

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

KATEDRA MATERIÁLU FS



Fakulta strojní

Studijní program: M2301 Strojní inženýrství

Obor: 2303 T 002 Strojírenská technologie

Zaměření: Materiálové inženýrství

Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti

Optimalization of surface treatment of glass for the purpose of prolonging their service life

Školní rok:	2003 / 2004
Diplomant:	Štěpánka Tůmová
Číslo diplomové práce:	KMT - 168 186
Vedoucí diplomové práce:	Doc. Ing. Petr LOUDA, CSc. – KMT TU v Liberci
Konzultant diplomové práce:	Ing. Vlastimil Hotař – KSK TU v Liberci
Rozsah práce a příloh	
Počet stran:	98
Počet obrázků:	46
Počet tabulek:	30
Počet příloh:	příložené CD

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146072579



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Štěpánka T Ů M O V Á
studijní program	M2301 Strojní inženýrství
obor	2303 T 002 Strojírenská technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle magisterské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou hodnocení životnosti sklářských forem a základními postupy vytváření tenkých nanokompozitních vrstev ve firmě SHM Šumperk.
2. Navrhněte vhodnou metodiku tvorby tenkých otěruvzdorných povlaků jako barierních vrstev na sklářských formách.
3. Ověřte navrženou metodiku na různých typech nanokompozitních vrstev a proveďte optimalizaci z hlediska životnosti sklářských forem.
4. Proveďte diskusi výsledků a formulujte závěry.

Forma zpracování diplomové práce:

- průvodní zpráva v rozsahu 30 - 40 stran
- přílohy

Seznam literatury (uved'te doporučenou odbornou literaturu):

- [1]] SEDLÁČEK,V.: Povrchy a povlaky kovů, skripta ČVUT Praha, 1992
- [2] Firemní literatura SHM Šumperk
- [3] VOLF,M.B.: Technická skla a jejich vlastnosti, SNTL Praha 1987

Vedoucí diplomové práce:

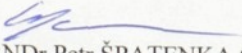
Konzultant diplomové práce:

doc.Ing.Petr Louda,CSc.

Ing.Vlastimil Hotař – KSK TU Liberec

L.S.




prof. RNDr.Petr ŠPATENKA,CSc.
vedoucí katedry


doc. Ing. Petr LOUDA, CSc.
děkan

V Liberci dne 31.10. 2003

Platnost zadání magisterské práce je 15 měsíců od výše uvedeného data. Termíny odevzdání magisterské práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.



Hálkova 6, 461 17 Liberec
Tel.: 48 535 3115, fax: 48 535 3631

ANOTACE

Fakulta:	Strojní Katedra materiálu
Obor:	Strojírenská technologie
Zaměření:	Materiálové inženýrství
Jméno:	Štěpánka Tůmová
Téma diplomové práce:	Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti
Číslo diplomové práce:	KMT – 168
Vedoucí diplomové práce:	Doc. Ing. Petr LOUDA, CSc. – KMT TU Liberec
Konzultant diplomové práce:	Ing. Vlastimil Hotař – KSK TU Liberec

Předložená diplomová práce zkoumá především vybrané vlastnosti PVD vrstev za účelem optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti. Jednalo se o plazmaticky vytvořené nanokompozitní multi- a monovrstvu TiAlSiN, nanovrstevnatou gradientní vrstvu AlTiN a monovrstvu TiN dodané firmou SHM s. r. o a o multivrstvu TiAlYN / TiAlN od firmy TECHNO-COAT Zittau GmbH. Jako základní materiál pro povlakování byla použita nástrojová vysokolegovaná chromová ocel ČSN 41 9436.



Hájkova 6, 461 17 Liberec
Tel.: 48 535 3115, fax: 48 535 3631

ANNOTATION

Faculty: Mechanical
Department of material science

Speciality: Engineering technology

Focusing: Material science

Name: Štěpánka Tůmová

Theme Of Thesis: Optimalization of surface treatment of glass for the
purpose of prolonging their service life

Number Of Thesis: KMT – 168

Leader Of Thesis: Doc. Ing. Petr LOUDA, CSc. – KMT TU Liberec

Consulter Of Thesis: Ing. Vlastimil Hotař – KSK TU Liberec

This dissertation inquires mainly into the characteristics of PVD coatings in order to suggest an optimization of the surface treatment of glass forms for the purpose of prolonging their service life. The following are dealt with: plasma-created TiAlSiN nano-composite multi- and mono-layer coating, AlTiN nano-layer gradient coating and TiN mono-layer coating supplied by SHM s. r. o and TiAlYN / TiAlN multi-layer coating supplied by TECHNO-COAT Zittau GmbH. High-alloy instrumental chromium steel ČSN 41 9436 was used as basic material for treatment.

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat panu Doc. Ing. Petru Loudovi, CSc. a Ing. Vlastimilu Hotařovi za jejich odborné vedení a všem členům katedry materiálu, katedry sklářských a keramických strojů a katedry obrábění a montáže za jejich cenné připomínky, rady a pomoc a všem dalším, kteří mi byli při mé diplomové práci jakkoliv nápomocní.

Prohlášení k využívání výsledků DP:

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 28. května 2004

Podpis: Štěpánka Tůmová

Štěpánka Tůmová

Všechlapy 30

417 71 Zabrušany, okres Teplice

OBSAH

Rejstřík obrázků	9
Rejstřík tabulek.....	11
Seznam symbolů a zkratk.....	13
1 Úvod.....	14
2 Teoretická část.....	15
2.1 Tenké vrstvy	15
2.1.1 Metody příprav tenkých vrstev	16
2.1.1.1 Metoda CVD	16
2.1.1.2 Metoda PACVD	18
2.1.1.3 Metoda PVD	18
2.1.1.3.1 Napařování vrstev	21
2.1.1.3.1.1 Napařování elektronovým svazkem.....	22
2.1.1.3.1.2 Obloukové napařování	22
2.1.1.3.2 Naprašování vrstev.....	23
2.1.1.3.3 Iontové plátování.....	24
2.1.1.4 Porovnání PVD a CVD metod depozic tenkých vrstev	25
2.1.2 Vlastnosti tenkých vrstev	26
2.1.2.1 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev	28
2.1.2.2 Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev	29
2.1.2.3 Chemické a biologické vlastnosti tenkých vrstev	30
2.1.3 Spojení vrstva - substrát.....	30
2.1.4 Přechodová zóna	32
2.1.5 Hodnocení parametrů vrstev	34
2.1.5.1 Měření adheze tenkých vrstev.....	34
2.1.5.1.1 Metoda odtrhávání.....	35
2.1.5.1.2 Metody vnikací	35
2.1.5.2 Měření tloušťky tenkých vrstev	37
2.1.5.2.1 Metoda Kalotest	38
2.1.5.2.2 Ostatní metody	39
2.1.5.3 Měření mikrotvrdosti tenkých vrstev	40
2.1.5.4 Měření drsnosti	41

2.1.6	Vytváření tenkých nanokompozitních vrstev ve firmě SHM s. r. o	44
2.2	Sklo	46
2.2.1	Druhy skla	47
2.2.2	Zkoumané vlastnosti skloviny a skla	49
2.2.3	Sklářské suroviny	50
2.2.4	Příprava vsázky a tavení skloviny	51
2.2.5	Tvarování skla	52
2.2.6	Zařízení a stroje na tvarování skla	53
2.2.7	Vady skla	53
2.3	Sklářské formy	56
2.3.1	Materiály sklářských forem	56
2.3.2	Požadavky na materiál sklářských forem	57
2.3.3	Faktory ovlivňující životnost sklářských forem	57
2.3.4	Úpravy sklářských forem	59
3	Experimentální část	61
3.1	Použitý substrát a povlaky	61
3.2	Měření tloušťky vrstev – Kalotest	63
3.3	Měření adheze vrstev - Scratch test	66
3.4	Statická zkouška tepelné degradace vrstev	67
3.5	Zkouška viskozity skloviny	70
3.6	Statická zkouška dlouhodobého působení skloviny	72
3.7	Cyklická zkouška	73
3.8	Zkouška pórovitosti vrstev	77
3.9	Měření drsnosti vybraných sklářských forem a tenkých vrstev	79
3.10	Metalografické zhodnocení	87
4	Diskuse výsledků	92
5	Závěr	95
6	Použitá literatura	97
7	Přílohy	98

Rejstřík obrázků

Obr. 1 Schématické zobrazení zařízení pro chemickou depozici tenkých vrstev nitridu, karbidu a karbonitridu titanu.....	17
Obr. 2 Základní schéma naprašování.....	21
Obr. 3 Základní schéma naprašování	23
Obr. 4 Základní schéma iontového plátování	24
Obr. 5 Schématické rozdělení metod PVD, PACVD a CVD podle celkového pracovního tlaku p_T	25
Obr. 6 Zobrazení forem přechodových zón např. ploch rozhraní mezi vrstvami a substráty popřípadě mezi vrstvami	33
Obr. 7 Princip vrypové metody při měření adheze vrstvy	37
Obr. 8 Schéma kalotového výbrusu pro měření tloušťky povlaku	38
Obr. 9 Určení aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a	42
Obr. 10 Určení střední hloubky drsnosti R_z	42
Obr. 11 Určení maximální hloubky drsnosti R_{max}	43
Obr. 12 Určení hloubky profilu P_t	43
Obr. 13 Pětistupňová ultrazvuková linka; SHM s. r. o	44
Obr. 14 Rovnání nástrojů určených pro povlakování do přípravků; SHM s. r. o	45
Obr. 15 Elektrody Ti a AlSi; SHM s. r. o	45
Obr. 16 Zařízení Marwin; SHM s.r.o.....	45
Obr. 17 Napovlakované zkušební vzorky	62
Obr. 18 Rozměry vzorku základního materiálu	62
Obr. 19 Fotodokumentace kalot od firmy SHM, s. r. o	64
Obr. 20 Přístroj pro výrobu kalot; SHM, s. r. o	64
Obr. 21 Přístroj pro výrobu kalot; katedra materiálu, Technická Univerzita v Liberci ..	65
Obr. 22 Mikrotvrdoměr Zwick 3212, na kterém byl prováděn Scratch test; laboratoř katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci.....	66
Obr. 23 Zkušební vzorky po statické zkoušce tepelné degradace po výdrži na teplotě 650 °C.....	70
Obr. 24 Pec LM 212 11, výrobce Veb Elektro Bad Frankenhausen, r.v. 1985, 2,8 kW; katedra sklářských a keramických strojů, Technická Univerzita v Liberci	71
Obr. 25 Zkouška viskozity skloviny a různých časů depozic	71

Obr. 26 Vzorek napovlakovaný nanokompozitní monovrstvou TiAlSiN, 1 hodina výdrže na teplotě	72
Obr. 27 Vzorek napovlakovaný monovrstvou TiN, 12 hodina výdrže na teplotě	73
Obr. 28 Zařízení pro cyklickou zkoušku; laboratoř katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci	75
Obr. 29 Detailní záběr přípravku pro uchycení napovlakovaného zkušební vzorku v průběhu cyklické zkoušky	76
Obr. 30 Filtrační papíry po zkoušce pórovitosti vrstev	78
Obr. 31 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 1 (razník)	79
Obr. 32 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 2	80
Obr. 33 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 3	80
Obr. 34 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 4 (váza)	81
Obr. 35 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 5 (dýnko)	82
Obr. 36 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 6	82
Obr. 37 Místa měření drsnosti sklářské formy č.7 (klematis).....	83
Obr. 38 Dotykový profiloměr Hommel Tester T 500, laboratoř katedry obrábění a montáže, Technická Univerzita v Liberci	84
Obr. 39 Mikroskop Neophot 32; laboratoř katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci	87
Obr. 40 Monovrstva TiN bez tepelného ovlivnění.....	88
Obr. 41 Monovrstva TiN po statické zkoušce tepelné degradace	88
Obr. 42 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny, výdrž na teplotě 1 hodina	89
Obr. 43 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny, výdrž na teplotě 4 hodiny	89
Obr. 44 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny, výdrž na teplotě 12 hodin.....	90
Obr. 45 Monovrstva TiN po cyklické zkoušce - 5 sekund kontakt, 25 sekund prodleva mimo	90
Obr. 46 Monovrstva TiN po cyklické zkoušce - 5 sekund kontakt, 55 sekund prodleva mimo	91

Rejstřík tabulek

Tabulka 1 Porovnání PVD procesů vytváření tenkých vrstev	20
Tabulka 2 Fyzikální srovnání PVD, PACVD a CVD metod depozice TiN vrstev	26
Tabulka 3 Kvalitativní srovnání vlastností kovových, iontových a kovalentních látek	31
Tabulka 4 Kvalitativní srovnání vlastností kovových látek boridy, karbidy, nitridy	31
Tabulka 5 Přehled dodaných napovlakovaných vzorků	61
Tabulka 6 Chemické složení nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN 41 9436	63
Tabulka 7 Fyzikální vlastnosti nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN 41 9436	63
Tabulka 8 Naměřené hodnoty tloušťky vrstev	65
Tabulka 9 Měření adheze vrstev - Scratch test	67
Tabulka 10 Scratch test po výdrži na teplotě 500 °C	68
Tabulka 11 Scratch test po výdrži na teplotě 550 °C	68
Tabulka 12 Scratch test po výdrži na teplotě 600 °C	68
Tabulka 13 Scratch test po výdrži na teplotě 650 °C	69
Tabulka 14 Scratch test po 10 cyklech při teplotě 800 °C	74
Tabulka 15 Scratch test po 20 cyklech při teplotě 800 °C	76
Tabulka 16 Scratch test po 50 cyklech při teplotě 800 °C	77
Tabulka 17 Zkouška pórovitosti vrstev	78
Tabulka 18 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 1 (razník)	79
Tabulka 19 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 2	80
Tabulka 20 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 3	81
Tabulka 21 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 4 (váza)	81
Tabulka 22 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 5 (dýnko)	82
Tabulka 23 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 6	83
Tabulka 24 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 7 (klematis)	83
Tabulka 25 Měření drsnosti základního materiálu - nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN 41 9436	84
Tabulka 26 Měření drsnosti tenkých vrstev – bez tepelného ovlivnění	85
Tabulka 27 Měření drsnosti tenkých vrstev – po statické zkoušce tepelné degradace vrstev	85

Tabulka 28 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 10 cyklech cyklické zkoušky	86
Tabulka 29 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 20 cyklech cyklické zkoušky	86
Tabulka 30 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 50 cyklech cyklické zkoušky	86

Seznam symbolů a zkratek

a_{cond}	rychlost kondenzace dopadajících částic [$\mu\text{m}/\text{min}$]
a_{sput}	rychlost rozprašování vrstvy vytvářené na substrátu [$\mu\text{m}/\text{min}$]
ARE	aktivace směsi při napařování vysokoenergetickým svazkem vložení pomocné elektrody s kladným potenciálem mezi odpařovač a substrát (Activated Reactive Evaporation)
CVD	Chemická depozice vrstev (Chemical Vapor Deposition)
ČSN	Česká státní norma
d	úhlopříčka vpichu [mm]
G	nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN
h_{min}	minimální tloušťka vrstvy [mm]
HRC	tvrdost podle Rockwella, stupnice C
L_c	základní délka [mm]
L_t	vyhodnocovaná délka [mm]
MT	nanokompozitní multivrstva TiAlSiN
p_T	tlak pracovního média [Pa]
P_t	hloubka profilu [μm]
PACVD	fyzikálně chemická depozice vrstev (Plasma Assisted CVD)
PECVD	fyzikálně chemická depozice vrstev (Plasma Enhanced CVD)
PVD	fyzikální depozice vrstev (Physical Vapor Deposition)
R_a	aritmetická střední hodnota drsnosti [μm]
R_k	průměr koule [mm]
R_{max}	maximální hloubka drsnosti [μm]
R_z	střední hloubka drsnosti [μm]
R_1	vnitřní poloměr kaloty [mm]
R_2	vnější poloměr kaloty [mm]
s	tloušťka vrstvy [mm]
Si	nanokompozitní monovrstva TiAlSiN
T_g	teplota zesklnění [$^{\circ}\text{C}$]
TiN	monovrstva TiN
x	vzdálenost od středu koule k povrchu substrátu [mm]
y	vzdálenost od středu koule k povrchu vrstvy [mm]
Y	multivrstva TiAlYN / TiAlN
Z_i	jednotlivé naměřené hodnoty drsnosti [μm]

1 Úvod

Stále rostoucí požadavky na výrobu skla vyžadují, aby dřívější, mnohdy náhodné praktiky zpracování skla založené jen na zkušenostech byly nahrazeny technickými metodami. Proto v poslední době probíhá na úseku tvarování skla intenzivní výzkum s cílem odkrýt zákonitosti tepelných, fyzikálních, mechanických i chemických dějů probíhajících při tvarování skla.

Neprávem opomíjená oblast sklářské technologie zabývající se sklářskými formami vyžaduje podle dlouholetých zkušeností komplexní vědecké studium, které nemůže být řešeno jen z metalurgických pozic.

Neexistuje žádná přírodní ani člověkem připravená látka, která by mohla být použita jako univerzální materiál pro výrobu forem. Proto je velmi důležité podrobně znát fyzikální a mechanické vlastnosti každého materiálu a v souladu s nimi stanovit oblasti jeho užití tak, aby výsledný efekt byl optimální jak z hlediska časových nároků a produktivity, tak z hlediska minimalizace výrobních nákladů.

V posledních letech dochází k velkému rozvoji nových fyzikálních technologií, zejména technologií plazmatického vytváření tenkých vrstev, iontové implantace, laserem stimulované depozice vrstev, povrchové modifikace materiálů plazmatem a laserovými svazky. Intenzivní výzkum v této oblasti přináší nové poznatky, které umožňují vytvářet vrstvy a povlaky nových a přesně definovaných vlastností a také povlakování běžných materiálů vrstvami, které přináší výrazné kvalitativní zlepšení jejich užitných vlastností, a tím i mimořádné úspory deficitních kovů.

Tato diplomová práce by alespoň částečně měla přispět k tématu optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti.

Cílem předložené práce bylo provést rozbor vlastností plazmaticky vytvářených tenkých vrstev za účelem optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti. Jednalo se o plazmaticky vytvořené nanokompozitní multi- a monovrstvu TiAlSiN , nanovrstevnatou gradientní vrstvu AlTiN a monovrstvu TiN dodané firmou SHM s. r. o a o multivrstvu $\text{TiAlYN} / \text{TiAlN}$ od firmy TECHNO-COAT Zittau GmbH. Jako základní materiál pro povlakování byla použita nástrojová vysokolegovaná chromová ocel ČSN 41 9436.

2 Teoretická část

2.1 Tenké vrstvy

Tenkou vrstvou nebo povlakem je označována každá látka, která se vytvoří na povrchu základního materiálu součástí nebo je na povrch nějakým způsobem nanесena.

Podle vývojového stupně lze tenké vrstvy rozdělit do následujících generací:

1. **generace** – jednovrstvý povlak (výhradně TiC) s tloušťkou asi 7 μm a špatnou soudržností substrátu a povlaku, protože při výrobě docházelo k tvorbě *eta*-karbidu. Při obrábění těmito nástroji proto rychle docházelo k odlupování povlaku.
2. **generace** – jednovrstvý povlak (TiC, TiCN, TiN) bez *eta*-karbidu na přechodu substrát – povlak. Zdokonalení technologie výroby umožnilo vytvořit vrstvy povlaků o tloušťce až 13 μm , bez nebezpečí jejich odlupování při obrábění.
3. **generace** – vícevrstvý povlak (2 - 3, případně i více vrstev) s ostře ohraničenými přechody mezi jednotlivými vrstvami. Řazení vrstev odpovídá jejich vlastnostem tak, že jako první jsou na substrátu nanášeny vrstvy s lepší přílnavostí a jako poslední jsou nanášeny vrstvy, od kterých se vyžaduje vysoká tvrdost a odolnost vůči opotřebení.
4. **generace** – speciální vícevrstvý povlak (velmi často i více než 10 vrstev a mezivrstev), s méně či více výraznými přechody mezi jednotlivými vrstvami. Výroba takového povlaku je umožněna cíleným řízením atmosféry v povlakovacím zařízení, podle potřeb technologického postupu povlakování.

Podle konkrétních požadavků se aplikují jednovrstvé i vícevrstvé povlaky. Různé typy povlaků vykazují různé vlastnosti, např. TiC je nejtvrdší a má největší odolnost vůči abraznímu opotřebení, naproti tomu TiN je měkčí, ale je odolný proti tvorbě výmolu na čele nástroje. Al_2O_3 vykazuje největší oteruvzdornost při vysokých teplotách, tedy při vysokých řezných rychlostech. Proto má vícevrstvá technologie velký význam pro optimální kombinaci požadovaných vlastností. [1]

2.1.1 Metody příprav tenkých vrstev

Tenké vrstvy je možno připravovat z pevné nebo plynné fáze. V prvním případě se vrstvy vytvářejí odpařováním nebo rozprašováním pevného materiálu (targetu) nebo nástřiku. V druhém případě se vrstvy vytváří nitridací, oxidací, pyrolýzou, chemickou redukcí nebo plazmochemickou syntézou.

Pro vytváření tenkých vrstev bylo vyvinuto velké množství metod, které lze rozdělit do tří základních skupin:

1. **metody chemické**, označované jako **CVD** (Chemical Vapor Deposition), pracovní teploty 700 – 1500 °C
2. **metody fyzikální**, označované jako **PVD** (Physical Vapor Deposition), pracovní teploty pod 500 °C
3. **metody fyzikálně chemické**, označované jako **PACVD** (Plasma Assisted CVD) nebo **PECVD** (Plasma Enhanced CVD), pracovní teploty pod 600 °C

Metody všech tří skupin mají řadu modifikací, které umožňují připravovat vrstvy předepsaných vlastností na substrátech (předmětech) různých geometrií.

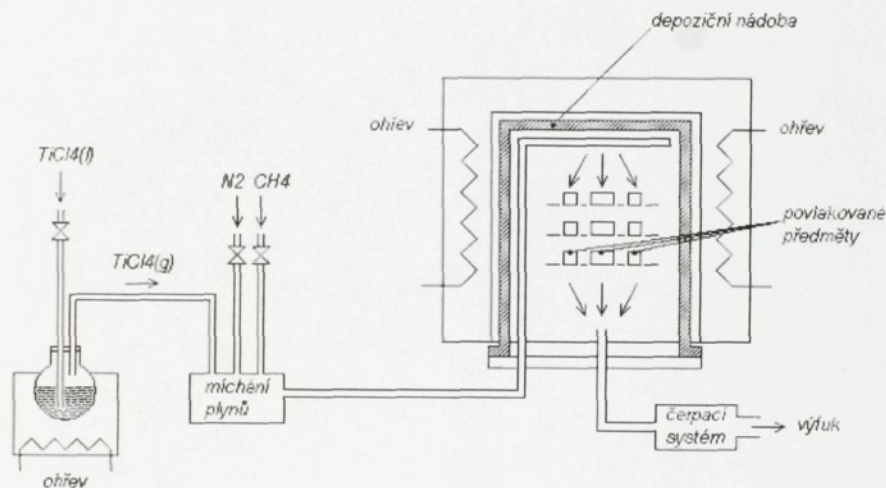
Tato diplomová práce je zaměřena především na PVD metody. [2]

2.1.1.1 Metoda CVD

Technologie CVD patří mezi nejstarší a nejlépe propracované. Je založena na principu klasické chemické syntézy tenkých vrstev z plynné fáze při teplotě cca 1000 °C. Na konci šedesátých let byl úspěšně završen výzkum chemické depozice TiN_x vrstev, která začala být široce průmyslově využívána, zejména pro povlakování rezných břitových destiček a nástrojů ze slinutých karbidů.

Princip depozičního zařízení vhodného pro vytváření TiN_x vrstev metodou CVD je schématicky znázorněn na obr. 1. Skládá se ze šesti základních částí: generátoru plynného chloridu titaničitého TiCl_4 , systému míchání plynů, depoziční nádoby, obvodu ohřevu, čerpacího systému a systému regulace a řízení depozičního procesu, který však na obr. 1. není uveden. Systém míchání je zakreslen pro míchání tří plynů: TiCl_4 , N_2 , a CH_4 . Při současném napouštění všech plynů lze vytvářet karbonitridy titanu, při zavřeném CH_4 nitrid titanu nebo při zavřeném N_2 karbid titanu. Zařízení

umožňuje vytvářet i vrstvy jiného složení, například při napouštění silanu SiH_4 vrstvy silicidu titanu TiSi_2 , při napouštění diboranu B_2H_6 vrstvy TiB_2 , nebo při napouštění kyslíku O_2 vrstvy titanu TiO_2 . Těchto několik příkladů názorně ukazuje, že možnosti chemické depozice vrstev jsou velmi široké. Principiálně je možné do depozičního zařízení napouštět prakticky libovolnou kombinaci plynů.



Obr. 1 Schématické zobrazení zařízení pro chemickou depozici tenkých vrstev nitridu, karbidu a karbonitridu titanu. [2]

Vrstvy bývají rovnoměrné s vysokou schopností proniku, která společně se samočisticí schopností procesu způsobuje velmi dobrou adhezi těchto vrstev a to po celé ploše povlakovaného předmětu, aniž by s ním bylo nutné rotovat. Další výhodou této technologie je možnost vytváření povlaků i na tvarově složitějších předmětech, kdy je zajištěna jejich vysoká rovnoměrnost a adheze povlaku i v dutinách a dírách větších rozměrů.

Třebaže technologie CVD přípravy TiN_x vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu v řadě případů. Například u některých řezných nástrojů z rychlořezné oceli nelze vždy metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, v rozsahu cca 200 až 500 °C, aby při

depozici nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu nástroje nebo součásti. Kromě toho má CVD technologie řadu závažnějších nedostatků, jako je

- vysoká energetická náročnost - plyne z vysoké depoziční teploty cca 1000 °C
- dlouhý pracovní cyklus cca 8 až 10 hodin - dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice
- ekologické problémy - pracuje se s chloridem titaničitým, jehož zplodiny je třeba likvidovat, aby neunikaly do ovzduší

Výše uvedené skutečnosti jsou hlavní důvody, proč se hledají a zkoumají i jiné způsoby přípravy tenkých vrstev. Ukazuje se, že pro jejich kvalitní depozici při teplotách cca 500 °C a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody PVD a fyzikálně chemické metody PACVD založené na procesech probíhajících v plazmatu za sníženého tlaku cca 10^{-2} až 10^3 Pa. [2]

2.1.1.2 Metoda PACVD

Rozvoj fyzikálně chemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit teplotu předmětů při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající k vytvoření vrstev plazmatu, obvykle nazývají metody PACVD.

Metody PACVD pracují na principu plazmochemických reakcí. Ty probíhají v plazmatu výboje hořícího v plynné fázi, nejčastěji směsi dvou plynů, které spolu reagují a vytvářejí na povrchu substrátu vrstvu požadovaného složení. Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické. [2]

2.1.1.3 Metoda PVD

Technologie PVD mohou být s úspěchem použity nejen pro vytváření tenkých vrstev na nástrojích z rychlořezné oceli, součástkách z hliníku, hliníkových slitin a plastů, ale dokonce i na velmi tenkých, pouze několik mikrometrů silných fóliích z polypropylenu, polyethylenu, polyesteru a dalších materiálů bez jejich tepelné

degradace během depozice vrstvy. Dnes existují tři základní PVD procesy používané pro vytváření tenkých vrstev

1. reaktivní napařování
2. reaktivní naprašování
3. reaktivní iontové plátování

Napařování vrstev je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na substrátu.

Naprašování vrstev je založeno na rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprášeného terče na substrátu.

Iontové plátování je plazmatem aktivovaný proces, při kterém tok částic odpařených nebo rozprášených z pevného terče je ionizován v plazmatu plně vyplňujícím prostor mezi zdrojem deponovaných částic a substrátem a substrát je díky přiloženému zápornému napětí vystaven toku energetických iontů, jež zásadním způsobem ovlivňují nukleaci, mikrostrukturu a adhezi vrstvy k substrátu.

Iontové plátování je hybridní proces. Může být prováděno jak při procesu odpařování, tak i při procesu rozprašování. Vždy však musí být zaručeno, že rychlost rozprašování a_{sput} vrstvy vytvářené na substrátu v důsledku dopadu kladných iontů urychlovaných na substrát záporným předpětím substrátu bude nižší než rychlost kondenzace a_{cond} dopadajících částic, tj. $a_{\text{cond}} > a_{\text{sput}}$. Tato podmínka je dobře splněna u systémů pracujících na principu odpařování. Rychlost odpařování je cca o řád vyšší než rychlost klasického diodového naprašování a při reaktivním vytváření tenkých vrstev dosahuje hodnot cca 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Proto hlavní pozornost při využití PVD procesů pro povlakování nástrojů a součástí z rychlořezné oceli byla soustředěna především na vývoj systémů pracujících na principu odpařování.

Značný pokrok v oblasti depozice vrstev založené na principu reaktivního naprašování byl dosažen poté, co byly vyvinuty velmi efektivní rozprašovací zdroje - magnetrony. Tato skutečnost zásadně změnila dřívější představu, že pro vytváření tenkých vrstev jsou vhodné a perspektivní pouze systémy založené na principu odpařování. Rychlost reaktivního magnetronového naprašování tenkých vrstev dosahuje dnes již rychlosti cca 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ a je tedy plně srovnatelná s rychlostí vytváření vrstev v systémech pracujících na principu reaktivního napařování. Navíc lze očekávat, že rychlost reaktivního magnetronového naprašování se ještě v blízké

budoucnosti zvýší. [2] Poznámka: technologie magnetronového naprašování se také používá pro nanášení vrstev na sklo. Především v případě plochého skla lze získat vrstvy, jejichž vlastnosti ovlivňují odražené a prošlé světlo.

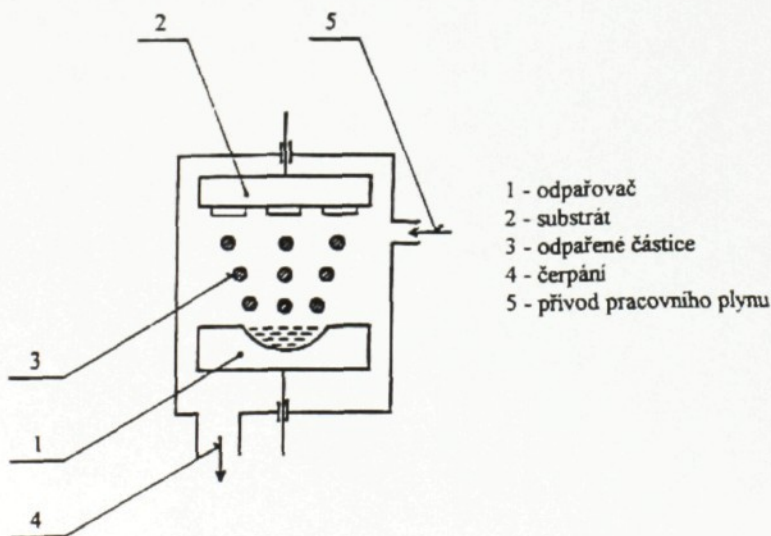
Tabulka 1 Porovnání PVD procesů vytváření tenkých vrstev [2]

Metoda	Odpařování		
	elektronovým svazkem		obloukové
	vysokoenergetickým	nízkoenergetickým	
Přednosti	- vysoká depoziční rychlost	- vysoká depoziční rychlost - nevyžaduje aktivaci - vysoká ionizace	- vysoká depoziční rychlost - nevyžaduje aktivaci - vysoká ionizace - mikroodpařování - Ti není roztaven - libovolné umístění odpařovače v nádobě
Nedostatky	- vysoké napětí - nutnost aktivace - diferenciální čerpání komory svazku - Ti roztaven - Ti roztaven - odpařovač pouze ve spodní části nádoby	- Ti roztaven - odpařovač pouze ve spodní části nádoby - obtížné řízení	- speciální zapalování - tvorba makročastic
Metoda	Naprašování		
	diodové nebo triodové		magnetronové
Přednosti	- homogennější depozice vrstvy na stacionární substrát		- povlakování velkých rovinných ploch - zařízení ve tvaru kontinuálních linek - libovolné umístění magnetronu v nádobě
Nedostatky	- malá depoziční rychlost		- problémy při povlakování větších předmětů složitých tvarů - nízký koeficient využití terče

2.1.1.3.1 Napařování vrstev

Napařování vrstev probíhá za sníženého tlaku. Je založeno na odpařování materiálu při jeho ohřevu ve vakuu. Při ohřevu se materiál umístěný v odpařovači odpařuje a vzniklé páry kondenzují na substrátu, základní princip viz. obr. 2. Jde o proces kondenzace neutrálních částic. Rychlost depozice vrstvy závisí na rychlosti odpařování, tj. teplotě ohřevu odpařovaného materiálu. Napařování vrstev může probíhat buď ve vakuu nebo v přítomnosti reaktivní atmosféry. První proces se často nazývá vakuovým napařováním, druhý reaktivním napařováním.

Napařování lze provádět dvěma způsoby: elektronovým svazkem nebo obloukovým výbojem. Oba způsoby napařování se velice liší. Při napařování elektronovým svazkem je napařovaný materiál v roztaveném stavu, a proto odpařovač musí být vždy umístěn ve spodní části zařízení. Při obloukovém napařování, kdy dochází k mikroodpařování pouze v katodové skvrně rychle se pohybující po povrchu katody, není odpařovaný materiál roztaven a odpařovač může být v zařízení umístěn v libovolné poloze. [2]



Obr. 2 Základní schéma napařování [3]

2.1.1.3.1.1 Napařování elektronovým svazkem

Napařování elektronovým svazkem má řadu modifikací. Jednotlivé modifikace se vzájemně liší typem a parametry elektronového svazku, způsobem jeho pohybu po odpařovaném materiálu a pracovním tlakem. Pro napařování lze použít elektronový svazek

1. vysokoenergetický (cca 10 kV) s katodou žhavenou nebo studenou
2. nízkoenergetický (cca 100 V) s katodou dutou nebo žhavenou

Elektronový svazek může být směřovaný do jednoho místa na odpařovaném materiálu nebo může po jeho povrchu skenovat.

Pro depozici tenkých vrstev reaktivním napařováním nestačí pouze odpařovat titan, ale je nutné, aby částice plynné směsi dusíku a odpařeného titanu byly aktivovány. Taková aktivace probíhá automaticky, v důsledku intenzivní ionizace, v zařízeních využívajících pro odpařování titanu nízkoenergetický elektronový svazek. Neprobíhá však při napařování vysokoenergetickým elektronovým svazkem. Proto zařízení využívající pro napařování vysokoenergetický svazek musí mít pomocný výboj, který aktivuje směs. Aktivaci lze provádět několika způsoby:

1. systémem ARE (Activated Reactive Evaporation), tj. vložením pomocné elektrody s kladným potenciálem mezi odpařovač a substrát
2. triodovým systémem se žhaveným vláknem emitujícím elektrony, tzv. termionically assisted triode systém
3. pomocným elektronový svazek umístěným mezi odpařovač a substrát
4. vysokofrekvenčním pomocným výbojem [2]

2.1.1.3.1.2 Obloukové napařování

Kromě obloukového napařování nízkoenergetickým elektronovým svazkem, kdy odpařený materiál je v roztaveném stavu, existuje velmi perspektivní způsob obloukového mikroodpařování v katodové skvrně pohybující se po povrchu neroztavené katody. Hlavní předností tohoto zařízení je možnost umístění většího počtu obloukových odpařovačů do depoziční nádoby, čímž lze zvýšit depoziční objem. Velkým problémem tohoto systému je tvorba makročásteček, které degradují vlastnosti vytvářených vrstev. [2]

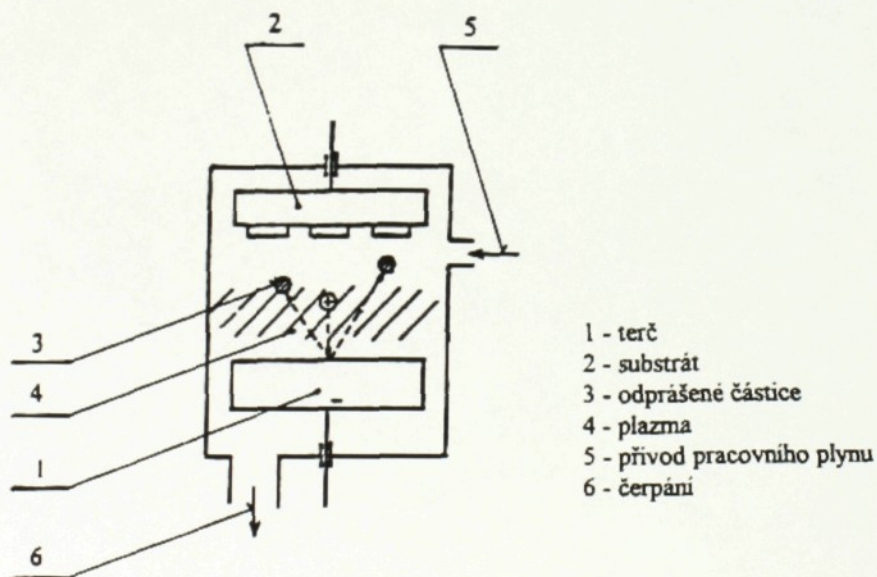
2.1.1.3.2 Naprašování vrstev

Naprašování lze provádět v systémech:

1. bez magnetického pole - stejnosměrné nebo vysokofrekvenční diodové, případně triodové naprašování,
2. s magnetickým polem - magnetronové naprašování.

Třebaže rychlost depozice tenkých vrstev v magnetronových systémech je vyšší než v systémech diodových bez magnetického pole, byla vyvinuta zařízení pracující na obou principech. Základní schéma naprašování je na obr. 3.

Tzv. "hot rod" proces pracuje na principu vysokofrekvenčního naprašování rozžhavených kolíků Ti, zasunutých do depoziční nádoby mezi substráty nebo lze vytvářet vrstvu rozprašováním válce Ti zahříváného z vnějšího zdroje. Magnetronová zařízení pracují buď s několika planárními magnetrony umístěnými vedle sebe, nebo s dvojicemi magnetronů umístěnými proti sobě. Byla rovněž vyvinuta zařízení s válcovým kolíkovým magnetronem. [2]

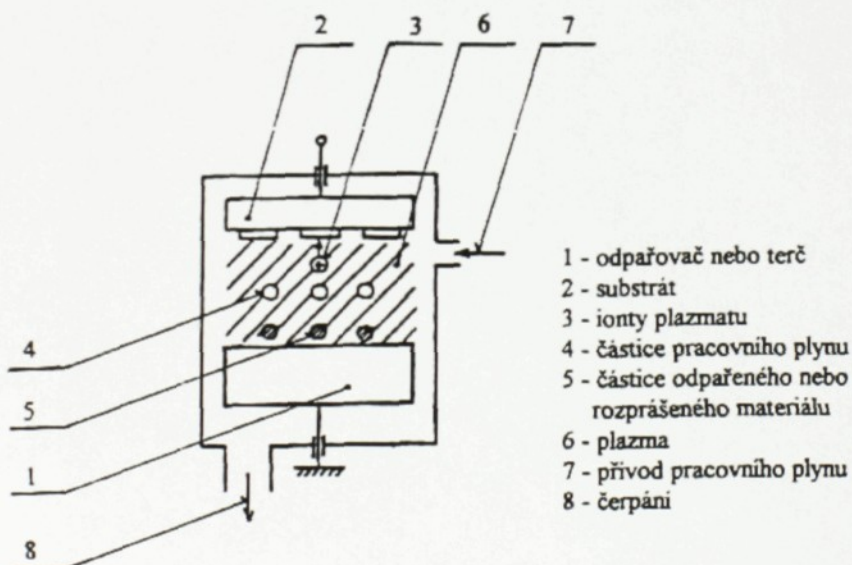


Obr. 3 Základní schéma naprašování [3]

2.1.1.3.3 Iontové plátování

Iontové plátování je kombinací napařování a napařování. Je to proces aktivovaný plazmatem, které vyplňuje celý prostor mezi zdrojem deponovaných částic a substrátem. Tok částic, které jsou odpařeny nebo rozprašeny z pevného terče, je v tomto plazmatu ionizován. Na substrátu je přiloženo záporné napětí, které ho vystaví toku energetických iontů, což zásadním způsobem ovlivňuje nukleaci, mikrostrukturu a adhezi vrstvy. Mezi substrátem a odpařovačem je vytvořeno silné elektrické pole a dochází k elektrickému výboji v plynné atmosféře, který ionizuje částice plynu i odpařené částice čistého kovu. Reakcí iontů vzniká povlak, který se usazuje na povrchu předmětů vsázky. Princip je znázorněn na obr. 4.

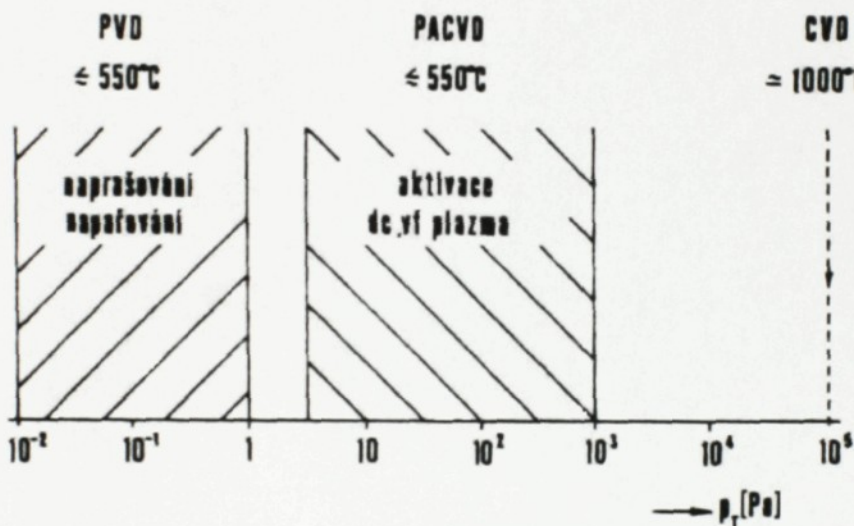
Při této metodě musí být vždy splněna podmínka, že rychlost rozprašování vrstvy vytvářené na substrátu v důsledku dopadu kladných iontů urychlovaných jeho záporným napětím, bude nižší než rychlost kondenzace dopadajících částic. [2]



Obr. 4 Základní schéma iontového plátování [3]

2.1.1.4 Porovnání PVD a CVD metod depozic tenkých vrstev

PVD metody depozice tenkých vrstev pracují na principu rozprašování nebo odpařování pevného terče v inertní nebo reaktivní atmosféře, CVD metody pracují na principu chemické syntézy vrstev z neutrální nebo aktivované směsi pracovních plynů. Provozní parametry zařízení pracujících na různých fyzikálních principech se výrazně liší.



Obr. 5 Schématické rozdělení metod PVD, PACVD a CVD podle celkového pracovního tlaku p_T [2]

Jednotlivé metody vytváření tenkých vrstev se výrazně liší hodnotou celkového pracovního tlaku p_T . Rozdělení metod podle celkového pracovního tlaku viz obr. 5. Při nízkých tlacích, kdy $\lambda > d$, se částice v prostoru mezi zdrojem atomů a substrátem nesrážejí a na substrát dopadají v přesně definovaném přímočarém směru. Proto při povlakování předmětů složitých tvarů je třeba předměty otáčet, aby vytvářený povlak byl po celé ploše předmětu homogenní. Tento problém nevzniká u metody CVD a PACVD, které pracují při značně vyšších tlacích $p_T > 10$ Pa. Při takových tlacích v důsledku velkého počtu vzájemných srážek jednotlivých částic se vytváří homogenní vrstva i na členitých plochách předmětu bez jejich rotace. Proto metoda PACVD je velmi perspektivní, zejména pro povlakování nejružnějších tvarovaných součástí a nástrojů, tj. pro účely strojírenství. Plné zvládnutí této metody však bude vyžadovat

vyřešit zejména problém homogenity výboje, která rozhoduje o homogenitě vytvářeného povlaku. [2]

Tabulka 2 Fyzikální srovnání PVD, PACVD a CVD metod depozice TiN vrstev [2]

	PVD	PACVD	CVD
Výchozí materiál	pevný Ti materiál	plyn TiCl_4	plyn TiCl_4
Pracovní plyn	$\text{Ar} + \text{N}_2$ nebo N_2	$\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$
Mezní tlak [Pa]	10^{-4}	1	
Pracovní tlak [Pa]	10^{-2} až 1	10 až 10^3	10^5
Volná dráha částic	$\lambda \sim d_{S-T}$	$\lambda \ll d_{K-A}$	$\lambda_{\text{CVD}} < \lambda_{\text{PACVD}}$
Předpětí substrátu [V]	0 až -200	-1000 až -2000	0
Teplota substrátu [°C]	50 a vyšší	300 až 600	1000
Rychlost depozice [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0,05 až 1	0,05 až 1	0,1
Textura	různá	(200)	(111)/(220)
Rotace substrátu	ano	ne	ne

d_{S-T} vzdálenost substrátu od pevného terče Ti

d_{K-A} vzdálenost katody (předmětů) od anody systému

2.1.2 Vlastnosti tenkých vrstev

Sloučeniny kovů skupiny IV.B jsou známy svými mimořádnými fyzikálními vlastnostmi. K nejvýznamnějším vlastnostem tenkých vrstev obsahujících nitrid titanu TiN_x patří:

1. velmi vysoká tvrdost spojená s poměrně nízkou křehkostí
2. vynikající odolnost proti otěru
3. vynikající odolnost proti vodní korozi a oxidaci až do teploty 500 °C
4. nízký koeficient tření
5. chemická inertnost
6. možnost vytváření nestechiometrických sloučenin ve velmi širokém rozsahu x
7. kovová elektrická vodivost

8. selektivní optické vlastnosti - transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra

9. barva s odstíny regulovatelnými stechiometrií x

Tyto vlastnosti lze využít v řadě praktických aplikací.

Tenké vrstvy TiN_x se dnes běžně používají jako dekorační povlaky imitující zlato na hodinková pouzdra, náramky, řetízky, rámečky brýlí a bižuterii, otěruvzdorné, antifrikční a mechanicky vysoce odolné povlaky na řezné, vrtací, tažirenské a lisovací nástroje a různé strojní součásti vystavené silnému mechanickému namáhání a tření, antisorpční povlaky na vnitřní stěny vakuových komor a termojaderných reaktorů, antikorozi povlaky například na lopatky turbín, vodivé vrstvy a difúzní bariéry v mikroelektronice a opticky selektivní povlaky vytvářející tepelná zrcadla.

V mnoha případech bylo ukázáno, že vlastnosti vrstev přímo souvisí s jejich mikrostrukturou. Navzdory této významné skutečnosti existuje dnes pouze kvalitativní představa o vývoji mikrostruktury vrstev. Postupně byly vypracovány tři strukturní zónové modely. Všechny jsou založeny na faktu, že mikrostruktura tenkých vrstev úzce souvisí s pohyblivostí adsorbovaných atomů na povrchu rostoucí vrstvy. Liší se však způsobem, jakým je dodávána energie adsorbovaným atomům. První model byl vypracován pro napařované vrstvy a vývoj mikrostruktury vysvětluje pouze na základě tepelně indukované povrchové pohyblivosti.

Druhý a třetí model je použitelný pro nerovnovážné depoziční procesy (naprašování, aktivované napařování, iontové plátování) a ukazuje, jak se vyvíjí mikrostruktura při vzájemném působení tepelně indukované pohyblivosti a pohyblivosti indukované iontovým bombardováním řízeným předpětím na substrátu nebo tlakem pracovního média p_T . V aktivovaných plazmochemických procesech se kromě povrchové pohyblivosti indukované teplem a iontovým bombardováním může výrazně uplatnit i tzv. chemicky indukovaná povrchová pohyblivost. V podstatě se jedná o změnu množství, případně druhu adsorbovaných částic a ovlivnění jejich vazebních sil (adsorpce, desorpce) v důsledku chemických reakcí, které probíhají na povrchu rostoucí vrstvy. Značná složitost chemických procesů probíhajících na povrchu vrstvy zatím neumožnila tento jev jednoduše zahrnout do strukturního modelu. Chemicky indukovaná povrchová pohyblivost rovněž silně ovlivňuje mikrostrukturu i vlastnosti vrstev.

Lze očekávat, že intenzivní výzkumné práce zaměřené zejména na oblast reaktivní depozice tenkých vrstev umožní nalézt obecné zákonitosti při růstu vrstev, zpřesnit strukturní model a vypracovat nové technologické postupy přípravy vrstev s přesně definovanými vlastnostmi. [2]

2.1.2.1 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev

Všechny povlaky vytvářené z plynné fáze jsou charakteristické malou tloušťkou, která se pohybuje zhruba okolo několika μm . Z tohoto důvodu jsou také označovány jako tenké vrstvy. Druhou významnou vlastností většiny těchto povlaků je vysoká tvrdost. Další specifické vlastnosti jednotlivých vrstev závisí na druhu použité technologie jejich nanášení.

Jak již bylo uvedeno, jednou z hlavních mechanických vlastností tenkých povlaků je tvrdost, resp. mikrotvrdost. Ta je vzhledem k malé tloušťce vrstvy ovlivňována základním materiálem, který má zcela odlišné vlastnosti. Dále je také hodnota mikrotvrdosti určována složením, velikostí zrna a vnitřním pnutím. V případě nitridů tvrdost roste se zvyšujícím se obsahem dusíku, avšak po dosažení určité maximální hodnoty začíná mírně klesat. I při stejné hodnotě mikrotvrdosti mohou být fyzikální vlastnosti, ale i odolnost proti opotřebení, rozdílné.

Jak již bylo naznačeno, další z významných vlastností tenkých vrstev je otěruvzdornost. Ta závisí zejména na stechiometrii, textuře a fázovém složení povlaku. Ty lze do určité míry ovlivňovat technologickými parametry. Právě díky vysoké odolnosti proti otěru a nízkému koeficientu tření se vytvářejí některé povlaky na ocelích a slinutých karbidech. Příznivé vlastnosti např. TiC vrstev se výrazně projevily ve formě tenkého souvislého povlaku právě na řezných destičkách ze slinutých karbidů, kde se postupně uplatnily i další sloučeniny jako např. TiN, TiNC atd. Všechny mají velkou tvrdost a působí jako difúzní bariéry, když brání chemickým reakcím mezi nástrojem a obráběným materiálem. Výhodou napovlakovaných nástrojů je zvýšení jejich trvanlivosti, dále také zmenšení měrné řezné síly a snížení teplot v místě styku nástroje s obrobkem, což umožňuje zvýšení řezných rychlostí.

Tření i otěr materiálu s povlakem mohou výrazně zhoršovat nerovnosti povrchu vrstvy. Drsnost je tedy další vlastností tenkých povlaků, která může hrát v mnoha případech velmi významnou roli. Je ovlivněna parametry podložky i nanášení povlaku.

Při malé tloušťce vrstvy se předpokládá, že geometrie jejího povrchu je stejná jako u základního materiálu, avšak podrobná měření prokázala platnost tohoto předpokladu pouze pro velmi tenké vrstvy s tloušťkou okolo 1 μm .

Velmi důležitou charakteristikou vrstev je jejich spojení se základním materiálem. Adheze je výsledkem vzájemných vazeb a jejich dokonalosti a závisí nejen na typech materiálů, ale především na přípravě povrchů, technologii a parametrech nanášení povlaku a jeho tloušťce. Důležitá je také čistota povrchu substrátu před nanášením vrstvy, protože i malé množství nečistot může zhoršit spojení mezi základním materiálem a povlakem. Soudržnost vrstvy se substrátem úzce souvisí s vnitřním pnutím. Vnitřní pnutí může být i tahové i tlakové, je určováno podmínkami vzniku a růstu zárodků a jeho velikost je ovlivňována rozdílem roztažnosti, změnou hustoty, výskytem poruch, dutin a fázovými transformacemi. Velká pnutí zejména v místech spojení vrstvy s podložkou značně snižují životnost povlaku. Na snížení vnitřního pnutí a zlepšení soudržnosti příznivě působí řízená struktura vrstvy, případně využití mezivrstev a vrstev proměnlivého složení u vícevrstvých povlaků.

Jednou z nevýhodných mechanických vlastností je nehomogenita z hlediska povrchu vrstvy, která je způsobena výskytem pórů, dutin a jiných poruch. Ta má velmi negativní vliv na některé mechanické i fyzikální a chemické vlastnosti povlaků. [4]

2.1.2.2 Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev

Mezi hlavní fyzikální vlastnosti tenkých vrstev patří optické a elektrické vlastnosti. Z optických vlastností se jedná o index lomu a adsorpci k povrchu povlaku. Toto bývá však nepříznivě ovlivňováno právě značnou nehomogenitou povrchu. Z toho tedy vyplývá závislost optických vlastností na dokonalosti povrchu. Mezi optické vlastnosti patří také barva. Např. u tenkých vrstev TiN je typická změna barvy od šedé přes různé odstíny žluté až k hnědé podle obsahu dusíku, resp. stechiometrie nitridu.

Z hlediska elektrických vlastností je rozhodující měrný elektrický odpor. Ten u TiN povlaků klesá s rostoucím obsahem dusíku. Důležitá je však i čistota, přítomnost kyslíku měrný elektrický odpor zvětšuje. Stejně jako ostatní vlastnosti závisí konkrétní hodnoty na technologických podmínkách přípravy povlaku. [4]

2.1.2.3 Chemické a biologické vlastnosti tenkých vrstev

Mezi chemické vlastnosti patří odolnost proti oxidaci a korozní odolnost. Ta je např. u TiN jako kompaktního materiálu velmi dobrá, avšak v případě povlaku může být vlivem jeho mikroporozity zhoršeno korozní chování základního materiálu (a to i v případě korozivzdorných ocelí), na jehož povrch působí okolní prostředí. V místech pórů je značně nehomogenní korozní prostředí, což potlačuje vznik pasivační vrstvy. Tento nepříznivý jev lze eliminovat přidáním malého množství Pd nebo Pt do Ti, které podstatně zlepši korozivzdornost, zejména v prostředí kyseliny solné a sírové, aniž by se zhoršila odolnost proti opotřebení.

V poslední době jsou středem zájmu i biologické vlastnosti tenkých vrstev, a to v podobě biokompatibility, což je schopnost povlaku začlenit se do systému živého organismu a sžít se s živou tkání tak, aby nedošlo k nežádoucím reakcím tohoto systému vedoucím k jeho narušení či poškození. [4]

2.1.3 Spojení vrstva - substrát

Spojení mezi povlakem a základním materiálem je tvořeno ze čtyř oblastí:

1. substrát (základní materiál)
2. přechodová zóna mezi substrátem a vrstvou
3. povlak, který může být vytvořen z více vrstev
4. povrchová oblast vrstvy, která přichází do kontaktu s okolím

Všechny čtyři zóny mají rovnocenný význam při vývoji a tvorbě spojení mezi vrstvou a substrátem. Jako základní materiály jsou dnes používány rychlořezné oceli, legované i nelegované, korozivzdorné, slinuté karbidy, sklo, keramika i plast. V závislosti na základním materiálu, parametrech tvorby vrstev a chemickém složení vrstev se vytvářejí různé přechodové zóny mezi substrátem a povlakem.

Tyto přechodové zóny dále určují pevnost spojení mezi vrstvou a substrátem a mají významný vliv na morfologii vrstvy. S ohledem na chemické složení spojení, které mohou vytvářet pro toto spojení typické vlastnosti, vznikají díky plazmovému vytváření vrstev látky, které můžeme rozdělit do tří skupin:

- **kovové látky:** nitridy, karbidy a boridy kovů čtvrté až šesté vedlejší skupiny periodické soustavy prvků např. TiN, WC, ZrB
- **kovalentní látky:** boridy, karbidy a nitridy prvků B, Si a Al nevyjímaje diamant, např. kubický BN, SiC, AlB
- **iontové látky:** oxidy prvků Al, Ti, Zr a Be např. Al_2O_3 , TiO_2 a ZrO_2

Je zřejmé, že každá ze tří skupin vykazuje výhody i nevýhody se zřetelem na použití pro tvrdé funkční povlaky. Kvalitativní porovnání viz. tabulka 3 a tabulka 4. Jako vhodné pro povlakování kovových substrátů se jeví kovové látky.

Tabulka 3 Kvalitativní srovnání vlastností kovových (m), iontových (i) a kovalentních (c) látek [5]

	energie spojení	tvrdost	křehkost	bod tání	chemická stabilita	koef. tepeln. roztažn.	přilnavost ke kov. substrátu	tendence vzájemného působení	možnosti vícevrstvé struktury
malá	c	c	i	m	i	i	m	m	m
	m	m	c	c	m	m	i	c	i
velká	i	i	m	i	c	c	c	i	c

Tabulka 4 Kvalitativní srovnání vlastností kovových látek boridy (b), karbidy (c), nitridy (n) [5]

	tvrdost	křehkost	bod tání	chemická stabilita	koef. tepelné roztažnosti	přilnavost ke kov. substrát	tendence vzáj. působení
malá	b	n	c	n	n	b	b
	c	c	b	c	c	c	c
velká	n	b	n	b	b	n	n

Vytváření povlaků plazmatickými metodami je daleko rychlejší než jednoduchý přenos známých vlastností látek na tenké vrstvy. Cílené ovlivňování povlakovacího procesu umožňuje dosažení očekávaných nebo dokonce nových vlastností deponovaných vrstev v porovnání s vlastnostmi konvenčně vyrobených povlaků. Vrstvy mohou být dle charakteristických známých rysů jako je struktura vrstvy, chemické složení, morfologie vrstvy a atomární struktura rozděleny do různých typů vrstev:

- jednovrstvé vrstvy ve formě polykrystalických povlaků
- vícevrstvé vrstvy ve formě mikrovrstev, nanovrstev a supermřížkových vrstev

- víceprvkové vrstvy ve formě vrstev s více než dvěma chemickými prvky
- vícefázové vrstvy ve formě mikrodisperzních a nanodisperzních vrstev
- vrstvy s nestejnoměrnými fázemi ve formě kovových nebo amorfních oblastí vrstev
- gradientní vrstvy se změnami chemického složení nebo vrstevné morfologie v jednom prostorovém směru

Současně se zájem ve výzkumu i v praxi zaměřuje na vícevrstvé povlaky, jejichž jednotlivé vrstvy mohou být opět vícekomponentní vrstvy z důvodu možnosti kombinování vlastností vrstev jako např. tvrdost a houževnatost.

Vzhledem k vzájemné interakci povrchových oblastí spojení vrstva - substrát s okolím je výhodné zavést konečnou vrstvu. [5]

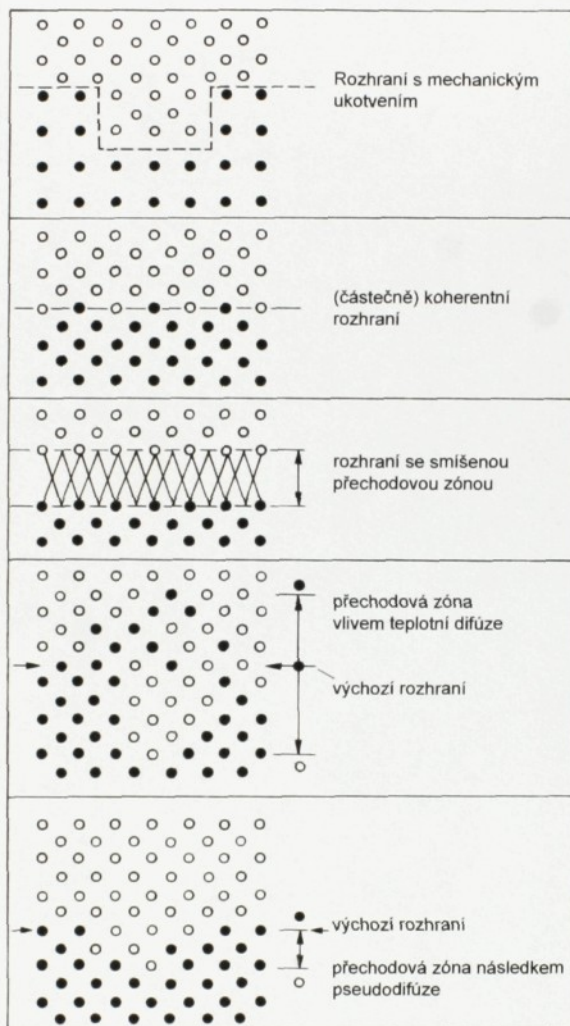
2.1.4 Přechodová zóna

Přechodové zóny určují pevnosti spojení mezi:

- vrstvami a substrátem
- vrstvami navzájem

Lze rozlišit 5 druhů vytvořených přechodových zón (viz obr. 6):

1. rozhraní téměř bez vzájemného vlivu (působení), díky čemuž přednostně existuje mechanická soudržnost: např. kovalentní vazby mezi látkami
2. (částečně) koherentní rozhraní: např. mezi kovovými látkami na kovovém substrátu
3. rozhraní s kombinovanými fázemi: např. mezi iontově spojenými látkami a kovovým substrátem
4. přechodová zóna vzniklá následkem tepelné difúze mezi částicemi tvořící vrstvu a materiálu substrátu
5. přechodová zóna vzniklá následkem dopadu vysokoenergeticky nabitých částic použitou pseudodifúzí



Obr. 6 Zobrazení forem přechodových zón např. ploch rozhraní mezi vrstvami a substráty popřípadě mezi vrstvami [5]

Zvláštní význam při průmyslové aplikaci spojení vrstva - substrát, které jsou vyráběny plazmovými povlakovacími metodami, je proces pseudodifúze.

Na rozdíl od teplotní difúze vstupují částice vytvářející vrstvu také při nízké teplotě v rozsahu nanometrů do objemu substrátu. Proto mohou vznikat přechodové zóny, které způsobují dobrou pevnost mezi vrstvou a substrátem popřípadě mezi vrstvami. [5]

2.1.5 Hodnocení parametrů vrstev

Při hodnocení parametrů tenkých vrstev jsou měřeny hlavně základní mechanické vlastnosti tenkých vrstev, kterými jsou jejich tloušťka, adheze a mikrotvrdost.

2.1.5.1 Měření adheze tenkých vrstev

Přilnavost neboli adheze tenkých vrstev k podložce je jednou z nejdůležitějších vlastností prakticky při všech aplikacích, která ovlivňuje užité vlastnosti celého napovlakovaného komponentu. Její kvalita závisí na několika faktorech.

Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících adhezi jsou vazebné síly mezi substrátem a vrstvou, jejich charakter a velikost. Podle charakteru mohou být:

1. chemické (vyžadují vhodnou polohu atomů pro vzájemné sdílení elektronů)
2. van der Waalsovy (vznikají v důsledku polarizace mezi atomy)
3. elektrostatické (vznikají při vytváření elektrické dvojvrstvy mezi vrstvou a substrátem)
4. mechanické (jde o spojování zapadání vrstvy do nerovností substrátu ve směru rovnoběžném s rozhraním)

Dalším ovlivňujícím faktorem jsou silná smyková napětí na rozhraní mezi substrátem a vrstvou, která jsou způsobena rozdílnými vlastnostmi vrstvy a substrátu, kterými jsou modul pružnosti a koeficient teplotní roztažnosti a dále také vnitřním makropnutím generovaným ve vrstvě během jejího vytváření.

Adheze závisí i na mikrostruktuře vrstvy, zejména v oblasti rozhraní, kde mohou vznikat při depozici dutiny způsobující slabou vazbu. Ty nejen, že snižují adhezi vrstvy k substrátu, ale mohou způsobovat snadné praskání vrstvy podél takových dutin. Tyto dutiny se mohou vytvářet především na rýhovaných površích v důsledku preferenční nukleace.

Soudržnost však může být ovlivněna ještě před nanášením vrstev. Je totiž velmi závislá na čistotě povrchu substrátu v okamžiku nukleace na počátku růstu vrstvy. Aby bylo dosaženo dobré adheze, je nutné zajistit dokonalé očištění substrátu jak od nečistot a mastnoty, ale také od povrchových oxidů. Toho dosáhneme pomocí chemického čištění a ve výboji iontovým bombardováním. Dále je nutné, aby byl povrch povlakovaných ploch dokonale hladký, nejlépe leštěný. Tím dosáhneme snížení preferenčního růstu vrstvy v důsledku preferenčního výběru nukleačních center.

Vzhledem k tomu, že na dokonalosti spojení a vazeb závisí užité vlastnosti celku, věnuje se značná pozornost nejen vývoji nových technologií zajišťujících lepší přilnavost deponovaných vrstev, ale také vývoji metod pro měření nebo alespoň hodnocení jakosti spojení povlaku se základním materiálem.

V současné době se nejvíce používají dvě základní metody hodnocení adheze:

1. metoda odtrhávací

2. metody vnikací

[4]

2.1.5.1.1 Metoda odtrhávací

Mechanická zkouška odtrhávací je založena na určení tahové síly nutné k odtržení povlaku určité plochy od základního materiálu. Tato síla je přenášena pomocí tyče, která je připevněna k povlaku i k základnímu materiálu pomocí různých cementů nebo epoxidových lepidel, jejichž pevnost však musí být větší než pevnost spoje mezi vrstvou a substrátem. Výsledky této metody jsou velmi citlivé na směr působení tahové síly, protože i nepatrné odchylky od kolmého směru k rovině povrchu mění způsob tahového namáhání. K vyvolání potřebné síly k odtržení je možno využít i jiných způsobů, jako např. odstředivých sil nebo ultrazvuku. V případě nemagnetického základního materiálu lze využít elektromagnetických sil. Mechanická napětí pro odtržení hlavně křehkých povlaků lze vyvolat i krátkodobým ozářením laserem dostatečného výkonu.

2.1.5.1.2 Metody vnikací

Metody vnikací patří k nejběžnějším metodám kontroly adheze. Jsou založené na generování pnutí na rozhraní mezi povlakem a základním materiálem, a to při statickém zatlačování indentoru nebo při podélném vrypu.

Vnikací metody jsou tedy děleny na:

1. metodu vpichovou (indentation test)

2. metodu vrypovou (scratch test)

Podstatou vpichové metody je vtlačování indentoru do napovlakovaného tělesa, kdy při určitém zatížení vzniknou v okolí vtisku trhliny mezi povlakem a základním

materiálem. Měřítkem adheze je hodnota lomové houževnatosti rozhraní K_{IC} , která je funkcí modulu pružnosti a Poissonovy konstanty.

Předpokládá se, že lom v ploše spojení v blízkosti plastické zóny vzniklé při vtisku má menší houževnatost než povlak nebo substrát. Pokud tomu tak není a lom vznikne v povlaku nebo základním materiálu, pokládá se houževnatost spojení větší nebo alespoň taková, jaká je porušené části. Měření je samozřejmě ovlivněno poruchami i pnutím ve vrstvě.

Vrypová metoda patří mezi nejlepší testy adheze tenkých vrstev. Princip této metody (viz. obr. 7) spočívá v posouvání zatíženého diamantového hrotu po povrchu souběžně s rozhraním, vrstva je tímto deformována a tvoří se v ní drážka. Hrot je zatěžován krokově nebo spojitě rostoucí silou působící kolmo na povrch až do hodnoty, kdy pnutí vyvolané deformací způsobí odlupování a odprýskávání povlaku. Této určité hodnotě minimálního zatížení, při kterém dojde k porušení povlaku a jeho přilnavosti, se říká kritické zatížení a ta je právě mírou adheze dané vrstvy k danému substrátu.

Lom může mít následující podoby:

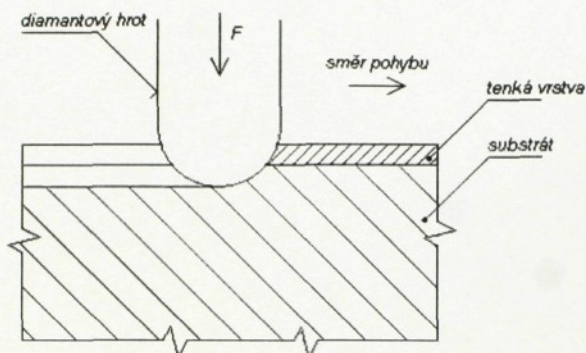
- úplné odstranění povlaku
- místní (plošně omezené) oddělení povlaku při menším zatížení
- jakékoliv malé odtržení na 1 cm délky vrypu

Kritické zatížení může být vyhodnocováno sledováním dráhy vrypu v optickém mikroskopu, rentgenovým zobrazením povrchu, ze signálu akustické emise atd.

Hodnota kritického zatížení výrazně závisí na mnoha faktorech. Patří mezi ně především faktory, které by se daly označit jako vnitřní. Jsou jimi např. vlastnosti substrátu, vlastnosti povlaku a jeho povrchu a také třecí síla a koeficient tření. Další ovlivňující faktory se týkají samotného provedení měření a ty by bylo možno označit jako vnější. Sem patří např. rychlost posuvu a zatěžování, poloměr nástroje (hrotu) a jeho opotřebení, faktory nástroje a také vliv prostředí.

Ani jedna z uvedených metod (vnikací i odtrhávací) však není dokonalá, tudíž vývoj nelze pokládat za ukončený.

Nutno také ještě zdůraznit, že výběr vhodných metod kontroly soudržnosti závisí nejen na typu povlaku, ale i na jeho rozměrech a vlastnostech.



Obr. 7 Princip vrypové metody při měření adheze vrstvy

2.1.5.2 Měření tloušťky tenkých vrstev

Je známo mnoho způsobů, jakými lze měřit tloušťku povlaku. Některé metody měří tloušťku přímo, jiné zase vycházejí např. z hmotnosti určité plochy a určují tzv. hmotnostní tloušťku a nebo využívají funkční závislosti některé vlastnosti na tloušťce vrstvy. V případě těchto metod se jedná o měření nepřímé.

Měření je možné provádět po nanesení povlaku na substrát, avšak v některých případech ho lze měřit i průběžně během procesu nanášení. Tento druhý způsob umožňuje měřit přírůstek vrstvy v závislosti na čase a zjišťovat tedy rychlost růstu, kterou lze pak ovlivňovat některé vlastnosti, např. strukturu.

Metody měření hloubky je tedy možno rozdělit na:

1. Přímé

- metoda Kalotest
- metoda měření profilometrem

2. Nepřímé

- metody optické
- metody elektrické
- metoda magnetická
- metody vycházející z měření hmotnosti
- metody využívající interakce vrstev s částicemi nebo zářením

[4]

2.1.5.2.1 Metoda Kalotest

Metoda Kalotest je jedna z nejpoužívanějších způsobů měření tloušťky povlaků. Její princip (viz obr. 8) spočívá v provedení výbrusu (kaloty) do povlaku, který má tvar kulového vrchlíku a proniká až do základního materiálu. Výbrus se provádí na jednoduchém zařízení pomocí rotující kalené koule. Z průměrů kružnic na vnějším a vnitřním povrchu povlaku a ze známého průměru koule se výpočtem určí tloušťka vrstvy podle následujících vzorců:

$$x^2 = R_k^2 - R_1^2$$

$$y^2 = R_k^2 - R_2^2$$

$$s = x - y$$

kde: R_k poloměr koule [mm]

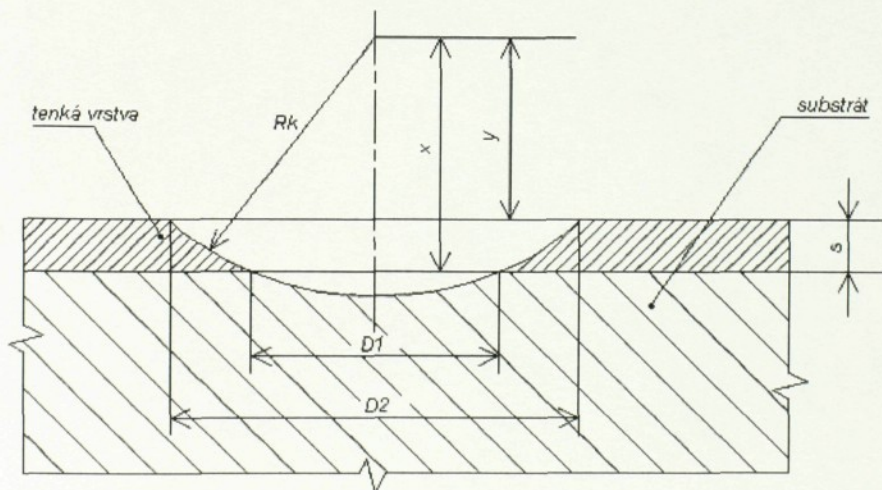
R_1 vnitřní poloměr kaloty [mm]

R_2 vnější poloměr kaloty [mm]

x vzdálenost od středu koule k povrchu substrátu [mm]

y vzdálenost od středu koule k povrchu vrstvy [mm]

s tloušťka vrstvy [mm]



Obr. 8 Schéma kalotového výbrusu pro měření tloušťky povlaku

Konstrukce zařízení na tvorbu kalot však omezuje aplikaci tohoto typu měření tloušťky vrstev na vnitřních nebo jinak geometricky nedostupných plochách měřených vzorků. Jinak lze měření provádět na vzorcích a nástrojích s většími rovinnými i

válcovými zakřivenými plochami. Měření také vyžaduje kvalitní povrch substrátu se střední aritmetickou úchylkou profilu $R_a = 0,2 \mu\text{m}$. Pokud drsnost dosahuje vyšších hodnot, přesnost měření se snižuje nebo je úplně znemožněno.

2.1.5.2.2 Ostatní metody

Dalším způsobem měření tloušťky povlaků po skončení depozičního procesu je měření profilometrem. To spočívá v tažení hrotu po povrchu vrstvy, jehož vertikální pohyb je převáděn na elektrický signál. Tento způsob však vyžaduje vytvoření tzv. schodu na povrchu součástí. Ten se zajistí zakrytím části povrchu substrátu před depozicí tak, aby zůstala nepokrytá. Tato metoda dále vyžaduje vysokou kvalitu povrchu substrátu.

Mezi velmi přesné metody patří metody optické. Podstata těchto metod vychází ze třech fyzikálních jevů, které nastávají při interakci světla s látkou. Jsou to:

- absorpce
- interference
- polarizace záření

Absorpční metoda dovoluje i průběžné měření tloušťky a umožňuje tak určit také rychlost nanášení vrstvy. Avšak jak tato metoda, tak i polarizační (elipsometrická), je omezena na měření povlaků na rovinných a hladkých podložkách.

Elektrické metody využívají především měření elektrického odporu a kapacity. Obě elektrické veličiny závisí na geometrických rozměrech vrstvy, která vytváří odpor, resp. kondenzátor. Tloušťku povlaku je možné měřit také pomocí sledování změny parametrů rezonančního obvodu vlivem přítomnosti tenké vrstvy v blízkosti cívky. Při dalším způsobu měření, resp. vypočítání tloušťky povlaku, je možno využít také vlivu, který mají páry vypařované látky v ionizačním zařízení při depozici na iontový proud. Protože je možné průběžné měření velikosti ionizačního proudu, dá se určit rychlost vypařování, což je výhodou tohoto způsobu. Z té se posléze vypočítá tloušťka vrstvy. Nevýhodou je však nutnost častého čištění vnitřku izolačního zařízení od usazených látek.

V případě paramagnetických povlaků na feromagnetických substrátech lze použít metodu magnetickou. Tloušťku vrstvy lze určit z hodnot magnetického odporu, protože vrstva působí jako mezera v magnetickém obvodu.

Metod využívajících stanovení hmotnosti látky zkondenzované na substrátu je více. Jednou z nich je metoda využívající mikrováhu. Při jejím použití je nutné zabezpečit její vysokou citlivost (alespoň $10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$), dále mechanickou pevnost, stabilitu při vysoké teplotě a aperiodické tlumení. Tímto způsobem, jak již bylo uvedeno, se určuje tzv. hmotnostní tloušťka.

Při metodách využívajících interakce vrstev s částicemi nebo zářením lze využít více průvodních fyzikálních jevů vznikajících právě při interakci záření a elektronů s látkou. Jedná se především o absorpci, fluorescenci a zpětný rozptyl záření. Při absorpci se jako zdroje záření využívá radioaktivních látek vysílajících záření α , β , γ , případně zdroje urychlených elektronů využívajících se na buzení primárního rentgenového záření v tenké vrstvě, resp. v podložce pod tenkou vrstvou. Při fluorescenci se využívá měření intenzity rentgenového záření vznikajícího ve sledované vrstvě. Podložka ale nesmí obsahovat prvek, jehož záření se měří.

2.1.5.3 Měření mikrotvrdosti tenkých vrstev

Mikrotvrdost tenkých vrstev se obvykle měří mikrotvrdoměrem s Vickersovým indentorem. Volba vhodného zatížení diamantového hrotu závisí především na tloušťce vrstvy a tvrdosti substrátu. Zvláštní pozornost by měla být věnována právě při měření tvrdosti tenkých tvrdých vrstev deponovaných na substráty s nižší tvrdostí. Substrát nesmí být deformován při vtisku diamantového hrotu. Protože pro Vickersův hrot lze předpokládat, že tlak vyvolaný hrotem proniká do hloubky rovné 1,5násobku úhlopříčky vpichu d , je minimální tloušťka vrstvy $h_{\min}$ zajišťující spolehlivé měření mikrotvrdosti definována vztahem:

$$h_{\min} = 1,5 d .$$

Minimální tloušťku vrstvy lze vyjádřit i pomocí hloubky vpichu h . Jelikož Vickersův hrot má mezi diagonálami vrcholový úhel 148° , což odpovídá poměru $d / s = 6,98$, můžeme též napsat:

$$h_{\min} = 10 s .$$

V případě, kdy tloušťka měřené vrstvy $h < h_{\min}$, vpich diamantového hrotu je ovlivněn substrátem. V případě, že substrát je měkký, hloubka vpichu diamantového hrotu s je větší a naměřená mikrotvrdost je nižší než skutečná mikrotvrdost vrstvy.

Při měření tenkých vrstev je nutné používat nízká zatížení diamantového hrotu. Ukazuje se, že po měření TiN_x vrstev o tloušťce $h = 4 \text{ } \mu\text{m}$ maximální použitelné zatížení hrotu je 20 g. Když je však mikrotvrdost vrstev vysoká, rozměry vpichu jsou velmi malé a měření mikrotvrdosti se komplikuje. Často vpich diamantového hrotu do velmi tvrdých vrstev není dobře ohraničený a někdy je velmi obtížně detekovatelný.

Mikrotvrdost roste s rostoucí tloušťkou TiN_x vrstvy až do hodnoty $h = 4 \text{ } \mu\text{m}$, kdy se její hodnota saturuje. Růst mikrotvrdosti při $h < 4 \text{ } \mu\text{m}$ není lineární, ale naopak velmi prudký. To znamená, že nesplnění podmínky na minimální tloušťku měřené vrstvy může být příčinou velkého rozptylu měřených mikrotvrdostí.

2.1.5.4 Měření drsnosti

Parametry drsnosti mají redukovat velké množství informací obsažených ve filtrovaných i nefiltrovaných profilech povrchu na jednu či několik veličin a tím usnadnit rychlé a objektivní posouzení povrchu výrobku.

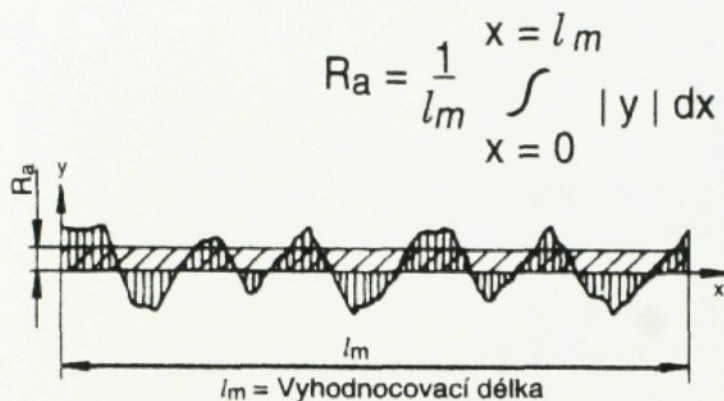
Je třeba vzít v úvahu, že informace o funkčních vlastnostech kontrolované plochy jsou často souhrnem několika parametrů. Většina běžných parametrů se odvozuje jen z informací o výšce snímaného profilu. Tyto parametry se označují jako parametry příčné drsnosti nebo hodnoty špiček.

Za nejčastěji určované parametry drsnosti je možno označit:

- R_a – aritmetická střední hodnota drsnosti
- R_z – střední hloubka drsnosti
- $R_{\max}$ – maximální hloubka drsnosti
- P_t – hloubka profilu

R_a – aritmetická střední hodnota drsnosti

V mezinárodním srovnání je aritmetická střední hodnota drsnosti R_a zřejmě nejpoužívanějším parametrem drsnosti. Jedním důvodem jsou jednoduché a cenově výhodné měřicí přístroje, dalším je dobrá opakovatelnost měření (viz. obr. 9).



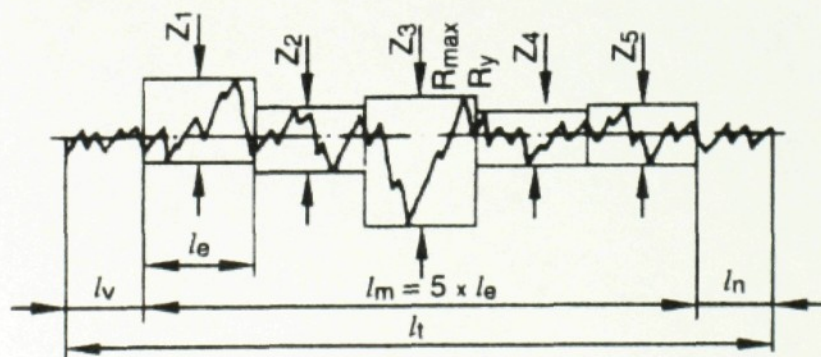
Obr. 9 Určení aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a [11]

R_z – střední hloubka drsnosti

R_z se určuje jako aritmetický průměr jednotlivých hodnot Z_i naměřených na pěti stejně velkých základních délkách filtrovaného profilu (viz obr. 10).

$$R_z = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

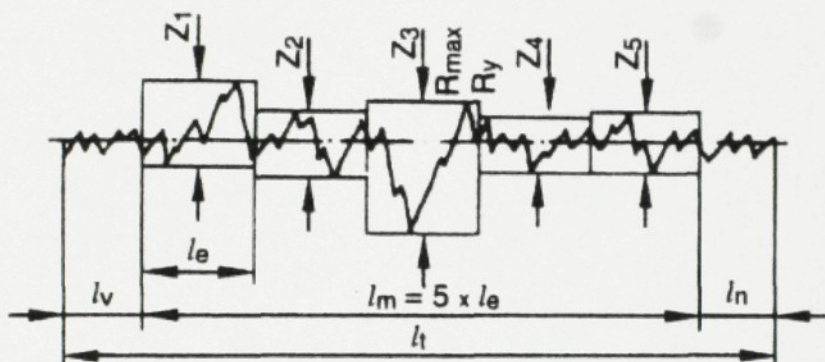
Přímým důsledkem je zlepšená opakovatelnost výsledků měření. Zpravidla je střední hloubka drsnosti R_z dokonce pro posouzení funkčních vlastností ploch mnohem vhodnější než R_a , protože R_z reaguje citlivěji na izolovaná chybná místa v profilu.



Obr. 10 Určení střední hloubky drsnosti R_z [11]

$R_{\max}$ – maximální hloubka drsnosti

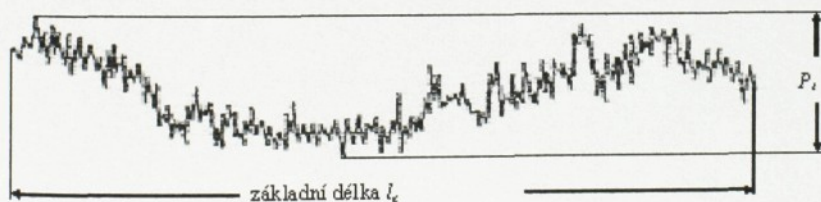
$R_{\max}$ se určuje z profilu, který je rozdělen na 5 dílčích měřicích délek. V rámci každé z těchto měřicích délek se určuje rozdíl mezi nejmenší a největší naměřenou hodnotou. Maximum hodnot Z_i je maximální hloubka drsnosti $R_{\max}$. Určení $R_{\max}$ je znázorněno na obr. 11.



Obr. 11 Určení maximální hloubky drsnosti $R_{\max}$ [11]

Hloubka profilu P_t

Ze všech definic parametrů je nejnázornější pochopitelné určení hloubky profilu P_t . Ta je definována jako vertikální vzdálenost dolní a horní hraniční čáry vyrovnaného nefiltrovaného P profilu v rozsahu základní délky l_c (viz obr. 12).



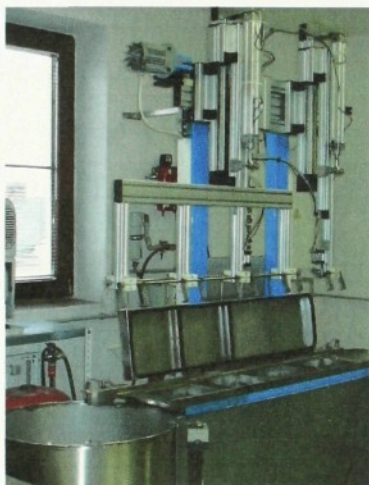
Obr. 12 Určení hloubky profilu P_t [11]

Parametr P_t by se neměl používat tam, kde odchylky tvaru nebo výrazně se vychylující hodnoty nemají podstatný vliv na funkci. [11]

2.1.6 Vytváření tenkých nanokompozitních vrstev ve firmě SHM s. r. o

Zkušební vzorky, na kterých byly prováděly experimenty, byly povlakovány ve firmě SHM, s. r. o.

Všechny vzorky před vlastním povlakováním musely být řádně odmaštěny a očištěny v ultrazvukové lince. Ultrazvuková linka (obr. 13) používaná ve firmě SHM s. r. o., má pět stupňů.



Obr. 13 Pětistupňová ultrazvuková linka;
SHM s.r. o

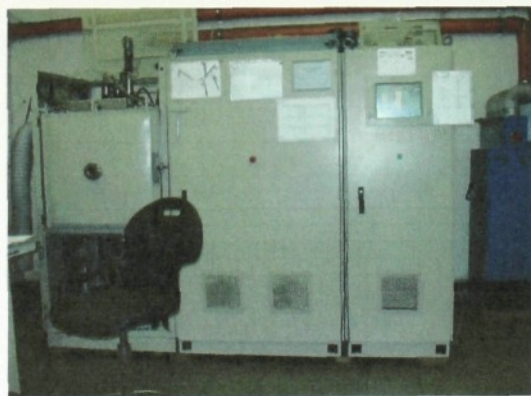
1. **stupeň** – lázeň o teplotě $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; lázeň se skládá ze silného koncentrátu louhu a smáčedla – bez použití ultrazvuku
2. **stupeň** – lázeň o teplotě $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; jako lázeň je použit louh – s použitím ultrazvuku
3. **stupeň** – lázeň o teplotě $t = 15 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; jako lázeň je voda – s použitím ultrazvuku
4. **stupeň** – lázeň o teplotě $t = 15 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; jako lázeň je použita demineralizovaná voda – s použitím ultrazvuku
5. **stupeň** – odkládací lázeň o teplotě $t = 15 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; jako lázeň je použita demineralizovaná voda – bez použití ultrazvuku



Obr. 14 Rovnání nástrojů určených pro povlakování do přípravků; SHM s. r. o



Obr. 15 Elektrody Ti a AlSi; SHM s. r. o



Obr. 16 Zařízení Marwin; SHM s.r.o

Povlaky vytvořené v SHM s. r. o mají doposud největší uplatnění u vyměnitelných břitových destiček, vrtáků, fréz a výstružníků. Povlaky jsou připravovány patentovanou technologií založenou na odpařování materiálu pomocí nízkonapětového oblouku.

Konečnou úpravou povrchu povlakovaných nástrojů bývá leštění povlaku. Toto může být provedeno technologiemi jako jsou např.: suché mikropískování, mokré mikropískování, leštění, kartáčování, filcování,... [6]

2.2 Sklo

Látky které mají amorfni strukturu a jsou ve skelném stavu, se běžně označují jako skla. Jsou mechanicky pevná a proto je možno je srovnat s pevnými krystalickými látkami, avšak nenalézáme u nich pravidelnou vnitřní strukturu (alespoň ne v takové míře). Přesto je však možno vhodnými metodami zkoumání odhalit určitou pravidelnost v jejich vnitřní stavbě, kterou je možno považovat za základ pravidelného uspořádání. Jsou to jednoduché koordinační útvary, které se mohou vyskytovat izolovaně nebo ve shlucích uspořádaných s větší nebo menší pravidelností. Mluvíme zde o tzv. pravidelném uspořádání na malou vzdálenost na rozdíl od látek krystalických, jejichž charakteristikou je pravidelnost uspořádání vnitřní struktury na velkou vzdálenost.

Nabízí se také možnost porovnat skla s kapalinami, které byly ochlazeny pod teplotu tuhnutí, aniž došlo ke krystalizaci, tedy s přechlazenými kapalinami. Tyto však zůstávají tekuté a chybí zde podobnost mechanických vlastností.

Termodynamicky je každé sklo bez ohledu na své chemické složení definováno obecně tím, že jeho struktura není v rovnovážném stavu.

Specifickou zvláštností látek ve skelném stavu je jev při jejich ochlazování, který je označován jako transformace. Při skelném tuhnutí v bodě tání nedojde ke krystalizaci a objem se zmenšuje nezměněnou rychlostí až do teploty T_g . Od teploty T_g při stejné rychlosti ochlazování je zřejmá změna v chování látky jejíž objem se zmenšuje pomaleji. Tato pomalejší změna objemu je dána velikostí viskozity, která se plynule zvětšuje až do teploty T_g , kde dosáhne takové hodnoty, že se zkoumaná látka začíná chovat jako pevná a pružná. Teplota T_g se nazývá transformační teplota anebo též teplota zesklenní. V odborné sklářské terminologii je tavenina pod teplotou T_g nazývána sklem, nad teplotou T_g je používáno termínu sklovina.

Jestliže se sklovina bude ochlazovat zřetelně pomaleji, aniž by došlo ke krystalizaci, dojde ke změně v chování zkoumané látky až při teplotě o něco nižší která je označována jako T_g' . Konečný objem soustavy po ochlazení bude pak menší, než při větší rychlosti ochlazování, kdy k transformaci dojde při teplotě T_g . Vlastnosti skla jsou v intervalu $T_g' - T_g$ závislá na tepelné minulosti a tato oblast teplot je nazývána transformační interval nebo také interval zesklenní. [7]

2.2.1 Druhy skla

Skelný stav může existovat u různých látek ať původu organického nebo anorganického. Skla původu organického jsou buď přechlazené taveniny některých sloučenin (alkoholy, fenoly atd.) anebo průhledné organické látky, které vznikají kondenzací či polymerací. Tyto druhé se tedy nepřesně označují jako skla, i když se sklům svými vlastnostmi i vzhledem velmi podobají. Ze skel anorganického původu jsou nejběžnější a průmyslově vyráběná skla na bázi oxidů.

Z chemických prvků tvoří skla pouze prvky V. a VI. skupiny Mendělejevovy periodické soustavy. Z prvků VI. skupiny tvoří sklo snadno síra a selen, z prvků V. skupiny za určitých podmínek fosfor a arsen.

Dále mohou být skla

- chalkogenidová (tvoří velmi snadno soustavy As-S, As-Se, P-Se, Ge-Se)
- halogenidová (sklo mohou tvořit BeF_2 , ZnCl_2)
- kyslíčnicková (nejběžnější, typickými jsou sklotvornými oxidy jsou SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , dále též oxidy As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5) [7]

Většina skel je na bázi oxidu křemičitého. Podle použití je možno tato skla rozdělit na:

- ploché sklo
- obalové sklo
- užitkové sklo
- chemické a varné sklo (SIMAX)
- oblast skleněné bižuterie

Ploché sklo

Jedná se o křemičité sklo jehož hlavními složkami jsou oxidy SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , Al_2O_3 .

Dnes nejčastější způsoby výroby plochého skla jsou – plavením (sklovina se lije na roztavenou cínovou lázeň) a nebo litím (tvarováním skloviny mezi 2 válci), oba způsoby jsou na principu výroby nekonečného pásu skla. Litím mezi válce je možno vyrobit 2 typy skel – drátosklo (použití na světlíky atd.) a skla s reliéfem (průsvitná, nikoliv průhledná). Plavené sklo je vysoce kvalitní. Je to moderní způsob výroby, kterým je teoreticky možno docílit naprosté (zrcadlové) kvality povrchu (z jedné strany plave sklo na hladině cínu a na druhé straně je atmosféra pece => získá se naprosto ideální povrch).

Jako příklady použití je možno uvést nábytkové sklo, autosklo, zrcadla, stavební architektura(fasády), atd.

Další typy výrobků se získají dodatečným zušlechťením a následnou povrchovou úpravou. Na povrchu se vytvoří vrstva se speciálními vlastnostmi např. bránící výstupu infražáření z interiéru.

Obalové sklo

Vyrábí se z křemičitého skla (hlavní složka SiO_2) a můžeme sem zařadit všechny široko a úzkohrdlé skleněné obaly.

Používají se 3 základní typy sklovin:

- bezbarvá
- hnědá
- zelená

Dnes se z největší části vyrábí na automatech několika technologiemi společným principem – skleněný obal se tvaruje ve 2 fázích, nejprve se vytvoří základní tvar (baňka) v přední formě a definitivní tvar získá výrobek v konečné formě. Ještě ve výrobě jsou všechny skleněné obaly zušlechťeny.

Užitkové sklo

Jako užitkové sklo bývá označována celá řada výrobků jako např. nápojové sklo, popelníky, vázy.

Vyrábí se ze základních 2 typů sklovin jejichž základní složkou je SiO_2 . Další hlavní a charakteristickou složkou prvního typu je oxid olovnatý (tvoří 25 – 30 hmotnostních procent). Toto sklo je označováno jako olovnatý křišťál a používá se pro bohaté zdobení brusem (olovo zlepšuje optické vlastnosti skla, především zvyšuje index lomu). Druhý typ, tzv. krystalín, je sklo, v němž je toxické olovo nahrazeno méně toxickým oxidem barnatým.

Chemické a varné sklo (SIMAX)

Obecně má vyšší chemickou a tepelnou odolnost než další běžná skla a jeho hlavními složkami jsou SiO_2 a B_2O_3 . Typickým výrobkem je domácké varné sklo tenkostěnné (výroba např. foukáním) i tlustostěnné (lisuje se), vybavení chemických laboratorů, trubky, atd.

Oblast skleněné bižuterie

Jedná se většinou o výrobky křišťálové nebo barvené. Jako příklady výrobků je možno uvést lustrové ověsy, figurky, šatony (skleněné kameny), korále, rokajl atd.

Kromě výše uvedených výrobků se setkáváme s řadou dalších speciálních, jejichž výčet by byl dlouhý např. stavební tvárnice, tělesa výbojek, žárovkové baňky,...

2.2.2 Zkoumané vlastnosti skloviny a skla

K základním vlastnostem skloviny patří:

- viskozita
- povrchové napětí
- krystalizační schopnost

Mezi nejčastěji sledované vlastnosti skel patří bezesporu:

- hustota
- mechanické vlastnosti
 - pevnost skla
 - tvrdost skla

- křehkost
 - elastické vlastnosti
- tepelné vlastnosti
 - teplotní roztažnost
 - měrné teplo
 - tepelná vodivost
 - odolnost k teplotnímu rázu
- chemická odolnost
 - účinek vody na sklo
 - účinek kyselin na sklo
 - účinek alkálií na sklo
- elektrické vlastnosti
 - za studena
 - elektrická vodivost
 - permitivita
 - elektrická pevnost
 - dielektrické ztráty a ztrátový činitel $\tan \delta$
 - za vysokých teplot (zejména elektrická vodivost)
- optické vlastnosti
 - odraz světla
 - lom světla a disperze
 - absorpce světla
 - rozptyl
 - dvojlom, polarizace a interference

[7]

2.2.3 Sklářské suroviny

Ve sklářském průmyslu hraje surovinová základna velmi důležitou roli. Suroviny ovlivňují nejen technologii tavení skla a vlastnosti hotových výrobků, ale i jejich jakost a v neposlední řadě i ekonomiku celé výroby

Při volbě sklářských surovin je nutné přihlížet nejen k jejich vlastnostem z hlediska vhodnosti pro výrobu určitých skel, ale i k jejich původu a z ekonomického hlediska dát přednost surovinám, které není nutno dovážet.

Z hlediska chemické složení četných druhů skel je možno konstatovat, že ze známých chemických prvků se v nich vyskytuje kolem padesáti. Vliv těchto chemických prvků a jejich oxidů na vlastnosti skel, jejich vnitřní stavbu, ale také jejich význam pro tavení, je možno použít pro základní rozdělení sklářských surovin do následujících skupin:

1. suroviny, kterými se vnášejí do skla sklotvorné oxidy (především SiO_2)
2. suroviny, kterými se vnášejí do skla oxidy Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2
3. suroviny, kterými se vnášejí do skla oxidy kovů žíravých zemin a kovů stabilizujících sklovinu
4. suroviny, kterými se vnášejí do skla oxidy alkalických kovů
5. suroviny barvící – barviva
6. suroviny kalící – kaliva
7. suroviny čeřící – čeřiva
8. speciální a pomocné suroviny (oxidovadla, redukovadla, urychlovače tavení)
9. skleněné střepy

[7]

2.2.4 Příprava vsázky a tavení skloviny

Nejprve je sklářská vsázka (směs surovin) připravena v kmenárně. Pak je vsázka dávkována pomocí dávkovače do tavicího agregátu (pece). Tavení skloviny náleží mezi nejdůležitější úseky výroby skla. Tavicí proces je možno rozdělit na tři základní stadia, která na sebe bezprostředně navazují:

1. Vlastní tavení, v jehož průběhu dochází k postupné přeměně sklářské vsázky ve sklovinu (až po vymizení posledních podílů pevné fáze).
2. Čeření a homogenizace, kdy dochází k odplynění skloviny a k její homogenizaci jak z hlediska chemického složení, tak k homogenizaci tepelné.
3. Ochlazení na pracovní teplotu (sejítí), při které je sklovina dále zpracovávána.

Tři uvedená stadia probíhají v uvedeném časovém sledu při tavení skloviny v pánvích. U vanových pecí s kontinuálním tavením probíhají současně, avšak v různých místech tavící pece. [7]

2.2.5 Tvarování skla

Technologie tvarování skla představuje proces, při kterém je z roztavené viskózní skloviny (sklovina o nízké viskozitě) získáván výrobek nebo polotovár pevného tvaru (s vysokou viskozitou). Při tvarování se uplatňují především děje mechanické, spojené s působením potřebných sil a jevy tepelné, spojené s odvodem tepla z tvarovaného výrobku. Tvarování je charakterizováno nepřetržitým ochlazováním skloviny spojeným s plynulý růstem její viskozity v závislosti na čase. Z tohoto hlediska je možno rozeznávat dvě základní fáze tvarovacího procesu – vytvoření požadovaného tvaru, za nímž následuje jeho zpevnění. Čas tvarování je dán především dobou potřebnou k odvodu tepla než dobou potřebnou k vytvoření požadovaného tvaru. Zde se uplatňují základní vlastnosti skloviny, jako viskozita, povrchové napětí, krystalizační schopnost i prakticky všechny tepelné vlastnosti skla. Kromě toho je nutno brát v úvahu i další vlastnosti, zejména mechanické, v některých případech optické (spektrální propustnost).

Nejdůležitější způsoby tvarování jsou následující:

- Lisování skla
- Foukání a lisofoukání skla
 - Ruční foukání
 - Způsob sacofoukací
 - Způsob dvakrát sací
 - Způsob lisofoukací
 - Způsob dvakrát foukací
- Tvarování plochého skla
 - Ruční způsob tvarování pomocí sklářské pišťaly
 - Tvarování plochého skla tažením
 - Tvarování plochého skla litím
 - Tvarování plochého skla plavením
- Tvarování skleněných trubíc

- Vertikální tažení trubic vzhůru z volné hladiny
- Tažení trubic systémem Danner
- Vertikální tažení trubic dolů z výtakového otvoru
- Výroba skelných vláken
 - Mechanické tažení
 - Odstředivý způsob
 - Tažení plynovým médiem
 - Kombinované způsoby

[7]

2.2.6 Zařízení a stroje na tvarování skla

S ohledem na nejčastěji používané technologie ve sklářském průmyslu lze sklářské stroje a zařízení rozdělit do několika hlavních skupin.

Jedná se o stroje a zařízení na:

1. tavení a homogenizaci skloviny
2. dávkování skloviny
3. tvarování skloviny
4. přetvarování skla
5. zušlechťování za tepla (prvotní rafinaci)
6. chlazení skla
7. zušlechťování za studena
8. pomocné operace

[8]

2.2.7 Vady skla

Základní rozdělení vad skla a skleněných výrobků je provedeno do pěti skupin.

1. Vady vznikající při výrobě skloviny až po její přípravu ke tvarování

Způsobeny nedodržením kvalitativních požadavků již v přípravě výchozího materiálu – skloviny.

- Kamínky

Neprotavené zbytky pevné, obvykle krystalické fáze pocházející ze sklářského kmene, žáruvzdorných materiálů nebo jiných cizích hmot. Jejich přítomnost představuje existenci další fáze, která kromě zhoršení vzhledových vlastností způsobuje rovněž snížení mechanické pevnosti skla a přináší i další nežádoucí vlivy.

- Šlíry

Skelné nehomogenity ve skle, pocházející ze sklářského kmene, žáruvzdorných materiálů, kamínků atd.

- Odskelnění

Odskelněním se rozumí nežádoucí vznik krystalické fáze ve sklovině pod teplotou liquidu. Vzniká při tažení plochého skla.

- Bublínky

Tato vada představuje existenci plynné fáze, vyloučené do větších nebo menších bublinek, které mohou být různého původu.

- Vady zbarvení skloviny

Tyto vady se vyskytují buď u skel bezbarvých, kde se projevuje nekvalitní odbarvení nebo u skel barevných, kde se jedná o odchylky od předepsaného zbarvení skla.

2. Vady vznikající při tvarování skloviny až po počátek chlazení

Všechny vady, představující odchylky od předepsaného tvaru nebo vzhledu vzniklé při tvarování skloviny na výrobky nebo polotovary.

- Vady obalového a lisovaného skla

Patří sem vady ústí, vady hrdla, vady stěny (těla), vady dna a další vady.

- Vady plochého skla

Jsou to vady vyskytující se u některých technologiích tvarování plochého skla např. optická neklidnost, povrchové bublinky, klínovitost, prohnutí pásu, povrchové defekty.

3. Vady vznikající při chlazení skla

Mají původ v nesprávně vedeném chladicím postupu. Vzniklé vady mohou být zjevné, nebo na první pohled nerozeznatelné.

- Vnitřní pnutí

K příčinám vytvoření vnitřního pnutí nepřipustné velikosti řadíme příliš nízkou chladicí teplotu, příliš krátkou dobu prodlevy na chladicí teplotě a příliš vysokou rychlost ochlazování v oblasti chladicího intervalu.

- Deformace při chlazení

K deformaci při chlazení může docházet vlivem příliš vysoké teploty výrobků v pásmu chladicí teploty nebo dlouhé doby výdrže na chladicí teplotě.

- Praskání výrobků

Příčinou je příliš vysoké přechodné napětí pod dolní hranicí chladicího intervalu. K praskání může dojít i při vložení do chladicí pece, pokud je rozdíl teplot příliš velký nebo při vysoké rychlosti ochlazování pod dolní chladicí teplotu.

- Změny vlastností výrobků

V průběhu chladicího postupu může dojít k nežádoucím změnám některých vlastností výrobků. Příčinou jsou změny probíhající v oblasti transformačního intervalu.

4. Vady vznikající při dalším zpracování a zušlechťování skla

Projevují se při dalším tepelném zpracování nebo při mechanickém (studeném) opracování skla.

- Sekundární odskelnění

Odskelnění, k němuž dojde při dalším tepelném zpracování.

- Sekundární vznik bublinek

Při opětovném zahřátí skla se mohou v důsledku snížené rozpustnosti uvolnit plyny obsažené ve sklovině. Tato vada může vzniknout nejčastěji u nedokonale vyřešených skel.

- Praskání skla

Praskání skla při jeho dalším zpracování souvisí buď s nedokonalým vyhlazením nebo s přítomností nehomogenit, které snižují pevnost skla. K praskání může dojít jak při tepelném zpracování skla (rychlé zahřátí nebo ochlazení), tak při mechanickém opracování (nedostatečné chlazení, silné chvění, atd.).

5. Vady vznikající a projevující se v průběhu manipulace a skladování skla

- Vady povrchu

Souvisejí obvykle s nedostatečnou chemickou odolností skla. Vznikají při dlouhodobém působení atmosféry nebo chemikálií a mohou mít za následek i tzv. slepnutí skla (snížení lesku).

- Samovolné praskání

Projevuje se zřídka u běžných výrobků (užitkové sklo), častěji u výrobků vytvrzených.

- Solarizace

Vyskytuje se u křišťálových skel, které neobsahují oxid olovnatý. Projevuje se změnou barvy do žlutého až hnědavého odstínu, který vzniká vlivem slunečního záření, zejména jeho ultrafialové složky.

[7]

2.3 Sklářské formy

Sklářské formy jsou části tvarovacího zařízení, které udělují přímým stykem s roztavenou viskózní sklovinou pevný tvar výrobku nebo polotovaru. Řadíme je mezi nástroje k tvarování skla podobně jako licí stoly, mačkadla, válce nebo nůžky. [9]

2.3.1 Materiály sklářských forem

V praxi se vyrábějí sklářské formy nejčastěji ze šedé litiny, ze slitin šedé litiny s jinými kovy, z legovaných ocelí, z ocelí pokovovaných, případně povrchově upravovaných, ze slitin neobsahujících železo (především nikl a niklové slitiny), ze speciálních plastů a ze dřeva.

Materiál tvarovacích nástrojů ovlivňuje ekonomii sklářské výroby přímo, tj. cenou tvarovacího nástroje a jeho životností, a nepřímo, tj. vlivem na výrobní rychlost a na kvalitu výrobků.

Materiál používaný na výrobu sklářských forem je možno dělit podle použití pro:

1. stroje automatické a poloautomatické dávkovací
2. stroje automatické a poloutomatické sací
3. sklo lisované
4. sklo ručně foukané

[9]

2.3.2 Požadavky na materiál sklářských forem

Při návrhu sklářských forem se vychází převážně z empirických výsledků a vždy se musí uvažovat vhodný kompromis mezi jednotlivými vzájemně provázanými hledisky, jejichž důležitost kolísá podle konkrétního použití.

Materiál používaný k výrobě sklářských forem má mít tyto nejdůležitější vlastnosti:

1. dobrou obrobiteľnosť trískovým spôsobom
2. odolnosť proti drobiteľnosti hran a ploch
3. odolnosť proti náhlým zmenám teploty
4. vysoká tepelná vodivosť
5. malá tepelná rozťažnosť
6. odolnosť proti narúšťaniu
7. odolnosť proti žiaru
8. jemnozrnnosť strany tvarovacej dutiny formy
9. odolnosť proti lepeniu
10. odolnosť proti opotrebeniu
11. dobrá lešiteľnosť tvarovacích ploch
12. ovlažiteľnosť tvarovacích ploch prichádzajúcich do styku so sklom
13. odolnosť proti oxidácii (korozi)
14. musí byť výhodný z ekonomického hľadiska

Žiadny kov ani plast však nemá tyto vlastnosti v takej miere, aby je bolo možno považovať za ideálny materiál pro výrobu sklářských forem. [9]

2.3.3 Faktory ovlivňující životnost sklářských forem

Na životnost sklářských forem má vliv celá řada faktorů, které se musí vždy hodnotit komplexně. Jako nejdůležitější z nich bychom mohli uvést:

1. materiál formy
2. kvalita povrchu
3. tepelné namáhání formy
4. sklovina
5. typ výrobku

Kromě toho lze u jednotlivých typů materiálů provést běžné materiálové zkoušky (např. tvrdost), ale nejvýznamnější je chemické složení a hladkost povrchu.

Materiály sklářských forem

Příklady přiřazení výrobek – forma:

- obalové sklo (láhve úzkohrdlé a širokohrdlé,...) – šedá litina nebo ocel
- tlustostěnné varné sklo (pekáče,...) – leštěná ocel
- užitkové sklo (popelníky, vázy, nápojové sklo,...) – legovaná Cr – Ni ocel
- lustrové ověsy, bižuterie, lisované výrobky – Ni formy, legovaná ocel

Kvalita povrchu

Kvalita povrchu kovových forem je jedním z činitelů pro docílení jakostního finálního výrobku a proto se formy ve finální fázi výroby leští a hodnotí pomocí profilometrických charakteristik.

V průběhu technologických operací (lisování) se kvalita povrchu sklářských forem zhoršuje. Sledování životnosti je otázkou ještě dostačující jakosti pro daný výrobek.

Tepelné namáhání forem

Tepelné namáhání forem velmi významně ovlivňuje životnost sklářských forem. Pracovní teploty forem dosahují maxima mezi 500 – 600 °C. Tyto teploty jsou docilovány opakovaně tak, jak je opakován cyklus. Teploty musí být udržovány, jinak je riziko vzniku vad výrobku.

Příliš studená forma => nekvalitní povrch až prasklinky

Příliš teplá forma => lepení skla, porušení tvaru

Charakteristická teplota, která udává teplotu lepení skla na formu se nazývá teplota lepení. Nesmí se překročit a je funkcí řady činitelů. Naměřené hodnoty a názory odborníků se však mnohdy velmi rozcházejí.

Sklovina a typ výrobku (tvar, účel atd.)

Podle účelu použití a způsobu výroby se volí vhodné složení skloviny a závisle na tom i složení materiálu formy. [10]

2.3.4 Úpravy sklářských forem

Sklářské formy je možno zhotovit z levnějšího, zpravidla dobře obrobitelného a tepelně vodivého materiálu a pouze jejich pracovní povrch chránit tenkou vrstvou odolného kovu či jinak ho jiným způsobem zušlechtit.

Je několik variant úprav sklářských forem:

1. Chromové povlaky

Jsou nanášeny elektrolyticky nebo difúzí. Vždy se používá jednovrstvový chromový povlak – „tvrdý chrom“.

Výborně odolávají otěru a jejich odolnost vůči opotřebení je 3krát větší než u formové litiny, oxidaci odolávají asi 10krát lépe než litina. Výborně odolávají teplotním rázům a neodlupují se.

2. Niklové povlaky

Jsou vytvářeny nejčastěji bezproudovým niklováním fosforanovým nebo borhydridovým systémem.

Odolnost vůči oxidaci je u niklu větší než u litiny, avšak menší než u chromu. Také adheze je horší než u chromových vrstev. Niklované formy nevyžadují tak intenzivní mazání jako litinové, snadněji a méně se čistí. Výrobky mají výborný povrch.

3. Návary na formách

Všeobecně jsou rozšířeny návary eutektickými slitinami. Jsou to téměř bez výjimky materiály na bázi niklu s přísadkou chromu, křemíku a boru.

Návar eutektických slitin lze dobře aplikovat na uhlíkovou ocel a nepatrně hůře i na litinu. Nelze je použít u hliníkového bronzu a obtíže jsou i u vysokolegovaných ocelí.

Eutektické slitiny se používají především ke zvýšení odolnosti namáhaných míst vůči opotřebení. Formy opatřené návarem se méně poškozuji a jejich životnost stoupá.

4. Povrchové kalení sklářských forem

Klasické kalení sklářských forem se používá zřídka, pouze bižuterní formičky se běžně kalí. Mnohem výhodnější je aplikace povrchového kalení.

Zvýšení tvrdosti povrchovým kalením vede k podstatnému zvýšení odolnosti proti opotřebení a poškození hran, ale nemění ostatní vlastnosti jako je např. žárovzdornost. Za provozu se poněkud snižuje tvrdost kalené vrstvy popouštěním.

5. Difúzní hliníkování

Zvyšuje odolnost proti oxidaci, ale nehodí se pro litinu, protože povrch je nerovný a neobrobitelný.

6. Nitridování

Provádí se v amoniaku. Dosáhne se vysoké tvrdosti povrchu, která za pracovní teploty neklesá. Odolnost materiálu vůči oxidaci se nitridací nemění. Nejvyšší tvrdost lze dosáhnout difúzním chromováním a následným nitridováním (životnost může stoupnout až 10krát).

7. Předběžná regulovaná oxidace

Provádí se na vzduchu nebo ve vodní páře, ojediněle i za přídavku H_2O_2 . Pevně lpící kysličníky zpomalují další oxidaci. Jejich vrstva poněkud vyhlazuje povrch formy a zpomaluje přestup tepla, čímž klesá sklon ke vzniku trhlin. [9]

3 Experimentální část

V rámci této diplomové práce bylo provedeno několik vybraných měření vlastností tenkých vrstev:

- měření tloušťky vrstev - Kalotest
- měření adheze vrstev – Scratch test
- statická zkouška tepelné degradace
- statická zkouška dlouhodobého působení skloviny
- cyklická zkouška
- zkouška pórovitosti vrstev
- měření drsnosti tenkých vrstev a vybraných sklářských forem
- metalografické zhodnocení

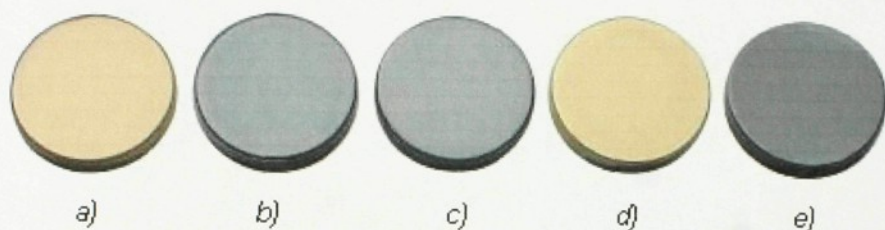
Dále též proběhla zkouška viskozity skloviny.

3.1 Použitý substrát a povlaky

Na měření a experimenty bylo použito pět typů povlaků (přehled viz tabulka 5 a obr. 17) od firem SHM, s. r. o a TECHNO-COAT Zittau.

Tabulka 5 Přehled dodaných napovlakovaných vzorků

	Typ vrstvy	Počet vzorků
SHM s. r. o	nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	20
	nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	20
	nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	20
	monovrstva TiN	20
TECHNO - COAT Zittau	multivrstva TiAlYN/TiAlN	10



Obr. 17 Napovlakované zkušební vzorky

- a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN
- b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN
- c) nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN
- d) monovrstva TiN
- e) multivrstva $\text{TiAlYN} / \text{TiAlN}$

Označení zkušebních vzorků, které bude používáno v celé diplomové práci:

MT ... nanokompozitní multivrstva TiAlSiN

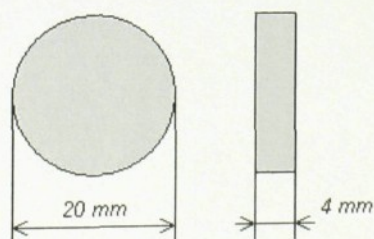
Si ... nanokompozitní monovrstva TiAlSiN

G ... nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN

TiN ... monovrstva TiN

Y ... multivrstva $\text{TiAlYN} / \text{TiAlN}$

Základní materiál zkušebních vzorků, tzv. penízků tvořila nástrojová vysokolegovaná chromová ocel ČSN 41 9436 (chemické složení a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 6 a tabulce 7). Napovlakování a následnému testování předcházela příprava vzorků – jejich nařezání a leštění povrchu plochy určené k depozici vrstvy. Rozměry vzorků jsou uvedeny na obr. 18.



Obr. 18 Rozměry vzorku základního materiálu

Tabulka 6 Chemické složení nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN 41 9436 [12]

Chemické složení v %							
Označení	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
ČSN 41 9436	1,8 – 2,05	0,2 – 0,45	0,2 – 0,45	0 – 0,035	0 – 0,035	11 – 12,5	0 – 0,5

Tabulka 7 Fyzikální vlastnosti nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN 41 9436 [12]

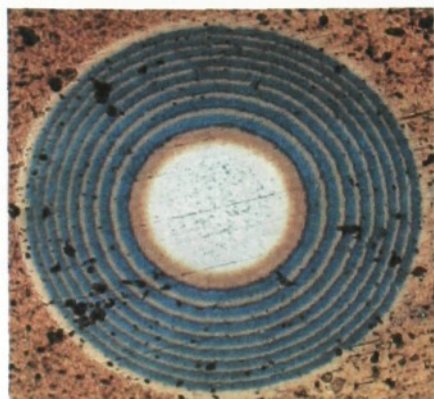
	Mechanické vlastnosti
Mez kluzu [MPa]	2700 – 3000
Tvrdost HRC	57 – 64
Mez pevnosti v ohybu [MPa]	3800

3.2 Měření tloušťky vrstev – Kalotest

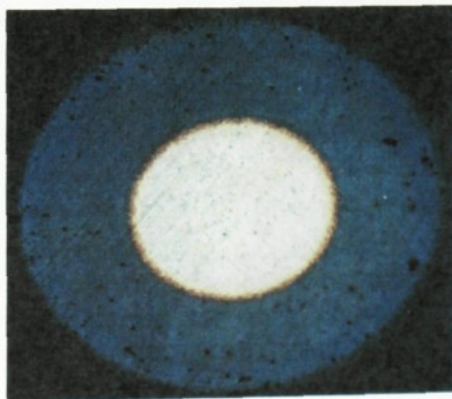
Měření tloušťky vrstev metodou Kalotest proběhlo v laboratořích katedry materiálu, Technické Univerzity v Liberci (přístroj viz. obr. 21).

Při broušení kalot do vzorků byla použita kulička o průměru 36,5 mm. Odečítání rozměrů mezikruží kalot se provádělo na mikrotvrdoměru Zwick 3212. U vzorků dodaných firmou SHM, s. r. o byla změřena tloušťka vrstvy také přímo ve firmě (přístroj viz. obr. 20) a k poslaným vzorkům byla přiložena i fotodokumentace kalot (obr. 19).

Výsledky naměřených hodnot tloušťky vrstev jsou uvedeny v tabulce 8.



a)



b)



c)



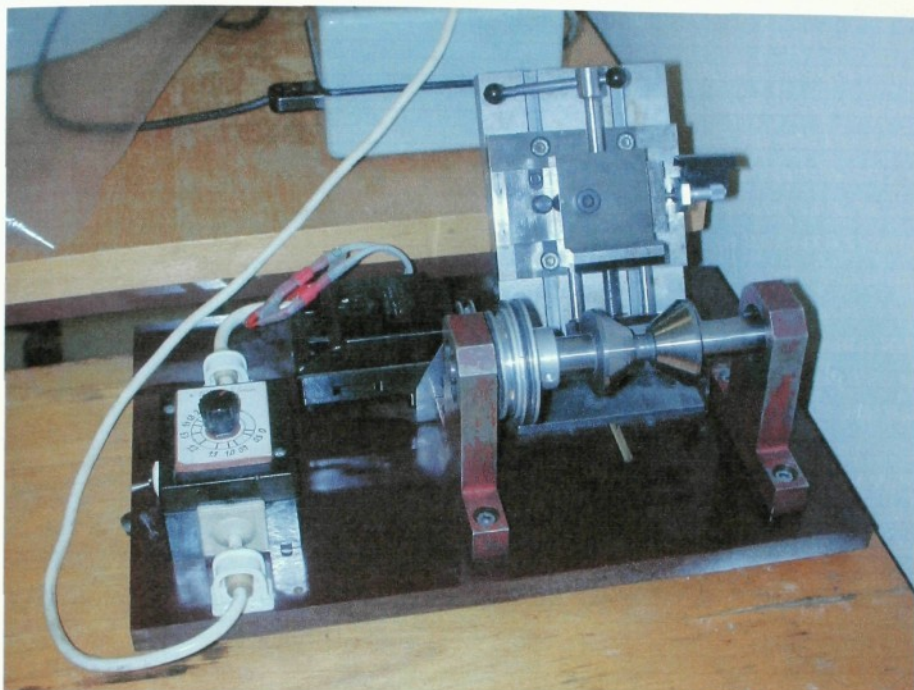
d)

Obr. 19 Fotodokumentace kalot od firmy SHM, s. r. o

- a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN
- b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN
- c) nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN
- d) monovrstva TiN



Obr. 20 Přístroj pro výrobu kalot; SHM, s. r. o



Obr. 21 Přístroj pro výrobu kalot; katedra materiálu, Technická Univerzita v Liberci

Tabulka 8 Naměřené hodnoty tloušťky vrstev

Vrstva	Tloušťka vrstvy [μm]	
	měřeno v laboratoři katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci	měřeno v dodavatelské firmě
nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	2,07	2,6
nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	4,35	4,2
nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	2,93	3,05
monovrstva TiN	5,23	4,87
multivrstva TiAlYN / TiAlN	1,69	-

3.3 Měření adheze vrstev - Scratch test

Měření adheze vrstev metodou Scratch test bylo provedeno na přístroji Zwick 3212 (obr. 22) v laboratoři katedry materiálu, Technické Univerzity v Liberci.

Byl použit diamantový indentor Rockwell s vrcholovým úhlem 120° a se zaoblením 0,2 mm. Vryp dlouhý 2 mm byl následně pozorován při zvětšení 5:1 a 20:1. Jednotlivé vrypy musí ležet minimálně 0,5 mm od sebe.



**Obr. 22 Mikrotvrdoměr Zwick 3212, na kterém byl prováděn Scratch test:
laboratoř katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci**

Použitá zatížení se pohybovalo v rozsahu od 10 – 25 N a zvyšovalo se skokově. Pro posouzení adheze byla použita hodnota kritického zatížení, při kterém docházelo k viditelným poškozením vrstvy na okrajích i dně vrypu.

Jako dostačující scratch zatížení bylo zvoleno více než 15 N. Zatížení 15 N všechny zkoušené typy vrstev vydržely bez porušení adheze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 Měření adheze vrstev - Scratch test

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	-	O
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O

Legenda:

- ... netestováno

O ... nedošlo k porušení adheze

Měření adheze vrstev pomocí Scratch testu následovalo též po každém provedeném experimentu (výsledky viz kapitoly 3.4, 3.6 a 3.7).

3.4 Statická zkouška tepelné degradace vrstev

Statické zkoušky tepelné degradace vrstev byly provedeny v laboratořích katedry materiály, Technické Univerzity v Liberci.

Zkušební vzorek byl vložen do kalící pece ELSKLO předem vyhřáté na 500 °C. Po 5 minutách následovalo vyjmutí a poté samovolné ochlazení na volném vzduchu (tzn. asi 15 minut). Následně byl proveden Scratch test na přístroji Zwick 3212 při zatížení silou 15 N.

Následně byl vzorek opět vložen do pece ohřáté na teplotu o 50 K vyšší než byla předchozí a celý proces se opakoval.

V případě, že došlo k porušení adheze, byla zátěžná síla zmenšována až do síly, která porušení adheze nezpůsobila.

Na závěr bylo provedeno vizuální zhodnocení vrstvy, metalografický výbrus (viz. kapitola 3.10) a Scratch test. Získané hodnoty jsou shrnuty do tabulek 10, 11, 12 a 13.

Tabulka 10 Scratch test po výdrži na teplotě 500 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	O	X
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
	-	-	-		O
	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O

Tabulka 11 Scratch test po výdrži na teplotě 550 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	O	X	X
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O

Tabulka 12 Scratch test po výdrži na teplotě 600 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	O	X	X	X

G	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O

Tabulka 13 Scratch test po výdrží na teplotě 650 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	O	O
	-	-	-	O	X
	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	O	X
	O	X	X	X	-
	O	X	X	X	X
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O
	-	-	-	-	O

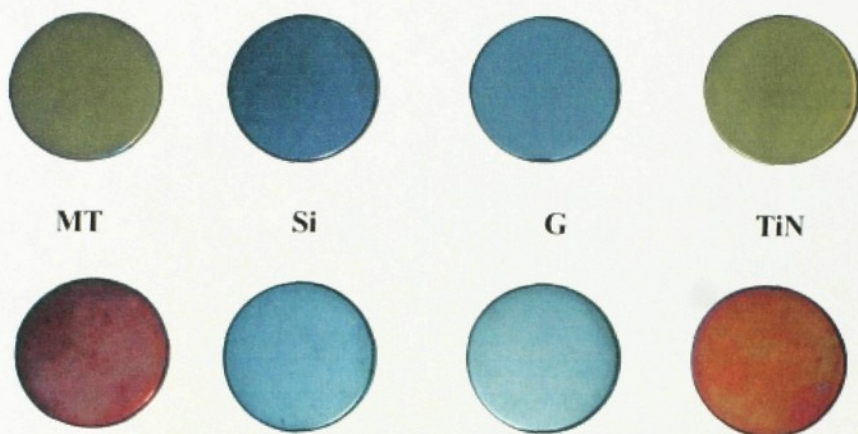
Legenda:

- ... netestováno

O ... nedošlo k porušení adheze

X ... došlo k porušení adheze

U vrstev na vzorcích MT a TiN došlo během pobytu v kalící peci při teplotách vyšších než 600 °C k oxidaci a tím k částečné změně zabarvení ze zlaté do červená (foto viz. obr. 23).



Obr. 23 Zkušební vzorky po statické zkoušce tepelné degradace po výdrží na teplotě 650 °C, horní řada obsahuje vzorky referenční – tepelně neovlivněné

3.5 Zkouška viskozity skloviny

Zkouška viskozity skloviny byla provedena v laboratoři katedry sklářských a keramických strojů, Technické Univerzity v Liberci za účelem přibližného zjištění teploty, kdy sklovina již začíná mít dostatečně nízkou viskozitu a je možno ji již začít tvarovat.

Skleněné střepy (olovnatý křišťál) byly nasypány do pěti keramických kelímků. Všechny kelímky se umístily do pece (obr. 24), která měla nastaven ohřev na 700 °C. Po dosažení teploty byla provedena výdrž 10 minut na teplotě a následné vyjmutí jednoho kelímku. Dále byla nastavena teplota o 50 K vyšší a celý postup se opakoval až do 900 °C.

Po vyjmutí probíhalo chladnutí na volném vzduchu, kelímek byl pouze přiklopen jiným kelímkem aby se předešlo praskání vzorku (které by při prudkém ochlazení pravděpodobně nevyhnutelně nastalo).

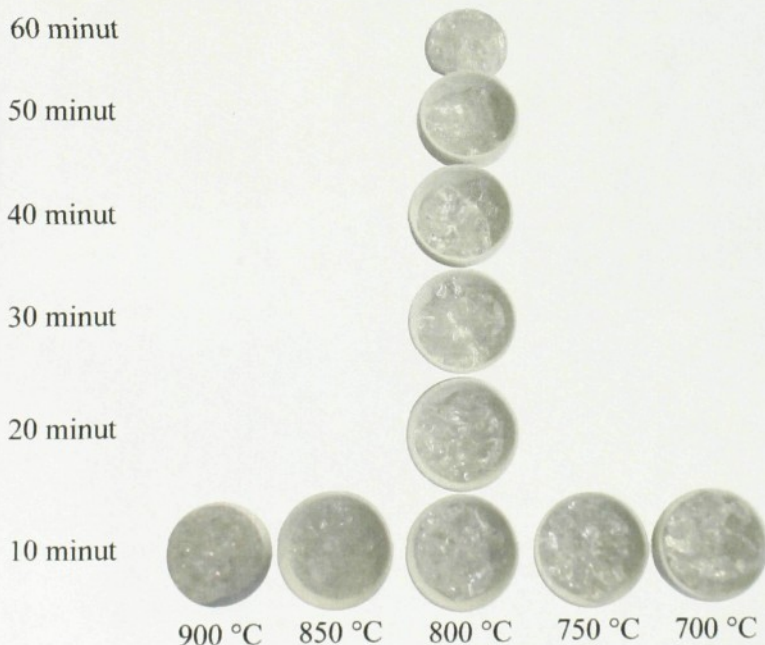
Po ochlazení byla zhodnocena viskozita skla při dané teplotě a jeho smáčivost stěn kelímku.

Minimální teplota ohřevu, při níž má sklovina již dostatečně nízkou viskozitu a zdá se již vhodná ke tváření a tvarování se pohybovala mezi 750 °C až 850 °C. Byla zvolena teplota 800 °C.



Obr. 24 Pec LM 212 11, výrobce Veb Elektro Bad Frankenhausen, r.v. 1985, 2,8 kW;
katedra sklářských a keramických strojů, Technická Univerzita v Liberci

Dále byla provedena zkouška depozice – nutné prodlevy na teplotě k tomu, aby došlo k dostatečnému prohřátí skloviny.



Obr. 25 Zkouška viskozity skloviny a různých časů depozic

Skleněné střepy (olovnatý křišťál) byly nasypány do pěti keramických kelímků. Všechny kelímky se umístily do pece, která měla nastaven ohřev na 800 °C. Po dosažení teploty byla provedena výdrž 20 minut na teplotě a následně vyjmutí jednoho kelímku. Po dalších 10 minutách byl vyjmut další a toto vše pokračovalo až do výdrže 60 minut na teplotě.

Nutná doba k natavení skloviny byla stanovena na 30 minut výdrže na teplotě. Výsledek byl fotograficky zdokumentován – viz. obr.25.

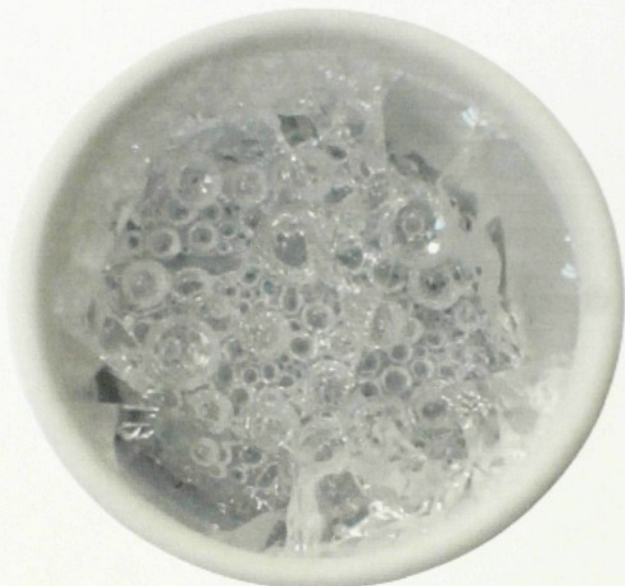
3.6 Statická zkouška dlouhodobého působení skloviny

Statická zkouška dlouhodobého působení skloviny byla provedena v laboratoři katedry sklářských a keramických strojů, Technické Univerzity v Liberci.

Skleněné střepy (olovnatý křišťál) byly nasypány do keramických kelímků. Na dno kelímku byl uložen zkušební vzorek napovlakovaný vrstvou, vždy tři kusy od každého druhu povlaku. Všechny kelímky se umístily do pece (obr. 24), která byla vyhřátá na 800 °C. Po dosažení výdrže 1 hodina na teplotě byl vyjmut první vzorek. Další kelímky byly vyjmuty za 4 hodiny a za 12 hodin.



Obr. 26 Vzorek napovlakovaný nanokompozitní monovrstvou TiAlSiN, 1 hodina výdrže na teplotě



Obr. 27 Vzorek napovlakovaný monovrstvou TiN, 12 hodina výdrže na teplotě

Po vyjmutí probíhalo chladnutí na volném vzduchu, kelímek byl pouze přiklopen jiným kelímkem, aby se předešlo praskání vzorku (které by při prudkém ochlazení pravděpodobně nevyhnutelně nastalo).

Po ochlazení bylo provedeno vizuální zhodnocení místa kontaktu PVD vrstvy se sklem.

Nejméně reagovaly se sklovinou vzorky napovlakované multivrstvou TiAlYN / TiAlN a nanokompozitní monovrstvou TiAlSiN (obr. 26), naopak nejhorší výsledky vykazovala monovrstva TiN (obr. 27).

3.7 Cyklická zkouška

Cyklická zkouška byla nejdříve provedena v laboratoři katedry sklářských a keramických strojů, Technické Univerzity v Liberci. Záměrem experimentu bylo přiblížit se co nejvíce reálné situaci ve výrobě – procesu mačkání a lisování skloviny.

Skleněné střepy (olovnatý křišťál) byly nasypány do keramických kelímků. Všechny kelímky se umístily do pece (obr. 24), která měla nastaven ohřev na 800 °C.

Vzorky byly přilepeny ke kovovým tyčkám pro snazší manipulaci. Postupně byly vyndávány z pece a po dobu 5 sekund byl do skloviny přitlačován zkušební napovlakovaný vzorek. Toto vše bylo provedeno pro základní materiál a vzorky napovlakované vrstvami dodaných firmou SHM s. r. o.

Nejdříve byl zkoušen základní materiál (ČSN 41 9436), ale bohužel vlivem nízké tepelné odolnosti lepidla (do 120 °C) bylo možno provést naráz pouze 5 cyklů. Proto byl zvolen jiný postup a to ten, že budou testovány vždy všechny vrstvy naráz a mezi jednotlivými cykly bude vždy 10 minut prodleva. Bylo provedeno 10 cyklů.

Na konci cyklu bylo provedeno vizuální zhodnocení místa kontaktu PVD vrstvy se sklem. Byl proveden metalografický výbrus místa kontaktu (viz. kapitola 3.10) a Scratch test.

Po 10 cyklech vizuálně nejví vzorky známky změny barevného zabarvení ani porušení adheze vrstev, což bylo Scratch testem potvrzeno. Výsledky Scratch testu jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14 Scratch test po 10 cyklech při teplotě 800 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	-	O
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O

Legenda:

- ... netestováno

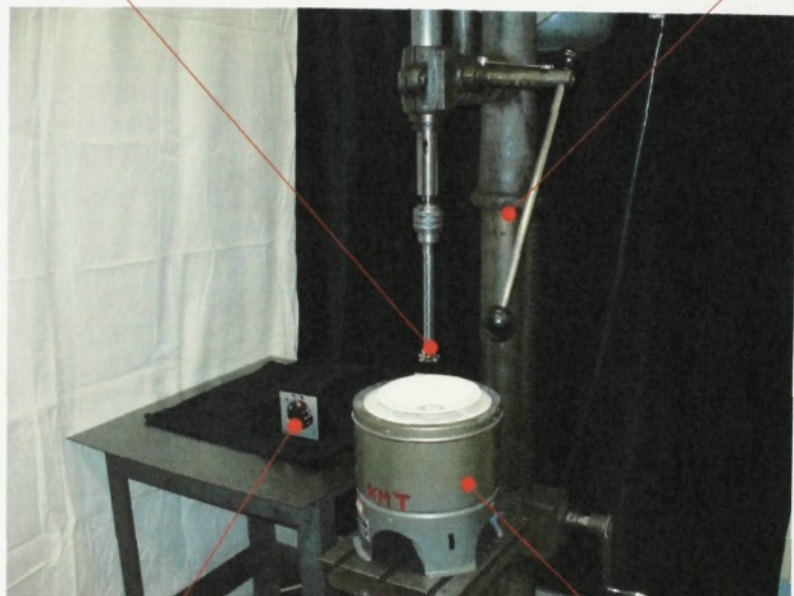
O ... nedošlo k porušení adheze

Pro lepší přiblížení se reálné situaci přímo ve výrobě a vlastnímu procesu lisování byl nakonec zkonstruován přípravek pro mechanické uchycení zkušební vzorku (obr. 29), který se upnul do stojanové vrtačky. Pod vrtačkou byla umístěna kalící píčka ve které byla termostatem udržována teplota 800 °C. Uvnitř píčky byl umístěn keramický kelímeček se skleněnými střepy. Zařízení je fotograficky zdokumentováno na obr. 28.

Zkušební vzorky byly mechanicky přitlačovány do kelímku se sklovinou umístěného v píce, vždy po dobu 5 sekund, následovala prodleva 55 sekund mimo pícku. Bylo provedeno 20 cyklů pro každý typ vrstvy.

přípravek pro uchycení zkušebního vzorku

stojanová vrtačka



termostat

kalící pícka

Obr. 28 Zařízení pro cyklickou zkoušku;

laboratoř katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci

Na závěr bylo provedeno vizuální zhodnocení místa kontaktu PVD vrstvy se sklem, metalografický výbrus místa kontaktu (viz. kapitola 3.10) a Scratch test.

Další cyklická zkouška proběhla na stejném zařízení a za stejné teploty (800 °C), ale s odlišnou dobou prodlevy vzorku mimo pícku a bylo provedeno více cyklů. Uvnitř pícky byl opět umístěn keramický kelímek se skleněnými střepy. Zkušební vzorky byly mechanicky přitlačovány do kelímku se sklovinou umístěného v píce, vždy po dobu 5 sekund, následovala prodleva 25 sekund mimo pícku. Bylo provedeno 50 cyklů pro každý typ vrstvy.

Tabulka 15 Scratch test po 20 cyklech při teplotě 800 °C

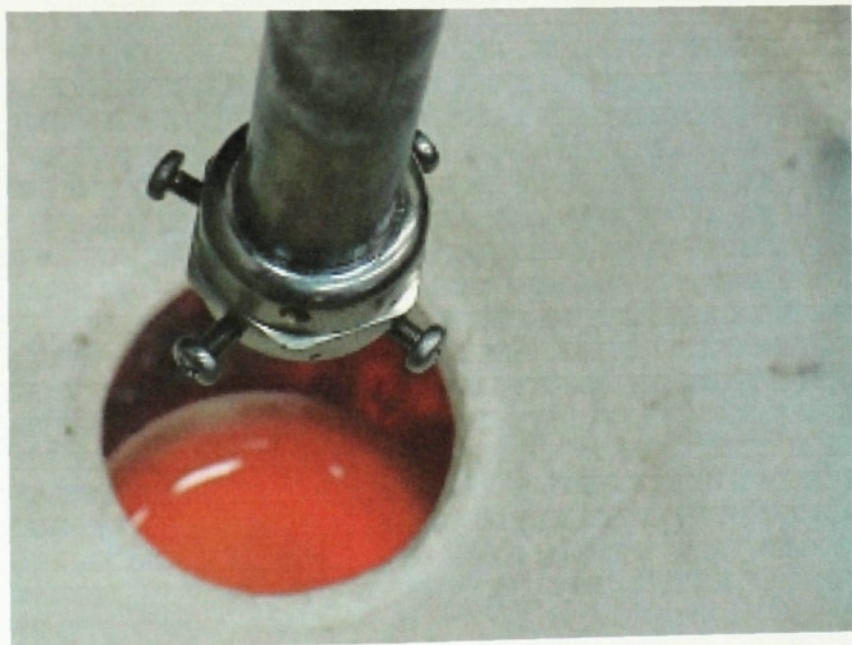
Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	-	O
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O

Legenda:

- ... netestováno

O ... nedošlo k porušení adheze

Na závěr bylo provedeno vizuální zhodnocení místa kontaktu PVD vrstvy se sklem, metalografický výbrus místa kontaktu (viz. kapitola 3.10) a Scratch test.



Obr. 29 Detailní záběr přípravku pro uchycení napovlakovaného zkušební vzorku v průběhu cyklické zkoušky

Tabulka 16 Scratch test po 50 cyklech při teplotě 800 °C

Vrstva	Zatížení				
	10 N	12 N	13 N	14 N	15 N
MT	-	-	-	-	O
Si	-	-	-	-	O
G	-	-	-	-	O
TiN	-	-	-	-	O
Y	-	-	-	-	O

Legenda:

- ... netestováno

O ... nedošlo k porušení adheze

Vzorky vizuálně nevykazovaly zásadní změnu svého zabarvení ani vznik oxidační vrstvy, která by jistou degradací vlastností mohla způsobit. Scratch testem bylo potvrzeno (získané hodnoty jsou shrnuty v tabulkách 15 a 16), že po testování v cyklickém kontaktu se sklovinou nenastává zhoršování adheze vrstev k základnímu materiálu.

3.8 Zkouška pórovitosti vrstev

Zkouška pórovitosti vrstev byla provedena dle ČSN 03 8154 – Stanovení pórovitosti ochranných povlaků na oceli na katedře materiálu, Technické Univerzity v Liberci.

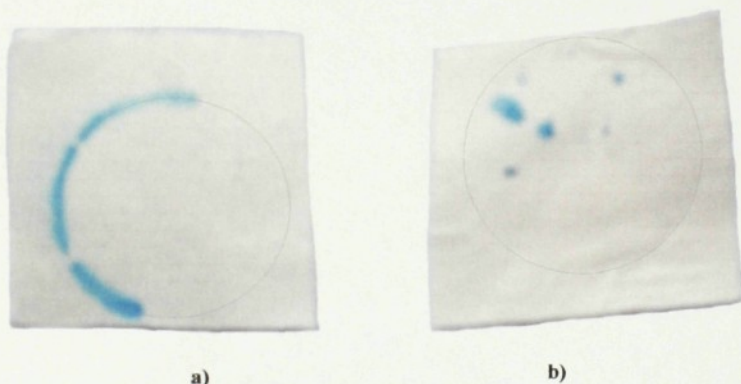
Zkušebními vzorky byly napovlakované „penízky“ průměru 20 mm a výšce 4 mm. Velikost zkoušené plochy byla určena na plochu o průměru 10 mm ve středu „penízku“, aby se předešlo chybnému započítání identifikačních sytě zelenomodrých bodů, které vznikly na obvodu vlivem nedokonalosti povlaku na krajích vzorku. Zkoušená plocha má tedy velikost $S = 3,14 \text{ cm}^2 = 314 \text{ mm}^2$.

Odstríčky z filtračního papíru, rozměrově přizpůsobené velikosti zkoušeného povrchu, byly vloženy do zkušební roztoku (ferrikyanid draselný, síran sodný krystalický a destilovaná voda v příslušném poměru) na jednu minutu. Po vyjmutí se přebytečný zkušební roztok nechal okapat a vlhký papír byl přitisknut na zkoušený

povrch tak, aby přilnul celou plochou. Vzduchové bubliny, které pod papírem zůstaly, byly vytlačeny. Papír ovlhčený zkušebním roztokem byl na vzorku ponechán 10 minut a poté byl osušen filtračním papírem, opatrně sejmut, vyprán v destilované vodě a usušen na volné vzduchu.

Po uschnutí byly spočítány sytě zelenomodré body vzniklé na filtračním papíře a vypočítán jejich průměrný počet na jednotku plochy. [13]

Na vzorcích povlakovaných nanokompozitní multivrstvou TiAlSiN (na obr.30 a), nanokompozitní monovrstvou TiAlSiN a monovrstvou TiN nebyly na zkoušené ploše nalezeny žádné identifikační sytě zelenomodré body. Na nanovrstevnaté gradientní vrstvě AlTiN byl na zkoušené ploše nalezen jeden identifikační sytě zelenomodrý bod a na multivrstvě TiAlYN / TiAlN (obr. 30b) šest identifikačních sytě zelenomodrých bodů. Výsledná pórovitost je uvedena v tabulce 17.



Obr. 30 Filtrační papíry po zkoušce pórovitosti vrstev

- a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN
b) multivrstva TiAlYN / TiAlN

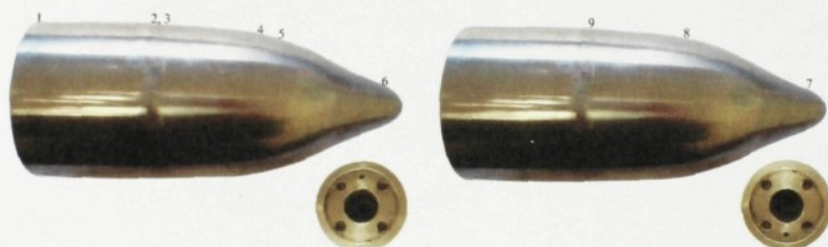
Tabulka 17 Zkouška pórovitosti vrstev

Vrstva	počet identifikačních bodů	počet pórů / cm ²
MT	0	0
Si	0	0
G	1	0,3185
TiN	0	0
Y	6	1,9108

3.9 Měření drsnosti vybraných sklářských forem a tenkých vrstev

Měření drsnosti sklářských forem bylo provedeno v laboratořích katedry obrábění a montáže, Technické Univerzity v Liberci dle normy DIN 4777. Dotykovým profiloměrem Hommel Tester T 500 (obr. 38) byla měřena drsnost několika náhodně vybraných forem, které byly zapůjčeny z výroby (fotodokumentace obr. 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37).

Parametry testu: Vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm, je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm.



Obr. 31 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 1 (razník)

Tabulka 18 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 1 (razník)

číslo měření	Razník č.1		
	R_{max} [μm]	R_z [μm]	R_a [μm]
1	2,3	1,6	0,1
2	1,8	1,1	0,1
3	1,3	1,0	0,1
4	0,8	0,7	0,0
5	1,4	1,3	0,1
6	1,5	1,3	0,1
7	1,8	1,5	0,1
8	1,2	1,0	0,1
9	2,1	1,2	0,1
průměrná hodnota	1,58	1,19	0,09



Obr. 32 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 2

Tabulka 19 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 2

číslo měření	Forma č. 2		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	3,46	2,60	0,38
2	2,60	2,13	0,33
3	3,45	2,63	0,39
průměrná hodnota	3,17	2,45	0,37



Obr. 33 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 3

Tabulka 20 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 3

číslo měření	Forma č. 3		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	2,46	1,67	0,22
2	1,47	1,44	0,18
3	2,19	1,74	0,20
průměrná hodnota	2,04	1,62	0,20



Obr. 34 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 4 (váza)

Tabulka 21 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 4 (váza)

číslo měření	Forma č. 4		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	2,0	1,0	0,1
2	1,0	0,7	0,1
3	1,2	0,9	0,1
průměrná hodnota	1,4	0,87	0,1



Obr. 35 Místa měření drsnosti sklářské formy č.5 (dýnko)

Tabulka 22 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 5 (dýnko)

číslo měření	Forma č. 5		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	1,0	0,7	0,1
2	1,8	1,4	0,1
3	0,4*	0,4*	0,0*
4	0,7*	0,5*	0,0*
průměrná hodnota	0,98	0,75	0,5

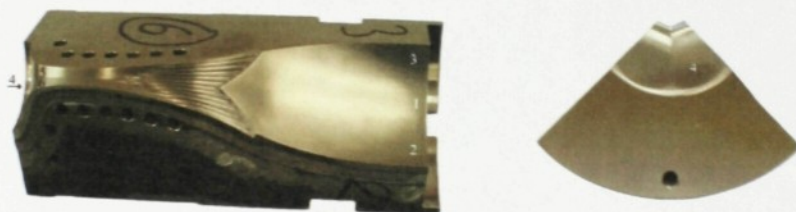
* Parametry měření změněny na $L_t = 1,5 \text{ mm}$, $L_c = 0,25 \text{ mm}$.



Obr. 36 Místa měření drsnosti sklářské formy č. 6

Tabulka 23 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 6

číslo měření	Forma č. 6		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	3,55	2,54	0,29
2	1,59	1,27	0,18
3	3,55	1,70	0,20
4	1,84	1,66	0,30
5	1,78	1,50	0,25
průměrná hodnota	2,46	1,73	0,24



Obr. 37 Místa měření drsnosti sklářské formy č.7 (klematis)

Tabulka 24 Měření drsnosti sklářských forem – forma č. 7 (klematis)

číslo měření	Forma č. 7		
	Rmax [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]
1	1,60	1,14	0,18
2	1,94	1,53	0,24
3	2,00	1,28	0,16
4	2,78	2,41	0,36
5	3,96	1,42	0,14
6	1,50	1,08	0,18
průměrná hodnota	2,30	1,48	0,21

Měření drsnosti tenkých vrstev bylo provedeno v laboratořích katedry obrábění a montáže, Technické Univerzity v Liberci dle normy DIN 4777. Dotykový profiloměrem Hommel Tester T 500 (obr. 38) byla měřena drsnost zkušebních vzorků tepelně neovlivněných a dále po všech provedených zkouškách (s výjimkou statické zkoušky dlouhodobého působení skloviny).



a)



b)

Obr. 38 a) Dotykový profiloměr Hommel Tester T 500 – boční pohled

b) Dotykový profiloměr Hommel Tester T 500 – čelní pohled;

laboratoř katedry obrábění a montáže, Technická Univerzita v Liberci

Parametry testu: Vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm, je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm.

Tabulka 25 Měření drsnosti základního materiálu - nástrojové vysokolegované chromové oceli
ČSN 41 9436

Základní materiál							
měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
0,10	1,76	0,16	2,01	0,08	2,81	0,11	2,19

Tabulka 26 Měření drsnosti tenkých vrstev – bez tepelného ovlivnění

	Bez tepelného ovlivnění							
	měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
MT	0,20	4,81	0,20	3,18	0,24	6,01	0,21	4,67
Si	0,29	5,09	0,33	5,25	0,27	6,04	0,30	5,46
G	0,27	3,10	0,18	2,65	0,21	5,35	0,22	3,70
TiN	0,16	2,69	0,13	2,30	0,13	2,48	0,14	2,49
Y	0,14	3,04	0,18	1,78	0,13	2,06	0,15	2,29

Tabulka 27 Měření drsnosti tenkých vrstev – po statické zkoušce tepelné degradace vrstev

	Po statické zkoušce tepelné degradace vrstev							
	měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
MT	0,11	2,75	0,11	1,68	0,11	2,97	0,11	2,47
	0,15	2,81	0,17	2,67	0,15	2,35	0,16	2,61
Si	0,27	6,45	0,23	3,76	0,24	3,85	0,25	4,69
	0,20	2,36	0,26	2,92	0,20	2,67	0,22	2,65
G	0,17	2,90	0,17	2,52	0,16	2,65	0,17	2,69
	0,18	3,37	0,17	3,78	0,19	3,27	0,18	3,47
TiN	0,13	5,64	0,10	1,57	0,16	2,69	0,13	3,30
	0,10	1,79	0,08	1,73	0,13	2,00	0,10	1,84
Y	0,06	2,09	0,09	2,42	0,05	1,11	0,07	1,87
	0,10	2,33	0,04	0,70	0,04	1,04	0,06	1,36

Tabulka 28 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 10 cyklech cyklické zkoušky

	Po 10 cyklech cyklické zkoušky							
	měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
MT	0,22	3,74	0,24	5,07	0,19	4,06	0,22	4,29
Si	0,15	2,76	0,21	3,42	0,27	3,39	0,21	3,19
G	0,25	2,74	0,17	2,87	0,18	2,42	0,20	2,68
TiN	0,30	6,18	0,11	2,38	0,13	2,40	0,18	3,65

Tabulka 29 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 20 cyklech cyklické zkoušky

	Po 20 cyklech cyklické zkoušky							
	měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
MT	0,22	4,66	0,25	5,31	0,27	2,99	0,25	4,32
Si	0,21	3,78	0,17	2,35	0,23	3,86	0,20	3,33
G	0,15	2,92	0,17	2,82	0,16	2,13	0,16	2,62
TiN	0,12	1,92	0,11	2,05	0,12	2,71	0,12	2,23
Y	0,05	0,72	0,10	1,86	0,07	1,28	0,07	1,29

Tabulka 30 Měření drsnosti tenkých vrstev – po 50 cyklech cyklické zkoušky

	Po 50 cyklech cyklické zkoušky							
	měření č.1		měření č.2		měření č.3		průměrná hodnota	
	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]	Ra [μm]	Rmax [μm]
MT	0,14	2,50	0,11	2,39	0,18	3,26	0,14	2,72
Si	0,18	2,88	0,11	1,70	0,11	2,10	0,13	2,23
G	0,22	4,36	0,17	2,88	0,16	3,14	0,18	3,46
TiN	0,12	2,08	0,11	1,60	0,13	1,90	0,12	1,86
Y	0,06	1,21	0,05	1,21	0,06	1,59	0,06	1,37

Vzhledem k tomu, že jeden z požadavků kladených na sklářské formy je také jejich co nejmenší drsnost, bylo cílem tohoto experimentu konfrontovat hodnoty získané měřením drsnosti sklářských forem (tabulky 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24) a napovlakovaných zkušebních vzorků po všech provedených zkouškách (tabulky 25, 27, 28, 29, 30). Průměrné hodnoty R_a byly obdobné z čehož lze usuzovat na to, že by napovlakování forem tenkými vrstvami nezhoršilo jakost výrobků.

3.10 Metalografické zhodnocení

Metalografické zhodnocení zkušebních vzorků po všech výše uvedených zkouškách mělo za cíl ověřit, zda se tenké vrstvy během experimentů chovaly jako bariérní či nikoliv a zda došlo k jejich degradaci.

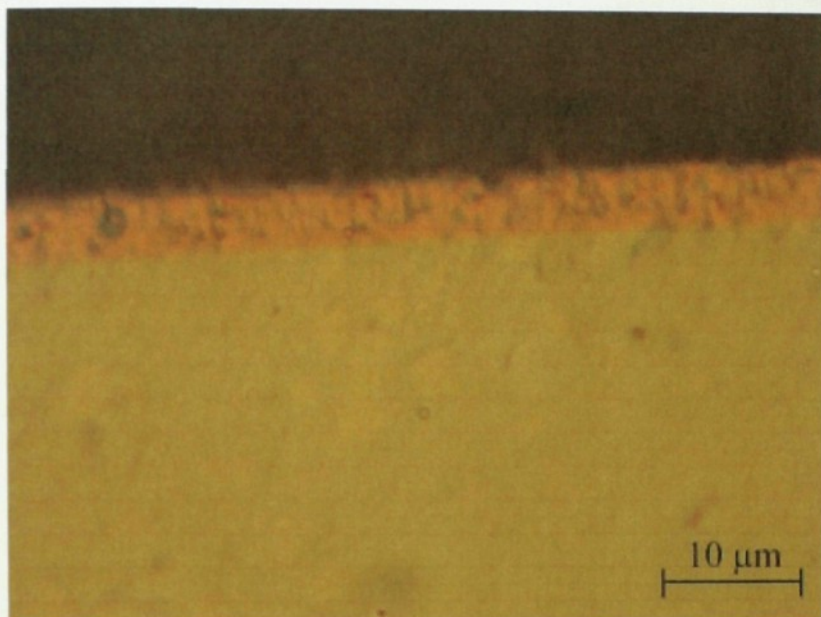
Metalografické výbrusy byly vyhotoveny v laboratořích katedry materiálu, Technické Univerzity v Liberci a jejich vyhodnocení na mikroskopu Neophot 32 (obr. 39) a fotodokumentace tamtéž.



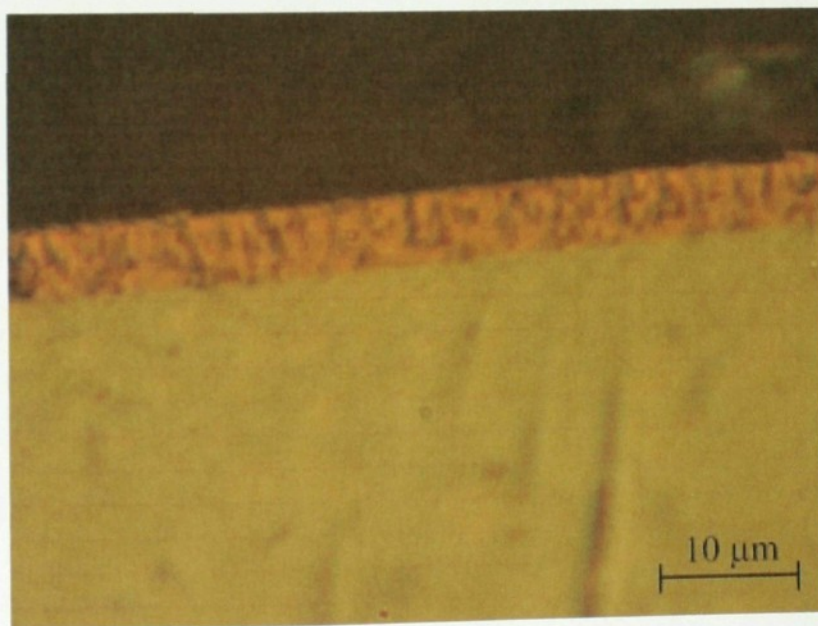
Obr. 39 Mikroskop Neophot 32;
laborať katedry materiálu, Technická Univerzita v Liberci

Vzorky nebyly naleptány, byly pouze leštěny pro kvalitnější zobrazení tenkých vrstev. Bylo použito zároveň zvětšení 1000 x na mikroskopu a 3 x Zoom na fotoaparátu.

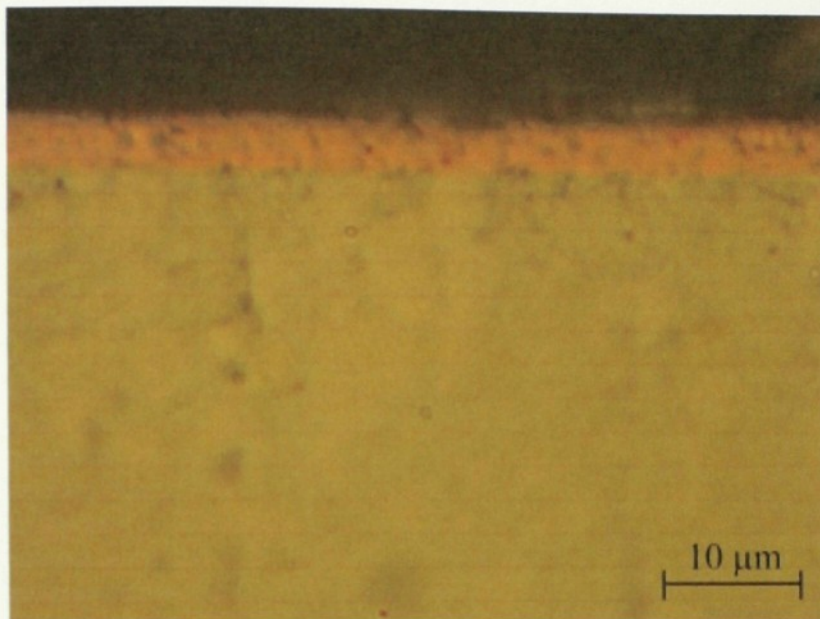
Nejlépe pozorovatelná byla monovrstva TiN, která ze všech uvedených vrstev měla největší tloušťku.



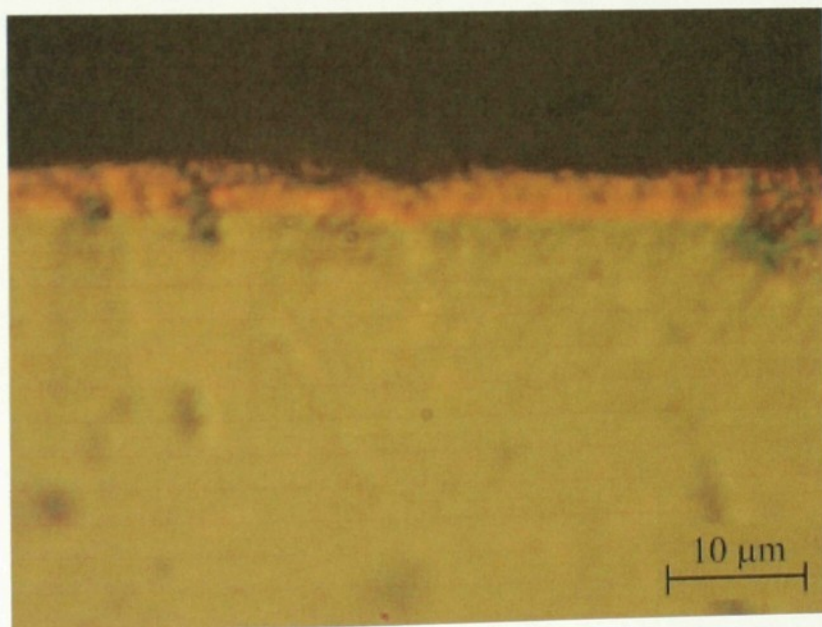
Obr. 40 Monovrstva TiN bez tepelného ovlivnění



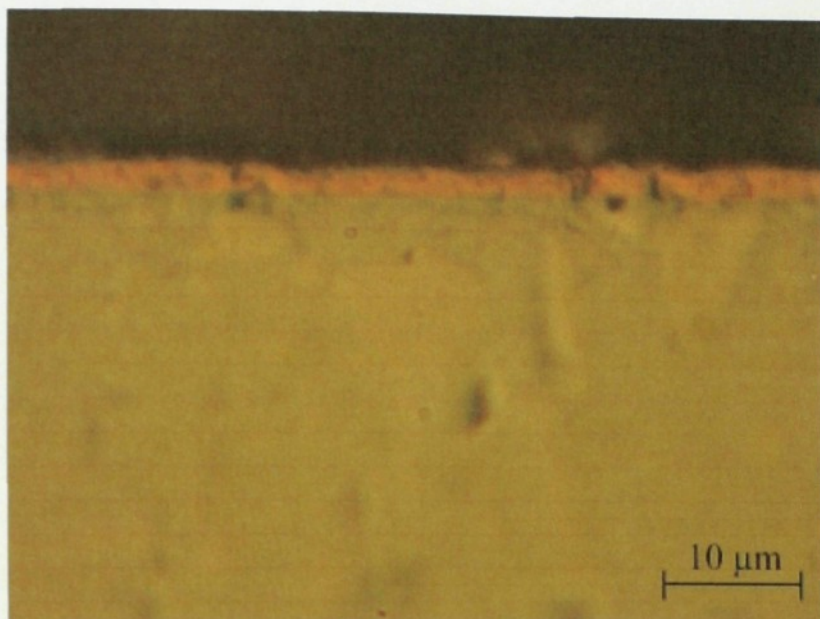
Obr. 41 Monovrstva TiN po statické zkoušce tepelné degradace



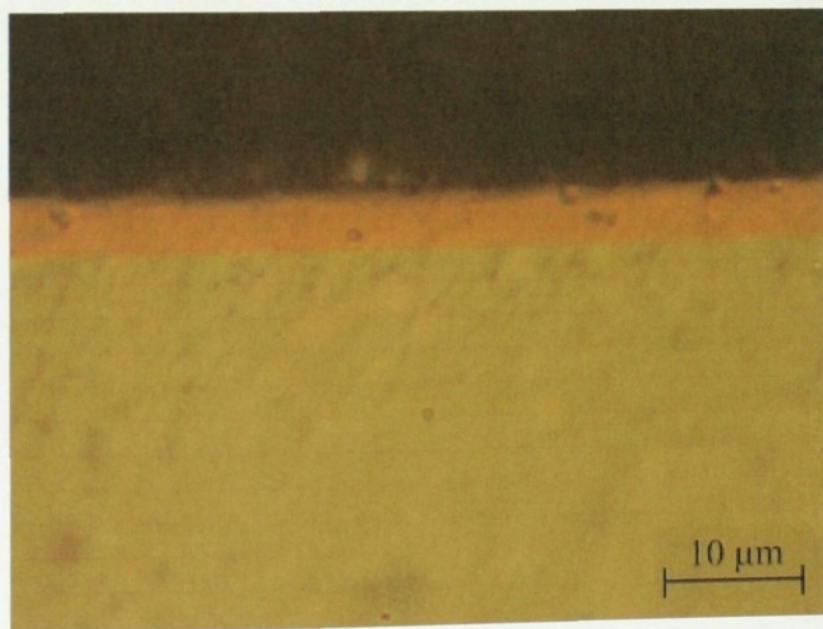
Obr. 42 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny,
výdrž na teplotě 1 hodina



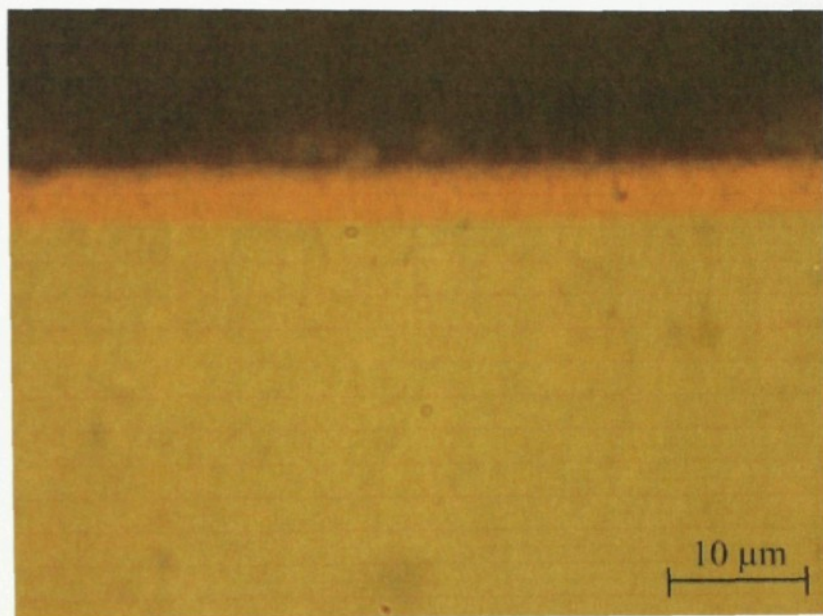
Obr. 43 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny,
výdrž na teplotě 4 hodiny



Obr. 44 Monovrstva TiN po statické zkoušce dlouhodobého působení skloviny,
výdrž na teplotě 12 hodin



Obr. 45 Monovrstva TiN po cyklické zkoušce - 5 sekund kontakt, 25 sekund prodleva mimo



Obr. 46 Monovrstva TiN po cyklické zkoušce - 5 sekund kontakt, 55 sekund prodleva mimo

Na obrázcích 40, 41, 42, 43, 44, 45 a 46 jsou zachyceny vzorky napovlakované monovrstvou TiN po všech provedených experimentech. Na základě metalografických výbrusů bylo potvrzeno, že sklovina o teplotě 800 °C se chová chemicky velmi agresivně a s tenkými vrstvami reaguje. Toto je však více patrné při dlouhodobém styku, při krátkodobém kontaktu není ovlivnění vrstev příliš markantní.

4 Diskuse výsledků

Cílem experimentální části diplomové práce bylo provést rozbor vlastností plazmaticky vytvářených tenkých vrstev za účelem optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti. Jednalo se o plazmaticky vytvořené nanokompozitní multi- a monovrstvu TiAlSiN, nanovrstevnatou gradientní vrstvu AlTiN a monovrstvu TiN dodané firmou SHM s. r. o a o multivrstvu TiAlYN / TiAlN od firmy TECHNO-COAT Zittau GmbH.

Jako základní materiál pro povlakování byla použita nástrojová vysokolegovaná chromová ocel ČSN 41 9436. Pro hodnocení vlastností vrstev byla navržena tato měření: měření tloušťky vrstev (Kalotest), měření adheze vrstev (Scratch test), statická zkouška tepelné degradace, statická zkouška dlouhodobého působení skloviny, cyklická zkouška, měření pórovitosti vrstev, měření drsnosti tenkých vrstev a metalografické zhodnocení. Další navržené měření mikrotvrdosti vrstev s ohledem na potřebné technické vybavení nakonec realizováno nebylo.

Měření tloušťky tenkých vrstev metodou Kalotest

Nanokompozitní multivrstva TiAlSiN vykazovala průměrnou tloušťku 2,07 μm (v dodavatelské firmě měřeno 2,6 μm) a nanokompozitní monovrstva TiAlSiN tloušťku 4,35 μm (v dodavatelské firmě 4,2 μm). Průměrná hodnota tloušťky nanovrstevné gradientní vrstvy AlTiN byla naměřena 2,93 μm (v dodavatelské firmě 3,05 μm) a monovrstvy TiN 5,23 μm (v dodavatelské firmě 4,87 μm). Nejtenčí multivrstva TiAlYN / TiAlN vykazuje průměrně tloušťku 1,69 μm (v dodavatelské firmě tloušťka vrstvy měřena nebyla).

Rozdíl získaných hodnotách byl pravděpodobně způsoben kvalitnějším technickým vybavením firmy SHM s. r. o.

Měření adheze vrstev metodou Scratch test

Všechny zkoumané tenké vrstvy vydržely zatížení zvolenou zátěžnou silou 15 N bez porušení adheze a to jak bez tepelného ovlivnění, tak i po všech provedených experimentech. Jedinou výjimku tvořila nanokompozitní monovrstva TiAlSiN, kde po

statické zkoušce tepelné gradace došlo k porušení adheze mezi 10 N (po výdrži na 650 °C) a 14 N (po výdrži na 500 °C).

Statická zkouška tepelné degradace

Pokud vzorky napovlakované tenkými vrstvami setrvají na delší dobu (řádově několik minut) na teplotách vyšších než 500 °C, dochází k prudké oxidaci. Ta se projeví změnou zabarvení vrstvy, ale k výrazné degradaci vlastností nevede. Jedinou výjimku tvořila nanokompozitní monovrstva TiAlSiN, kde při Scratch testu došlo k porušení adheze mezi 10 N (po výdrži na 650 °C) a 14 N (po výdrži na 500 °C).

Statická zkouška dlouhodobého působení skloviny

Vzhledem k účelu užití vrstev jako bariérních na sklářských formách bylo testováno i jejich chování v dlouhodobém styku (1, 4 a 12 hodin) se sklovinou o teplotě 800 °C. Byl použit olovnatý křišťál, který patří mezi chemicky agresivnější typy skloviny. K chemické reakci došlo se všemi typy vrstev. Nejméně reagovaly vzorky napovlakované multivrstvou TiAlYN / TiAlN a nanokompozitní monovrstvou TiAlSiN, naopak nejhorší výsledky vykazovala monovrstva TiN.

Cyklická zkouška

Cyklická zkouška měla sloužit jako pokus o co největší možné přiblížení se skutečnosti a reálnému působení skloviny při tvarovacím procesu v laboratorních podmínkách. Vzorky po kontaktu se sklovinou nevykazovaly změnu zabarvení (která by byla známkou probíhající oxidace) a požadované zatížení zvolenou zátěžnou silou 15 N porušení adheze nezpůsobilo.

Pro získání objektivnějších výsledků bude však potřeba provést více experimentů, jelikož ve výrobním procesu sklářské formy musí vydržet mnohonásobně více než námi zkoumaných 20 a 50 cyklů.

Měření pórovitosti tenkých vrstev

Nanokompozitní multi- a monovrstva TiAlSiN a monovrstva TiN vykazují minimální pórovitost. Nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN má průměrný počet pórů

0,3185 na 1 cm^2 a největší pórovitost byla zjištěna u multivrstvy TiAlYN / TiAlN – průměrně 1,9108 pórů na 1 cm^2 .

Měření drsnosti tenkých vrstev

Nejvyšší hodnoty drsnosti Ra dle P profilu vykazuje nanokompozitní monovrstva TiAlSiN - 0,30 μm a naopak nejnižší drsnost monovrstva TiN - 0,14 μm . Drsnost Ra u vrstvy nanokompozitní multivrstvy TiAlSiN byla 0,21 μm , u nanovrstevné gradientní vrstvy AlTiN 0,22 μm a u multivrstvy TiAlYN / TiAlN 0,15 μm . Drsnost povlakovaných vzorků byla samozřejmě ovlivněna i drsností substrátů. Průměrná hodnota drsnosti Ra vyleštěných vzorků byla 0,11 μm .

Při vzniku oxidační vrstvy vlivem působení vyšších teplot při prováděných experimentech došlo k mírnému zlepšení hodnot drsnosti Ra.

Metalografické zhodnocení

Po všech provedených experimentech byl vyhotoven metalografický výbrus a fotografická dokumentace vrstvy. Test tepelné degradace i cyklická zkouška na povlaky neměly výraznější vliv, ovšem při dlouhodobém styku se sklovinou už byl patrný úbytek vrstvy vlivem probíhající chemické reakce. Nejméně výrazné změny vykazovaly multivrstva TiAlYN / TiAlN a monovrstva TiN. U nanokompozitních multi- a monovrstev TiAlSiN byly výsledky velmi nesourodé. Jako nejhorší byla vyhodnocena nanovrstevná gradientní vrstva TiAlN.

Metalografické zhodnocení provedené po jednotlivých experimentech nevyvrátilo funkci tenkých vrstev jako bariérních. Nejvíce vhodné se pro tuto aplikaci zdají být monovrstva TiN a multivrstva TiAlYN / TiAlN.

Tato diplomová práce použití nanokompozitních vrstev jako bariérních na sklářských formách nevyklučuje, ale také zcela nedoporučuje. Bylo by zapotřebí provést větší množství experimentů v praxi, aby bylo možno k této problematice získat definitivní stanovisko.

Jako nejperspektivnější pro další podrobnější výzkum by se na základě provedených experimentů jeví monovrstva TiN a multivrstva TiAlYN / TiAlN.

5 Závěr

Úkolem předložené diplomové práce bylo seznámení se s hodnocením životnosti sklářských forem a navrhnout metodiku tvorby tenkých otěruvzdorných povlaků jako bariérních vrstev na sklářských formách. Dále tuto metodiku ověřit na nanokompozitní multi- a monovrstvě TiAlSiN , nanovrstevné gradientní vrstvě AlTiN a monovrstvě TiN od firmy SHM s. r. o a na multivrstvě $\text{TiAlYN} / \text{TiAlN}$ vyrobené ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH. Jako substrát byla použita nástrojová vysokolegovaná chromová ocel ČSN 41 9436.

V teoretické části diplomové práce byly nastíněny metody tvorby tenkých vrstev, jakožto i hodnocení jejich parametrů a základní pojmy týkající se skla a sklářských forem.

Pro získání základních veličin charakterizujících tenkou vrstvu byla v praktické části navržena a realizována tato měření a testy: měření tloušťky vrstev (Kalotest), měření adheze vrstev (Scratch test), statická zkouška tepelné degradace, statická zkouška dlouhodobého působení skloviny, cyklická zkouška, měření pórovitosti vrstev, měření drsnosti tenkých vrstev a metalografické zhodnocení. Další navržené měření mikrotvrdosti vrstev však s ohledem na potřebné technické vybavení nakonec realizováno nebylo.

Testováním vlastností vrstev jsem došla k těmto závěrům:

1. Měřením tloušťky vrstev metodou Kalotest ve firmě SHM s. r. o jakož i v laboratořích katedry materiálu (Technická Univerzita v Liberci) byly poměrně spolehlivě stanoveny hodnoty tloušťky zkoumaných tenkých vrstev.
2. Scratch test potvrdil kritickou zvolenou zátěžnou silou 15 N uspokojivou adhezi vrstev i po provedených experimentech. Jedinou výjimku tvořila nanokompozitní monovrstva TiAlSiN po zkoušce tepelné degradace.
3. Při statické zkoušce tepelné degradace došlo při teplotách vyšších než 500 °C k prudké oxidaci, která však nevedla k degradaci vlastností, ale pouze ke změně zabarvení. Výjimku tvořila nanokompozitní monovrstva TiAlSiN .
4. Sklovina při teplotě 800 °C se chová velmi agresivně a při dlouhodobém styku s tenkými vrstvami s nimi reaguje.

5. Během cyklických zkoušek, které se měly nejvíce přiblížit reálné situaci ve výrobě nedošlo k výrazné degradaci vlastností zkoumaných vrstev.
6. Vrstvy dodané firmou SHM s. r. o. vykazují minimální pórovitost, vzorky povlakované ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH měly pórovitost výrazně vyšší.

6 Použitá literatura

- [1] HUMÁR, A..*Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění*. Brno: CCB s.r.o., 1995. ISBN 80-85825-10-4
- [2] MUSIL, J., VYSKOČIL, J..*Tenké vrstvy nitridu titanu*, Praha: Academia, 1989. ISBN 80-200-0183-2
- [3] ŠTAFFA, J..*Hodnocení vybraných mechanických vlastností a biokompatibility tenkých vrstev*, Diplomová práce, Liberec: TUL, 1998
- [4] SEDLÁČEK, V..*Povrchy a povlaky kovů*, skriptum, Praha: ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00799-5
- [5] ROTHER, B., VETTER, J..*Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten*, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1992. ISBN 3-342-00649-8
- [6] JIRKŮ, D..*Hodnocení kvality povrchu břitů osových nástrojů*, Diplomová práce, Liberec: TUL, 2002
- [7] KLEBSA, V..*Technologie skla a keramiky I.*, skriptum, Liberec: VŠST, 1981
- [8] BELDA, J..*Sklářské a keramické stroje I.*, skriptum, Liberec: VŠST, 1994. ISBN 80-7083-149-9
- [9] SMRČEK, A..*Strojní tvarování skla*, Praha: SNTL, 1981
- [10] KLEBSA, V..*Soukromé sdělení*. Liberec: TUL, 2004
- [11] *Základy techniky měření drsnosti povrchu*, Mahr, 1997
- [12] FÜRBAACHER, I., MACEK, K., STEIDL, J., a kolektiv autorů: *Lexikon technických materiálů se zahraničními ekvivalenty*. Praha: Verlag Dashöfer, 2001. příloha CD. ISBN 80-86229-02-5
- [13] ČSN 03 8154: *Stanovení pórovitosti ochranných povlaků na oceli*. Praha: Vydavatelství ÚN, 1962

7 Přílohy

Přílohy byly vzhledem k obsáhlosti a vysoké kvalitě zobrazení umístěny na CD, které je přiloženo k této diplomové práci.