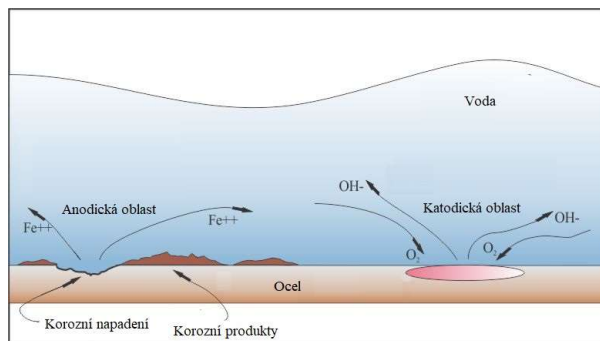
Druhým druhem je elektrochemická koroze. V tomto případě se jedná o korozi v elektricky vodivém prostředí. Korozní soustava se skládá z dvou elektrod anody, katody a korozního prostředí elektrolytu. Elektrolyt je elektricky vodivý roztok díky přítomnosti kladných a záporných iontů. Typickým představitelem elektrolytů jsou roztoky kyselin, zásad a solí.

Princip elektrochemické koroze lze popsat na příkladu koroze oceli ve vodě s obsahem kyslíku. Uvažujeme-li, že děj probíhá v alkalickém prostředí ( $\text{pH} > 7$ ), lze korozní napadení popsat pomocí jednoduchých chemických reakcí. Na anodě probíhá oxidace kovu, při které jsou uvolňovány (kladné) ionty kovu tvořícího elektrodu a současně vznikají volné elektrony (vztah 2), které ji polarizují. Elektrony dále přecházejí do katody, kde se spotřebovávají při redukci kyslíku nebo vylučování vodíku. V případě, že se redukční reakce účastní kyslík, je tato reakce nazývána kyslíková depolarizace (vztah 3). Ve druhém případě se jedná o vodíkovou depolarizaci. V některých případech probíhají oba jevy zároveň. Vzniklé kationty a anionty spolu reagují za vzniku hydroxidů železa v alkalických prostředích podle reakce (4). Hydroxid železnatý vytváří na povrchu difuzní bariérovou vrstvu, kterou zpomaluje přísun kyslíku. Při následné reakci přechází na stabilnější podobu hydroxidu železitého, jak je znázorněno ve vztahu (5). [3][4]



V případě elektrochemické koroze se mezi elektrodou a elektrolytem vytváří rozdíl potenciálů, který je dán rozdílným nabitím záporné elektrody a kladným elektrolytem. Potenciální rozdíl má vliv na přecházení kovových elektrod ve formě iontů do elektrolytu a určuje rozdělení elektrod na anodu a katodu. Elektrody mohou být v případě galvanického článku dva různé materiály. Pokud se jedná o dva stejné materiály o různé koncentraci elektrolytu, hovoříme o koncentračním článku. Tento případ je typický pro vodná prostředí s obsahem kyslíku. Na obrázku 1-2 je příklad koncentračního makročlánku. Ten je tvořen nízkouhlíkovou ocelí ve vodě, kde jsou oblasti s různým přístupem kyslíku. Místo s větším přístupem kyslíku se stává katodou. Poslední možností je teplotní článek, kde jsou elektrody vytvořeny dvěma stejnými

kovy o stejné koncentraci s rozdílnou teplotou. Rozdělení elektrod je ovlivněno různou velikostí povrchové energie vlivem předchozího zpracování. [3] [4]



Obr. 1-2 Příklad koroze nízkouhlíkové oceli ve vodě [24]

Elektrodotový potenciál se dá změřit jako velikosti potenciálního rozdílu mezi kovovou a srovnávací vodíkovou elektrodou, z čehož je získán takzvaný standardní elektrodotový potenciál  $E_0$ . Kovové materiály elektrod mají různou velikost standardního elektrodotového potenciálu, který charakterizuje ušlechtilost kovů. Kovy s kladným elektrodotovým potenciálem jsou nazývány ušlechtilé a mají malou snahu se v elektrolytu rozpouštět (přecházet do iontového stavu). Naopak je tomu u kovů neušlechtilých, které mají malou korozní odolnost, ta klesá se vzrůstající zápornou hodnotou elektrodotového potenciálu. Hodnoty standardního elektrodotového potenciálu některých prvků měřených při 25 °C jsou uvedeny v tabulce 1. [4]

Tab. 1 Vybrané standardní elektrodotové potenciály

Prvek	Standardní el. potenciál [V]	Prvek	Standardní el. potenciál [V]
Au	1,50	Fe	-0,440
Pt	1,2	Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Pd	0,987	Zn	-0,763
Hg <sup>2+</sup>	0,854	Nb	-1,1
Ag	0,800	Mn	-1,18
Cu <sup>2+</sup>	0,342	Zr	-1,53
H	0,000	Ti	-1,63
Pb	-0,126	Al	-1,66
Sn	-0,136	Mg	-2,37
Mo	-0,2	Na	-2,71
Ni	-0,250	Ca	-2,87
Co	-0,277	K	-2,93
Cd	-0,403	Li	-3,05

## 1.2 Pasivace

Tvorba korozních produktů ve formě oxidického filmu na povrchu anody zapříčiní vznik nového rozhraní. Původní rozhraní anody a elektrolytu je nahrazeno novým, které tvoří pasivační vrstva korozních produktů s elektrolytem. Aby vzniklá vrstva měla pasivační schopnost, musí být splněna následující podmínka. Kov je pasivován v případě, že dojde k zvýšení elektrodového potenciálu směrem k více ušlechtilých hodnotám. Rozpouštění anody v daném prostředí za stálého stavu je nižší než míra rozpouštění u jiného materiálu s nižším potenciálem. [4]

Vytvoření pasivační vrstvy na povrchu může v některých případech nahradit jinou formu povrchové protikorozní ochrany substrátu. Důležitým hlediskem, které se týká i všech ostatních povrchových úprav, je znát prostředí, se kterým přijde povrch substrátu do kontaktu. Mezi snadno pasivovatelné kovy v oxidačních prostředích patří Ti, Al, Cr, Mg, Fe. Tvorba pasivační vrstvy se týká i slitin, které obsahují určité minimální množství pasivovatelných kovů (např. FeCr, NiCr). [2]

## 1.3 Možnosti protikorozní ochrany

Díky znalostem o základních principech korozních dějů lze v ideálním případě koroznímu napadení předejít, nebo jej výrazně zpomalit. Mezi nejpoužívanější preventivní opatření v protikorozní ochraně spadají:

- Úprava prostředí
- Volba vhodného materiálu
- Povrchové úpravy
- Konstrukční řešení a technologie výroby
- Elektrochemická ochrana

### 1.3.1 Úprava prostředí

Dynamika korozního napadení závisí ve velké míře na vlastnostech prostředí. Korozní prostředí jsou dělena na atmosférické, vodné, půdní, beton a prostředí lidského organismu. Každé jmenované prostředí má své specifické korozní vlastnosti. Jejich vhodnou úpravou lze snížit agresivitu prostředí a zmírnit korozní napadení substrátu. [2][15]

Možnosti úprav korozního prostředí:

- Úprava fyzikálních parametrů prostředí
- Odstranění složek, které jsou hlavní příčinou korozního napadení
- Přidání inhibitorů

#### 1.3.1.1 Atmosférická koroze

Největší podíl korozních ztrát vzniká v atmosférickém prostředí a to až 80 %. Důvodem ztrát není největší agresivita tohoto prostředí, ale to že tomuto prostředí ve vystaveno největší množství kovových materiálů. Důležitým parametrem u atmosférické koroze je vlhkost prostředí. Při vlhkosti vzduchu pod 60 % probíhá korozní napadení velmi pomalu pouze

působením vlhkosti atmosféry. Po překročení nadkritické vlhkosti atmosféry 60 % z kondenzuje na povrchu substrátu dostatečně tlustý film elektrolytu a korozní reakce se zrychlí. [2][15]

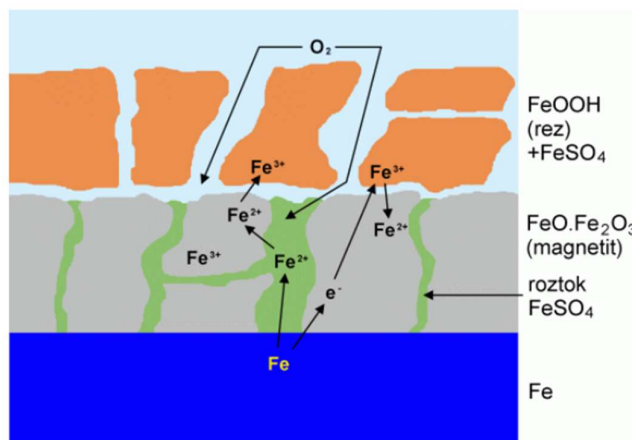
Složení atmosféry a její vlhkost se na různých místech světa značně liší. V pouštních oblastech, kde je minimální vlhkost vzduchu, koroze takřka neprobíhá. Součásti vystavené arktickým klimatickým podmínkám s teplotami pod bodem mrazu mají také průběh korozního napadení značně zpomalen. Důvodem zpomalení korozního napadení je to, že led je špatný elektrolytický vodič. V ostatních typech atmosféry má korozní napadení rychlejší průběh.

Při obecném rozdělení se atmosféry dělí na:

- Mořské
- Průmyslové
- Tropické mokré
- Tropické suché
- Městské
- Venkovské

Každá atmosféra má rozdílnou korozivitu, danou jejich složením. Při posuzování korozní agresivity atmosféry se posuzuje její vlhkost, teplota a chemické složení s ohledem na počet a obsah kontaminujících látek. Při zkoumání odolnosti materiálu proti účinkům atmosférické koroze je nutné si uvědomit, že materiál odolávající koroznímu působení atmosféry A, nemusí mít dostatečnou korozní odolnost v atmosféře B.

Vysoká korozní agresivita přímořských a průmyslových oblastí je dána zvýšeným obsahem mořské soli (NaCl) respektive  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  a dalších látek, které stimulují korozi. Příklad koroze železa v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ) je uveden na obrázku 1-3. Experimentálně bylo prokázáno, že v přímořských oblastech se rychlost korozního napadení několikanásobně zrychluje se zmenšující se vzdáleností od pobřeží. [4]



Obr. 1-3 Mechanismus koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým [15]

Na průběh atmosférické koroze mají vliv i další faktory. Prachové částice v prostředí usnadňují kondenzaci vlhkosti. Pevné částičky oxidů železa a uhlíku v atmosféře mohou urychlovat



korozí vznikem galvanických článků. Některé částice solí jsou hygroskopické (pohlcují vlhkost), a proto mohou vytvářet na povrchu materiálu vrstvu elektrolytu. [4]

### 1.3.2 Volba vhodného materiálu

Volba vhodného materiálu je hodnocena v závislosti na předpokládaných podmínkách použití z hlediska jeho mechanických, korozních a fyzikálních vlastností. Korozní vlastnosti materiálů se výrazně liší. V tabulce 2 jsou seřazeny vybrané kovy a slitiny podle jejich korozní odolnosti, v porovnání s jejich elektrochemickou ušlechtilostí. Proto je při jejich výběru nutné zohlednit korozní odolnost vůči vystavenému prostředí a chování za různých podmínek. Korozní odolnost materiálu je rozdělena do dvou hledisek. Z důvodů funkčních nebo vzhledových musí mít součást po celou dobu životnosti trvale kovový stav povrchu bez viditelných poškození. Za druhé součást musí být chráněna proti poškození povrchu, ochrana zajišťuje zachování základních konstrukčních vlastností, přičemž určitý stupeň degradace (vznik korozních zplodin, míra opotřebení) není funkčně ani vzhledově na závadu. [2]

Nelegovaná uhlíková ocel vystavená prostředí atmosféry, vody nebo půdy má nízkou korozní odolnost, koroduje rychlostí několika desetin milimetru za rok. Korozní rychlost je možné regulovat přidáním legujících prvků (Cr, Cu, Si, Ni). Zmíněné prvky jsou obsaženy hlavně v nízkolegovaných ocelích, kde výrazně zvyšují odolnost proti atmosférické korozí. Vlivem proměnlivého počasí se na povrchu nízkolegovaných ocelí vytvoří ochranný film. [2][3]

#### 1.3.2.1 Vysoce legované oceli

Jak už bylo naznačeno, legováním slitin železa lze podstatně zvýšit korozní odolnost. Mezi legury, které nejvíce zvyšují korozní odolnost, patří v první řadě chrom, dalšími legurami jsou např. Ni, Mo, Cu, Mn. Slitiny železa obsahující alespoň 12 % chromu v tuhém roztoku patří do skupiny korozivzdorných ocelí. Ty se vyznačují vznikem tenkého pasivačního filmu oxidů chromu na povrchu substrátu. Vysoce legované korozivzdorné oceli jsou rozděleny do pěti základních skupin podle jejich krystalografické struktury. [2][3]

První skupinou jsou feritické korozivzdorné oceli s nízkým obsahem uhlíku a vysokým obsahem chromu. Obsah uhlíku je ve většině případů pod 0,1 % a chrom je obsažen v rozmezí 13–30 %. Na ferit působí přísada chromu jako stabilizační prvek, který zachovává kubickou prostorově středěnou krystalovou strukturu. V některých případech se přidává i molybden a dusík. Feritické oceli jsou nekalitelné. [3]

Druhou skupinu tvoří austenitické korozivzdorné oceli. Oproti předchozímu případu feritických korozivzdorných ocelí, mají více slitinových prvků. Kromě obsahu chromu (16–22 %) mohou být také vysoce legovány niklem (8–40 %) a manganem (<5 %). Obsah uhlíku bývá pod 0,1 %. Oproti případům chromových ocelí se dají používat i v aktivním stavu. Austenitické korozivzdorné oceli se vyrábějí ve stabilizovaném i nestabilizovaném stavu. Nestabilizované oceli mají náchylnost k mezikrystalové korozí. Výhodou více slitinových prvků je možnost používat ocel i v aktivním stavu. [3]

Třetí a čtvrtou skupinou jsou martenzitické a precipitačně vytvrzené korozivzdorné oceli. Hlavní předností těchto dvou skupin jsou mechanické vlastnosti. Při porovnání s předchozími

skupinami feritických a austenitických ocelí mají nižší korozní odolnost. Kvůli své vysoké pevnosti a tvrdosti nacházejí využití jako materiál na výrobu lopatek parních turbín, turbínových kol, tryskových motorů nebo chirurgických nástrojů. [3][16][17]

Poslední skupinou jsou duplexní oceli. Mikrostruktura je tvořena z feritické matrice a ostrůvků austenitu. Poměr feritu a austenitu je obvykle 40:60. Vzniku duplexní korozivzdorné oceli je dosaženo díky legujícím prvkům. Ve slitině jsou v rovnováze prvky stabilizující austenit (Ni, N) s prvky stabilizující ferit (Cr, Mo). Duplexní korozivzdorné oceli mají rovněž dobré mechanické vlastnosti, odolnost proti opotřebení a koroznímu praskání. Využívají se v mnoha aplikacích včetně tepelných výměníků nebo tlakových nádob. [4]

Tab. 2 Srovnání elektrochemické ušlechtilosti a korozní odolnosti [2]

	Elektrochemická ušlechtilost	Korozní odolnost
+ ušlechtilý	Pt	Pt
	Au	Au
	Ag	Zr
	Cu	Ti
	Pb	Ag
		Cr a CrNi oceli v pasivním stavu
	Sn	Cr
	Ni	Cu
	Cd	Ni
	Fe	Pb
		Cr a CrNi oceli v aktivním stavu
	Cr	Al
	Zn	Sn
		ocel a litina
- neušlechtilý	Mn	Fe
	Zr	Cd
	Ti	Zn
	Al	Mg
	Mg	Mn

### 1.3.3 Povrchové úpravy – kovové povlaky

Zajištění protikorozní ochrany substrátu u kovových povlaků může být dosaženo pomocí dvou základních způsobů. Prvním způsobem je nanesení kovového povlaku s vyšší korozní odolností na substrát. V tomto případě povlak slouží jako bariéra mezi povrchem substrátu a okolním prostředím.

U druhého způsobu se na substrát nanese kovový povlak, který je vytvořen ve většině případů z materiálu o nižší korozní odolnosti než substrát a působí jako tzv. katodická ochrana. Substrát se v tomto případě stává katodou, povlak anodou a okolní prostředí elektrolytem. V systému bude probíhat galvanická koroze. To znamená, že povlak (anoda) se při vystavení koroznímu napadení přednostně rozpouští. Substrát (katoda) zůstává chráněn, dokud povlak tvoří souvislou vrstvu na povrchu substrátu. [3]

Kovové povlaky mohou být na povrch substrátu nanесeny pomocí různých metod depozice. Mezi nejznámější metody depozice patří:

- Ponor
- Plátování
- Navařování
- Žárový nástřik
- Chemické pokovování
- Fyzikální a chemickou depozice
- Difuze

V experimentální části této diplomové práce bude zkoumán přínos tenké vrstvy nanесené metodou fyzikální depozice (PVD) na korozní odolnost tepelných upínačů. Proto se této problematice bude věnovat následující kapitola.

## 2 Physical Vapor Deposition (PVD)

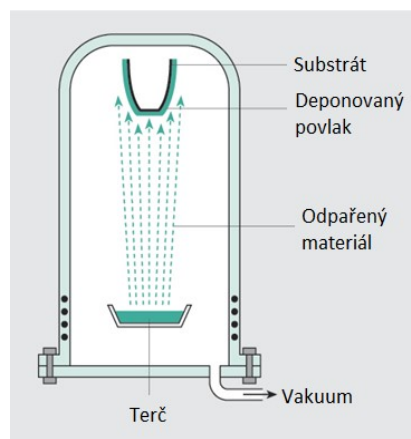
PVD (Physical Vapor Deposition) neboli fyzikální proces depozice patří společně s metodou chemického procesu depozice CVD (Chemical Vapor Deposition) mezi metody povlakování. Při povlakování vzniká na substrátu tenká vrstva, která má vyšší tvrdost i pevnost než stejný homogenní materiál v jakékoliv jiné formě. Tyto výhodné vlastnosti vyplývají zejména z toho, že povlakovaný materiál neobsahuje ve srovnání se substrátem žádné pojivo, má jemnější zrnitost i o několik řádů a má méně strukturních defektů. Mezi další vlastnosti patří nízké tření, odolnost vůči otěru a opotřebení. [5]

Principem metody fyzikální depozice je přenos atomů z materiálu, který vytváří vrstvu na povrch substrátu. Atomy jsou na povrchu nejdříve zachyceny procesem sorpce (chemické nebo fyzikální), pohybují se po povrchu a potom jsou buď zachyceny trvalou vazbou, nebo zpětně uvolněny. Další dopadající atomy se díky pohyblivosti po povrchu mohou spojit vazbou s dříve zachycenými atomy a postupně tak vytvářet izolované zárodky (jádra) a ostrůvky rostoucí vrstvy. Ty se potom spojují, až vytvoří souvislou vrstvu, která dále roste a zvětšuje svou tloušťku. Materiál sloužící k vytvoření vrstvy je zapojen jako katoda, v literatuře může být též označován jako terč. Dle způsobu získávání atomů z terče je tato metoda rozdělena na dvě základní metody, a to odpařování a odprašování. Obě metody se aplikují ve vakuové komoře [5].

### 2.1 Metody PVD

#### 2.1.1 Odpařování

Zdroj napařovaného materiálu (terč či katoda) je ohříván a uváděn do plynného stavu. Poté jsou vzniklé páry transportovány na pohybující se substrát, kde kondenzují na povrchu a tím vytvářejí požadovanou vrstvu. Proces se uskutečňuje za sníženého tlaku ve vakuové komoře. Pracovní tlak plynu se pohybuje v rozmezí  $10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  Pa. Pracovní plyn se do vakuové komory přivádí z důvodu snížení střední volné dráhy elektronů, to vede k více srážkám odpařených atomů s prostředím a rovnoměrnějšímu rozložení tenké vrstvy.



Obr. 2-1 Schéma procesu odpařování [4]

Teplu je dodáváno nejčastěji indukčním ohřevem, ale používají se i jiné metody ohřevu např.: elektronovým svazkem, laserovým zářením, elektrickým obloukem nebo průchodem proudu (Jouleův ohřev). Na obrázku číslo 2-1 je zobrazeno názorné schéma procesu odpařování. [5] [6]

#### **2.1.1.1 Indukční ohřev**

Indukční ohřev je nejčastější metodou používanou k ohřevu a následnému odpaření materiálu. K zahřátí dochází pomocí vířivých proudů. Při kondenzaci atomů dochází ke stínovému efektu, kde zkondenzované atomy na substrátu nemají stejnou tloušťku. Tloušťka vzniklé vrstvy se od středu, umístěným přímo pod terčem, ke kraji ztenčuje. [5] [6]

#### **2.1.1.2 Odpařování elektronovým paprskem**

EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor deposition) je jednou z metod odpařování. K odpařování materiálu terče se využívá elektronových paprsků, které jsou generovány pomocí elektronového děla. Elektronové paprsky dopadají na povrch terče, který je zapojen jako anoda, a tím ho ohřívají. Elektronové svazky jsou rozděleny podle jejich energie na vysokoenergetické s urychlovacím napětím do 10 kV a na nízkoenergetické s urychlovacím napětím do 50 V. [5] [6]

#### **2.1.1.3 Obloukové vypařování**

K odpařování kovových materiálů je možné využít i elektrický oblouk. Metoda obloukového odpařování je dělena na dva základní způsoby (odpařování anody a odpařování katody). První způsob odpařování anody je v podstatě ohřev elektrony. Materiál se odpařuje z povrchu anody do výboje. Dochází k nižší ionizaci než u katodového oblouku, u kterého vypařování může probíhat v katodových skvrnách – výboj se studenou katodou nebo z ohřáté katody (tzv. D oblouk). [5] [6]

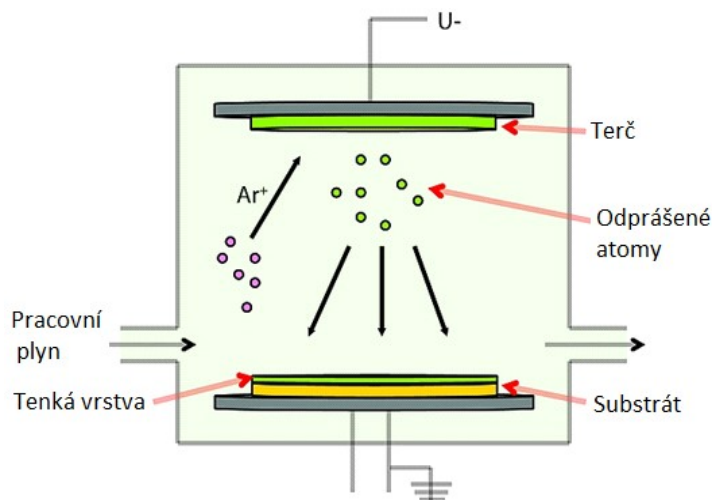
### **2.1.2 Odprašování**

Při odprašování dopadají ionty, vzniklé v plynném prostředí, na povrch katody (terče) s velkou kinetickou energií, tím uvolňují atomy terče. Ty se transportují na substrát, kde zkondenzují. Mezi katodou a anodou se substrátem je vybuzeno plazma stejnosměrným napětím. Podle použitého plynu má vrstva buď stejné složení jako terč v inertním plynu, nebo rozdílné složení vzniklé přidáním reaktivního plynu do plynu inertního. Celý proces probíhá při tlaku  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  Pa [5] [6].

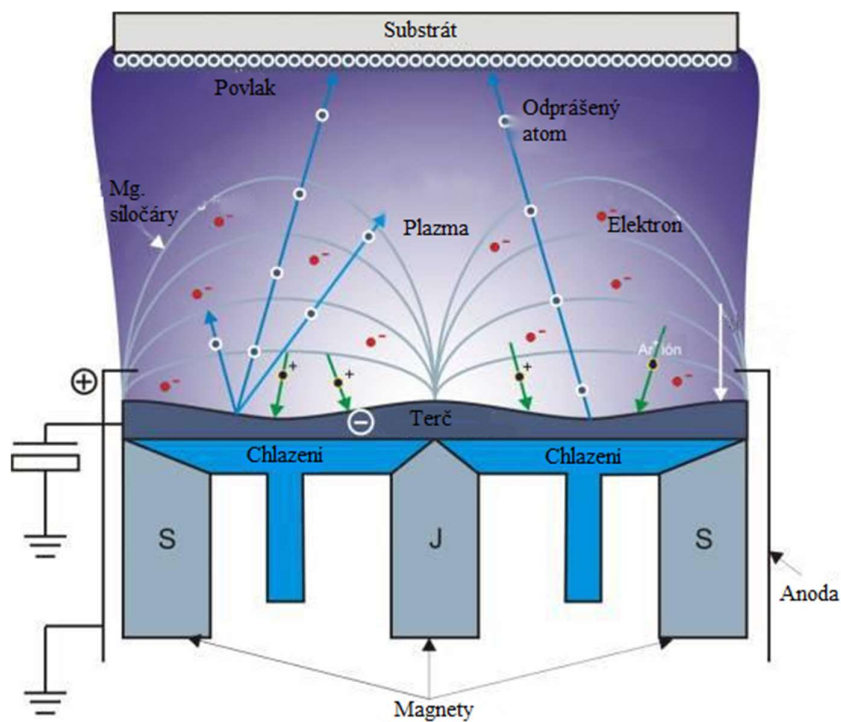
#### **2.1.2.1 Naprašování doutnavým výbojem rovinné diody**

Je nejméně účinnou metodou naprašování. Na katodu je přivedeno záporné napětí až 1000 V, tím dojde k zapálení doutnavého výboje. V přivedeném plynu vzniknou kladné ionty, které jsou katodou přitahovány. Tyto ionty bombardují povrch terče a uvolňují z něj jeho atomy a elektrony. Uvolněné elektrony pomáhají ke stabilitě doutnavého výboje, protože se mohou srážet s atomy pracovního plynu. Katoda je díky působení doutnavého výboje ohřívána, a proto

je ve většině případů nutné katodu chladit. Pracovní vzdálenost mezi katodou a anodou bývá v rozpětí 50 až 100 mm. Celý proces je zobrazen na obrázku číslo 2-2. [5]



Obr. 2-2 Schéma procesu naprašování [9]



Obr. 2-3 Schéma magnetonového naprašování [12]

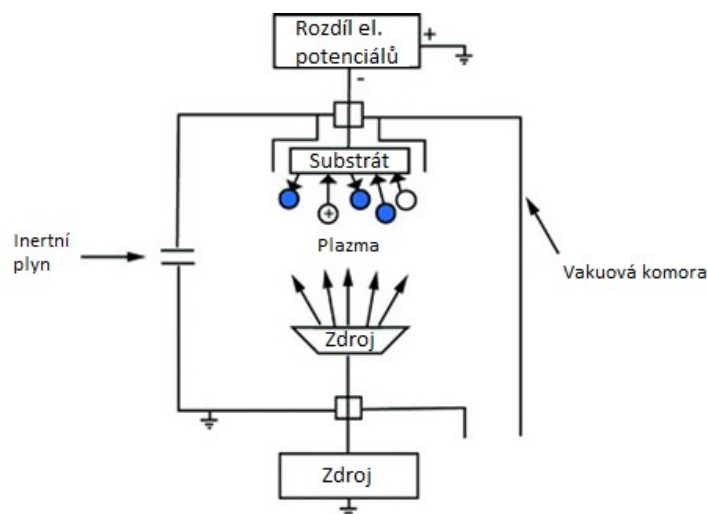
### 2.1.2.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je více propracovanou metodou, nežli naprašování doutnavým výbojem rovinné diody. Do pracovní komory se po odčerpání atmosféry přivede pracovní plyn, nejčastěji argon nebo dusík. Na katodu (terč) je připojen magnetický obvod, který vytvoří (půl)

válcové magnetické pole v blízkosti katody, zároveň přitahuje i plazma doutnavého výboje do okolí katody. Plazma vznikne přivedením záporného napětí na katodu, tak jako v předchozím případě a zapálí se doutnavý výboj. Z katody jsou emitovány elektrony směrem k anodě, ke které se ale nedostanou, protože zůstanou v magnetickém poli. V magnetickém poli budou interagovat s atomy plynu, tím se zvýší počet srážek s atomy plynu za vzniku více iontů pracovního plynu, které budou bombardovat terč. Tím se celý proces zrychlí. Při nárazech těžkých iontů z plazmatu na povrch terče se uvolňují atomy a sekundární elektrony. Rozprášené atomy dopadají na substrát a kondenzací vytvářejí tenkou vrstvu. Sekundární elektrony opět slouží pro udržení doutnavého výboje. Proces magnetonového naprašování je zobrazen na obrázku číslo 2-3. [5] [6] [7] [11]

### 2.1.3 Iontové plátování

Tato metoda je kombinací předešlých metod odpařování a odprašování. Celý děj se, jak tomu bylo i v předchozích případech, odehrává ve vakuové komoře. Mezi substrátem, zapojeným jako katoda, a terčem (anodou) hoří elektrický výboj. Výboj ionizuje pracovní plyn i odpařené částice terče. Zároveň očistí povrch substrátu dopadajícími ionty. Poté se začne vytvářet rovnoměrná tenká vrstva na substrátu, který tvoří odpařené i odprašené atomy terče. Vznikající tenká vrstva je neustále bombardována ionty, které ovlivňují jeho mechanické vlastnosti a zlepšují adhezi. Na obrázku č. 2-4 je uvedeno schéma procesu iontového plátování. [5]



Obr. 2-4 Schéma procesu iontového plátování [10]

## 2.2 Porovnání fyzikální a chemické depozice

V porovnání s metodou CVD (chemické depozice) jsou při procesu nanášení vrstev použity nižší teploty (do 500 °C). Dochází tedy k menšímu tepelnému ovlivnění povlakovaného substrátu. Dále je u této metody použit nižší tlak (do 10 Pa). Při povlakování metodami PVD nedochází k chemickým reakcím, na kterých je založena metoda CVD. Další výhody a nevýhody jsou uvedeny níže. [13] [14]

Vlastnosti CVD jsou:

- + vysoká teplotní stabilita vrstev,
- + rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých nástrojů,
- + vysoká adheze k podkladovému materiálu,
- + odolnost proti opotřebení,
- tepelné ovlivnění materiálu substrátu,
- dlouhá doba depozice,
- zaoblení hran na substrátu.

Vlastnosti PVD jsou:

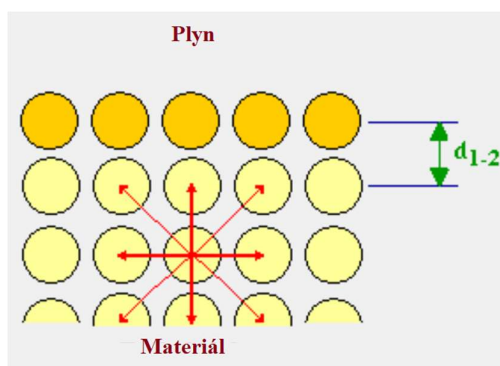
- + tloušťka vrstvy 1-5  $\mu\text{m}$ ,
- + kratší doba depozice,
- + možnost povlakování ostrých hran,
- + možnost očištění povrchu iontovým bombardem,
- + ekologicky šetrnější,
- + odolnost proti opotřebení,
- pnutí,
- nutnost pohybovat se substrátem,
- nižší teplotní stabilita.



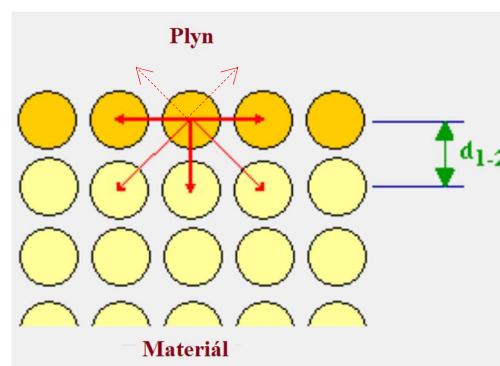
### 3 Vliv stavu povrchu na korozní odolnost materiálu

#### 3.1 Povrch

Dalším faktorem, který ovlivňuje korozní odolnost materiálu, je jeho povrch. Povrch materiálu tvoří rozhraní mezi materiálem součásti a jeho okolím. Atomy či molekuly tvořící povrchovou vrstvu materiálu nemají symetrické okolí. Zatímco v objemu materiálu je každý atom obklopen sousedními atomy, na povrchu materiálu je symetrie rozložení sousedních atomů porušena. Atomy na sebe působí meziatomovými silami, které se uvnitř materiálu navzájem vykompenzují. V povrchové vrstvě je součet meziatomových sil nenulový. Schéma působení meziatomových sil je zobrazeno na obrázku 3-1 a 3-2. [2][18]



Obr. 3-1 Schéma působení meziatomových sil uvnitř materiálu [19]



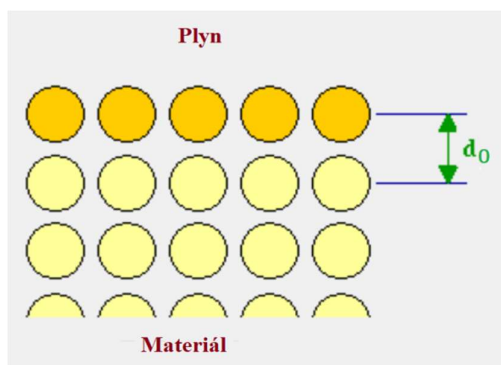
Obr. 3-2 Schéma působení meziatomových sil na povrchu [19]

Nestejnorodé okolí v povrchové vrstvě vyvolá u některých kovů (např. Cu, Ni, Fe) relaxaci povrchu. Relaxace povrchu se projevuje změnou v mezirovinných vzdálenostech u povrchových atomárních rovin. Změna vzdáleností povrchových rovin oproti ekvivalentním rovinám uvnitř materiálu je určena relativní změnou meziatomové vzdálenosti viz vztah 6. Obrázek 3-3 zobrazuje nerelaxovaný povrch s neměnnou meziatomovou vzdáleností. Na obrázku 3-4 je názorný příklad relaxace povrchu v krajní rovině, kdy  $d_0 > d_{1-2}$ , velikost kontrakce krajní vrstvy je řádově několik procent. [2][18]

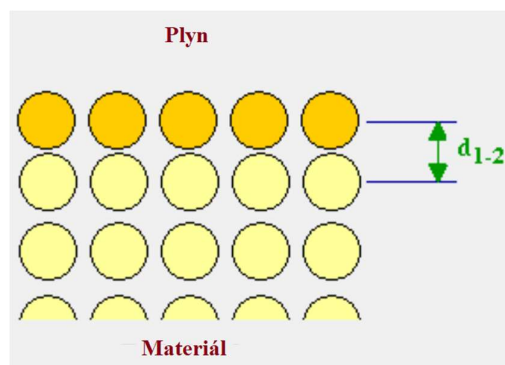
$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{1-2} - d_0}{d_0} = [\%] \quad (6)$$

Kde:

$\varepsilon$  je relativní změna mezirovinných vzdáleností [%]  
 $d_{1-2}$  mezirovinná vzdálenost první a druhé roviny [pm]  
 $d_0$  standartní mezirovinná vzdálenost [pm]



Obr. 3-3 Standartní mezivírovinná vzdálenost [19]

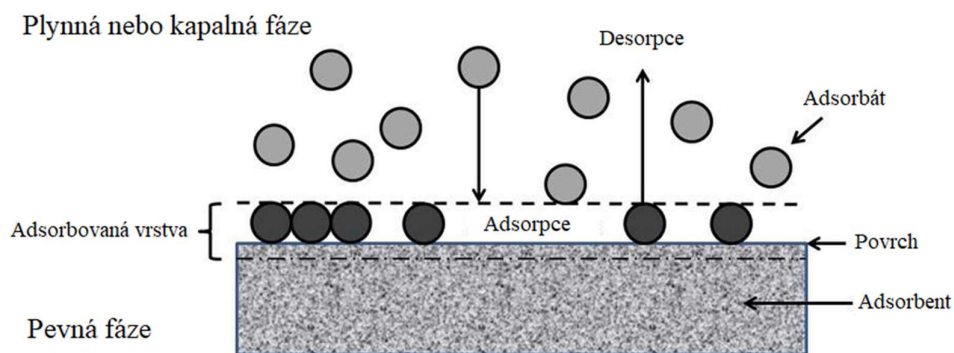


Obr. 3-4 Ukázka relaxace povrchu [19]

Další jev, který se může vyskytovat na fázovém rozhraní, je rekonstrukce povrchu. Jedná se o změnu periodicity v uspořádání atomů v povrchové vrstvě. Rekonstrukce povrchu může být vyvolána reakcí povrchu s okolním prostředím nebo nestabilitou krystalových ploch, kdy se systém chce dostat do stavu s minimální povrchovou energií. [2]

### 3.2 Reakce látky a prostředí

V povrchové vrstvě materiálu dochází k přímému styku povrchu s okolním prostředím. Atomy v povrchové vrstvě mají částečně nenasycené vazby (obrázek 3-2), díky kterým se na povrchu materiálu neboli adsorbentu zachytávají částice (atomy, ionty a molekuly) adsorbátu z okolí. K zachycení částic z okolí přispívají i van der Waalsovy síly působící vzájemně mezi adsorbentem a adsorbátem. Molekuly adsorbátu se na povrchu adsorbentu zachytí snáze, pokud najdou místo s příznivým rozestavením atomů například ve tvaru „důlku“, ježž mohou vyplnit. Při styku částic s povrchem může dojít k odražení bez zachycení, v tomto případě se nejedná o adsorpci. [18]



Obr. 3-5 Schéma adsorpce [25]

Adsorbované částice se na povrchu mohou pohybovat nebo zaujmou stabilní polohu. U částice, které se pohybují, může dojít k desorpci. To znamená, že se od povrchu odpoutají. V opačném

případě pevně vázaných částic může vlivem difúze dojít k absorbování. Schématické zobrazení adsorpce je zobrazeno na obrázku 3-5. Adsorpci lze podle druhu vzniklé vazby mezi adsorbentem a adsorbátem rozdělit na fyzikální adsorpci a chemisorpci. Rozdíl mezi fyzikální a chemickou adsorpcí je ten, že při fyzikální adsorpci neprobíhají žádné chemické reakce. Tedy adsorbát, který se odpoutá od povrchu (adsorbentu), má stejnou podobu jako na počátku reakce. [18]

Hnací silou adsorpce je snížení energie molekuly adsorbované látky, které její zachycení na povrchu adsorbentu doprovází. Toto snížení energie je kompenzováno uvolněním adsorpčního tepla. Aby došlo k desorpci, musí se energie molekuly látky uvolněné z povrchu adsorbentu zvýšit a za tím účelem je nutné do systému dodat teplo. [18]

### 3.2.1 Fyzikální adsorpce

Fyzikální adsorpce je tvořena slabými van der Waalsovými vazbami. Adsorpční energie dosahuje maximálně  $40 \text{ kJmol}^{-1}$ . Při fyzikální adsorpci se částice adsorbátu mohou pohybovat po povrchu adsorbentu. Díky van der Waalsovým silám se částice adsorbátu vytvářejí ve více vrstvách. Za mírně zvýšených teplot nebo evakuace se vzniklé vrstvy od povrchu oddělí. [18]

### 3.2.2 Chemisorpce

Druhým typem vazby je chemisorpce. Adsorpční energie je oproti fyzikální adsorpci až desetkrát větší ( $400 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Při reakci mezi adsorbentem a adsorbátem vzniká stabilní chemická vazba. Částice adsorbentu se shlukují jen na specifických místech adsorbátu a ve většině případů se nepohybují. V některých případech uspořádání adsorbátu vznikají nadmřížky. Oproti fyzikální adsorpci není chemisorpce reverzibilní děj (při desorpci se z povrchu tělesa uvolňuje látka s jinou strukturou, než která byla adsorbována). Vzniklá naadsorbovaná vrstva je odolnější proti zvyšování teploty. [18]

## 3.3 Vliv deformace na korozní odolnost materiálu

Korozní vlastnosti materiálu jsou kromě jiných faktorů ovlivněny i vnesenou deformací. Během technologických procesů při výrobě je do materiálu vlivem tváření, obrábění, tepelného zpracování a svařování vnesena elastická a plastická deformace. Vlivem vnesené deformace vzniká v materiálu zbytkové napětí.

Vliv deformace se na korozní odolnosti může projevit i zvýšením povrchové energie při elastické deformaci, díky čemu se na povrchu snadněji vytvoří korozní produkt. Působení plastické deformace může vést k porušení integrity pasivační vrstvy a následnému koroznímu napadení základního materiálu. [20]

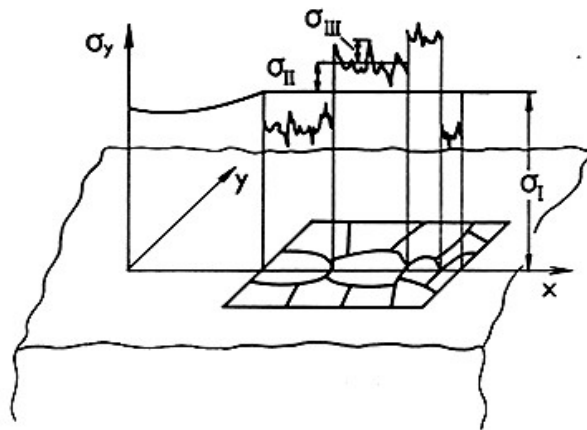
### 3.3.1 Zbytková napětí

Zbytková napětí jsou taková napětí, která v materiálu zůstanou i po odstranění vnějších zatěžovacích sil. V materiálu je vznik zbytkového napětí podmíněn vystavením pružně plastické deformaci. Vnesené napětí ovlivňuje kromě korozní odolnosti také únavové a pevnostní vlastnosti. [21][22]

Na materiál mohou mít zbytková napětí pozitivní i negativní účinek. Mezi pozitivní účinky patří úmyslné vnesení zbytkového tlakového napětí např. kuličkováním. Tlakové zbytkové napětí působí proti šíření případných trhlin, a tím prodlužuje životnost součástí. Naopak je tomu u zbytkových tahových napětí, která podporují šíření trhlin. Negativním vlivem zbytkových napětí je také možnost výskytu interkrystalické koroze. [21][22]

U polykrystalického materiálu lze zbytková napětí rozdělit podle velikosti objemu se stálou velikostí a směrem napětí na: [21][22]

- Makroskopická zbytková napětí I. druhu – jsou přibližně homogenní v makroskopické oblasti materiálu (oblast řádově větší než je velikost zrna). Jsou spojena s vnějším zatížením a tvoří střední hodnotu zbytkových napětí (obrázek 3-6).
- Mikroskopická zbytková napětí II. druhu – jsou přibližně homogenní v oblastech srovnatelných s velikostí jednotlivých zrn. Vyjadřují průměrnou odchylku od napětí I. druhu (obrázek 3-6).
- Submikroskopická zbytková napětí III. druhu – jsou nehomogenní i v oblastech srovnatelných s meziatomovými vzdálenostmi. Jejich vznik je svázán se strukturálními poruchami krystalové mřížky. Napětí III. druhu udávají místní odchylky od průměrného napětí II. druhu (obrázek 3-6).



Obr. 3-6 Schématické znázornění zbytkových napětí I., II. a III. druhu u jednofázového polykrystalického materiálu [23]

## 4 Korozní odolnost PVD vrstev

### 4.1 Úvod

Tenké vrstvy jsou deponovány na povrch substrátu z několika hlavních důvodů. Mezi ty nejdůležitější důvody patří zlepšení mechanických vlastností, prodloužení životnosti nebo změny elektrických vlastností. Dalším důvodem depozice tenkých vrstev je estetický dojem.

S prodloužením životnosti součásti je spojena zvýšená odolnost proti opotřebení a koroznímu napadení. V mnohých případech, jako je tomu například u obrábění nebo v medicíně, jsou požadavky na odolnost proti opotřebení a korozi svázané dohromady. Z tohoto důvodu vznikají stále nové tenké vrstvy s vysokou korozní odolností a zároveň odolností proti opotřebení.

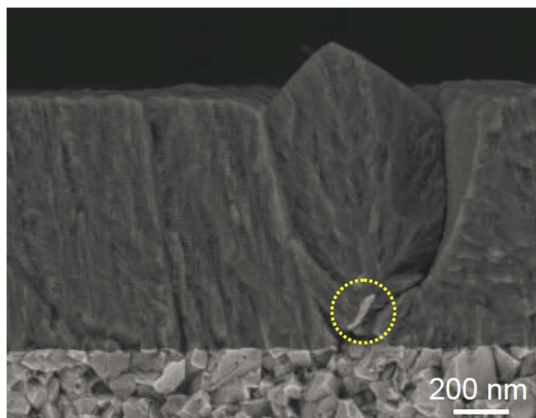
Korozní odolnost povlakované součásti je závislá především na chemickém složení, struktuře, kompozici a porézности tenké vrstvy, popř. vrstev. S vývojem metody fyzikální depozice tenkých vrstev se postupně optimalizují používané materiály, procesní parametry, tloušťka či kompozice tenkých vrstev. Tento vývoj má za následek nejenom zvyšování korozní odolnosti, ale i například snižování koeficientu tření a zvyšování odolnosti proti opotřebení.

### 4.2 Vliv chemického složení

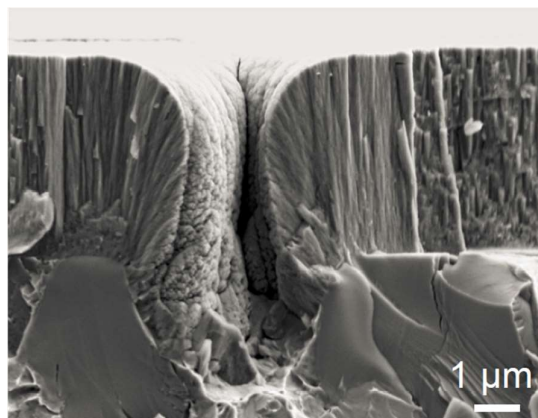
Mezi prvky, které v tenkých vrstvách zajišťují korozní odolnost, patří například Cd, Zn, Cr, Ta, Al, Pa. Stejně jako je tomu u jiných kovových povlaků, lze na substrát nanést vrstvu s vyšší korozní odolností, která tvoří bariéru mezi prostředím a substrátem. Tento případ se týká především tvrdých vrstev na bázi nitridů, karbidů, uhlíku, boridů, oxidů chromu, titanu a zirkonia. Podmínkou pro zajištění korozní ochrany je zachování celistvé vrstvy a zabránění penetrace vnějšího prostředí k substrátu. Ve druhém případě se na povrch substrátu nanese vrstva o nižší korozní odolnosti (katodická ochrana). Do této skupiny jsou řazeny povlaky na bázi hliníku. [26] [27]

### 4.3 Vady a nevhodná struktura tenké vrstvy

Velké množství tenkých vrstev vytváří bariérovou ochranu substrátu, proto je zapotřebí zajistit homogenní růst vrstvy a dostatečnou adhezi. Při nedodržení správného postupu přípravy povrchu substrátu před depozicí mohou být na jeho povrchu nerovnosti nebo ulpělé nečistoty. Následkem toho vzniklé vrstvy obsahují nehomogenity, především vměstky a makropóry, jak je vidět na obrázku číslo 4-1 a 4-2. Okolí vměstků má odlišnou morfologii od zbytku nanesené vrstvy, to může vést k následnému porušení tenké vrstvy. Spolu s makropóry tak vytváří místa potenciálního korozního napadení. Z provedených výzkumů vyplývá i vliv drsnosti povrchu na korozní odolnost, kdy se snižující se drsností povrchu stoupá korozní odolnost. Dále bylo prokázáno, že dobrá adheze vrstvy zpomaluje šíření koroze při lokálním korozním napadení u vrstev, které jsou ušlechtlejší než substrát. [26] [28] [29] [30]



Obr. 4-1 Vliv nečistoty na depozici vrstvy  
[30]



Obr. 4-2 Ukázka makropóru ve vrstvě  
TiAlN [30]

Dalším důležitým aspektem, vedoucím ke koroznímu napadení, je nevhodná struktura vrstvy s velkou porézností. Typickým příkladem porézního povlaku jsou vrstvy na bázi nitridu titanu. Vrstva nitridu titanu má kolumnární strukturu, díky které může korozní prostředí penetrovat přímo k povrchu substrátu. Porezita se týká i dalších v praxi využívaných vrstev na bázi karbidů nebo chromu. [26]

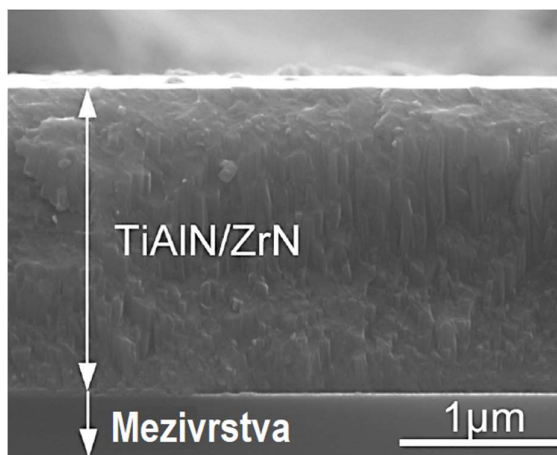
#### 4.4 Vliv procesu fyzikální depozice

Kvalita výsledné vrstvy a její korozivzdornost je přímo závislá i na procesu fyzikální depozice. Z provedených výzkumů bylo zjištěno, že s delšími depozičními časy se v tenké vrstvě vyskytuje více defektů. Na počet defektů ve struktuře vrstvy má vliv i vzájemná poloha mezi povrchem substrátu a terče. Nejvýhodnější variantou pro snížení hustoty defektů je takové rozestavení, kdy je povrch substrátu s terčem navzájem rovnoběžný a substrát je ve vertikální poloze. Další možností zvýšení korozní odolnosti je zajištění vyšší hustoty vrstvy. Vyšší hustoty vrstvy lze dosáhnout vhodnými postupy a parametry procesu. Jednou z možností je zařazení iontového bombardu v průběhu procesu. Iontovým bombardem se sníží počet průchozích pórů u vrstev na bázi nitridu titanu, navíc se vytvoří nová nukleační místa pro další část procesu. Mezi nejjednodušší možnosti zvýšení korozní odolnosti patří navýšení tloušťky vrstvy. [31] [32]

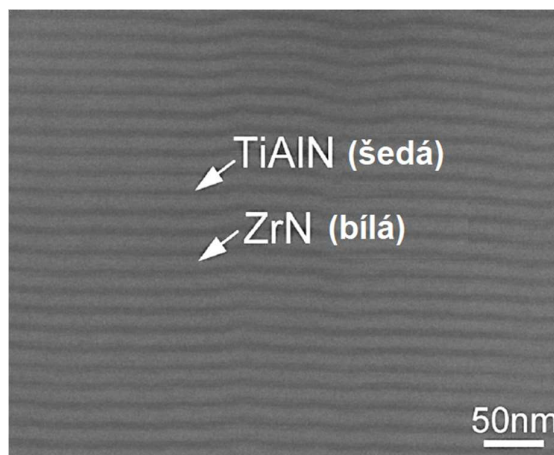
#### 4.5 Porovnání jedno a vícevrstevných tenkých vrstev

Během procesu deponování lze na povrchu substrátu vytvořit jednu nebo třeba i desítky vrstev s proměnlivým složením. Tloušťky jednotlivých vrstev se pohybují v řádu nanometrů až mikrometrů. Na obrázku číslo 4-3 a 4-4 je zobrazený příklad multivrstvého systému TiAlN/ZrN s různým zvětšením. S ohledem na korozní odolnost byla mnoha průzkumy prokázána skutečnost, že vícevrstvé systémy mají vyšší korozní odolnost v porovnání s monovrstvou. Lepší možnost protikorozní ochrany u vícevrstevných povlaků je spojena s nižší porézností finálního povlaku. Jak již bylo zmíněno výše, defekty tenké vrstvy (póry, štěrbin, vměstky) a kolumnární struktura snižují nebo dokonce znemožňují efektivní ochranu proti koroznímu

napadení. V případě systému složeného z více vrstev jsou vady jednotlivých vrstev neutralizovány následnou vrstvou. [33] [34] [35]



Obr. 4-3 Příklad multivrstvého systému TiAlN/ZrN, FESEM [42]



Obr. 4-4 Detail multivrstvého systému TiAlN/ZrN, FESEM [42]

## 4.6 Korozní odolnost vybraných vrstev

### 4.6.1 Tenké vrstvy na bázi nitridu titanu

Vrstvy na bázi nitridu titanu našly své uplatnění v oblasti obrábění již v osmdesátých letech minulého století. Nitrid titanu je pro oblast obrábění zajímavý především díky své vysoké tvrdosti a otěruvzdornosti. Kromě obrábění, ale i v něm, slouží vrstvy nitridu titanu především jako dekorační vrstva, díky své zlaté barvě.

Přidáním hliníku do vrstvy nitridu titanu lze výrazně zvýšit korozní odolnost vrstvy, jelikož hliník vytvoří ve vrstvě nové fáze (TiAl)N nebo AlN. Výzkumy dále potvrdily i zvýšení korozní odolnosti přidáním chromu. Kromě hliníku a chromu se pro zlepšení primárně chemické odolnosti a tvrdosti přidává do vrstvy i uhlík. Vrstva TiN modifikovaná omezeným množstvím uhlíku vykazuje dobré korozní vlastnosti. Vyšší obsah uhlíku vede ke zvýšené porézności, a tedy i ke snížení korozní odolnosti. [26] [36] [37]

### 4.6.2 Tenké vrstvy na bázi nitridu zirkonu

Nitrid zirkonu ZrN dosahuje vysoké hodnoty tvrdosti a vrstvy na jeho bázi vykazují rovněž vysokou odolnost proti opotřebení. Další podobnosti s nitridem titanu jsou zlatá barva tenké vrstvy, kubická plošně středěná mřížka nebo chemická odolnost. Oproti TiN má ale lepší korozní odolnost a nižší koeficient tření. Tenké vrstvy na ZrN vykazují nízké hodnoty elektrického odporu. V oblasti obrábění mají tenké vrstvy na ZrN a TiAlN nejlepší mechanické vlastnosti,

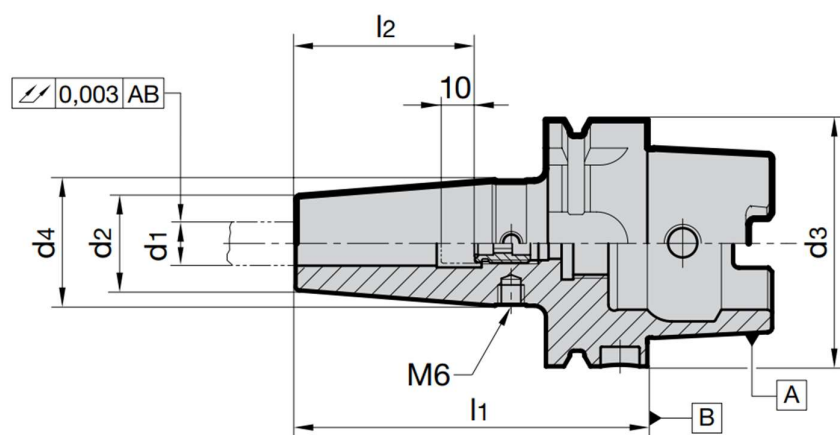
a proto se mnohdy nanášejí společně u vícevrstevných nebo multivrstevných vrstev. [38] [39] [40] [41]



## 5 Experimentální část

### 5.1 Experimentální materiál

Jako experimentální materiál pro diplomovou práci byly zvoleny tepelné upínače HSK A z nástrojové oceli s různou povrchovou úpravou. Schéma použitého tepelného upínače je uvedeno n obrázku 5-1. Celkem byly připraveny tři sady vzorků. První sada vzorků měla povrch upravený omíláním s následnou depozicí PVD vrstvy na bázi ZrN/TiAlN. Popisovaná tenká vrstva byla zvolena kvůli své vysoké korozní odolnosti a estetickému vzhledu. Bližší informace o tenké vrstvě jsou uvedeny v tabulce 3. Druhá sada vzorků měla povrch upravený omíláním, při kterém probíhalo zároveň i leštění. Omílání u prvních dvou sad vzorků probíhalo v omílacím zařízení OTEC za sucha v granulátu s podílem rozemletých skořápek vlašských ořechů. U poslední sady vzorků byl povrch vzorků otryskáván. Otryskávání probíhalo ručním ofukem, jako procesní médium byl použit granulát SWARCO Strahlperlen 070-110 MY.



Obr. 5-1 Schéma zkušebních vzorků [47]

Tab. 3 Tenká vrstva ZrN/TiAlN [47]

Struktura	Nanostrukturovaný systém
Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	2,0 – 3,0
Tvrdość HV 0,005	3000
Koeficient tření	0,3
Barva	Bledě zlatá
Teplota depozice [ $^{\circ}\text{C}$ ]	400-500
Maximální teplota použití [ $^{\circ}\text{C}$ ]	800



## 5.2 Experimentální zařízení

### 5.2.1 Korozní komora

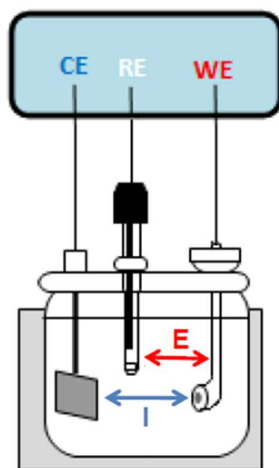
Ke kondenzačnímu testu byla použita korozní komora Climacorr 1000-TL FR. Díky které je možné reprodukovat klimatické podmínky bez ohledu na geografické umístění. Během kondenzačního testu se pomocí snímačů kontroluje teplota, vlhkost, průtok vzduchu při sušící fázi a čistota demineralizované vody. Technická parametry korozní komory jsou uvedeny v tabulce 4.

Tab. 4 Technická specifikace korozní komory [48]

Užitný objem pracovní komory [l]	1076
Rozměry pracovní komory [mm]	1400x830x1037
Teplotní rozsah [°C]	-40 až +80
Rozložení teploty v komoře [°C]	± 0,5
Rozložení vlhkosti v komoře [%]	± 1

### 5.2.2 Potenciostat

Pro stanovení polarizačního odporu a korozní rychlosti byl použit potenciostat Bio logic SP-150. Bližší informace o použitém potenciostatu jsou uvedeny v tabulce 5. Jedná se o zařízení, které mění potenciál kovu (zkoumaného vzorku) zapojeného jako pracovní elektroda (WE) vůči potenciálu referenční elektrody (RE). Jako referenční elektroda byla použita kalomelová elektroda, která se tvoří rtuť pokrytá vrstvou chloridu rtuťného (kalomelu) v roztoku chloridu draselného. Pomocná elektroda (CE) je tvořena platinovým drátkem, který dodává proud do elektrolytu. Schéma zapojení je zobrazeno na obrázku 5-2. Potenciostat je nastavován a řízen pomocí programu EC-Lab. V tomto programu byla naměřená data zaznamenána a následně i analyzována.



Obr. 5-2 Schéma zapojení elektrod v korozní cele [43]

Před začátkem měření je zapotřebí v programu EC-Lab zadat vstupní parametry. Jedná se především o hustotu měřeného materiálu, která má hodnotu pro nástrojovou ocel 7850 [kg.m<sup>-3</sup>]. Kromě hustoty je pro přesnost měření důležitá i ekvivalentní hmotnost materiálu. Dle chemického složení nástrojové oceli dosazeného do vztahu č. 7 byla vypočtena ekvivalentní hmotnost vzorků s hodnotou 26,96 g.cm<sup>-3</sup>. Mezi další volené vstupní parametry patří velikost měřené plochy a druh referenční elektrody.

$$Fe \text{ (ekvivalent)} = \frac{hmot. \% \cdot \text{Valenční číslo}}{\text{Atomová hmotnost}} \quad (7)$$

Tab. 5 Technická specifikace potenciostatu [43]

Proudový rozsah [mA]	0,01 mA až 800 mA
Proudové rozlišení [pA]	760
Rozsah [V]	± 20
Řídící napětí [V]	± 10
Rozlišení napětí [mV]	5
Interval záznamu [μs]	20

### 5.2.3 pH metr

Korozní prostředí pro potenciodynamické zkoušky má podle normy ISO 3160-2 definovanou hodnotu potenciálu vodíku 4,7. Kontrola kyselosti prostředí byla prováděna pomocí přenosného pH metru Milwaukee MW101. Pomocí pH metru lze, na rozdíl od ostatních metod měření, určit s vysokou přesností hodnoty pH prostředí. Měření je založeno na porovnávání mezi referenční elektrodou s definovanou hodnotou elektrodového potenciálu a elektrodovým potenciálem indikační elektrody, který je závislý na obsahu vodíkových iontů. Technická specifikace pH metru je popsána v tabulce 6. [46]

Tab. 6 Technická specifikace pH metru [44]

Rozsah [pH]	0,00 – 14,00
Rozlišení [pH]	0,01
Přesnost měření [pH]	± 0,02
Rozsah teplot měřeného prostředí [°C]	0 – 50
Max. relativní vlhkost [%]	95

## 6 Hodnocení korozních vlastností

### 6.1 Zkoušky v korozní komoře

Během námořní přepravy z Evropy do oblasti jižní Asie a Oceánie může docházet ke kondenzaci vzdušné vlhkosti na povrchu upínačů a následnému koroznímu napadení. První část výzkumu je zaměřena na zjištění korozní odolnosti tepelných upínačů s různou povrchovou úpravou při vystavení střídavým teplotám v atmosféře o vysoké vlhkosti.

Zkouška v korozní komoře byla navržena tak, aby simulovala změny klimatických podmínek v dané oblasti. Parametry cyklického kondenzačního testu jsou uvedeny v tabulce 7. Při přepravě jsou tepelné upínače pokryty olejovým korozním inhibítorem a zabaleny v plastových závitových obalech. Obsahem balení je i silikagelový sáček ke snížení vlhkosti a polyuretanový polštářek s plynným inhibítorem koroze. Obsah balení je zobrazen na obrázku 6-1.



Obr. 6-1 Obsah balení

V korozní komoře proběhly dva kondenzační testy. Prvním test byl proveden za účelem zjištění vlivu tenké vrstvy na korozní odolnost během cyklických změn teploty a vlhkosti. Vzorky s tenkou vrstvou byly porovnávány se vzorky s omílaným povrchem. Právě omílaní povrchu je široce využívanou metodou zpracování u tepelných upínačů.

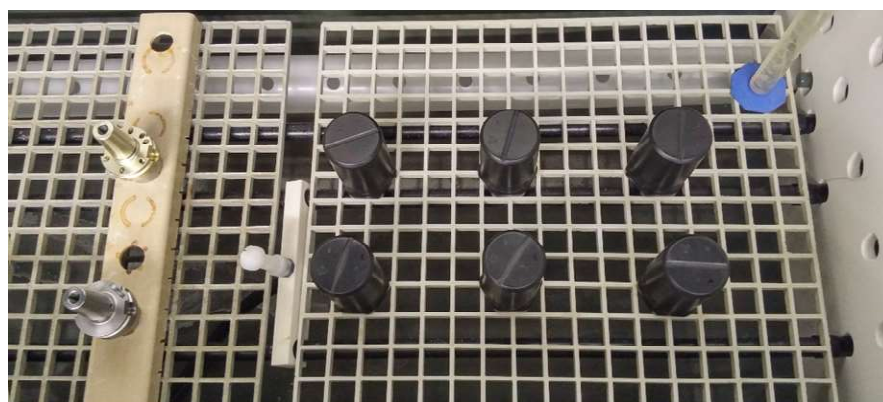
Tab. 7 Parametry korozního kondenzačního testu

Fáze cyklu	Čas	Teplota	Relativní vlhkost
Fáze 1	8 hod	+ 40 °C	>95 %
Fáze 2	16 hod	+ 5 °C	30 %
Počet cyklů	10		

Druhý kondenzační test proběhl kvůli porovnání korozních vlastností u omílaného a kuličkovaného povrchu. Právě kuličkování je často využívanou metodou pro zvýšení životnosti výrobků vnesením tlakového zbytkového napětí do povrchové vrstvy.

### 6.1.1 Hodnocení vlivu tenké vrstvy při kondenzačním testu

Při prvním testu bylo do korozní komory umístěno celkem osm vzorků. Tři zabalené vzorky tenkou vrstvou a tři zabalené vzorky s leštěným povrchem. Pro porovnání stupně ochrany tenké vrstvy ( $R_p$ ) a především stupně změny vzhledu ( $R_A$ ), jenž se týká všech vzorků, bylo do korozní komory umístěno po jednom vybaleném vzorku z každé sady. Umístění vzorků v korozní komoře je vidět na obrázku 6-2. Celkový soupis vzorků je uveden v tabulce 8. Hodnocení vzorků u obou testů probíhalo vizuálně na přítomnost koroze s přihlédnutím k normě ČSN EN ISO 10289.



Obr. 6-2 Rozmístění vzorků v korozní komoře u testu 1

Tab. 8 Značení vzorků, test 1

Vzorek	Povrchová úprava	Zabaleno
1-C	Omílaní	Ano
1-D		Ano
1-E		Ano
1-X		Ne
2-C	Tenká vrstva	Ano
2-D		Ano
2-E		Ano
2-X		Ne

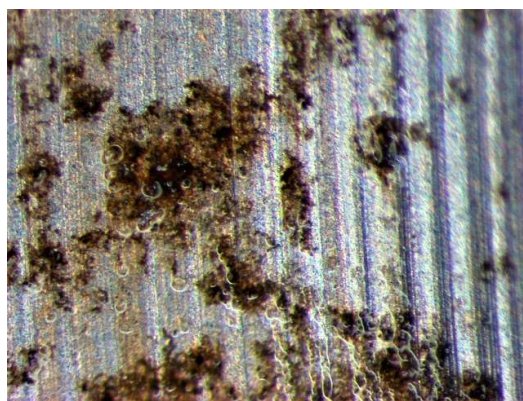
Hodnocení se týkalo stopkové a přírubové části vzorků, ve kterých byly provedeny povrchové úpravy. Kromě toho byla sledována i kondenzace vzdušné vlhkosti na povrchu vzorků. První kontrola korozního napadení byla provedena v polovině testu, tedy po pěti dokončených cyklech (tedy po 120 hod). Během kontroly po této expozici nebyly nalezeny žádné známky

korozního napadení. Zkondenzovaná vlhkost se objevila pouze na vnější straně plastových obalů u všech šesti vzorků. U vybalených pouzder byla zkondenzovaná vlhkost nalezena především na čele stopky a na čele příruby. Po dokončení desátého cyklu (240 hod) byl test ukončen. Stejně jako tomu bylo po polovině testu u všech plastových obalů, byla na vnějším povrchu zkondenzovaná vlhkost, která nijak neovlivnila korozní napadení.

Po rozbalení vzorku 1-C byla pozorováno korozní napadení na čele příruby přilehlé upínací stopky viz obrázek č. 6-3. na obrázku 6-4 je vidět detail popisovaného korozního napadení. Z obrázku je patrné, že se jedná o rovnoměrné korozní napadení. Korozní napadení bylo též nalezeno u závitových děr po obvodu upínací stopky a na vyfrézovaných prohlubních podél příruby. Vzorek 1-D byl korozně napaden na stopce vzorku (obrázek 6-5) a po obvodu příruby ve vyfrézovaných prohlubních.



Obr. 6-3 Korozní napadení vzorku 1-C



Obr. 6-4 Detail korozního napadení vzorku 1-C, zvětšeno 65x



Obr. 6-5 Korozní napadení na upínací stopce vzorku 1-D



Obr. 6-6 Korozní napadení na čele stopky u vzorku 1-E

U vzorku 1-E se objevila korozní napadení na čele upínací stopky a na vnitřní ploše stopky viz obrázky 6-6 a 6-7. Korozní napadení bylo opět pozorováno i po obvodu příruby v oblasti prohlubní, jak je vidět na obrázku 6-8. Vybalený vzorek 1-X byl korozně napaden především vnitřní ploše stopky (obrázek 6-9). Na obou vybalených vzorcích byla dobře patrná místa, kde dochází



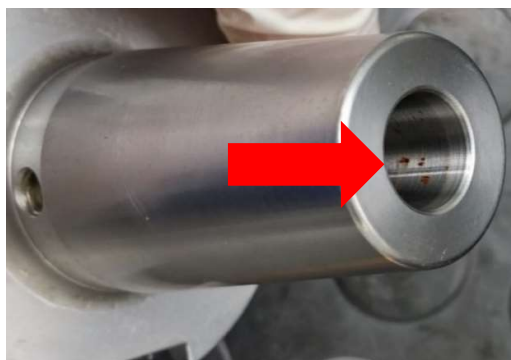
ke kondenzaci vzdušné vlhkosti a následnému hromadění vzniklé kapaliny. Místa kondenzace vzdušné vlhkosti jsou vidět na obrázku č. 6-10.



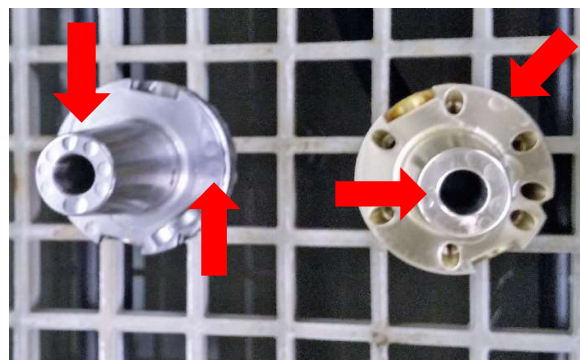
Obr. 6-7 Koroze funkční plochy, vzorek 1-E



Obr. 6-8 Koroze v prohlubni na přírubě, vzorek 1-E

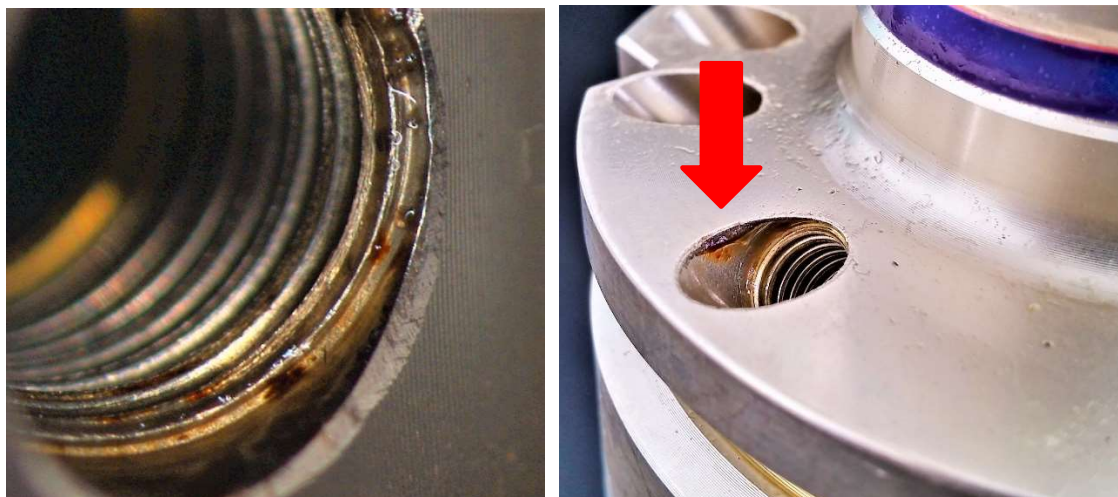


Obr. 6-9 Koroze funkční plochy, vzorek 1-X



Obr. 6-10 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku 1-X (vlevo) a 2-X (vpravo)

Kontrola vzorků 2-C a 2-D prokázala drobné korozní napadení u závitových děr na přírubě. Detail korozního napadení je zobrazen na obrázku 6-11. Vzorek 2-E byl bez známek korozního napadení. U žádného ze šesti zabalených vzorků nebyla přítomna zkondenzovaná vzdušná vlhkost. Vzorek 2-X byl lokálně napaden u jedné ze závitových děr po obvodu příruby, jak je zobrazeno na obrázku 6-12. Při hodnocení stupně ochrany a stupně změny vzhledu nebylo bráno v potaz stopové korozní napadení závitových děr, vyskytujících se u zabalených vzorků. Důvodem je problematické posuzování tohoto druhu vady, norma doporučuje dohodu o postupu mezi odběratelem a dodavatelem. Shrnutí výsledků z prvního testu je sepsáno v tabulce 9. Bodová škála hodnocení stupně ochrany ( $R_p$ ) a změny vzhledu ( $R_A$ ) má rozsah 0 až 10, přičemž stupeň 10 znamená, že je výrobek bez vad a stupeň 0 vyjadřuje napadenou plochu větší než 50 %.



Obr. 6-11 Koroze u závitové díry, vzorek 2-D

Obr. 6-12 Koroze u závitové díry, vzorek 2-X

Tab. 9 Vyhodnocení kondenzační testu 1

Vzorek	Korozní napadení	$R_p/R_A$	Popis napadení	Zkondenzovaná vlhkost
1-C	Ano	8/-	Rovnoměrné korozní napadení	Ne
1-D	Ano	9/-	Rovnoměrné korozní napadení	Ne
1-E	Ano	8/-	Rovnoměrné korozní napadení	Ne
1-X	Ano	8/-	Koroze funkční plochy	Ano
2-C	Ano	10/10	Koroze u závitové díry	Ne
2-D	Ano	10/10	Koroze u závitové díry	Ne
2-E	Ne	10/10	Bez korozního napadení	Ne
2-X	Ano	10/10	Koroze u závitové díry	Ano

### 6.1.2 Hodnocení vlivu povrchového zpracování na korozní odolnost

Parametry kondenzačního testu v korozní komoře zůstaly stejné jako v předchozím případě. Celkem bylo testováno šest vzorků. Tři vzorky s omílaným povrchem a tři vzorky s kuličkováním povrchem. Seznam vzorků je zobrazen v tabulce 10. Vzorky neměly žádná preventivní protikorozní opatření, jako např. inhibitor koroze nebo silikagelový sáček. Rozmístění vzorků během kondenzačního testu je zobrazeno na obrázku 6-13.



Obr. 6-13 Rozmístění vzorků v korozní komoře u testu 2

Tab. 10 Značení vzorků, test 2

Vzorek	Povrchová úprava	Zabaleno
O-1	Omíláno	Ne
O-2		Ne
O-3		Ne
K-1	Kuličkováno	Ne
K-2		Ne
K-3		Ne

Cyklický kondenzační test probíhal dle parametrů z tabulky 7. Z důvodu absence protikorozních opatření byl interval kontrol zkrácen na 48 hod. (2 cykly). Již při první kontrole se objevilo znatelné korozní napadení u všech pouzder, a proto byl test ukončen. Z prvního pohledu bylo patrné, že obě sady vzorků vykazují odlišnou kondenzaci vzdušné vlhkosti. Vzorky O1 až O3 měly po celém povrchu drobné kapky kondenzátu. Na rozdíl od vzorků K1 až K3, u kterých byl kondenzát nahromaděn především na čele stopkové části a čele příruby. Rozdíl v kondenzaci je patrný z obrázků 6-14 a 6-15.

Hodnocení korozního napadení vzorků bylo zaměřeno na stopkovou část, kde byla provedena povrchová úprava. Všechny vzorky vykazovaly nejvyšší korozní napadení na čele stopky. Fotodokumentace korozního napadení vzorků je zobrazena na obrázcích 6-16 až 6-19. Stupně korozního napadení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 11.





Obr. 6-14 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku  
K-1



Obr. 6-15 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku  
O-1



Obr. 6-16 Porovnání korozního napadení na  
čele stopky, vzorek K-2



Obr. 6-17 Porovnání korozního napadení na  
čele stopky, vzorek O-2



Obr. 6-18 Porovnání korozní napadení  
upínací stopky, vzorek K-2



Obr. 6-19 Porovnání korozní napadení  
upínací stopky, vzorek O-2

Tab.11 Vyhodnocení kondenzační testu 2

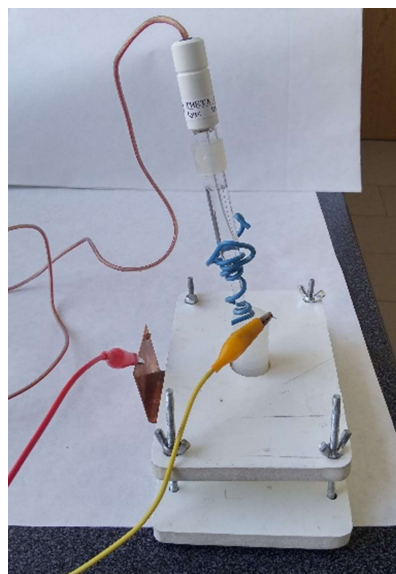
Vzorek	Korozní napadení	Stupeň ochrany $R_p$	Arit. průměr
O-1	Ano	7	6,33
O-2	Ano	7	
O-3	Ano	5	
K-1	Ano	4	4,67
K-2	Ano	5	
K-3	Ano	5	

## 6.2 Potenciodynamické zkoušky

Potenciodynamické zkoušky byly provedeny na třech vzorkách, odebraných ze stopkové části nezabalených vzorků po dokončení kondenzačních testů v korozní komoře. Soupis vzorků je uveden v tabulce 12. Odebrané vzorky měly prstencový tvar, jejich provedení je uvedeno na obrázku 6-20. Měření probíhala v korozní cele, ke které byly připojeny elektrody potenciostatu. Zapojení elektrod ke korozní cele je zobrazeno na obrázku 6-21. Na každém vzorku byla provedena tři měření s posunem o  $120^\circ$ . Měřená plocha u vzorku PVDX má obsah  $72,55 \text{ mm}^2$ , u vzorku K a O je obsah  $58,95 \text{ mm}^2$ . Korozní prostředí, které plní funkci elektrolytu, je tvořeno uměle připravených lidským potem dle ISO 3160-2 s pH 4,7. Chemické složení je uvedeno v tabulce 13. Kontrola hodnoty pH byla prováděna před každým měřením pomocí pH metru.



Obr. 6-20 Ukázka vzorku PVDX



Obr. 6-21 Korozní cela s připojenými elektrodami

Tab. 12 Povrchové úpravy vzorků

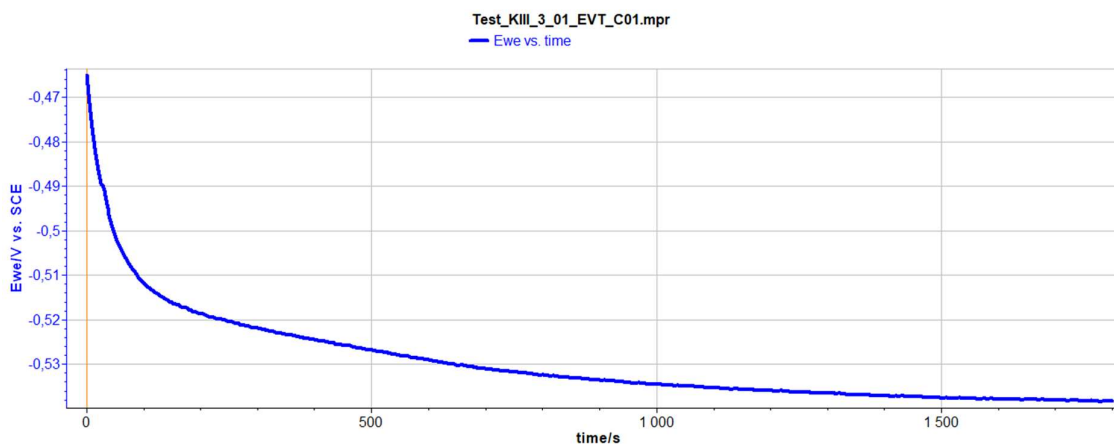
Vzorek	Povrchová úprava			
	PVD	Omílání	Kuličkování	Leštění
PVDX	Ano	Ano	-	-
O	-	Ano	-	Ano
K	-	-	Ano	-

Tab. 13 Chemické složení elektrolytu

Sloučenina	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	Kys. octová	Kys. mléčná	H <sub>2</sub> O
Obsah [g/L]	20	17.5	5	5	Báze

### 6.2.1 Měření samovolného korozního potenciálu

První měření korozních vlastností bylo zaměřeno na zjištění samovolného korozního potenciálu vzorků vzhledem k referenční elektrodě. Ke zjištění potřebné doby pro ustálení korozního potenciálu vůči referenční elektrodě, bylo provedeno několik zkušebních měření. Z dosažených výsledků byla zvolena optimální doba měření 30 minut. Průběh měření u korozního potenciálu vzorku K je vidět na grafu (obrázek 6-22), kde na ose X je zobrazen časový průběh v sekundách a osa Y reprezentuje korozní potenciál ve srovnání s referenční elektrodou.



Obr. 6-22 Graf ustálení korozního potenciálu, vzorek K

Ze získaných výsledků měření uvedených v tabulce 14 vyplývá, že bez ohledu na povrchovou úpravu nebo stupeň korozního napadení z předchozího testování hodnota samovolného korozního potenciálu osciluje okolo -0,5 V. Důvodem toho je dominantní vliv základního materiálu, který je u všech vzorků stejný.

Tab. 14 Hodnoty samovolného korozního potenciálu  $E_{cor}$

Potenciál $E_{cor}$ [V vs Ref]			
	Vzorek PVDX	Vzorek O	Vzorek K
Měření A	-0,515	-0,486	-0,5
Měření B	-0,493	-0,492	-0,499
Měření C	-0,494	-0,518	-0,538
Arit. průměr	-0,501	-0,499	-0,512

### 6.2.2 Měření korozních vlastností lineární polarizací

U druhého měření korozních vlastností pomocí potenciostatu byla provedena lineární polarizace na stejných vzorcích jako u měření korozního potenciálu. Cílem tohoto měření bylo získat hodnoty korozního potenciálu, polarizačního odporu a korozního proudu. Při měření byla zaznamenávána a hodnocena závislost potenciálu na měnícím se proudu, který prochází vzorkem. Oblast měření byla nadefinovaná samovolným korozním potenciálem vzorku s rozpětím  $\pm 25$  mV. Na obrázku č. 6-23 je zobrazena křivka lineární polarizace u vzorku O. Pomocí extrapolace této křivky byl v programu EC-LAB vypočítán polarizační odpor dle vztahu (1)

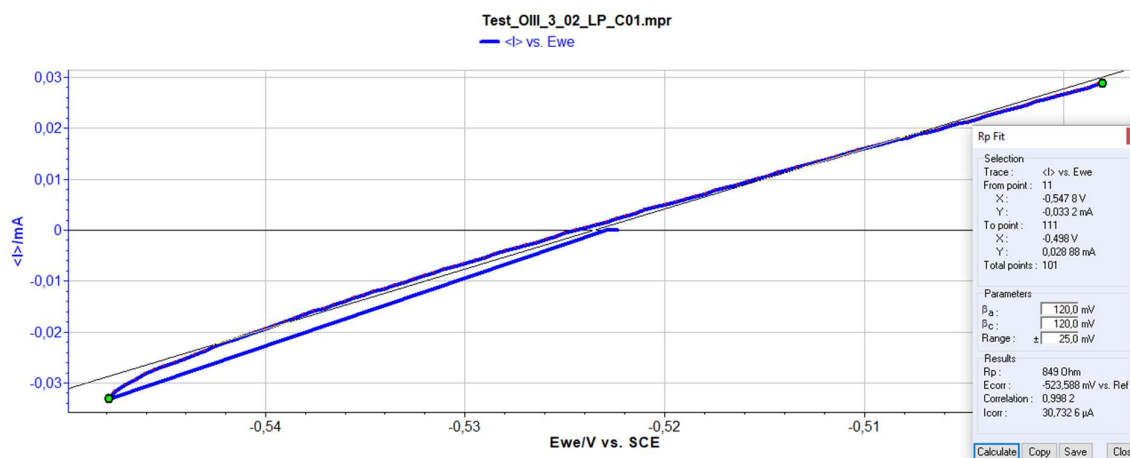
$$R_p = \frac{dE}{dI} \quad (8)$$

Kde:

$R_p$  je polarizační odpor  $[\Omega]$

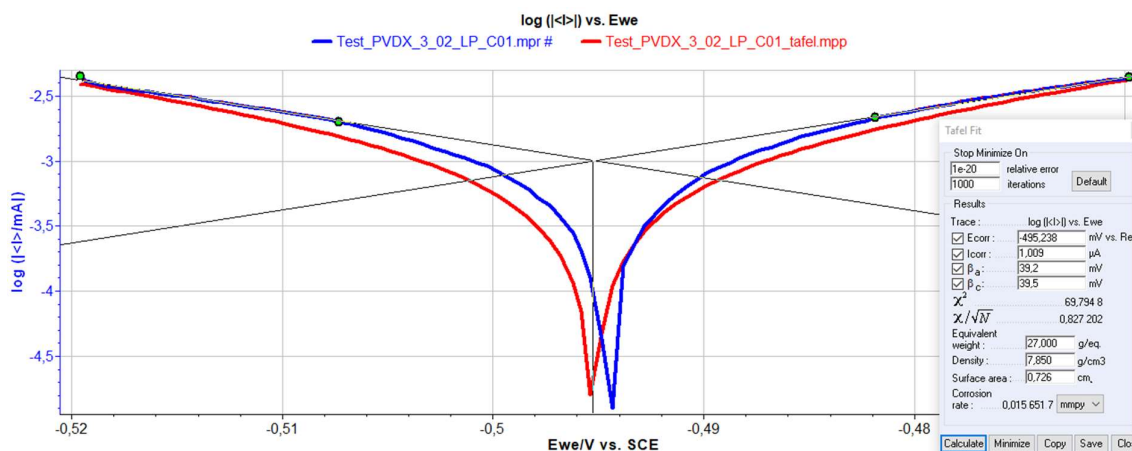
E potenciál  $[V]$

I korozní proud  $[A]$



Obr. 6-23 Křivka lineární polarizace elektrody zapojené jako vzorek O

Korozní rychlost byla vypočtena ze závislosti korozního potenciálu na proudu v logaritmických hodnotách. Oblast záznamu měření byla definována korozním potenciálem s rozpětím  $\pm 25$  mV. Sestrojený graf pro vzorek PVDX je zobrazen na obrázku č. 6-24. Levá klesající část grafu znázorňuje katodickou oblast polarizace a pravá rostoucí část reprezentuje anodickou oblast polarizace. Při měření průběhu katodické a anodické polarizace je zapotřebí minimalizovat opačný děj. Toho je docíleno zvýšením polarizace od samovolného korozního potenciálu o  $\pm 250$  mV. V oblasti vyšší polarizace mají křivky takřka lineární průběh, který je na grafu vyznačen zelenými body. Použitím táfelových směrnic (červená křivka) vycházejících z lineární oblasti byla vypočítána korozní rychlost definovaná rozměrovým úbytkem za jednotku času. [45]



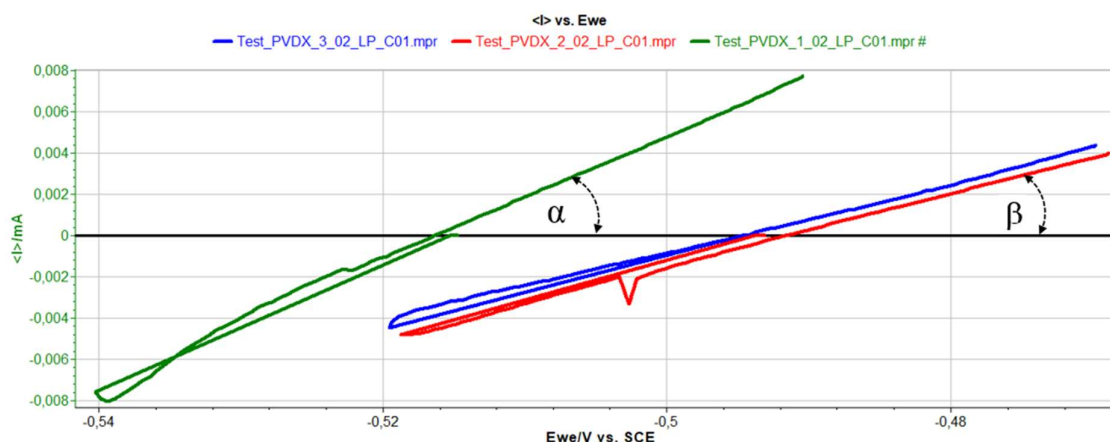
Obr. 6-24 Závislost korozního potenciálu na proudu v logaritmických hodnotách u vzorku PVDX (modrá křivka) s výpočtem korozní rychlosti z Tafelových směrnic (červená křivka)

### 6.2.2.1 Korozní vlastnosti povrchu s tenkou vrstvou

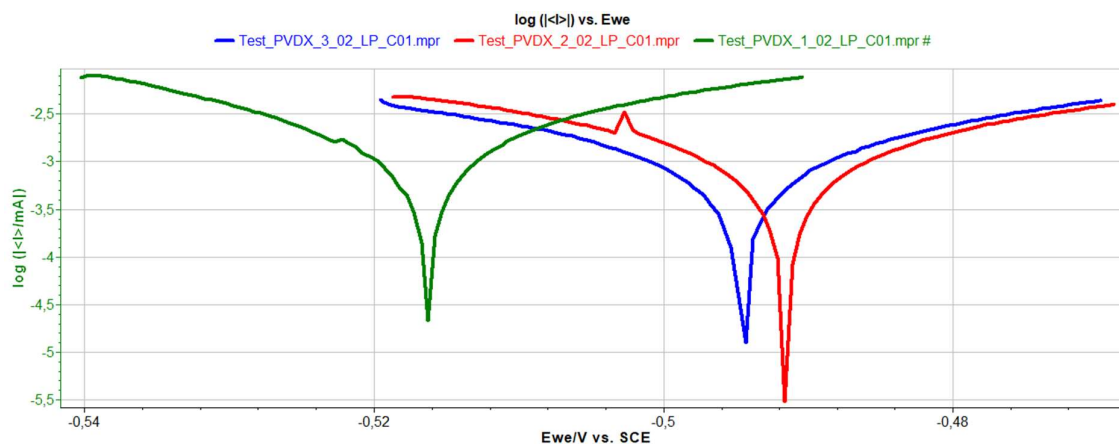
V následujícím obrázku č. 6-25 jsou zobrazeny křivky lineární polarizace zobrazující závislost korozního potenciálu na měnícím se proudu na vzorku PVDX. Zelená křivka popisuje první měření, červená křivka zobrazuje druhé měření a modrá křivka náleží třetímu měření. Křivky z druhého a třetího měření mají podobný průběh, čemuž odpovídají i výsledky v tabulce 15. Sklon křivky určuje hodnotu korozního proudu. Zelená křivka svírá s osou korozního potenciálu největší úhel, a proto je i její korozní proud nejvyšší.

Na obrázku č. 6-26 je vidět porovnání lineárních polarizačních křivek v semilogaritmických souřadnicích. Z jednotlivých křivek byla následně vypočtena korozní rychlost u jednotlivých měření.





Obr. 6-25 Křivky lineární polarizace u vzorku PVDX



Obr. 6-26 Porovnání závislostí korozního potenciálů na proudu u vzorku PVDX

V tabulce 15 jsou uvedeny výsledné hodnoty z jednotlivých měření lineární polarizace na vzorku PVDX. Z jednotlivých měření byl vypočítán aritmetický průměr, ze kterého vychází referenční hodnoty polarizačního odporu  $3621 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a korozní rychlosti  $0,019 \text{ mm/rok}$ . Další sledovaným parametrem byl korozní proud s průměrnou hodnotou  $5,64 \mu\text{A}$ .

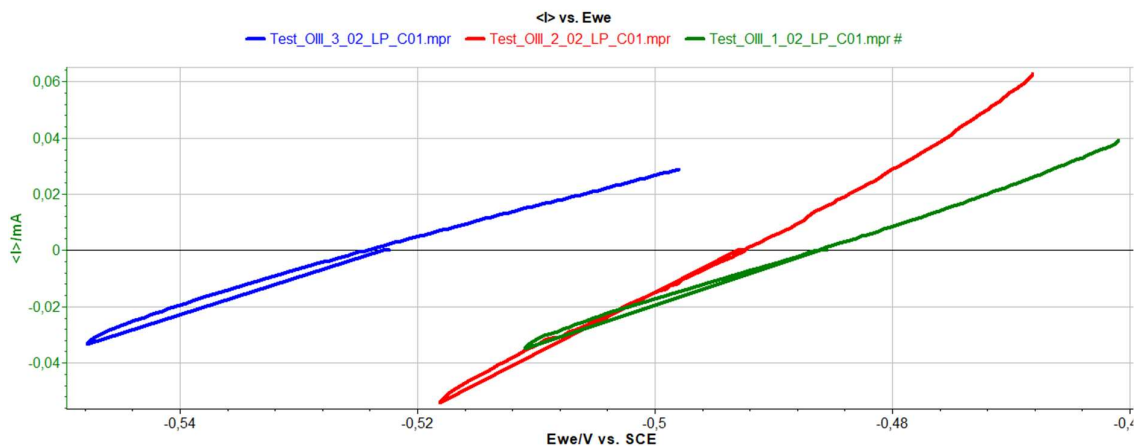
Tab. 15 Korozní vlastnosti vzorku PVDX

Měření	$I_{cor} [\mu\text{A}]$	$R_p [\Omega]$	$R_p [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	Kor. rychl. [mm/rok]
1	7,99	3 266	2369	0,023
2	4,68	5 575	4045	0,018
3	4,25	6 132	4449	0,016
Arit. průměr	<b>5,64</b>	<b>4 991</b>	<b>3621</b>	<b>0,019</b>

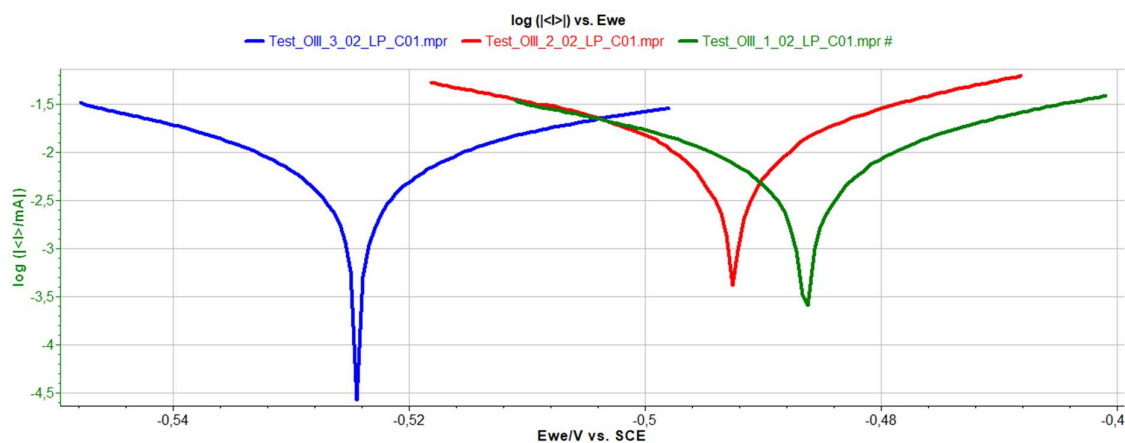
### 6.2.2.2 Korozní vlastnosti omílaného povrchu

Dalším vzorkem, na kterém byla pomocí potenciostatu měřena lineární polarizace, je vzorek s omílaným povrchem. Obrázek č. 6-27 zobrazuje výsledné křivky provedených měření

na vzorku O, kde na osách X a Y jsou vyneseny závislosti korozního potenciálu na měnícím se proudu. Barvy křivek odpovídají jednotlivým měřením, tak jako v předchozím případě. Průběhy lineární polarizace v semilogaritmických souřadnicích jsou vidět na obrázku č. 6-28.



Obr. 6-27 Křivky lineární polarizace u vzorku O



Obr. 6-28 Porovnání závislostí korozních potenciálů na proudu u vzorku O

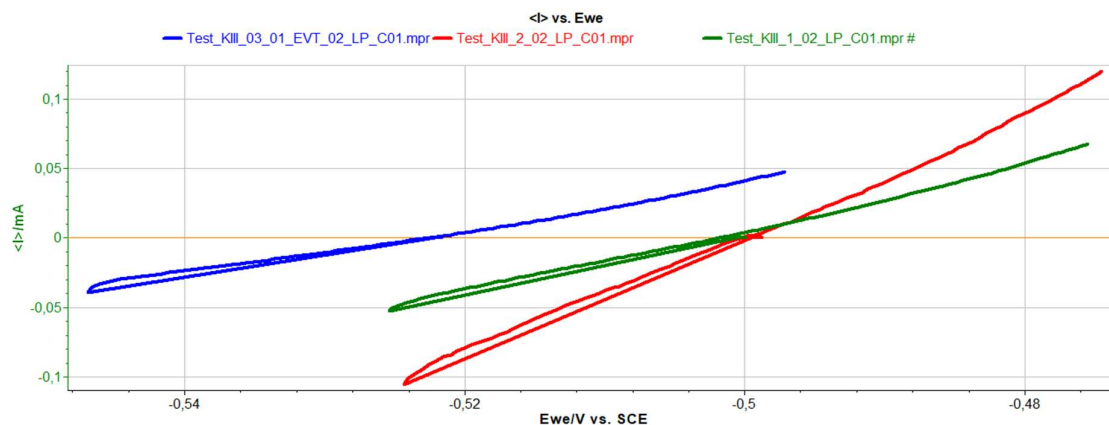
Výsledné hodnoty lineární polarizace vzorku O jsou sepsány do tabulky 16. Aritmetické průměry měřených veličin vychází u polarizačního odporu  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , hodnota korozní rychlosti je rovna  $0,178 \text{ mm/rok}$  a korozní proud má hodnotu  $41,27 \mu\text{A}$ .

Tab. 16 Korozní vlastnosti vzorku O

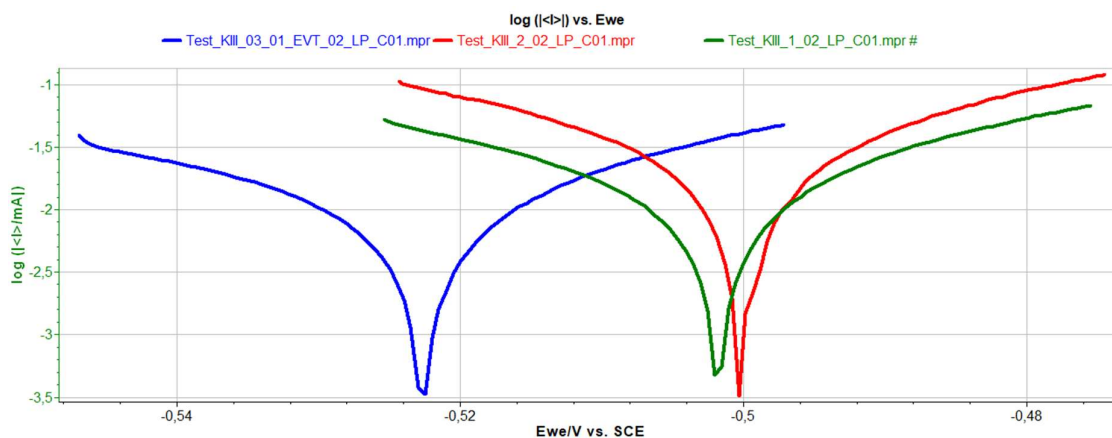
Měření	I <sub>cor</sub> [ $\mu\text{A}$ ]	R <sub>p</sub> [ $\Omega$ ]	R <sub>p</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Kor. rychl. [mm/rok]
1	35,70	731	431	0,151
2	57,38	455	268	0,246
3	30,73	849	500	0,138
Arit. průměr	<b>41,27</b>	<b>678</b>	<b>400</b>	<b>0,178</b>

### 6.2.2.3 Korozní vlastnosti kuličkovaného povrchu

Poslední potenciodynamické měření korozních vlastností pomocí lineární polarizace proběhlo na vzorku K s kuličkovaným povrchem. Polarizační křivky s korozním potenciálem na ose X a proudem na ose Y jsou zobrazeny na obrázku č. 6-29 s rovnoměrnou stupnicí a na obrázku č. 6-30 se semilogaritmickou stupnicí.



Obr. 6-29 Křivky lineární polarizace u vzorku K



Obr. 6-30 Porovnání závislosti korozních potenciálů na proudu u vzorku K

Výsledky měření vzorku K jsou uvedeny u tabulce 17. Průměrná velikost polarizačního odporu je  $258 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Průměrná korozní rychlost má hodnotu  $0,281 \text{ mm/rok}$  a korozní proud vychází  $70,02 \mu\text{A}$ .

Tab. 17 Korozní vlastnosti vzorku K

Měření	$I_{cor}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Kor. rychl. [mm/rok]
1	59,05	442	261	0,219
2	109,67	238	140	0,453
3	41,35	631	372	0,171
Arit. průměr	<b>70,02</b>	<b>437</b>	<b>258</b>	<b>0,281</b>



### 6.3 Korozní odolnost při vyšších teplotách

Během svého životního cyklu jsou tepelné upínače vystaveny mnohačetné výměně nástroje. Výměna jednoho nástroje za druhý probíhá ohřátím stopky upínače pomocí indukční cívky, která krátkodobě ohřeje povrch pouzdra na teplotu okolo 250 °C. Díky teplotní roztažnosti lze do tepelného upínače upnout nástroj nebo jej vyjmout. Následně je na tepelný upínač nasazen chladicí adaptér, který během několika desítek sekund ochladí stopku tepelného upínače na pokojovou teplotu. Vliv cyklických změn teploty na korozní odolnost povrchu tepelných upínačů je další částí experimentu.

Hodnocení korozní odolnosti při cyklickém ohřívání a chlazení bylo provedeno na čtyřech vzorcích. U prvního páru vzorků 1-A a 1-B byl povrch omílaný. Druhý pár vzorků 2-A a 2-B měl povrch s nadeponovanou tenkou vrstvou. Povrchové úpravy byly shodné jako v předchozí kapitole. Použité vzorky jsou vidět na obrázku 6-31. Celkem bylo provedeno sto cyklů upnutí a vyjmutí nástroje u každého vzorku. Průběžná kontrola byla prováděna vždy po deseti cyklech. Hodnocení přítomnosti koroze u průběžných testů probíhalo vizuálně s přihlédnutím k normě ČSN EN ISO 10289. Po dokončení sta cyklů výměny nástrojů byly ze vzorků odebrány části upínací stopky pro další vyhodnocení. Předmětem vizuálního hodnocení vzorků byla stopková část, která je během upnutí nástroje vystavena největšímu tepelnému ovlivnění.



Obr. 6-31 Ukázka vzorků pro upínací test

Ani po dokončení sta cyklů výměny nástroje nebyla vizuální kontrolou nalezena žádná korozně napadená místa. U vzorků 1-A a 1-B se po prvním upnutí nástroje objevily popouštěcí barvy, jak je vidět na obrázku 6-32. Konečný vzhled vzorků je zobrazen v následujících obrázcích 6-33 až 6-36. Na obrázcích je patrný rozdíl ve vzhledu stopky testovaných vzorků, kde vzorky 1-A a 1-B vykazují vyšší stupeň opotřebení.



Obr. 6-32 Popouštěcí barvy po prvním cyklu, vzorek 1-A



Obr. 6-33 Vzorek 1-A po 100 cyklech



Obr. 6-34 Vzorek 1-B po 100 cyklech



Obr. 6-35 Vzorek 2-A po 100 cyklech



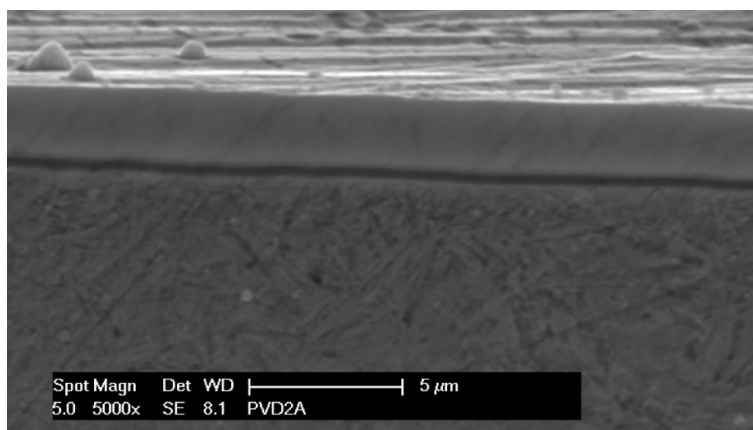
Obr. 6-36 Vzorek 2-B po 100 cyklech

Po dokončení cyklického upínání bylo z každého vzorku odebráno čelo stopky a prstencová část ve vzdálenosti 20 až 25 mm od původního čela stopky. Odebrané části ze vzorků jsou zobrazeny na obrázku 6-37. Další vyhodnocení bylo provedeno pomocí světelné a elektronové mikroskopie.

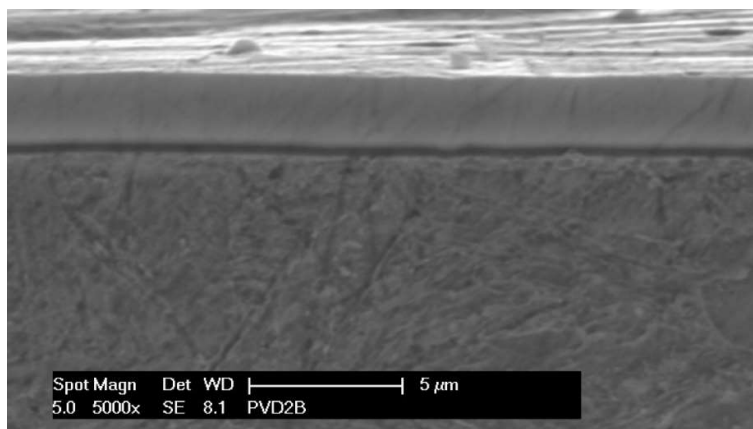


Obr. 6-37 Odebrané části vzorků pro světelnou a elektronovou mikroskopii

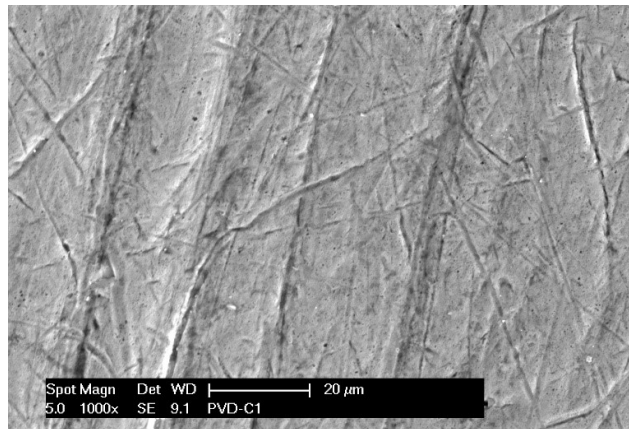
Kontrola přítomnosti korozního napadení byla nejprve provedena pomocí světelné mikroskopie. Poté následovalo zkoumání odebraných částí na skenovacím elektronovém mikroskopu. Během pozorování nebyly nalezeny žádné známky koroze. Tenká vrstva na vzorcích 2-A a 2-B zůstala kompaktní bez známek fyzikálně-chemického poškození, jak je vidět na obrázku 6-38 a 6-39. Následující obrázek 6-40 zobrazuje povrch čela stopky u vzorku 1-A. Na povrchu jsou patrné pouze stopy po mechanickém zpracování a opotřebení.



Obr. 6-38 Detail tenké vrstvy, vzorek 2A



Obr. 6-39 Detail tenké vrstvy, vzorek 2B



Obr. 6-40 Povrch čela stopky, vzorek 1-A

## 7 Diskuse výsledků

V experimentální části diplomové práce byl hodnocen přínos tenké vrstvy nanostrukturovaného systému ZrN/TiAlN nanosenou metodou PVD ke zvýšení korozní odolnosti oproti standardní povrchové úpravě u tepelných upínačů omíláním. Zároveň bylo provedeno porovnání korozních vlastností dvou mechanických úprav povrchu po obrábění, a to omíláním a kuličkování. Obě metody jsou využívány buď jako předdepoziční proces nebo finální metoda úpravy povrchu.

Korozní odolnost byla zkoumána a hodnocena na základě tří testů. První test simuloval námořní přepravu do jižní Asie, při které jsou příhodné podmínky ke kondenzaci vzdušné vlhkosti. Další dva testy byly zaměřeny na korozní odolnost při vystavení povrchu tepelných upínačů lidskému potu a korozní odolnosti během upínání nástrojů.

### 7.1 Výsledky kondenzačních testů

Provedené korozní testy před začátkem experimentu prokázaly, že použitý plastový závitový obal u tepelných upínačů zajišťuje dostatečnou ochranu před průnikem okolní vlhkosti. Z tohoto důvodu byly testované vzorky tepelných upínačů podrobeny kondenzačnímu testu.

První kondenzační test porovnával korozní odolnost zabalených tepelných upínačů. Porovnávány byly tři upínače s tenkou vrstvou a tři upínače s omíláním. Po ukončení expozice v korozní komoře (trvajících 240 hod) zůstal bez známek koroze pouze vzorek 2-E. Zabalené vzorky s tenkou vrstvou 2-C a 2-D zkorodovaly v závitových dírách po obvodu příruby. Důvodem korozního napadení je pravděpodobně zhoršená kvalita deponované tenké vrstvy v této oblasti. Zároveň je v závitových dírách vyšší pravděpodobnost kondenzace vzdušné vlhkosti, díky příhodnému tvaru, a umístění na čele příruby, kde bylo pozorováno nejvíce kondenzátu. Čtvrtý tepelný upínač s tenkou vrstvou 2-X byl v korozní komoře vybalený, obsahoval tedy pouze olejový inhibitor koroze. Stejně jako u zabalených vzorků se korozní napadení vyskytovalo pouze v oblasti závitových děr. U vzorků tepelných upínačů s omíláním povrchem se korozní napadení vyskytovalo nejen u závitových děr. Napadení bylo pozorováno na čele stopky, příruby, po vnitřním a vnějším obvodu stopky, a také v prohlubních po obvodu příruby. Vybalený vzorek 1-X byl podle předpokladů také korozně napaden.

Z obou vybalených vzorků bylo dobře patrné, hromadění kondenzátu na vodorovných plochách. Odkud kondenzát natekl i do přilehlých prohlubní a závitových děr. Přítomnost kondenzátu nebyla pozorována ani v jednom uceleném balení, ovšem korozně napadená místa odpovídají oblastem s nahromaděným kondenzátem u vybalených vzorků.

Druhý kondenzační test proběhl kvůli porovnání korozního napadení u vzorků s kuličkováným povrchem a klasickým omíláním povrchem. Vzorky bez korozních inhibitorů byly vystaveny expozici v korozní komoře po dobu 48 hod. U vzorků s kuličkováným povrchem K-1 až K-3 se zkondenzovaná vlhkost nahromadila na vodorovných plochách čela stopky a čela příruby. Z množství nahromaděného kondenzátu na čele příruby a koroznímu napadení po obvodu stopky lze usuzovat, že zkondenzovaná vlhkost po obvodu stopky postupně stékala a hromadila se právě na čele příruby. Vzhledem k poloze vzorků v korozní komoře a jejich tvaru jde

o nejprůzračnější místo pro hromadění kondenzátu. V těchto místech bylo zároveň největší korozní napadení. Na rozdíl od vzorků O-1 až O-3, kde kapky kondenzátu rovnoměrně pokrývaly omílaný povrch. Důvodem odlišné kondenzace na povrchu stopky je rozdílná povrchová drsnost vzniklá po kuličkování a omílení. Kuličkové vzorky mají v porovnání s omílaným povrchem vyšší drsnost. Právě vyšší drsnost povrchu v tomto případě vede k nárůstu smáčivosti a vzhledem k tvaru stopky i k odtoku kondenzátu na čelo příruby. Z druhého testu je patrné, že ke koroznímu napadení dochází v místech hromaděného kondenzátu a bezprostředním okolí, kam mohl kondenzát stéct.

Hlavním důvodem druhého testu bylo porovnat velikost korozního napadení na kuličkové a omílané ploše. Z výsledků vyplývá, že vzorky tepelných upínačů s kuličkováním povrchem dosahují nižšího stupně ochrany i přes nižší výskyt kondenzátu v hodnocené oblasti. Průměrná hodnota stupně ochrany u kuličkových vzorků je 4,67. Průměrná hodnota stupně ochrany omílaných vzorků vychází 6,33. Vyšší korozní napadení na kuličkových vzorcích je pravděpodobně zapříčiněno vyšší povrchovou energií, vnesenou během povrchové úpravy, díky vyšší povrchové energii se povrch tepelných upínačů snadněji pokryje korozními produkty. Zároveň mají vzorky s kuličkováním povrchem větší plochu povrchu zapříčiněnou vyšší drsností.

## 7.2 Výsledky potenciodynamických zkoušek

Klesající průběh ustálení korozních potenciálů u zkoumaných vzorků vypovídá o tom, že si materiál nevytváří ochrannou pasivační vrstvu, naopak se rozpouští. Z měření samovolného korozního potenciálu vyplývá, že tenká vrstva u vzorku PVDX nemá vliv na výslednou hodnotu korozního potenciálu. Po provedení lineární polarizace na všech vzorcích je patrné, že na vzorku PVDX s omílaným povrchem a nadeponovanou tenkou vrstvou byl naměřen největší polarizační odpor  $3621 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Hodnota polarizačního odporu je přímým ukazatelem korozní odolnosti materiálu. Čím je hodnota polarizačního odporu větší, tím lepší má materiál korozní odolnost. Velikost polarizačního odporu u vzorků O a K s omílaným, respektive kuličkováním povrchem je řádově nižší. Při porovnání vzorků O a K byl polarizační odpor vzorku O takřka o třetinu vyšší než u vzorku K výsledné průměrné hodnoty korozních vlastností jsou uvedeny v tabulce 18.

Z platnosti Ohmova zákona vyplývá přímá úměrnost mezi polarizačním odporem a korozním proudem, kdy s nárůstem korozního proudu klesá polarizační odpor. Proto u vzorku PVDX vychází nejnižší korozní proud  $5,64 \mu\text{A}$ , a naopak u kuličkování povrchu je korozní proud nejvyšší  $70,02 \mu\text{A}$ .

Hodnotám polarizačního odporu a korozního proudu odpovídají i výsledné korozní rychlosti. Nejvyšší korozní rychlost  $0,281 \text{ mm/rok}$  byla vypočítána u kuličkování povrchu vzorku K, který má tedy i nejnižší korozní odolnost. Naopak nejnižší hodnotu korozní rychlosti  $0,019 \text{ mm/rok}$  má vzorek PVDX s tenkou vrstvou.

Tab. 18 Průměrné hodnoty korozních vlastností

Vzorek	I <sub>cor</sub> [μA]	R <sub>p</sub> [Ω]	R <sub>p</sub> [Ω·cm <sup>2</sup> ]	Kor. rychl. [mm/rok]
PVDX	5,64	4 991	3621	0,019
O	41,27	678	400	0,178
K	70,02	437	258	0,281

### 7.3 Korozní odolnost při vyšších teplotách

V poslední části experimentu byla zkoumána korozní odolnost při cyklickém tepelném upínání nástroje. Testovány byly dva vzorky upínačů s tenkou vrstvou a dva vzorky upínačů s omílaným povrchem. Během experimentu nedošlo ani u jednoho ze čtyř sledovaných vzorků ke koroznímu napadení. Během experimentu bylo provedeno celkem sto cyklů výměny nástroje u každého vzorku. Z následného vyhodnocování povrchu nevyvstaly žádné náznaky toho, že by se při zvýšení počtu cyklů začalo objevovat korozní napadení.

## Závěr

Náplní této diplomové práce bylo zjištění přínosu tenké vrstvy na tepelných upínačích z hlediska korozní odolnosti při vystavení různým korozním prostředím. Konkrétně se jednalo o nanostrukturovaný systém ZrN/TiAlN, který byl porovnáván s konvenční povrchovou úpravou tepelných upínačů omíláním. Práce se zabývá i vlivem povrchových úprav omíláním a kuličkováním na korozní odolnost.

V rešeršní části byly shrnuty teoretické principy koroze a protikorozní ochrany. Zvláštní pozornost byla věnována povrchovým úpravám pomocí kovových povlaků nanesených metodou fyzikální depozice. Z důvodu využití této metody při výrobě tenkých vrstev u tepelných upínačů. V následující části se rešerše věnovala vlivu stavu povrchu na korozní odolnost. Se zaměřením na reakce na fázovém rozhraní a vlivu deformace na korozní odolnost. Poslední části rešerše je věnována dosavadním poznatkům v korozní odolnosti tenkých vrstev nanesených metodou PVD.

V experimentální části byly provedeny tři korozní testy. Výsledky kondenzačního testu dokazují, že tenká vrstva má prokazatelný vliv na zvýšení korozní odolnosti při vystavení povrchu zkondenzované vzdušné vlhkosti. Zároveň bylo zjištěno, že tenká vrstva v oblasti závitových děr vykazuje nižší stupeň ochrany než na zbytku povrchu. Z porovnání korozní odolnosti povrchových úprav omíláním a kuličkováním vychází lépe proces omílaní.

Ve druhé části experimentu byla provedena potenciodynamická měření, kde jako korozní prostředí byl použit uměle připravený lidský pot. Z dosažených výsledků je patrný několikanásobný rozdíl v korozní rychlosti a polarizačním odporu mezi vzorky s tenkou vrstvou v porovnání se vzorky s omílaným povrchem a kuličkovaným povrchem. Z rozdílů ve sledovaných korozních vlastnostech vychází jednoznačné zvýšení korozní odolnosti u vzorků s tenkou vrstvou.

Poslední část experimentu byla zaměřena na korozní odolnost při cyklickém tepelném upínání nástrojů. Experimentem bylo prokázáno, že přítomnost tenké vrstvy nemá vliv na zvýšení korozní odolnosti při upínání nástroje, ale pouze zachová estetičnost.



## Seznam obrázků

Obr. 1-1 Charakter oxidické vrstvy v závislosti na hodnotě.....	12
Obr. 1-2 Příklad koroze nízkouhlíkové oceli ve vodě [24] .....	13
Obr. 1-3 Mechanismus koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým [15].....	15
Obr. 2-1 Schéma procesu odpařování [4] .....	19
Obr. 2-2 Schéma procesu naprašování [9].....	21
Obr. 2-3 Schéma magnetonového naprašování [12] .....	21
Obr. 2-4 Schéma procesu iontového plátování [10].....	22
Obr. 3-1 Schéma působení meziatomových sil uvnitř materiálu [19].....	24
Obr. 3-2 Schéma působení meziatomových sil na povrchu [19] .....	24
Obr. 3-3 Standartní mezirovinná vzdálenost [19] .....	25
Obr. 3-4 Ukázka relaxace povrchu [19] .....	25
Obr. 3-5 Schéma adsorpce [25].....	25
Obr. 3-6 Schématické znázornění zbytkových napětí I., II. a III. druhu u jednofázového polykrystalického materiálu [23] .....	27
Obr. 4-1 Vliv nečistoty na depozici vrstvy [30].....	29
Obr. 4-2 Ukázka makropóru ve vrstvě TiAlN [30].....	29
Obr. 4-3 Příklad multivrstvého systému TiAlN/ZrN, FESEM [42].....	30
Obr. 4-4 Detail multivrstvého systému TiAlN/ZrN, FESEM [42] .....	30
Obr. 5-1 Schéma zkušebních vzorků [47] .....	31
Obr. 5-2 Schéma zapojení elektrod v korozní cele [43].....	32
Obr. 6-1 Obsah balení.....	34
Obr. 6-2 Rozmístění vzorků v korozní komoře u testu 1 .....	35
Obr. 6-3 Korozní napadení vzorku 1-C .....	36
Obr. 6-4 Detail korozní napadení vzorku 1-C, zvětšeno 65x .....	36
Obr. 6-5 Korozní napadení na upínací stopce vzorku 1-D .....	36
Obr. 6-6 Koroze na čele stopky u vzorku 1-E.....	36
Obr. 6-7 Koroze funkční plochy, vzorek 1-E .....	37
Obr. 6-8 Koroze v prohlubni na přírubě, vzorek 1-E .....	37
Obr. 6-9 Koroze funkční plochy, vzorek 1-X .....	37
Obr. 6-10 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku 1-X (vlevo) a 2-X (vpravo).....	37
Obr. 6-11 Koroze u závitové díry, vzorek 2-D .....	38
Obr. 6-12 Koroze u závitové díry, vzorek 2-X .....	38
Obr. 6-13 Rozmístění vzorků v korozní komoře u testu 2 .....	39
Obr. 6-14 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku K-1.....	40
Obr. 6-15 Zkondenzovaná vlhkost u vzorku O-1.....	40
Obr. 6-16 Porovnání korozního napadení na čele stopky, vzorek K-2 .....	40
Obr. 6-17 Porovnání korozního napadení na čele stopky, vzorek O-2 .....	40
Obr. 6-18 Porovnání korozní napadení upínací stopky, vzorek K-2.....	40
Obr. 6-19 Porovnání korozní napadení upínací stopky, vzorek O-2.....	40
Obr. 6-20 Ukázka vzorku PVDX .....	41
Obr. 6-21 Korozní cela s připojenými elektrodami.....	41

Obr. 6-22 Graf ustálení korozního potenciálu, vzorek K .....	42
Obr. 6-23 Křivka lineární polarizace elektrody zapojené jako vzorek O .....	43
Obr. 6-24 Závislost korozního potenciálu na proudu v logaritmických hodnotách u vzorku PVDX (modrá křivka) s výpočtem korozní rychlosti z Tafelových směrnic (červená křivka)	44
Obr. 6-25 Křivky lineární polarizace u vzorku PVDX.....	45
Obr. 6-26 Porovnání závislostí korozního potenciálů na proudu u vzorku PVDX.....	45
Obr. 6-27 Křivky lineární polarizace u vzorku O .....	46
Obr. 6-28 Porovnání závislostí korozních potenciálů na proudu u vzorku O.....	46
Obr. 6-29 Křivky lineární polarizace u vzorku K .....	47
Obr. 6-30 Porovnání závislostí korozních potenciálů na proudu u vzorku K.....	47
Obr. 6-31 Ukázka vzorků pro upínací test.....	48
Obr. 6-32 Popouštěcí barvy po prvním cyklu, vzorek 1-A.....	49
Obr. 6-33 Vzorek 1-A po 100 cyklech .....	49
Obr. 6-34 Vzorek 1-B po 100 cyklech .....	49
Obr. 6-35 Vzorek 2-A po 100 cyklech .....	49
Obr. 6-36 Vzorek 2-B po 100 cyklech .....	49
Obr. 6-37 Odebrané části vzorků pro světelnou a elektronovou mikroskopii .....	50
Obr. 6-38 Detail tenké vrstvy, vzorek 2A.....	50
Obr. 6-39 Detail tenké vrstvy, vzorek 2B.....	50
Obr. 6-40 Povrch čela stopky, vzorek 1-A .....	51

## Seznam použité literatury

- [1] ASM handbook. Vol. 13A, Corrosion: fundamentals, testing and protection
- [2] KRAUS, V. Povrchy a jejich úpravy. 1. vyd. Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2000, 218 s. ISBN 80-7082-668-1.
- [3] JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, New York 1996.
- [4] REVIE, W., R. Corrosion and Corrosion Control, Willey Interscience 2008, ISBN: 978-0-471-73279-2.
- [5] HUMÁR, A. Materiály pro řezné nástroje. MM publishing s.r.o., Praha, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [6] ŠTĚPÁNEK, I., BLÁHOVÁ, O., KOLEGA, M. *Tenké vrstvy – vytváření, vlastnosti*. ZČU, Plzeň, 1994.
- [7] Chempoint. *Magnetronové naprašování* [online]. 2012. [vid. 2017-3-9] Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani>.
- [8] Pinterest. *Physical vapour deposition* [online]. [vid. 2017-3-10] Dostupné z: <https://cz.pinterest.com/pin/415034921891336699/>.
- [9] Sigma-aldrich. *Physical vapour deposition (PVD)* [online]. [vid. 2017-3-10] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>.
- [10] ResearchGate. *Schematic representation of the ion plating process* [online]. [vid. 2017-3-14] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/278650877\\_fig1\\_Figure-10-10-Schematic-representation-of-the-ion-plating-process](https://www.researchgate.net/figure/278650877_fig1_Figure-10-10-Schematic-representation-of-the-ion-plating-process).
- [11] *Iontové, reaktivní, magnetonové naprašování, iontová implantace*. [online]. [vid. 2017-3-25] Dostupné z: [https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/04\\_naprasovani.pdf?redirected](https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/04_naprasovani.pdf?redirected).
- [12] Vakia. *Plasma Coating Machine/ PVD Plating Sputtering Coating Machine For Car Plastic Parts*. [online]. [vid. 2017-3-28] Dostupné z: <http://www.pvd-plating.com/sale-7300004-plasma-coating-machine-pvd-plating-sputtering-coating-machine-for-car-plastic-parts.html>.
- [13] KŘIŽ, A. *Tenké vrstvy*. 2005 [online]. [vid. 2018-2-2]. Dostupné z [www](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf): <[http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)>.
- [14] EKRT, O. *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory*. [online]. [vid. 2017-3-28] Dostupné z: [https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/05\\_TechnologieCVD\\_PVD\\_PECVD\\_MOVPE\\_MBE.pdf?redirected](https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/05_TechnologieCVD_PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf?redirected).
- [15] NOVÁK, P. *Koroze kovů*. [online]. [vid. 2017-11-11] Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>.
- [16] *Vliv kvality povrchu na korozní odolnost korozivzdorných materiálů*. [online]. [vid. 2017-11-11] Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vliv-kvality-povrchu-na-korozni-odolnost-korozivzdornych-oceli.html>.

- [17] *Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály*. [online]. [vid. 2017-11-11] Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy-2-2-2.html>.
- [18] FIALA, J., KRAUS, I. *Povrchy a rozhraní*. 2. přepracované vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze. 2016. ISBN978-80-01-05881-7.
- [19] NIX, R. *An Introduction to Surface Chemistry*. [online]. [vid. 2017-11-12] Dostupné z: <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>.
- [20] NOVÁKOVÁ, M., CHOCHOLATÝ, O., KŘÍŽ, A. *The influence of deformation on the corrosion properties of the material* 2017 *Koroze a Ochrana Materialu*, 61 (3), pp. 86-90.
- [21] *Odvrtávací metoda*. [online]. [vid. 2017-11-22] Dostupné z: <https://tpp.zcu.cz/cz/laboratore/zbytkova-napeti/detaily-metody>.
- [22] *Nauka o materiálu* [online]. [vid. 2017-11-22] Dostupné z: [https://www.fs.vsb.cz/export/sites/fs/330/.content/files/Slide8\\_ZbytkovaNapeti\\_NDT.pdf](https://www.fs.vsb.cz/export/sites/fs/330/.content/files/Slide8_ZbytkovaNapeti_NDT.pdf).
- [23] GANEV, N. *Poznání nehmotného světa zbytkových napětí* [online]. [vid. 2017-11-12] Dostupné z: [https://www.integrita.zcu.cz/download/ws3\\_sbornik.pdf](https://www.integrita.zcu.cz/download/ws3_sbornik.pdf).
- [24] *The Corrosion Electrochemical Cell* [online]. [vid. 2017-12-3] Dostupné z: [http://www.sperchemical.com/wp-content/uploads/2015/10/Corrosion\\_Cell\\_12-13.jpg](http://www.sperchemical.com/wp-content/uploads/2015/10/Corrosion_Cell_12-13.jpg).
- [25] ResearchGate. *Definition of the basic terms of adsorption process* [online]. [vid. 2017-12-1] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/278650877\\_fig1\\_Figure-10-10-Schematic-representation-of-the-ion-plating-process](https://www.researchgate.net/figure/278650877_fig1_Figure-10-10-Schematic-representation-of-the-ion-plating-process).
- [26] MACAK J., PAZDEROVA M., JIRICEK I., MALY P., OLYSAR K., CVRCEK L., VOSTA J. Corrosion properties of physically deposited thin coatings (PVD coatings). 2007. *Chemické Listy*, 101 (9), pp. 713-721.
- [27] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Westwood, N.J.: Noyes Publications, c1998. ISBN 0815514220.
- [28] BUDKE, E., KREMPEL-HESSE, J., MAIDHOF, H., SCHÜSSLER, H. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance (1999) *Surface and Coatings Technology*, 112 (1-3), pp. 108-113.
- [29] DURST, O., ELLERMEIER, J., BERGER, C. Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD). 2008. *Surface and Coatings Technology*, 203 (5-7), pp. 848-854.
- [30] Merl, M. D. *Role of Surface Defect Density on the Corrosion Properties of PVD Coatings*. 2007. [online]. [vid. 2017-12-28] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Darja\\_Merl](https://www.researchgate.net/profile/Darja_Merl).
- [31] PANJAN, P., ČEKADA, M., PANJAN, M., KEK-MERL, D. *Growth defects in PVD hard coatings*. 2010. *Vacuum*, 84, pp. 209-214.

- [32] JEHN, H.A. *Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems*. 2000. Surface and Coatings Technology, 125 (1-3), pp. 212-217.
- [33] DOBRZAŇSKI, L. A., LUKASZKOWICZ, K., PAKULA, D., MIKULA, J. *Corrosion resistance of multiplayer and gradient coatings deposited by PVD and CVD techniques*. 2007. Archives of Materials Science and Engineering, 28, pp. 12-18.
- [34] HERRANEN, M., WIKLUND, U., CARLSSON, J. O., HOGMARK, S. *Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel*. 1998. Surface and Coatings Technology, 99 (1-2), pp. 191-196.
- [35] DOBRZAŇSKI, L. A., LUKASZKOWICZ, K., ZARYCHTA, A., CUNHA, L. *Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate*. 2005. Materials Processing Technology, 164–165, pp. 816-821.
- [36] Mateia, A. A., Pencea, I., Branzeib, M., Tranca, D. E., Tepes, G., Sfat, C. E., Ciovica, E. Gherghilescub, A. I., Stanciu G. A. *Corrosion resistance appraisal of TiN, TiCN and TiAlN coatings deposited by CAE-PVD method on WC-Co cutting tools exposed to artificial sea water*. 2015. Applied Surface Science 358, pp. 572–578.
- [37] KRÍŽ, A. *Nové trendy vývoje tenkých vrstev vytvořených PVD a CVD technologií v aplikaci na řezné nástroje*. 2003. Plzeň [online]. [vid. 2018-1-10]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/Nove\\_trendy.pdf](https://www.opi.zcu.cz/Nove_trendy.pdf).
- [38] DENG, J., LIU, J., ZHAO, J., SONG, W. *Wear mechanisms of PVD ZrN coated tools in machining*. 2008. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26 (3), pp. 164-172.
- [39] LI, D. J., CAO, M., DENG, X. Y., SUN, X., CHANG, W. H., LAU, W. M. *Multilayered coatings with alternate ZrN and TiAlN superlattices*. 2007. Applied Physics Letters, 91 (25).
- [40] CHANG, Y. Y., WU, C. J. *Mechanical properties and impact resistance of multilayered TiAlN/ZrN coatings*. 2013. Surface and Coatings Technology, 231, pp. 62-66.
- [41] *Guhring Coating Services*. 2018. [online]. [vid. 2018-1-10]. Dostupné z: <http://www.guhring.com/Coatings>.
- [42] Chung-Kwei, L., Cheng-Hsun H., Yin-Hwa Ch., Keng-Liang O., Sheng-Long L. *A study on the corrosion and erosion behavior of electroless nickel and TiAlN/ZrN duplex coatings on ductile iron*, 2015, Applied Surface Science, pp. 13-19.
- [43] Bio-Logic. *SP-150*. [online]. [vid.2018-4-4]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.info/instruments/potentiostat-sp-150/>.
- [44] Milwaukee Instruments. *MW101 Standard Portable pH Meter with 0.01 pH resolution*. 2011. [online]. [vid.2018-4-15]. Dostupné z: <http://www.milwaukeeinst.com/site/products/products/standardportable-meters/80-products-g-standard-portable-meters-g-mw101>.
- [45] Bio-Logic. *EC-LAB Electrochemistry*. [online]. [vid.2018-4-5]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.net/en/divisions/ec-lab/>.

[46] VINŠOVÁ, H., ZACHŘ, P., ZÁRUBA, K. *Potenciometrické měření ph obecné základy*. [online]. [vid.2018-4-20]. Dostupné z: [https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/3\\_Pot-pH.pdf](https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/3_Pot-pH.pdf).

[47] *Clamping systems and shrink fit technology*. [online]. [vid.2018-3-3]. Dostupné z: <https://www.guehring.de/en/about-guehring/newsroom/downloads.php?navid=978486978486>.

[48] VLM. *ClimaCORR® CC 1000-TL FR -40/+80*. [online]. [vid.2018-3-3]. <http://www.vlm-labtec.com/ClimaCORR-CC-1000-TL-FR-40/-80-314003,l-en.html>.